

具保護塗層之 Hastelloy X 超合金鋁化處理之 熱腐蝕性能評估

李志偉*¹、蔡丕椿²、黃琮凱²、劉明宗²、賴柏村²

Hot Corrosion Properties Evaluation of Aluminized Hastelloy X with Different Bond Coatings

J. W. Lee*¹, P. C. Tsai², C.K. Huang², M.C. Liu², B.T. Lai²

摘 要

本研究以高速火燄噴鋅法與電漿噴焊法於 Hastelloy X 超合金上分別披覆 CoNiCrAlY 塗層與 NiCrAlY 塗層，後者並以電子束披覆 7.5 μm 厚的白金層。兩試樣再利用 850°C，4 小時之固體滲鋁，在表面分別生成 CoAl 與 PtAl₂ 相。

由 900°C 之 90 wt%Na₂SO₄ 與 10 wt%NaCl 混合熔融鹽浸泡 10 小時與 48 小時的熱腐蝕試驗結果得知，未鋁化處理之兩種試樣均無法抵抗熱腐蝕介質之侵蝕而被完全貫穿。以電漿噴焊法與電子束披覆之 NiCrAlY-Pt 塗層經過鋁化處理後表面雖然生成保護性之氧化鋁層，但是由於表面之縫隙與孔洞等缺陷太多，使得該試樣仍然無法長時間抵抗熱腐蝕而被完全貫穿。以高速火燄噴鋅法披覆生成的 CoNiCrAlY 塗層經過滲鋁處理之後在表面生成緻密保護之氧化鋁層，能長時間有效隔絕腐蝕介質入侵，具有絕佳之抗熱腐蝕特性。

關鍵詞：超合金；鋁化；高速火燄噴鋅；電漿噴焊；熱腐蝕。

ABSTRACT

The CoNiCrAlY and NiCrAlY surface layers were deposited on Hastelloy X superalloys by high velocity oxygen fuel spraying and plasma spraying processes, respectively. Platinum thin film around 7.5 μm thick was further coated on the surface of NiCrAlY layer by electron beam deposition process. Two kinds of specimens were pack aluminized at 850°C for 4 hours to produce CoAl and PtAl₂ phases on the surface, individually.

1. 東南技術學院機械工程系

Department of Mechanical Engineering, Tung Nan Institute of Technology

2. 國立虎尾科技大學材料工程系

Department of Materials Science and Engineering, Nation Hu Wei Institute of Technology

* 連絡作者(cwlee@mail.tnit.edu.tw)

It's observed that the Hastelloy X with sole CoNiCrAlY or NiCrAlY-Pt coating was totally penetrated by the 90 wt%Na₂SO₄ and 10 wt%NaCl mixed molten salt at 900°C for 10 and 48 hours. Even though the alumina layer was produced on the surface of NiCrAlY-Pt coated and aluminized specimen immersed in the mixed molten salt at 900°C for 10 hours, it was still penetrated by the molten salt after 48 hours. The surface defects and voids are responsible for the corrosion resistance degradation of the aluminized NiCrAlY-Pt specimen. For the specimen with CoNiCrAlY coating and aluminizing treatments, sufficient hot corrosion resistance was achieved due to the dense and protective alumina layer formed on the surface to retard the attack of mixed molten salt at 900°C for 10 and 48 hours.

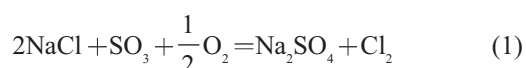
Key words: Superalloy; Aluminizing; High velocity oxygen fuel spray; Plasma spray; Hot corrosion.

1. 前言

航空工業對氣渦輪引擎性能的要求越來越嚴格，引擎的操作溫度也日益提高，然而超合金材料的最高使用溫度有其限制，必須藉由各種表面改質技術來改善其使用性能^[1,2]；其中以 MCrAlY (M 代表 Ni, Co, Fe 或此三種元素的組合) 保護塗層加上陶瓷頂層之雙絕熱塗層 (duplex thermal barrier coatings, TBCs) 對引擎效率及使用壽命的提升最有幫助。超合金表面披覆改質層可用來抵抗高溫氧化及腐蝕外，亦可保持超合金基材於原設計溫度下操作，並能提高引擎之操作溫度約 100~200°C，降低冷卻空氣流量，進而增加壓縮機之進氣量，使引擎熱效率提高^[3]。

上述 MCrAlY 保護塗層的被覆方法有物理氣相沉積法^[4] (physical vapor deposition, PVD)、電漿噴鍍法 (plasma spray)^[4]、高速火燄噴鍍法 (high velocity oxygen fuel spray, HVOF) 等，其中以電漿噴鍍法及高速火燄噴鍍法應用最廣且最為方便。

在 1960 年代，金屬材料的熱腐蝕問題開始受到人們的注意，使用於引擎葉片的合金常因熔蝕鹽的附著而形成多孔的化合物層，進而造成葉片的斷裂，而這種附著的鹽層又以硫酸鈉為主，這是由於燃油或空氣中的鈉、硫成分^[5]，在高溫的氧化氣氛下，會進行如下式的反應：



此硫酸鈉在低於露點溫度就會沉積在材料表

面，且由於硫酸鈉的熔點只有 884°C，所以便以液體的形態存在，加速氧或金屬擴散，因此常造成了劇烈的氧化現象。除此之外，其他如碳、鈾、或重金屬等作用的生成沉積鹽，也會有類似的破壞發生^[5]。

根據研究顯示，MCrAlY 保護塗層的高溫氧化與熱腐蝕問題是造成雙絕熱塗層劣化的主因之一，因此如何提升其相關性質為重要之課題^[6]。固體滲鋁法 (pack aluminizing) 是眾多鋁化處理方法的一種，可以在鐵基^[7]、鎳基^[8]、鈷基^[9]與鈦基^[9]合金材料表面形成富含鋁的合金化層，於高溫使用時在表面生成氧化鋁保護層，提供絕佳之抗氧化與抗熱腐蝕的能力；因此在 MCrAlY 保護塗層實施鋁化處理是簡單而有效的方法^[5]。

