

鐵基合金於 750°C 氯化鈉 / 硫酸鈉混合鹽 之熱腐蝕

王朝正、蘇永華

The Hot Corrosion of Fe-based Alloys with pre-coating NaCl/Na₂SO₄ Mixtures at 750°C

Chaur-Jeng Wang and Yung-Hua Su

摘 要

以 STP A26 及 SS 310 兩種商用高溫鋼材，探討噴覆沈積 2mg/cm² 不同混合比之 NaCl/Na₂SO₄ 混合鹽，於 750°C 靜滯空氣中之高溫熱腐蝕行為。藉由熱重動力學、腐蝕形態、侵蝕深度、金屬損失以及 X-ray 定性分析之結果，解析熱腐蝕現象與其反應機制。研究結果顯示，此兩種合金於 75wt%NaCl/25wt% Na₂SO₄ 之混合鹽沈積時，有最嚴重之侵蝕，且幾乎隨 NaCl 含量之增加，腐蝕愈嚴重。STP A26 因氯氧化反應生成大量 Fe₂O₃、Fe₃O₄ 生成物，以致基材表面被持續且直接侵蝕。而 310 耐熱鋼，則因無法生成緻密的 Cr₂O₃ 保護性氧化皮膜，繼而又因皮膜的碎裂，使得基材大量鉻空乏，形成內侵蝕孔洞造成加速侵蝕。

關鍵詞：高溫腐蝕、NaCl、Na₂SO₄、STP A26、310 耐熱鋼。

ABSTRACT

The high-temperature corrosion behaviors of STP A26 and 310 commercial heat-resistant steels have been studied at 750°C in air with 2 mg/cm² mixtures of various NaCl/Na₂SO₄ ratios. The corrosion behaviors and mechanisms are developed by the weight gain kinetics, morphologies, depth of attack, metal loss and X-ray analysis. The results show that the most severe corrosion has been taken place at the 75/25 wt% NaCl/Na₂SO₄ ratio for both alloys and increased with NaCl content in the mixtures. During the heating process at 750°C, the STP A26 has been formed non-protective oxides, such as Fe₂O₃ and Fe₃O₄, due to the oxychlorination reaction which the corrosive substances attack the substrate alloy directly and continuously. For the 310 heat-resistant steel at the same condition, the loose and cracking of the Cr₂O₃ protective oxide scale has the effect of the chromium consumption and results in the internal attack in the substrate seriously. The lost of the materials for the high temperature corrosion with the mixing of salts increased i.e. the corrosion attack is thus enhanced.

Key words: High temperature corrosion, NaCl, Na₂SO₄, STP A26, 310 heat-resistant steel.

* 國立台灣科技大學機械工程技術系

Department of Mechanical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan, R.O.C.

一、前言

工業用鍋爐常因使用等級低劣之燃油，使得燃燒後之灰燼夾雜大量的鈣、鈉及硫等雜質附著於高溫爐壁，進而衍生加速腐蝕現象⁽¹⁾。另外船舶、航空引擎及濱海工業用之鍋爐等設備，亦因海風中之氯化鈉成分與燃油中所含之 Na_2SO_4 混合後沈積，發生熱腐蝕(hot corrosion)現象，造成合金基材之嚴重侵蝕，使高溫合金之腐蝕損失常達百倍以上⁽²⁾。

對於 $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合熔鹽熱腐蝕研究⁽³⁻⁶⁾，一般常針對渦輪引擎或燃氣輪機所用之 Ni 基、Co 基超合金及 Ni-Cr 系合金作研究。普遍認為，氯化鈉 / 硫酸鈉混合鹽之熱腐蝕於 25/75 wt% $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合溶鹽且溫度為 900°C 時，會對合金造成嚴重的腐蝕現象。然而，使用於廢棄物焚化爐、鍋爐等汽電共生資源回收場合，其金屬料件承受之溫度僅 750°C 左右，低於 NaCl 、 Na_2SO_4 熔點之溫度範圍，尤其是氯化物含量較高之組成之領域卻鮮少被人所探討。

合金於含硫之氣氛環境中，文獻報告⁽⁷⁾指出，鉻含量愈高，其抗高溫腐蝕性愈為提昇。因此，以 Fe-Cr 為基礎是為高溫合金之一大主流，例如作為熱交換管用的 STP A26，以及耐熱鋼 310 均是典型的材料。基於一般焚化爐、鍋爐材料之應用溫度，以及對於 Cr_2O_3 於 NaCl 和 Na_2SO_4 沈積環境之高溫腐蝕特性的瞭解需求，本研究選擇典型之熱交換管用鋼料 CNS 5806 之 STP A26（以下簡稱為 A26）及 CNS 9610 之 310 耐熱鋼（以下簡稱為

310）為材料，探討於 750°C(100-0%) $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合沈積鹽之高溫腐蝕行為。使用熱重分析、顯微組織分析以及生成相之鑑別分析等方式，除探索材料之高溫腐蝕特性外，亦探討 NaCl 、 Na_2SO_4 於 750°C 對合金之高溫腐蝕作用。

二、實驗方法

本研究採用市售 A26 及 310 兩種經冷軋後之商用合金板材為試驗材料。其主要化學成分如表 1 所示。試片以水冷式砂輪切割機切割成 18 mm×15 mm×2 mm 外形尺寸，並以精密磨床研磨加工表面。厚度為 1.2 mm 之試片另用於熱重分析之量測。

噴覆氯化鈉 / 硫酸鈉混合鹽係採 100/0 wt%、75/25 wt%、50/50 wt%、25/75 wt%、0/100 wt% 五種百分比混合鹽，噴覆總量為 2 mg/cm²。熱腐蝕試驗係將已披覆混合鹽之試片置入 750°C 高溫、靜態空氣的電熱爐中，進行 24 小時之高溫腐蝕。

