

2205 雙相不銹鋼之高溫硫化行為研究

林鈺庭、陳柏洲、開物*

High-Temperature Sulfidation Behavior of 2205 Duplex Stainless Steel

Y. T. Lin, B. C. Chen, and W. Kai*

摘要

本研究在探討 2205 雙相不銹鋼（簡稱 2205DSS）於溫度 500~900°C 之 H_2/H_2S 與 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛下的高溫硫化行為。結果顯示，2205DSS 之腐蝕動力學遵守拋物線型定律，且腐蝕反應速率隨溫度的上升與水汽的加入而變快。2205DSS 硫化後之腐蝕生成物大致分為複雜的內、外兩層硫化物，其中，在 H_2/H_2S 混合氣氛下之最外層主要含有硫化鐵 ($Fe_{1-x}S/FeS$) 與硫化鐵鎳 ($(Fe,Ni)_9S_8$) 之硫化物，內層主要為 $Fe_{1-x}S$ 、 $FeCr_2S_4$ 、 $CrMo_2S_4$ 、 Cr_2S_3 及微量 Mo_2S_3 之硫化物。在 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛下，經腐蝕後並無氧化物生成且腐蝕型態與 H_2/H_2S 混合氣氛下相似。由白金指標實驗得知，白金皆位於內層與外層腐蝕層之間，這表示外層硫化物之生成主要是由陽（鐵、鎳及鉻等）離子向外擴散所致，而內層硫化物的生成主要是由硫離子向內擴散所致。

關鍵字：2205 雙相不銹鋼；高溫硫化行為；硫化鐵鎳。

ABSTRACT

High-temperature sulfidation behavior of 2205 duplex stainless steel (2205DSS) over the temperature range 500~900°C in H_2/H_2S and $H_2/H_2S/H_2O$ gas mixtures was studied. In general, the corrosion kinetics followed the parabolic rate law in both gas mixtures, and the corrosion rate constants increased with increasing temperature and the presence of water vapor. The scales formed in H_2/H_2S mixed gases were complex and heterophasic, consisting of the outer layer of mostly iron sulfide ($Fe_{1-x}S$ or FeS) and iron-nickel sulfide ($(Fe,Ni)_9S_8$), while the inner layer was a heterophasic mixture of $Fe_{1-x}S$ 、 $FeCr_2S_4$ 、 $CrMo_2S_4$ 、 Cr_2S_3 , and minor Mo_2S_3 . The scales formed in the $H_2/H_2S/H_2O$ gas mixture were similar to those of in the H_2/H_2S gas mixture, and no evidence of any oxides was found. Platinum marker were always located at the interface between the inner and outer scales, suggesting that the outer scale grew by outward transport of cations (Fe, Ni, and Cr) and the inner scale grew by the inward diffusion of sulfur.

Keywords: 2205 duplex stainless steel; high-temperature sulfidation; iron-nickel sulfide.

1. 前言

2205DSS 於 1970 年代開發成功^[1]，除較沃斯田鐵系之强度高外，高鉻與鉬含量使其具有良好的耐蝕性與抗點蝕能力，因此，常使用在石油生產運輸所需的熱交換管、化學油輪載油艙與加工工業中之管道等，在其運作環境皆含各種腐蝕性氣氛（如 HCl、H₂S、SO₃、NO_x、CO、CO₂、H₂O 等）以及沉澱鹽類，因此，鋼材的高溫強度和高溫抗蝕性將受到極嚴苛的考驗。

國外文獻^[2-4]中相對於鐵基合金之高溫腐蝕行為研究始於 1940's 年代，發現基材金屬硫化物具有較高的缺陷結構特性 (high defective nature)，並且生成非計量化合物 (non-stoichiometry)，例如在硫化鐵中，鐵離子的空孔可達 24% (即生成 Fe_{0.76}S)，使得硫化層不如氧化層緻密而失去應有的保護性；同時這些硫化物與金屬亦具有低共晶點的特性 (如 Fe-FeS 的共晶點為 988°C)，極易生成液態的硫化物而加速腐蝕^[5]，使鐵基合金的抗硫化性能大幅降低。有鑑於此，我們急需探討高溫硫化及硫氧化對 2205DSS 所造成的影響，以提供業界能對 2205DSS 有更廣泛的運用。

2. 實驗方法

實驗所用之 2205DSS 為榮剛材料科技公司 (GMTC) 所提供，其主要成分列於表-1。經固溶化熱處理後（其金相組織照片如圖-1所示，其中，亮相為 γ 相，而較暗相為 α 相），將其切成 20 mm (長) × 10 mm (寬) × 0.8 mm (厚) 之標準薄片，重量控制在 0.5~1.0 克之間，並在試片一端以放電加工機鑽孔以利實驗時試片的掛取。完成以上步驟後將試片以砂紙研磨至 1000 號，最後將試片置於酒精、丙酮及蒸餾水中，利用超音波震盪清洗並吹乾備用。整個硫化實驗的測試係在抽真空後的石英管中通入 H₂/H₂S 與 H₂/H₂S/H₂O 氣氛下進行^[6]，硫化溫度控制在 500~900°C 之間，腐蝕後之試片經由 X-光繞射儀分析表面生成物及逐層研磨方式分析硫化層的組成成分。並配合光學顯微鏡與掃描式電子顯微

鏡，含背像散射電子影像 (BEI) 及能譜分析 (EDS)，觀察金相與硫化腐蝕後試片的顯微組織與成分分析。再藉由電子微探儀 (EPMA)，檢測腐蝕試片產物的元素分佈情形。

