

René 80 超合金在 600-800°C 之 H_2/H_2S 及 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛下的高溫腐蝕行為

李志誠、劉智忠、開物*

High-temperature Corrosion of Rene 80 Superalloy in H_2/H_2S and $H_2/H_2S/H_2O$ Gas Mixtures at 600-800°C

C. C. Lee, C. C. Liu, W. Kai*

摘 要

本文探討鎳基超合金 René 80 於 600-800°C 之 H_2/H_2S 及 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛之腐蝕行為，研究結果顯示 René 80 之高溫硫化皆遵守拋物線型定律，硫化速率隨溫度之上升而加快，且 H_2/H_2S 混合氣氛之腐蝕速率與 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛下腐蝕速率相差不大。René 80 在兩種不同氣氛下腐蝕後皆生成內、外兩層的腐蝕物，包括外層的硫化鎳 (Ni_3S_2) 及少量的硫化鈷 (Co_9S_8/Co_6S_5)，內層主要為硫化鉻 (Cr_2S_3/Cr_3S_4)、硫化鎳鉻 ($NiCr_2S_4$)、硫化鈷鉻 ($CoCr_2S_4$)、硫化鎳 (Ni_3S_2)，由白金指標實驗得知，白金位置皆位於腐蝕物內、外層之間，可知外層主要是因為陽離子向外擴散所致，而內層則主要是陰離子往內擴散的結果。

關鍵字：René 80 超合金；高溫腐蝕；硫化鎳鉻；硫化鈷鉻。

ABSTRACT

The high-temperature corrosion behavior of René 80 Superalloy was studied over the temperature range 600-800°C in H_2/H_2S and $H_2/H_2S/H_2O$ gas mixtures. In general, the corrosion kinetics followed the parabolic rate law, the corrosion rate constants increased with increasing temperature. The scales formed on René 80 were duplex, consisting of an outer layer of Ni_3S_2 and some Co_9S_8/Co_6S_5 , and an inner layer of mostly Cr_2S_3/Cr_3S_4 , some $NiCr_2S_4$, $CoCr_2S_4$, and Ni_3S_2 . The position of Pt-marker was always located at the inner- and outer-layer boundary, suggesting that the outer layer grew by outward diffusion of cations and the inner layer formed by means of inward diffusion of sulfur.

Keywords: René 80 superalloy; High-temperature corrosion; $NiCr_2S_4$; $CoCr_2S_4$.

1. 前言

在現今工業的蓬勃發展下，能源及資源的需求與日俱增，而相對的工業與環境應用上，能源的取得常是利用高溫燃燒來獲得，諸如垃圾焚化爐、燃氣渦輪機、飛機發動等，在其產生能量的過程中，燃燒所產生的氣體可能包含各種腐蝕氣氛，造成使用材料與腐蝕氣氛接觸，進而產生各類複雜的高溫腐蝕現象。鎳基超合金於 1930 年代開發，其發展乃是依據 Ni-20Cr 合金所發展出的多元合金^[1-2]，並由添加元素一般含有 W、Mo、Co、Ti、Al、Nb 等合金元素，來增加合金的機械強度與抗蝕性質。

鎳基超合金 René 80 一般應用火力發電廠之氣動渦輪機葉片或發電機葉片上，而火力發電廠中多是以煤油或燃煤產生氣體來推動發動機葉片轉動，進而使氣動渦輪機達到發電目的。而煤油或燃煤汽化過程下往往會產生較低的氧分壓及較高的硫分壓，使得材料面臨到高溫硫化的問題。有鑑於此，本次研究選定 René 80 鎳基超合金為研究材料，探討其在 600°C-800°C 的硫化行為、硫化物型態以及其反應機制，以深入瞭解 René 80 鎳基超合金在高溫下的硫化特性。

2. 實驗步驟

實驗所使用鎳基超合金 René 80 之成份經由 WDS 分析後如表1所列，試片先由慢速率切割機切成 20 mm×10 mm×0.8 mm 之形狀，並控制重量在 0.5~1.0 g 之間，在試片前端以放電加工機鑽孔以利於懸掛，之後再利用砂紙研磨至 800 號，清洗後以超音波震盪機利用酒精、丙酮清潔試片，吹乾備用。高溫硫化試驗是在真空的石英管中進行，腐蝕溫度控制在 600~800°C 之間。腐蝕氣氛為 H₂/H₂S/H₂O 與 H₂/H₂S 兩種，其中 H₂/H₂S/H₂O 環境來源是由 H₂/H₂S (20/80 vol.%) 混合氣鋼瓶和 H₂/Ar (10/90 vol.%) 之混合氣鋼瓶，經由流量計控制其流率，並經過一預先混合石英管後，再經過 0°C 冰水共存之環境，以形成 Ar/H₂/H₂S/H₂O 之混合氣氛，

而 H₂/H₂S 混合氣氛則是不經過含 0°C 之冰水環境。在不同氣氛下之氣體分壓值列於表 2。腐蝕後之試片由 X-ray 繞射分析儀 (Siemens D-5000) 分析逐層研磨腐蝕物的相組成，並利用掃描式電子顯微鏡 (Hitachi S-4100) 之背像散射電子影像 (BEI) 及能量分散光譜儀 (EDS) 觀察腐蝕後之表面、橫截面之腐蝕物型態及成份和電子微探儀 (EPMA JEOL JXA-8800M) 分析腐蝕物的元素分佈情形。

3. 實驗結果

3.1 材料金相顯微組織

圖 1 為 René 80 鎳基超合金經由 HNO₃/HCl 腐蝕液的腐蝕後之金相照片，由圖可知合金仍保有樹枝狀晶的鑄造組織，且在樹枝間有些許孔洞存在，約在 5 μm 大小。