高溫腐蝕後取出之試片，除觀察記錄皮膜外觀及色澤外，並將該試片施以冷鑲埋封存。冷鑲硬化後之試片經研磨、拋光處理，製作截面金相。且依 ASTM G54⁽⁸⁾之規範，經由量測與計算，得到金屬損失(metal loss)及皮膜下之內侵蝕深度(subscale attack)。另批相同條件高溫腐蝕後的試片，則立即進行 X 光繞射分析，藉此探討腐蝕生成之層次關係。為探求試片皮膜內及腐蝕表面之成分組成，本實驗採用高溫腐蝕 1 小時經金相研磨、浸蝕(Etching)後之試片；鍍碳後以 EPMA 之 X-ray maps 方式，進行腐蝕皮膜元素分佈之偵測。

反應動力學資料則以熱重分析儀(Thermal gravitational analyzer, T.G.A)記錄高溫腐蝕下隨時間之增重曲線，藉氧化物附著於金屬表面之增重測定高溫氧化速率。其設備配置如圖 1 所示，彈簧常數 k 值為 2.79 mg/mm，量測精度為 0.05mg/cm²。

表 1 合金之主要化學成分

Table 1. The composition of the major elements of alloys unit:wt%

| Alloy | Cr | Ni | Mo | Fe |
|-------|-------|-------|------|------|
| A26 | 8.25 | 0.04 | 0.93 | Bal. |
| 310 | 27.63 | 18.18 | — | Bal. |

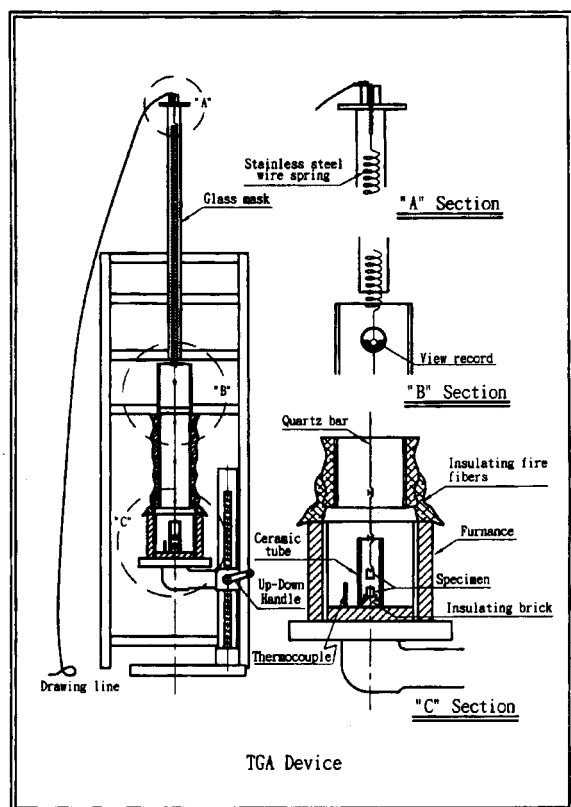


圖 1 熱重分析儀。
Fig. 1. The spring balance TGA device.

三、實驗結果

二式合金以氧化及噴覆沈積鹽後，經 750°C 高溫腐蝕之試片，取出空冷，空冷時，部份試片之氧化皮膜因冷卻之熱應力而有破裂或碎裂彈離，色澤則無很大變化。惟 A 2 6、3 1 0 完全噴覆 Na₂SO₄ 之試片自爐中取出時，表面即為金黃色之沈積鹽。

1. STP A26 合金

(1) 高溫腐蝕動力學資料

圖 2 為 A26 於空氣氣氛中，單純氧化及 5 種 NaCl/Na₂SO₄ 沈積鹽組成於 750°C 之高溫腐蝕動力曲線。如圖所示，24 小時之增重以沈積 75wt%

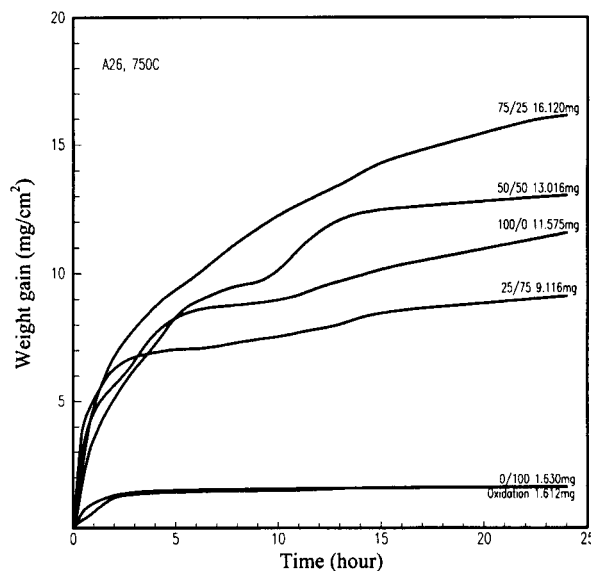


圖 2 A26 於單純空氣氧化及 5 種 NaCl/Na₂SO₄ 沈積鹽之高溫腐蝕動力曲線。
Fig. 2. Oxidation and hot corrosion kinetics of A26.