本研究分別以高速火燄噴鍍法與電漿噴鍍法於 Hastelloy X 超合金材料上披覆一層 MCrAlY (M 為 Ni 或 Co) 保護塗層，再利用固體滲鋁法，在材料表面生成鋁合金化層；本研究以高溫融熔鹽浸泡試驗測試材料之耐高溫熱腐蝕性能，利用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察其表面形態，利用 X 光繞射儀 (XRD) 鑑定表面改質層及其熱腐蝕生成物的晶相，最後將評估被覆表面改質層之超合金材料的性能。

2. 實驗步驟

2.1 試樣表面噴焊處理

本試驗採用鎳基超合金 Hastelloy-X 素材以水冷式砂輪切割機切割成 100 mm x 25 mm x 2 mm 的

尺寸，再將試樣表面噴砂處理（氧化鋁砂），以增加後續塗層之附著性。

試樣共分成兩批，其中一批在表面進行高速火焰 (HVOF) 噴焊鈷鎳鉻鋁鈮超合金 (Co-32.6 wt% Ni-21.1 wt% Cr-8.3 wt% Al-0.6 wt% Y) 粉末塗層 (以下簡稱 HVOF-Co 試樣)；另外一批則在表面進行電漿噴焊 (Plasma spraying) 鎳鉻鋁鈮超合金 (Ni-22 wt% Cr-10 wt% Al-1 wt% Y) 粉末塗層，接著以電子束在試樣表面披覆一層白金 (以下簡稱 PS-Pt 試樣)。高速火焰噴焊與電漿噴焊的工作參數分別列於表 1 與表 2。

以上兩種類的試樣以水冷式砂輪切割機加工成 20 mm x 15 mm x 2 mm 的尺寸，再將試片浸入酒精中，以超音波清洗震盪 5 分鐘後烘乾準備進行固體滲鋁處理。

2.2 固體滲鋁

固體滲鋁使用箱型熱處理爐，採用 30% Fe-Al 粉 -3% NH_4Cl -67% Al_2O_3 粉 (wt%) 之滲鋁劑；其中 Fe-Al 粉之成分為 Fe-51.24 wt% Al。HVOF-Co 試樣與 PS-Pt 試樣各 10 片埋入滲鋁劑之中，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 850°C，4 小時之滲鋁處理。滲鋁過程於套筒中通入氬氣，以避免鐵鋁粉氧化。

滲鋁處理完畢之試片空冷至室溫後自不銹鋼罐中取出，浸入丙酮以超音波清洗震盪後烘乾，這兩種滲鋁處理試樣簡稱 HVOF-Co-Al 試樣與 PS-Pt-Al 試樣。

2.3 高溫熱腐蝕試驗

熱腐蝕試驗選用兩種表面噴焊 (HVOF-Co 試樣與 PS-Pt 試樣) 以及兩種表面噴焊再滲鋁材料 (HVOF-Co-Al 試樣與 PS-Pt-Al 試樣)，四種試樣分別浸泡在加熱至 900°C 的 90 wt% Na_2SO_4 與 10 wt% NaCl 混合熔融鹽 (重量 50g) 中分別進行 10 與 48 小時的試驗。

本試驗於高溫箱型爐中進行，熔融鹽與個別試樣分別置於氧化鋁坩堝中，各坩堝不加上蓋，以免阻絕空氣與混合熔鹽之接觸。熱腐蝕試驗後的試樣浸入沸騰之去離子水煮 15 分鐘，以去除殘留之混合鹽，試片再浸入酒精以超音波清洗震盪，去除其表面附著性較差之腐蝕生成物。各試樣試驗前後的重量以精密電子天秤測量至小數第四位，以測量其腐蝕前後之變化與計算腐蝕速率。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。

2.4 微觀結構及晶相分析

HVOF-Co 試樣、PS-Pt 試樣、HVOF-Co-Al 試樣與 PS-Pt-Al 試樣的表面與截面型態與微結構，以及熱腐蝕之後四種試片的截面型態與微結構分別以光學顯微鏡、掃描式電子顯微鏡觀察，並使用電子微探儀 (EPMA, JEOL JXA-8800M) 做成份定性定量分析，微區分析以及微結構觀察，以了解噴焊塗層、鋁化組織的微結構，以及熱腐蝕後試樣之型態與腐蝕生成物之化學成分。

2.5 X光繞射儀分析

HVOF-Co-Al 試樣與 PS-Pt-Al 試樣於熱腐蝕實驗前後的晶相以 X 光繞射儀 (Rigaku, DMAX-B) 進行分析，進行生成相結構鑑定；X 光繞射儀使用純銅靶，石墨單晶濾波器操作，工作電壓為 40KV，電流為 100mA。

3. 結果與討論

3.1 表面噴焊與鋁化試樣的微結構觀察

3.1.1 HVOF-Co 試樣

以高速火焰噴焊的 HVOF-Co 試樣之表面型態如圖 1 所示，有許多尺寸約 50 μm 的圓型顆粒，是由高速火焰將鈷基超合金粉末熔融，並快速噴覆到

試樣表面，急速冷卻凝固所造成。

由試樣的截面金相可以明顯觀察到高速火焰噴焊形成的鈷基保護塗層，厚度約為 250 至 85 μm ，鍍層厚度均勻性較差。大致來說，此表面塗層的緻密性與基材附著性良好，不過還是觀察到一些小孔洞在塗層中形成，這種不均勻性將對後續之熱腐蝕試驗造成相當程度之影響。