3. 結果

3.1 腐蝕動力學

2205DSS 在 H₂/H₂S 與 H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛下之腐蝕動力學結果是以單位面積之重量變化量對時間的平方根作圖繪於圖-2 (a) 與 (b)。而其腐蝕反應常數 (K_p) 經由最小平方差的數學模式求取圖上之斜率並計算其平方值後，列於表-2。研究結果顯示，2205DSS 於兩種不同腐蝕氣氛均遵守拋物線型定律，顯示硫化反應速率控制步驟為固態擴散，綜觀表-2 發現，腐蝕速率隨著溫度提高及水汽的加入而變快，且在相同溫度下反應常數有快慢差異，當 T=500~900°C 之間。含水氣氛中的反應常數比在不含水之結果快約 0.1~0.4 個數量級（因溫度高低而異）。

2205DSS 的反應常數 (log k_p) 與溫度倒數 (1/T) 的關係圖 (Arrhenius plot) 示於圖-3。由圖中可確定腐蝕速率隨溫度的上升而加快，並由圖中之斜率求得反應活化能 Q 值，由於是在不同氣氛下進行腐蝕，造成腐蝕物之生成量有一定程度的差異，使其 Q 值亦有所差異。

3.2 腐蝕物表面型態與組成分析

2205DSS 於 H₂/H₂S 混合氣氛下硫化後發現表面是以硫化鐵為主，其表面型態皆呈現大片的六角形及角錐狀結構，如圖-4 (a) 與 (b) 所示，並觀察到 700~900°C 生成的硫化物具有明顯的優選方向 (preferred orientation)，主要是以 (221) 面及 (206) 面的 FeS 為主。圖-5 為 2205DSS 於 800°C 硫化腐蝕 9 小時之 XRD 逐層分析圖，由圖可知腐蝕外層以 Fe_{1-x}S 為主，內層則以硫化鐵鉻 (FeCr₂S₄) 為主，硫化鉻鉬 (CrMo₂S₄) 和硫化鐵 Fe_{1-x}S 次之，並含有非常微量的

硫化鉻 (Cr_2S_3) 與硫化鉬 (Mo_2S_3)。圖-6 (a) 與 (b) 為 2205DSS 於 $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{S} / \text{H}_2\text{O}$ 混合氣氛下腐蝕後之表面型態，以角錐狀為主。圖-7 為 2205DSS 於 500°C 腐蝕 120 小時之 XRD 分析圖。由圖中可知，其腐蝕物最外層以硫化鐵 ($\text{Fe}_{1-x}\text{S} / \text{FeS}$) 為主，往內層研磨後發現以硫化鐵鉻 (FeCr_2S_4) 為主，硫化鉻 (Cr_2S_3) 及硫化鐵 ($\text{Fe}_{1-x}\text{S} / \text{FeS}$) 次之。圖-8 為 2205 DSS 於 500°C 腐蝕 120 小時後的 BEI 橫截面及 X-光元素分析圖。由元素分佈圖可知，外層主要為鐵元素往外擴散與硫反應，致使外層主要為 $\text{Fe}_{1-x}\text{S} / \text{FeS}$ ，而部分鐵及鉻則分佈於內層，其主要腐蝕物為 FeCr_2S_4 、 $\text{Fe}_{1-x}\text{S} / \text{FeS}$ 及微量 Cr_2S_3 ，但沒有任何鉬的硫化物與氧化物生成。

3.3 短時間與長時間硫化實驗

為瞭解 2205DSS 在 $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{S}$ 混合氣氛下硫化的初始行為，對不銹鋼進行 900°C 腐蝕 1.5 分鐘之短時間試驗；腐蝕後之表面形貌如圖-9 (a) 所示，由圖可看出外層硫化物呈大顆粒狀的薄片，且分佈並不均勻而非常容易脫落，將其倍率放大如圖-9 (b) 所示，發現其周圍為佈滿白色小顆粒之片狀堆疊的硫化物，並配合圖-9 (c) XRD 分析結果可知其表面主要生成硫化鐵 (Fe_{1-x}S) 與硫化鉻 (Cr_2S_3)。在含水汽之腐蝕氣氛下發現表面生成硫化鐵 (Fe_{1-x}S) 與氧化鐵鉻 (FeCr_2O_4)，表面則有深色及淺色顆粒之分別，如圖-10 所示，經 EDS 分析得知深色區之成份為 Fe (28.32 at.%)、Cr (18.43 at.%) 及 S (35.56 at.%) 及較低含量之氧 (約 17.69 at.%)；而淺色區則為 Fe (13.36 at.%)、Cr (30.51 at.%)、S (6.95 at.%) 及較高含量之氧 (49.18at.%)。另一方面，為決定 2205DSS 長時間之動力學，本研究亦將該合金試片置於 $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{S}$ 下 900°C 腐蝕 13.6 小時，其拋物線之增重曲線如圖-11 (a) 所示，圖中 2205DSS 之腐蝕動力學在長時間硫化下可分為三個階段，首先是一個短的初始階段，後經一個較長時間的穩定期(此時動力學數據由此段斜率求算)，再到增重不明顯時的最後階段，其表面型態如圖-11 (b) 所示，呈現大塊狀顆粒並有微裂痕產生，而圖-11 (c) 為其橫截面 BEI 影像，可以看到長時間硫化後，硫化層幾乎完整剝離，且在

內層呈現多孔狀的特性。

在 2205DSS 短時間硫化後， α 與 γ 相之腐蝕優先順序方面如圖-12 所示。利用 X-光繞射分析試片表面之繞射峰做面積比，發現未腐蝕的 2205DSS 試片其($\frac{\alpha}{\gamma}$)相之面積比為 1.34，但經 $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{S}$ 混合氣氛下硫化 10 分鐘、20 分鐘及 40 分鐘後，發現該比值有增加之趨勢，分別是 1.49、1.98 及 2.03，顯示當 2205DSS 經硫化後， γ 相有較優先與硫反應而產生腐蝕的現象。