3.2 腐蝕動力學

René 80 鎳基超合金腐蝕動力學是以單位面積之重量變化量對時間的平方根作圖如圖 2 所示。由圖中可知，René 80 合金的腐蝕動力學皆遵守拋物線型定律，此說明合金的腐蝕反應速率控制步驟為固態擴散 (solid-state diffusion)，而其腐蝕反應常數是由圖上之斜率經由最小平方差的數學模式計算而得，如表 3 所列；由表 3 可知，René 80 合金的腐蝕反應常數皆隨著溫度的上升而增加，且兩種不同氣氛下合金的腐蝕速率相差不大，僅在 800°C 時，不通水的腐蝕速率比通水的腐蝕速率約快了 1.72 個數量級，造成兩種不同氣氛下腐蝕速率差距的原因可能是合金在腐蝕反應中生成不同的腐蝕物所導致，將在討論中說明。

3.3 腐蝕物表面型態與組成分析

René 80 合金腐蝕後因溫度高低而使腐蝕物的表面型態呈現明顯的差異。圖 3(a) 為 René 80 於溫

度 700 °C 時 H₂/H₂S/H₂O 腐蝕氣氛下硫化腐蝕 23.32 小時後的表面型態，由圖可知，腐蝕物呈現不規則的角錐狀；當溫度上升時，表面腐蝕物的型態則有明顯改變，圖 3(b) 是 800 °C 時腐蝕 5.28 小時後合金表面硫化物，呈現為半熔融狀態，再由 BEI 橫截面 (圖4) 來看，可看出腐蝕層有三層，經 XRD 分析 (如圖5) 外層主要為硫化鎳 (Ni₃S₂) 及硫化鈷 (Co₉S₈/Co₆S₅)，內層則是硫化鎳鉻 (NiCr₂S₄)、硫化鈷鉻 (CoCr₂S₄)、硫化鉻 (Cr₂S₃/Cr₃S₄)。

圖 6(a) 為 René 80 合金在溫度 800 °C 下 H₂/H₂S 腐蝕氣氛下硫化腐蝕 1.10 小時之表面；而相關的 BEI 橫截面與 X- 光元素分佈圖如圖 6(b)-(j) 所示，由表面型態圖看出硫化腐蝕物是大小不一的圓顆粒狀，可知在 800 °C 時腐蝕物產生熔融。在 BEI 橫截面方面，最外層腐蝕物且呈現不連續狀的硫化鎳 (Ni₃S₂) 及氧化鈦 (TiO₂)，而在內層部分則是有硫化鉻 (Cr₂S₃/Cr₃S₄)、硫化鈷鉻 (CoCr₂S₄) 和少量的硫化鎳 (Ni₃S₂) 被發現到。另外，在內層腐蝕層上則發現有亮白色形狀不一的顆粒，經由 EDS 點分析 (如表 4) 研判應為耐熔金屬之硫化物 (近似於 (Mo,W)S₂)，再由 X- 光元素分佈圖來看，可知合金中的鎳、鈷向外擴散與硫形成硫化鎳 (Ni₃S₂) 與硫化鈷 (Co₉S₈/Co₆S₅)，鉻則是分佈在內層與基材中，與少量的鈷及硫形成硫化鈷鉻 (CoCr₂S₄)、硫化鉻 (Cr₂S₃/Cr₃S₄)，此與 XRD 繞射圖 (如圖7) 分析結果吻合。

3.4 短時間腐蝕實驗

為瞭解 René 80 合金之硫化物之初始硫化行為，本實驗亦對 René 80 合金在兩種不同混合氣氛下作短時間之腐蝕測試。圖 8 為 René 80 合金在 H₂/H₂S/H₂O 氣氛下溫度 600 °C 硫化腐蝕 30 秒後之 X- 光繞射圖及表面型態，由 X- 光分析結果顯示 René 80 合金初期生成腐蝕物為硫化鈷 (Co₃S₄) 及氧化鉻 (Cr₂O₃)，其表面型態顯示腐蝕物為小顆粒狀，而在 H₂/H₂S 氣氛下溫度 700 °C 硫化腐蝕 5 分鐘後，表面型態則為角錐狀硫化物生成，由 XRD 繞射分析圖 (如圖9) 得知，在不通水氣氛下最先生成的是

硫化鎳 (Ni₃S₂) 和硫化鈷 (Co₉S₈/Co₆S₅)。

3.5 白金指標實驗

白金指標目的主要是瞭解合金硫化反應的速率控制步驟與反應機制。圖 10 為 René 80 於 H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛下溫度 700 °C 硫化腐蝕 23.32 小時的 BEI 橫截面圖。圖中可看出白金指標位於內、外腐蝕層之間，顯示外層硫化物主要是由陽離子 (鎳、鈷、鉻) 向外擴散所形成，而內層硫化物則是由陰離子 (硫) 向內擴散所致。

