

# Co-Al兩元合金在 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛下 之高溫腐蝕行為

杜宗附、洪佳博、開物\*

High-temperature Corrosion of Co-Al Binary Alloys in

$H_2/H_2S/H_2O$  Gas Mixture

C. F. Du, C. P. Hung, W. Kai\*

## 摘要

本研究主要探討 Co-Al 合金 (含 Co-0、2、5、10wt.%Al) 在 600-800°C 之  $H_2/H_2S/H_2O$  混合氣氛之高溫腐蝕行為。研究結果顯示，Co-Al 合金之腐蝕動力學皆遵守拋物線型定律，且腐蝕速率隨 Al 含量之增加而降低，但 Co-5Al 與 Co-10Al 在 700°C~800°C 間有動力學逆轉現象；Co-Al 合金腐蝕後，其結果發現生成內、外兩層的腐蝕物，包括外層的硫化鈷 ( $Co_9S_8$ ) 及內層為複雜的硫化鋁 ( $Al_2S_3$ )、氧化鋁 ( $Al_2O_3$ ) 及少量的硫化鈷 ( $Co_9S_8$ )。

關鍵字：Co-Al 合金；高溫腐蝕；動力學逆轉； $Al_2O_3$ ； $Al_2S_3$ ； $Co_9S_8$ 。

## ABSTRACT

The high-temperature corrosion behavior of Co-Al binary alloys (containing Co-2, 5, and 10wt.% Al) was studied over the temperature range 600-800°C in  $H_2/H_2S/H_2O$  gas mixture. Generally, the corrosion kinetics of all the alloys followed the parabolic rate law, and the corrosion rate decreased with increasing Al content. The kinetics inversion was observed between 700 and 800°C for higher Al alloys (>5%Al). The scales formed on the alloys were duplex, consisting of an outer-layer of  $Co_9S_8$  and of an inner-layer of mostly  $Al_2S_3$ ,  $Al_2O_3$ , and minor amounts of  $Co_9S_8$ .

Keywords: Co-Al binary alloys; High-temperature corrosion; Kinetics inversion;  $Al_2O_3$   $Al_2S_3$ ;  $Co_9S_8$ .

## 1. 前言

由於工業的快速成長，許多能源都需藉由高溫的燃燒來獲得<sup>[1]</sup>，例如石化煉油業、垃圾焚化爐、船艦上燃燒鍋爐等，在其運轉的過程當中，燃燒的氣體所包含的各種腐蝕氣氛(如 H<sub>2</sub>O、HCl、H<sub>2</sub>S、SO<sub>3</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等) 以及沉積鹽類，使得接觸腐蝕氣氛的材料面臨廣泛而複雜的高溫腐蝕問題。其型態可概分為八大類型: 氧化 (oxidation)、硫化 (sulfidation)、碳化(carburization and metal dusting)、氮化 (nitridation)、鹽類沉積腐蝕 (salt-deposit corrosion)、鹵素腐蝕 (halogen corrosion)、熔融鹽熱腐蝕 (molten-salt corrosion) 及熔融金屬腐蝕 (molten-metal corrosion)<sup>[2]</sup>。由於腐蝕型態的種類繁多，因此須瞭解其腐蝕源及腐蝕機構，並研發出抗高溫腐蝕材料，才是處理高溫腐蝕問題的首要步驟。

高溫氧化<sup>[3]</sup>是金屬材料在高溫下與氧氣反應的化學變化，主要是在金屬表面藉由與氧生成氧化物而使金屬與環境隔離，進而降低材料腐蝕的效果。過去文獻中對於高溫氧化的研究成果豐碩，一般而言，在材料(如鐵、鎳、鈷基合金)中添加適量的鉻、鋁或矽元素，藉由生成緻密性高的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 SiO<sub>2</sub> 氧化層，可以有效地阻礙陰、陽離子的擴散，並減低或抑制氧化物的生成速率，進而提高金屬材料的抗氧化性能。一般抗高溫腐蝕的合金大多不具有抗高溫腐蝕之性能，事實上，當材料運用在高溫硫化<sup>[4]</sup>的環境中，其腐蝕速率往往較氧化環境為快，且依靠氧化物的生成來阻礙硫化物的反應，往往在硫化環境中無法生成緻密的氧化層，進而無法達到阻絕的效果，而硫化物的特性在材料的硫化行為中，扮演著舉足輕重的角色。對於鐵、鈷及鎳而言，硫化物具有較高的缺陷結構特性 (high-defective nature)，且易生成非計量化合物 (non-stoichiometry)，以致於硫化層皆鬆散而不具有保護作用。鈷基合金自發展以來，一般用於燃氣輪機與渦輪方面，而 Badger 等人在 1936 年經由實驗發現鈷基合金與鎳基合金之間的相異處，近年來，鈷基合金在渦輪運用上扮演次於鎳基合金的地位，鈷基合金在熱腐蝕的研究中有著不錯的應用價值，且鈷