3.4 白金指標實驗

圖-13 (a) 與 (b) 為 2205DSS 在兩種不同氣氛下硫化腐蝕後之 BEI 橫截面，圖中可以明顯地看出白金指標皆位於內、外腐蝕層之間，這表示外層硫化物之生成主要是由陽(鐵、鎳及鉻等)離子向外擴散所致，而內層硫化物的生成主要是由陰(硫或氧)離子向內擴散所致。

4. 討論

本研究主要探討 2205DSS 在 $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{S}$ 及 $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{S} / \text{H}_2\text{O}$ 混合氣氛下的腐蝕行為，茲將部分重要結果彙整如下：(1) 在兩種不同混合氣氛下鋼材的腐蝕動力學遵守拋物線型定律；(2) 腐蝕速率皆隨溫度的上升而增加，整體而言， $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{S}$ 混合氣氛之腐蝕速率較 $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{S} / \text{H}_2\text{O}$ 混合氣氛之腐蝕速率慢；(3) 短時間實驗中，皆生成硫化鐵 (Fe_{1-x}S)，並在含有水汽氣氛下，發現氧化鐵鉻(FeCr_2O_4)的存在。

由實驗結果得知，2205DSS 在 $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{S}$ 及 $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{S} / \text{H}_2\text{O}$ 兩種不同氣氛之腐蝕動力學皆遵守拋物線型定律，且部份溫度下更有兩階段的動力學的存在；其中，初始階段時，腐蝕氣氛尚未完全與鋼材完全反應，而最初硫化物的成核與成長是依靠硫與基材表面發生作用的界面反應，故此階段尚屬初始的潛伏期，當達穩定期後腐蝕動力學遵守拋物線型外，亦發現白金指標位於內外腐蝕層之間，可說明速率控制步驟是以固態擴散為主導的腐蝕反應機制。由表-2 所示，2205DSS 在兩種含硫的腐蝕氣氛

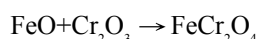
下其腐蝕速率皆隨著溫度上升而變快，此乃因當溫度升高時加快陽離子向外擴散與硫離子向內擴散的傳輸而促使硫化反應加速；同時隨著溫度上升而硫分壓相對增高，因而有助於硫化層的成長並增加硫化反應速率。

由文獻^[7]指出，MoS₂的結晶結構為六面堆積結構(HCP)，而且Mo與S之間為強勁的共價鍵(covalent bonding)，容易生成橫向鍵結強的層狀組織，不過層與層之間則是微弱的凡得瓦鍵(Van der Walls bonding)，且在立體結構中其晶格與晶格間有一八面體空位(octahedral site)，其空隙半徑(約為0.074nm)，此值與鉻離子(半徑0.063nm)相當接近，因此，鉻離子極容易跳入此空隙而形成硫化鉻鉬(CrMo₂S₄)，當此硫化物生成時，對鋼材並無保護效果；另一方面，Narita與Nishida在鐵-鉻合金中^[8]，曾觀察到在FeS與基材之介面上存在微量的鉻，因此鉻離子容易堆積於FeS下方而生成CrS與Cr₂S₃，再經與FeS互溶後則生成FeCr₂S₄，此結果得知有FeS參與反應，顯然FeCr₂S₄無法抑制FeS生成；而另一方面，生成此層所造成之空孔會堆積在金屬基材與腐蝕層之介面上造成腐蝕層與基材脫離，且對Cr、Fe及S離子而言，此層為極佳的擴散路徑，使得FeCr₂S₄只具部份阻礙之效果。綜合以上結果，2205DSS在兩種不同混合氣氛下腐蝕後，其腐蝕物皆不具有保護作用，只有在H₂/H₂S氣氛下觀察到內層存在微量之硫化鉬(Mo₂S₃)較具保護性，但因其含量極低，因而無法有效降低硫化速率。

根據文獻得知^[9]，氫氣在反應過程中解離成氫離子後會對硫化物之空孔缺陷有增大的效果，尤其對低缺陷濃度之硫化鉻、硫化鉬與硫化鋁等影響很大，使得擴散速率較快的金屬陽離子(如Fe與Ni離子)與陰離子(S離子)會因硫化物之缺陷濃度的增大使其傳輸現象更為容易，進而加快硫化速率，然而本實驗在兩不同混合氣氛下其氫分壓幾乎相同，因此無法有效比較出其差異性。但是，當通入水汽時，由於含水汽之短時間實驗發現氧化鐵鉻(FeCr₂O₄)生成，此舉將可局部降低合金中鉻之活性，將相對提高鎳之活性，促使硫化鐵鎳之生成，

致使在含水汽環境下的鋼材腐蝕速率上升。另一方面，也可能是水汽促進對硫化物之空孔濃度造成影響，但文獻上並無明確的證據報導。事實上，由文獻^[10]中提到Khanna與Kofstad已提出由水汽分解後所釋出之H⁺會有某程度的溶入晶界處，使得鋼材在晶界的擴散速率增快，進而加速硫化物生成的可能，同時H⁺亦再結合成氫分子而提高氫分壓，可間接增加上述硫化物之缺陷濃度，使其腐蝕速率略快於無水汽環境下。

