

René 77 超合金在 H_2/H_2S 與 $H_2/H_2S/H_2O$ 氣氛下之 腐蝕性質研究

游金清¹、林鈺庭¹、開物^{1,*}、何堯森²

The High-Temperature Corrosion of Ren 77 Superalloy in H_2/H_2S and $H_2/H_2S/H_2O$ Mixed Gases

C. C. Yu¹, Y. T. Lin¹, W. Kai^{1,*}, and K. S. Ho²

摘 要

本文探討 René 77 鎳基超合金在溫度 550~850°C，於混合氣氛 H_2/H_2S (不通水) 與 $H_2/H_2S/H_2O$ (通水) 下之腐蝕行為。研究結果顯示，René 77 的腐蝕動力學遵守拋物線型定律，且其腐蝕反應常數皆隨著溫度的上升而加快，而 René 77 在相同溫度不同氣氛下其腐蝕速率也有所差異。René 77 超合金在 H_2/H_2S 混和氣氛下腐蝕主要生成內、外兩層腐蝕層，且因溫度高低而異。其中，在 $T \uparrow 600^\circ\text{C}$ 之 H_2/H_2S 混合氣氛下外層主要是塊狀的硫化鎳 (Ni_9S_8/Ni_3S_2) 與硫化鈷 (Co_9S_8/Co_6S_3) 與微量的硫化鈷鉬 ($CoMo_2S_4$)，內層以硫化鎳 (Ni_3S_2) 與硫化鈷鉻 ($CoCr_2S_4$) 為主，並含微量的硫化鉻 (Cr_2S_3) 及硫化鋁 (Al_2S_3)；當 $T \ddagger 700^\circ\text{C}$ 時，外層主要生成硫化鎳 (Ni_3S_2) 與硫化鈷 (Co_9S_8/Co_6S_3)，並含微量的硫化鎳鈷 ($NiCo_2S_4$) 及硫化鈷鉬 ($CoMo_2S_4$)，內層與 $T \uparrow 600^\circ\text{C}$ 相似。但在 $H_2/H_2S/H_2O$ 氣氛下則生成三層硫化物，外層主要為硫化鎳 (Ni_7S_6/Ni_3S_2) 及少量的硫化鈷 ($T \uparrow 600^\circ\text{C}$ 以 Co_6S_3 為主， $T \ddagger 700^\circ\text{C}$ 則為 Co_9S_8/Co_6S_3)，中間層主要為硫化鎳 (Ni_3S_2) 與硫化鈷 (Co_9S_8/Co_6S_3)，並含有少量之硫化鈷鉬 ($CoMo_2S_4$)、硫化鈷鉻 ($CoCr_2S_4$) 及硫化鉻 (Cr_3S_4)，內層主要為硫化鉻 (Cr_3S_4/Cr_2S_3)、硫化鈷鉻 ($CoCr_2S_4$)、硫化鋁 (Al_2S_3) 及微量的氧化鋁 (Al_2O_3)。

關鍵詞：René 77 超合金；高溫腐蝕；腐蝕動力學；硫化鎳。

ABSTRACT

The corrosion behavior of Ni-base René 77 superalloy was studied in H_2/H_2S and $H_2/H_2S/H_2O$ mixed gases over the temperature range 550-850°C. In general, the corrosion kinetics followed the parabolic rate law in both gas mixtures, and the corrosion rate constants increased with increasing temperature. The scales in H_2/H_2S mixed gases were duplex and temperature-dependent. The outer-layer scale formed at $T \uparrow 600^\circ\text{C}$ consisted of mostly nickel

1 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.

2 漢翔航空工業股份有限公司發動機事業部鑄造處

Casting Line of Aero Engine Factory of Aerospace Industrial Development Corporation.

* 連絡作者 (wkai@mail.ntou.edu.tw)

sulfide ($\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{Ni}_3\text{S}_2$), cobalt sulfide ($\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co}_6\text{S}_4$), and minor CoMo_2S_4 , while the inner-layer scale consisted of mostly Ni_3S_2 , CoCr_2S_4 , and minor amounts of Cr_2S_3 and Al_2S_3 . At $T \dagger 700^\circ\text{C}$, minor amount of NiCo_2S_4 was also detected in the outer-layer scale, and the inner-layer scale was composed of the same sulfides at 600°C . On the other hand, the scales formed in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ mixed gases were triplex and temperature-independent, consisting of the outer-layer of nickel sulfide ($\text{Ni}_7\text{S}_6/\text{Ni}_3\text{S}_2$), cobalt sulfide ($\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co}_6\text{S}_4$), of the middle-layer of $\text{Ni}_9\text{S}_8/\text{Ni}_3\text{S}_2$, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co}_6\text{S}_4$, and minor amounts of CoMo_2S_4 , CoCr_2S_4 , and Cr_3S_4 , and of the inner-layer of Cr_3S_4 , CoCr_2S_4 , Al_2S_3 , and minor Al_2O

Keywords: Ren 77 superalloy; high-temperature corrosion; corrosion kinetics; nickel sulfide.

一、前言

隨著工業的發展，許多能源都需藉由高溫的燃燒運轉來獲得^[1-3]，以創造出額外的經濟價值，例如鋼鐵廠、冶煉廠、火力電廠及垃圾焚化爐等，在其運轉的過程中，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)，使得材料面臨著高溫硫化與硫氧化的腐蝕問題^[4-6]。以火力電廠之發動機葉片為例，因其使用之燃油中含有硫份，故在運轉期間葉片材料將處於一個高溫並含有硫氣氛之腐蝕環境。以 Ren 77 鎳基超合金為例，它常應用在渦輪葉片上，因為 Ren 77 添加足量的鈷元素與鉻元素，藉著鉻元素在高溫時形成非常穩定且緻密的氧化鉻 (Cr_2O_3) 並將合金與氧氣阻隔開來，進而提升鎳基超合金的抗高溫氧化能力^[7]。然而渦輪葉片常在含有燃油或燃煤的情況下運轉，其產生的硫氣腐蝕源易促使基材硫化物形成，又因硫化物的成長應力大於合金的氧化膜應力，使得原有緻密的氧化膜被破壞而不具有保護作用，促使合金呈現加速式的腐蝕反應。另一方面，基材與其硫化物所形成的低共晶點反應，(例如： $\text{Ni-Ni}_3\text{S}_2$ 之共晶溫度為 645°C)^[8]，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，嚴重破壞合金的整體性，以致於整個材料無法在含硫的環境下使用。因此，本研究針對 Ren 77 在含硫氣氛下之腐蝕問題，選擇 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ 及 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ 二種不同混合氣氛之環境，希望瞭解合金的腐蝕機制，進而改善 Ren 77 的高溫腐蝕性質。