3.1.2 PS-Pt 試樣

在電漿噴焊，披覆白金的 PS-Pt 試樣表面有許多尺寸約 10 μm 的細小圓型顆粒，這是因為電漿將鎳基超合金粉末熔融，並快速噴覆到試樣表面，並急速冷卻凝固所造成。由表面型態來看，此塗層有些孔隙，同時表面也較粗糙。

圖2為此試樣的截面金相。在超合金表面可以明顯觀察到電漿噴焊形成的保護塗層，厚度範圍約為 55 至 15 μm ，且電漿噴焊塗層的緻密性不佳，可以觀察到一些塗層之間堆疊的孔隙，塗層與基材的附著界面也有一些孔洞。在電漿噴焊塗層外面有一層較亮的白金層，厚度約為 7.5 μm ，不過有些地方由於試樣表面太不平坦，塗層凹陷之處的白金層厚度較薄，甚至還有不連續的情形。

3.1.3 HVOF-Co-Al 試樣

以高速火焰噴焊、850 $^{\circ}\text{C}$ ，4 小時滲鋁處理的 HVOF-Co-Al 試樣之表面圓型顆粒已經鈍化，並且有些固體滲鋁過程使用的氧化鋁粉顆粒黏附於塗層表面。

圖 3 為此試樣截面的背向散射電子影像 (BEI)，可以明確觀察到保護塗層滲鋁之後形成顏色較暗的鋁合金化層，厚度約為 10 至 20 μm 。此鋁合金化層以 X 光繞射儀分析為 CoAl 相；以電子微探儀分析成分為 47.62% Al-24.01% Co-18.99% Ni-9.16% Cr (原子百分比)。由鈷、鉻、鎳元素與鋁元素含量的比例來看，鋁與鈷、鉻、鎳三元素總和的原子百分比接近 1:1，因此滲鋁形成的 CoAl 相固溶相當多比例的鎳與鉻，此一結果與 Liu 等人^[8]於鋁化處理之鈷基合金研究結果相符。

3.1.4 PS-Pt-Al 試樣

以電漿噴焊、披覆白金以及 850 $^{\circ}\text{C}$ ，4 小時滲鋁處理的 PS-Pt-Al 試樣表面型態與滲鋁處理之前比較，表面細小圓型顆粒型態沒有變化。此試樣的截面型態如圖 4 所示，噴焊塗層與白金層較平坦，表面形成顏色較亮的鋁合金化層厚度約為 20 μm 。此鋁合金化層以 X 光繞射儀分析為 PtAl₂ 相；以電子微探儀分析成分為 61.29% Al-24.65% Pt-8.35% Ni-5.56% Cr (原子百分比)。由鉑、鉻、鎳元素與鋁元素含量的比例來看，鋁與鉑、鉻、鎳三元素總和的原子百分比接近 2:1，因此滲鋁形成的 PtAl₂ 相固溶相當多比例的鎳與鉻。

3.2 高溫熱腐蝕結果

3.2.1 熱腐蝕重量變化

HVOF-Co 試樣、PS-Pt 試樣、HVOF-Co-Al 試樣與 PS-Pt-Al 試樣於 900 $^{\circ}\text{C}$ 之 90 wt%Na₂SO₄ 與 10 wt%NaCl 混合熔融鹽浸泡 10 小時與 48 小時後，各試樣的熱腐蝕重量變化數值列於表 3。

雖然混合熔鹽中的 NaCl 與 Na₂SO₄ 之揮發速率並不相同，於 48 小時浸泡試驗過程中的熔鹽成分會有改變，不過熔鹽仍具有硫化物侵蝕之效果。從表 3 的各種試樣之腐蝕重量變化數據可知，只有 HVOF-Co-Al 試樣在 900 $^{\circ}\text{C}$ 之 90 wt%Na₂SO₄ 與 10 wt%NaCl 混合熔融鹽環境中有極佳的抗熱腐蝕特性，即使熱腐蝕達 48 小時，其熱腐蝕重量增加量極少，表示此試樣表面已經形成極具保護性之生成層。PS-Pt-Al 試樣雖然在浸泡 10 小時之後的重量變化數值不高，但是在浸泡 48 小時之後就完全被熱腐蝕介質穿透，由此可知該試樣表面塗層的裂縫與孔洞等缺陷是造成其高溫抗熱腐蝕性劣化的原因之一。

反觀 HVOF-Co 試樣與 PS-Pt 試樣，由於表面沒有鋁合金化層提供氧化鋁保護膜，因此即使在 10 小時熱腐蝕的環境中也被侵蝕穿透。四種試樣於混合熔融鹽浸泡 10 小時之後的外觀照片如圖 5 所示。兩種鋁化之試片表面幾乎完好如初，即使是試片兩

側之切割面，僅經過鋁化處理亦具有很好之抗蝕性。由此可知在本研究中，僅以高速火燄噴鋸法與電漿噴焊法分別披覆單純鎳基或鈷基保護塗層之超合金在 900°C 之 90 wt%Na₂SO₄ 與 10 wt%NaCl 混合熔融鹽環境中的抗腐蝕性能不佳。

3.2.2 HVOF-Co-Al 試樣之熱腐蝕截面型態

以高速火焰噴焊、850°C，4 小時滲鋁處理的 HVOF-Co-Al 試樣經過 900°C 之 90 wt%Na₂SO₄ 與 10 wt%NaCl 混合熔融鹽浸泡 10 小時之後的截面型態之背向散射電子影像 (BEI) 如圖 6(a) 所示，可以看出表面層仍富含鋁，而高速火焰噴焊塗層的孔洞似乎並不影響試樣之抗蝕性。圖 6(b) 為截面之較高倍率之二次電子影像 (SEI)，可以明顯觀察到表面已形成一層緻密的氧化鋁保護層 (如白色箭頭所指)，有效阻止腐蝕介質的侵蝕。