NaCl 之混合鹽為最大，其次是 50wt%NaCl，而 100wt%NaCl 沈積鹽之增重量則並非為最大者。此高溫腐蝕反應之增重對時間平方根作圖之結果如圖 3 所示，顯示除單純空氣氧化於約 3 小時後即呈穩定之拋物線率成長外，其餘 5 種被覆沈積鹽之試片均呈現多階段的反應狀態。

合金於五種不同沈積鹽組成之高溫腐蝕 24 小時後之侵蝕深度，如表 2 所示。三項侵蝕深度指標與反應增重呈一致之變化：於 75% NaCl / 25%Na₂SO₄ 沈積鹽時具最嚴重之侵蝕。侵蝕之趨勢隨 NaCl 含量由 25% 至 75% 而增加，至於 100wt%NaCl 沈積鹽之侵蝕，則僅為 5 種沈積鹽中居中等之侵蝕程度。整體而言，A26 熱腐蝕誘發之內侵蝕反應並不明顯，僅於 25wt%NaCl 之沈積鹽組成時，生成略微之內侵蝕孔洞。

(2) 腐蝕形態及皮膜結構

圖 4 為 A26 之高溫氧化及於 5 種高溫腐蝕 24 小時之典型截面金相。顯示基材與氧化皮膜界面呈

表 2 合金於熱腐蝕 24 小時之侵蝕深度
Table 2. The depth of attack for alloys hot-corroded for 24 hours

| Alloy | Compare value | NaCl/Na ₂ SO ₄ Composition (wt%) | | | | |
|-------|-----------------------|--|--------|--------|--------|-------|
| | | 100/0 | 75/25 | 50/50 | 25/75 | 0/100 |
| A26 | Total depth of attack | 70(5) | 79(14) | 76(7) | 70(12) | 15(2) |
| | Metal loss | 70(5) | 79(14) | 72(10) | 44(5) | 15(2) |
| | Subscale attack | ≈0(0) | ≈0(0) | 5(6) | 26(12) | ≈0(0) |
| 310 | Total depth of attack | 82(6) | 117(4) | 55(10) | 39(6) | 10(5) |
| | Metal loss | 25(3) | 36(3) | 22(3) | 14(4) | 10(5) |
| | Subscale attack | 57(8) | 81(4) | 32(10) | 26(7) | ≈0(0) |

unit:μm

Remarks:

- (1) Total depth of attack = Metal loss + Subscale attack
- (2) The value in the bracketed is the standard deviation.

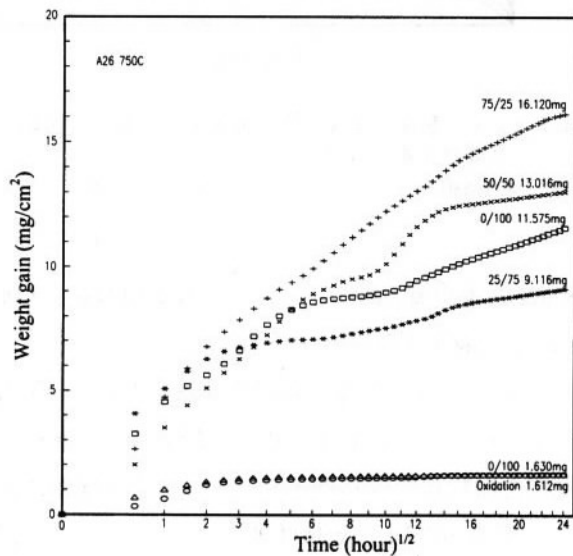


圖 3 A26 合金於 6 種高溫腐蝕反應增重對時間平方根之作圖。

Fig. 3. The high temperature corrosion weight gain as a function of square root of time for A26.

較崎嶇、不平整的侵蝕形態。腐蝕氧化皮膜較完整，則基材無明顯內侵蝕層出現。其中，當 NaCl 含量達 75% 時，氧化皮膜呈較大規模的碎裂，而 NaCl 含量 100% 時，氧化皮膜則與基材較為緊密結合。至於 100wt%Na₂SO₄ 沈積鹽之熱腐蝕則無明顯的腐蝕皮膜產生。對於單純空氣之高溫氧化金相截面，則幾乎近似於 100wt%Na₂SO₄ 沈積鹽之熱腐蝕，所不同處僅是空氣氧化有較薄的氧化層。

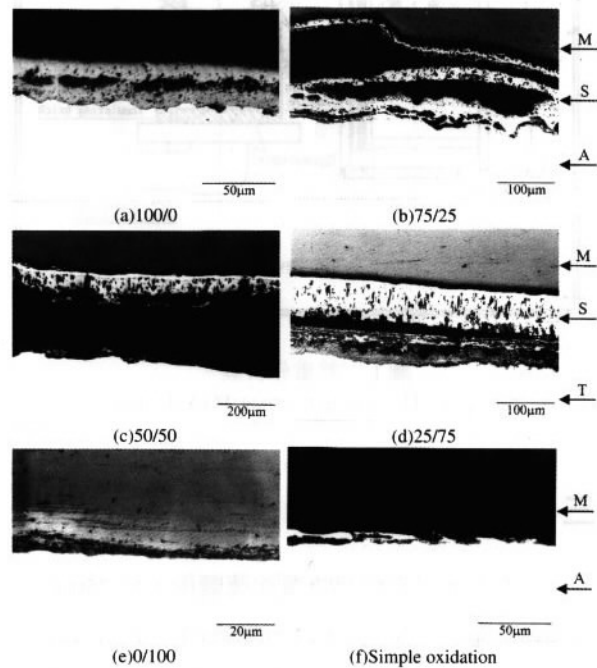


圖 4. A26 於 750°C 高溫腐蝕 24 小時之截面金相。(a) NaCl/Na₂SO₄ 混合比 100/0，(b) 75/25，(c) 50/50，(d) 25/75，(e) 0/100，(f) 單純空氣氧化。(M: Mounting material, S: Scale, A: Alloy.)

