

# 純鎳及鎳基超合金在 600°C 之高溫硫化腐蝕研究

李志鴻\*、李泰維\*、開物\*、吳憲政\*\*

## The High-Temperature Sulfidation of Pure Nickel and Nickel-base Superalloys at 600°C

C. H. Lee\*, T. W. Lee\*, W. Kai\*, and H. C. Wu\*\*

### 摘 要

本研究在探討純鎳及四式鎳基超合金（含 Inconel 600，690，718 及 738 合金）在溫度 600°C，純硫分壓  $P_{S_2}=10^4$  Pa 下之高溫硫化行爲。結果顯示，純鎳及所有鎳基超合金的腐蝕動力學皆遵守拋物線型定律，且其腐蝕反應速率因合金的種類而異，以 Inconel 738 的抗硫化性能最佳，約比純鎳慢四個數量級。純鎳硫化後生成單一的硫化鎳(NiS)，而由於鎳基超合金的組成成份相當多，在高溫硫化下則生成內、外兩層複雜的硫化物。所有鎳基超合金之外層主要為硫化鎳(NiS)，且 Inconel 738 另有少量的硫化鈷( $CoS_2$ )生成，而內層為混合的硫化物如 In-600 及 In-690 生成有硫化鎳(NiS)及硫化鉻( $Cr_2S_3/Cr_3S_4$ )其中，硫化鉻在 In-690 中生成量遠及多於 In-600，而 In-718 生成有 NiS 及微量的硫化鐵( $Fe_{1-x}S$ )與硫化鉻( $Cr_5S_6$ )，而 In-738 主要包括硫化鎳(NiS)及微量的硫化鈷鎳( $CoNi_2S_4$ )。

關鍵詞：鎳基超合金，高溫硫化，腐蝕動力學。

### ABSTRACT

The purpose of the research is to study the high-temperature sulfidation behavior of pure nickel and 4 nickel-base superalloys(containing Inconel 600, 690, 718, and 738 alloys) at 600°C in a pure sulfur pool of  $P_{S_2}=10^4$  Pa. The corrosion kinetics followed the parabolic rate law, and the corrosion rates are strongly dependent on alloy compositions. The scales formed on the alloy were complex, consisting of the outer and the inner layers. The outer scales of nickel-base superalloys formed at 600°C consisted of mostly nickel sulfide (NiS) and minor cobalt sulfides ( $CoS_2$ )(only detected on In-738). The inner layer of In-600 and In-690 was a heterophasic mixture of nickel sulfide (NiS) and a few chromium sulfides ( $Cr_2S_3/Cr_3S_4$ ) whose amounts are significantly abundant in the In-690 alloy, that of In-718 was a heterophasic mixture of nickel sulfide (NiS), a few iron sulfides ( $Fe_{1-x}S$ ) and chromium sulfides ( $Cr_5S_6$ ), and that of In-738 was a heterophasic mixture of nickel sulfide (NiS) and a few cobalt-nickel sulfides ( $CoNi_2S_4$ ).

Key words: nickel-base superalloys, high-temperature sulfidation, corrosion kinetics.

\* 國立台灣海洋大學材料工程研究所

Institute of Materials Engineering, National Taiwan Ocean University, Keelung, 20224, Taiwan.

\*\* 台灣電力綜合研究所

Power Research Institute, Taiwan Power Company, Taipei, 23802 Taiwan.

## 一、前言

絕大部分的金屬或合金於高溫的空氣中皆呈現出不穩定，它們需藉著與氧反應以生成氧化物來達成穩定。在過去數十年中，研究人員致力於鐵-、鈷-、鎳-基合金之高溫抗氧化研究，其成果斐然。在過去的研究中得知，金屬抗高溫氧化的方法，主要是在基材金屬中（如鎳、鐵或鈷基合金）添加 Cr、Al、Si 等元素，藉以生成致密性高的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  氧化層，來阻礙原子的相互擴散，進而有效地降低氧化速率<sup>(1-2)</sup>。

而鎳基超合金除了具有抗高溫氧化的能力外，更具備有良好機械性質，而它的延展性與強度佳皆為渦輪葉片材料所需求的，因此，此類型的材料早已被廣泛的使用在高溫的工業環境上。但大多數的工業製程上，如石化煉油業、火力發電、焦炭氣化及原油精煉、焚化爐等，都必須將工作溫度提高到相當程度。且這些環境的氣氛常常是含有較高的硫分壓(1 Pa)與較低的氧分壓( $<10^{-15}$  Pa)，在這情況下造成材料的腐蝕主因，不是氧化而是硫化<sup>(3)</sup>。

事實上，當材料運用在高溫硫化的環境中，其腐蝕速率往往較氧化環境為快，且依靠氧化物的生成來阻礙硫化物的反應，有時並無法達到阻礙的效果；反之，可能需要生成致密的硫化層來完成。因此，硫化物的特性在材料的硫化行為中，扮演著舉足輕重的角色<sup>(4)</sup>。一般而言，硫化物具有較高的缺陷結構特性(high defective nature)，易生成非計量之化合物(non-stoichiometry)，以致於硫化層不如氧化層那般地致密而有保護作用<sup>(5)</sup>。因此，在高溫硫化環境中，要提升上述合金的抗硫化能力，須仰賴其他合金元素的添加。

