

## 鐵鎳鉻合金於氯化鈉沉積鹽之高溫腐蝕

李清祺、王朝正\*、林裕章

High-Temperature Corrosion of Fe-Ni -Cr Alloys with NaCl Deposit

Ching-Chi Li, Chaure-Jeng Wang\*, and Yu-Chang Lin

### 摘 要

三種沃斯田體系 Fe-Ni-Cr 合金 (253MA、310 和 353MA) 於 850°C 進行 2mg/cm<sup>2</sup> 氯化鈉披覆量之高溫腐蝕研究。研究結果顯示，合金之腐蝕先是以氧氯化反應為起始反應，初期氧氯化反應所釋出之氯氣，於熔鹽揮發後被侷限於初期腐蝕皮膜及合金 substrate 之間，以氯化/氧化循環反應加速材料的腐蝕。高溫腐蝕過程中，合金元素鎳呈現鈍態之特性，合金之金屬損失與鐵和鉻之總消耗量有關。以總侵蝕深度來評估 Fe-Ni-Cr 合金之抗蝕性，中等鎳含量之 310 表現最佳。

關鍵詞：鐵鎳鉻合金；氯化鈉；高溫腐蝕；氧氯化；氯化；氧化。

### ABSTRACT

Three austenitic Fe-Ni-Cr alloys (253MA, 310 and 353MA) have been oxidized in static air at 850°C with a deposit of 2mg/cm<sup>2</sup> sodium chloride (NaCl). The results showed that the initial reaction for the corrosion of alloys is oxychlorination, while the chlorine (Cl<sub>2</sub>) released from initial oxychlorination accelerated the corrosion by the cyclic chlorination / oxidation. The alloying element of nickel shows noble characteristic. The metal losses of alloys are related to the total depletion amounts of iron and chromium from the substrate. According to the evaluation of the corrosion resistance of alloys from the total depth of attack, the best performance is the 310 with medium nickel content.

Keywords: Fe-Ni-Cr alloy; NaCl; high-temperature corrosion; oxychlorination; accelerated oxidation.

## 一、前言

商業化之沃斯田體系不銹鋼擁有優異的高溫強度與耐高溫氧化性，經常被應用於高溫設備，如觸媒轉換器(catalytic converter)、熱交換器(heat exchanger) ...等。當這些設備暴露在含NaCl的環境中，將受到嚴重之腐蝕侵蝕<sup>[1-4]</sup>。一般認為，NaCl誘發之加速腐蝕是因為氯氧化反應(oxychlorination)釋出氯氣，由氯氣侵蝕合金基材所致<sup>[5-6]</sup>。Seybolt<sup>[7]</sup>對合金於熔融鹵化鹽腐蝕之研究，發現NaCl之沉積量會影響Fe-Ni-Cr合金之腐蝕形態，在800-1000°C，當NaCl之沉積量在1-5mg/cm<sup>2</sup>時，合金會有內氧化；而當沉積量大於10mg/cm<sup>2</sup>以上時，則足以隔絕空氣，防止內氧化之發生。在合金元素之影響方面，鉻在高溫氧化環境下所形成之Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜有助於合金抗高溫氧化之提昇，然而在含有NaCl的腐蝕氣氛中，Cr與Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>會與NaCl反應生成氣態Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>或CrCl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，使得保護性皮膜無法形成<sup>[2-6,11]</sup>。儘管如此，鉻含量之增加仍有助於降低腐蝕損失(corrosion loss)<sup>[5-6]</sup>。另一方面，合金元素鎳在氯氧化之環境下具有高度之穩定性，因此提高Fe-Ni-Cr合金之Ni含量有助於降低材料之腐蝕損失<sup>[6,8]</sup>，然而，Fe-Ni-Cr合金因Ni之添加，經常可以觀察到因氯化鈉誘發腐蝕所造成之內侵蝕(subscale attack)現象<sup>[9,10]</sup>，在管線的應用場合將導致使用壽命之急速減少。因此，為同時考慮腐蝕損失與內侵蝕的影響，本研究使用金屬損失(metal loss)與內侵蝕深度(subscale attack)之量測來探討Fe-Ni-Cr合金之腐蝕行為，並且更進一步探討腐蝕皮膜之成長與內侵蝕之反應機制及合金元素之作用。

## 二、實驗方法

本研究所使用的三種沃斯田體系不銹鋼(253MA、310和353MA)合金成分如表1所示。三式合金均為商用2mm厚之鋼板，利用水冷式砂輪切割機將試片切割成18mm×15mm×2mm，以600-

grit SiC砂紙研磨，並以丙酮經超音波震盪清洗。利用空氣噴槍將飽和之NaCl水溶液噴霧至空氣中，使得試片表面沉積微細之NaCl霧氣，使用hot plate加熱試片至110°C，使水蒸氣蒸發而於試片表面沉積一層均勻的NaCl微細顆粒，重複噴覆直到試片表面NaCl沉積量為2mg/cm<sup>2</sup>。

高溫腐蝕試驗乃將試片置於靜滯空氣的管爐中，試驗溫度為850°C，試驗時間為1、4、9、16、25和36小時等6個時段，實驗後之試片利用金相觀察腐蝕形態，並以ASTM G54規範量測腐蝕之侵蝕深度，相關之名詞如金屬損失(metal loss)和內侵蝕深度(subscale attack)如圖1所示。腐蝕產物之特性利用X-ray diffraction(XRD)、金相顯微鏡(OM)、SEM作定性分析，並利用EDS及EPMA作定量分析。因為氯化物易於潮解之特性，為了能於EPMA定量分析中偵測出氯，部分試片以乾式研磨至#4000 SiC砂紙。為瞭解腐蝕產物生成相，試片表面以連續部分研磨的方式進行XRD分析，所有的XRD data皆經由JCPDS標準檔案比對以確定腐蝕產物之生成層次關係。

## 三、實驗結果

### 3.1 腐蝕動力學

表2為合金經1至36小時腐蝕後之金屬損失厚度和內侵蝕深度之量測結果，如表所見，合金之金屬損失厚度隨時間的增加而增加，並且25小時後，增加之速率快速地提昇。合金經36小時腐蝕後，以310合金之金屬損失最厚，353MA合金最薄；並且合金之內侵蝕深度皆隨著時間之增加而增加，於36小時後，內侵蝕深度以253MA合金最深，310合金最淺。

