

## 披覆含鉻質硬層之 Fe-Mn-Al 合金鋼耐蝕性研究

李志偉、黃琮凱、尹文、魏毅竭、林雨調、蔡旗峰

### The Corrosion Resistance of the Chromium Containing Hard Coating on Fe-Mn-Al Alloy Steel

J. W. Lee, C. K. Hwang, W. Yin, Y. J. Wei, Y. T. Lin, and C. F. Tsai

#### 摘要

本研究採用固體滲鉻法在Fe-30.6Mn-6.8Al-0.9C的合金鋼試片表面披覆生成碳化鉻等含鉻質之硬質層，以25°C，3.5wt%氯化鈉水溶液的電化學測試來鑑定鉻質硬層的常溫抗蝕性，以877°C的10% NaCl 與90% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合熔融鹽之高溫熱腐蝕試驗來判斷含鉻硬質層的高溫抗氧化性質。

由試驗結果發現，固體滲鉻處理的試片表面生成 (Fe,Cr)<sub>2</sub>N<sub>1-x</sub> 與 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 相，較內層則主要是Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 相。整體而言，固體滲鉻處理使得鐵錳鋁合金鋼基材的抗蝕性顯著提高，在25°C，3.5wt%氯化鈉水溶液有極優良的抗蝕性，對於高溫熔融鹽熱腐蝕之抵抗力亦優於傳統430不銹鋼，不過滲鉻表面的緻密性與氧化物缺陷是影響鐵錳鋁合金鋼抗蝕性的重要因素。

關鍵詞：固體滲鉻，碳化鉻，熱腐蝕，鐵錳鋁合金鋼

#### Abstract

Fe-30.6Mn-6.8Al-0.9C alloy steel is employed in this study to coat the chromium carbide and related hard coatings on the surface by using pack chromization process. Electrochemical test in 25°C, 3.5wt% aqueous solution is used to evaluate the corrosion resistance of chromized specimen in room temperature. The immersion test in 10 wt% NaCl + 90 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixed molten salt at 877°C for 48 hours is conducted to investigate the hot corrosion resistance of chromized specimen. The (Fe,Cr)<sub>2</sub>N<sub>1-x</sub> and Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> phases are found on the chromized surface, while the internal part of chromized layer is Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> phase. In general, the corrosion resistance of the chromized specimen is apparently improved. The resistance to high temperature mixed molten salt of the chromized

\* 東南技術學院機械工程系

Department of Mechanical Engineering, Tung Nan Institute of Technology

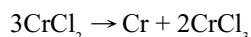
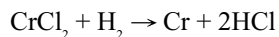
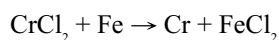
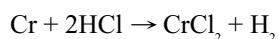
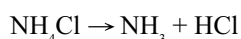
specimen is also better than that of 430 stainless steel. However, the corrosion resistance of the chromized Fe-Mn-Al alloy steel will be affected by denseness and oxide defects in the chromized layer.

Keywords: chromization, chromium carbide, hot corrosion, Fe-Mn-Al alloy steel

## 一、前言

鐵錳鋁合金鋼具有質輕韌性高的特點，該合金鋼系統在高溫氧化與常溫腐蝕環境的表現不俗，吸引許多學者專家的注意與研究<sup>[1,2]</sup>，由於合金成分不含鎳、鉻，材料成本比傳統不銹鋼低，因此曾被稱為窮人不銹鋼<sup>[3]</sup>。然而在較嚴苛的環境中，鐵錳鋁合金鋼的性能就比傳統不銹鋼差<sup>[4]</sup>。所以如何提高鐵錳鋁合金鋼的抗蝕性，又能保有其密度較低、韌性高的特質，是值得努力研究的方向。

固體滲鉻處理 (Chromization) 屬於擴散披覆法，傳統的滲鉻法大多採用粉末充填法，滲鉻劑採用鉻或鉻鐵粉末與促進劑  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的混合劑，另外亦添加氧化鋁粉以防止滲鉻劑燒結。鋼料與滲鉻劑一起放入滲鉻匣，加熱至  $950\text{-}1050^\circ\text{C}$  保持數小時，滲鉻的表面反應如下：



由於上示反應使 Cr 會析出於鋼料表面並擴散至內部<sup>[5]</sup>。滲鉻法可以分成軟鉻法 (Soft Chromizing) 與硬鉻法 (Hard Chromizing) 兩種<sup>[6]</sup>，二者的差別是擴散進去的鉻金屬是否與碳原子化合。軟鉻法是在極低碳的鋼料表面擴散生成高含鉻金屬層，目的為抗高溫氧化。硬鉻法則是在中碳鋼表面生成碳化鉻層，因而達到 HV1600 以上的高硬度，所以耐磨耗性也會增加，同時又具有優良的抗高溫氧化性，鋼料表面耐蝕性與耐熱性都會提昇。Liu 等人<sup>[7]</sup>在

410 不銹鋼表面滲鉻處理生成  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  硬層，在  $877^\circ\text{C}$  之 95%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  混合 5%  $\text{NaCl}$  熔融鹽浴中仍具有極佳的耐熱腐蝕性。Chen 等人<sup>[8]</sup>以流體床滲鉻法將  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  硬層披覆至模具鋼表面，達到 HV1600-1800 的高硬度，在  $700^\circ\text{C}$  時仍具有抗氧化性。

滲鉻法設備成本與營運成本低廉，由於是將待硬化鋼料與硬化粉末混合充填，因此形狀複雜的工件也可以輕易的生成硬化碳化鉻層，這是優於物理氣相蒸鍍法 (PVD) 的特色，而滲鉻處理會形成擴散層，故而生成的硬層不易剝離，此為其優點。

本研究針對沃斯田鐵相之鐵錳鋁合金鋼，採用固體滲鉻法在材料表層披覆兼具硬度與抗蝕性之含鉻質硬層，探討該硬質層於常溫腐蝕與高溫熱腐蝕環境中的抗蝕性能。

## 二、實驗步驟

### 1. 試片備製

本試驗所採用的鐵錳鋁合金鋼素材以 30Kg 高週波熔解爐於空氣中冶煉，鋼錠經  $1100^\circ\text{C}$ ，4 小時均質化後熱鍛成扁鋼胚，接著於  $1100^\circ\text{C}$  進行 1 小時均質退火，再將表面銹皮刨除，冷軋至厚度 2.2mm 之薄板。最後以水冷式砂輪切割機切成  $15 \times 15 \times 2.2\text{mm}$  之適當尺寸。冷軋後的鋼片實施  $1100^\circ\text{C}$ ，20 分鐘之退火處理，退火時以氬氣保護以避免氧化或氮化。鐵錳鋁合金鋼的化學成分為 Fe-30.6 wt% Mn-6.8 wt% Al-0.9 wt% C。

上述切割妥當的鐵錳鋁合金鋼試片表面以 SiC 砂紙加水逐步研磨至 #1200，再以  $1 \mu\text{m}$  氧化鋁粉

拋光。各拋光試片浸入酒精以超音波清洗震盪後烘乾備用。

## 2. 滲鉻試驗

本試驗採用之固體滲鉻劑配方如下，氧化鋁：鉻鐵粉：氯化鉍=67.5：30：2.5（重量比）。拋光之鐵錳鋁合金鋼試片埋入滲鉻劑之中，並以304不銹鋼罐裝填，置於310不銹鋼製成之方形套筒，放入高溫箱型爐進行滲鉻處理，該滲鉻裝置如圖1所示。本試驗之滲鉻溫度為1000°C，時間為4小時，滲鉻過程於套筒中通入氬氣，以避免鉻鐵粉氧化。滲鉻處理之試片空冷後自不銹鋼罐中取出，浸入丙酮以超音波清洗震盪後烘乾。