以火力發電業為例，因燃煤或燃油在高溫燃燒過程中產生大量的硫氣氛，使其運轉環境處於高溫且低氧壓下，使得高溫硫化問題變得相當嚴重，

且基材中含有大量的鎳或鈷等元素，易與硫反應促使基材硫化物之形成，又因硫化物的成長應力一般都高於合金的氧化膜之應力，使得氧化膜常常被破壞而降低氧化膜的保護作用，讓合金的腐蝕速率呈現加速式地反應。另一方面，基材與其硫化物所形成的低共晶點反應，（例如： $\text{Fe-FeS}$  之共晶溫度為  $988^\circ\text{C}$ 、 $\text{Co-Co}_9\text{S}_8$  之共晶溫度為  $880^\circ\text{C}$ 、 $\text{Ni-Ni}_3\text{S}_2$  之共晶溫度為  $645^\circ\text{C}$ ）<sup>(6)</sup>，當達到共晶點時，金屬與硫化物會形成共晶液相，加速陰、陽離子間的擴散作用，嚴重破壞整個合金，以致使整個材料無法在含硫的環境下使用。有鑑於鎳基超合金具有優良的機械性能、耐酸及水溶液腐蝕和抗高溫氧化能力，因此常被用來當作耐高溫的材料<sup>(7-8)</sup>，但其高溫含硫氣氛下的腐蝕問題，文獻鮮少於報導，所以，高溫硫化對鎳基超合金所造成的影響，是我們急需去探討的問題，本研究希望能找出其抗硫化機制，來改善材料的抗高溫硫化之腐蝕性質，盼能引起各界的共鳴。

## 二、實驗方法

### 1. 試片成份與製作

實驗所用材料為純鎳(99.8% pure)及 Inconel 600、690、718 和 738 四式商用鎳基超合金，相關合金之成份(wt.%)均列於表 1。實驗用試片則是將合金以慢速率切割機切成 0.9 mm 厚的薄片（平均面積約 4.8 平方公分），並在試片尾端以放電加工機打孔作為實驗時懸掛之用。切割並打孔後之試片再以砂紙研磨至 # 8 0 0 號，且控制重量在 0.5~0.8 克之間。

### 2. 腐蝕實驗

硫化腐蝕實驗皆在抽真空的石英管爐中進行，設備及相關之裝置如圖 1 所示。實驗的溫度設定在  $600^\circ\text{C}$ ，硫分壓控制為  $10^4$  Pa。其中，硫分壓的控

表 1 鎳基超合金之成份表(wt%)。

Table 1. Chemical compositions (wt%) of the Inconel superalloys.

合金 元素	In-600	In-690	In-718	In-738
Ni	72.7%	59.2%	54.6%	66.4%
Cr	14.5%	27.8%	18.0	14.8%
Fe	9.38%	9.73%	19.9%	0.24%
Mn	0.212%	0.135%	0.107%	----
Al	0.089%	0.328%	0.489%	3.49%
Si	0.106%	0.204%	0.052%	0.111%
Cu	0.025%	0.100%	0.164%	0.056%
Ti	0.167%	0.212%	0.111%	3.90%
Mo	----	----	2.92%	1.78%
Co	----	----	0.179%	8.41%
Nb	----	----	5.61%	0.954%

P.S. 本結果由 ICP 成份分析而得

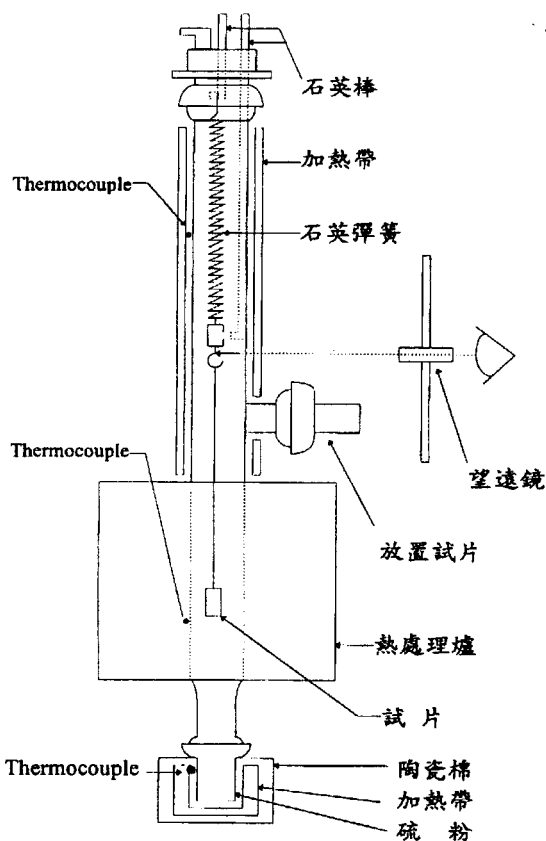


圖 1 硫化實驗設備圖。

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

制乃根據熱力學理論，計算純硫的溫度與其平衡蒸氣壓的關係，加熱純硫粉至 313°C 而得，純硫分

表 2 硫分壓與溫度之關係。

Table 2. The relationship between sulfur partial pressures and temperatures.