圖 7(a) 為 HVOF-Co-Al 試樣經過 900°C 之 90 wt%Na₂SO₄ 與 10 wt%NaCl 混合熔融鹽浸泡 48 小時之後的截面影像，圖 7 (b) 至 (f) 分別是 Al、Co、O、S 與 Cl 等元素之 X 光點圖，雖然在材料近表面處已有較多的腐蝕孔洞生成，孔洞內的硫、氧元素的含量較高，不過在試樣表面仍有明顯的緻密氧化鋁保護層，有效阻止腐蝕介質的侵蝕。

圖 8 為浸泡 48 小時之後試樣的 X 光繞射圖形，主要為 Al₂O₃ 相與 Ni₃Al 相；其次也有 CoAl、NiCoCr 等相。在圖 7 (a) 的試樣截面鋁合金化層的 A 區與 B 區以電子微探儀分析成分分別為 36.02%Al-22.19%Co-35.18%Ni-6.40% Cr (原子百分比) 與 16.06%Al -37.52% Co-22.86% Ni-23.34% Cr (原子百分比)。由鈷、鉻、鎳元素與鋁元素含量的比例來看，經過 900°C 熱腐蝕 48 小時之後的相變化極複雜，已經不太容易用成分定量分析確定生成相的種類；不過由上述定量分析的結果可以發現，表面之滲鋁層含鋁量由原本的 47.62% 降至 36.02% 與 16.06%，主要是因為鋁元素向外擴散與氧反應生成保護性氧化鋁層以及向基材內部擴散形成固溶體所致。根據 Liu^[10] 研究鋁化之鈷基超合金的高溫氧化結果顯示，鋁化層在 900°C 的環境是由於表面氧化現象而劣化，而在 1000°C 的環境則因為鋁化層的鋁

元素向基材擴散所致，因此在本研究中，HVOF-Co-Al 試樣表面鋁化層的鋁元素已有向外與向內擴散的現象發生，不過由於本研究之實驗環境為極具腐蝕性之熔融鹽，若要找出鋁化層劣化之機制是由擴散現象主導或是熔融鹽侵蝕破壞，則需要更長時間之熱腐蝕試驗來證實。

3.2.3 PS-Pt-Al 試樣之熱腐蝕截面型態

以電漿噴焊、披覆白金，再經 850°C，4 小時滲鋁處理的 PS-Pt-Al 試樣經過 900°C 之 90 wt%Na₂SO₄ 與 10 wt%NaCl 混合熔融鹽浸泡 10 小時之後的截面型態如圖 9 所示，在噴焊塗層與基材之界面已有一些剝離的現象，且噴焊塗層有一些裂縫與許多細小的孔洞，這些孔洞的數量變多。由照片中仍然可以明顯觀察到表面形成一層緻密的氧化鋁保護層，在浸泡 10 小時的階段仍有效阻止腐蝕介質的侵蝕。

圖 10 為浸泡 10 小時之後試樣的 X 光繞射圖形，試樣表面主要為 γ -Al₂O₃ 相與 (Ni,Pt)Al 相。在圖 9 的試樣截面鋁合金化層的 A 區以電子微探儀分析成分分別為 51.22% Al-40.76% Pt-7.51% Ni-0.24% Cr (原子百分比)，符合 X 光分析之晶相結果。若比較高溫腐蝕前的表面鋁合金化層成分 61.29% Al-24.65% Pt-8.35% Ni-5.56% Cr (原子百分比)，由於鋁元素向外擴散與氧反應生成保護性氧化鋁層與向基材內部擴散形成固溶體，因此鋁含量由 61.29% 降至 51.22%，而原先之 PtAl₂ 相由於鋁元素含量降低而變成 PtAl 相，因此白金含量增加至 40.76%。

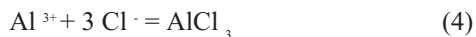
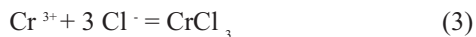
1974 年 Bungardt 等人^[11]提出鋁化處理加入貴重金屬(以白金為主)的概念，可顯著提升鋁化層抗高溫氧化與熱腐蝕性質。含白金之鋁化層主要目的是阻止基材的耐火金屬元素 (Mo、W、Ti、V 等) 向表層擴散形成氧化物，以幫助表層鋁化層的選擇性氧化，快速形成緻密且保護性之氧化鋁層，同時加入白金也可以減緩表層鋁化層的鋁元素向基材擴散的速度，改善鋁化層之高溫穩定性^[12-14]。然而根據 Navas 與 Vilorio 針對 Udimet 520 鎳基超合金實施三種不同鋁化處理的研究^[15]，含白金之鋁化層的抗熱腐蝕特性最差，鋁化層表面生成不連續之氧化鋁層，

因而導致基材晶界產生極嚴重之硫化腐蝕現象。由此可知，雖然理論上在鋁化層加入白金可以提升鋁化層之抗氧化性質，然而製造程序的操作參數以及材料表面的缺陷仍具有重要之影響性。

3.3 熱腐蝕機制

Simons 等人^[16]認為熱腐蝕是電化學反應，其中熔融鹽擔任電解質的角色。Rahmel^[17]與 Erdos^[18]等人均以電化學方式來研究鎳基超合金抗熱腐蝕的能力，發現以電化學的概念來評估鎳基超合金的抗熱腐蝕能力是快速而有效的方法，與這些鎳基超合金在引擎中的實際表現相符。

根據 Gurrappa 對於鎳基超合金 CM 247LC 在 NaCl 與 Na₂SO₄ 混合熔融鹽的熱腐蝕研究結果^[1]，在 Na₂SO₄ 中加入 NaCl 會使得熱腐蝕的問題更加嚴重，氯離子將使原本具保護性的表面氧化物層剝離。Gurrappa^[1]以下列反應式說明 NaCl 與 Na₂SO₄ 混合熔融鹽的熱腐蝕反應機制：



