

# 添加鈮於 Fe-18Al-5Nb 在 900°C H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>O 混合氣氛下之熱循環腐蝕

李書賢、劉炳志、姜東林、開 物

The Effect of Y Addition on Thermal Cycling Corrosion of Fe-18Al-5Nb in a H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>O Gas Mixture at 900°C

S. H. Lee, P. C. Liu, D. L. Chiang, W. Kai,

## 摘 要

本研究探討 Fe-18Al-5Nb 及 Fe-18Al-5Nb-0.05Y (文中均為 at.%) 合金於 H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>O 混合氣氛下，溫度 900°C 之熱循環腐蝕行爲。研究結果顯示，兩合金在各階段皆遵循拋物線型定律，且隨著熱循環腐蝕的進行，合金的抗蝕性隨循環次數之增加而降低，但 Fe-18Al-5Nb-0.05Y 的抗蝕性較佳。經由 XRD 分析結果顯示 Fe-18Al-5Nb 在第一次熱循環後的腐蝕產物為 Nb<sub>3</sub>S<sub>4</sub>、Fe<sub>x</sub>NbS<sub>2</sub>、FeS、及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，第三次熱循環後的腐蝕產物主要是大量 Fe<sub>x</sub>NbS<sub>2</sub>，另外還有較少量的 Nb<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 及 FeS。Fe-18Al-5Nb-0.05Y 在第一次熱循環後的腐蝕產物為 Nb<sub>3</sub>S<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>x</sub>NbS<sub>2</sub> 及 FeS，第三次熱循環後的腐蝕產物主要是 Nb<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 及 Fe<sub>x</sub>NbS<sub>2</sub>，另外還有少量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 FeS。在第一次熱循環後，Fe-18Al-5Nb-0.05Y 的腐蝕速率常數值比 Fe-18Al-5Nb 低了 0.10 個數量級，第二次熱循環後則低 0.23 個數量級，第三次熱循環後則低 0.45 個數量級，證明 Y 的添加能有效改善腐蝕層的附著性質，進而增進合金的抗蝕性。

關鍵詞：熱循環腐蝕、Fe-18Al-5Nb、鈮。

## ABSTRACT

The thermal-cycling corrosion behavior of Fe-18Al-5Nb and Fe-18Al-5Nb-0.05Y was studied at 900°C in a H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>O gas mixture. The corrosion kinetics of Fe-18Al-5Nb and Fe-18Al-5Nb-0.05Y followed the parabolic rate law at all stages. The corrosion resistance decreased with increasing thermal-cycling time, and it was found that Fe-18Al-5Nb-0.05Y has better corrosion resistance than Fe-18Al-5Nb. The parabolic rate constant of Fe-18Al-5Nb-0.05Y is slower than that of Fe-18Al-5Nb by 0.10 order of magnitude after the first thermal cycling, 0.23 order of magnitude after the second thermal cycling, and 0.45 order of magnitude after the third thermal cycling. It appeared that Y addition improved adherence of the scales, resulting in improving corrosion resistance.

Key words: thermal-cycling corrosion, Nb, Y.

## 一、前言

鐵鋁介金屬合金 ( $\text{Fe}_3\text{Al}$  或  $\text{FeAl}$ )，因為具有優越的抗氧化、低廉的材料價格及較佳的比強度 (strength-to-weight ratio)，而被人們考慮使用在結構材料上。基本上，藉由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保護層之形成，鐵鋁合金可以使用在高溫氧化的環境下<sup>(1,2)</sup>。然而，在某些工業環境裏及有些重要的技術製程中，往往是在含有多元氣氛的環境下進行的工業製程；例如：燃油與燃煤之火力發電廠，石化煉油廠等；這些環境的特色是含有較低的氧分壓 ( $<10^{-20}\text{atm.}$ ) 及較高的硫分壓 ( $\sim 10^{-5}\text{atm.}$ )，因此，在此種環境下由高溫腐蝕而造成對結構材料的破壞，並不是單純的高溫氧化，而是高溫硫化或混合氣高溫腐蝕的問題。同時，當材料元件應用在上述環境中，往往因操作條件的改變，使材料在往復升降溫度條件下，極易造成熱循環腐蝕。當材料應用在熱循環腐蝕環境下，氧化物的緻密性及其與基材間附著性的優劣，變得非常重要<sup>(3-5)</sup>。