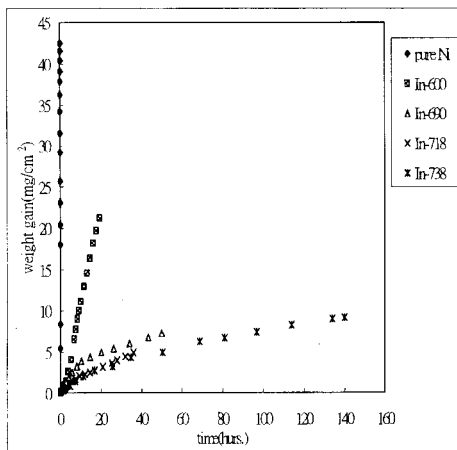
溫度(°C)	硫分壓 $P_{S_2}$ (Pa)
413	$10^5$
313	$10^4$
238	$10^3$
180	$10^2$

$1/2S_2(g) \rightarrow S(l) \Delta G = -38.17 + 0.054T$  (kJ/mole)

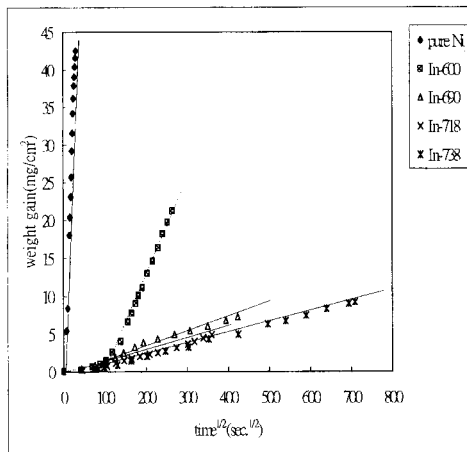
壓之對照如表 2 所列。腐蝕實驗前，先將試片吊掛於石英彈簧上，並以勾棒將石英彈簧固定後，將整個密閉的石英管抽真空至  $10^2$  Pa，然後通入高純度氫氣(99.99%)，使爐內真空度回到  $10^4$  Pa，並再度將真空抽至  $10^2$  Pa，如此反復抽換氫氣三次，以將氧分壓降至最低。開始加熱高溫爐至實驗溫度的同時，真空泵浦仍繼續抽真空，而石英管的上段預熱區也於此時加熱至 400°C 左右，此舉可以避免硫沉積在石英管的管壁與石英彈簧上。純硫化實驗前待高溫爐及上段預熱區達到設定的溫度之後，關閉抽氣閥門及真空泵浦，並開始加熱硫粉杯至實驗所需的溫度，在硫粉杯達到設定溫度後，持溫十分鐘使爐管內硫壓達到平衡，然後緩緩降下固定石英彈簧的勾棒，將試片穩定地置入高溫爐中。同時讀取並記錄起始的彈簧長度與時間，爾後每隔一段時間便記錄一次彈簧伸長量與反應時間，而讀取數據的時間間隔隨著硫化反應時間的增加而拉長。

### 3. 試片分析

硫化腐蝕後的試片以 X-光繞射儀逐層研磨分析各硫化層的組成成份；再經由光學顯微鏡與掃描式電子顯微鏡 (SEM, 含 EDX 能譜分析與 BEI 背向散射電子影像) 觀察硫化後腐蝕物的顯微組織。至於腐蝕測試後，產物的元素分佈情形與各成分的濃度分佈則以電子微探儀 (EPMA, 含 WDX 波長分析) 進行檢測分析，藉以瞭解腐蝕生



(a)



(b)

圖 2 純鎳及四種鎳基合金在溫度 600°C， $P_{S_2}=10^4$  Pa 下的重量增加變化量與(a)時間(b)時間平方根之關係圖。

Fig. 2 Sulfidation kinetics of pure nickel and 4 nickel-base superalloys at 600°C,  $P_{S_2}=10^4$  Pa (a)linear plot, (b)parabolic plot.

成物的分佈情形。

### 三、實驗結果

#### 1. 硫化動力學

純鎳及四種鎳基超合金之硫化腐蝕動力學結果，皆以拋物線式之增重作圖法（即單位面積之

表 3 純鎳與各鎳基超合金之於溫度 600°C， $P_{S_2}=10^4$  Pa 下硫化腐蝕反應速率（ $K_p$  值，單位： $g^2/cm^4/sec.$ ）。

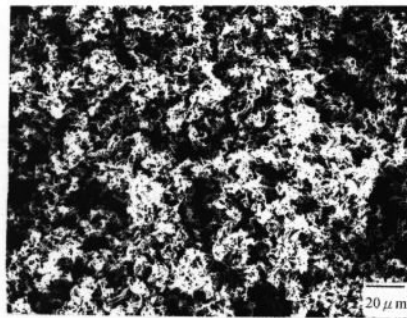
Table 3. Parabolic Rate Constants ( $g^2cm^{-4}sec^{-1}$ ) of Pure Nickel and Nickel-base Superalloys at 600°C.