Fig. 4. Cross-sectional micrographs of A26 corroded at 750°C for 24 hours. (a) pre-coated NaCl/Na₂SO₄ mixtures with the ratio of 100/0, (b) 75/25, (c) 50/50, (d) 25/75, (e) 100/0, (f) simple oxidation in air. (M: Mounting material, S: Scale, A: Alloy.)

觀察 A26 於沈積 100wt%NaCl 腐蝕 1 小時之試片截面，並進行 EPMA 定性分析、SEI 及各之 X-ray 分佈，顯示於短時間內，大量的鐵已向外擴散

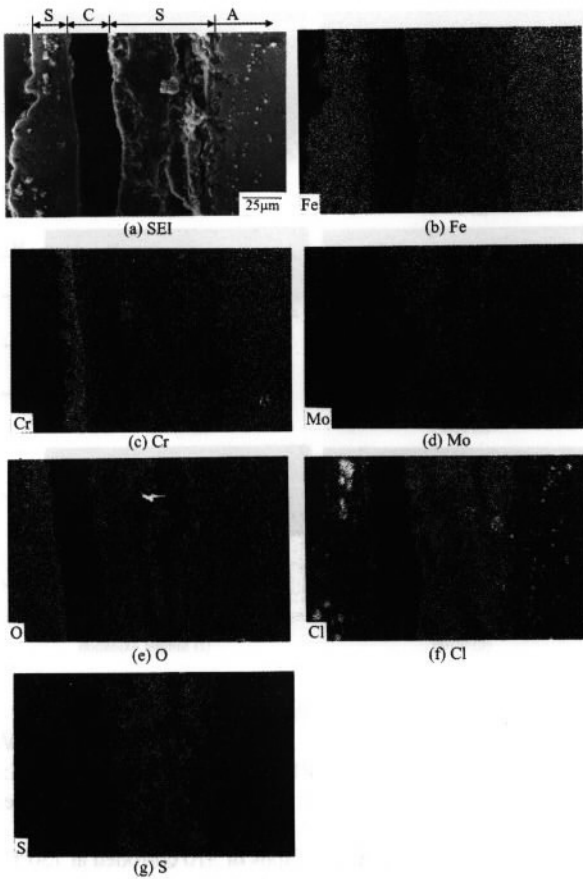


圖 5 (a) A26 於 750°C 之沉積 75NaCl/25Na₂SO₄ 混合鹽，靜滯空氣高溫腐蝕 1 小時之 EPMA 截面組織圖，及 (b) 鐵，(c) 鉻，(d) 鉬，(e) 氧，(f) 氯，(g) 硫之 X-光元素分佈分析圖。(M: Mounting material, S: Scale, C: crack, A: Alloy.)

Fig. 5 (a) EPMA cross-sectional micrograph and X-ray maps of (b) Fe, (c) Cr, (d) Mo, (e) O, (f) Cl, (f) S of the A26 coated with 75NaCl/25Na₂SO₄ mixtures corroded at 750°C in static air for 24 hours. (Maker M: Mounting material, S: Scale, C: crack, A: Alloy.)

到試片外側形成氧化物，微量的鉻亦已出現於氧化層內側。經由 X-ray 之繞射分析，試片表面除殘留之 NaCl，反應之生成物幾乎全為 Fe₂O₃ 以及少量的 Cr₂O₃。高溫腐蝕 24 小時之生成物，經 X-ray 之繞射分析，其組成為 Fe₂O₃、(Fe,Cr)₂O₃、Fe₃O₄、Cr₂O₃、FeCr₂O₄，以及 NaCrO₂、Na₃CrCl₆、Na₃MoCl₆ 之可能相。

對於 A26 於沉積 100%Na₂SO₄ 高溫腐蝕 24 小時之試片，經 X-ray 繞射分析，結果顯示其組成為

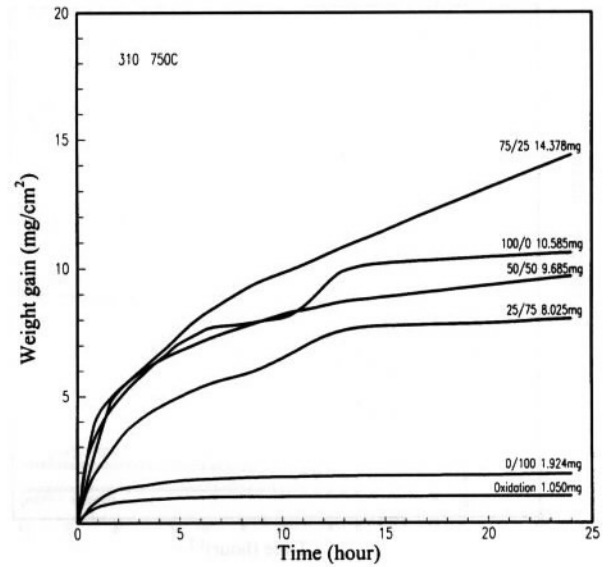


圖 6 310 於單純空氣氧化及 5 種 NaCl/Na₂SO₄ 沈積鹽之高溫腐蝕動力曲線。

Fig. 6. Oxidation and hot corrosion kinetics of 310.