二、實驗方法

本實驗採用的材料為鎳基超合金 Ren 77 製之渦輪葉片，其主要成分列於表一。實驗試片先以線切割機切割一部分的葉片，再用快速切割機切成約 ($18 \times 8 \times 8\text{mm}$) 之薄片，並在試片尾端打孔作為實驗懸掛之用。打孔後之試片再以砂紙研磨至 #800 號，且控制重量在 0.5~0.8 克之間。硫化與硫氧化腐蝕實驗是在抽真空的石英管爐中進行，其方法如文獻^[9]所載。經硫化與硫氧化腐蝕後之試片先利用低角度 X 光繞射儀逐層研磨以分析各腐蝕層的組成及其分佈情形；再經光學與掃描式電子顯微鏡 (含 EDX 能譜分析與 BEI 背向散射電子影像) 觀察腐蝕物的顯微組織，而腐蝕物成分的濃度分佈情形則以電子微探儀 (EPMA) 進行檢測分析，藉以確認腐蝕生成物的組成成份。

三、實驗結果

1. 腐蝕動力學

Ren 77 超合金在 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ 及 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ 兩種不同混合氣氛下之腐蝕動力學結果，是以拋物線式之增重作圖法 (即單位面積之重量變化對時間的平方根作圖) 繪於圖-1。由圖得知，合金在兩種混合氣氛下之腐蝕動力學均遵守拋物線型定律，顯示整體的腐蝕反應速率控制步驟為固態擴散 (solid-state diffusion)，其腐蝕反應常數 (kp 值) 由圖上之斜率

(以最小平方差的數學模式求得) 經轉換計算後, 列於表-2。整體而言, Ren 77 在兩種不同氣氛下的反應常數皆隨著溫度的上升而增高, 且在相同溫度下反應常數有快慢的差異, 當 $T \uparrow 700^\circ C$ 時, 含水氣氛中的反應常數比在不含水之結果較快, 約在 0.1~0.9 個數量級 (因溫度高低而異), 其中, 在 $550^\circ C$ 含 H_2O 之 k_p 值快約 0.91 個數量級, $600^\circ C$ 時快約 0.43 個數量級, $700^\circ C$ 時快約 0.1 個數量級, 但在 $T \uparrow 800^\circ C$ 時, k_p 值在 $H_2/H_2S/Ar$ 混合氣氛中比在含 H_2O 之混合氣氛要快, 其中, $800^\circ C$ 時不含水氣快約 2 倍, $850^\circ C$ 時約 1.5 倍。

Ren 77 超合金的腐蝕反應常數 ($\log k_p$) 與溫度倒數 ($1/T$) 的關係圖 (Arrhenius plot) 示於圖-2。由圖中亦可確定其腐蝕速率隨著溫度的上升而加快, 並由圖中之斜率可求得反應活化能 Q 值, 由於是在不同氣氛下進行腐蝕, 造成腐蝕生成物與其缺陷結構並不相同等, 使得其 Q 值也有所差異。

2. 腐蝕物之橫截面

Ren 77 超合金於溫度 $600^\circ C$ 之 H_2/H_2S 混合氣氛下之腐蝕 195.4 小時後的腐蝕產物, 經 X-光繞射逐層研磨分析, 結果如圖-3(a) 所示, 其外層主要生成硫化鎳 (Ni_3S_2), 由於 Ren 77 之 Ni 含量最多並明顯的由基材往外擴散, 使得在內、外兩層皆可被觀察到硫化鎳; 外層還含有硫化鈷 (Co_9S_8/Co_6S_5) 與微量的硫化鎳鈷 ($NiCo_2S_4$) 及硫化鈷鉬 ($CoMo_2S_4$), 內層含有硫化鎳 (Ni_3S_2)、硫化鈷鉻 ($CoCr_2S_4$) 與少量的硫化鉻 (Cr_2S_3) 及硫化鋁 (Al_2S_3)。Ren 77 超合金於溫度 $800^\circ C$ 之 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛下腐蝕 1.42 小時後的腐蝕產物, 經 X-光繞射逐層研磨分析, 結果如圖-3(b) 所示。由圖可發現, 外層主要為硫化鎳 (Ni_3S_2/Ni_3S_2) 及少量的硫化鈷 (Co_9S_8/Co_6S_5), 中間層主要為硫化鎳 (Ni_3S_2) 與硫化鈷 (Co_9S_8/Co_6S_5), 並含有少量之硫化鈷鉬 ($CoMo_2S_4$)、硫化鈷鉻 ($CoCr_2S_4$) 與硫化鉻 (Cr_2S_3), 內層的腐蝕生成物主要為硫化鉻 (Cr_3S_4/Cr_2S_3)、硫化鈷鉻 ($CoCr_2S_4$)、硫化鋁 (Al_2S_3) 及微量的氧化鋁 (Al_2O_3)。當磨至有部分金屬光澤出

現時。還有微量之 $CoCr_2S_4$ 出現, 並由內層 Co 與 Cr 之元素分佈情況, 將不同層之 $CoCr_2S_4$ 分辨出來。

圖-4 為 Ren 77 超合金在不通水與通水氣氛於 $800^\circ C$ 下腐蝕之表面形態, 可看出圓顆粒大塊狀的硫化物在合金表面生成, 此種情形類似於文獻^[7]之報導, 可能是由 Ni- Ni_3S_2 共晶造成局部熔融再晶粒析出所致。