由短時間實驗得知，在H₂/H₂S混合氣氛下，鋼材在短時間硫化時有硫化鐵(Fe_{1-x}S)及Cr₃S₄生成；而在H₂/H₂S/H₂O混合氣氛下除有Fe_{1-x}S/FeS生成外亦發現少量FeCr₂O₄，在短時間實驗時生成氧化物，但在長時間腐蝕後，並未有偵測到氧化物，顯然鋼材在H₂/H₂S/H₂O混合氣氛的腐蝕生成物與氧化物和硫化物之成核與成長有關，根據熱力學的數據吾人可以畫出Fe-S-O、Ni-S-O及Cr-S-O之熱力學穩定相圖，如圖-14所示。由圖中可知，在本研究所選定的氣氛下，其硫和氧分壓隨溫度升高而增加下，初始腐蝕生成物應為FeS、NiS及Cr₂O₃，故短時間生成FeS係符合熱力學穩定相圖之推測結果，但生成FeCr₂O₄則顯然並非穩定相圖推測所得，而由文獻得知^[11]，它的生成可能係由氧化鐵與氧化鉻互溶反應，如下式所致：



依據動力學的原則可知，FeCr₂O₄在多相效應下(multiphase effect)，可能因成長太慢，而在長時間腐蝕下，反被成長較快的硫化物取代，故最終並無法偵測到FeCr₂O₄。

對2205DSS於500°C之H₂/H₂S混合氣氛下硫化後發現γ相較α相優先硫化，原因可能在於γ相具有較高的Fe與Ni含量，使得γ相之Fe與Ni元素較易與硫反應生成硫化鐵與硫化鐵鎳，而造成γ相在2205DSS中有優先硫化的趨勢，使2205DSS中的γ相含量有降低之現象。

5. 結論

- 2205DSS 於 500~900°C 之 H_2/H_2S 及 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合環境下的腐蝕動力學皆遵守拋物線型定律，說明固態擴散是腐蝕反應的控制步驟，且腐蝕速率隨溫度之上升而增加。
- 2205DSS 在 H_2/H_2S 腐蝕試驗後，其橫截面組織均含有內、外層雙層腐蝕物，其中，外層主要為硫化鐵 ($Fe_{1-x}S$) 及微量硫化鐵鎳 ($(Fe,Ni)_9S_8$)，內層為硫化鐵 ($Fe_{1-x}S$)、硫化鐵鉻 ($FeCr_2S_4$)、硫化鉻鉬 ($CrMo_2S_4$) 與微量硫化鉻 (Cr_2S_3) 與硫化鉬 (Mo_2S_3)；在 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛下，亦分為內、外兩層，其腐蝕物型態與無水汽時大致相似，但於內層並沒有觀察到鉬的硫化物與任何氧化物。
- 2205DSS 在 H_2/H_2S 混合氣氛下之短時間腐蝕生成硫化鐵 ($Fe_{1-x}S$) 與硫化鉻 (Cr_3S_4)；而在 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛下之短時間，腐蝕除皆生成硫化鐵外，可發現氧化鐵鉻 ($FeCr_2O_4$)。
- 2205DSS 於 500°C 之 H_2/H_2S 混合氣氛下硫化後發現 γ 相有優先硫化的現象。
- 2205DSS 於腐蝕實驗後發現白金指標皆位於內、外層之間，表示外層硫化物是由陽離子（鐵及鎳等）離子向外擴散所致，而內層硫化物是由陰離子向內擴散所致。
- D. L. Douglass, *Corr. Sci.*, 8 (1968) 665.
- S. Mrowec, T. Walec, and T. Werber, *Oxid. Met.*, 1 (1969) 93.
- D. J. Young, *Rev. High. Temp. Mater.*, 4 (1980) 299.
- S. Mrowec and K. Przybylski, *High. Temp. Mater. and Proc.*, 6 (1984) pp. 1-79.
- 游金清，「商用鎳基超合金在及混合氣氛下之高溫腐蝕研究」，國立台灣海洋大學材料工程研究所碩士論文，2002.
- J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, 11 (1974) 666.
- T. Narita and K. Nishida, *Oxid. Met.*, 6 (1973) 177.
- P. D. Zelanko and G. Simkovich, *Oxid. Met.*, 8 (1974) 343.
- J. Shen, L. Zhou, and T. Li, *Oxid. Met.*, 48 (1997) 347.
- C. H. Toh, P. R. Munroe, and D. J. Young, *Oxid. Met.*, 58 (2002) 1.

致謝

本研究感謝行政院國家科學委員會補助經費 (NSC91-2216-E-019-010) 使本實驗得以順利完成，特此致謝。

參考文獻

- 孫長慶，*化工設施設計*，35 (1998).

表 1. 2205DSS 之化學成份表(Wt.%).

Table. 1 The chemical composition of 2205 duplex stainless steel.

元素	2205 DSS
C	0.034
Si	0.527
Mn	1.65
P	0.024
S	0.0077
Cr	23.28
Ni	4.93
Mo	3.24
N	0.25
Fe	Bal.

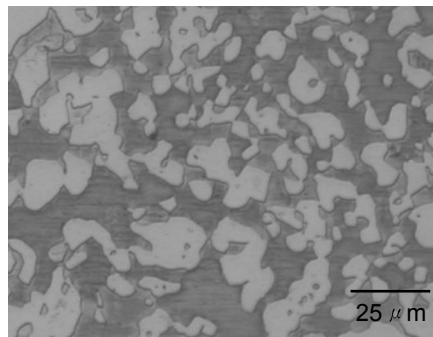
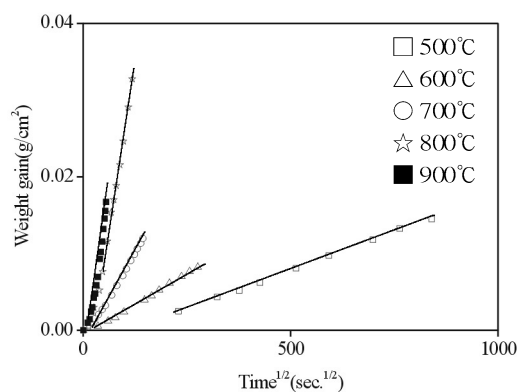


圖 1. 2205DSS 之金相組織照片圖.
Fig. 1 Optical micrograph of 2205DSS.