4. 討論

本研究主要探討 René 80 合金在 H₂/H₂S 及 H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛下的腐蝕行為，茲將部分重要結果彙整如下：(1) René 80 合金在兩種不同混合氣氛下的腐蝕動力學遵守拋物線型定律；(2) René 80 合金在兩種不同混合氣氛下腐蝕速率皆隨溫度的上升而增加，在溫度 600 °C 與 700 °C 時 H₂/H₂S 混合氣氛之腐蝕速率與 H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛之腐蝕速率並無明顯差異，在 800 °C 時下 H₂/H₂S 比 H₂/H₂S/H₂O 氣氛下腐蝕速率約快了 1.72 個數量級；(3) 在 H₂/H₂S 及 H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛下，在溫度 600 °C、700 °C 硫化腐蝕後外層是生成硫化鎳 (Ni₃S₂) 和少量的硫化鎳 (Ni₃S₆) 和硫化鈷 (Co₉S₈/Co₆S₅)，內層則是生成硫化鉻 (Cr₂S₃/Cr₃S₄)、硫化鈷鉻 (CoCr₂S₄) 和少量的硫化鎳 (Ni₃S₂)。在溫度 800 °C 時 H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛下，發現內層更有少量硫化鎳鉻 (NiCr₂S₄) 的生成。此外，在 800 °C 時 H₂/H₂S 混合氣氛下，腐蝕層外層是生成不連續狀之硫化鎳 (Ni₃S₂)，內層則是生成化鉻 (Cr₂S₃/Cr₃S₄)、硫化鈷鉻 (CoCr₂S₄)、和少量的硫化鎳 (Ni₃S₂)，且在內層腐蝕層發現有部份與硫反應之耐熔金屬分佈在腐蝕層上；(4) 短時間腐蝕試驗中，在 H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛下發現有少量之氧化鉻 (Cr₂O₃) 生成，而在 H₂/H₂S 混合氣氛下則是生成硫化鎳 (Ni₃S₂) 和硫化鈷 (Co₉S₈/Co₆S₅)；(5) 合金指標皆位於內、外腐蝕層之間。

由實驗結果得知，René 80 超合金在 H_2/H_2S 及 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛之腐蝕動力學遵守拋物線型定律，顯示腐蝕反應步驟為固態擴散為主導。比較 René 80 超合金於 H_2/H_2S 及 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛下，在 $600^\circ C \sim 800^\circ C$ 時之腐蝕結果後，發現當溫度在 $600^\circ C \sim 700^\circ C$ ，兩種氣氛下的腐蝕速率差異並不大，但當溫度升至 $800^\circ C$ 時，發現 H_2/H_2S 混合氣氛比 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛的腐蝕速率較快，比較兩者腐蝕後的之 BEI 橫截面發現，在 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛下橫截面外層是生成連續的腐蝕層，而在 H_2/H_2S 混合氣氛下外層則不連續狀，顯示當溫度在 $800^\circ C$ 時 H_2/H_2S 氣氛下硫化腐蝕後，外層的硫化鎳 (Ni_3S_2) 與合金產生共晶反應而有局部熔融發生。事實上由文獻^[6]得知，Ni 和 Ni_3S_2 在 $645^\circ C$ 即發生共晶反應，當鈷、鉻等元素被硫化腐蝕後，合金表面底材之鎳含量在相對提高，而與初期生成的硫化鎳 (Ni_3S_2) 發生共晶反應，進而加速離子的相互擴散，使得原本的硫化鎳 (Ni_3S_2) 由塊狀腐蝕物變成大顆粒球狀的腐蝕物，相對的提高反應速率。然而，對含 H_2O 之氣氛而言，短時間生成少量的 Cr_2O_3 ，但無法形成連續層反而有可能消耗合金中的 Cr 含量，而使 Ni 及 Co 離子活性增大進而加速它們外擴散的發生，故在 $600^\circ C \sim 700^\circ C$ 時使合金整體的腐蝕速率反較不含 H_2O 之氣氛快；但在 $800^\circ C$ 時，生成少量的 Cr_2O_3 顯然對抑制合金與 Ni_3S_2 生成共晶反應有正面的效應，亦即是 Cr_2O_3 可局部阻礙共晶反應的發生，或是使共晶溫度因成分偏離而大幅升高（超越 $800^\circ C$ ），致使含 H_2O 氣氛下 $800^\circ C$ 的腐蝕並無明顯的圓顆粒狀腐蝕物生成，因而使合金整體的腐蝕速率反較無 H_2O 為低。

另一方面，腐蝕物內層則有硫化鎳鉻 ($NiCr_2S_4$) 與硫化鈷鉻 ($CoCr_2S_4$) 的生成。關於硫化鎳鉻 ($NiCr_2S_4$) 與硫化鈷鉻 ($CoCr_2S_4$) 的生成，根據文獻^[7]指出， Cr_3S_4 的結構中有八面體空位其半徑約為 $0.076nm$ ，雖然硫化鉻的缺陷比硫化鎳為較少，但由於 Co^{2+} ($0.074 nm$) 和 Ni^{2+} ($0.069 nm$) 離子半徑較八面體空位半徑略小，使得上述離子容易跳入此八面體空隙中形成硫化鎳鉻 ($NiCr_2S_4$) 與硫化鈷鉻 ($CoCr_2S_4$) 等 spinel 硫化物，硫化鉻的生成並不能完全的阻止

合金基材中的鎳及鈷離子持續的外擴散，僅能造成部分的阻礙，以致使外層能持續生成硫化鎳 (Ni_3S_2) 及硫化鈷 (Co_9S_8/Co_6S_5)，導致腐蝕速率無法明顯的降低。

由文獻報導^[6]得知，當合金中添加鎢或鉬等耐熔元素，而形成連續層狀的硫化鉬 (MoS_2) 或硫化鎢 (WS_2) 時，將可有效降低腐蝕速率。於本次研究中內層腐蝕層確實有發現到耐熔金屬元素呈現島狀分佈，EDS 結果顯示其硫與鉬和鎢的比例推斷應為硫化鉬 (MoS_2) 或硫化鎢 (WS_2)，亦或兩者互溶成 $(Mo,W)S_2$ ，且當實驗溫度越高時，內層白色的亮點會比低溫時來的多，越靠近外層其亮點會比在靠近基材時來的大。另外也發現到灰白色區域在接近外層其面積較大，逐漸往內層則面積量越來有越減小的趨勢，由 WDS 點分析發現，在外層之灰白色硫化物之成分與靠近內層之灰白色硫化物成分差異不大（皆為硫化鎳），推斷其生成的原因乃是因為大量的鎳元素往外擴散，在外層形成硫化鎳，而在內層剩下的鎳元素與硫反應而形成量較少的硫化鎳，並夾雜在其他硫化物中。另一方面，在內層基材則是發現有大小不一的白色亮點，皆富含 Mo 及 W (Ni 含量較低)，這是因為基材中上的 Ni 的擴散速率快，大量往外擴散與硫形成硫化鎳，使得低缺陷濃度及缺陷遷移能力較慢的耐熔金屬元素含量相對較多所致。