由於 Cr、Al 元素的氯化物在高溫的蒸氣壓極高 (例如 900°C 時，AlCl₃ 之蒸氣壓達 1.9x10³)，Cr、Al 元素極容易和氯離子 (來自公式 2 的反應生成物) 化合，並在表層 Cr₂O₃ 或 Al₂O₃ 晶粒底下形成 CrCl₃ 或 AlCl₃ (如公式 3, 4)，使得原本生成的氧化物層機械性能下降，並開始剝落。這些氯化物再擴散到表面氧化層之外，進一步與氧氣反應，釋放出氯離子，然後形成鬆散無保護性之氧化物 (如公式 5, 6)，此時氯離子再與底材的 Cr、Al 元素繼續反應，使得熱腐蝕一再持續發生。

由本研究發現，在 NaCl 與 Na₂SO₄ 混合熔融鹽的熱腐蝕環境中，試樣持續形成緻密而具保護性之氧化鋁能力是重要關鍵，另外在表面改質層的缺陷

數量也是另一項重要的決定因素，Warnes 等人^[9]亦提出相同之觀察結論。在本研究中，PS-Pt-Al 試樣浸泡 48 小時之後就被混合熔融鹽完全穿透，由此結果可知，噴焊塗層的裂縫與許多細小的孔洞是腐蝕介質侵蝕基材的捷徑，雖然超合金基材進行多種表面改質處理的作業，但是製造程序所遺留之表面缺陷卻是決定該材料最終性質的關鍵因素。

4. 結論

本研究以高速火燄噴鋁法與電漿噴焊法於 Hastelloy X 超合金材料上分別披覆一層厚度為 250 至 85 μm 的 CoNiCrAlY 塗層與厚度約為 55 至 15 μm 之 NiCrAlY 塗層，後者並以電子束披覆約為 7.5 μm 的白金層；兩種材料再利用 850°C，4 小時之固體滲鋁法，在材料表面生成鋁合金化層。

由掃描式電子顯微鏡分析發現以高速火燄噴鋁之 CoNiCrAlY 塗層與基材之附著性好，且緻密性佳；以電漿噴焊之 NiCrAlY-Pt 塗層的緻密性較差，塗層之間有堆疊孔隙，與基材的附著界面也有一些孔洞。兩試樣經滲鋁處理後，在表面分別生成 CoAl 與 PtAl₂ 相。

由 900°C 之 90 wt%Na₂SO₄ 與 10 wt%NaCl 混合熔融鹽浸泡 10 小時與 48 小時的熱腐蝕試驗結果發現，未鋁化處理之兩種試樣均無法抵抗熱腐蝕介質之侵蝕而被完全貫穿。以電漿噴焊法與電子束披覆白金之 NiCrAlY-Pt 塗層雖然經過鋁化處理後，表面亦生成保護性之氧化鋁層，尚能抵擋 900°C 之熱腐蝕介質 10 小時的侵蝕，但是由於表面之縫隙與孔洞等缺陷太多，使得該試樣仍然無法長時間抵抗熱腐蝕介質入侵而被完全貫穿。以高速火燄噴鋁法披覆生成的 CoNiCrAlY 塗層經過滲鋁處理之後在表面生成緻密保護之氧化鋁層，能有效隔絕腐蝕介質入侵，具有絕佳之抗熱腐蝕特性。

致謝

本研究承 2002 年教育部航太科技教育改進計

畫「航太專題實作競賽」之經費補助，並獲國立清華大學材料工程研究所杜正恭教授指導，特此一併誌謝。

參考文獻

1. I. Gurrappa, *Oxid. Met.*, 51 (5/6) (1999) 353
2. B. M. Warnes, *Surf. Coat. Technol.*, 146-147 (2001) 7
3. J. R. Nicholls, P. Hancock, L. H. Ai Yasiri, *Mater. Sci. Technol.*, 5 (1989) 799
4. H. L. Tsai and P. C. Tsai, *Surf. Coat. Technol.*, 71 (1995) pp. 53-59.
5. G. Lai, in: "High Temperature Corrosion of Engineering Alloys", 1990, ASM International, OH., USA.
6. W. Lih, E. Chang, B. C. Wu, C. H. Chao and A. Peng, *Oxid. Met.*, 40 (3/4) (1993) 229.
7. J. W. Lee, J. G. Duh, "Oxidation behaviors of Fe-Mn-Al Alloys with Electroless Nickel and Aluminizing Coatings", in "Surface Engineering in Materials Science II", edited by S. Seal, N. B. Dahotre, J. Moore, A. Agarwal and S. Suryanarayana (TMS, ISBN# 0-87339-537-9, 2003), pp. 175-182.
8. P. S. Liu, K. M. Liang, H. Y. Zhou, S. R. Gu, X. F. Sun, H. R. Guan, T. Jin, and K.N. Yang, *Surf. Coat. Technol.*, 145 (2001) 75.
9. Z. D. Xiang, S. R. Rose, and P. K. Datta, *Mater. Chem. Phys.*, 80 (2003) 482.
10. P. S. Liu, *Oxid. Met.*, 58 (3/4) (2002) 331.
11. K. Bungardt, G. Lehnert, and H. W. Meinhardt, US Patent No. 3819338, 1974.
12. H. M. Tawancy, N. M. Abbas, and T.N. Rhys Jones, *Surf. Coat. Technol.*, 49 (1991) 1.
13. A. L. Purvis and B. M. Warnes, *Surf. Coat. Technol.*, 146-147 (2001) 1.
14. W. T. Wu, A. Rehmel, and M. Schon, *Oxid. Met.*, 22 (1/2) (1984) 59.
15. G. Navas and L. Vilorio, *Surf. Coat. Technol.*, 94-95 (1997) 161.
16. E. L. Simmons, G. V. Browning, and H. A. Liebafsky, *Corrosion*, 11 (1955) 505.
17. A. Rehmel, *Electrochim. Acta.*, 21 (1976) 853.
18. E. Erdos, H. Altorfer, and E. Denzler, *Werkst. Korros.*, 33 (1982) 373.
19. Bruce M. Warnes, Nick S. DuShane and Jack E. Cockerill, *Surf. Coat. Technol.*, 148 (2001) 163.