鐵錳鋁合金鋼經滲鉻處理之試片以掃描式電子顯微鏡（SEM）觀察其表面與截面顯微結構，並以X光繞射儀分析其滲鉻生成層的結晶相。

## 3. 電化學試驗

將已滲鉻處理及未處理之方形試片置於適當之試片座，使其暴露面積為1cm<sup>2</sup>。電化學試驗所使用機型為EG&G Model 273A 恆電位儀，動電位極化試驗選用溶液為25°C之3.5% NaCl水溶液。掃描速率為1 mV/s，以飽和氯化銀電極為參考電極，白金片為輔助電極。

電化學試驗後的試片以掃描式電子顯微鏡及電子微探儀（EPMA）觀察分析腐蝕表面型態與元素分佈。

## 4. 熱腐蝕試驗

熱腐蝕試驗採用已滲鉻及未滲鉻之鐵錳鋁合金鋼，以及商用430不銹鋼（公稱成分Fe-18 wt% Cr-1.0 wt% Si-0.12 wt% C）三種材料，分別浸泡在加熱至877°C的10 wt% NaCl與90 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合熔鹽（重量100g）中進行48小時試驗。本試驗於高溫箱型爐中進行，熔融鹽與試片置於高純度氧化鋁坩堝中，各坩堝不加上蓋，以免阻絕空氣與混合熔鹽之

接觸。熱腐蝕試驗後的試片依據ASTM G1規範，以60°C之10% 硝酸水溶液浸泡20分鐘去除其表面腐蝕生成物，各試片試驗前後的重量以精密電子天秤測量，以測量其腐蝕速率。另批相同條件高溫熱腐蝕後的試片，則立刻進行X光繞射分析，以探討腐蝕生成物之成分組成。

熱腐蝕試驗的試片均以掃描式電子顯微鏡及電子微探儀觀察分析腐蝕表面與截面型態及腐蝕生成物的元素分佈。

## 三、結果與討論

### 1. 滲鉻組織

鐵錳鋁合金鋼經滲鉻處理後之試片截面微結構如圖2所示，其滲鉻生成層的平均厚度為11.7 μm，滲鉻層與基材之間有些孔洞，根據研究是由於Kirkendall Effect所造成<sup>9)</sup>。滲鉻層表面與表層以下5 μm的X光繞射圖形如圖3所示，由分析結果可知，在滲鉻表層主要是(Fe,Cr)<sub>2</sub>N<sub>1-x</sub>相，其次則是Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>相。在滲鉻層內部，距離表面5 μm的生成組織主要以Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>相為主，Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>相次之，而(Fe,Cr)<sub>2</sub>N<sub>1-x</sub>相則消失不見。

滲鉻生成層以微小硬度機（MHT-4, Anton Parr）測量，選用荷重25gf之硬度值為HK 2017 ± 67。

圖4(a)為滲鉻層之表面微結構型態，可明顯觀察到不規則之晶粒形狀，並有析出物在晶界形成。以電子微探儀分析發現在滲鉻表層有微小的氧化鋁介在物等缺陷（如圖4(b)、(c)所示）。此種氧化鋁介在物是試片在滲鉻過程中，由於滲鉻粉末殘存的空氣或水氣與基材的鋁元素氧化所形成，該缺陷對於滲鉻鐵錳鋁合金鋼之抵抗熱腐蝕性能會有相當程度的影響，其嚴重性將在下節作深入探討。

### 2. 電化學試驗

鐵錳鋁合金鋼未滲鉻基材與滲鉻處理試片於25

°C，3.5% NaCl 水溶液之動電位極化曲線如圖 5 所示，其腐蝕電位等特性值列於表 1。比較二者之試驗數據，經滲鉻處理的試片具有較高之腐蝕電位，極高的孔蝕電位與非常低的腐蝕電流密度。由此可見滲鉻處理能非常有效的大幅提高鐵錳鋁合金鋼在 3.5% 氯化鈉水溶液的常溫抗腐蝕性質。

圖 6(a) 是滲鉻處理試片經過動電位極化試驗後的滲鉻層表面型態，試片表面產生許多細小蝕孔，表面之細小氧化鋁介在物仍然存在（如圖 6(b)、(c)）。除了細小缺陷之外，圖 7(a) 是另一種滲鉻處理試片的表面缺陷，表面除了極化試驗生成之微小蝕孔之外，另有一個寬度約 40  $\mu\text{m}$  的孔洞。值得注意的是即使試片在滲鉻過程局部氧化產生較粗大的氧化鋁銹皮（如圖 7(c)、(d) 所示），而使得滲鉻層出現尺寸較大的破洞，但是該破洞似乎並不會對於試片之常溫抗蝕性造成嚴重之傷害。

### 3. 熱腐蝕試驗

由於 10 wt% NaCl 與 90 wt%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  混合鹽之熔點為 800°C<sup>[9]</sup>，因此本試驗採用 877°C 之試驗溫度，使混合鹽成為熔融狀態，增加熔融鹽之熱腐蝕侵蝕性。鐵錳鋁合金鋼未滲鉻基材、滲鉻試片與 430 不銹鋼試片於 877°C 之 10 wt% NaCl 與 90 wt%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  混合熔鹽浸泡 48 小時的重量損失列於表 2。鐵錳鋁合金鋼未滲鉻基材的重量損失是其他試片的 25 倍以上，經滲鉻處理試片的重量損失比 430 不銹鋼的還低。

鐵錳鋁合金鋼未滲鉻基材試片表面形成非常厚的黑色腐蝕生成物，合金於試驗後幾乎腐蝕盡淨，黑色腐蝕生成物以 X 光繞射分析其主要組成爲  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 、 $\alpha$ -MnOS 與 MnOS（如圖 8(a) 所示）。將腐蝕層剝除，以 X 光繞射分析殘留合金表面之主要組成爲 MnS、 $\alpha$ -MnOS、MnOS 與  $\alpha$ -Fe（如圖 8(b) 所示）。由於在 Fe、Mn、Al 合金系統之硫化反應中，相對 1 mole 硫，MnS 具有最低形成自由能，其次是  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ，FeS 則最不稳定<sup>[9,10]</sup>，因此錳是鐵錳鋁合

金鋼硫化反應之主要元素。原本沃斯田鐵相的基材因為熱腐蝕生成大量的  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  與 MnS 相，因為錳元素耗竭而導致基材產生相變化，由沃斯田鐵相變成肥粒鐵相。

圖 9 為鐵錳鋁合金鋼未滲鉻基材剝除外層黑色腐蝕層之截面 EPMA 分析結果，由圖可見附著於合金外表的腐蝕層主要為錳、硫、氧，並且沿著晶界向合金內部產生內侵蝕。少量而不連續的氧化鋁層在腐蝕生成層與基材之間形成，不過因為較微量而無法以 X 光繞射分析出來。

圖 10 是 430 不銹鋼熱腐蝕之後的表面 X 光繞射分析圖形，由於熱腐蝕生成物均已剝落，因此只看到殘存之  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  相，其熱腐蝕之後的截面型態如圖 11 所示，可以發現明顯的內侵蝕現象。由圖 12 之截面 EPMA 分析結果可知，在 430 合金之腐蝕表層與內侵蝕孔洞的矽、硫、鈉、氧等元素集中，可是較微量而無法以 X 光繞射分析出來。Johnson<sup>[11]</sup> 與王朝正等人<sup>[12]</sup> 曾對高鉻合金於 NaCl 與  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  混合熔鹽熱腐蝕研究指出，NaCl 為主要腐蝕源，只要在混合熔鹽含有 10% 之 NaCl，就容易使高鉻合金表層之  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  保護性皮膜破裂，增加侵入合金之硫化物含量，造成加速侵蝕合金，圖 12(d) 的硫元素分佈可以發現在深入合金約 20  $\mu\text{m}$  之內侵蝕孔洞仍有硫化物存在。