### 3.2 顯微結構及相組成

#### 3.2.1 一般腐蝕形態

合金經高溫腐蝕後，從爐體取出時腐蝕皮膜並

未剝離，但於冷卻時產生破裂並彈離。試片經金相觀察，253MA、310 和 353MA 合金在腐蝕形態上並未因時間之不同而改變，其差異僅於內侵蝕深度及腐蝕皮膜厚度之差別。圖 2 (a) 為其典型截面金相，顯示腐蝕皮膜並不緻密，且合金有嚴重之內侵蝕。

### 3.2.2 XRD 分析結果

合金經 36 小時高溫腐蝕後空冷，分別就腐蝕皮膜及試片表面進行腐蝕產物 XRD 分析，其結果彙整於圖 2 (b)。合金之腐蝕皮膜外側皆為  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，353MA 之腐蝕皮膜外側除  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  外，另偵測出  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。在合金腐蝕皮膜與底材鄰接處，合金腐蝕皮膜內側皆為  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ，而底材之表面主要為  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 。然而 310 合金除  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  外，另測出微弱之 NiO 訊號。

### 3.2.3 EPMA 和 EDS 分析

圖 3 為 353MA 合金腐蝕 9 小時後之 EPMA 元素分佈圖。其餘二種合金之元素分佈圖均與 353MA 合金相類似，即 Fe 分佈於腐蝕皮膜外側，Cr 分佈於腐蝕皮膜內側，O 分佈於較集中於整個腐蝕皮膜及腐蝕孔洞區域，Cr 於試片表面之分佈有耗乏 (depletion) 之現象，Ni 於試片表面之分佈則相對提高，Cl 分佈較集中於腐蝕皮膜底下及孔洞區域處。以試片之腐蝕孔洞 (voids) 位置進行 EPMA 定量分析，如圖 4(a) 白色十字交線之位置偵測結果為：Ni:25.22wt%，O:24.83wt%，Fe:15.12wt%，Cl:12.36wt%，Cr:12.11wt%，Si:0.69wt%。圖 4(b) 為 Cl 元素分佈圖，Cl 明顯分佈於孔洞內部，其餘二合金亦能於孔洞部位偵測出 Ni、Fe、Cr、O、Cl 和 Si 之存在，但孔洞內部之 Cl 元素分佈需視腐蝕產物存留量而定，有時僅能測出少量的 Cl。

合金於試片截面之未腐蝕之殘留金屬，由基材至試片表面取 4 個位置進行 EPMA 定量分析，如圖 5(a) 所示，其餘二合金以相同方式進行分析，結果彙整於圖 5(b)。定量分析之數據顯示，253MA、310 和 353MA 合金之試片表面 Ni 含量比基材分別增加 18.1 wt%、29.0 wt% 和 20.8 wt%，Cr 於試片表面均

呈現耗乏之現象，這與元素分佈圖分析結果相符合。

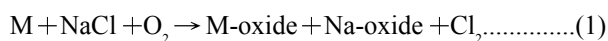
以 253MA 和 353MA 合金 9 小時高溫腐蝕後之腐蝕皮膜，進行 SEM 形態觀察及 EDS 分析，顯示皮膜外側上有許多水泡 (blister)，並生長少量鬚晶狀 (whisker) 之氧化鐵，而皮膜之內側表面是不連續之層狀及顆粒狀腐蝕產物。典型之 Fe-Ni-Cr 合金腐蝕皮膜表面形態及 EPMA 元素分布檢測如圖 6 所示，腐蝕皮膜外側主要為 Fe，內側主要為 Cr，並且皮膜內側、外側偵測到少量的 Ni、Na、Cl 及 Si。

## 四、討論

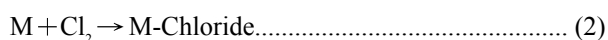
### 4.1 熱力學分析

沉積  $2\text{mg}/\text{cm}^2$  NaCl 之試片置於  $850^\circ\text{C}$  之靜滯空氣中，由於 NaCl 之熔點為  $801^\circ\text{C}$ ，因此可預期試片於短時間內，是一種熔鹽腐蝕的機制。據先前之研究<sup>[10]</sup>，估計約 20 分鐘後所有的沉積 NaCl 將揮發殆盡。考慮熔鹽腐蝕，Lai<sup>[9]</sup> 認為腐蝕之進行主要是金屬透過熔鹽中之溶氧或水蒸氣而發生氧化，氧化物並隨之溶於熔鹽中。因此，於實驗之初期，由於合金表面熔鹽覆蓋，可預期腐蝕是以式 (1) 之氯氧化為起始反應，氧化物並隨之溶於熔鹽中。而氯氧化產生之  $\text{Cl}_2$  以式 (2) 之氯化過程持續腐蝕基材。氯化過程產生之金屬氯化物如表 3 所示，因低熔點、高蒸氣壓之特性，容易向外揮發至氧分壓較高處，因而發生氧化，如式 (3) 之氧化反應，產生之  $\text{Cl}_2$  再次參與氯化反應，因此 (1)-(3) 式之氯氧化及氯化/氧化以循環腐蝕的方式持續腐蝕材料。

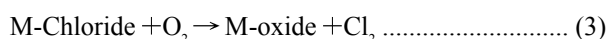
氯氧化：



氯化：

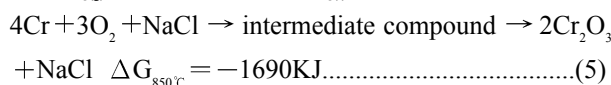
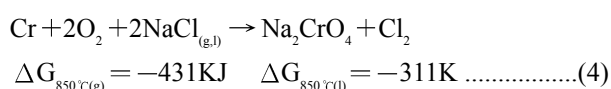


氧化：

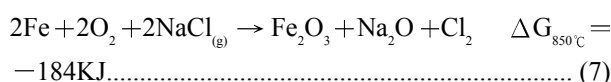
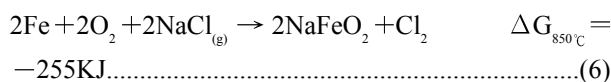