圖-5(a)~(g) 是 Ren 77 超合金於溫度 $700^\circ C$ 之 H_2/H_2S 混合氣氛下腐蝕 31.85 小時後相關元素的 X-光元素分佈圖 (X-ray maps)。由圖-5(a) 可知, 合金中的鎳元素 (Ni) 向外擴散與硫反應, 在最外層以硫化鎳 (Ni_3S_2) 為主, 由圖亦知鈷元素也有明顯的向外擴散, 使得 X-ray 在表面偵測到硫化鈷 (Co_9S_8/Co_6S_5), 而鉬元素 (Mo) 與鉻元素 (Cr) 亦有微量的向外擴散。而圖-6 (a)~(h) 則是 Ren 77 於溫度 $700^\circ C$ 之 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛下腐蝕 19.92 小時後相關元素的 X-光元素分佈圖。由圖可明顯的看出合金中的鎳元素 (Ni) 向外擴散與硫反應, 印證 X-光繞射逐層研磨分析在最外層以硫化鎳 (Ni_3S_2) 為主, 鉻元素 (Al) 與鉻元素 (Cr) 之分佈皆在內層, 以 X-光繞射逐層研磨分析結果在內層主要為硫化鉻 (Cr_3S_4/Cr_2S_3)、硫化鈷鉻 ($CoCr_2S_4$)、硫化鋁 (Al_2S_3) 及氧化鋁 (Al_2O_3) 相符合。

3. 短時間硫化實驗

為要了解 Ren 77 超合金在初期腐蝕行為, 本實驗在 $700^\circ C$ 之 H_2/H_2S 混合氣氛下進行 5 分鐘的腐蝕實驗。腐蝕後試片經 X-光繞射分析及其表面型態, 如圖-7(a) 所示, 如圖可知 Ren 77 在初始過渡期的腐蝕型態為選擇性腐蝕, 其腐蝕物主要為硫化鎳 (Ni_3S_2)、硫化鈷 (Co_9S_8)。而在含 H_2O 之腐蝕氣氛下, $700^\circ C$ 腐蝕 5 分鐘, 腐蝕後試片經 X-光繞射分析, 如圖-8(a) 所示, 主要腐蝕物為硫化鎳 (Ni_3S_2)、硫化鈷 (Co_9S_8)、氧化鉻 (Cr_2O_3)。

4. 白金指標實驗

白金指標實驗之目的是要瞭解 Ren 77 超合金

的腐蝕反應機構；如圖9(a)與(b)為Ren 77超合金在800°C之 H_2/H_2S 與700°C之 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛下腐蝕後的橫截面之白金指標位置。由圖中可以明顯看出白金指標是位於內、外腐蝕層之間(H_2/H_2S)或在內層與中間層界面上(H_2O 者)，這表示外層硫化物生成主要是由陽(鎳、鈷及鉻等)離子向外擴散所致，而中間及內層之硫化層的形成是由陰(硫)離子向內擴散所致。

四、討論

由前面的結果可知，Ren 77鎳基超合金於 H_2/H_2S 與 $H_2/H_2S/H_2O$ 兩種不同混合氣氛下腐蝕的特徵為：(1)腐蝕動力學皆遵循拋物線型定律，(2)腐蝕速率 K_p 值於兩種不同氣氛下，皆隨著溫度的上升而增加，(3)腐蝕生成物因溫度之高低而異，大致上在 H_2/H_2S 生成內外兩層硫化物，而在含水汽環境下生成三層硫化物，且內層更有微量的 Al_2O_3 生成，(4)在短時間實驗中，兩種不同氣氛下皆生成硫化鎳(Ni_3S_2)及硫化鈷(Co_9S_8/Co_4S_3)，通水氣氛下更有氧化鉻(Cr_2O_3)的生成。

由Ren 77超合金之腐蝕動力學的趨勢可看出皆遵守拋物線型定律，此說明固態擴散是控制腐蝕反應的機制，因此，整個腐蝕物的生成是由硫化物的成核與成長反應來達成。當溫度較低時(550~600°C)，硫化物成核速率較慢，當實驗溫度上升時(700~850°C)，陰、陽離子的擴散速率加快，使得鎳、鈷及鉻離子穿透硫化層與硫離子間的快速傳輸，亦即提高硫化層內硫離子的活性及陽離子空孔濃度，而助長硫化層的成長和硫化速率的增快。

由過去文獻^[10]得知純Ni、Ni-20Cr與Ni-13.5Co-20Cr之硫化試驗時，純Ni之腐蝕速率皆較Ni-20Cr與Ni-13.5Co-20Cr快，但當純Ni中添加Co及Cr等元素時，合金硫化後則生成內、外兩層腐蝕層，包括外層的硫化鎳與硫化鈷及內層的硫化鉻，且當內層硫化鉻生成時，會消耗硫離子，而降低硫化鎳快速成長的可能性，即鎳離子向外擴散時

須經過此硫化鉻層，才能與硫反應生成硫化鎳，且Co的添加會使Ni及Co擴散穿透硫化鉻的速率降低，亦可使得整體反應速率減緩。但由於 Cr^{2+} 及 Co^{2+} 之離子半徑差異很小(兩者皆約為~0.074nm)，使得上述離子互相取代對方而產生 $CoCr_2S_4$ 、 $NiCr_2S_4$ 、 $NiCo_2S_4$ 等硫化物(spinel sulfides)，故硫化鉻本身並不能完全有效的降低鎳或鈷離子繼續向外擴散，僅能提供部分阻礙的屏障效應(partly blocking effect)。

另外，由文獻得知^[9]，Ni及 Ni_3S_2 於645°C即發生共晶反應，當鈷、鉻等元素被選擇性硫化損耗後，合金底材之鎳含量相對提高，而與初期生成之硫化鎳(Ni_3S_2)發生共晶反應。熔融的共晶物生成時會加速離子的交互擴散，使 Ni_3S_2 由塊狀轉變為大顆粒球狀，加速其反應速率。另外，當Ren 77超合金在 $T \dagger 800^\circ C$ 時，由內層偵測到微量的氧化鋁，但顯然氧化鋁的含量不足，故無法使得合金表面生成緻密的氧化膜來提供優越的抗高溫腐蝕能力，然而少量氧化鋁也局部降低了合金的腐蝕速率。