Fe₂O₃、(Fe,Cr)₂O₃、Fe₃O₄、Cr₂O₃ 及微量之 Mo₂S₃、Mo₃S₄ 之可能相。

圖 5 為 A26 於 75%NaCl/25%Na₂SO₄ 沈積鹽組成高溫腐蝕 1 小時後之 EPMA 分析結果。由圖可見，75/25wt% 沈積鹽之腐蝕試片會先生成氯化物及氧化物，而 Na₂SO₄ 因熔點較高，仍存留於熔鹽層中，較少揮發。綜合而言，A26 於 NaCl/Na₂SO₄ 併存之混合熔鹽之高溫腐蝕，大量的鐵已向外擴散到試片外側形成氧化物，微量的鉻亦已出現於氧化層內側。綜合 X-ray 之繞射分析及 EPMA 之 X-ray 元素分析，顯示在此些高溫腐蝕反應中，鐵為主要之反應元素，鉻則於腐蝕皮膜內側生成。Na₂SO₄ 含量愈多，則硫化物 Cr₂S₃、Cr₃S₄ 和 Mo₃S₄、Mo₂S₃ 愈明顯。

2. 310 耐熱鋼

(1) 高溫腐蝕動力學資料

圖 6 為 310 耐熱鋼於空氣中，單純氧化及 5 種

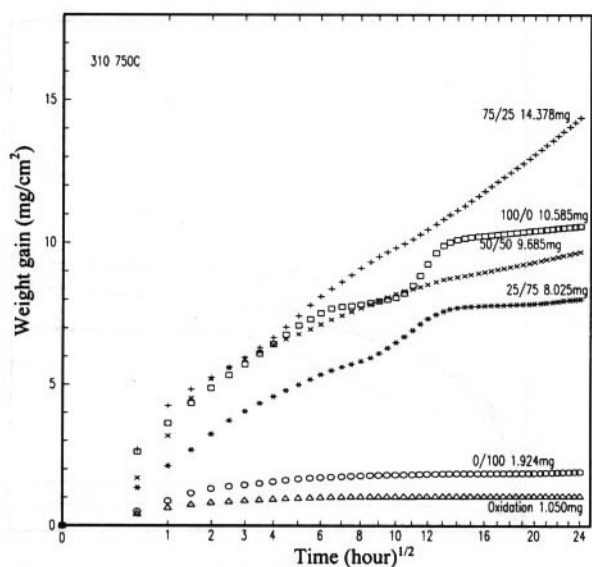


圖 7 310 於 6 種高溫腐蝕反應增重對時間平方根之作圖。

Fig. 7. The high temperature corrosion weight gain as a function of square root of time for 310.

NaCl/Na₂SO₄ 沈積鹽組成於 750°C 之高溫腐蝕動力曲線。24 小時之增重仍以沈積 75wt%NaCl 之混合鹽時為最大，其次為 100wt%NaCl。於 NaCl/Na₂SO₄ 併存之混合沈積鹽狀態之增重，則隨 NaCl 含量之增加而增加。6 種高溫腐蝕反應之增重對時間平方根作圖之結果如圖 7 所示，顯示除單純空氣氧化於約 3 小時後即呈穩定之拋物線率成長，其餘 5 種被覆沈積鹽之試片均呈現多階段且不安定的反應狀態。

表 2 為在 5 種沈積鹽成分之高溫腐蝕 24 小時後之侵蝕深度資料。顯示，三項侵蝕深度指標與反應增重呈一致，於 75%NaCl/25%Na₂SO₄ 沈積鹽，為具最嚴重之侵蝕。侵蝕之趨勢隨 NaCl 含量由 25% 至 75% 而增加；至於 100wt%NaCl 沈積鹽之侵蝕，則僅是 5 種沈積鹽居中等之侵蝕程度。整體而言，310 於高 NaCl 沈積鹽時，產生非常明顯之內侵蝕孔洞。

(2)腐蝕形態及皮膜結構

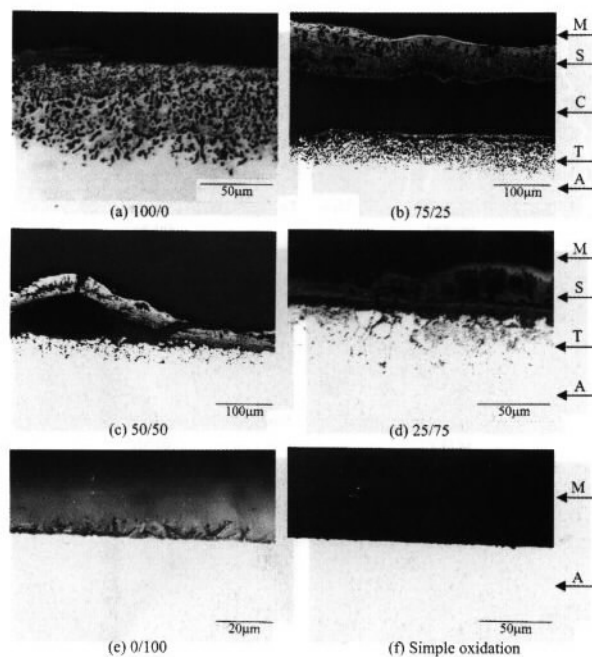


圖 8 310 於 6 種環境 750°C 高溫腐蝕 24 小時之截面金相。(a) NaCl/Na₂SO₄ 混合比 100/0，(b) 75/25，(c) 50/50，(d) 25/75，(e) 0/100，(f) 單純空氣氧化。(M: Mounting material, S: Scale, C: crack, T: subscale attack, A: Alloy.)

Fig. 8. Cross-sectional micrographs of 310 corroded at 750°C for 24 hours. (a) pre-coated NaCl/Na₂SO₄ mixtures with the ratio of 100/0, (b) 75/25, (c) 50/50, (d) 25/75, (e) 100/0, (f) simple oxidation in air. (M: Mounting material, S: Scale, C: crack, T: subscale attack, A: Alloy.)