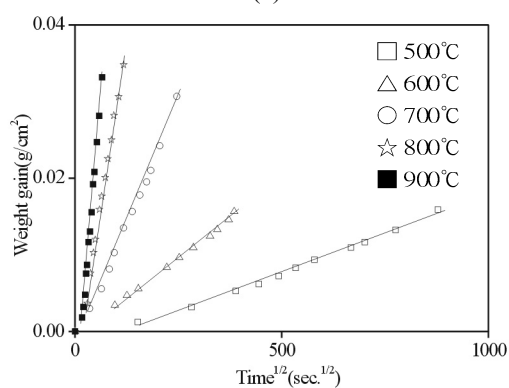
表 2. 2205DSS 在兩種不同混合氣氛下各溫度之反應常數 (K_p 值, 單位: $g^2/cm^4/sec$) 及顯示性活化能(Q值, 單位: KJ/mol).

Table. 2 Corrosion rate constants and apparent activation energies of 2205DSS in H_2/H_2S and $H_2/H_2S/H_2O$ gas mixtures.

溫度\氣氛	H_2/H_2S	$H_2/H_2S/H_2O$
500°C	3.35×10^{-10}	4.12×10^{-10}
600°C	9.92×10^{-10}	1.60×10^{-9}
700°C	8.21×10^{-9}	1.56×10^{-8}
800°C	9.92×10^{-8}	1.20×10^{-7}
900°C	1.60×10^{-7}	4.36×10^{-7}
Q 值	137.1	136.5



(a)



(b)

圖 2. 2205DSS 於不同溫度下腐蝕後重量增加變化量與時間平方根之關係圖 (a) H_2/H_2S , (b) $H_2/H_2S/H_2O$.

Fig. 2 Parabolic plots of the corrosion kinetics of 2205DSS in (a) H_2/H_2S and (b) $H_2/H_2S/H_2O$ gas mixtures at 500-900°C.

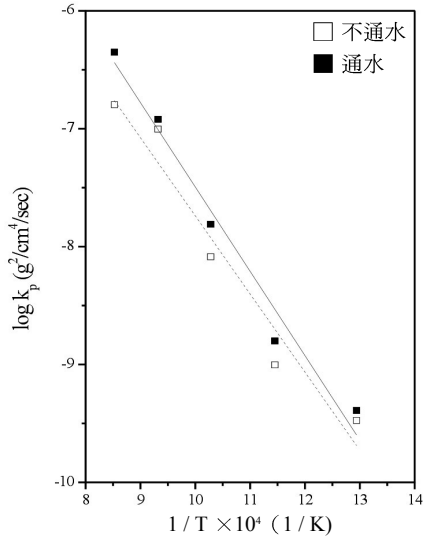


圖3. 2205DSS 之腐蝕反應常數對溫度倒數之關係圖。

Fig. 3 Temperature dependence of corrosion rate constants of 2205DSS in H_2/H_2S and $H_2/H_2S/H_2O$ gas mixtures.

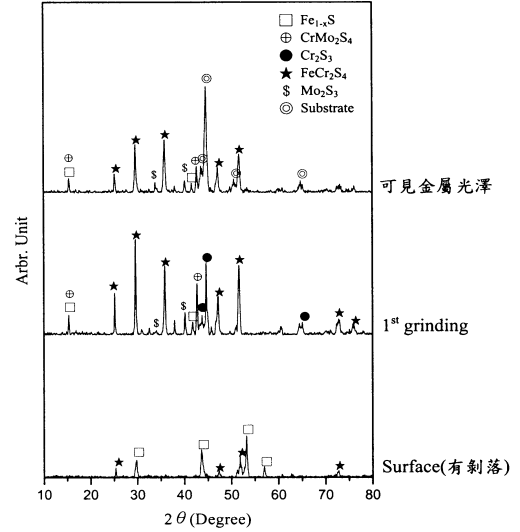


圖5. 2205DSS 於 H_2/H_2S 混合氣氛下溫度 $800^\circ C$ 腐蝕 9hr 之 X-光繞射分析圖。

Fig. 5 XRD analyses of the scales formed on 2205DSS exposed for 9 hr at $800^\circ C$ in H_2/H_2S gas mixtures.

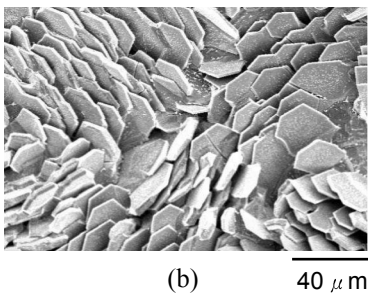
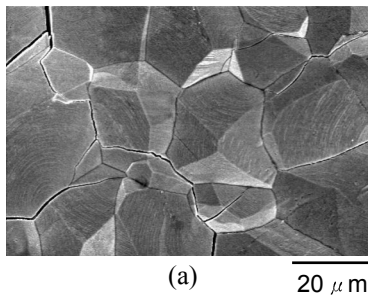


圖4. 2205DSS 於 H_2/H_2S 氣氛下硫化後之表面型態 (a) $600^\circ C$, 硫化腐蝕 21.2 小時, (b) $800^\circ C$, 硫化腐蝕 3.88 小時。

Fig. 4 Topographies of the scales formed on 2205DSS in H_2/H_2S gas mixtures exposed (a) for 21.2 hr at $600^\circ C$ (b) for 3.88 hr at $800^\circ C$.