由表-2可知，通水的腐蝕環境下其氫離子效應會比不通水時較高些，且因氫離子會使硫化鎳、硫化鉻與硫化鋁之空孔缺陷的上升，提供金屬離子及硫離子跳入硫化物空孔之機率增加，可促使硫化速率之增加，但硫化鎳本身的空孔缺陷遠大於硫化鉻及硫化鋁，故氫氣對硫化鎳的影響極小，但對硫化鉻與硫化鋁影響大，將可有效的增加硫化鉻與硫化鋁結構中的空孔濃度，促進金屬離子外擴散及硫離子內擴散之增快，因而造成低溫時($T \dagger 700^\circ C$)在通水的環境下比不通水的腐蝕速率還快。

在短時間試驗中，不通水與通水之混和氣氛下，皆生成硫化鎳(Ni_3S_2)及硫化鈷(Co_4S_3)，且在通水混合氣氛下更發現氧化鉻(Cr_2O_3)，由Cr-S-O之穩定相圖(如圖-10)得知，於本試驗的實驗氣氛下會優先生成氧化鉻，但由於實驗高硫分壓及低氧分壓的環境，使氧化鉻的生成而消耗氧氣進而提高硫分壓以生成硫化鉻。

Ren 77超合金於腐蝕實驗中，白金指標位於內

層與外層之間，如圖-9 (a) 與 (b) 所示。在 H_2/H_2S 腐蝕氣氛下可以明顯看出白金指標是位於內、外腐蝕層之間，這表示外層硫化物生成主要是由陽（鎳、鈷及鉻等）離子向外擴散所致，而內層之硫化物的形成是由陰（硫）離子向內擴散所致，但在 $H_2/H_2S/H_2O$ 下，則是位於外層與中間層之間。

五、 結論

1. René 77 鎳基超合金在 $550\sim 850^\circ C$ 之 H_2/H_2S 與 $H_2/H_2S/H_2O$ 兩種不同氣氛下的腐蝕動力學皆遵守拋物線型定律，顯示整體的腐蝕反應速率控制步驟為固態擴散，且腐蝕速率隨溫度之上升而增加。
2. René 77 在 H_2/H_2S 混合氣氛腐蝕後生成內、外兩層的腐蝕物，在 $T \uparrow 600^\circ C$ 之 H_2/H_2S 混合氣氛下外層主要是塊狀的硫化鎳 (Ni_9S_8/Ni_3S_2) 與硫化鈷 (Co_9S_8/Co_6S_5) 與微量硫化鈷鉬 ($CoMo_2S_4$)，內層以硫化鎳 (Ni_3S_2) 與硫化鈷鉻 ($CoCr_2S_4$) 為主，並含微量的硫化鉻 (Cr_2S_3) 及硫化鋁 (Al_2S_3)；當 $T \downarrow 700^\circ C$ 時，外層主要生成 Ni_3S_2 與硫化鈷 (Co_9S_8/Co_6S_5)，並含微量的硫化鎳鈷 ($NiCo_2S_4$) 及硫化鈷鉬 ($CoMo_2S_4$)，內層則與 $600^\circ C$ 相似。
3. René 77 在 $H_2/H_2S/H_2O$ 氣氛下腐蝕後生成三層的硫化物，外層主要為硫化鎳 (Ni_9S_8/Ni_3S_2) 及少量的硫化鈷 (Co_9S_8/Co_6S_5)，中間層主要為硫化鎳 (Ni_3S_2) 與硫化鈷 (Co_9S_8/Co_6S_5)，並含有少量之硫化鈷鉬 ($CoMo_2S_4$)、硫化鈷鉻 ($CoCr_2S_4$) 與硫化鉻 (Cr_2S_3)，內層的腐蝕生成物主要為硫化鉻 (Cr_2S_3/Cr_3S_4)、硫化鈷鉻 ($CoCr_2S_4$)、硫化鋁 (Al_2S_3) 及微量的硫化鋁 (Al_2O_3)。
4. 由短時間硫化實驗，可知 René 77 在兩種不同混合氣氛下初始腐蝕物皆為硫化物，主要含有硫化鎳 (Ni_3S_2)、硫化鈷 (Co_6S_5)，並在通水腐蝕氣氛下偵測到氧化鉻 (Cr_2O_3)。

六、 參考文獻

1. 黃忠良，"金屬材料之高溫氧化與腐蝕"，台南復漢出版社，民國七十七年，第 1-16 頁。
2. P. Elliott, A. A. Ansari, and R. Nabavi, *Corrosion Science*, 44 (1988) 544.
3. G. Y. Lai, *High Temperature Corrosion of Engineering Alloys (High Temperature Alloys Haynes International, Inc. Kokomo, Indiana, 1990)*, P1.
4. W. Kai, D. L. Douglass, and F. Gesmundo, *Oxid. Met.*, 37, (1992) 389.
5. 呂政家，"310 不銹鋼與其添加鉬及鋁之合金的高溫硫化行為研究"，國立台灣海洋大學材料工程研究所碩士論文，1996。
6. G. Wang, 1990 Ph. D. dissertation (UCLA), USA.
7. S. Mrowec and K. Przybylski, *High Temp. Mat. Processes*, 6 (1984) 1.
8. P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*, (Elsevier Applied, Science, New York, 1988).
9. 李泰維，"英高鎳超合金在含硫氣氛下之腐蝕性質研究"，國立台灣海洋大學材料工程研究所碩士論文，2001。
10. C. Fang, H. Yakuwa, and M. Miyasaka, *Oxidation of Metals*, 53 (2000) 597.

表1. René 77 超合金之化學成份表(wt%)*.