有文獻指出，耐熔元素如 Nb、Mo 和 W 擁有非常低之硫化速率，藉由耐熔元素 Nb 的添加可以改善合金的抗蝕性，且隨添加量增加合金抗蝕性亦有所改善<sup>(6-8)</sup>。針對 Fe-18Al 基合金在高溫混合氣腐蝕之研究亦有文獻顯示，添加 5 at.% 的 Cr，Nb，及 Mo 均能有效地提昇 Fe-18Al 的抗高溫腐蝕，然而上述合金在含  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$  混合氣氛之熱循環腐蝕，並無文獻報導。

此外，文獻中指出在合金中添加少量的鈮 (Y)，可以有效的改善腐蝕速率<sup>(5,9)</sup>，因此，本實驗嘗試以熱循環的方式觀察 Y 的添加對 Fe-18Al-5Nb 合金在  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$  混合氣體腐蝕性質的影響，並瞭解整個腐蝕反應的機制。

## 二、實驗步驟

### 1. 試片製備：

表 1 各氣體在溫度 900°C 下的分壓值

Table 1. Partial pressures of  $\text{PS}_2$ ,  $\text{PO}_2$ ,  $\text{PH}_2$  in  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$  mixed gases

Temp.\Sources	P, $\text{S}_2$ (Pa.)	P, $\text{O}_2$ (Pa.)	P, $\text{H}_2$ (Pa.)
900°C	1.70	$6.34 \times 10^{-15}$	$1.95 \times 10^{-4}$

\* 混合氣的成份組成： $\text{H}_2\text{S}$  (2.0vol%)， $\text{H}_2$  (17.0vol%) 和 Ar (81.0vol%)。

\* 混合氣體通過 0°C 的水之飽和水蒸氣為 (0.6025vol%)。

合金的原料是選用純度 99.995% 的鐵塊、99.95% 的鋁錠、99.8% 的鈮錠及 99.9% 的鈮塊為基準配製成 Fe-18Al-5Nb 及 Fe-18Al-5Nb-0.05Y 後，再以真空電弧熔煉爐在充滿高純度氬氣 (99.99%) 的氣氛下熔煉成所需成份之合金塊。而再對合金塊施以溫度 1000°C，時間 36 小時之真空退火，並用慢速率切割機切成約 1-mm 厚的試片；此外，試片表面亦用放電加工機打一小孔作為懸掛試片用。所有測試試片以砂紙逐號研磨至 1500 號，再以 5- $\mu\text{m}$  鑽石膏拋光，最後以水、丙酮及酒精在超音波震盪機中清洗，再以冷風吹乾後備用。

### 2. 腐蝕實驗：

整個腐蝕實驗是在預抽真空再通以腐蝕氣氛後加熱的石英管中進行，實驗裝置均在文獻中<sup>(3)</sup>有詳細記載，試驗溫度是控制在 900°C，而爐體上方的石英管則維持在 300°C 恆溫，以避免硫粉沈澱在管壁造成不便。混合氣氛的準備方式如文獻<sup>(3)</sup>中所述。每次實驗混合氣的流率維持在  $360\text{cm}^3/\text{min}$  的定值，而混合氣氛之成分組成和計算後的氣體平衡分壓，如表 1 所示。

本實驗共進行 3 次熱循環測試，其中每一次熱循環之條件為：在溫度 900°C 持溫 12 小時，再將試片以石英勾把拉起並固定在石英管上方溫度 300°C 處持溫 5 小時為一個週期，如此反覆三次而得熱循環腐蝕之流程。相關熱循環腐蝕實驗之溫度變化示意圖，如圖 1 所示。整個腐蝕實驗的動力學數據是以一高靈敏度的石英彈簧來量取試片因