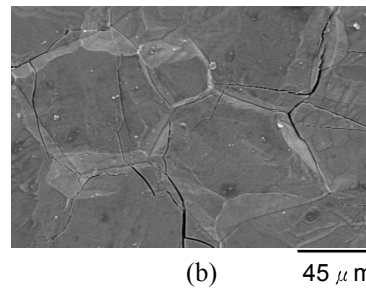
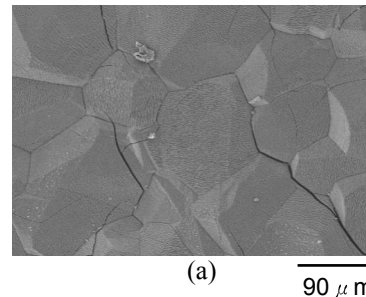


圖6. 2205DSS 於 $H_2/H_2S/H_2O$ 氣氛下硫化後之表面型態 (s) $600^\circ C$, 腐蝕 41.18 小時, (b) $700^\circ C$, 腐蝕 16.83 小時。

Fig. 6 Topographies of the scales formed on 2205DSS in $H_2/H_2S/H_2O$ gas mixtures exposed (a) for 41.18 hr at $600^\circ C$ (b) for 16.83 hr at $700^\circ C$.

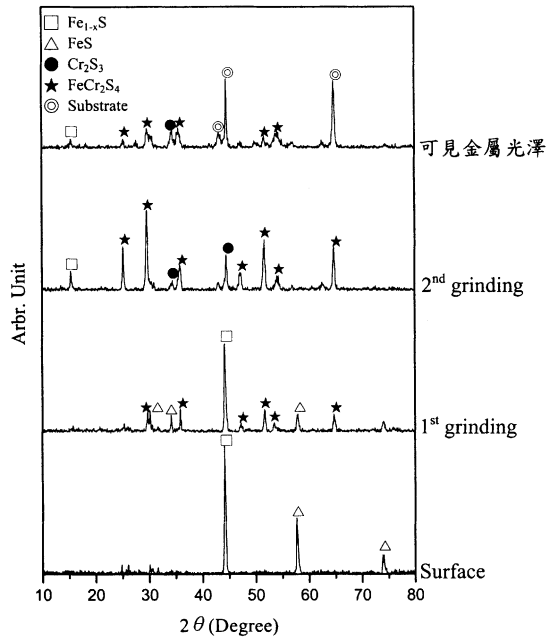


圖7. 2205DSS 於 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛下 $500^\circ C$ 腐蝕 120 小時之 XRD 分析圖。

Fig. 7 XRD analyses of the scales formed on 2205DSS exposed for 120 hr at $500^\circ C$ in $H_2/H_2S/H_2O$ gas mixtures.

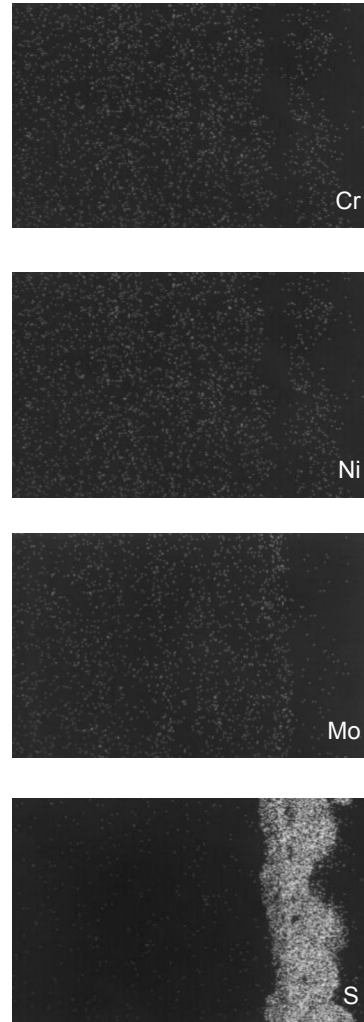
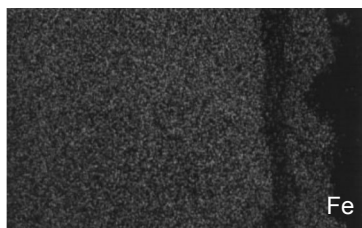
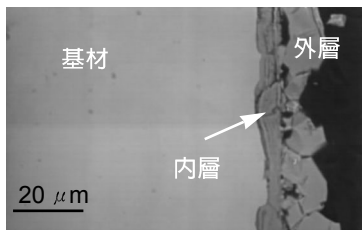


圖8. 2205DSS 於 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛下 $500^\circ C$ 腐蝕 120 小時後的 BEI 橫截面及 X-光元素分析圖。

Fig. 8 (a) BEI micrograph and corresponding X-ray maps of (b) Fe, (c) Cr, (d) Ni, (e) Mo, (f) S of 2205DSS corroded for 120 hr at $500^\circ C$ in $H_2/H_2S/H_2O$ gas mixtures.