此外，在本次實驗中合金元素有添加鉻及鋁，根據文獻^[7]報導，若合金中有添加鉻及鋁，在高溫腐蝕下若能生成連續的氧化鉻 (Cr_2O_3) 及氧化鋁層 (Al_2O_3) 則可以有效的降低腐蝕速率。然而，在本次實驗中卻無發現有氧化鉻層和氧化鋁層生成，只有在短時間中發現生成氧化鉻 (Cr_2O_3)，但長時間下，並無任何氧化物的連續層生成，以致無法有效阻礙鎳和鈷離子的外擴散，致使整體腐蝕速率無法降低。

在兩種不氣氛下進行短時間試驗發現在 H_2/H_2S 氣氛下是生成硫化鎳 (Ni_3S_2) 和硫化鈷 (Co_9S_8/Co_6S_5)，在 $H_2/H_2S/H_2O$ 氣氛下則是生成硫化鈷 (Co_3S_4) 和氧化鉻 (Cr_2O_3)。由 Cr-S-O 之熱力學相穩定圖來看 (圖11)，本實驗之硫壓與氧壓標於☆號

處，可知一開始生成少量的氧化鉻 (Cr₂O₃) 是符合熱力學推測的結果，然而當氧化鉻生成後，合金中鉻的活性降低，相對的鎳及鈷活性增加，使硫化鎳或硫化鈷生成，因這些硫化物的缺陷極大，使他們得以快速生成，進而阻礙 H₂O 分子或氧離子不易往內擴散，以致使 Cr₂O₃ 在長時間腐蝕下不易生成，或它的含量太低，以致使 XRD 分析無法偵測得到。

由白金指標得知白金指標位於內、外腐蝕層之間，顯示外層硫化物主要是由陽離子 (鎳、鈷、鉻) 向外擴散所形成，而內層硫化物則是由陰離子 (硫) 向內擴散所致。

5. 結論

1. René 80 合金在兩種不同混合氣氛下的腐蝕動力學遵守拋物線型定律。
2. René 80 合金在兩種不同混合氣氛下腐蝕速率皆隨溫度的上升而增加，在溫度 600°C 與 700°C 時 H₂/H₂S 混合氣氛之腐蝕速率與 H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛之腐蝕速率並無明顯差異，在 800°C 時兩種不同氣氛下則是差了 1.72 個級數。
3. René 80 合金在 H₂/H₂S 及 H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛下，在溫度 600°C 及 700°C 硫化腐蝕後外層是生成硫化鎳 (Ni₃S₂) 和少量的硫化鎳 (Ni₇S₆) 和硫化鈷 (Co₉S₈/Co₆S₅)，內層則是生成硫化鉻 (Cr₂S₃/Cr₃S₄)、硫化鈷鉻 (CoCr₂S₄) 和少量的硫化鎳 (Ni₃S₂)。在 800°C H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛下，發現內層有硫化鎳鉻 (NiCr₂S₄) 的生成。此外，在 800°C 時 H₂/H₂S 混合氣氛下，腐蝕層外層是生成不連續狀之硫化鎳 (Ni₃S₂)，內層則是生成硫化鉻 (Cr₂S₃/Cr₃S₄)、硫化鈷鉻 (CoCr₂S₄)、和少量的硫化鎳 (Ni₃S₂)。

致謝

本研究承國家科學委員會經費的補助 (NSC 92-2216-E-019-008)，特此致謝。

參考文獻

1. Willam F. Smith, in: *Structures and Properties of Engineering Alloys*, (1981) 420.
2. G. W. Goward, *Materials Science and Technology*, 2 (1986) 194.
3. T. Sims and C. Hagel, in: *The Superalloys*, New York, Wiley-Interscience, (1972) pp. 35-44.
4. S. Mrowec and K. Przybylski, *High Temp. Mat. Processes*, 6 (1984) 1.
5. D. J. Young, W. W. Smelter, and J. S. Kirkaldy, *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1973) 1221.
6. H. Mitsui, H. Habazaki, K. Hashimoto, and S. Mrowec, *Corrosion Science*, 39 (1997) pp. 59-67.
7. S. Mrowec and K. Przybylski, *Oxid. Met.*, 23 (1985) 107.
8. 游金清，國立台灣海洋大學材料工程研究所碩士論文，2002。
9. 李泰維，國立台灣海洋大學材料工程研究所碩士論文，2001。

收到日期：2004 年 7 月 31 日

修訂日期：2004 年 10 月 17 日

接受日期：2004 年 12 月 13 日

表1. René 80 合金經由 WDS 分析之成份表 (wt%)。

Table 1 WDS Analysis of René 80 alloy (wt%).