圖 8 為 310 經高溫氧化及 5 種高溫腐蝕 24 小時之典型截面金相，顯示含 NaCl 之沈積鹽皆有內侵蝕之孔洞分佈形態，且伴隨 NaCl 含量有增加之趨勢。另外，NaCl 含量愈多，氧化皮膜大規模的碎裂愈明顯，使得氧化皮膜無法與基材緊密結合。而在 25/75wt% 沈積鹽，則出現特有的沿晶侵蝕形態；至於 100wt%Na₂SO₄ 沈積鹽之熱腐蝕不僅無內侵蝕孔洞，合金表層尚殘留有 Na₂SO₄ 鹽層顆粒。單純空氣之高溫氧化金相截面，則無法觀測到腐蝕皮膜。

觀察 310 於沈積 75%NaCl/25% Na₂SO₄ 熔鹽中熱腐蝕 1 小時之試片截面 EPMA 定性分析、SEI 及各元素之 X-ray 元素分佈，顯示於短時間內大量的

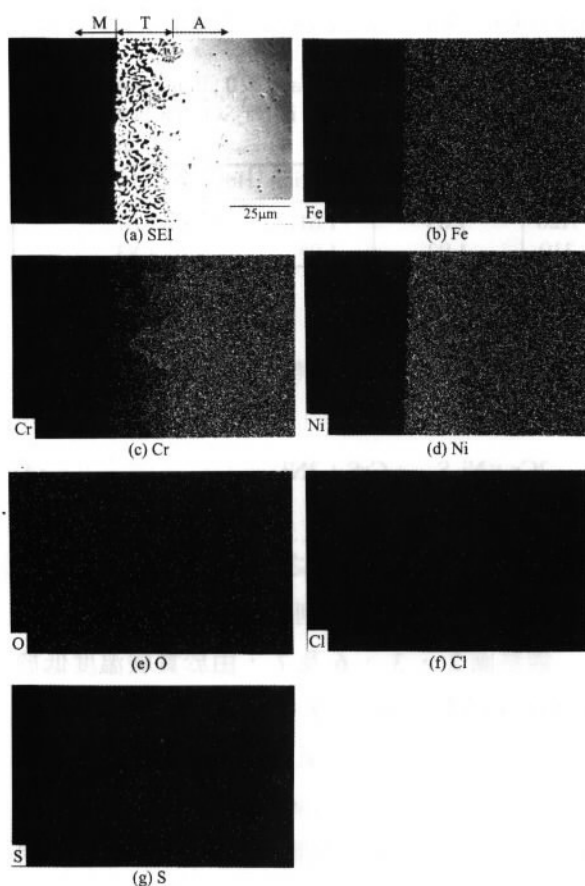


圖 9 (a) 310 於 750°C 沉積 50NaCl/50Na₂SO₄ 混合鹽，靜滯空氣高溫腐蝕 1 小時之 EPMA 截面組織圖，及 (b) 鐵，(c) 鉻，(d) 鉬，(e) 氧，(f) 氯，(g) 硫之 X-光元素分佈分析圖。(M: Mounting material, T: subscale attack, A: Alloy.)

Fig. 9 (a) EPMA cross-sectional micrograph and X-ray maps of (b) Fe, (c) Cr, (d) Mo, (e) O, (f) Cl, (g) S of the 310 coated with 50NaCl/50Na₂SO₄ mixtures corroded at 750°C in static air for 24 hours. (M: Mounting material, T: subscale attack, A: Alloy.)

鐵、鉻已外擴散到試片外側形成氧化物，鉻富集於氧化層內側。經由 X-ray 之繞射分析，試片表面除殘留之 NaCl，反應生成物幾乎全為 (Fe,Cr)₂O₃ 以及 Fe₂O₃，而基材表層因鉻的空乏使得出現富鎳區。高溫腐蝕 24 小時之生成物，經 X-ray 之繞射分析，其組成為 Fe₂O₃、(Fe,Cr)₂O₃、Fe₃O₄、Cr₂O₃、FeCr₂O₄、NiCr₂O₄，以及出現於 Na₂SO₄ 含量較多的 NiS、Fe_{1-x}S、Cr₂S₃、Cr₃S₄ 等生成相。

圖 9 為 310 耐熱鋼 50/50wt%、50%NaCl/50%Na₂SO₄ 沈積鹽組成高溫腐蝕 1 小時後之 EPMA 分析結果。由圖可知，腐蝕試片基材表面有明顯的 Cr 之空乏，配合 SEI 影像觀察，研判應是孔洞造成的主因。另外，於 25%NaCl/75%Na₂SO₄ 沈積鹽之腐蝕試片基材表面有明顯的富 Ni、Cr 區及氧集中帶。

至於 310 耐熱鋼於沈積 100%Na₂SO₄ 高溫腐蝕 24 小時之試片，經 X-ray 繞射分析，顯示其組成為 Fe₂O₃、(Fe,Cr)₂O₃、Cr₂O₃、FeCr₂O₄、NiCr₂S₄、NiS 及微量之 Fe_{1-x}S、Cr₂S₃、Cr₃S₄ 等生成相。