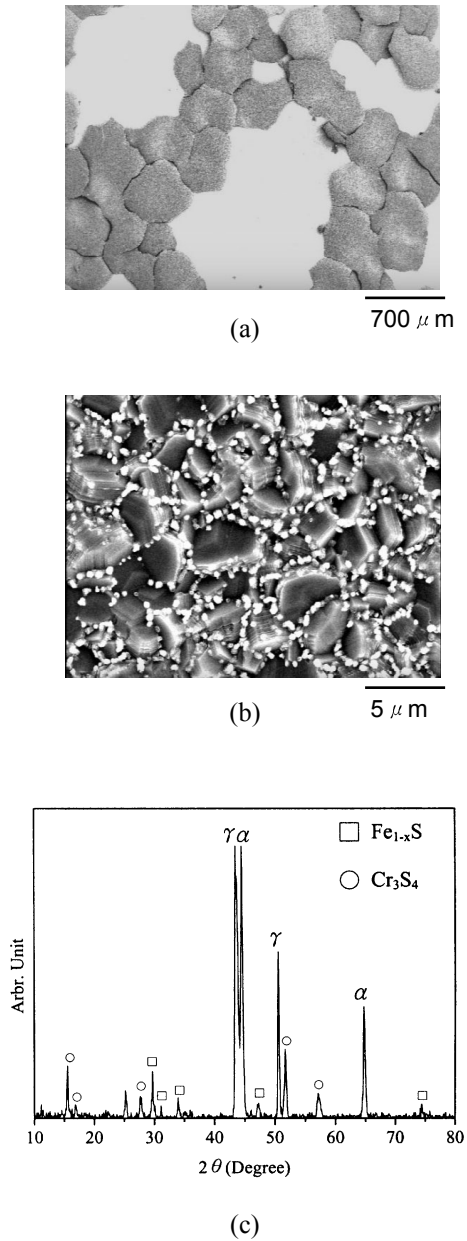


圖9. 2205DSS 於 H_2/H_2S 混合氣氛下 $900^\circ C$ 硫化腐蝕 1.5 分鐘之 (a) 表面型態, (b) 圖 (a) 放大, (c) XRD 分析圖

Fig. 9 (a) BEI micrograph of plan view of the surface of 2205DSS sulfidized for 1.5 min at $900^\circ C$ in H_2/H_2S gas mixtures, (b) higher magnification of (a), and (c) corresponding XRD analyses of (a).

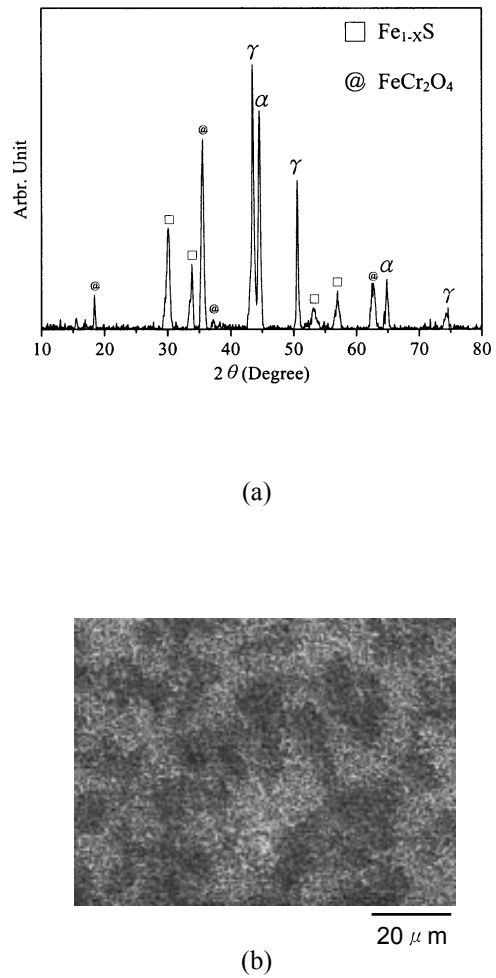


圖10. 2205DSS 於 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛下 $900^\circ C$ 腐蝕 2 分鐘之 (a) XRD 分析圖及 (b) 表面型態.

Fig. 10 (a) XRD analyses of the scales of 2205DSS corroded for 2 min at $900^\circ C$ in $H_2/H_2S/H_2O$ gas mixtures, (b) corresponding topography of (a).

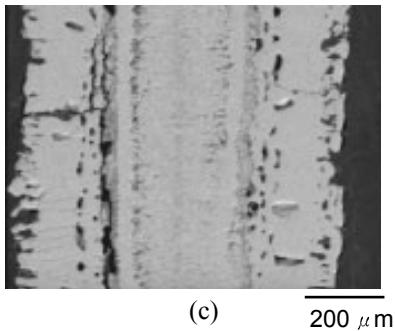
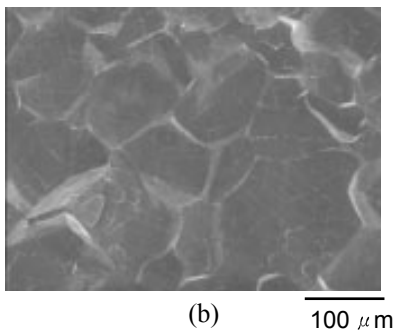
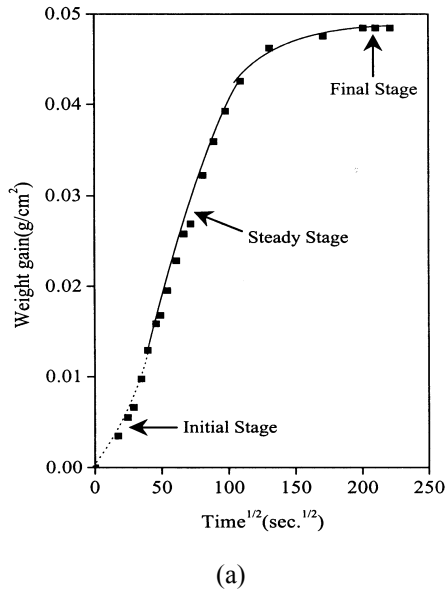


圖11. 2205DSS 於 H_2/H_2S 氣氛下 $900^\circ C$ 長時間硫化 13.6 小時後之(a) 動力學曲線圖, (b) 表面型態, (c) BEI 橫截面.