Ni	Co	Cr	Mo	W	Ti	Al
Bal.	13.72	10.77	2.88	3.20	4.66	2.44

表2. 不同氣氛下的氣體分壓值 (a) H_2/H_2S , (b) $H_2/H_2S/H_2O$ 。Table 2 Calculated Equilibrium Partial Pressure of Ps_2 and PO_2 in the Mixed Gas at Different Temperature (a) H_2/H_2S , (b) $H_2/H_2S/H_2O$.(a) H_2/H_2S

溫度\分壓	Ps_2 (Pa)	P_{H_2} (Pa)
600°C	3.13×10^{-3}	1.90×10^{-4}
700°C	4.04×10^{-2}	1.90×10^{-4}
750°C	1.12×10^{-1}	1.90×10^{-4}
800°C	3.24×10^{-1}	1.90×10^{-4}

混合氣的成份組成： $H_2S(2.0 \text{ vol}\%)$ ， $H_2(17.0 \text{ vol}\%)$ 和 $Ar(81.0 \text{ vol}\%)$ 。

(b) $H_2/H_2S/H_2O$

溫度\分壓	Ps_2 (Pa)	PO_2 (Pa)	P_{H_2} (Pa)
600°C	3.00×10^{-3}	1.69×10^{-22}	1.95×10^4
700°C	3.77×10^{-2}	1.79×10^{-19}	1.95×10^4
750°C	1.12×10^{-1}	3.61×10^{-18}	1.95×10^4
800°C	3.03×10^{-1}	5.52×10^{-17}	1.95×10^4

混合氣的成份組成： $H_2S(2.0 \text{ vol}\%)$ ， $H_2(17.0 \text{ vol}\%)$ 和 $Ar(81.0 \text{ vol}\%)$
混合氣體，通過 0°C 水之飽和水蒸氣為 (0.6025 vol%)。

René 80 超合金在 600-800°C 之 H₂/H₂S 及 H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛下的高溫腐蝕行為

表3. René 80 合金於 H₂/H₂S 及 H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛下的硫化反應常數 (K_p 值，單位：g²/cm⁴/sec)。

Table 3 Parabolic Rate Constants (g²/cm⁴/sec) of René 80 at Different Corrosion Environments(K_p, Unit : g²/cm⁴/sec).

氣氛\溫度	600°C	700°C	750°C	800°C
H ₂ /H ₂ S	3.42×10^{-10}	2.03×10^{-9}	3.08×10^{-9}	6.59×10^{-7}
H ₂ /H ₂ S/H ₂ O	6.60×10^{-10}	6.50×10^{-9}	8.48×10^{-9}	1.25×10^{-8}

表4. 圖 6(b)EDS 定點分析 (at%)。

Table 4 EDS Analysis (at%) in Figure 6(b).

點元素	Mo	W	Ni	S
1	16.18	18.41	4.07	61.33

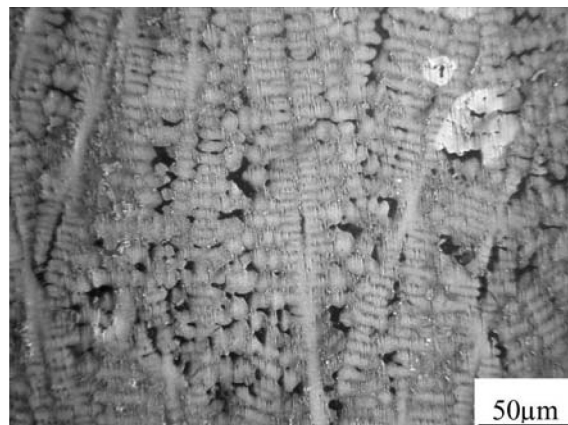


圖1 René 80 超合金經由腐蝕液(HNO₃ : HCl = 1 : 3) 腐蝕後之金相顯微組織圖。

Figure 1 Optical micrograph of René 80 alloy.

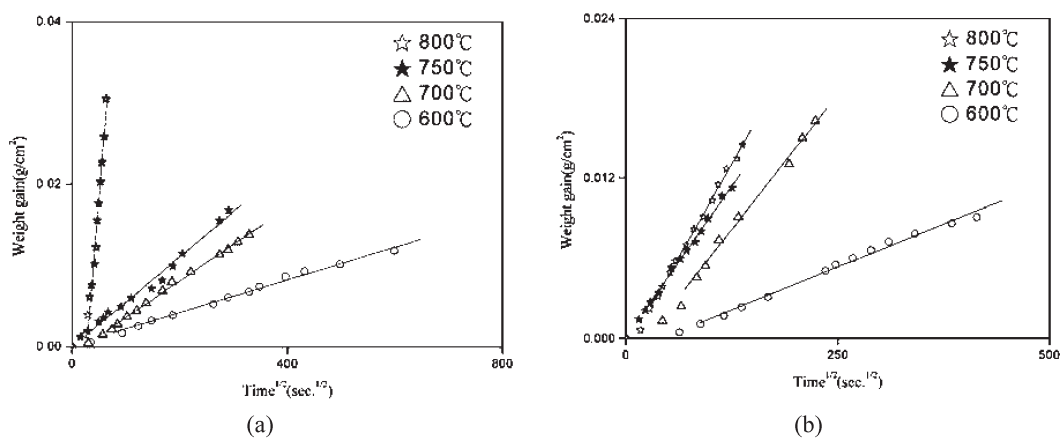


圖2 René 80 合金於兩種不同腐蝕氣氛下各溫度之重量增加變化量與時間的平方根關係圖 (a) H₂/H₂S , (b) H₂/H₂S/H₂O 。

Figure 2 Corrosion Kinetics of René 80 at different environments, (a) H₂/H₂S, (b) H₂/H₂S/H₂O.