四、討 論

1. 100%NaCl 熱腐蝕

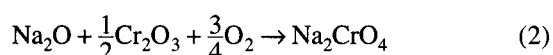
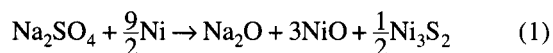
對於 Fe-Cr-(Ni)合金於 NaCl 之沈積熱腐蝕，一般^(2,9-17)認為鐵、鉻與氣氛或熔鹽反應之向外擴散造成了孔洞，熔鹽經由毛細管作用滲入，而鐵、鉻等則再溶入熔鹽流出合金，而後熔鹽再與乾氧反應或揮發，使得保護性的氧化皮膜無法形成，最後形成相連之孔洞-氧化物^(2,9-17)網路。而劉勳洲和王朝正^(15,17)也指出，由於氯離子快速擴散通過氧化皮膜與金屬鐵、鉻結合成氯化鐵及氯化鉻，當其向外揮發或擴散時，將與氧再發生氧化反應，形成內層不具保護性多孔質氧化鉻及外層以氧化鐵為主之雙層皮膜。金屬鉻不斷的在氧化皮膜下氯化及再氧化並釋出氯氣，造成嚴重的內部孔洞。因此如圖 8(a)所見，310 於 NaCl 熱腐蝕之截面金相，顯示了大量的內侵蝕孔洞。至於 A26，雖然 Shinata 等⁽²⁾曾研究 430、316、304 及 329J4 等 4 種不銹鋼於 750°C 之 NaCl 沈積量於 750°C 熱腐蝕後提出推論，鉻含量在約 10% 時，可獲得最佳的抗蝕性；但以鐵基為主之 A 26，儘管鉻含量約達 10%，由於 2mg/cm² NaCl 仍得以滲入氧發生氯氧化反應，加以沒有生成保護性氧化皮膜，導致大

量的 Fe_3O_4 生成，造成如表 2 所見的嚴重金屬損失。

比較 A26 與 310 之合金成分，其差異在於 310 含有 18.18% 的鎳以及 27.63% 較多於 A26 之 8.25% 的鉻。鎳於氯化鈉熱腐蝕為相對鈍態之元素，由於鐵、鉻之選擇性腐蝕反應，反易促成內侵蝕的發生⁽¹⁶⁾。鉻則可能與 NaCl 氣氧化生成 Na_2CrO_4 ，而 Na_2CrO_4 - NaCl 之共晶溫度為 577°C ，使得液相熔鹽容易形成，並促進內侵蝕之熱腐蝕反應⁽¹⁸⁾。另一方面，若熱腐蝕反應已因沈積鹽之揮發轉換為以氧化為主之反應，則鉻含量愈高，愈多的 Cr_2O_3 生成，有助於減少金屬損失。由於 750°C 尚未達到 NaCl 之熔點，故預期 Na_2CrO_4 之形成即使發生，也應須有一段相當的時間。亦即，在本研究之初期反應中，鉻應同時與熱腐蝕環境作用，生成 Cr_2O_3 及 Na_2CrO_4 兩種產物。因此，比較表 2 中，含鉻量較高的 310 具有較少的金屬損失，但也因鎳、鉻含量較高，而使得具有大量的內侵蝕深度。

2. 100% Na_2SO_4 熱腐蝕

本研究之實驗溫度為 750°C ，低於 Na_2SO_4 熔點(884°C)，故對 Na_2SO_4 之熱腐蝕僅以硫化反應機制作討論。在硫化反應之模式中，若合金含有鎳、鉻，則發生下列反應：



組合式(1)、(2)得

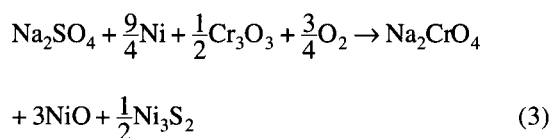


表 3 A26 和 310 於 Na_2SO_4 熱腐蝕及單純空氣氧化 24 小時之反應增重

Table 3. Weight gains of A26 and 310 after simple oxidation and the hot corrosion in Na_2SO_4 for 24 hours

| Alloy | Hot corrosion | Oxidation | Hot corrosion/Oxidation |
|-------|---------------|-----------|-------------------------|
| A26 | 1.63 | 1.61 | 1.01 |
| 310 | 1.92 | 1.05 | 1.83 |

unit: mg/cm^2

此外，鉻也可能以式(4)將 Ni_3S_2 中的鎳還原。



由於 Ni_3S_2 - Ni 具有 645°C 之共晶溫度，因此鎳含量較高的合金，較容易受到 Na_2SO_4 之作用。

觀察圖 2、3、6 及 7，由於實驗溫度低於 Na_2SO_4 之熔點，因此，於完全 Na_2SO_4 沈積之熱重動力曲線，均仍顯示以氧化為主之潛伏期反應機制；含鉻較高的 310，於氧化行為中具保護性，故獲得如表 2 所見較低的金屬損失量。然而，310 耐熱鋼也由於含有 18.18% 的鎳，使得式(2)得以發生，進而可能形成 Ni_3S_2 - Ni 之共晶，導致熔鹽熱腐蝕，加速合金氧化之進行。因此，比較 24 小時 100% Na_2SO_4 熱腐蝕與單純空氣氧化之反應增重，如表 3 所見， Na_2SO_4 對於 310 之作用大於不含鎳之 A26。

3. $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合熔鹽之熱腐蝕

圖 10 顯示，75/25、50/50、25/75wt% 之 $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 組成之混合鹽，於 750°C 已達完全熔融之互溶狀態，故 Na_2SO_4 之酸、鹼性鹽反應均有發生之可能，而加速其高溫腐蝕量。Johnson 等⁽⁷⁾於 $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合熔鹽之研究指出，高鉻合金於 $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合熔鹽中， NaCl 為主要之腐蝕源，只要混合鹽中含 10% NaCl ，就容易使得高鉻合金表面之 Cr_2O_3 保護性皮膜碎裂，進而增加侵入合金之硫化物含量，造成加速侵蝕合金。因此，