Table 1. Chemical compositions (wt%) of René 77 superalloy.

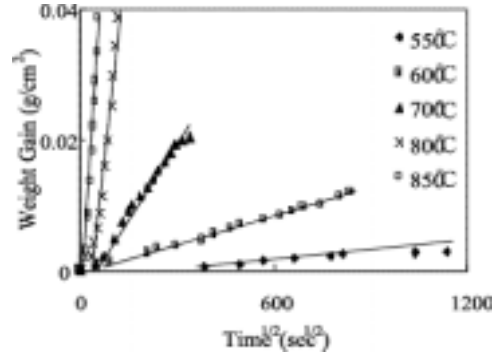
元素	實測值
Ni	Balance
Cr	14.65
Co	14.43
Al	4.58
Mo	4.12
Ti	3.61
Fe	0.16
Si	0.11
C	0.08
Cu	0.08
B	0.018
Mn	0.01
Zr	0.004
S	0.001
N	16.1PPM
O	9.4PPM

* 本表之結果係利用輝光放電分光儀 (GDS) 分析所得。

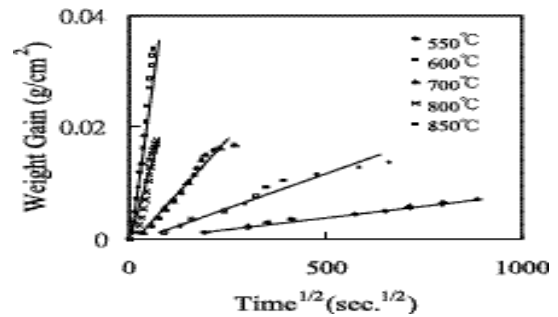
表2. René 77 於不同混合氣氛 (H₂/H₂S/Ar/H₂O 及 H₂/H₂S/Ar) 於不同溫度之硫化常數反應值 (kp, 單位: g²/cm⁴/sec).

Table 2. Parabolic rate constants (g²/cm⁴/sec) of René 77 at different mixed gases.

溫度\氣氛	H ₂ /H ₂ S/Ar/H ₂ O	H ₂ /H ₂ S/Ar
550°C	6.64×10 ⁻¹¹	8.07×10 ⁻¹²
600°C	5.11×10 ⁻¹⁰	1.88×10 ⁻¹⁰
700°C	5.67×10 ⁻⁹	4.93×10 ⁻⁹
800°C	8.82×10 ⁻⁸	1.76×10 ⁻⁷
850°C	3.42×10 ⁻⁷	5.20×10 ⁻⁷



(a) H₂/H₂S



(b) H₂/H₂S/H₂O

圖1. René 77超合金不同氣氛下的重量增加變化量與時間平方根之關係圖, (a) H₂/H₂S, (b) H₂/H₂S/H₂O.

Fig.1 Corrosion kinetics of René 77 in (a) H₂/H₂S, (b) H₂/H₂S/H₂O mixed gases.

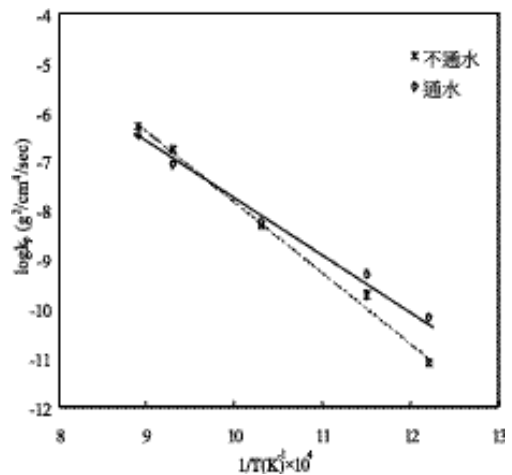
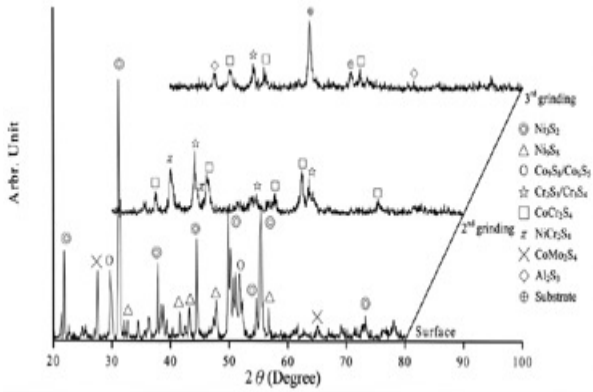
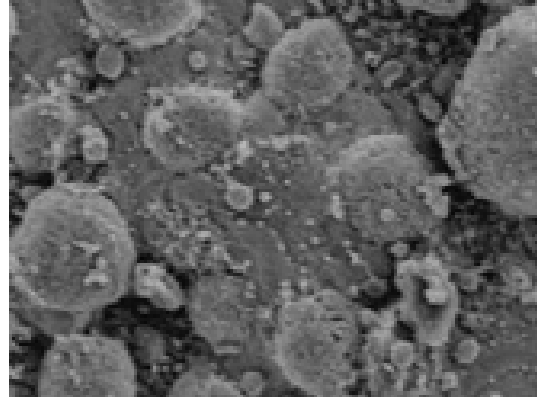


圖2. 腐蝕反應常數對溫度倒數之關係圖。

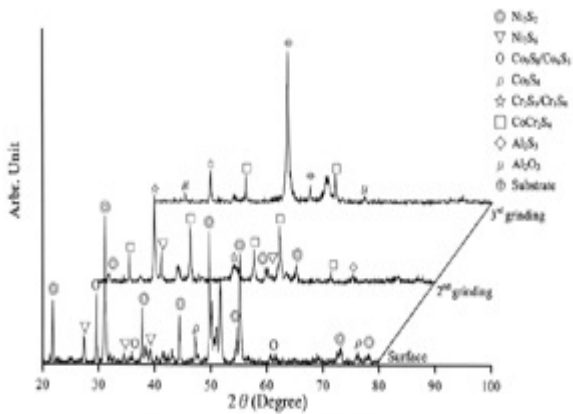
Fig.2 Temperature dependence of corrosion rates.



