防蝕工程 第十六卷第一期 第31~40頁 民國91年3月 Journal of Chinese Corrosion Engineering, Vol.16 No.1, PP.31~40 (2002)

表面粉浴氧化鋁處理對鐵鋁基合金在含 H,/H,S/H,O混合氣氛下之抗蝕效應研究

劉展東、謝心心、開物

The Effect of Surface Alumina-packing Treatment on the Corrosion Resistance of Fe-Al Base Alloys in H₂/H₂S/H₂O Mixed Gases

C. D. Liu, H. H. Hsieh, and W. Kai

摘要

本研究主要探討鐵鋁基二元及三元合金(含Fe-28Al+5 at.% Cr、Mo及Y)經表面粉浴 氧化鋁處理後在H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛下,溫度範圍700~900℃間的高溫腐蝕行為。研究結 果顯示,表面粉浴氧化鋁處理之各式合金在測試溫度範圍內的腐蝕動力學皆遵守抛物線型 定律,且腐蝕速率隨溫度的增加而加快。由腐蝕動力學可知,經表面粉浴氧化鋁對合金抗 蝕性有不同程度的改善,其中,Fe-28Al-5Cr 其腐蝕速率約可降低0.5~0.8 個數量級;Fe-28Al-5Mo 其腐蝕速率約可降低0.2~0.3 個數量級;Fe-28Al-5Y 其腐蝕速率約可降低0.3~0.4 個數量級,整體而言,Fe-28Al-5Y 經氧化鋁處理後的腐蝕速率最低。經X-光繞射分析得 知,粉浴處理之Fe-28Al-5Cr 在700℃~900℃腐蝕時主要生成 α -Al₂O₃,並伴隨 Cr₂S₃、Fe₁ _xS,及少量的Al₂S₃;而粉浴處理之Fe-28Al-5Mo 主要生成 α -Al₂O₃,並伴隨MoS₂及少量的 FeS;而粉浴處理之Fe-28Al-5Y 主要生成 α -Al₂O₃,並伴隨MoS₂及少量的

關鍵詞:高溫腐蝕、腐蝕動力學、表面粉浴氧化鋁。

Abstract

The high-temperature corrosion of Fe-28Al and Fe-28Al-5M ternary alloys(where M= Cr, Mo, or Y) with the surface alumina-packing treatment has been studied over the temperature range 700~900 °C in $H_2/H_2S/H_2O$ mixed gases. The results indicated that the corrosion kinetics of all packing-treatment alloys followed the parabolic rate law, the corrosion rate constants increased with increasing temperature. Typical corrosion rates of Fe-28Al-5Cr with alumina-packing treatment are about 0.5~0.8 orders of magnitude lower than those of Fe-28Al-5Cr. In addition, the

^{*} 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, Republic of China.

corrosion rate constants of Fe-28Al-5Mo and Fe-28Al-5Y with alumina-packing treatment can be reduced by 0.2~0.3 and 0.3~0.4 orders of magnitude, respectively, as compared to those without packing treatment. The adherence between the scales and the substrate, resulting in a significant reduction in the corrosion rates for Fe-28Al-5Y. XRD results showed that the scales formed on the Fe-28Al-5Cr with packing-treatment consisted of mostly Al₂O₃, and minor amounts of Cr_2S_3 , $Fe_{1.x}S$, and Al_2S_3 . The scales formed on the Fe-28Al-5Mo with packing-treatment consisted of mostly Al₂O₃, some MoS₂, and minor amount of FeS. The scales formed on the Fe-28Al-5Y with packing-treatment consisted of mostly Al₂O₃ and Y₃Al₅O₁, and minor FeS.

Keywords: high temperature corrosion, corrosion kinetics, packing-treatment.