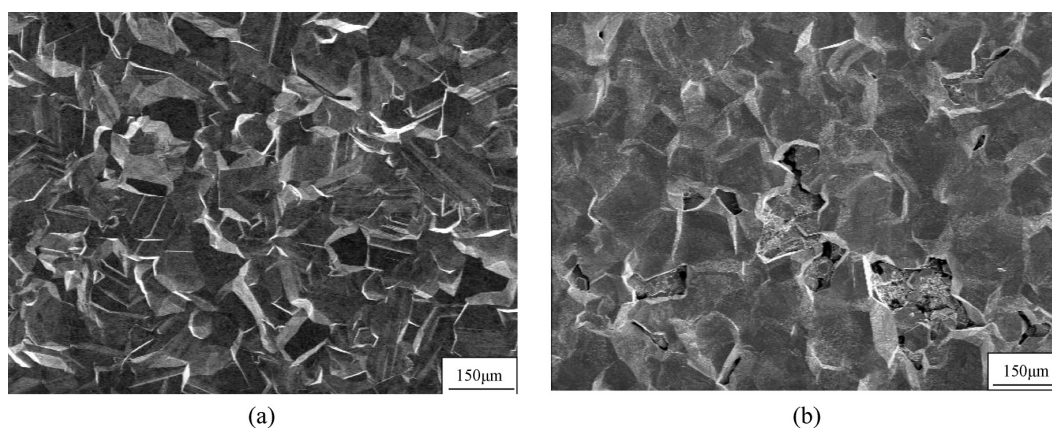


圖3 (a) René 80 於溫度700°C H₂/H₂S/H₂O 腐蝕氣氛下硫化腐蝕23.32小時後的表面型態，(b) René 80於溫度800°C H₂/H₂S/H₂O 腐蝕氣氛下腐蝕5.28小時之表面型態。

Figure 3 (a) Mircographs of René 80 corroded in H₂/H₂S/H₂O gas mixture at 700°C for 23.32 hr. (b) Mircographs of René 80 corroded in H₂/H₂S gas mixture at 800°C for 5.28 hr.

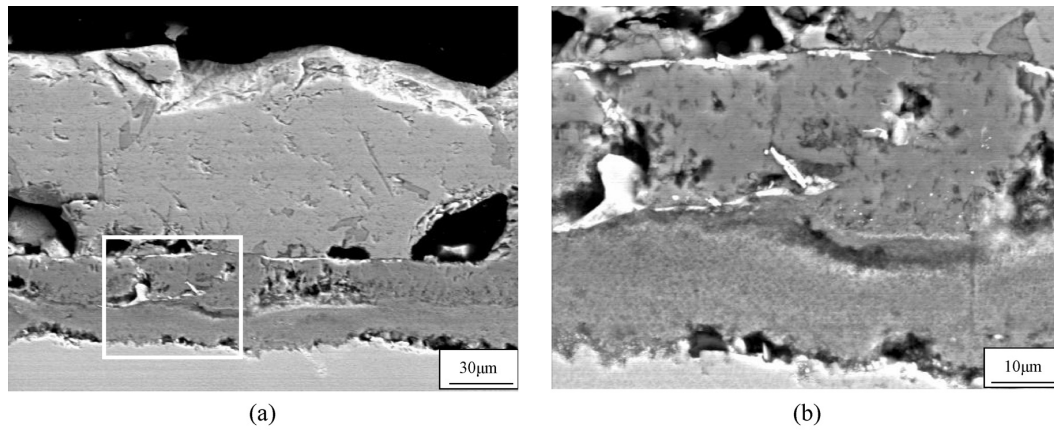


圖4 (a) René 80 於溫度 800°C $H_2/H_2S/H_2O$ 腐蝕氣氛下腐蝕 5.28 小時之 BEI 橫截面，(b) 圖(a) 之放大。

Figure 4 (a) BEI micrograph of the scales formed on René 80 corroded in $H_2/H_2S/H_2O$ gas mixture at 800°C for 5.28 hr, (b) enlargement of local area of (a).

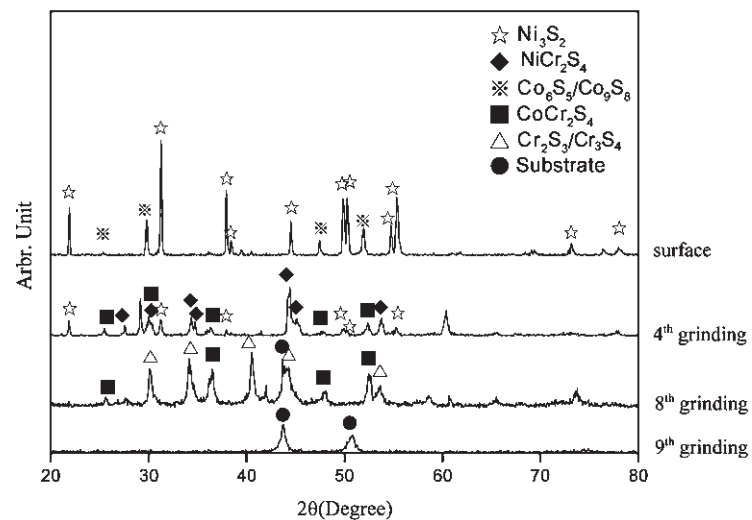


圖5 René 80 在 800°C $H_2/H_2S/H_2O$ 腐蝕氣氛下腐蝕 5.28 小時之 X-光繞射分析圖。

Figure 5 XRD analysis of the scales formed on René 80 corroded in $H_2/H_2S/H_2O$ gas mixture at 800°C for 5.28 hr.