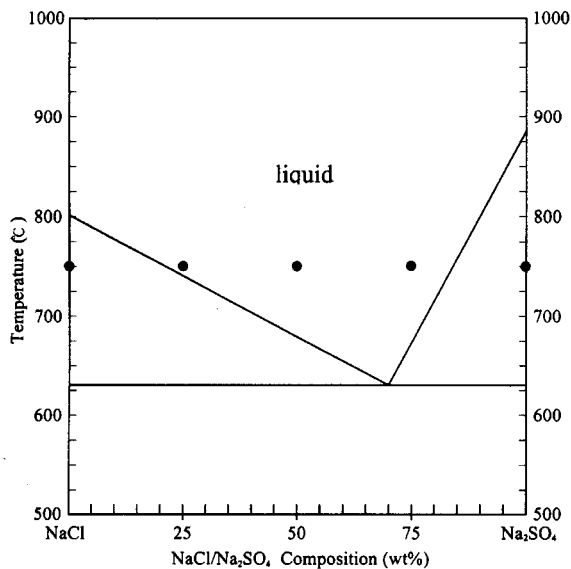


圖 10 NaCl-Na₂SO₄ 之示意相圖。⁽¹⁹⁾
Fig. 10. The hypothesis phase diagram of NaCl-Na₂SO₄.⁽¹⁹⁾

如圖 2 及圖 6 所示，於 25% NaCl 以上之 NaCl/Na₂SO₄ 混合熔鹽中，其動力曲線，相較於單純空氣氧化及 100% Na₂SO₄，均呈現不穩定且嚴重之高溫腐蝕現象。由於 NaCl 為主要之腐蝕源，故如圖 8 所見，高溫腐蝕隨著熔鹽中 NaCl 含量之增加，呈現傾向於 100% NaCl 之均勻內侵蝕形態。

另一方面，混合熔鹽於 750°C 雖為完全之液相，但隨著反應時間之持續，NaCl 將逐漸揮發，以致於最終將成為近乎 Na₂SO₄ 固相之狀態。因此，比較三種混合熔鹽，75/25 wt% 之 NaCl/Na₂SO₄ 混合熔鹽，具有最多的 NaCl 與液相之熔鹽作用時間，故有最多的熱腐蝕量。相對於 100% NaCl 較具固態之沈積鹽狀態，由於液相熔鹽得以覆蓋合金表面，隔絕氣氛中較高氧分壓之作用，故其腐蝕量仍大於 100% NaCl 沈積鹽之高溫腐蝕。

五、結 論

本研究以 STP A26 及 310 耐熱鋼於單純空氣高溫氧化及 2mg/cm² 之 100/0、75/25、50/50、25/

75、0/100wt% 之 NaCl/Na₂SO₄ 五種混合沈積鹽，經 750°C 4 小時之高溫腐蝕試驗，獲得以下之結論：

1. 於 NaCl/Na₂SO₄ 混合沈積鹽之高溫腐蝕，NaCl 為主要之腐蝕源。二式合金於 100% Na₂SO₄ 沈積鹽之高溫腐蝕呈現近似於單純氧化之特性。
2. 液相沈積鹽相對於固相沈積鹽具有更強烈之高溫腐蝕性，因此二式合金以 75/25wt% 之 NaCl/Na₂SO₄ 沈積鹽出現最嚴重的腐蝕。
3. 310 耐熱鋼之鉻含量較高，於 100% Na₂SO₄ 沈積鹽高溫腐蝕，有助於合金於氧化行為中之抗氧化性，使金屬損失量降低。
4. 整體而言，310 耐熱鋼於本研究之混合沈積鹽高溫腐蝕中，具有較佳的抗熱腐蝕性質。

誌 謝

本研究承蒙國科會計畫編號 NSC 88-2216-E-011-010 經費補助，特此致謝。

參考文獻

1. G.Y. Lai, in "High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys", (ASM, 1990) 154.
2. Y. Shinata, F. Takahashi, and K. Hashiura; Mater. Sci. Eng., 87 (1987) 399.
3. Y. Bourhis and C. St. John; Oxid. Met., 9 (1975) 507.
4. S. Kameswari; International Congress on Metallic Corrosion, 2 (1984) 654.
5. M. Hara and Y. Shinata; J. Japan Inst. Metals, 53 (1989) 771.
6. M. Yoshida, O. Miyagawa, and D. Fujishiro; J. Iron Steel, 67 (1981) 996.
7. D. M. Johnson, D. P. Whittle, and J. Stringer; Corr. Sci., 15 (1975) 736.
8. ASTM, "Standard Practice for Simple Static Oxidation Testing", ASTM Standard G54-84 (1991).
9. Y. Shinata, M. Hara, and T. Nakagawa; Mater. Trans. JIM, 32 (1991) 969.
10. A. U. Seybolt; Oxid. Met., 2 (1970) 161.
11. H. Chu, P. K. Datta, J. S. Gray, and K. N. Strafford;

- Corr. Sci., 35 (1993) 1091.
12. M. Hara and Y. Shinata; Mat. Trans. JIM, 33 (1992) 758.
 13. N. Hiramatsu, Y. Uematsu, T. Tanaka, and M. Kinugasa; Mater. Sci. Eng., A120 (1989) 319.
 14. Peter Elliott; Mater. Perform., 32 (1993) 82.
 15. 劉勳洲、王朝正，防蝕工程，11 (1997) 105。
 16. Chaur-Jeng Wang, Jyh-Wei Lee, and Jiann-Sheng Lin, Proceeding of the 10th Asian-Pacific Corrosion Control Conference, Ed. by B. Widyanto etc., 1997, B18. 1/6.
 17. 王朝正、劉勳洲，中國材料科學學會 1997 年論文集（H：腐蝕防蝕及表面技術）45。
 18. 王朝正、王裕賢、張永忠，防蝕工程，12 (1998) 1。
 19. M.A.Clevinger, K.M.Kessell, C.G.Messina, and H.M. Ondik, in "Phase Diagrams for Ceramists", (The American Ceramic Society, Inc., 1989) Fig. 7109.