一、前言

一般而言,任何材料在使用一段時間之後皆會 出現劣化的問題,例如;材料受環境影響或與環境 介質反應以致腐蝕而產生劣化的問題之一即便是。 基本上,大部分的金屬材料在空氣中很難保有其原 來的穩定狀態,它們都會和環境反應藉由生成氧化 物來阻絕金屬與大氣環境的接觸,以減緩其氧化速 率。綜合過去文獻叫對於合金在高溫氧化領域上的 研究成果得知,基材(如鐵、鎳、鈷基合金)中藉 由添加足量的鋁、鉻或砂元素,使合金表面生成緻 密性高且劣化速率慢的Al,O,、Cr,O,或SiO,氧化 層,可有效地阻擋氧及基材離子的相互擴散,並降 低氧化物的生成速率,進而提高合金材料的抗高溫 氧化性能。但事實上,在大部分的工業環境中,其 腐蝕源並非僅單純的氧化,相反地,往往在特殊的 製程與應用環境裡,具有兩種以上的腐蝕源。在過 去抗硫化腐蝕的研究上發現,耐熔金屬如:鉬 (Mo)、鈮(Nb)、鋁(Ta)、釔(Y)及鎢(W) 等,有極慢的腐蝕速率時,但是大都集中在純硫化 方面的研究,用此類耐熔融金屬添加在Fe-Al基合金 中的抗混合氣氛腐蝕之研究,在本實驗室中已有部 份成果發表回。然而,表面改質亦是現階段提供合 金增加抗蝕能力的另一種手段,惟針對Fe-Al 合金 而言,其表面改質之提升抗蝕性能,並無專文報 導。因此,本研究主要以三式Fe-28A1-5M(其中 M=Cr, Mo 或Y) 三元合金經粉浴氧化鋁處理後在模擬實際高硫分壓、低氧分壓的工作環境中,有系統的探討鐵鋁介金屬合金經粉浴氧化鋁處理之高溫腐蝕行為,以了解粉浴處理對合金腐蝕動力學行為及反應機構的影響。

二、實驗方法

所有三元合金是以真空電弧熔煉爐在含高純度 氫氣(99.99%)的氣氛下熔煉成均質合金;並將合 金塊剖半後,施以溫度1000℃,24小時之真空退 火;退火後的合金塊,再以慢速率切割機切成約 1mm厚,面積約在5cm²左右的薄片,重量保持在 0.6~1.0g之間。切好之試片在其一端以放電加工機 打孔,以方便實驗時試片之掛取。所有試片皆先以 砂紙研磨至1500號後,再置於含丙酮、酒精及蒸餾 水之混合液中,以超音波振盪機反覆清洗三次,並 吹乾備用。將試片分批埋於充滿氧化鋁粉末(120 mesh)的氧化鋁坩堝(日本製,100ml)內;再將 此氧化鋁坩堝埋於較大的氧化鋁坩堝(台製,280ml) 內;之後再用蓋子蓋上放入高溫爐加熱,以15℃/ /min升溫速率,並設定高溫為1000℃,在持溫12小 時後爐冷到室溫。

整個腐蝕實驗之測試,係在真空狀況下的石英 管內進行,實驗的溫度控制在700~900℃之間。整 個腐蝕動力學是利用連續監測試片因腐蝕以致重量 增加量測法來獲得,其中實驗設備在文獻¹⁶中皆已 詳述,而混合氣 $H_2S/H_2/H_2O$ 來源係由一含有 $H_2S(20$ vol.%)/ $H_2(80$ vol.%)混合氣之鋼瓶和一含 $H_2(10$ vol.%)/Ar(90 vol.%)混和氣之鋼瓶,分別經由流量計 控制其一定流率(比率為1:9)並經由預混合裝置 調成最後的成份(最後成份為81%Ar,17% H_2 ,2% H_2S)。兩氣氛在經過預混合成Ar/ H_2/H_2S 之後再通過 0°C的冰/水溶液(此時相對水蒸氣為0.6025 vol.%),以形成Ar/ $H_2/H_2S/H_2O$ 所需之混合氣氛。腐 蝕後的試片以X-光繞射儀(XRD)來分析腐蝕物的 組成成份;並利用光學顯微鏡(OM)、掃描式電子 顯微鏡(SEM)、電子微探儀(EPMA)以進行分 析。