合金	$P_{S_2}=10^7 Pa$
Pure Ni	$2.98 \times 10^{-6}$
Inconel-600	$1.64 \times 10^{-8}$
Inconel-690	$3.80 \times 10^{-10}$
Inconel-718	$2.34 \times 10^{-10}$
Inconel-738	$2.02 \times 10^{-10}$

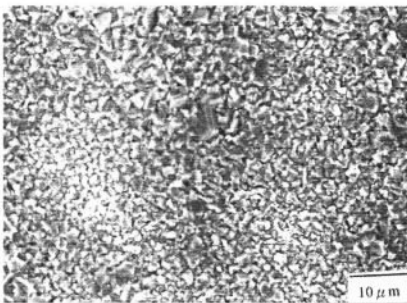
重量變化對時間與時間的平方根作圖）繪於圖 2(a)~(b)。由圖得知，所有鎳基超合金均遵守拋物線定律，此說明硫化反應速率控制步驟為固態擴散 (solid state diffusion)。合金腐蝕速率有明顯的不同，其硫化速率常數值 (Sulfidation rate constants,  $K_p$ ) 的快慢依次為  $R_{Ni} > R_{600} > R_{690} > R_{718} > R_{738}$ ，亦即是 Inconel 738 合金有最佳的抗高溫硫化能力；而相關的硫化腐蝕的反應常數如表 3 所列。由表 3 得知，所有鎳基超合金均較純鎳耐高溫硫化腐蝕，其中 In-600 超合金比純鎳慢了 2.25 個數量級，而 In-738 超合金更慢了 4.16 個數量級。這顯示鎳基超合金添加了鉻、鋁等其它元素，使得合金變得更具抗高溫硫化腐蝕的能力，同時，鎳含量的降低，減少了硫與鎳的快速反應，進一步地降低合金的硫化速率。

#### 2. 硫化層之顯微結構

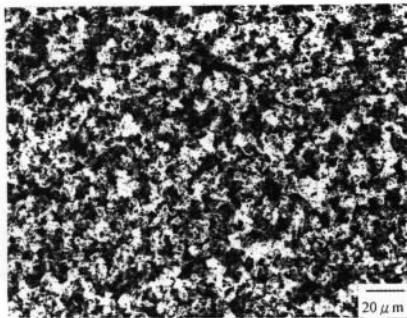
圖 3(a)~(d)為四種鎳基合金在 600°C， $P_{S_2}=10^4$  Pa 下分別硫化 19.5、50、36 及 140 小時後試片的表面顯微組織，觀察硫化後試片的表面發現所有合金的表面腐蝕物 In-690 超合金呈現粒狀，而 In-600、In-718 及 In-738 超合金為不規則之毛絨狀，配合 XRD 分析，主要生成物皆為硫化鎳 (NiS)。圖 4(a)為 In-600 合金於 600°C， $P_{S_2}=10^4$  Pa 下腐蝕 19.5 小時後的 BSE 橫截面圖，由圖可知，其腐蝕層可分為內、外二層，配合圖 4(b)之 XRD 分析得知，內層主要含有 NiS 及  $Cr_2S_3/Cr_3S_4$  等相。由於



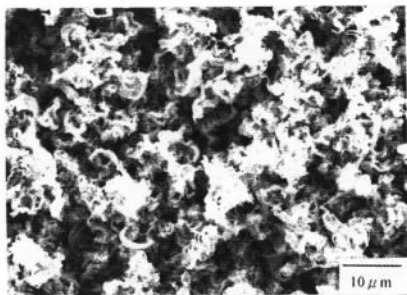
(a)



(b)



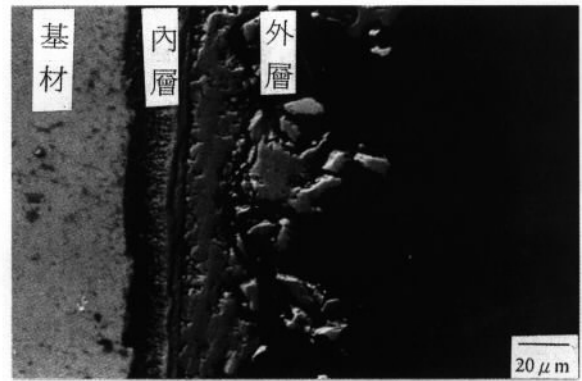
(c)



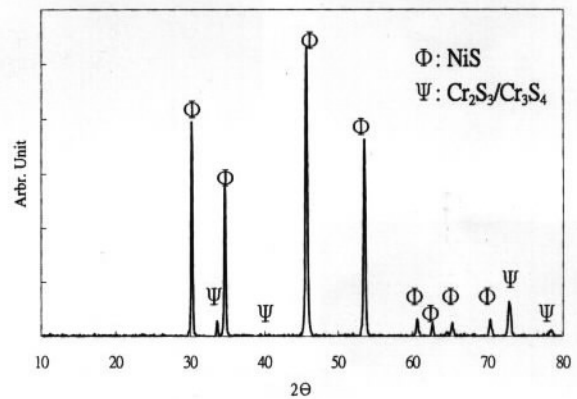
(d)

圖 3 為(a)In-600 , (b)In-690 , (c)In-718 , (d)In-738 合金在 600°C ,  $P_{S_2}=10^4$  Pa 下硫化 19.5、50、36 及 140 小時後試片的表面顯微組織。

Fig. 3 Micrographs of corroded Inconel superalloys at 600°C,  $P_{S_2}=10^4$  Pa, (a)In-600 for 19.5 hr, (b)In-690 for 50 hr, (c)In-718 for 36 hr, (d)In-738 for 140hr.