關於式 (1) 之氯氧化反應，據先前 Fe-Cr(Ni)、

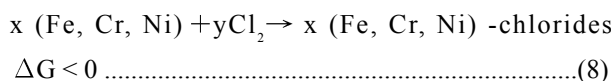
Ni-Cr 合金於 NaCl 氣氛之高溫腐蝕研究指出<sup>[3-6,12]</sup>，Cr 於初期之氯氧化中，如式 (4) 形成  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  之中間化合物，且  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  與 NaCl 發生共晶反應而降低熔點至  $577^\circ\text{C}$ 。在共晶熔鹽中， $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層逐漸如式 (5)，經由中間化合物形成。



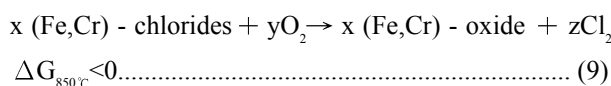
相同地，合金元素 Fe 於初期之氯氧化中，也可能發生式 (6)、(7) 之反應。



式 (4)-(7) 之氯氧化產生之  $\text{Cl}_2$  參與式 (8) 之氯化反應，式 (4)-(8) 在熱力學上之考量均為合理的。



由於氧化物是金屬-氧-氯系統最終穩定相，當 (Fe, Cr) - chlorides 逐漸形成而消耗環境中的氯，使氣氛之  $\text{Po}_2$  相對提高後，將得以發生式 (9) 之氧化反應。然而，如式 (10) 之氧化反應，因為 NiO 與  $\text{NiCl}_2$  之形成自由能相近，除非環境之氧分壓甚大於氯分壓，否則  $\text{NiCl}_2$  不會被氧化成為 NiO，即熔鹽仍存留於試片表面之初期階段， $\text{NiCl}_2$  並不發生氧化。而當高溫腐蝕後期，沉積鹽已完全揮發後，式 (10) 才有發生之可能。



## 4.2 外部腐蝕皮膜之形成

### 4.2.1 初期腐蝕皮膜

就 NaCl 之熔鹽腐蝕而言，合金元素直接與熔融 NaCl 反應形成金屬氯化物和金屬鈉在熱力學上是不可能的<sup>[11]</sup>。因此初期階段，金屬透過熔鹽中之

溶氧進行氧化，並隨之溶解而造成金屬損失。由於腐蝕初期熔鹽覆蓋，降低金屬表面之氧分壓，而鐵、鎳、鉻三種合金元素所形成之氧化物中，氧化鉻之平衡解離壓最低，因此合金元素鉻最易與熔鹽中之溶氧反應而形成鉻之氧化物。再者，由表 3 之金屬氯化物中，以氯化鉻之平衡解離壓 ( $\text{PCl}_2$ ) 最低，並且因鉻之氯化物形成自由能比鐵、鎳之氯化物形成自由能低<sup>[14]</sup>，所以合金元素 Cr 將最容易被選擇性腐蝕 (selective leaching)。以致圖 3 之元素分佈圖及圖 5 定量分析中均顯示，Cr 於合金基材表面呈現耗乏之現象。Cr 經由式 (4)、(5)， $\text{Cr}_2\text{O}_3$  之形成間接地經由中間化合物以致無法緻密，因而形成如圖 6(b) 所見之不連續狀。Seybolt 曾於 Fe-Cr-Ni 和 Ni-Cr 合金之 NaCl 熔鹽腐蝕研究中指出<sup>[15]</sup>，合金之腐蝕機制是因 Cr、Fe 合金元素之選擇性腐蝕，Cr、Fe 快速地遷移至合金表面，造材料內部空孔聚集形成如圖 2(a) 所見之相連通孔洞網 (interconnecting void network)。考慮 Fe 元素於初期之氯氧化反應，由圖 1(b) 之 XRD 分析結果，腐蝕皮膜僅偵測出  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，式 (6) 之  $\text{NaFeO}_2$  及式 (7) 之  $\text{Na}_2\text{O}$  並未偵測出。而在圖 6(b) 之腐蝕皮膜 EDS 分析中，腐蝕皮膜仍可偵測到微量的 Na。因此在腐蝕初期之氯氧化反應中，雖然熱力學的考量上，式 (6)、(7) 鐵之氯氧化是可能發生，但在 Cr 之競爭作用下，其生成量很小。

圖 7(a) 為初期階段熔鹽腐蝕之示意圖。初期階段由於熔鹽覆蓋而降低了合金表面之氧分壓，Cr 和 Fe 以氯氧化反應方式被選擇性地腐蝕，間接地經由中間化合物形成初期腐蝕皮膜  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。氯氧化反應釋出之  $\text{Cl}_2$  被侷限在初期腐蝕皮膜內，而往濃度梯度較低之基材侵蝕。

### 4.2.2 腐蝕皮膜之穩定成長

單就熱力學之平衡解離壓考慮氧化物之穩定性，當腐蝕皮膜由外側到內側逐漸降低氧分壓時，氧化物穩定存在的方式依序為氧平衡解離壓最高的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，之後為 NiO、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  到氧平衡解離壓最低的  $\text{SiO}_2$ 。由圖 2(b) XRD 偵測結果，顯示三種

合金之腐蝕皮膜組成分佈均符合熱力學。Shinata<sup>[3]</sup>曾於不銹鋼之氯化鈉腐蝕研究中指出，NiO 並未於 XRD 偵測出，且提出 NiO 似乎是以固溶於 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的方式形成 (Ni, Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 之推測。在圖 6(c) 中，腐蝕皮膜偵測出微量的 Ni(0-1.6wt%)，顯示確有微量的 NiO 固溶於 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。然而大量之 NiO 並未分布於腐蝕皮膜中，這間接說明腐蝕初期之氯氧化反應，Ni 表現較為鈍態，初期腐蝕皮膜 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由 Cr、Fe 選擇性移出形成。至於氧平衡解離壓最低的 SiO<sub>2</sub>，XRD 分析並未偵測出，然而在腐蝕皮膜之 EDS 分析及孔洞表面之定量分析中皆可偵測到 Si，因此 SiO<sub>2</sub> 生長於氧分壓最低之孔洞表面及皮膜內側，但量很少。