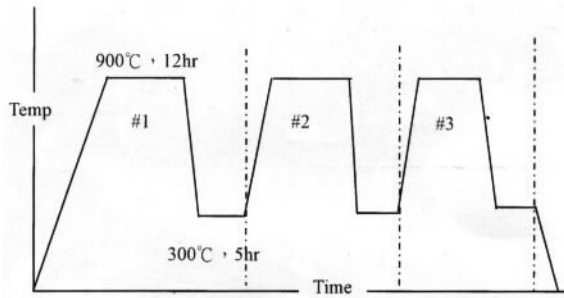
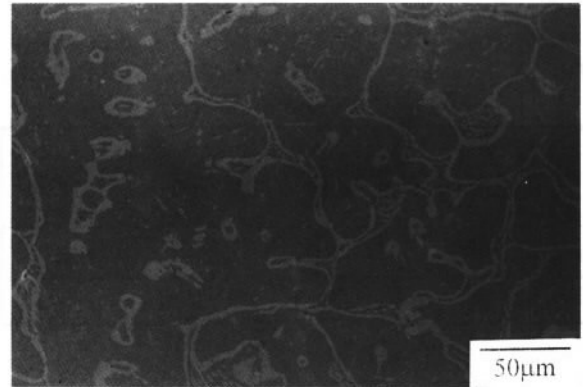
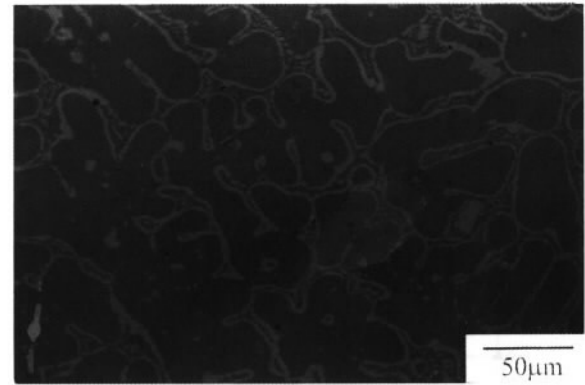


圖 1 熱循環腐蝕實驗持溫示意圖。  
Fig. 1 Schematic diagram of the thermal-cycling test.



(a)



(b)

圖 2 (a)Fe-18Al-5Nb 及(b)Fe-18Al-5Nb-0.05Y 原材之顯微組織圖。

Fig. 2 Micrographs of (a)Fe-18Al-5Nb and (b)Fe-18Al-5Nb-0.05Y.

腐蝕增重造成的長度變化量與時間的關係，此部份在文獻<sup>(3)</sup>中亦有詳細描述。

### 3. 試片分析：

所有腐蝕後的試片皆由 X-光繞射儀(Siemens D-5000)分析，以得知腐蝕產物之組成，並配合光學顯微鏡與掃描式電子顯微鏡 (SEM, Hitachi S-4100; 含 EXD 能譜分析與 BEI 背向散射電子影像) 觀察金相與腐蝕產物之顯微組織。

## 三、結果

### 1. 合金組成

圖 2 是 Fe-18Al-5Nb 有無添加 Y 的原始合金顯微組織，由圖中可知兩式合金皆為雙相組織，經 XRD 鑑定得其相成份為 Fe<sub>3</sub>Al (含微量 Nb) 及 Fe<sub>2</sub>Nb (有部份 Al 溶入)，而 Y 的添加並不影響合金之相組成，且因添加量微，並無法由 EDS 中分析得知。

### 2. 腐蝕動力學

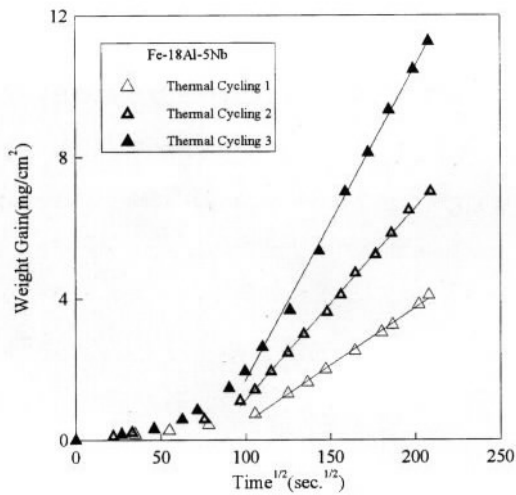
圖 3(a)及圖 3(b)分別為 Fe-18Al-5Nb 和 Fe-18Al-5Nb-0.05Y 在 900°C 之 H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>O 混合氣氛中，各次熱循環腐蝕的腐蝕動力學。由圖中可以發現兩式合金在各次熱循環之動力學皆遵守兩段式拋