經過滲鉻處理的鐵錳鋁合金鋼試片於熱腐蝕試驗之後的重量損失最小，試片表面以 X 光繞射分析其主要組成除了  $(\text{Fe,Cr})_2\text{N}_{1-x}$ 、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$  等滲鉻層之外， $\alpha$ -Fe 與 MnS 相亦被發現（如圖 13 所示）。圖 14 是滲鉻試片腐蝕後之表面型態，有些局部之破孔產生。進一步觀察其截面組織型態發現，如果滲鉻層本身緻密，沒有氧化鋁等缺陷，則其保護性非常好，滲鉻層底下的基材組織無任何腐蝕現象發生。而一旦滲鉻層本身不緻密或者存在氧化鋁等缺陷，氧化鋁被 877°C 之 NaCl 與  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  混合熔鹽侵蝕破裂而成為熱腐蝕的快速通道，底下之基材被熔鹽侵入而產生極嚴重之內侵蝕孔洞，圖 15 即其證明。仔細分析鐵錳鋁合金鋼滲鉻層剝落之後，基材的熱

腐蝕截面組織與元素再分佈（如圖 16 所示），其腐蝕情形與未滲鉻之基材相同，部分基材因脫錳而變態成為肥粒鐵。

一般而言，材料表面如有氧化物等介在物，表面裂痕等缺陷，其抗蝕性會因而劣化<sup>[13,14]</sup>，此現象在高溫熱腐蝕尤其明顯。由以上分析可知，經過 100 °C，4 小時之固體滲鉻處理的鐵錳鋁合金鋼在 877 °C 之混合熔鹽熱腐蝕性質與其滲鉻層之緻密度與缺陷情形息息相關。任何滲鉻過程所生成的氧化鋁等缺陷都將成為熱腐蝕的捷徑，導致鐵錳鋁合金鋼基材之嚴重內侵蝕。

#### 四、結論

本研究以固體滲鉻法在 Fe-30.6Mn-6.8Al-0.9C 試片表面披覆生成碳化鉻等含鉻質之硬質層，以 25 °C，3.5wt% 氯化鈉水溶液的電化學測試，以及 877 °C 的 10% NaCl 與 90% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合熔融鹽之熱腐蝕試驗，獲得以下之結論：

1. Fe-30.6Mn-6.8Al-0.9C 試片以固體滲鉻法於表面披覆生成 (Fe,Cr)<sub>2</sub>N<sub>1-x</sub> 與 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 相，較內層則主要是 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 相，滲鉻層平均厚度為 11.7 μm，其微小硬度值為 HK 2017 ± 67。
2. Fe-30.6Mn-6.8Al-0.9C 試片之滲鉻層對 25 °C，3.5wt% 氯化鈉水溶液有極優良的抗蝕性。
3. Fe-30.6Mn-6.8Al-0.9C 試片之滲鉻層對於 877 °C 的 10% NaCl 與 90% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合熔融鹽之熱腐蝕抵抗性優於傳統 430 不銹鋼。
4. Fe-30.6Mn-6.8Al-0.9C 試片之滲鉻層表面的緻密性與氧化物缺陷的形成是影響其抗蝕性的重要因素。

#### 五、誌謝

本研究承蒙國科會計畫 NSC 89-2626-E-236-006 與 NSC-90-2218-E-236-003 經費補助，以及國立清

華大學材料工程學系杜正恭教授之指導，特此致謝。

#### 六、參考文獻

1. S. K. Banerji, Metal Progress, 4(1978)59
2. C. J. Wang, J.W. Lee and C. H. Kao, Proc. 9th Asian-Pacific Corrosion Control Conference, Ed. by S. L. I. Chan And W.T. Tsai, 1(1995) 141
3. J. L. Ham and R. Z. Carins, Product Engineering, 52 (1958) 29
4. 李志偉,防蝕工程,第十三卷第四期(2000)139
5. 金重勳,熱處理,復文書局, 202 (1998)
6. R.C.Jongbloed, Materials Science Forum 163-165(1994) 611-618
7. C.T.Liu, J.D.Wu, Surface and Coatings Technology, 43,(1990) 493-499
8. F.S. Chen, P.Y. Lee, M. C. Yeh, Materials Chemistry and Physics, 53 (1998) 19-27
9. 蘇永華,"鐵基合金於氯化鈉/硫酸鈉混合鹽之熱腐蝕", 國立台灣科技大學機械工程系碩士論文, (1999)
10. N.S. Quan and D.J.Young, Oxidation of Metal, 25(1986) 107
11. D.M. Johnson, D.P. Whittle and J. Stringer, Corrosion Science, 15(1975) 736
12. 王朝正, 蘇永華, 防蝕工程, 第十三卷第一期 (1999) 33
13. D.Wang, Surface and Coatings Technology, 36(1988) 49
14. B.G. Seong, S. Y. Hwang, K. Y. Kim, Surface and Coatings Technology, 126(2000) 256

表 1 鐵錳鋁合金鋼未滲鉻基材與滲鉻處理試片於 25°C , 3.5% NaCl 水溶液之動電位極化曲線特性值\*

Table1. Electrochemical parameters of untreated and chromized Fe-Mn-Al alloys tested in 3.5% NaCl solution at 25°C

特性值 材料	E <sub>corr</sub> * (mV)	E <sub>p</sub> * (mV)	I <sub>corr</sub> * ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )
基材	-727.9	-319	59.27
滲鉻試片	-481	+908	1.246

\*E<sub>corr</sub> : 腐蝕電位 E<sub>p</sub> : 孔蝕電位

I<sub>corr</sub> : 腐蝕電流密度

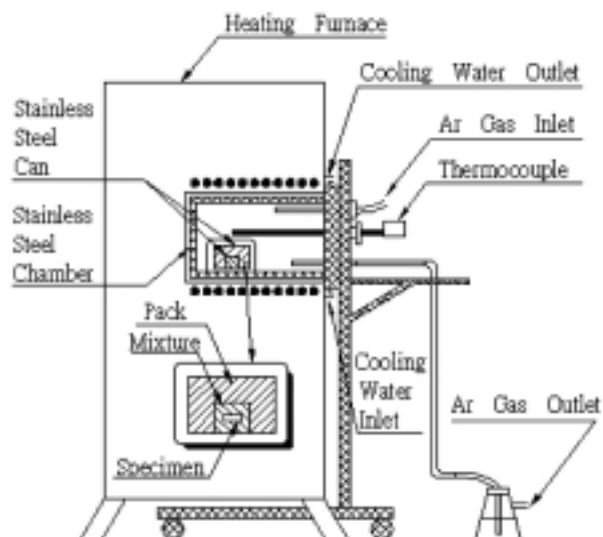


圖 1 固體滲鉻裝置圖

Fig.1 The apparatus for chromization

表 2 各試片於877°C , 10 wt% NaCl+90 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合熔鹽浸泡48小時之重量損失

Table2 The weight loss data of the specimens immersed in 10 wt% NaCl+90 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixed molten salt at 877°C for 48 hours.