收到日期：2003 年 7 月 10 日

修訂日期：2004 年 9 月 14 日

接受日期：2004 年 12 月 30 日

表1. 高速火焰噴焊的工作參數。

Table 1 Working parameters of high velocity oxygen fuel spraying.

高速火焰噴焊	工作參數
氧氣流量(SCFH)	2000
氧氣壓力(psi)	200-240
氮氣流速(SCFH)	24
粉末供應速率 (g·min ⁻¹)	82.1
噴焊距離(mm)	300

表2. 電漿噴焊的工作參數。

Table 2 Working parameters of plasma spraying.

電漿噴焊	工作參數
電弧電流(A)	630
氬氣流速(min ⁻¹)	58
氫氣流速(min ⁻¹)	11
粉末供應速率 (g min ⁻¹)	36
噴焊距離(mm)	140

表3. 四種試樣於900°C之90 wt%Na₂SO₄與10 wt%NaCl混合熔融鹽浸泡10小時與48小時後的腐蝕重量變化(mg/cm² hr)。

Table 3 The weight change data (mg/cm² hr) of four specimens immersed in the 90 wt%Na₂SO₄ and 10 wt%NaCl mixed molten salt at 900°C for 10 and 48 hrs.

試樣	10 小時	48 小時
HVOF-Co	-84.53 以上*	-17.90 以上*
HVOF-Co-Al	0.45	0.024
PS-Pt	-87.13 以上*	-32.56 以上*
PS-Pt-Al	1.1	-14.24 以上*

附註：*代表試樣已經完全腐蝕穿透，因此腐蝕重量變化僅供參考

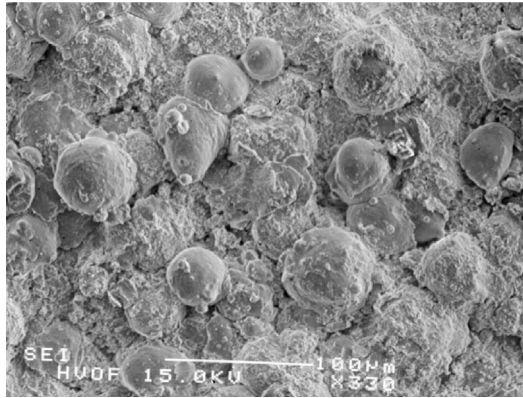


圖 1. 高速火焰噴焊的 HVOF-Co 試樣表面型態。

Figure 1 The surface morphology of the high velocity oxygen fuel sprayed HVOF-Co specimen..

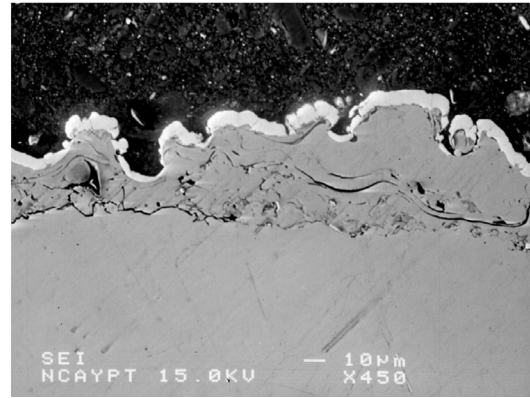


圖 2. 以電漿噴焊、電子束披覆白金處理的 PS-Pt 試樣截面型態。

Figure 2 The cross sectional morphology of the plasma sprayed and electron beam deposited PS-Pt specimen.

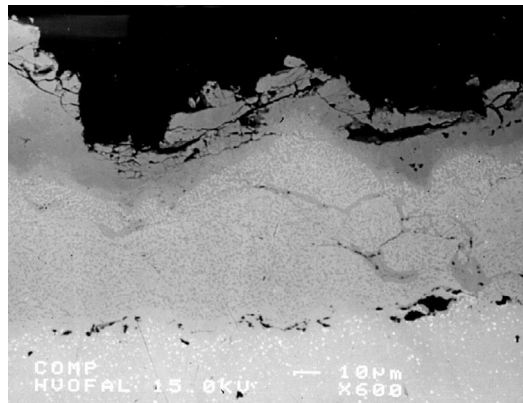


圖 3. 高速火焰噴焊並滲鋁處理的 HVOF-Co-Al 試樣截面型態之背向散射電子影像。

Figure 3 The backscattered electron image of the high velocity oxygen fuel spraying and aluminized HVOF-Co-Al specimen in the cross sectional view.

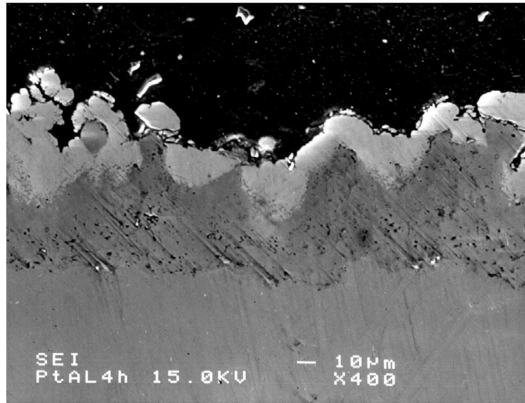


圖4. 以電漿噴焊、電子束披覆白金並滲鋁處理的PS-Pt-Al 試樣截面型態。
Figure 4 The cross sectional morphology of the plasma sprayed, electron beam deposited and aluminized PS-Pt-Al specimen.