(a)



(b)XRD

圖 4 為 In-600 於 600°C ,  $P_{S_2}=10^4$  Pa 下腐蝕 19.5 小時後的 (a)BSE 橫截面圖及 (b)XRD 分析圖。

Fig. 4 (a)BSE cross-section and (b)XRD analyses of the scales formed on In-600 at 600°C,  $P_{S_2}=10^4$  Pa for 19.5 hr.

鎳基超合金在高溫的純硫環境下，合金中鎳與鈷向外擴散且易於硫離子反應，因此，造成內、外層硫化物都有大量的孔洞存在其中。

圖 5(a)~(h)為 In-718 超合金於 600°C ,  $P_{S_2}=10^{-1}$  atm. 下硫化 36 小時之橫截面圖及相關元素的 X-光元素分佈圖(X-ray maps)。由於表面的硫化鎳極易剝落，試片準備時易產生裂縫，如圖 5(a)中樹脂所示之區域。由圖 5(a)橫截面可知，其腐蝕層可分為內、外二層，配合圖 5(i)之 XRD 分析得知，內層主要含有 NiS 及  $Cr_5S_5$  及  $Fe_{1-x}S$  等相。由元素分佈圖看出，合金中的鉻、鎳及鐵皆向外擴散與

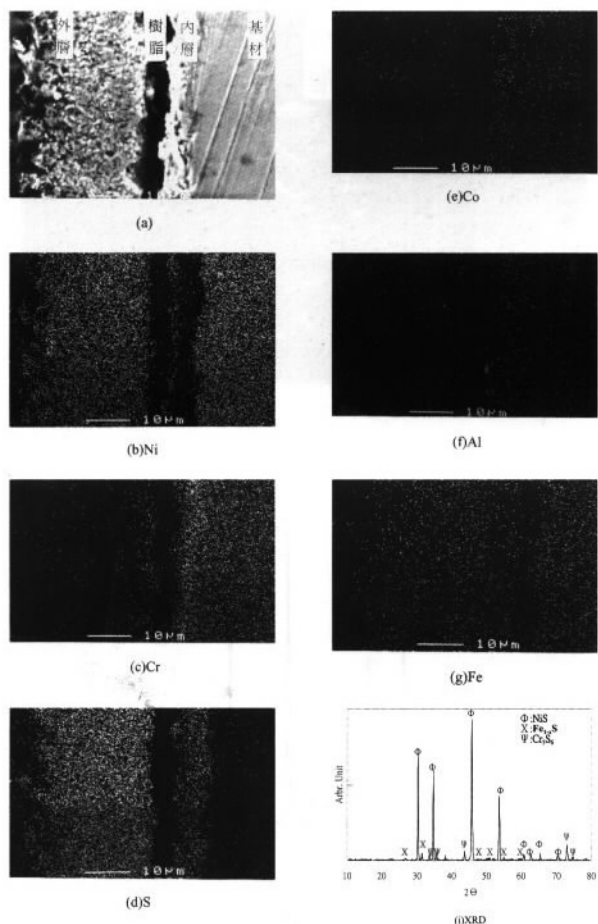


圖 5 (a)~(j)為 In-718 於 600°C， $Ps_2=10^4$  Pa 下硫化 36 小時之橫截面圖(a)及 X-光元素分佈圖(b)Ni，(c)Cr，(d)Co，(e)Al，(f)Mo，(g)Fe，(h)S 及(i) XRD 分析圖。  
Fig. 5 (a)Cross-section of scales formed on In-718 alloys at 600°C,  $Ps_2=10^4$  Pa for 19.5 hr and X-ray maps of (b) Ni, (c)Cr, (d)S, (e)Co, (f)Al, (g)Mo, (h)Fe and (i) XRD analyses.

硫離子反應，鉻均勻的分佈在內層與基材中，且在外層發現鉻與硫反應甚少，所以鉻的擴散速率明顯地比鎳及鐵慢。其它重金屬元素，如鈦、鉬、鎢等因為含量過低，不易在分析中獲得，這些元素均勻分佈在內層及基材中，並無發現有向外擴散的現象。

### 3. 短時間實驗

為了瞭解鎳基超合金的初始硫化行為，本研究

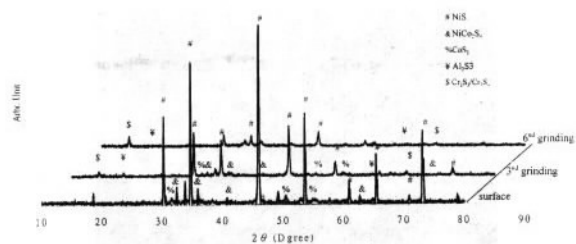


圖 6 為 In-738 於 600°C， $Ps_2=10^4$  Pa 下腐蝕 140 小時後經 X-光繞射儀之逐層分析圖。  
Fig. 6 XRD spectra of the scales formed on In-738 corroded at  $Ps_2=10^4$  Pa at 600°C for 140 hr (using monochromatic Cu-K  $\alpha$  radiation).