三、結果

(1)腐蝕動力學

圖-1 是四式不同Fe-28Al 基合金之重量變化量 與時間的關係,由圖可知四式合金經粉浴氧化鋁處 理腐蝕後的動力學皆遵守抛物線型定律,此說明固 態反應是控制腐蝕反應的機制。而其腐蝕速率常數 由圖中的數據經由最小平方差之曲線回歸所得,如 表1所示,由表1可知,經粉浴氧化鋁處理後之試片 抗蝕性有不同程度改善。而腐蝕的反應常數(log Kp)與溫度倒數(1/T)的關係圖示於圖-2,由圖可 知,腐蝕速率常數的影響因添加元素的不同,其動 力學之差異並不相同,例如:Fe-28Al 合金試片經粉 浴氧化鋁處理後其在700℃時,腐蝕速率約慢0.98 個數量級,在800℃慢了2.83個數量級,而在900℃ 則慢2.52 個數量級; Fe-28Al-5Cr 合金,以700℃而 言,其腐蝕速率慢了0.80 個數量級,而800℃,其 腐蝕速率慢了0.71 個數量級,然而900℃其腐蝕速 率慢了約0.48 個數量級; Fe-28Al-5Mo 合金, 在900 ℃來看,其腐蝕速率比慢了0.28個數量級,而在 800℃時,其腐蝕速率降低0.28 個數量級,在較低溫 度(700℃)其腐蝕速率的降低也有0.16個數量級的

改善;Fe-28Al-5Y 合金而言,其中於900℃時降低 0.33個數量級,800℃時腐蝕速率降低0.37個數量 級,700℃時降低0.37個數量級。由此可知,各合金 經粉浴氧化鋁處理後使其預先生成氧化鋁能阻隔腐 蝕氣氛之侵入,進而降低其腐蝕速率。

(2) 顯微組織之觀察與分析

Fe-28Al-5Cr合金

在900℃之腐蝕型態經由 XRD 逐層分析顯示表 面主要生成腐蝕生成 α -Al₂O₃與Fe_{1-x}S,並伴隨著少 量Cr₂S₃、Al₂S₃,越往基材其 α -Al₂O₃與Fe_{1-x}S 有增多 的趨勢如圖-3(a)所示,圖-3(b)為900℃之SEM 腐蝕 生成物,我們可由看出其腐蝕生成物為針狀的 Al₂O₃、片狀的Fe_{1-x}S,以及絨毛球狀的腐蝕物。而 在800℃時,其試片表面之腐蝕生成物形態(如圖-3(c)所示)與XRD 分析結果,僅有少量的Fe_{1-x}S生 成,大部份皆為 α -Al₂O₃;但在700℃時之腐蝕生成 物主要則是 α -Al₂O₃。

Fe-28Al-5Mo合金

經表面粉浴處理後於混合氣氛900℃腐蝕121小 時後之逐層研磨X-光繞射圖顯示,表面主要生成 α -Al₂O₃;並伴隨著少量Fe_{LX}S與MoS₂,越往內層其 硫化物幾乎不存在(如圖-4(a)所示)。圖-4(b)所示 為在900℃時之表面型態,其為小塊夾雜針狀的腐 蝕物;至於在800℃時之試片經由X-繞射儀分析, 可得知表面主要生成 α -Al₂O₃為主,與少量的Fe_{LX}S 及MoS₂。在700℃時經由X-繞射儀分析,則以 Al₂O₃分佈為主。圖-4(c)為800℃時,其試片表面之 腐蝕生成物形態,主要是層狀結構的腐蝕物,其上 覆蓋著小塊針狀的腐蝕物。