試片種類	重量損失(mg/cm <sup>2</sup> .)
鐵錳鋁合金鋼未滲鉻基材	452.24
鐵錳鋁合金鋼滲鉻試片	34.51
430不銹鋼	40.49

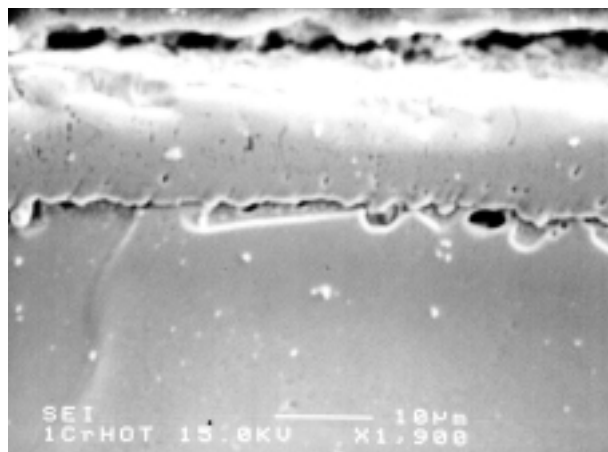


圖 2 鐵錳鋁合金鋼於1000°C滲鉻4小時的截面滲鉻層二次電子影像

Fig.2 The cross-sectional micrograph of the Fe-Mn-Al alloy chromized at 1000°C for 4 hours.

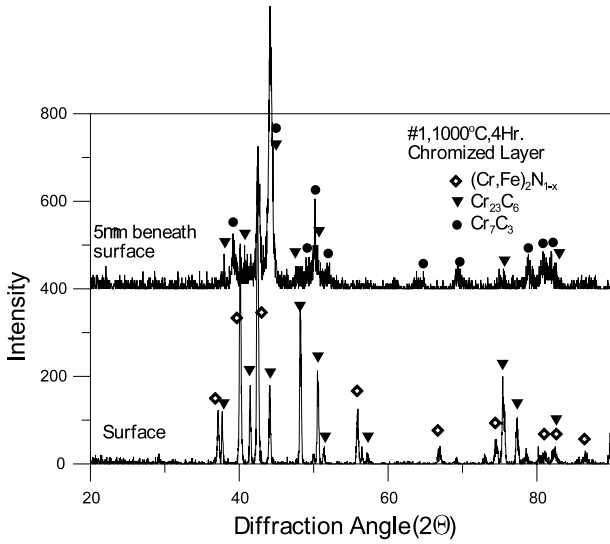
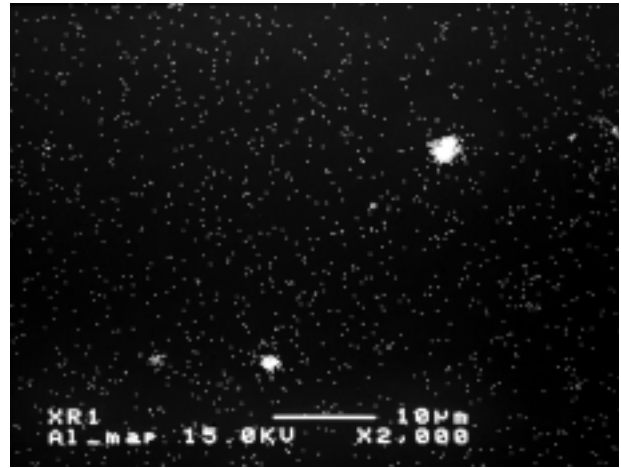
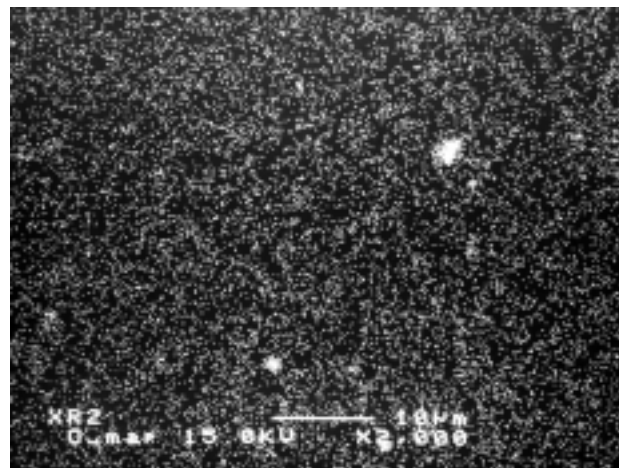


圖 3. 鐵錳鋁合金鋼滲鉻表層與表層下5 μm深度滲鉻層之X光繞射圖

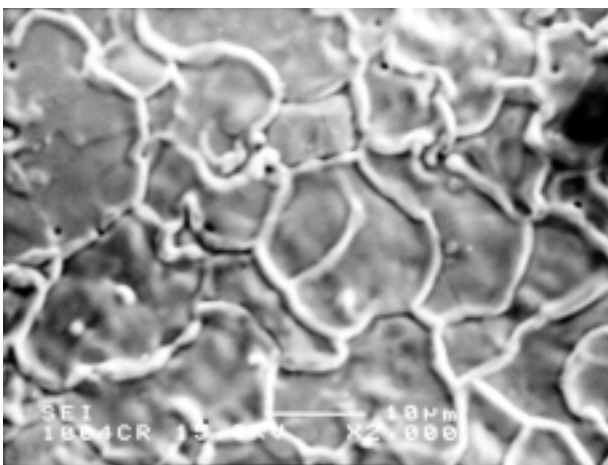
Fig.3 The X-ray diffraction patterns of surface chromized layer and 5 μm beneath the chromized layer of Fe-Mn-Al alloy



(b) Al



(c) O



(a) SEI

圖 4 鐵錳鋁合金鋼滲鉻表層的 (a) 表面層二次電子影像及 (b) 鋁 (c) 氧之X光元素分佈分析圖

Fig.4 (a)Secondary electron image of the surface chromized layer and X-ray mappings of (b)Al and (c) O of the Fe-Mn-Al alloy chromized at 1000°C for 4 hours.

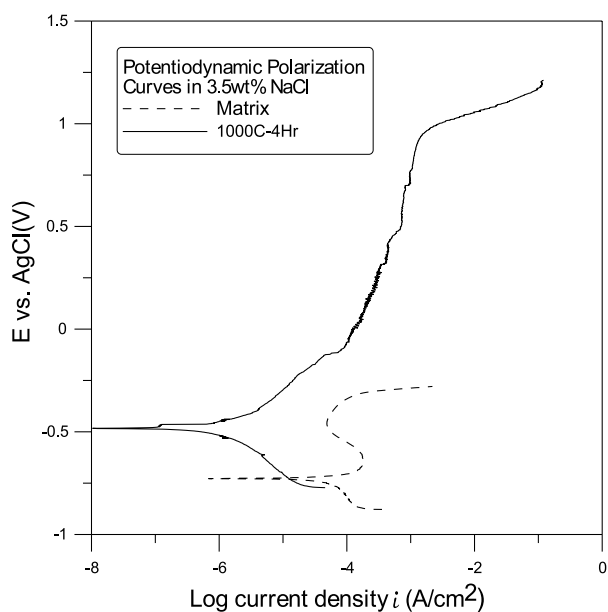
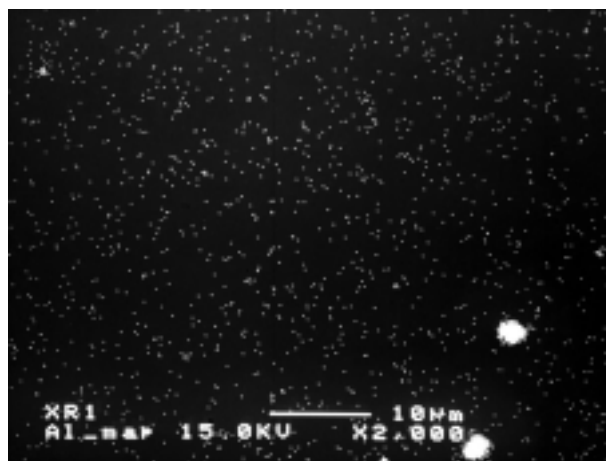
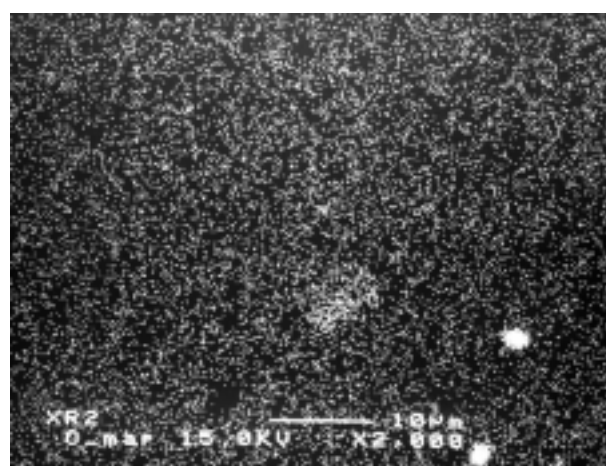