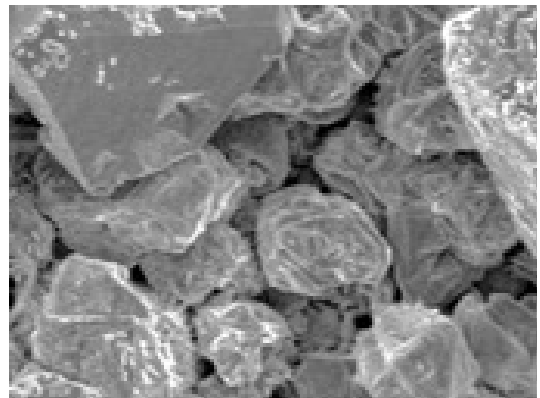
(a)



(a)



(b)



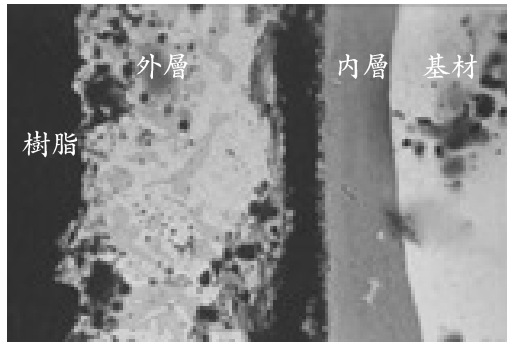
(b)

圖3. René 77 於不同腐蝕氣氛下的 X 光分析之逐成研磨圖 (a) 在 600°C 之 H_2/H_2S 混合氣氛腐蝕 195.4 小時，(b) 在 800°C 之 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛腐蝕 1.42 小時。

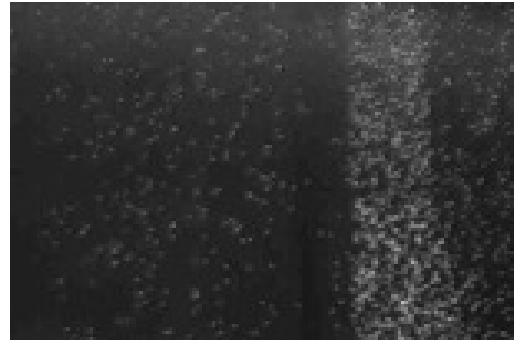
Fig.3 XRD spectra of the scales formed on René 77 corroded (a) in H_2/H_2S mixed gas at 600°C for 195.4 hr, (b) in $H_2/H_2S/H_2O$ mixed gas at 800°C for 1.42 hr.

圖4. René 77 在混合氣氛下腐蝕之表面型態 (a) 在 800°C 之 H_2/H_2S 混合氣氛腐蝕 3.65 hr，(b) 在 800°C 之 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛腐蝕 1.42 hr.

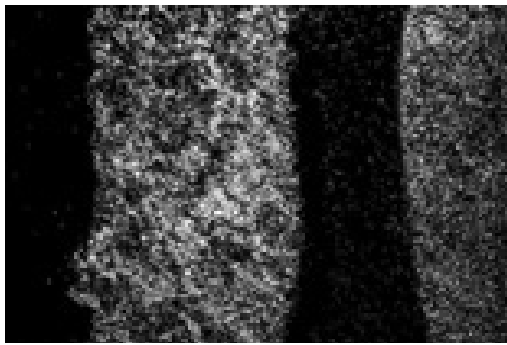
Fig.4 Micrographs of René 77 samples corroded (a) in H_2/H_2S mixed gas at 800°C for 3.65 hr, (b) in $H_2/H_2S/H_2O$ mixed gas at 800°C for 1.42 hr.



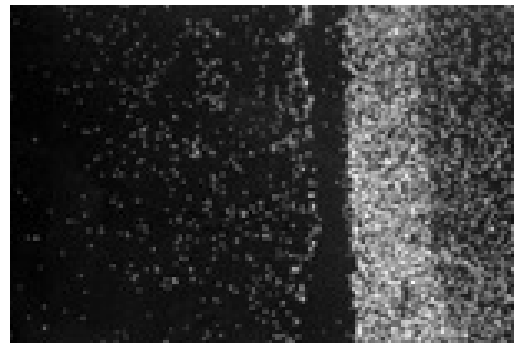
(a) 10 μm



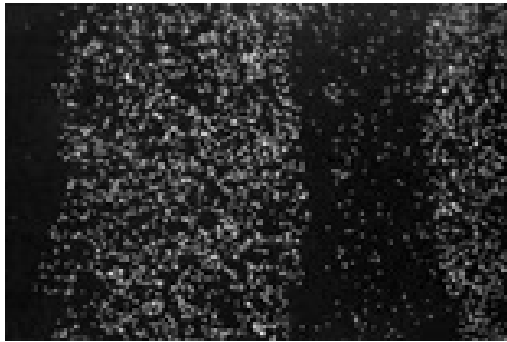
(e) Mo



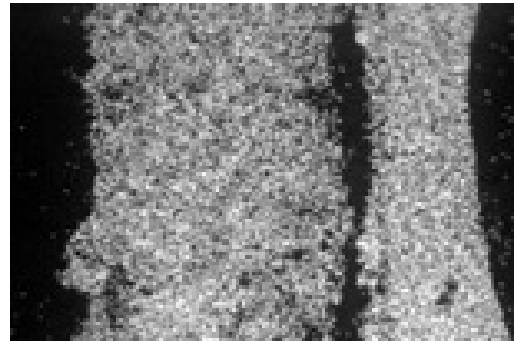
(b) Ni



(f) Al



(c) Co



(g) S



(d) Cr

圖5. (a) Ren 77 於溫度 700°C 之 H_2/H_2S 混合氣氛下腐蝕 31.85 小時後的 BEI 橫截面，及 (b) Ni, (c) Co, (d) Cr, (e) Mo, (f) Al, (g) S 之 X-光元素分佈分析圖。

Fig.5 (a) EPMA cross-sectional micrograph of Ren 77 corroded in the H_2/H_2S gas mixture at 700°C for 31.85 hr, and X-ray maps of (b) Ni, (c) Co, (d) Cr, (e) Mo, (f) Al, (g) S.