隨著腐蝕時間之增加，合金元素 Fe、Cr 持續從基材向外擴散，使得腐蝕皮膜得以持續成長。如圖 5(b) 之定量分析結果，Cr 含量從基材至試片表面逐漸降低，因此於皮膜/底材界面形成低鉻的 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。另一方面，由於氯化/氧化之循環腐蝕，使得金屬氯化物於氧分壓較高處氧化，同時增厚腐蝕皮膜，最後形成如圖 7(b) 所見，外側為 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、中間為 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、內側為 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 之腐蝕皮膜。

#### 4.3 內部侵蝕孔洞之傳播

如前所述，在合金表面仍然被覆著熔鹽之初期階段，氯氧化所釋出的 Cl<sub>2</sub>，朝降低濃度梯度的方向往基材侵蝕。當外部熔鹽揮發殆盡後，Cl<sub>2</sub> 被侷限於皮膜/底材間，因此如圖 3、圖 4(b)，Cl 分佈較集中於腐蝕皮膜底下及孔洞位置處。而圖 5 之定量分析結果，未腐蝕的殘留金屬位置並沒有偵測到 Cl，因此推測式 (8) 之金屬氯化物主要產於腐蝕皮膜底下及孔洞位置處，也就是氯化反應發生於此處。

當腐蝕皮膜形成後，氧分壓自腐蝕皮膜外側往基材內部遞減，氯化過程因發生於腐蝕皮膜內側，使得金屬氯化物之蒸汽壓自腐蝕皮膜外側往基材內部逐漸增加，造成氯化物向外揮發之驅動力<sup>[16]</sup>。由表 3 所見，氯化鐵比氯化鉻及氯化鎳有較高的平衡蒸汽壓，因此氯化鐵將向外快速地揮發至氧分壓較

高處，發生式 (9) 之氧化反應。以致腐蝕皮膜的外側形態如圖 6(a) 所見，可觀察到少量以氣相沈積方式形成的鬚晶狀氧化鐵<sup>[17]</sup>。

式 (9) 氧化反應過程所釋出的氯氣，以氯化/氧化的循環反應，逐漸向合金基材內部侵蝕。由於侷限於皮膜內部之 Cl<sub>2</sub> 因向皮膜外揮發而消失的速度緩慢，故仍有大量之 Cl<sub>2</sub> 於實驗時間內存留，因此如表 2 所見，內侵蝕深度隨著時間之增加而增加。考慮腐蝕孔洞區域，由於腐蝕初期 Cr、Fe 大量地被選擇性移出，於材料內部留下互相連通之的孔洞 (voids)。這些互相連通的孔洞在氯化反應過程中，因於孔洞表面所形成之金屬氯化物易於揮發，在金屬氯化物揮發後，將使得孔洞逐漸擴大，且當孔洞表面累積足夠的氧分壓後將得以發生內部氧化。圖 4 之定量分析及 Cl 元素分布圖結果，說明氯化/氧化循環反應中，孔洞內部表面之腐蝕產物存在著氧化物和氯化物，其過程如圖 7(b) 所示。

圖 7(b) 圖示說明，氯化/氧化循環反應發生於孔洞區域。Cl<sub>2</sub> 侵蝕金屬形成金屬氯化物，金屬氯化物易於揮發而使孔洞逐漸擴大，金屬氯化物揮發後之孔洞表面，由於內部氧化或氧化物之沉積，形成如圖許多氧化物存在於孔洞表面。氧化取代氯化所釋放之 Cl<sub>2</sub> 持續往氧化物內側擴散侵蝕基材，使得內侵蝕深度隨時間之增加而增加，且孔洞越為擴大。

#### 4.4 合金元素之影響

整個氯氧化及氯化/氧化反應機制，由式 (10) 可知，除非氧分壓很高且鐵、鉻氯化物活性很低的情況下，否則鎳並不會發生氧化，因此，鎳於整個腐蝕反應過程中表現較為鈍態 (noble characteristics) 而不易被消耗。由圖 5 之定量分析結果顯示，合金元素鐵、鉻的消耗造成合金表面鎳活性的提高，由合金基材位置 1 和表面位置 4 的鎳含量相減，可得一鎳濃度差異 ( $\Delta Ni$ ) 的結果。若將此結果繪於圖 8 之縱軸，另外將內侵蝕深度 (subscale attack) 的量測結果繪於圖 8 之橫軸，可得圖 8 之鎳濃度差異曲線示意圖。因鎳於循環腐蝕過程中不易消耗，鎳濃度差異

之增加是因為鐵和鉻之消耗，因此鎳濃度差異曲線所圍成的面積大小可表示鐵和鉻於反應過程之總耗量多寡。由於三種合金之初始 NaCl 沉積量相同，在氣氛相同的情況下，圖 8 之面積所反映出的鐵和鉻總消耗量差異不大。若比較其面積之小量差異，可發現鐵和鉻總消耗量為 310>253MA>353MA。這消耗的鐵、鉻主要是形成金屬外側之腐蝕皮膜，因此金屬損失厚度之大小也依序 310>253MA>353MA。這結果說明，金屬損失厚度不單獨為合金鉻含量或鐵含量之函數，金屬損失厚度與鐵和鉻總消耗量有關。

根據 Hiramatsu 等<sup>[4]</sup>對不銹鋼於 NaCl 之腐蝕研究認為，雖然 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 會與 NaCl 反應而消耗掉，但就金屬損失之觀點，高 Cr 量仍比低 Cr 量合金抗 NaCl 熱腐蝕，並且 Ni 很明顯地聚集於晶界處，高 Ni 可以有效地改善 Fe-Ni-Cr 合金於 NaCl 之熱腐蝕。但若以總侵蝕深度 (total depth of attack) 之觀點，高鎳含量之合金於氯化鈉之環境未必有助於抗高溫腐蝕，例如 253MA 鈍態元素 Ni 之含量最低，鉻、鐵之選擇性腐蝕勢必會造成較深之內侵蝕，然而合金添加大量的 Ni 卻未必對於抵抗內侵蝕有利，因為鎳比鐵、鉻有較高的溶氧量<sup>[18]</sup>，因而較能提供鉻、鐵氯化/氧化所必須的氧。由於合金之內侵蝕區域會隨時間之增加而逐漸內氧化，進而逐漸轉為金屬損失，因此不宜單獨以內侵蝕深度評估合金之抗高溫腐蝕性，以總侵蝕深度之考量，中等鎳含量之 310 總侵蝕深度最小，低等鎳含量之 253MA 總侵蝕深度最大。