圖 5 鐵錳鋁合金鋼未滲鉻基材與滲鉻處理試片於25°C，3.5% NaCl 水溶液之動電位極化曲線

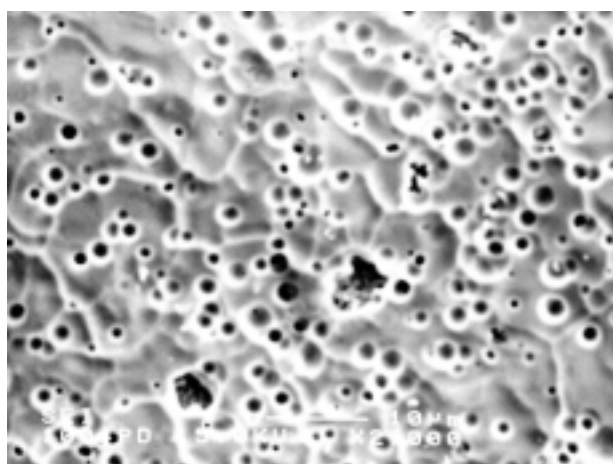
Fig.5 The potentiodynamic polarization curves of untreated and chromized Fe-Mn-Al alloys tested in 3.5% NaCl solution at 25°C



(b) Al



(c) O

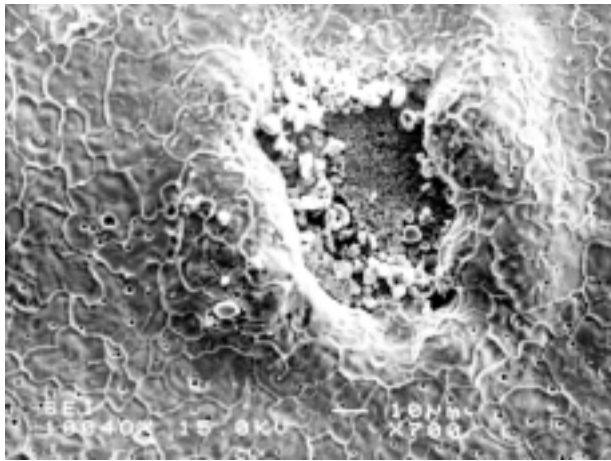


(a) SEI

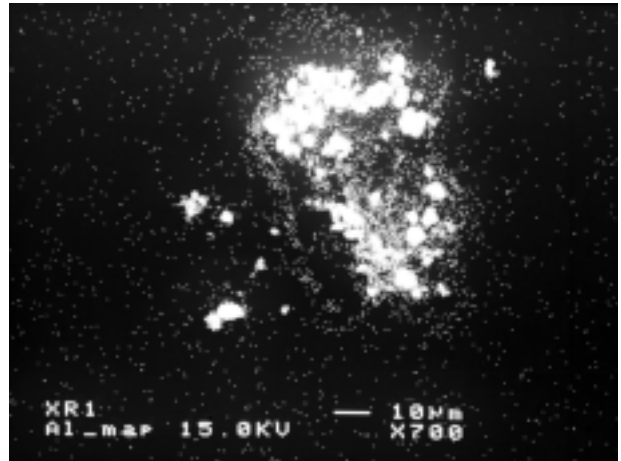
圖 6 鐵錳鋁合金鋼滲鉻表層經過25°C，3.5% NaCl 水溶液動電位極化測試的(a) 表面層二次電子影像及 (b) 鋁，(c) 氧之X光元素分佈分析圖

Fig.6 (a)Secondary electron image of the chromized surface after electrochemical tested in 3.5% NaCl solution at 25°C and X-ray mappings of (b)Al and (c) O of the Fe-Mn-Al alloy chromized at 1000°C for 4 hours