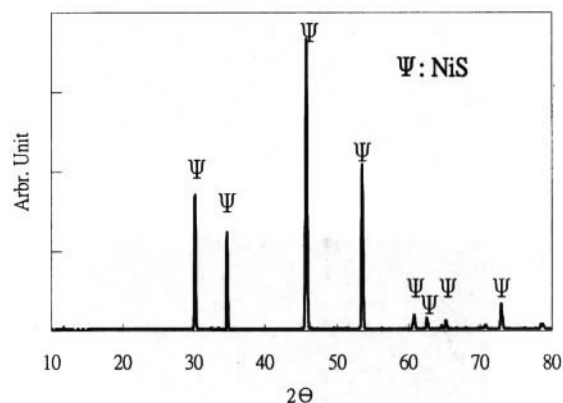


圖 7 為 In-690 超合金在 600°C， $Ps_2=10^4$  Pa 下，腐蝕十分鐘的 XRD 繞射圖。  
Fig. 7 XRD analysis of the scale formed on In-690 at 600°C,  $Ps_2=10^4$  Pa for 10 min.

在 600°C， $Ps_2=10^{-1}$  atm. 下進行了約 10 分鐘的短時間硫化實驗。經 X-光繞射於圖 7，顯示硫化初始過渡期(initial transient stage)的腐蝕型態為選擇性腐蝕，其腐蝕物為硫化鎳(NiS)，其表面型態如圖 8 所示。

### 四、實驗討論

由以上結果得知，純鎳與四式商用 Inconel 鎳基超合金在 600°C， $10^4$  Pa 硫分壓的硫化行為可歸納如下；(1)純鎳僅生成單一的硫化鎳(NiS)相，(2)所有合金皆生成兩層硫化層，包括外層以硫化