## 五、結論

1. Fe-Ni-Cr 合金(253MA、310 和 353MA)，披覆 2 mg/cm<sup>2</sup> NaCl，置於 850℃之靜滯空氣中，高溫腐蝕初期，合金先是以氯氧化為起始反應，並於熔鹽揮發前形成初期腐蝕皮膜。氯氧化反應所釋出之氯氣被侷限於初期腐蝕皮膜與合金底材之間，在熔鹽揮發後成為持續以氯化/氧化循

環反應的方式加速合金的氧化。

2. 氯化反應發生於腐蝕皮膜底下及孔洞內部，形成之金屬氯化物易於揮發，並於氧分壓較高處發生氧化，氯化/氧化之循環反應與 Fe、Cr 持續向外擴散，使得腐蝕皮膜隨時間增加而增厚，且於合金底材形成相互連通之內侵蝕孔洞網。
3. 於本研究之合金成分範圍，對於相同之 NaCl 沉積量，合金於腐蝕過程中之鐵和鉻消耗總量約略相同。
4. Fe-Ni -Cr 合金於 NaCl 之高溫腐蝕中，氯化/氧化循環反應，鎳表現較為鈍態，鉻、鐵之選擇性腐蝕，使得合金腐蝕形態外側主要為 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 腐蝕皮膜，內側形成許多內侵蝕孔洞。以總侵蝕深度評估，中等鎳含量之 310 表現最佳之抗蝕性。

## 參考文獻

1. D. M. Johnson, D. P. Whittle, and J. Stringer, Corrosion Science, Vol. 15 (1975) p.736.
2. S. Kameswari, in Proceedings of International Congress on Metallic Corrosion, National Research Council of Canada (1984) p.654.
3. Y. Shinata, F. Takahashi, and K. Hashiura, Materials Science and Engineering, Vol. 87 (1987) p.399.
4. N. Hiramatsu, Y. Uematsu, T. Tanaka, and M. Kinugasa, Materials Science and Engineering, A120 (1989) p.319.
5. M. K. Hossain and S. R. J. Saunders, Oxidation of metals, Vol. 12, No.5 (1978) p.451.
6. Y. Shinata, M. Hara, and T. Nakagawa, Materials Transactions, JIM, Vol. 32, No.10 (1991) p.969.
7. A. U. Seybolt, Oxidation of Metals, Vol.2, No.2 (1970) p.161.
8. H. Chu, P. K. Datta, and K. N. Strafford, Oxidation of Metals, Vol.43, Nos.5/6 (1995) p.491.

9. G. Y. Lai, in "High-Temperature Corrosion Engineering Alloys", ASM (1990) p.169.
10. H. Fujikawa and N. Maruyama, Materials Science and Engineering, A120 (1989) p.301.
11. C. J. Wang and L. J. Wu, Journal of Chinese Corrosion Engineering, Vol.13, No.3 (1999) p.129.
12. R. D. K. Misra and R. Sivakumar, Oxidation of Metals, Vol.25, Nos.1/2 (1986) p.83.
13. O. Kub and E. II. Erans, in "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon, New York (1958) p.225.
14. C. J. Wang, Y. C. Chang, and Y. S. Wang, Journal of Chinese Corrosion Engineering, Vol.12, No.1, (1998) p.1.
15. A. U. Seybolt, Oxidation of Metals, Vol.2, No.2 (1970) p.119.
16. S. Kim and M. J. McNallan, Corrosion (NACE), 46, No.9 (1990) p.746.
17. P. Elliott, A. A. Ansari, and R. Nabavi, Corrosion Science, Vol. 44, No.8 (1988) p. 544.
18. B. Chattopadhyay and G. C. Wood, Oxidation of Metals, Vol.2, No.4 (1970) p.373.

### 謝誌

本研究承國科會 NSC 90-2216-E-011-042 經費援助，特此致謝。

表1. 三式合金之化學成分

Table 1. Chemical compositions of alloys (wt%)

Elements Alloys	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe
253MA	0.11	1.51	0.51	21.20	10.59	bal.
310	0.02	0.63	1.77	25.27	20.04	bal.
353MA	0.07	1.11	1.14	27.87	33.64	bal.

表2. 三式合金經 1-36 小時之腐蝕後，金屬損失、內侵蝕深度及總侵蝕深度之量測結果

Table 2. The measurement results of metal loss, subscale attack and total depth of attack after the three alloys corroded for 1 to 36 hr.

Alloys	Times	1hr		4hr		9hr		16hr		25hr		36hr	
		average	$\sigma$	average	$\sigma$	average	$\sigma$	average	$\sigma$	average	$\sigma$	average	$\sigma$
253 MA	total depth of attack	75.4	6	93.1	12	130.8	18	132.6	5	217.7	14	230.1	20
	subscale attack	53.9	6	63.7	13	93.1	17	91.3	10	176.3	16	181.2	21
	metal loss	21.6	4	29.4	8	37.7	5	41.2	7	41.4	4	48.9	4
310	total depth of attack	75.4	4	93.4	7	124.7	11	129.5	7	168.1	6	184.1	12
	subscale attack	54.1	5	61.5	8	90.2	12	85.6	6	124.4	11	125.8	14
	metal loss	21.3	5	31.9	5	34.5	4	43.9	6	43.6	7	58.3	6
353 MA	total depth of attack	57.4	10	90.8	15	91.4	16	120.9	10	189.3	18	195.4	17
	subscale attack	38.1	9	61.4	18	61.3	14	91.9	8	160.2	19	155.7	18
	metal loss	19.3	4	29.3	7	29.2	4	29.0	3	29.1	2	39.7	9

Average：隨機量取試片橫截面 9 個位置之量測平均值

$\sigma$ ：隨機量取試片橫截面 9 個位置之量測標準差

表3. 鐵、鎳和鉻之金屬氯化物高溫性質

Table 3. The high-temperature properties of iron, nickel, and chromium chlorides.