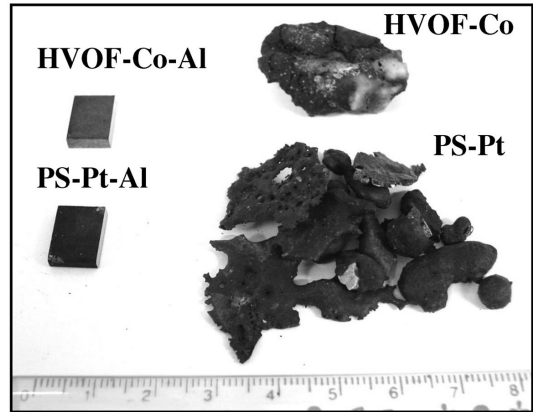
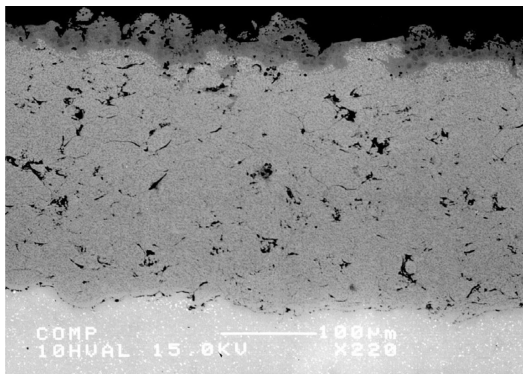
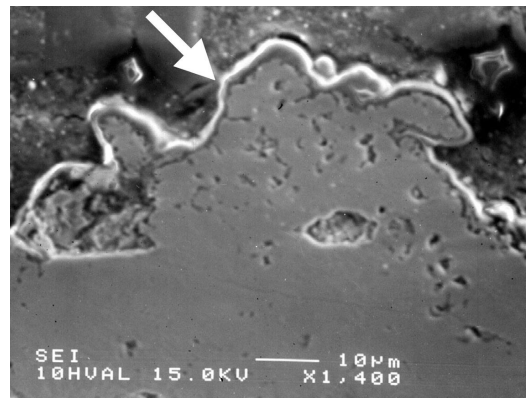


圖5. 四種試樣於 900°C 之 90 wt% Na₂SO₄ 與 10 wt%NaCl 混合熔融鹽浸泡 10 小時之後的外觀。
Figure 5 The appearance of four specimens immersed in the 90 wt%Na₂SO₄ and 10 wt%NaCl mixed molten salt at 900°C for 10 hrs.



(a)



(b)

圖6. HVOF-Co-Al 試樣經過 900°C 之 90 wt%Na₂SO₄ 與 10 wt%NaCl 混合熔融鹽浸泡 10 小時之後的(a) 截面型態與(b) 局部放大圖
Figure 6 The cross sectional morphologies of the HVOF-Co-Al specimen immersed in the 90 wt%Na₂SO₄ and 10 wt%NaCl mixed molten salt at 900°C for 10 hrs in (a) lower magnification and (b) higher magnification.