Fe-28Al-5Y合金

圖-5(a) 是Fe-28Al-5Y 經表面粉浴處理後於混合 氣氛溫度900℃腐蝕578 小時後之逐層研磨X-光繞 射圖,由XRD分析的結果顯示,表面主要生成α-Al,O,;並伴隨著Y,Al,O,,與極少量FeS,越往內層 其硫化物幾乎不存在而其氧化物(Y₃Al₃O₁₂)有增加的趨勢。圖-5(b)所示為在900℃時之表面型態,其 為連續性針狀夾雜小塊的腐蝕物;圖-5(c)~(h)為Fe-28Al-5Y 經表面粉浴處理後於混合氣氛腐蝕在溫度 900℃腐蝕 578 小時後之試片橫截面 BEI 照片與 EPMA 之X 光元素分佈,由圖中可以發現,試片最 外層之生成物以Al₂O₃為主,僅少量的氧化物分佈於 腐蝕層內側,從S-map 看出,幾乎無硫化物生成。 在 800℃時生成情形與900℃時相似,圖-6 為800℃ 表面型態,由圖中可發現許多顆粒六角形狀的氧化 物。在 700℃時主要生成 α -Al₂O₃,並伴隨著少量 Y,Al₅O₁。

四、討論

Fe-28Al-5Cr合金

在對於改善M-Cr-Al 合金(M可為Fe、Co、Ni 或Cu)的高溫抗氧化性上,Cr的添加扮演著內部吸 氧效應四的角色。在此情況下, Cr 先氧化生成 Cr,O,,、之後在降低氧化層內氧活性,進而在較低溶 質濃度下促使Al_O,層生成,來達到保護的作用。然 而,本實驗所使用之腐蝕氣氛是為一高硫分壓,低 氧分壓之腐蝕源,因此,在此腐蝕環境下所生成的 是Cr,S,而非Cr,O,。因為Cr,S,的生成使得現存的Cr 無法作為內部吸氧劑,但藉 Cr 元素的添加確實能消 耗些許的S而降低FeS快速成長的可能性,如此現象 於粉浴氧化鋁處理Fe-28Al-5Cr 合金中,對於其抗蝕 性有明顯的改善。粉浴氧化鋁處理後的試片有少量 的Al,S,出現,而Al,S,之出現就熱力學上來說原是 不能形成的,而其發生可能是動力學使然,即當 Al,O,、Cr,O,生成時,使氧活性用消耗而降低,相對 的硫分壓提高,致使反應氣氛跨過Al,O,-Al,S,之邊 界,使Al,S,生成。

Fe-28Al-5Mo合金

Fe-28Al-5Mo 於溫度700~900℃之腐蝕生成物主

要為 α -Al₂O₃ 與少量的MoS₂、Fe_{1-x}S,其結果與穩定 相圖之推測完全吻合。由於Fe離子外擴散速率加 快,故其與腐蝕氣氛中的S離子相結合成FeS,導致 腐蝕速率的加快。而MoS₂由文獻中可得知^[8],其結 晶結構為六面堆積結構 (HCP),且Mo與S之間為強 勁的共價鍵,易生成鍵結強的層狀組織,但層與層 間為微弱的凡得瓦鍵(Van der Waals bonding),其所 生成的層無法抑制鐵離子向外擴散,故鐵離子雖可 經由此一捷徑向外擴散,但受到外層的氧化鋁層抑 止,使其無法再向外移動,故僅生成少量的Fe_{1-x}S。 粉浴氧化鋁處理後的試片並無FeMo₂S₄^[8]出現,而 FeMo₂S₄的形成為兩個MoS₂層之間藉由鐵離子鍵結 成三明治鬆散結構,即表示鐵離子能穿過FeMo₂S₄相的 生成,間接促進合金抗蝕性的提升。

Fe-28Al-5Y合金

經粉浴氧化鋁處理之合金生成Al₂O₃與Y₃Al₅O₁₂ ,卻沒有Y₂O₂S生成,由此可推測其腐蝕行為並非 熱力學平衡結果,亦是動力學反應使然,根據 Gleeson^[9]等人所提出的多相生成效應(multiphase effect)得知,腐蝕反應時可生成多個不同組成的腐 蝕生成相,亦有可能只生成某一相,後者的情形即 發生在當該生成相得生成速率極快,而它的生成同 時亦快速的消耗其它的腐蝕物所致,因此,我們可 推測其Al₂O₃的生成速率最快。另外,由Al₂O₃-Y₂O₃相圖得知,Al₂O₃與Y₂O₃在高溫時,應有可能 互相反應而形成中間相,而本實驗所生成 3Y₂O₃、 5Al₂O₃(YAG),即由Y₂O₃與Al₂O₃經由(1)下式反應而 得:

 $3 \operatorname{Y}_2\operatorname{O}_3 + 5 \operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3 \rightarrow 2 \operatorname{Y}_3\operatorname{Al}_5\operatorname{O}_{12} \dots \dots \dots (1)$

事實上,由於生成 Al₂O₃ 及少量 Y₃Al₅O₁₂ 相,促 使粉浴處理後的合金表面氧化層變得更緻密,有效 地阻絕 Fe 離子外擴散及S 離子內擴散,因此使硫化 物皆無法生成,故在所有合金系統中有最低的腐蝕 速率值。

五、結論

- 鐵鋁基合金經粉浴氧化鋁處理後,其腐蝕行為遵 守抛物線型定律,且所有合金之反應速率隨溫度 增加而增加。
- 2. 由腐蝕動力學數據顯示合金經由粉浴氧化鋁處理 對於合金抗蝕性有明顯的改善,其中,Fe-28Al 合金經粉浴氧化鋁處理後之腐蝕速率比未經粉浴 氧化鋁處理Fe-28Al 合金慢了1.0~2.8 個數量級; 而Fe-28Al-5Cr、Fe-28Al-5Mo及Fe-28Al-5Y 合金 經粉浴氧化鋁處理後,則分別較原合金之腐蝕速 率慢了0.80~0.48、0.20~0.30、及0.30~0.40 個數 量級。
- 3. 由於Y的添加於腐蝕氣氛中反應所生成之 3Y₂O₃·5Al₂O₃(YAG)及Al₂O₃可以有效阻絕Fe離 子與S離子在腐蝕層間相互擴散結合,故Fe-28Al-5Y合金經粉浴處理後的抗蝕性能最佳。

六、致謝

本研究國家科學委員會經費補助(NSC 89-2218-E-019-014),大同大學邱六合老師及李秉儒同 學在試片處理方面的幫助,使得本實驗得以順利完 成,特此致謝。

七、參考文獻

- J. F. Nachman and W. J. Buehier, Application, Properties, and Fabrication of Thermenol Type Alloys, NAVORD Report 4237, May 1956.
- C. Skeys and J. Bampfylde, Journal of Iron and Steel Institute, Vol. 130 (1930) 389.
- G. C. Wood and F. H. Stott, Mat. Sci. and Tech. 3(1987) 519.
- H. A. Lipsitt, D. Shechtman, and R. Schafrik, Metall. Trans. A, Vol. 6A (1975) 1991.

- R. V. Carter and D. L. Douglass, Oxid. Met. 31(1989)341.
- 姜東林,國立台灣海洋大學材料工程研究所碩 士論文,1999.
- T. A. Ramanarayanan, M. Raghavan, and P. Petkovic- Luton, J. Electrochem. Soc. ,131 (1984) 923.
- K. N. Strafford and P. K. Datta, Mater. Sci. & Tech. 5 (1989) 765.
- B. Gleeson, D. L. Douglass, and F. Gesmundo Oxid. Met. Vol. 33(1990) 425.
- P. Kofstad, High Temperature Oxidation of Metals, (Wiley, New York, 1966).
- I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, 3rd Ed., Weinheim, New York (1995).
- 表 1. Fe-Al基合金及表面粉浴鋁化試片之腐蝕反應 常數(g²cm⁻⁴sec⁻¹)及其顯示性活化能值 (kcal/mole)。
- Table 1. Corrosion Rate Constants and ApparentActivation Energies of Fe-Al Base Alloys.