Chloride	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>b</sub> (°C)	P <sub>Cl<sub>2</sub></sub> (atm)	T <sub>4</sub> (°C)	P <sub>850°C</sub> (atm)
CrCl <sub>2</sub>	820	1300	1.26×10 <sup>-12</sup>	741	1.54×10 <sup>-3</sup>
CrCl <sub>3</sub>	1150	945	3.21×10 <sup>-10</sup>	611	1.25×10 <sup>-1</sup>
FeCl <sub>2</sub>	676	1026	1.68×10 <sup>-10</sup>	536	1.81×10 <sup>-1</sup>
FeCl <sub>3</sub>	303	319	7.26×10 <sup>-8</sup>	167	9.77×10 <sup>4</sup>
NiCl <sub>2</sub>	1030	987	2.77×10 <sup>-7</sup>	607	9.57×10 <sup>-2</sup>

T<sub>m</sub>: melt point, T<sub>b</sub>: boiling point, P<sub>Cl<sub>2</sub></sub>: dissociation pressure of metal chlorides at 850°C, T<sub>4</sub>: the temperature when chloride vapor pressure at 10<sup>-4</sup>atm, P<sub>850°C</sub>: chloride vapor pressure at 850°C.

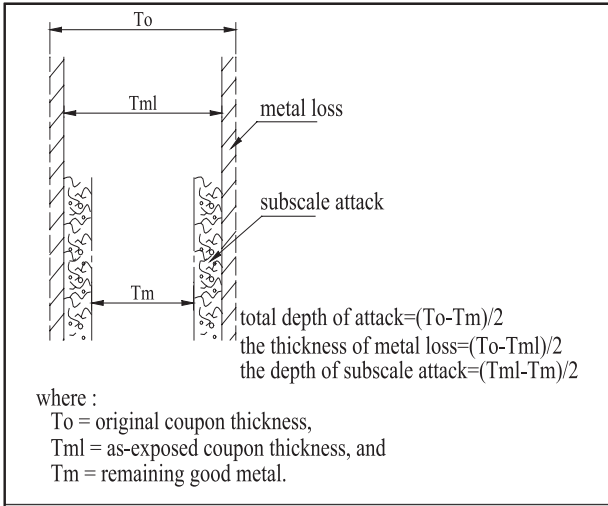
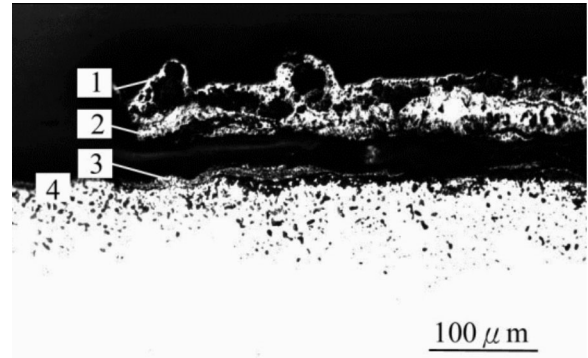


圖1. ASTM G54 侵蝕深度量測示意圖  
 Fig. 1 Schematic diagram showing depth of attack measurements.



(a)

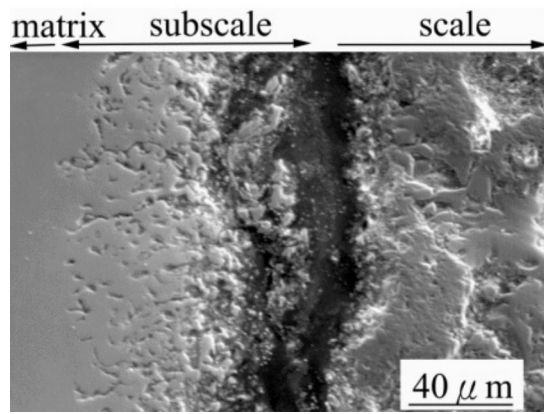
Alloy	253MA	310	353MA
position			
outer-layer of external scale (1)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (vs)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (vs)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (vs) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (w)
inner-layer of external scale (2)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (vs) FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (m)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (vs) FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (vw)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (vs) FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (w)
surface of substrate (3)	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (vw)	NiO(vw) FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (vw)	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (vw)
substrate After partial ground (4)	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (w)	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (vw)	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (vw)

(b)

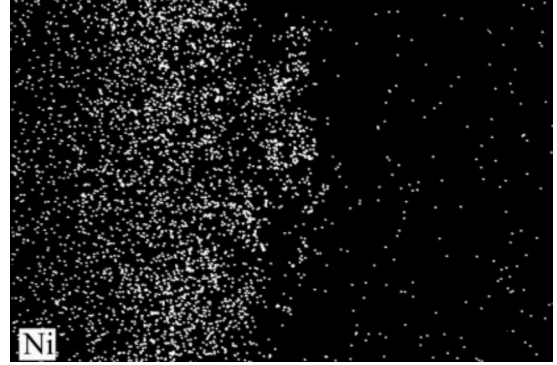
圖2. (a) 353MA 合金於 850°C 經 9 小時腐蝕後之截面金相 (b) 三式合金於 36 小時腐蝕後，腐蝕產物之 XRD 分析結果。

Fig. 2 (a) Cross-sectional micrograph of 353MA alloy corroded at 850°C for 9 hr (b) XRD analysis of corrosion products of the alloys corroded for 36 hr.