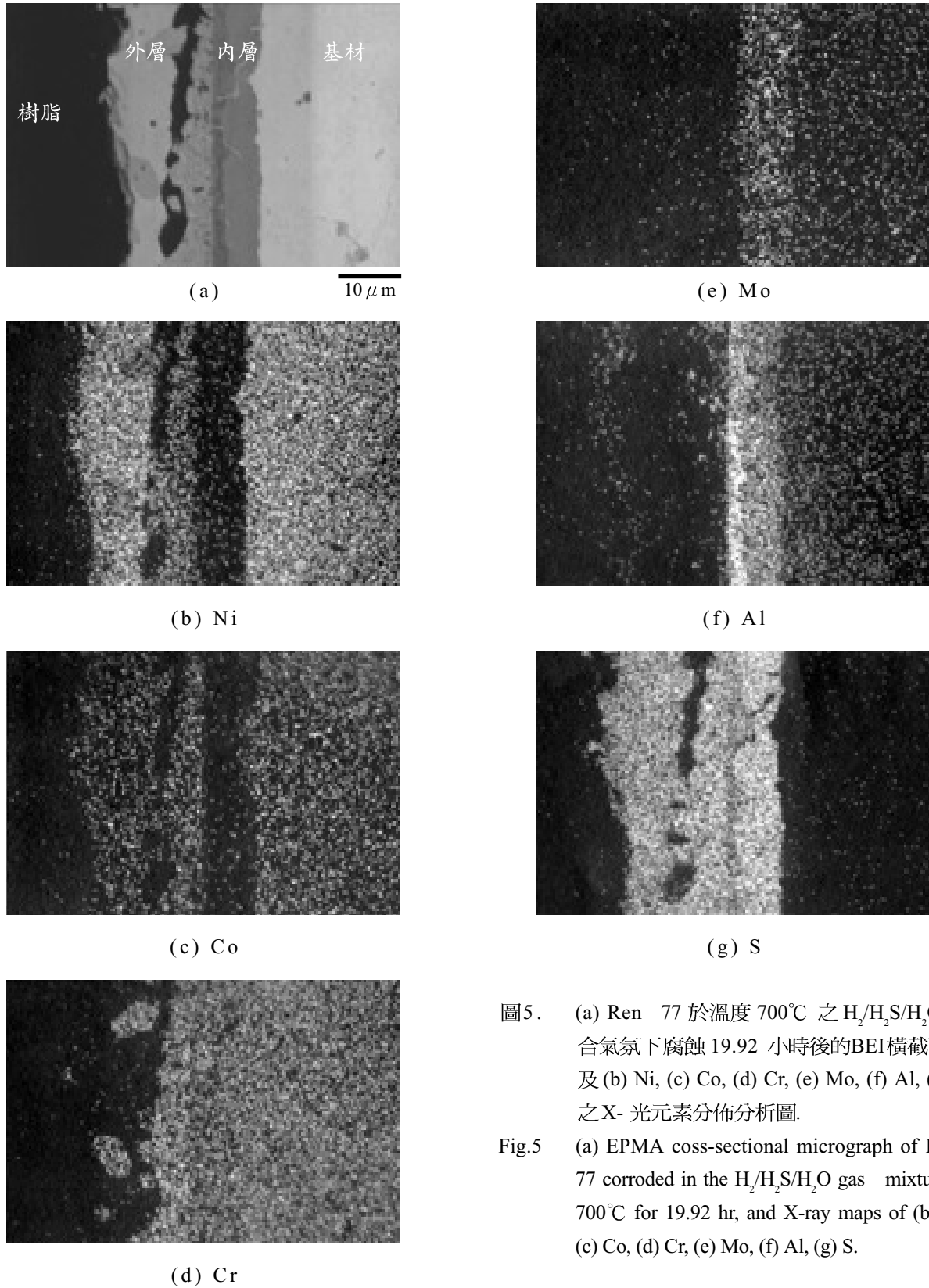
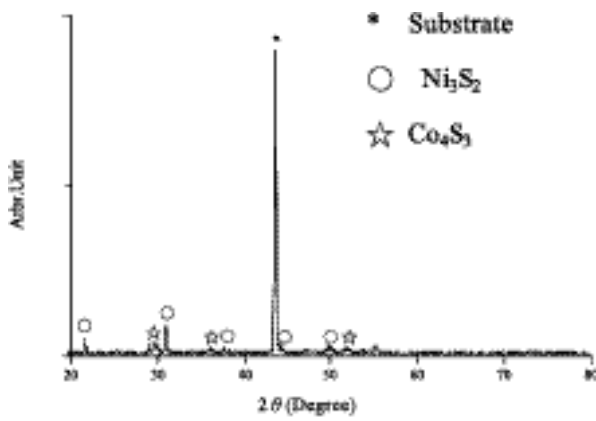
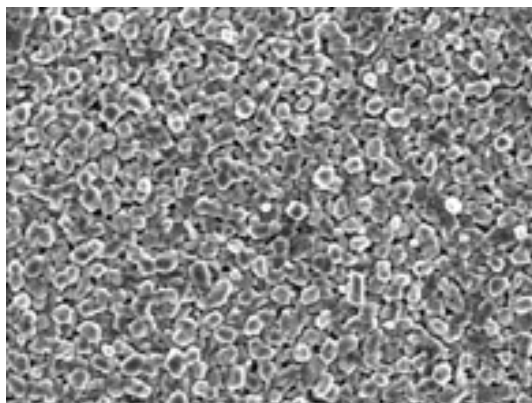


圖5. (a) René 77 於溫度 700°C 之 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛下腐蝕 19.92 小時後的BEI橫截面，及 (b) Ni, (c) Co, (d) Cr, (e) Mo, (f) Al, (g) S 之X-光元素分佈分析圖。

Fig.5 (a) EPMA cross-sectional micrograph of René 77 corroded in the $H_2/H_2S/H_2O$ gas mixture at 700°C for 19.92 hr, and X-ray maps of (b) Ni, (c) Co, (d) Cr, (e) Mo, (f) Al, (g) S.