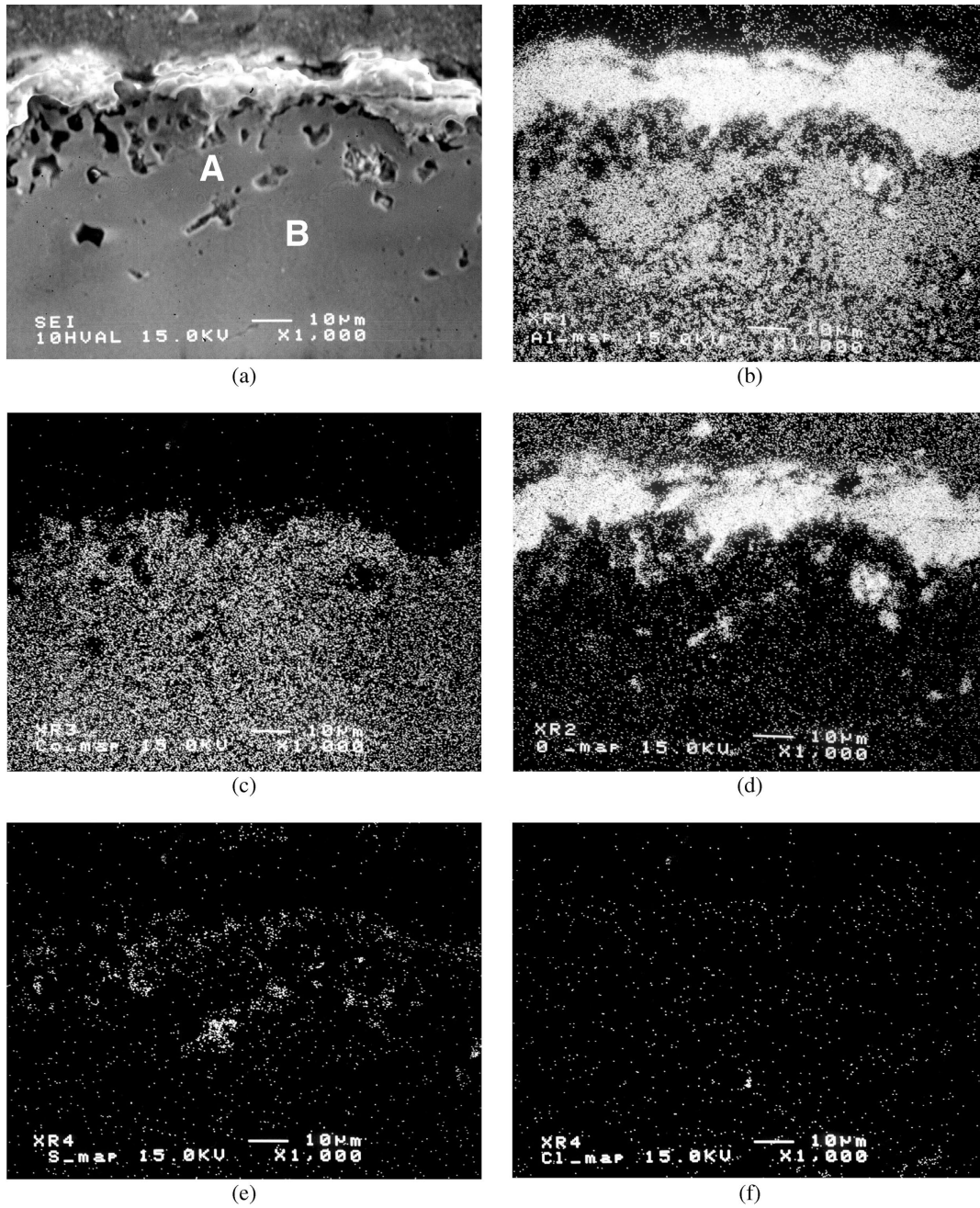


圖 7. HVOF-Co-Al 試樣經過 900°C 之 90 wt%Na₂SO₄ 與 10 wt%NaCl 混合熔融鹽浸泡 48 小時之後的 (a) 截面型態、(b) Al、(c) Co、(d) O、(e) S、與 (f) Cl 之 X 光元素分布圖。

Figure 7 The (a) cross sectional morphology of the HVOF-Co-Al specimen immersed in the 90 wt%Na₂SO₄ and 10 wt%NaCl mixed molten salt at 900°C for 48 hrs and X ray maps of (b) Al, (c) Co, (d) O, (e) S and (f) Cl of (a)

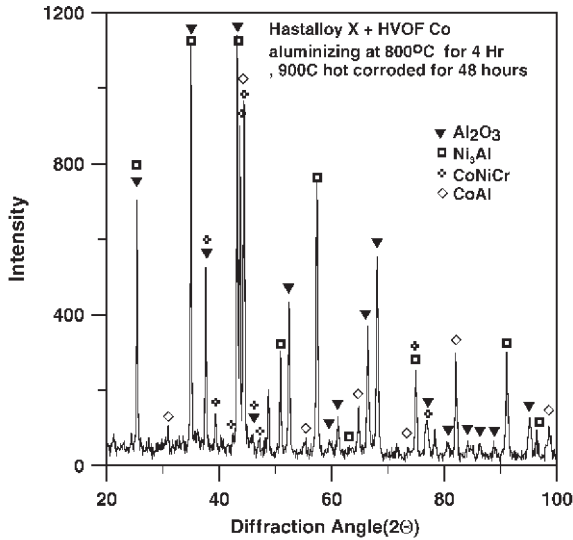


圖 8. HVOF-Co-Al 試樣經過 900°C 之 90 wt%Na₂SO₄ 與 10 wt%NaCl 混合熔融鹽浸泡 48 小時之後的 X 光繞射圖。

Figure 8 The X-ray diffraction pattern of the HVOF-Co-Al specimen immersed in the 90 wt%Na₂SO₄ and 10 wt%NaCl mixed molten salt at 900°C for 48 hrs.

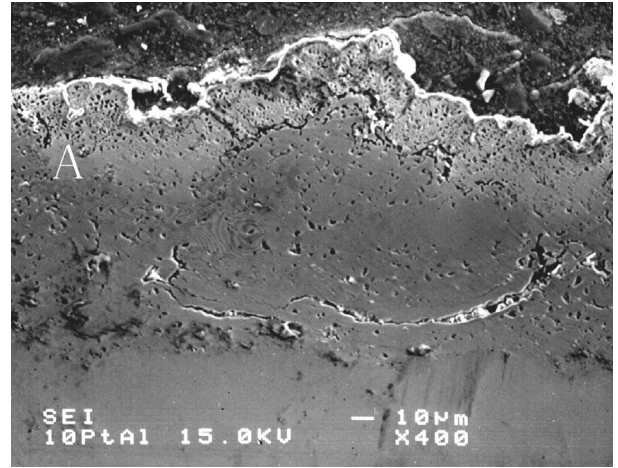


圖 9. PS-Pt-Al 試樣經過 900°C 之 90 wt%Na₂SO₄ 與 10 wt%NaCl 混合熔融鹽浸泡 10 小時之後的截面型態。

Figure 9 The cross sectional morphology of the PS-Pt-Al specimen immersed in the 90 wt%Na₂SO₄ and 10 wt%NaCl mixed molten salt at 900°C for 10 hrs.

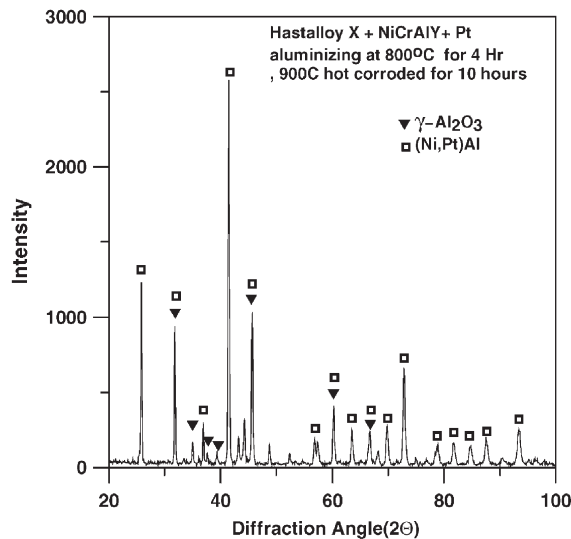


圖 10. PS-Pt-Al 試樣經過 900°C 之 90 wt%Na₂SO₄ 與 10 wt%NaCl 混合熔融鹽浸泡 10 小時之後的 X 光繞射圖。

Figure 10. The X-ray diffraction pattern of the PS-Pt-Al specimen immersed in the 90 wt%Na₂SO₄ and 10 wt%NaCl mixed molten salt at 900°C for 10 hrs.