物線型定律，其中，包含一初始階段的潛伏期及一穩定狀態的穩定期，由於動力學遵循拋物線型定律，因此可知固態擴散是腐蝕速率決定步驟。此外，Fe-18Al-5Nb 合金隨熱循環腐蝕實驗的進行潛伏期逐漸變短，抗蝕性亦逐漸變差，而 Fe-18Al-5Nb-0.05Y 亦有類似情形，但合金的潛伏期較長，抗蝕性亦較佳。

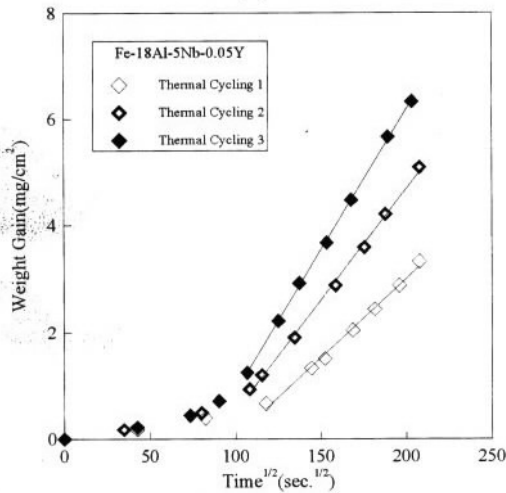
表 2 是兩式合金在熱循環腐蝕實驗中各階段的腐蝕速率常數值，由表中發現隨著熱循環次數的增加腐蝕速率常數值亦變大，代表隨著熱循環實驗的進行，合金的抗蝕性變差。但由表中亦可得

表 2 Fe-18Al-5Nb (-0.05Y)合金在熱循環腐蝕實驗中各階段的腐蝕速率常數值  $K_p$  單位為  $(g^2cm^{-4}sec^{-1})$   
 Table 2. Parabolic rate constants of Fe-18Al-5Nb base alloys at different thermal-cycling stages

熱循環次數	# 1	# 2	# 3
合金			
Fe-18Al-5Nb	$1.10 \times 10^{-9}$	$3.01 \times 10^{-9}$	$7.43 \times 10^{-9}$
Fe-18Al-5Nb-0.05Y	$8.76 \times 10^{-10}$	$1.78 \times 10^{-9}$	$2.64 \times 10^{-9}$



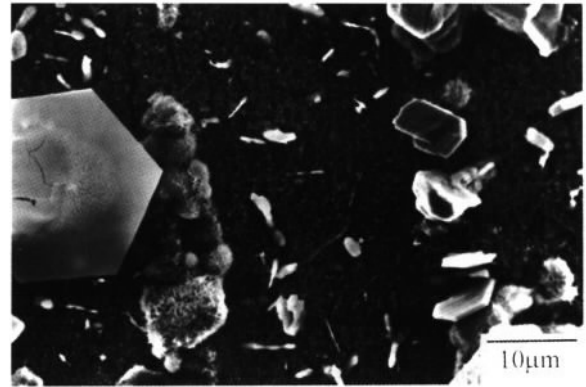
(a)



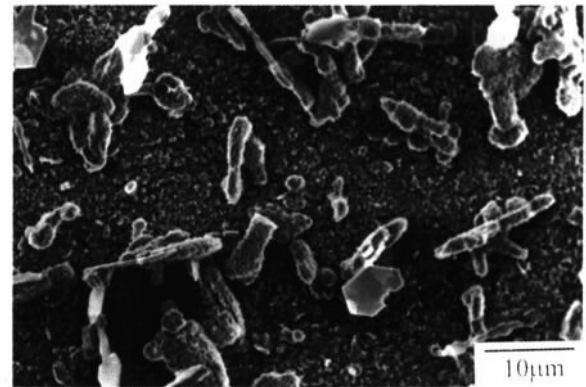
(b)