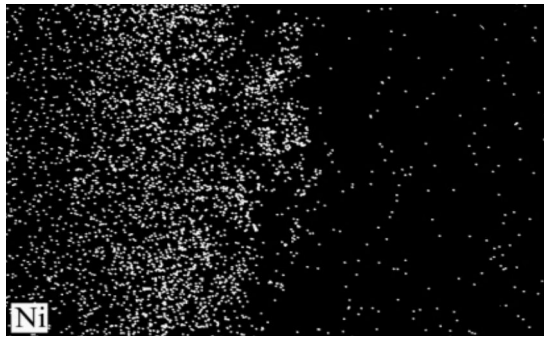




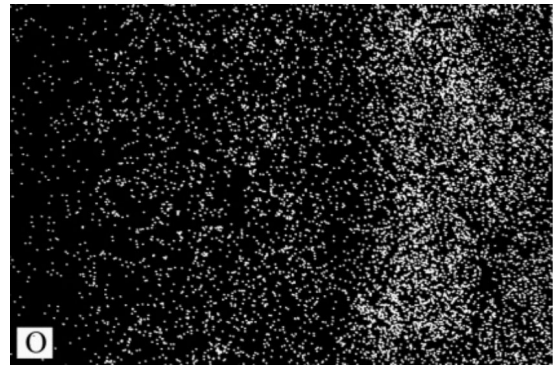
(a)



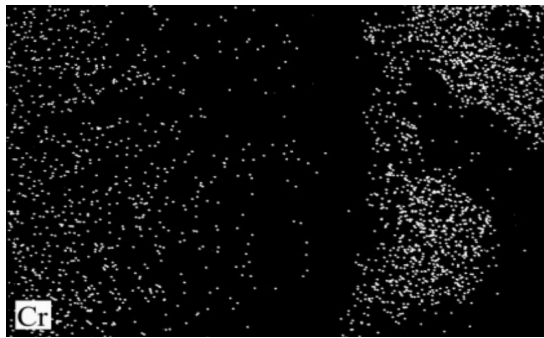
(e)



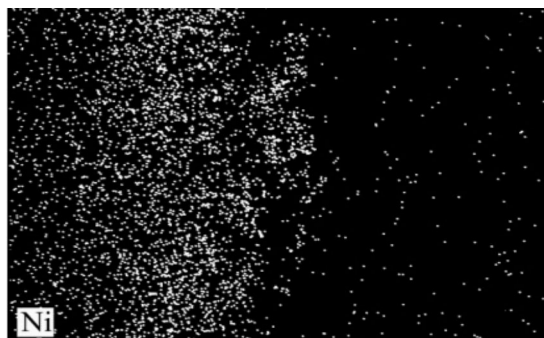
(b)



(f)



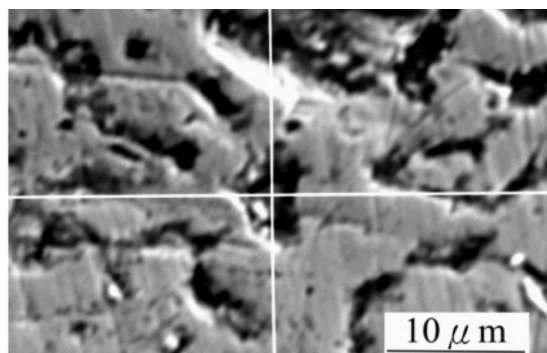
(c)



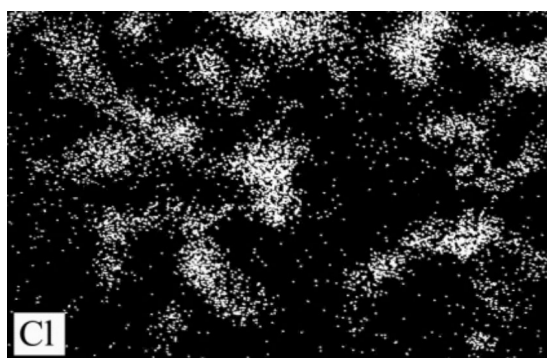
(d)

圖3. 353MA 合金於 850°C 經 9 小時腐蝕後之截面形態與元素分佈，(a)二次電子顯微影像，(b)鐵(c)鉻(d)鎳(e)氯(f)氧X-ray 元素分佈圖。

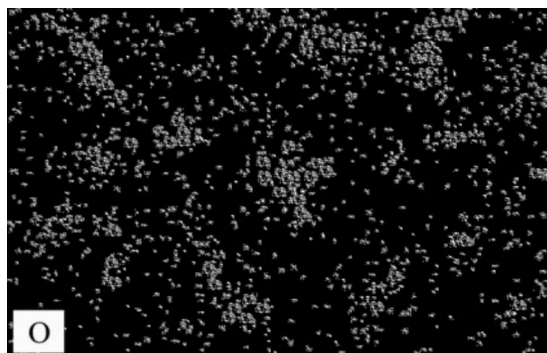
Fig. 3 (a)Scanning electron micrograph of the scale formed on an 353MA corroded for 9 hr at 850 °C, and X-ray maps of (b) Fe, (c) Cr, (d) Ni, (e) Cl, (f) O of (a).



(a)



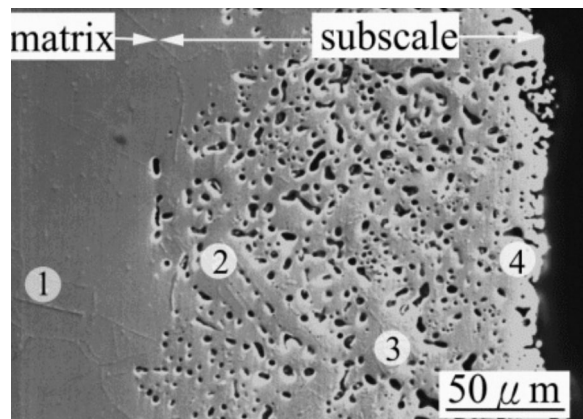
(b)



(c)

圖4. (a) 353MA 合金於 850°C 經 9 小時腐蝕後，孔洞區域之二次電子顯微影像（白色十字中心為定量分析位置），(b) Cl 和(c) O 之 X-ray 元素分佈圖。

Fig. 4 (a) Scanning electron micrograph of the voids formed on 353MA alloy corroded for 9 hr at 850°C, (The white cross is the position of the quantitative analysis around the voids.) (b) and (c) are the X-ray maps of Cl and O respectively.