基系統具有平坦的應力破斷 (stress-rupture)，由於其結構較穩定，故鈷基合金的壽命較長適合用於高溫低應力的環境下。有鑑於此，針對鐵、鎳及鋁合金而言，添加足量的 Al 能改善基材的抗氧化及硫化腐蝕，而鋁的成本較其他貴金屬低廉，並可使上述基材合金的比強度提升；又鑑於此，本研究也嘗試 Co-Al 合金在 H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>O 混合氣氛的高溫腐蝕行為，特別希望瞭解鋁元素的添加對鈷抗蝕能力提升的特性。

## 2. 實驗步驟

實驗所使用之鈷-鋁合金係為純度分別為 99.98% 與 99.995% 之鈷錠及鋁粒，經由一定配比後，利用真空電弧爐熔煉而得，為確保熔煉合金之均勻度，每塊試片皆反覆翻煉五次以上。熔煉後，試片平均值重量約為 80 克，再經過 1000°C 1 小時均質化，並利用慢速率切割機切成 20mm×10mm×0.8mm 之長方形，且控制重量在 0.75 克，同時也在試片前端以放電加工機鑽孔，以利試片懸掛；經切割完的試片，利用砂紙研磨至 800 號，研磨完畢後以超音波震盪機經由酒精和丙酮清潔試片，吹乾備用。高溫硫化試驗是在真空的石英管中進行，且腐蝕溫度控制在 600-800°C 之間。實驗步驟及氣氛控制皆與文獻<sup>[5]</sup>所載相同。腐蝕後之試片經由 X-光繞射分析儀 (Siemens D-5000) 分析表面及逐層研磨之腐蝕物的相組成，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)，觀察腐蝕後之表面與橫截面之腐蝕物型態，另輔以電子微探儀 (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

本實驗所使用之材料為純 Co 及三種 Co-Al (含 2, 5, 10wt% Al) 二元合金。圖 1(a)~(c) 為 Co-Al 合

金之退火後的顯微組織，相關合金的 XRD 分析圖，如圖 2(a)~(c)。經 XRD 分析得知，Co-2wt.%Al 為  $\alpha$ -Co 的單相合金，Co-5 及 -10wt.%Al 皆為  $\alpha$ -Co 與 CoAl 之雙相合金，而圖 1(c) 較亮之相為  $\alpha$ -Co，較暗的細長條狀組織為 CoAl 相，但根據 Co-Al 相圖 (圖3) 得知，三種 Co-Al 應該都是  $\alpha$ -Co + CoAl 的兩相組織，顯然 Co-2Al 經過退火後仍無法達到相平衡的組織，而退火後之合金及各相的成份經由 EDS 分析後，如表 1 所示。

### 3.2 腐蝕動力學

純 Co 及三種 Co-Al 合金在  $H_2/H_2S/H_2O$  氣氛下溫度 600~800°C 之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，並繪於圖 4 (a)~(d)。由圖可知，純 Co 及 Co-Al 合金之腐蝕動力學皆遵守拋物線型定律，表示腐蝕反應之機制為固態擴散，其中 Co-2wt.%Al 的腐蝕速率隨溫度升高而加快，而 Co-5 及 -10wt.%Al 合金，其動力學在 600~700°C 時亦有相同趨勢，但在 700~800°C 時則有逆轉現象發生，以 Co-10wt.%Al 為例，800°C 之腐蝕速率遠低於 700°C (約達一個數量級)；此外，為確保實驗結果的真實性，所有溫度之各種試片皆重複試驗達 4 次，以證實動力學逆轉確實存在，而相關合金在不同溫度的腐蝕反應常數經計算後列於表 2。