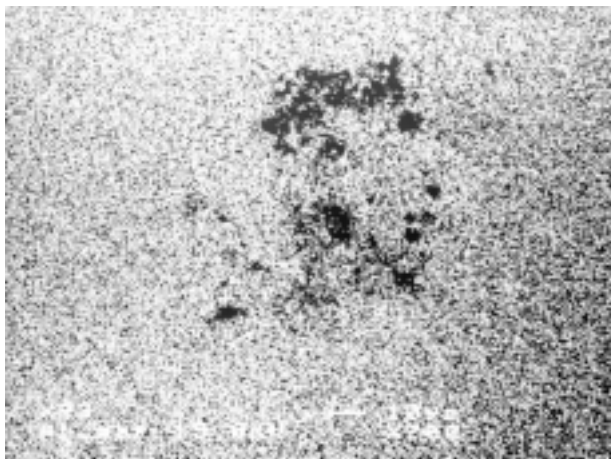




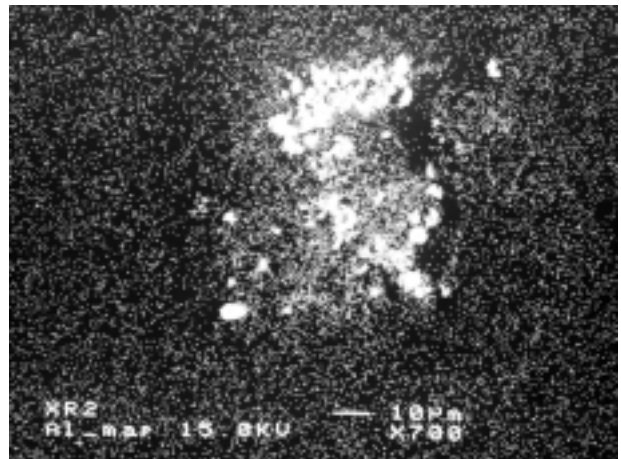
(a) SEI



(c) Al



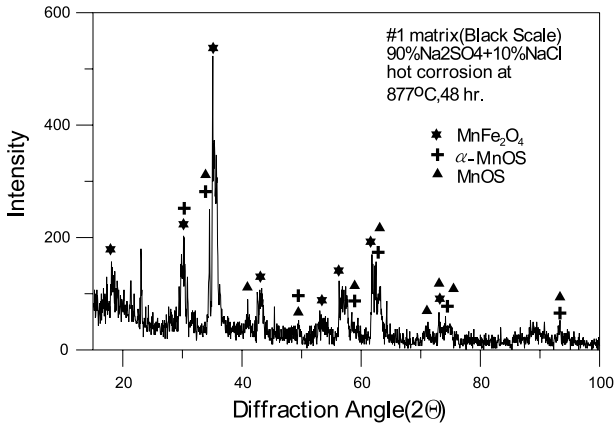
(b) Cr



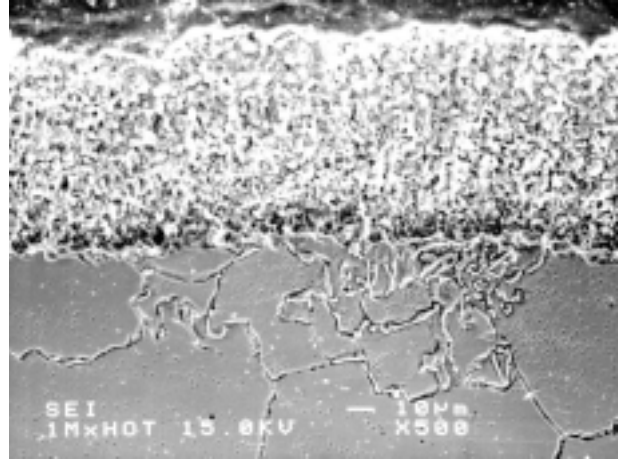
(d) O

圖 7 鐵錳鋁合金鋼滲鉻表層經過 $25^{\circ}\text{C}$ ，3.5% NaCl 水溶液動電位極化測試的 (a) 表面破孔二次電子影像及 (b) 鉻，(c) 鋁，(d) 氧之X光元素分佈分析圖

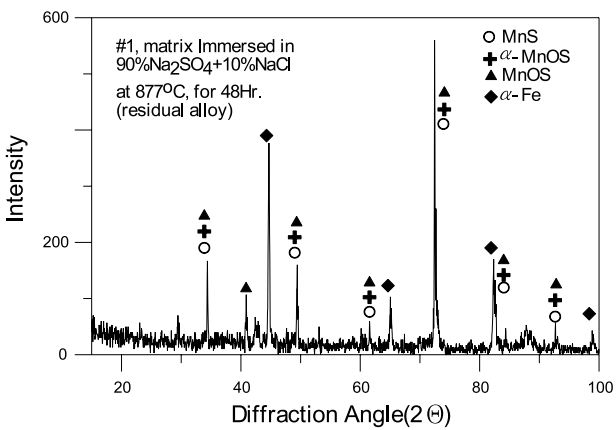
Fig.7 (a)Secondary electron image of the surface void on chromized layer after electrochemical tested in 3.5% NaCl solution at  $25^{\circ}\text{C}$  and X-ray mappings of (b)Cr,(c)Al and (d)O of the Fe-Mn-Al alloy chromized at  $1000^{\circ}\text{C}$  for 4 hours.



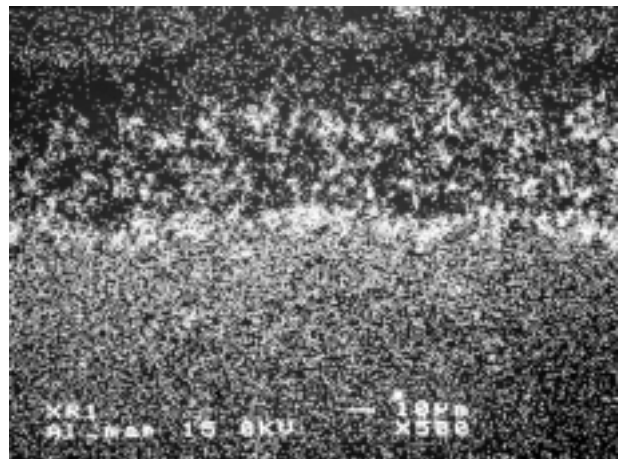
(a)



(a) SEI



(b)



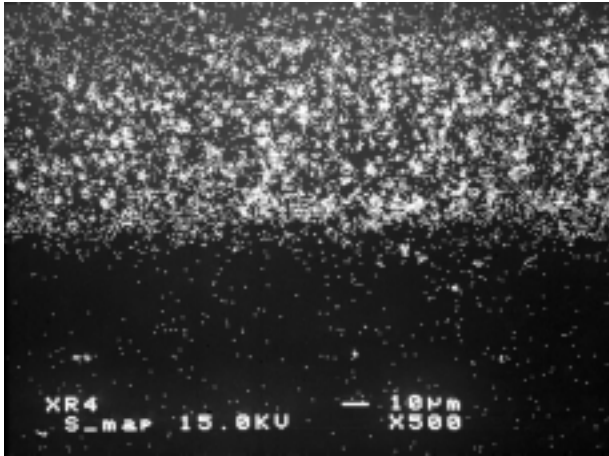
(b) Al



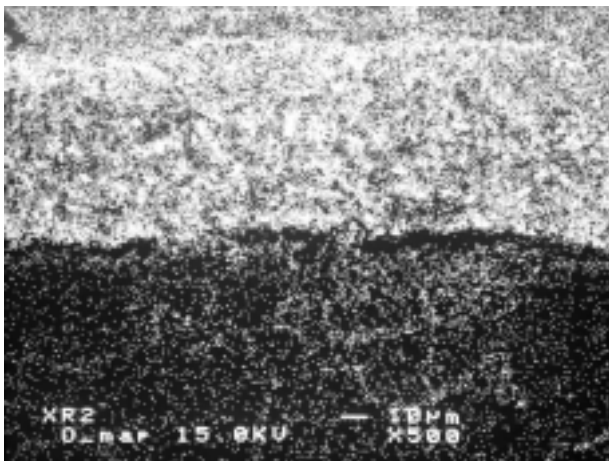
(c) Mn

圖 8 鐵錳鋁合金鋼基材於877°C，10 wt% NaCl + 90 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合熔鹽浸泡48小時之 (a) 黑色腐蝕生成物與 (b) 殘留合金之 X 光繞射圖

Fig.8 The X-ray diffraction patterns of (a) black corrosion product and (b) residual alloy of untreated Fe-Mn-Al alloy immersed in 10 wt% NaCl+90 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixed molten salt at 877°C for 48 hours.



(d) S



(e) O

圖 9 (a)鐵錳鋁合金鋼基材於 877°C , 10 wt% NaCl +90 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合熔鹽浸泡48 小時之EPMA截面組織圖, 及 (b) 鋁 (c) 錳 (d) 硫 (e) 氧之X 光元素分佈分析圖

Fig.9 (a) EPMA cross-sectional micrograph and X-ray mapping of (b)Al (c)Mn (d)S (e)O of untreated Fe-Mn-Al alloy immersed in 10 wt% NaCl+90 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixed molten salt at 877°C for 48 hours.

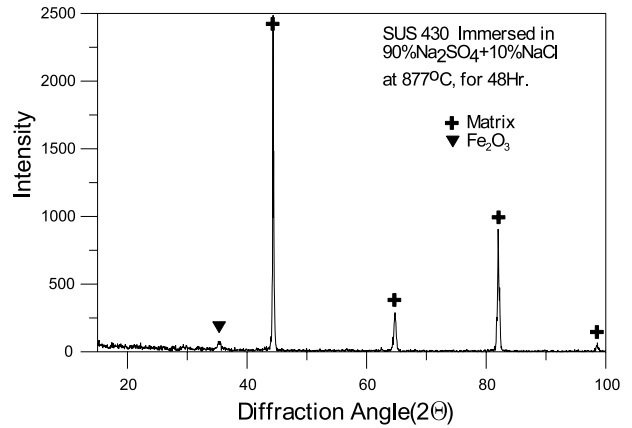


圖 10 430 不銹鋼於 877°C , 10 wt% NaCl+90 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合熔鹽浸泡48 小時之X 光繞射圖

Fig.10 The X-ray diffraction pattern of 430 stainless steel immersed in 10 wt% NaCl+90 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixed molten salt at 877°C for 48 hours.