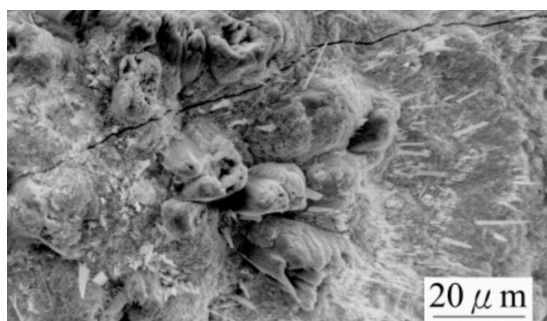
(a)

Alloy	Position	Element (wt%)				
		Fe	Ni	Cr	Cl	O
253MA	1	68.63	12.19	19.18	-	-
	2	73.14	20.15	6.71	-	-
	3	73.06	20.98	5.96	-	-
	4	67.81	30.25	1.84	-	0.10
310	1	53.47	20.61	25.93	-	-
	2	55.21	42.53	2.26	-	-
	3	50.88	47.17	1.62	-	0.34
	4	49.64	49.56	0.80	-	-
353MA	1	38.10	36.29	25.61	-	-
	2	39.41	36.56	24.03	-	-
	3	40.30	36.27	23.43	-	-
	4	40.28	57.11	2.60	-	-

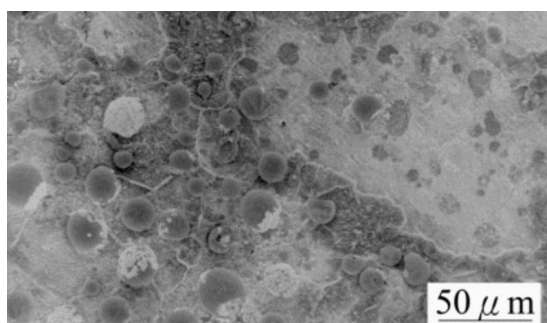
(b)

圖5. (a)353MA 於 850°C 經 36 小時腐蝕後，截面之二次電子顯微影像及 EPMA 定量分析位置，(b) 三式合金 EPMA 定量分析結果。

Fig. 5 (a) Scanning electron micrograph and EPMA quantitative analytic positions of 353MA alloy corroded for 36 hr at 850°C. (b) EPMA quantitative analytic results of the alloys.



(a)



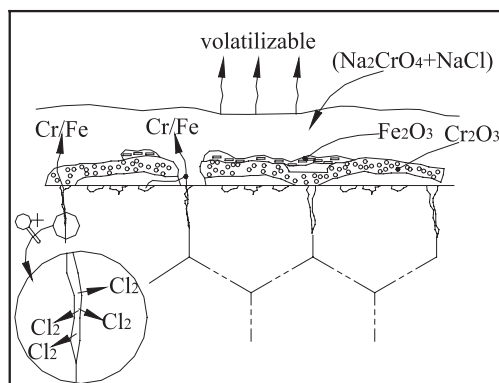
(b)

Alloys	Element (wt%)	Outermost scale	Innermost scale
253MA	Fe	98.7	10.0
	Ni	0.3	0.0
	Cr	0.1	83.4
	Cl	0.0	0.7
	Si	0.3	5.9
353MA	Fe	80.0	9.2
	Ni	0.5	1.6
	Cr	17.7	86.2
	Cl	1.0	0.5
	Si	0.4	2.3
	Na	0.4	0.2

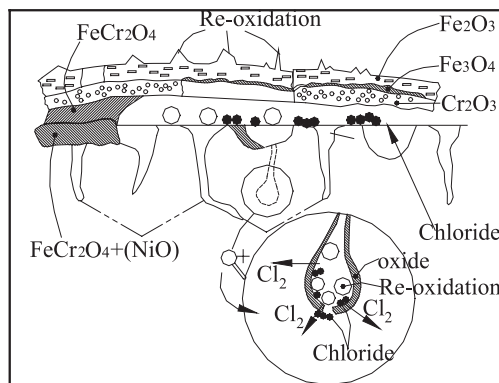
(c)

圖6. SEM 腐蝕皮膜形態觀察與 EDS 分析結果，(a) 253 MA 於 850°C 經 9 小時腐蝕後，腐蝕皮膜外表面，(b) 腐蝕皮膜內表面之二次電子顯微影像，(c) 253MA 及 353MA 腐蝕皮膜 EDS 分析結果。

Fig.6 SEM morphological examination and EDS analysis on the external scale peeled off from the specimens corroded for 9 hr at 850°C. (a) the outermost surface of external scale of 253 MA. (b) the innermost surface of external scale of 253 MA. (c) EDS analytic results.



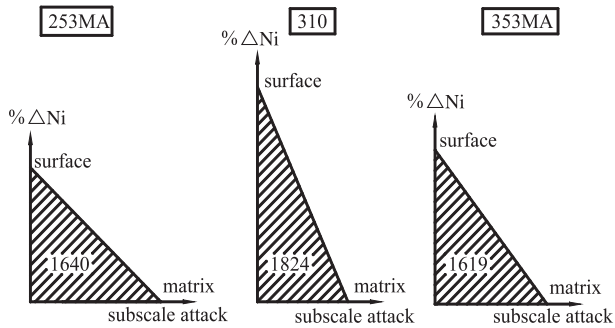
(a)



(b)

圖7. 鐵鎳鉻合金在 850°C 於氯化鈉沉積鹽之高溫腐蝕機制說明圖 (a) 溶鹽揮發前，氯氧化反應導致鉻、鐵選擇性之腐蝕，並形成初期腐蝕皮膜，(b) 溶鹽揮發後，隨時間之增加，腐蝕皮膜持續成長，氯化/氧化循環反應使得內侵蝕深度持續增加。

Fig.7 Illustration of high-temperature corrosion mechanism of Fe-Ni-Cr alloy with NaCl deposit at 850°C. (a) Before volatilization of molten salt, the oxychlorination leads to a selective leaching of chromium and iron, forming the initial external scale. (b) After volatilization of molten salt, the external scale grows continuously. Cyclic chlorination / oxidation deepens the subscale attack.



Alloys	253MA	310	353MA
The depth of subscale attack	181.2( $\mu\text{m}$ )	125.8( $\mu\text{m}$ )	155.7( $\mu\text{m}$ )
The difference of nickel concentration between surface and matrix ( $\Delta\text{Ni}$ )	18.1(wt%)	29.0(wt%)	20.8(wt%)
The area enclosed by the nickel concentration gradient curve	1640	1824	1619

圖8. 鎳濃度差異曲線示意圖，圖中由鎳濃度差異曲線所包圍之面積代表合金之鐵和鉻總消耗量。

Fig. 8 Illustration of simplified nickel concentration curves, in which, the areas enclosed by the curves indicated the total depletion amount of Cr and Fe.