圖 3 (a)Fe-18Al-5Nb 合金及(b)Fe-18Al-5Nb-0.05Y 合金在  $900^\circ C$   $H_2/H_2S/H_2O$  混合氣氛下進行熱循環腐蝕實驗各階段之動力學曲線。

Fig. 3 Reaction kinetics on the thermal-cycling corrosion of (a)Fe-18Al-5Nb &(b)Fe-18Al-5Nb-0.05Y in  $H_2/H_2S/H_2O$  mixed gases at  $900^\circ C$ .



(a)



(b)

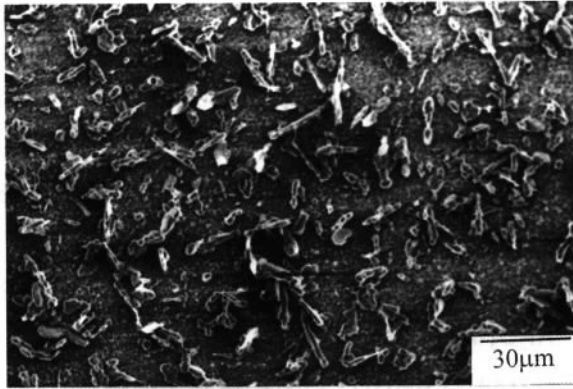
圖 4 Fe-18Al-5Nb 在溫度  $900^\circ C$   $H_2/H_2S/H_2O$  混合氣氛下進行熱循環腐蝕實驗後之表面顯微組織圖(a)第一次熱循環，(b)第三次熱循環。

Fig. 4 Micrographs of Fe-18Al-5Nb on the thermal-cycling corrosion in  $H_2/H_2S/H_2O$  mixed gases at  $900^\circ C$  (a)the first cycling, (b)the third cycling.

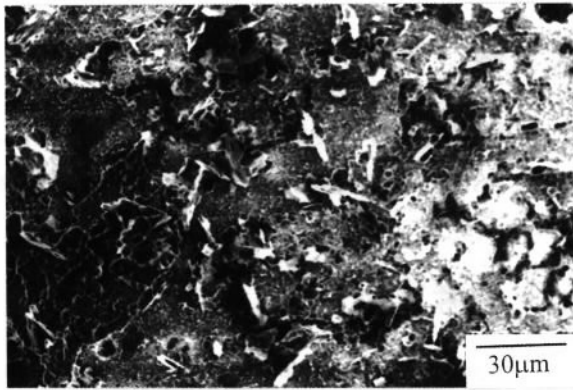
知，Fe-18Al-5Nb-0.05Y 的抗蝕性均較 Fe-18Al-5Nb 為佳。例如，在第一次熱循環後，Fe-18Al-5Nb-0.05Y 的腐蝕速率常數值比 Fe-18Al-5Nb 低了 0.10 個數量級，第二次熱循環後則低 0.23 個數量級，第三次熱循環後則低 0.45 個數量級，由此可知 Y 的添加能改善合金的抗蝕性。

### 3. 顯微組織之觀察與分析

圖 4 及圖 5 為兩式合金在第一次及第三次熱循環腐蝕後的表面形貌。試片表面散佈著六角平板



(a)



(b)

圖 5 Fe-18Al-5Nb-0.05Y 在溫度 900°C $\text{CH}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$  混合氣氛下進行熱循環腐蝕實驗後之表面顯微組織圖(a)第一次熱循環，(b)第三次熱循環。

Fig. 5 Micrographs of Fe-18Al-5Nb-0.05Y on the thermal-cycling corrosion in  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$  mixed gases at 900°C (a)the first cycling, (b)the third cycling.