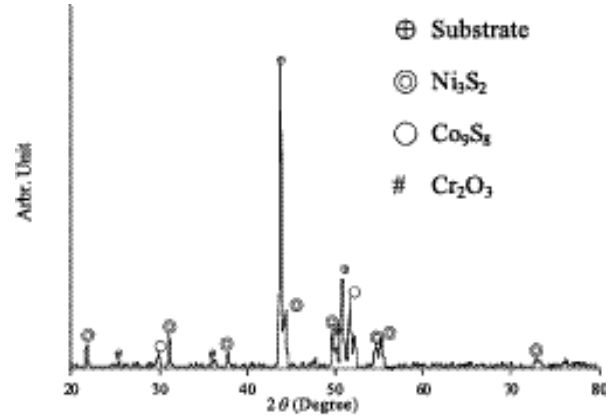
(a)



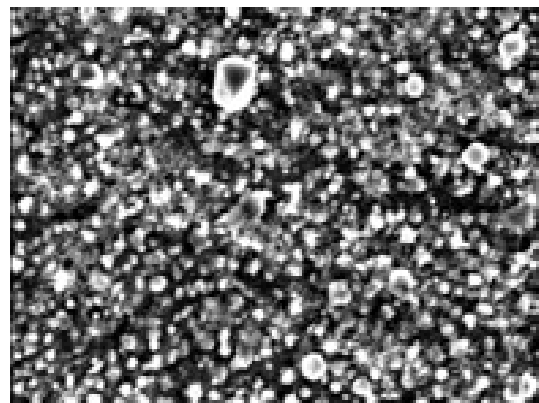
(b)

圖7. (a) René 77 在 700°C, H₂/H₂S 混合氣氛, 腐蝕5分鐘的 XRD 分析圖, (b) 相關合金腐蝕後之表面顯微組織.

Fig.7 (a) XRD analysis of the scale formed on René 77 at 700°C in the H₂/H₂S gas mixture for 5 min, (b) the corresponding topography of (a).



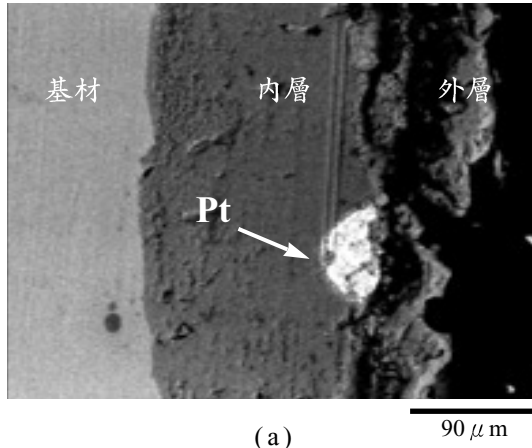
(a)



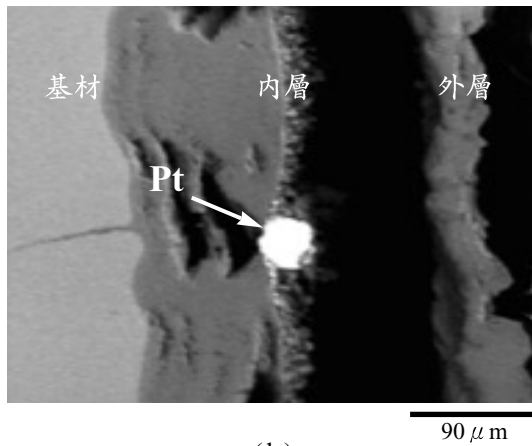
(b)

圖8. (a) René 77 在 700°C, H₂/H₂S/ H₂O 混合氣氛, 腐蝕5分鐘的 XRD 分析圖, (b) 相關合金腐蝕後之表面顯微組織.

Fig.8 (a) XRD analysis of the scale formed on René 77 at 700°C in the H₂/H₂S/ H₂O gas mixture for 5 min, (b) the corresponding topography of (a).



(a)



(b)

圖9. (a) René 77 於 H_2/H_2S 下，溫度 $800^\circ C$ 腐蝕 3.65 小時的橫截面圖，(b) René 77 於 $H_2/H_2S/H_2O$ 下，溫度 $700^\circ C$ 腐蝕 19.92 小時的橫截面圖

Fig.9 BEI micrographs of the scales formed on René 77 (a) corroded at $800^\circ C$, H_2/H_2S mixture gas for 3.65 hr, (b) corroded at $700^\circ C$, $H_2/H_2S/H_2O$ mixture gas for 19.92 hr.

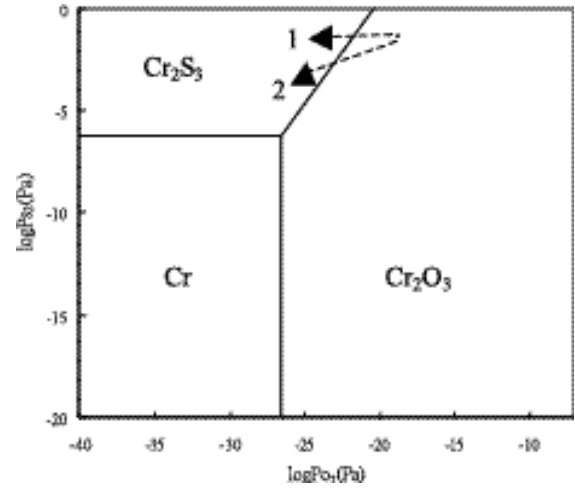


圖10. Cr-S-O 於溫度 $700^\circ C$ 之熱力學穩定相圖.

Fig.10 Stability diagram of Cr-S-O at $700^\circ C$.