### 3.3 腐蝕物表面型態與組成分析

純 Co 在 700°C 腐蝕 2.03 小時後，試片表面呈現銀白色腐蝕物，而且經由 XRD 分析得知該腐蝕物為硫化鈷 ( $Co_9S_8$ )。而在 Co-2wt.%Al 經過 700°C 下腐蝕 11.43 小時後，其腐蝕後的表面型態呈現出不規則的顆粒排列，其結構並不會很緊密，由 BEI 的觀察可發現連續的腐蝕層如圖 5 (a)~(b)。

Co-5wt.%Al 經過 600°C 下腐蝕不同時間時，其相關橫截面如圖 6 (b) 所示，顯示合金腐蝕後有內外二層之區別。由圖 6(a) 與 (b) 可知，外層硫化鈷

在 600~700°C 皆嚴重剝落，而 800°C 時也是鬆散狀，而內層在 600~700°C 較緻密，但在 800°C，形成細小顆粒狀腐蝕物，無法用 EDS 定點分析它們的成分。

Co-10wt.%Al 800°C 腐蝕 280.63 小時後，由圖 7(a)~(b) 可發現其表面有散佈黑色與白色兩種區域，白色區域呈現出小顆粒的氧化鋁。圖 8(a) 是 Co-10wt.%Al 在 700°C 下腐蝕 90.9 小時後，其表面腐蝕物型態呈現小顆粒狀，而 BEI 橫截面 (圖8(b)) 則顯示內外兩層腐蝕物，但無剝落現象發生，經逐層研磨之後，發現其表面主要是生成  $Co_9S_8$ ，往內研磨時，由於氧化鋁的繞射峰其繞射強度很低，所以不能直接確定內層腐蝕層有氧化鋁 ( $Al_2O_3$ )，但由 EPMA 分析 (如圖9) 可發現到其內層有 Al 的富集，間接證實有  $Al_2O_3$  或  $Al_2S_3$  生成。而 Co-10wt.%Al 在 700°C 時腐蝕 90.9 小時後，由 EPMA 分析後，可以得知圖 9(a)~(e) 中最外層之塊狀腐蝕物主要是由鈷向外擴散與硫生成硫化鈷 ( $Co_9S_8$ )，靠近基材表面處，可發現少量的氧化鋁 ( $Al_2O_3$ ) 及硫化鋁 ( $Al_2S_3$ )。

### 3.4 短時間實驗

為了瞭解鈷-鋁合金的初始硫化行為，由於 Co-5wt.%Al 與 Co-10wt.%Al 均出現動力學逆轉的現象，故本實驗分別對於其合金的 700°C 與 800°C 在  $H_2/H_2S/H_2O$  氣氛下做短時間的腐蝕測試，以研究動力學逆轉的原因。圖 10(a)~(b) 為 Co-5wt.%Al 在  $H_2/H_2S/H_2O$  氣氛下溫度 700°C 硫化腐蝕 3 分鐘後之 X- 光繞射圖及表面型態，由 X- 光分析的結果可知 Co-5wt.%Al 初期形成腐蝕物為硫化鈷 ( $Co_9S_8$ ) 而圖 11(a)~(b) 為其合金在  $H_2/H_2S/H_2O$  氣氛下溫度 800°C 硫化腐蝕 20 分鐘後之 X- 光繞射圖及表面型態，由 X- 光分析的結果可知其合金初期形成腐蝕物為硫化鈷 ( $Co_9S_8$ ) 及硫化鋁 ( $Al_2S_3$ )。圖 12(a)~(b) 為 Co-10wt.%Al 在  $H_2/H_2S/H_2O$  氣氛下溫度 700°C 硫化腐蝕 3 分鐘後之 X- 光繞射圖及表面型態，由 X- 光分析的結果可知 Co-10wt.%Al 初期形成腐蝕物為硫化鈷 ( $Co_9S_8$ ) 與硫化鋁 ( $Al_2S_3$ )。而圖 13(a)~(b) 為其合金在