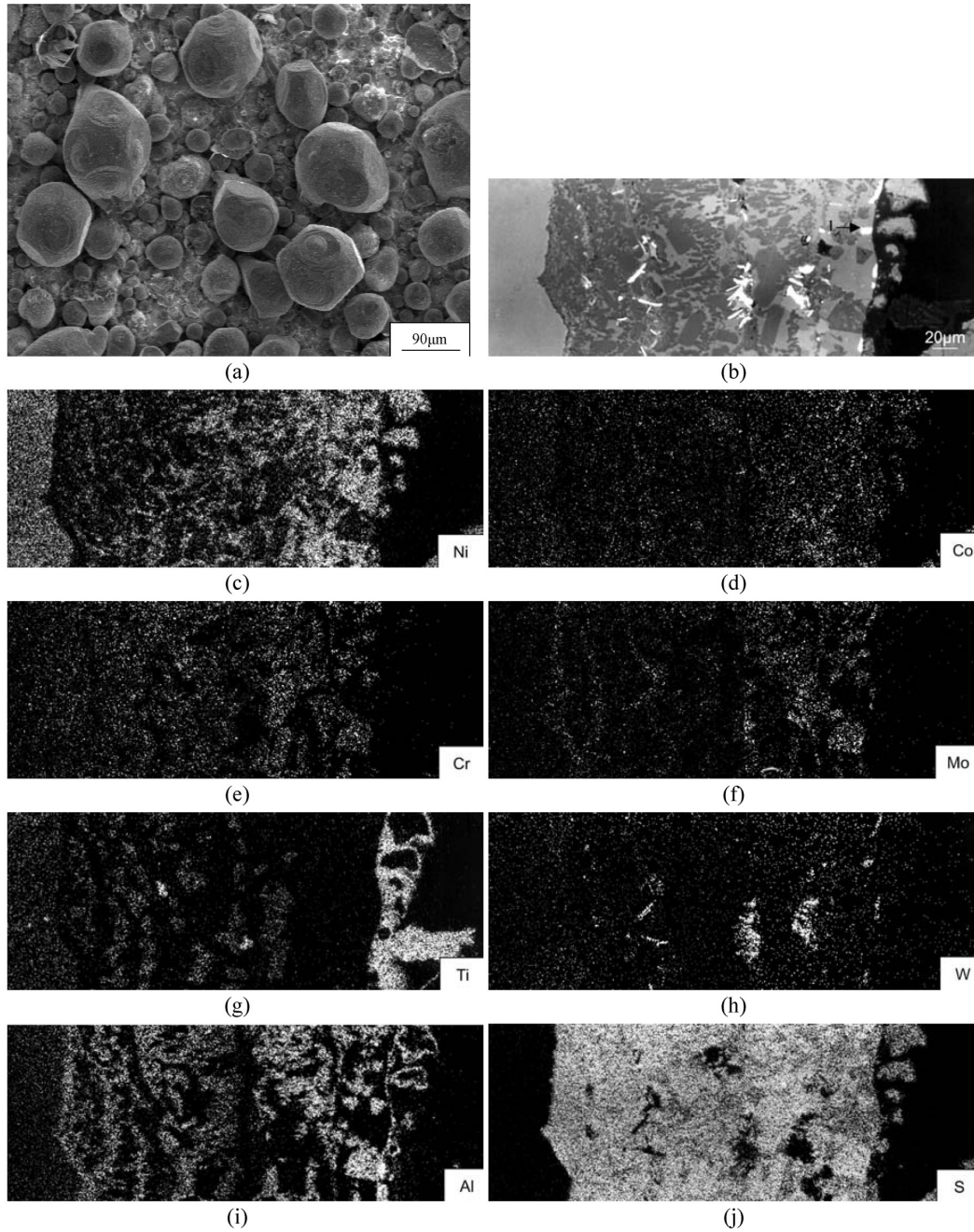


圖6 René 80 合金在溫度 800°C 下 H_2/H_2S 腐蝕氣氛下硫化腐蝕小時 1.10 小時之 (a) 表面型態，(b) BEI 橫截面 與 (c) Ni，(d) Co，(e) Cr，(f) Mo，(g) Ti，(h) W，(i) Al，(j) S 之 X-光元素分佈圖。

Figure 6 (a) Micrograph of the scales formed on René 80 corroded in H_2/H_2S gas mixture at 600°C for 5 min, (b) BEI Micrograph and X-ray maps of (c) Ni, (d) Co, (e) Cr, (f) Mo, (g) Ti, (h) W, (i) Al, (j) S.

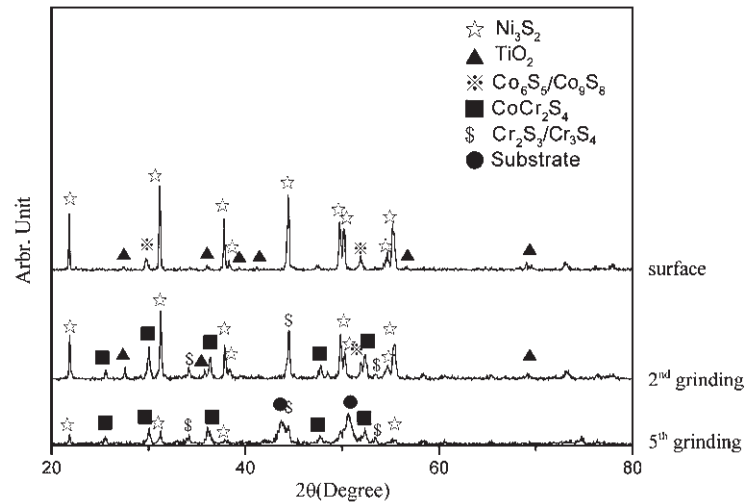


圖7 René 80 在 800°C H_2/H_2S 腐蝕氣氛下硫化腐蝕小時 1.10 小時後之 X- 光繞射分析圖。

Figure 7 XRD analysis of the scales formed on René 80 corroded in H_2/H_2S gas mixture at 800°C for 1.10 hr.