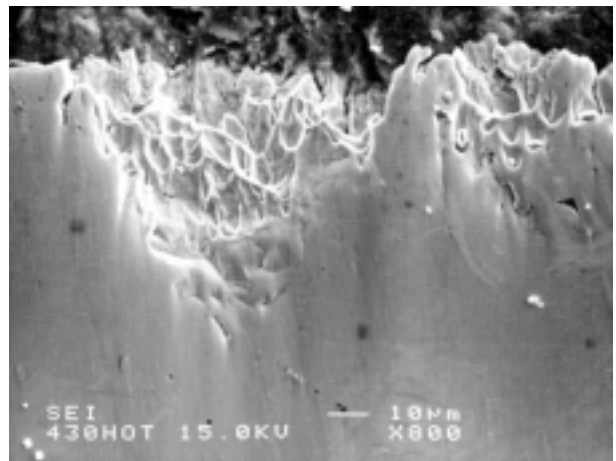
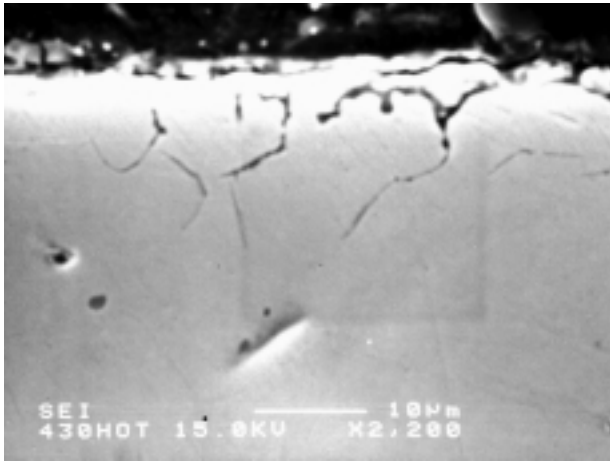
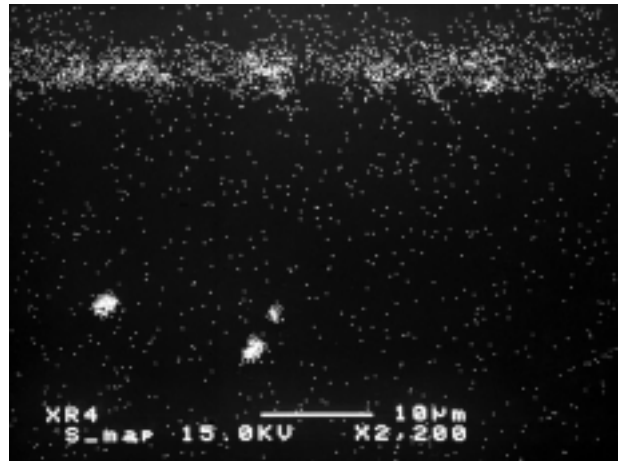


圖 11 430 不銹鋼於 877°C , 10 wt% NaCl+90 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合熔鹽浸泡48 小時之截面組織

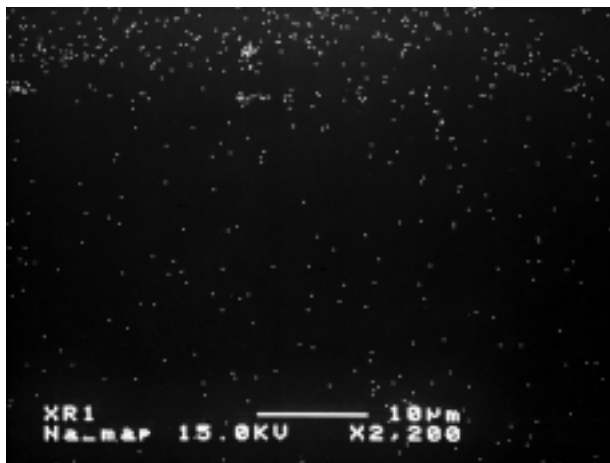
Fig.11 Cross-sectional micrograph of 430 stainless steel immersed in 10 wt% NaCl+90 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixed molten salt at 877°C for 48 hours.



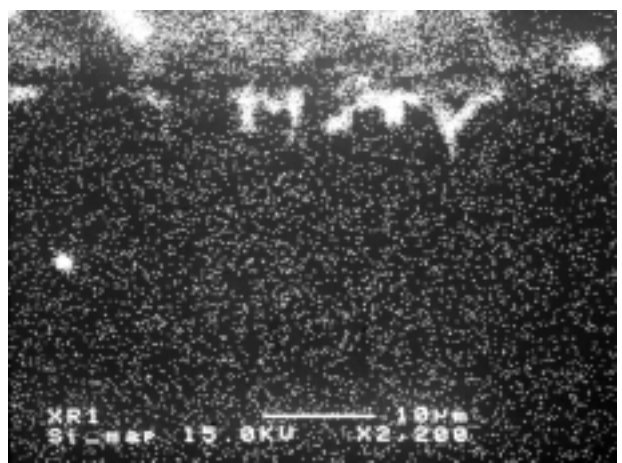
(a) SEI



(d) S



(b) Na



(e) Si



(c) O

圖 12 (a) 430不銹鋼於877°C，10 wt% NaCl+90 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合熔鹽浸泡48小時之EPMA 截面組織圖，及 (b) 鈉，(c) 氧，(d) 硫，(e) 矽之X光元素分佈分析圖

Fig.12 (a) EPMA cross-sectional micrograph and X-ray mapping of (b)Na,(c)O, (d)S and (e)Si of 430 stainless steel immersed in 10 wt% NaCl +90 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixed molten salt at 877°C for 48 hours.

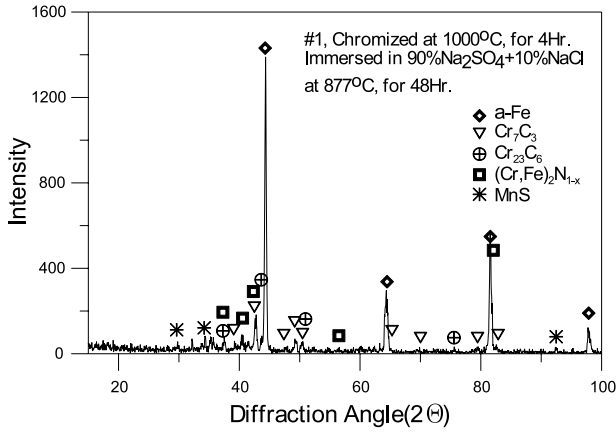


圖 13 滲鉻之鐵錳鋁合金鋼於877°C，10 wt% NaCl +90 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合熔鹽浸泡48 小時之X光繞射圖

Fig.13 The X-ray diffraction patterns of chromized Fe-Mn-Al alloy immersed in 10 wt% NaCl + 90 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixed molten salt at 877°C for 48 hours.