H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>O 氣氛下溫度 800°C 硫化腐蝕 40 分鐘後之 X- 光繞射圖及表面型態，由 X- 光分析的結果可知其合金初期形成腐蝕物為硫化鈷 (Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>) 與硫化鋁 (Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)。

### 3.5 白金指標實驗

利用白金指標實驗來判定鈷-鋁兩元合金在高溫腐蝕的反應機制與控制步驟，其中，圖 14 為 Co-2 wt.%Al 在 800°C 腐蝕 3.83 小時的 BEI 橫截面，由圖可知白金指標位於內層與外層之間的內表面，由此可說明外層腐蝕層的形成主要是由於鈷離子的向外擴散所形成，而內層是由於硫離子向內擴散所致。

## 4. 討論

實驗中所選用的四種材料於 H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>O 混合氣氛下，其腐蝕行為可以分成下列幾點：(1) 純 Co、Co-2wt.%Al、Co-5wt.%Al 以及 Co-10wt.%Al 皆遵守拋物線型定律，且隨著鋁含量的增加，腐蝕速率有明顯降低的趨勢；(2) 在 Co-2wt.%Al、Co-5wt.%Al 以及 Co-10wt.%Al 於溫度 700°C 下，腐蝕後可發現其腐蝕物呈現連續之型態，因為經由 XRD 直接判斷是否有氧化鋁生成，但是由 EPMA 分析間接發現內層有氧化鋁的存在；(3) Co-10wt.%Al 在 800°C 腐蝕後，由於其腐蝕速率比在 600°C 與 700°C 時慢，發現到有動力學逆轉的情形發生；(4) 在短時間的腐蝕試驗中，在溫度 700°C 腐蝕 3 分鐘發現有硫化鈷 (Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>)，而在溫度 800°C 腐蝕 20-40 分鐘後發現有硫化鋁 (Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) 與硫化鈷 (Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>)；(5) 合金的白金指標皆位於內外腐蝕層之間。

由實驗結果得知，Co-Al 合金在 H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>O 混合氣氛下之腐蝕動力學遵守拋物線型定律，且顯示腐蝕反應步驟由固態擴散所主導。一般而言，鈷鋁合金會隨鋁含量的增加，腐蝕速率會有明顯降低的趨勢，比較純 Co、Co-2wt.%Al、Co-5wt.%Al 以及 Co-10wt.%Al 在 H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>O 混合氣氛下，腐蝕溫度

600°C~800°C 下的結果，可發現純 Co 與 Co-2wt.%Al 的腐蝕速率隨溫度的增加而變快，由文獻<sup>6)</sup>可知腐蝕動力學遵循著拋物線型定律，說明腐蝕反應由固態擴散所主導，且潛伏期的時間會隨著溫度的增加而減少且隨鋁含量的減少而減少。然而，腐蝕層在任一表面生成是藉由成核成長之機構來控制，所以當成核速率較快而顯著時，則潛伏期的時間將會增加。在本研究中，對 Co-2wt.%Al 而言，溫度越高，鈷離子穿透腐蝕層的擴散速度越快，此結果會導致腐蝕層的快速成長並減少潛伏期的時間。另一方面，合金的鋁含量越低會使整個腐蝕反應加速，進而減少硫化物成核的潛伏期。而 Co-5wt.%Al 與 Co-10wt.%Al 則在 800°C 時呈現出動力學逆轉的現象，因為在高溫下易形成氧化鋁，但由過去的研究可知氧化鋁的腐蝕速率大約在 10<sup>-14</sup>(g<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>/sec)，顯示本研究所生成的氧化鋁的量不足，僅能部分地降低 Co-Al 合金的腐蝕速率。