狀及巨塊狀的腐蝕產物。在第三次熱循環後仍有局部腐蝕的現象，但不如第一次後明顯，而腐蝕產物的密度則明顯下降，說明熱循環腐蝕後，將造成腐蝕產物的剝落。

利用 XRD 分析兩合金在熱循環腐蝕實驗後的腐蝕產物，結果列於表 3 中。Fe-18Al-5Nb 在第一次熱循環後的腐蝕產物主要是  $\text{Nb}_3\text{S}_4$ 、 $\text{Fe}_x\text{NbS}_2$ ，另外還有 FeS 及  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，而第三次熱循環後則生成大量的  $\text{Fe}_x\text{NbS}_2$  及較少量的  $\text{Nb}_3\text{S}_4$  與 FeS。反之，

表 3 Fe-18Al-5Nb(-0.05Y)合金經熱循環腐蝕後的 XRD 分析結果

Table 3. Summary of XRD analysis on the thermal cycling corrosion of Fe-18Al-5Nb base alloys

合金 \ 熱循環次數	# 1	# 3
Fe-18Al-5Nb	強： $\text{Nb}_3\text{S}_4$ ， $\text{Fe}_x\text{NbS}_2$ 次要：FeS, $\text{Al}_2\text{O}_3$	極強： $\text{Fe}_x\text{NbS}_2$ 次要： $\text{Nb}_3\text{S}_4$ 微量：FeS
Fe-18Al-5Nb-0.05Y	強： $\text{Nb}_3\text{S}_4$ 次要： $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{Fe}_x\text{NbS}_2$ 微量：FeS	強： $\text{Nb}_3\text{S}_4$ ， $\text{Fe}_x\text{NbS}_2$ 次要： $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微量：FeS

Fe-18Al-5Nb-0.05Y 在第一次熱循環後的腐蝕產物主要是  $\text{Nb}_3\text{S}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  另外還有  $\text{Fe}_x\text{NbS}_2$  及 FeS，第三次熱循環後則生成大量的  $\text{Nb}_3\text{S}_4$ 、 $\text{Fe}_x\text{NbS}_2$  及較少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  與 FeS，可見 Y 的添加能改善腐蝕層的性质，使原本硬脆的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不至於在熱應力的影響下完全剝落。

#### 四、討 論

兩式合金在熱循環腐蝕實驗中，隨著熱循環次數的增加腐蝕速率常數值亦加快，代表隨著熱循環實驗的進行，合金的抗蝕性變差，這是因為腐蝕產物與基材熱膨脹係數的差異，在熱循環的過程中，腐蝕層會因熱應力的影響，因而產生剝離的現象，使腐蝕層不如原先緻密，附著性也降低，腐蝕氣氛得以從此處侵入。

Fe-18Al-5Nb 在第一次熱循環後即生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，在第 2、3 次熱循環腐蝕後仍有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  生成，但生成量越來越少，而其他相生成量增多且快，以致在 multiphase 效應<sup>(8)</sup>下，使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量過低，而無法由 XRD 測出。在第三次熱循環後以大量  $\text{Fe}_x\text{NbS}_2$  生成在 Fe-18Al-5Nb 合金的表面上，而腐蝕產物  $\text{Fe}_x\text{NbS}_2$  是 Fe 離子插入  $\text{NbS}_2$  的空位中形成的； $\text{NbS}_2$  的結構是兩層 S 原子間夾著一層 Nb 原子的三明治結構，這種結構的鍵結有 81.7% 的共價

鍵，而使 Nb 與 S 原子在此化合物中不易有擴散現象。然而，在三明治結構間的鍵結是屬於較弱的凡得瓦爾鍵結，因此， $\text{NbS}_2$  可以看做跟  $\text{MoS}_2$  一樣是屬於層狀結構化合物<sup>(8)</sup>，其層狀間存在有一個八面體的空孔，可容入半徑 0.076nm 的陽離子，而  $\text{Fe}^{+2}$  離子半徑約在 0.076nm，因此， $\text{Fe}^{+2}$  可以很容易的插入這種三明治結構中，最大固溶度可達所有陽離子位置的 35%，而形成  $\text{Fe}_x\text{NbS}_2$  ( $x=0.25$  ( $\text{FeNb}_4\text{S}_8$ ), 0.33 ( $\text{FeNb}_3\text{S}_6$ ))。就像大部份層狀結構，這些插入的  $\text{Fe}^{+2}$  離子可以利用三明治結構間的大量空位快速的擴散；也就是說， $\text{Fe}_x\text{NbS}_2$  中的  $\text{Fe}^{+2}$  離子可以快速向外擴散，與腐蝕氣氛中的 S 離子相結合，形成結構鬆散的  $\text{FeS}$ ，導致合金快速腐蝕<sup>(8, 9)</sup>。