合金\溫度	700 °C	800 °C	900°C	Q
Fe-28A1 ^[6]	2.46×10 ⁻¹¹	5.70×10-9	1.74×10 ⁻⁸	(I)15.8 (II)38.1
Fe-28Al-5Cr ^[6]	5.62×10 ⁻¹²	2.62×10 ⁻¹¹	2.72×10 ⁻¹⁰	23.9
Fe-28Al-5Mo ^[6]	4.54×10 ⁻¹²	2.76×10 ⁻¹¹	2.82×10 ⁻¹⁰	25.5
Fe-28A1-5Y ^[6]	3.08×10 ⁻¹²	6.25×10 ⁻¹²	2.08×10-11	11.7
Fe-28Al (粉浴鋁化處理)	2.56×10 ⁻¹²	8.47×10 ⁻¹²	5.24×10-11	33.8
Fe-28Al-5Cr (粉浴鋁化處理)	8.91×10 ⁻¹³	5.06×10 ⁻¹²	9.06×10 ⁻¹¹	51.7
Fe-28Al-5Mo (粉浴鋁化處理)	3.13×10 ⁻¹²	1.46×10 ⁻¹¹	1.49×10 ⁻¹⁰	43.3
Fe-28Al-5Y (粉浴鋁化處理)	1.32×10 ⁻¹²	2.66×10 ⁻¹²	9.73×10 ⁻¹²	22.3



圖 1 Fe-28Al-5Cr-xY 合金腐蝕動力學曲線(a) Fe-28Al, (b) Fe-28Al-5Cr, (c) Fe-28Al-5Mo, (d) Fe-28Al-5Y。

Fig. 1 Corrosion kinetics of (a)Fe-28Al, (b)Fe-28Al-5Cr, (c)Fe-28Al-5Mo, (d)Fe-28Al-5Y °





(b)



(c)

- 圖 3 Fe-28A1-5Cr 合金經粉浴氧化鋁處理後於 H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛下,經不同溫度腐蝕後 (a) 於溫度900℃腐蝕33.7小時之X-光繞射儀 逐層分析,(b) 於溫度900℃腐蝕33.7小時之 表面形貌,(c) 於溫度800℃腐蝕76.2 小時之 表面形貌。
- Fig. 3 (a)XRD spectra, (b)the micrograph of the Fe-28A1-5Cr at 900°C for 33.7hr corrosion in $H_2/H_2S/H_2O$ mixed gases, and (c)the micrograph of the Fe-28A1-5Cr at 800°C for 76.2hr.

- 圖 2 腐蝕速率常數 (logKp) 對溫度倒數 (1/T) 的關係圖 (Arrehenius plot)。
- Fig. 2 Temperature dependence of corrosion rates of Fe-Al base alloys.



(c)



(a)



(b)



(c)

- 圖 4 Fe-28A1-5Mo 合金經粉浴氧化鋁處理後於 H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛下,經不同溫度腐蝕後 (a)於溫度900℃腐蝕121 小時之X-光繞射儀 逐層分析,(b)於溫度900℃腐蝕121 小時之 表面形貌,(c)於溫度800℃腐蝕252.2 小時 之表面形貌。
- Fig. 4 (a)XRD spectra, (b)the micrograph of the Fe-28A1- 5Mo at 900 °C for 121hr corrosion in $H_2/H_2S/H_2O$ mixed gases, and (c)the micrograph of the Fe-28A1-5Cr at 800 °C for 252.2hr.





(c)

基材



(b)



(d)

- 圖 5 Fe-28Al-5Y 合金經粉浴氧化鋁處理後於溫度
 900℃,腐蝕578小時後之(a) X-光繞射逐層
 研磨分析圖,(b)表面顯微組織圖,(c) BEI
 橫截面圖,以及相關元素之X光元素分析,
 (d) Fe, (e) Al, (f) Y, (g) O, (h) S。
- Fig. 5 (a) XRD spectra of the Fe-28Al-5Y at 900°C for 578hr corrosion in H₂/H₂S/H₂O mixed gases and the corresponding micrographs of, (b) surface micrograph, (c) cross-section micrograph of the scales and x-ray maps of (d) Fe, (e) Al, (f)Y, (g) O, (h) S of (c).



(e)



(f)



(g)



(h)



- 圖 6 Fe-28A1-5Y 合金經粉浴氧化鋁處理後於溫度 800℃,腐蝕644.8 小時後之表面顯微組織圖。
- Fig. 6 Surface morphologies of the scales formed on the Fe-28Al-5Y corroded for 644.8hr at 800 $^{\circ}$ C in H₂/H₂S/H₂O mixed gases.