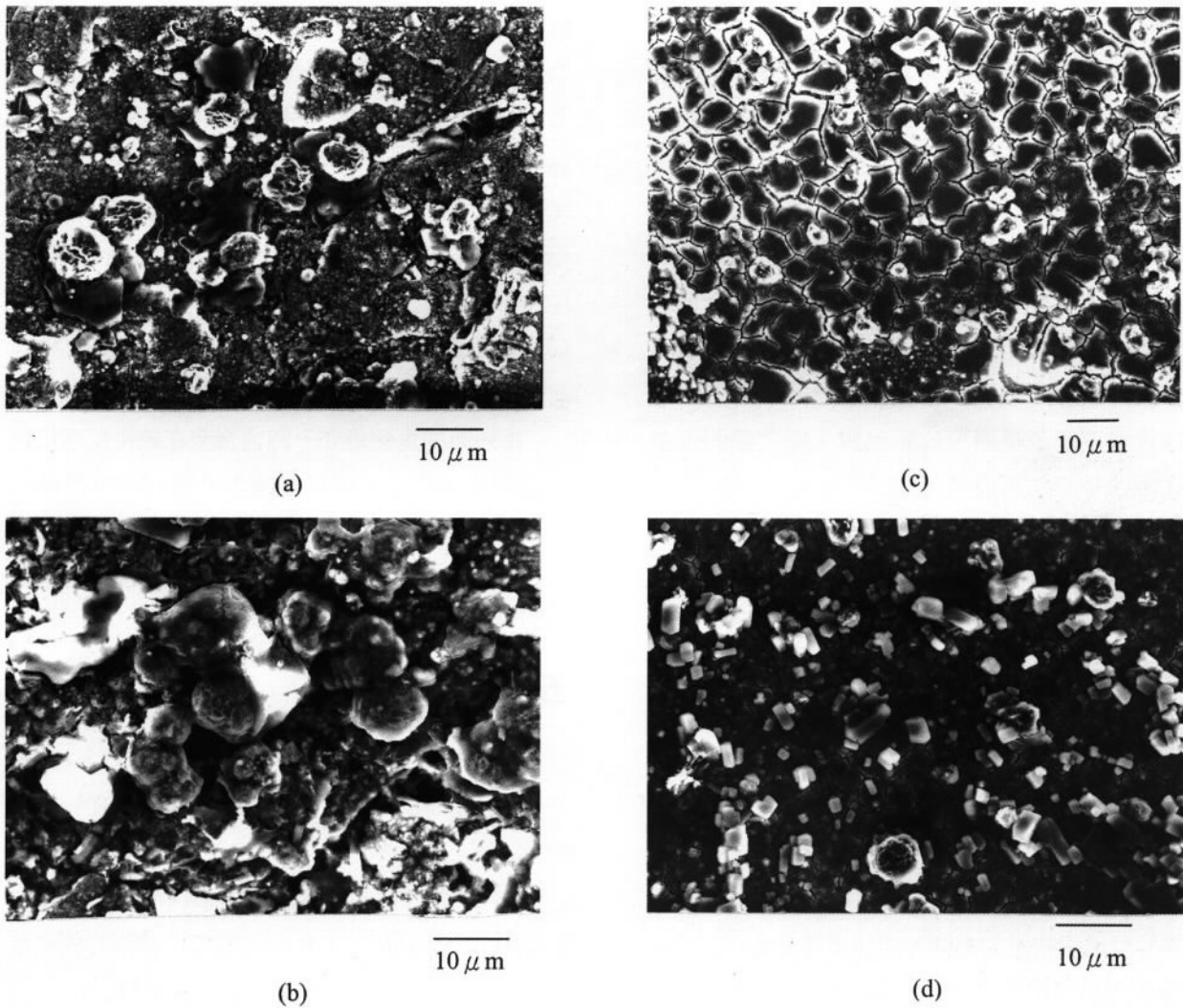


圖 8 為鎳基超合金(a)In-600, (b)In-690, (c)In-718, (d)In-738 在 600°C,  $P_{S_2}=10^4$  Pa 下, 腐蝕十分鐘的表面型態。  
Fig. 8 The scales formed on Inconel superalloys at 600°C,  $P_{S_2}=10^4$  Pa for 10 min, (a)In-600, (b)In-690, (c)In-718, (d)In-738.

鎳(NiS)為主, 而 In-738 超合金更有少量硫化鈷( $CoS_2$ )之形成; 而內層因合金元素的差異, 而有不同的混合腐蝕物生成, (3)所有合金之硫化動力學皆遵守拋物線型定律, 且其抗硫化性質以 In-738 超合金為最優, (4)短時間腐蝕發現所有合金皆優先生成 NiS。因此, 以下將針對上述特點加以說明之。

純鎳因基材提供大量的鎳與硫反應, 而生成單一相的硫化鎳(NiS), 其低共晶溫度  $Ni_3S_2/Ni$  (635°C), 使得純鎳在 600°C 的反應速率極快; 而

根據文獻<sup>7)</sup>指出, 硫化鎳有 NiS 及  $Ni_3S_2$  兩種, 前者多在低溫下( $\leq 600^\circ C$ )生成, 而後者多在高溫( $\geq 635^\circ C$ )下生成, 但兩者之主要缺陷多為鎳離子空孔(價數不定), 因此吾人可以得知, 當鎳在 600°C 時, 其硫化反應速率極快, 不僅是溫度靠近共晶點, 且又為高缺陷之金屬離子空孔產生, 故鎳離子外擴散速率極高, 以致反應速率極快。

在純硫化條件下, 鎳基超合金所形成的硫化層較為複雜且為多層結構, 大致上可以分為內、外兩層硫化層, 如圖 4 所示。其外層主要為硫化鎳

(NiS)，且 In-738 另有少量的硫化鈷( $\text{CoS}_2$ )生成，而內層為混合的硫化物如 In-600 及 In-690 生成有硫化鎳(NiS)及硫化鉻( $\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_3\text{S}_4$ )其中，硫化鉻在 In-690 中生成量遠及多於 In-600，而 In-718 生成有 NiS 及微量的硫化鐵( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ )與硫化鉻( $\text{Cr}_5\text{S}_6$ )，而 In-738 主要包括硫化鎳(NiS)及微量的硫化鈷鎳( $\text{CoNi}_2\text{S}_4$ )。由 X-光繞射分析得知，鎳基超合金的硫化物皆有硫化鉻的生成，但無法有效地阻擋陽離子向外擴散，以致於基材中的鎳離子持續的向外擴散與硫離子反應形成硫化鎳，導致整個合金之腐蝕速率無法再降低。

Jellinek<sup>(9-10)</sup>曾經報導過硫化鉻的結構，可以包括： $\text{CrS}$ 、 $\text{Cr}_7\text{S}_8$ 、 $\text{Cr}_5\text{S}_6$ 、 $\text{Cr}_3\text{S}_4$ 、 $\text{Cr}_{2+x}\text{S}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{S}_3$  及  $\text{Cr}_5\text{S}_8$  等相。當鉻硫化腐蝕時，硫化鉻的生成順序應為：基材 /  $\text{Cr}_7\text{S}_8/\text{Cr}_5\text{S}_6/\text{Cr}_3\text{S}_4/\text{Cr}_{2+x}\text{S}_3/\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_5\text{S}_8/\text{S}$ 。但是，本研究中只發現  $\text{Cr}_3\text{S}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{S}_3$  及  $\text{Cr}_5\text{S}_6$  三相，這可能是由於其他相的生成量低於 X-光的偵測極限(<5%)或是生成速率太慢因多相效應(multiphase effect)<sup>(11)</sup>而被消耗殆盡。