在本研究中，Co-2wt.%Al、Co-5wt.%Al 以及 Co-10wt.%Al 經過 H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>O 混合氣氛下的腐蝕情形後，經 XRD 分析並沒有發現氧化鋁 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，但由 EPMA(圖9(c)) 分析可知其內層腐蝕層呈現出富鋁的區域，間接說明氧化鋁的存在，由文獻<sup>7)</sup>得知，雖然氧化鋁是被預測的穩定相，但對於 Co-15Mo-5at.%Al 及 Co-15Mo-10at.%Al 在 600°C~800°C 與 Co-15Mo-15at.%Al 及 Co-15Mo-20at.%Al 在 600°C~700°C 的情況下，其氧化鋁並不能被 XRD 所偵測到，且微量的氧化鋁也僅在 Co-15Mo-15at.%Al 及 Co-15Mo-20at.%Al 經 800°C 腐蝕後呈現。換句話說，在任何溫度下但鋁含量較低與在低溫而鋁含量較高 (>10at.%Al) 的情況下，氧化鋁的量會因為太少而無法被 XRD 所偵測。而此情形也可由文獻<sup>8)</sup>得知，Co-15Nb-15Al(at.%) 經過腐蝕後會生成少量的氧化鋁，但並不會形成連續層，其原因為氧化鋁 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的成長速度比硫化鈷 (Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>) 慢，導致硫化鈷容易外擴散，另一方面，氧化鋁在 Co-15Nb-5at.%Al 與 Co-15Nb-15at.%Al 中消失是因為在鈷鋁合金中，其 CoAl 相的量太少以致於無法生成氧化鋁層。

圖 15 為 Co-S-O 與 Al-S-O 在 800°C 之合併式

穩定相圖，而本實驗的硫壓與

氧壓標於\*號處，當 Co-5wt.%Al 與 Co-10wt.%Al 進行短時間腐蝕試驗後，皆可發現硫化鈷 (Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>)，初始生成物並沒有氧化鋁 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，原因可能是氧化鋁初始生成的量太少無法形成一層連續的氧化層，反之，鈷離子活性增加且硫化鈷的缺陷極大，其反應速率比氧化鋁的速率快且易擴散到外層腐蝕層，以致於氧化鋁的量太少以致無法被 XRD 分析所偵測到。

由白金指標實驗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 (鈷) 向外擴散所致，而內層腐蝕層是由陰離子 (硫) 向內擴散所形成。

## 5. 結論

1. Co 與 Co-10wt.%Al 在 600~800°C 時皆遵守拋物線型定律，且隨著鋁含量的增加，腐蝕速率有下降的趨勢。
2. Co-10wt.%Al 分別在溫度 600°C、700°C 下，其腐蝕層由 BEI 橫截面可知皆為連續的腐蝕層，並且由 XRD 與 EPMA 分析後，可發現其外層為硫化鈷 (Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>) 且間接說明內層有微量的氧化鋁存在。
3. 鈷-鋁合金在腐蝕實驗中，白金指標總是位於內層與外層之間，表示其外層是由於鈷離子向外擴散所致，而內層主要是由於硫離子向內擴散所形成。

## 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. G. Y. Lai, in: *High Temperature Corrosion of Engineering Alloys* (High Temperature Alloys

Haynes International, Inc. Kokomo, Indiana), ASM 1990, p. 1.

2. P. Elliott, A. A. Ansari, and R. Nabovi, *Corr. Sci.*, Vol. 44, No. 8 (1988) pp. 544 -554.
3. C. Skyes and J. Bampfyld, *Journal of Iron and Steel Institute*, 130 (1934) pp. 389 - 410.
4. W. Kai, D. L. Douglass, and F. Gesmundo, *Oxid. Met.*, 37 (1992) 389.
5. 林鈺庭，國立台灣海洋大學材料工程研究所碩士論文，2003。
6. 黃榮潭，國立台灣海洋大學材料工程研究所碩士論文，1997。
7. C. C. Shing and D. L. Douglass, *Oxid. Met.*, 40 (1993) pp. 155 - 177.
8. C. C. Shing and D. L. Douglass, *Oxid. Met.*, 41 (1994) pp. 115 - 138.
9. "Metal Handbook, Vol. 3, Alloy Phase Diagrams", 9<sup>th</sup> ed., American Society for Metal, Metals Park, (1979).
10. Y. Niu, F. Gesmundo, and Y. S. Li, *Oxid. Met.*, 51 (1999) 421.