反之， $\text{Nb}_3\text{S}_4$  的結晶結構則是沿著 c 軸成螺旋狀無限延伸的六方結構<sup>(6)</sup>，其八面體格隙的半徑只有 0.048nm，而鐵及鋁離子分別是 0.076 及 0.051nm。因此，當  $\text{Nb}_3\text{S}_4$  在腐蝕層中形成時，Fe 離子將無法通過此種螺旋狀的結構，因而使其外擴散與 S 離子的反應機會大幅降低，降低了腐蝕速率。

$\text{Fe-18Al-5Nb}$  在第 3 次熱循環後產生大量的非保護性腐蝕產物  $\text{Fe}_x\text{NbS}_2$ ，而保護性的腐蝕產物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量則非常少，抗蝕性因而變差，而  $\text{Fe-18Al-5Nb-0.05Y}$  則因保護性腐蝕產物  $\text{Nb}_3\text{S}_4$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的雙重效應，因而表現出較佳之抗蝕性。

綜合前文所述，在熱循環腐蝕 Y 的添加能增加合金的抗蝕性是因為改善了腐蝕產物的附著性，使腐蝕層較未添加前緻密，從腐蝕層與合金間不連續處侵入的腐蝕氣氛將減少，此外，腐蝕產物中含保護性腐蝕產物  $\text{Nb}_3\text{S}_4$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，阻礙了陽離子的向外擴散及陰離子的向內擴散，因而增加了合金的抗蝕性。

## 五、結 論

1.  $\text{Fe-18Al-5Nb}$  及  $\text{Fe-18Al-5Nb-0.05Y}$  合金在各階段皆遵循拋物線型定律，且隨著熱循環腐蝕的進行，合金的抗蝕性隨循環次數之增加而降低，潛伏期則變短。
2. Y 的添加能增進腐蝕產物的附著性，並有利於  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的穩定。
3.  $\text{Fe-18Al-5Nb-0.05Y}$  合金的腐蝕產物與  $\text{Fe-18Al-5Nb}$  相比較含有較多的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及較少量的  $\text{Fe}_x\text{NbS}_2$ ，因此具有較佳的抗蝕性。

## 六、致 謝

本研究國家科學委員會(NSC-87-2216-E-019-002 及 NSC-88-2216-E-019-005)經費補助，使實驗得以順利完成，特此致謝。

## 七、參考文獻

1. C. Skyes and J. Bamfylde, J. Iron and Steel Inst. 130, 389 (1934).
2. F. Gesmundo and F. J. Viani, J. Electrochem. Soc. 128, 470 (1981).
3. S. Mrowec and K. Przbylsik, Oxid. Met. 23 (1985) 107.
4. 李書賢，國立台灣海洋大學材料工程研究所碩士學位論文，1998 年。
5. G. Wang, R. Carter, and D. L. Douglass, Oxid. Met. 32, 273 (1989).
6. A. F. J. Ruysink, F. Kadijk, A. J. Wangner, and F. Jellinek, Acta Cryst. B24 (1968) 1614.
7. 黃榮潭，國立台灣海洋大學材料工程研究所碩士學位論文，1997 年。
8. W. Kai, D. L. Douglass, and F. Gosmundo, Oxid. Met. 37, (1992) 389.
9. K. Nishida, Trans. ISIJ 10 (1970) 421.
10. K. N. Strafford and R. Manifold, Oxid. Met. 1 (1969) 221.
11. T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett, and H. Maker, Binary Alloy Phase Diagram, 1 (ASM, 1986).