合金的硫化速率，因添加合金元素的量及種類差異而有速率快慢的不同，四種鎳基合金以 In-738 超合金有最佳的抗蝕性，而 In-600 超合金最差，其原因為 In-600 超合金含鎳量比其他三種鎳基合金來得多，使得大量的鎳向外擴散與硫反應，造成抗硫化性質變差。而純鎳的腐蝕速率比 In-600 超合金更快了 2.25 各數量級，生成的高缺陷結構硫化鎳(NiS)是腐蝕速率極快的主要原因。比較 In-690、718 與 738 超合金，發現其腐蝕速率相當接近，由表 2 觀察得知，三種合金其鎳含量差不多，而 In-690 超合金的鉻含量較多，我們知道鉻與硫的反應速率較鎳慢，所以添加鉻雖無法完全抑制硫化鎳的生成(如前所述)，但硫化鉻的大量生成，一方面可降低硫離子在合金界面上的活性，另一方面硫化鉻可局部阻礙鎳離子的外擴散現象，因而使硫化鎳生成的量降低，相對地增加合金的

抗硫化能力。對 In-718 與 In-738 超合金而言，除含有多量的 Cr 之外，更含有少量的 Mo、Nb、Ta 及 W 等耐熔金屬元素，根據文獻中[12]指出，耐熔金屬如 Mo、Nb、Ta 及 W 等元素本身的硫化速率極慢，雖然 In-718 及 In-738 合金在硫化後，因耐熔金屬含量不多，其硫化物並不能在 XRD 分析中得知，但此類耐熔金屬含量愈多時，合金的抗硫化能力顯然相對地增加，由此可知，In-738 含有最多量的耐熔金屬，故其有最佳的抗硫化能力。

由短時間實驗得知，四式合金在硫化反應初期即已生成硫化鎳，所以當硫化反應持續進行時，鎳離子外擴散亦持續進行，造成四式合金均無法完全抑制硫化鎳的生成，故添加不同合金元素僅能局部降低合金之硫化速率。

## 五、結 論

1. 純鎳與四種鎳基超合金在硫分壓  $P_{\text{S}_2}=10^4$  Pa 下，溫度範圍為  $600^\circ\text{C}$  之腐蝕行為皆遵守拋物線型定律。

2. 純鎳與四種合金的腐蝕速率快慢依序為  $R_{\text{Ni}} > R_{600} > R_{690} > R_{718} > R_{738}$ ，其中，相較於純鎳的硫化速率，In-738 合金可降低達 4.16 個數量級。

3. 鎳基超合金在  $600^\circ\text{C}$ ， $P_{\text{S}_2}=10^{-1}\text{atm}$  下，生成兩層的硫化物，其中，所有鎳基合金之外層主要為硫化鎳(NiS)及(除了 Inconel 738 合金含有少量的硫化鈷  $\text{CoS}_2$  外)；而內層為混合的硫化物，In-738 主要包括硫化鎳(NiS)及微量的硫化鈷鎳( $\text{CoNi}_2\text{S}_4$ )；In-718 除了 NiS 外並有微量的硫化鐵( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ )與硫化鉻( $\text{Cr}_5\text{S}_6$ )；In-690 及 In-600 除了 NiS 外並有硫化鉻( $\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_3\text{S}_4$ )。

## 六、致 謝

本研究國家科學委員會與台電產業學經費補助(88-TPC-E-019-003)，使得實驗能得以順利完成，特此致謝。



## 七、參考文獻

1. S. Mrowec and K. Przybylski, *High Temp. Mat. Processes*, 6 (1984) 1.
2. S. Mrowec and K. Przybylski, *Oxid. Met.*, 23 (1985) 107.
3. 呂政家，海洋大學材料工程研究所碩士論文，1996。
4. G. Wang, 1990 Ph. D. dissertation (UCLA).
5. W. Kai, D. L. Douglass, and F. Gesmundo, *Oxid. Met.* 37, Nos.5/6 (1992) p. 389.
6. S. Mrowec and K. Przybylski, *High Temp. Mat. Processes*, 6 (1984) p. 1-79.
7. H. Habazaki, J. Dabek, K. Hashimoto, S. Mrowec, and M. Danielewski, *Corrosion Science*, Vol. 34 No. 2 (1993) 183-200.
8. G. Y. Lai, High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys (High Temperature Alloys Haynes International, Inc. Kokomo, Indiana, 1990), p. 1.
9. F. Jellinek, *Acta Cryst.* 10 (1957) p. 620.
10. F. Jellinek, in *Proceedings of 5th Materials Research Symposium, National Bureau of Standards Special Publication 364* (July 1972) p.625.
11. B. Glesson, D. L. Douglass, and F. Gesmundo, *Oxid. Met.*, Vol. 31 (1989) 209.
12. F. Gesmundo and F. J. Viani, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 470.
13. P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*, (Elsevier Applied Science, New York, 1988).
14. K. N. Strafford and P. K. Datta, *Mat. Sci. & Tech.*, 5, (1989) 165.
15. G. C. Wood and F. H. Stott, *Mat. Sci. & Tech.*, 3 (1987) 519.
16. Z. Grzesik, H. Mitsui, K. Asami, K. Hasimoto, and S. Mrowec, *Corrosion Science*, Vol. 37 No. 7 (1995) 1045-1058.
17. 吳有嘉，海洋大學材料工程研究所碩士論文，1997。
18. D. B. Lee, H. Mitsui, H. Habazaki, A. Kawashima, and K. Hasimoto, *Corrosion Science*, Vol. 38, No. 11 (1996) 2031-2042.