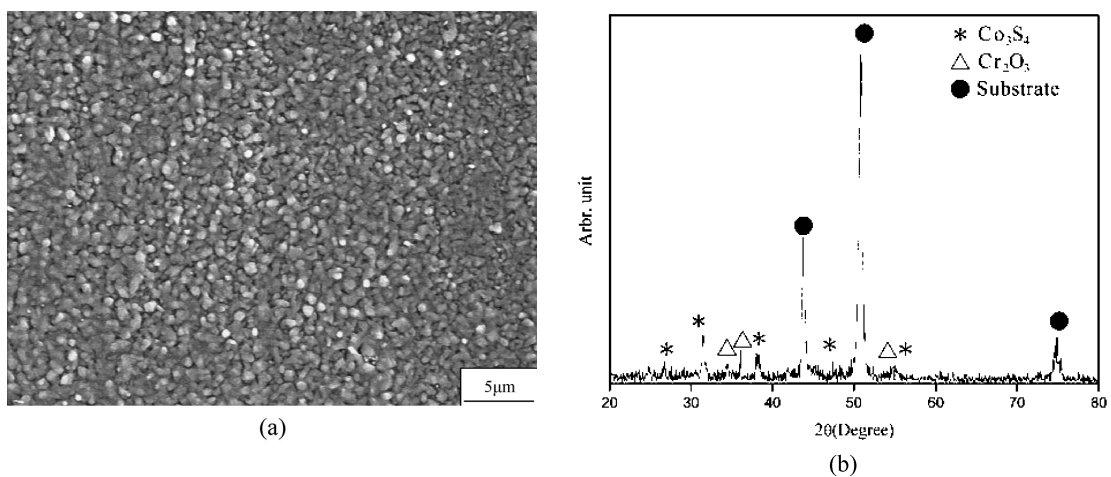


圖8 René 80 在 $H_2/H_2S/H_2O$ 氣氛下溫度 600°C 硫化腐蝕 30 秒後之 (a) 表面型態，(b) X-光繞射圖。

Figure 8 (a) Micrograph of the scales formed on René 80 corroded in $H_2/H_2S/H_2O$ gas mixture at 600°C for 30 sec, and (b) XRD analysis.

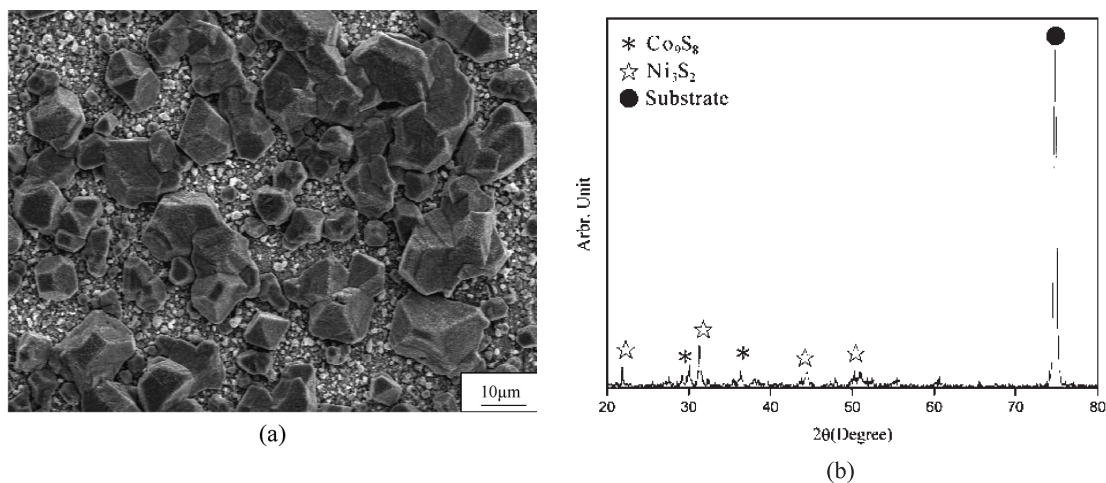


圖9 René 80 在 H_2/H_2S 氣氛下溫度 $700^\circ C$ 硫化腐蝕 5 分鐘後之 (a) 表面型態，(b) X-光繞射圖。

Figure 9 (a) Micrograph of the scales formed on René 80 corroded in H_2/H_2S gas mixture at $600^\circ C$ for 5 min, and (b) XRD analysis.

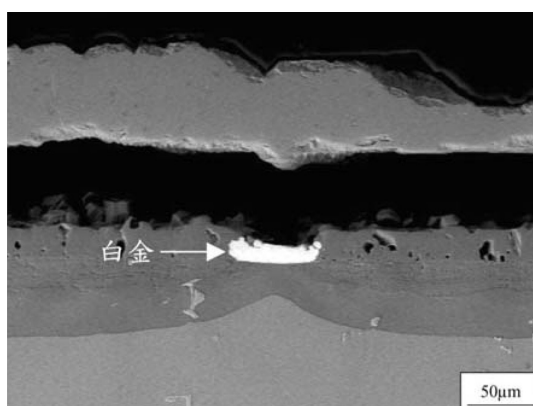


圖10 René 80 於 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛下溫度 $700^\circ C$ 硫化腐蝕 23.32 小時的 BEI 橫截面圖。

Figure 10 BEI micrograph of the scales formed on René 80 corroded in $H_2/H_2S/H_2O$ gas mixture at $700^\circ C$ for 23.32 hr.

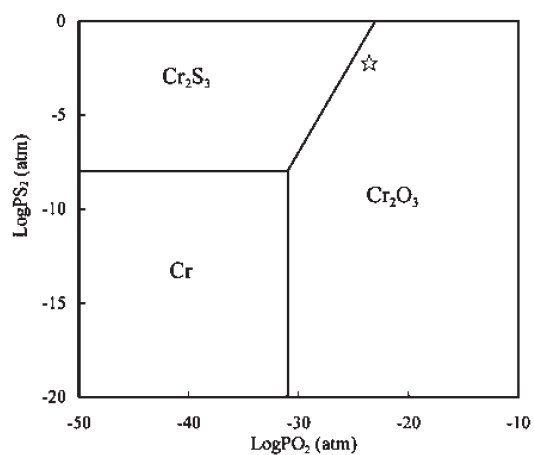


圖11 Cr-S-O 在溫度 $600^\circ C$ 熱力學相穩定圖。
Figure 11 Stability diagram of Cr-S-O at $600^\circ C$.