Fig. 11 (a) Parabolic plots of long-time sulfidation of 2205DSS sulfidized at $900^\circ C$ for 13.6 hr in H_2/H_2S gas mixtures, (b) surface morphology of (a), and (c) cross-sectional BEI micrograph of (a).

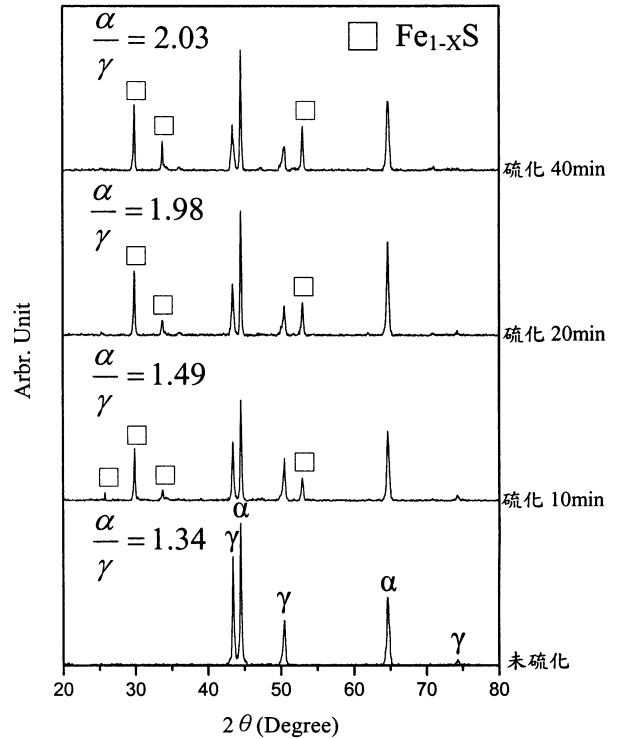
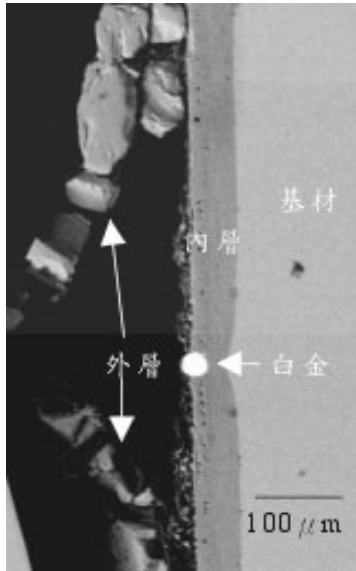
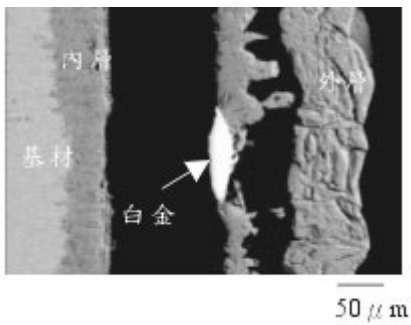


圖12. 2205DSS 於 H_2/H_2S 混合氣氛 $500^\circ C$ 不同短時間硫化後之 X-光繞射分析.

Fig. 12 XRD analyses of the scales formed on 2205DSS at various durations of exposure time at $500^\circ C$ in H_2/H_2S gas mixtures.



(a)



(b)

圖13. 2205DSS 硫化後之 BEI 橫截面 (a) H_2/H_2S , $500^\circ C$ 硫化 196 小時, (b) $H_2/H_2S/H_2O$, $700^\circ C$ 硫化 16.83 小時

Fig. 13 BEI micrographs illustrating the position of Pt marker on 2205DSS corroded for (a) 196 hr at $500^\circ C$ in H_2/H_2S gas mixtures and (b) 16.83 hr at $700^\circ C$ in $H_2/H_2S/H_2O$ gas mixtures.

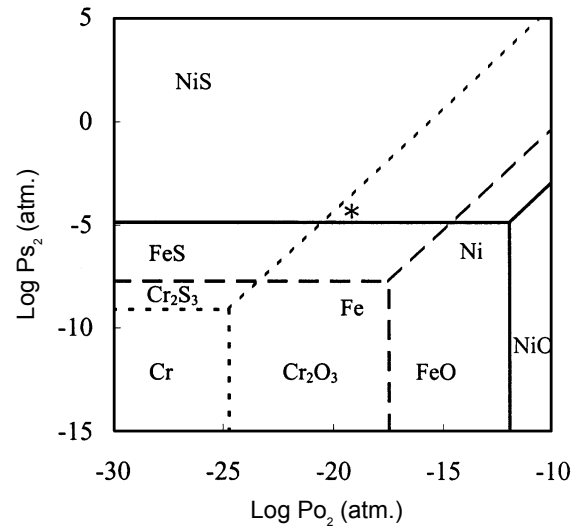


圖14. (Fe, Cr, Ni) -S-O 於溫度 $900^\circ C$ 之熱力學穩定相圖.

Fig. 14 Superimposed stability diagram of (Fe, Cr, Ni) -S-O at $900^\circ C$.