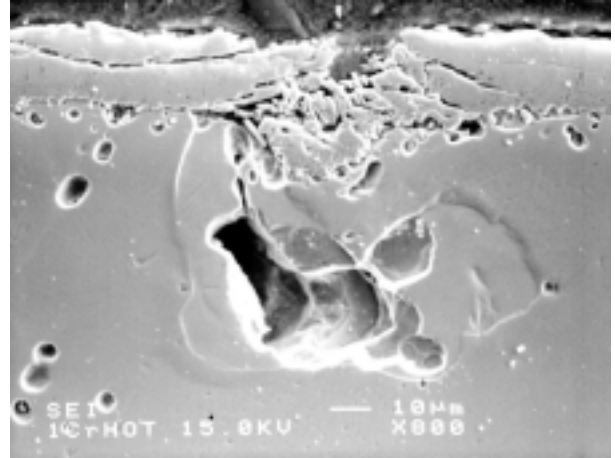


圖 15 鐵錳鋁合金鋼滲鉻表層於877°C，10 wt% NaCl +90 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合熔鹽浸泡48 小時生成之破孔與內侵蝕之截面影像

Fig.15 Cross-sectional micrograph of the void on the chromized layer and internal attack of Fe-Mn-Al alloy after immersion in 10 wt% NaCl +90 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixed molten salt at 877°C for 48 hours.

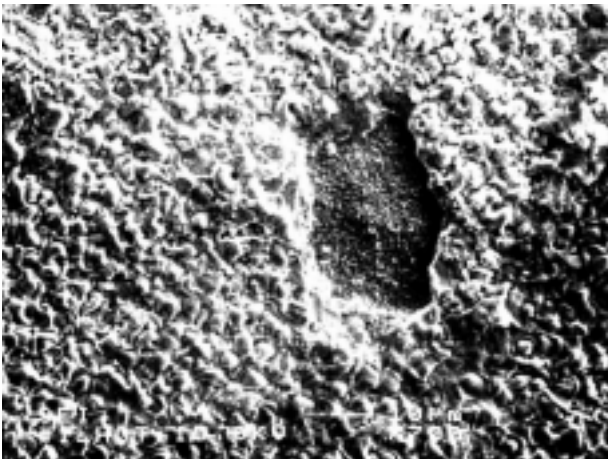
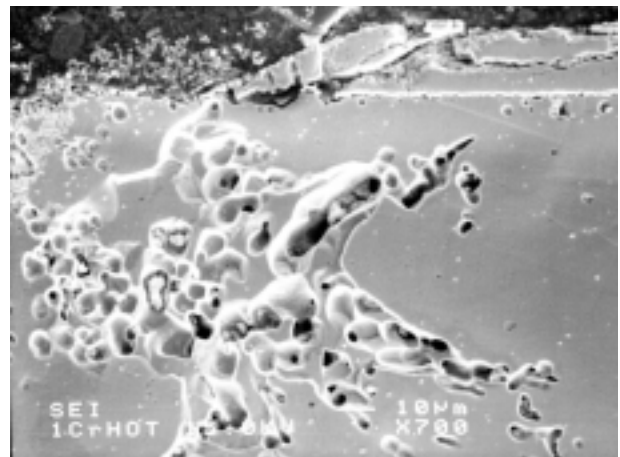
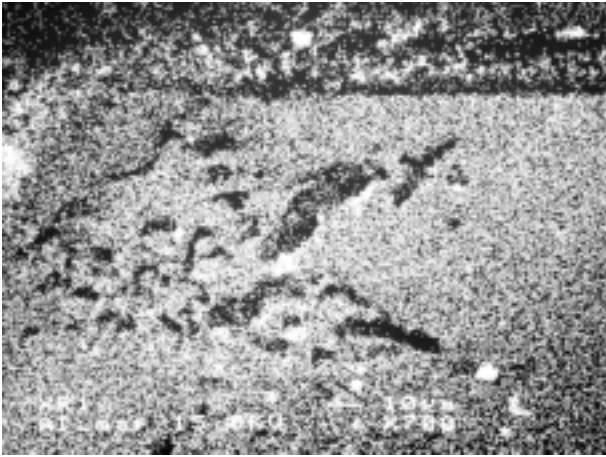


圖14、鐵錳鋁合金鋼滲鉻表層於877°C，10 wt% NaCl +90 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合熔鹽浸泡48 小時生成之破孔二次電子影像

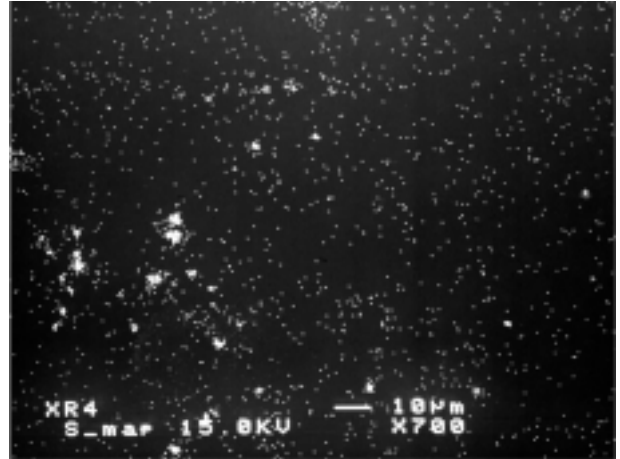
Fig.4 Secondary electron image of the void on the chromized surface layer of Fe-Mn-Al alloy after immersion in 10 wt% NaCl +90 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixed molten salt at 877°C for 48 hours.



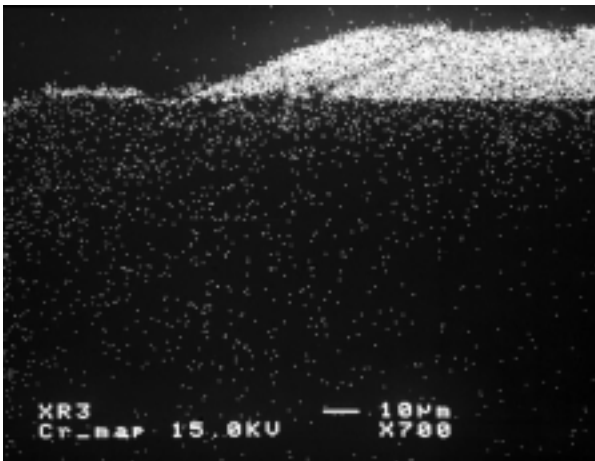
(a) SEI



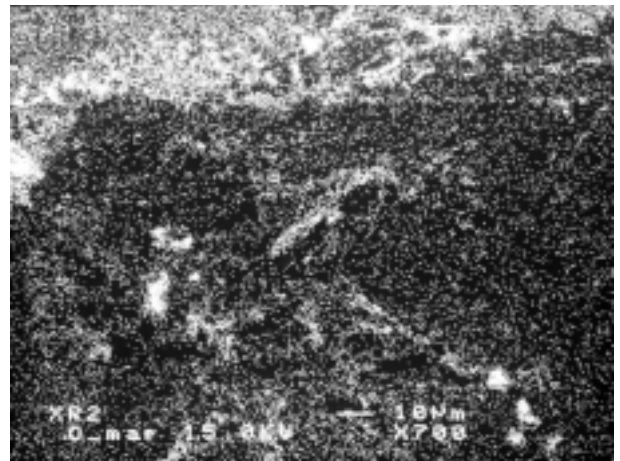
(b) Al



(e) S



(c) Cr



(f) O



(d) Mn

圖 16 鐵錳鋁合金鋼滲鉻表層於 877°C，10 wt% NaCl+90 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合熔鹽浸泡 48 小時之後剝落產生之內侵蝕 EPMA 截面組織圖，及 (b) 鋁，(c) 鉻，(d) 錳，(e) 硫與 (f) 氧之 X 光元素分佈分析圖

Fig.16 (a) EPMA cross-sectional micrograph of the peeled chromized layer and induced internal attack and X-ray mapping of (b) Al, (c) Cr, (d) Mn, (e) S and (f) O of Fe-Mn-Al alloy after immersion in 10 wt% NaCl+90 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixed molten salt at 877°C for 48 hours.