收到日期：2004 年 7 月 31 日

修訂日期：2004 年 11 月 1 日

接受日期：2004 年 12 月 13 日



表1 鈷鋁兩元合金的EDS 成份分析。

Table 1 EDS analysis of Co-Al binary alloys.

合金 \ 成分	Co at.% (wt.%)	Al at.% (wt.%)
Co-2wt.%Al	95.73(98.00)	4.27(2.00)
Co-5wt.%Al	89.52(94.55)	10.48(5.44)
Co-10wt.%Al	73.47 (85.81)	26.53 (14.19)
(Overall)		
(1) Dark phase	64.44 (79.83)	35.56 (20.17)
(2) Light phase	87.15 (93.68)	12.85(6.32)

表2 鈷鋁兩元合金的腐蝕反應常數 ( $\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{sec}^{-1}$ )。

Table 2 Parabolic rate constants ( $\text{g}^2/\text{cm}^4/\text{sec}$ ) of Co-Al binary alloy at different corrosion environment.

材料 \ 溫度	600°C	700°C	800°C	Q 值 (KJ/mol)
純 Co	$6.41 \times 10^{-9}$	$3.06 \times 10^{-8}$	$2.87 \times 10^{-7}$	34.92
Co-2wt.%Al	$5.37 \times 10^{-9}$	$2.34 \times 10^{-8}$	$2.50 \times 10^{-8}$	14.66
Co-5wt.%Al	$1.52 \times 10^{-9}$	$1.39 \times 10^{-8}$	$6.56 \times 10^{-9}$	
Co-10wt.%Al	$1.08 \times 10^{-9}$	$3.89 \times 10^{-9}$	$1.90 \times 10^{-10}$	

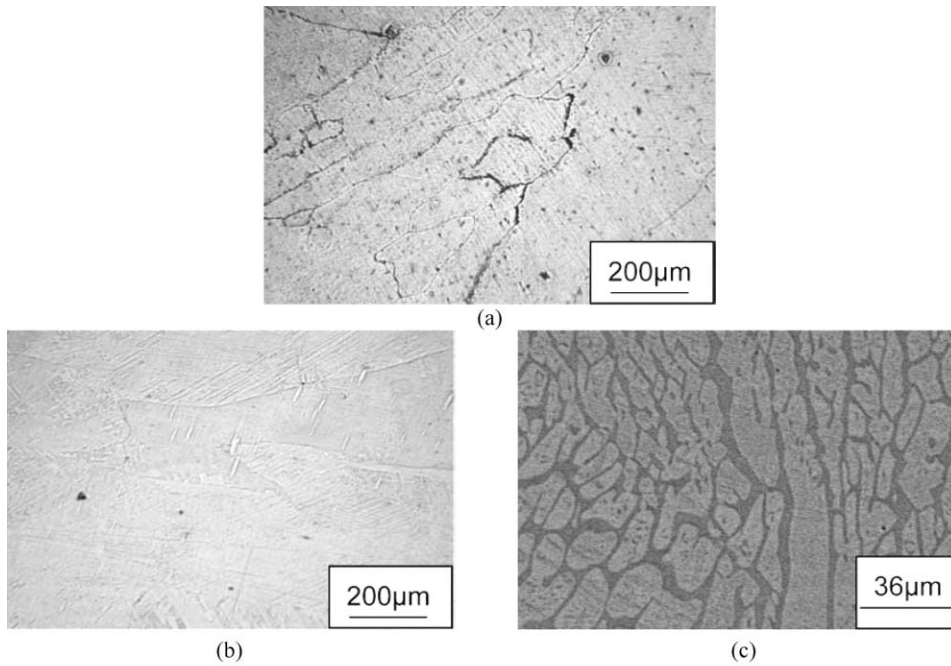


圖1 Co-Al 合金的金相組織照片 (a) Co-2wt.%Al , (b)Co-5wt.%Al , (c) Co-10wt.%Al 。  
Figure 1 Microstructure of Co-Al alloys (a) Co-2wt.%Al, (b) Co-5wt.%Al (c) Co-10wt.%Al.

Co-Al兩元合金在H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>O混合氣氛下之高溫腐蝕行為

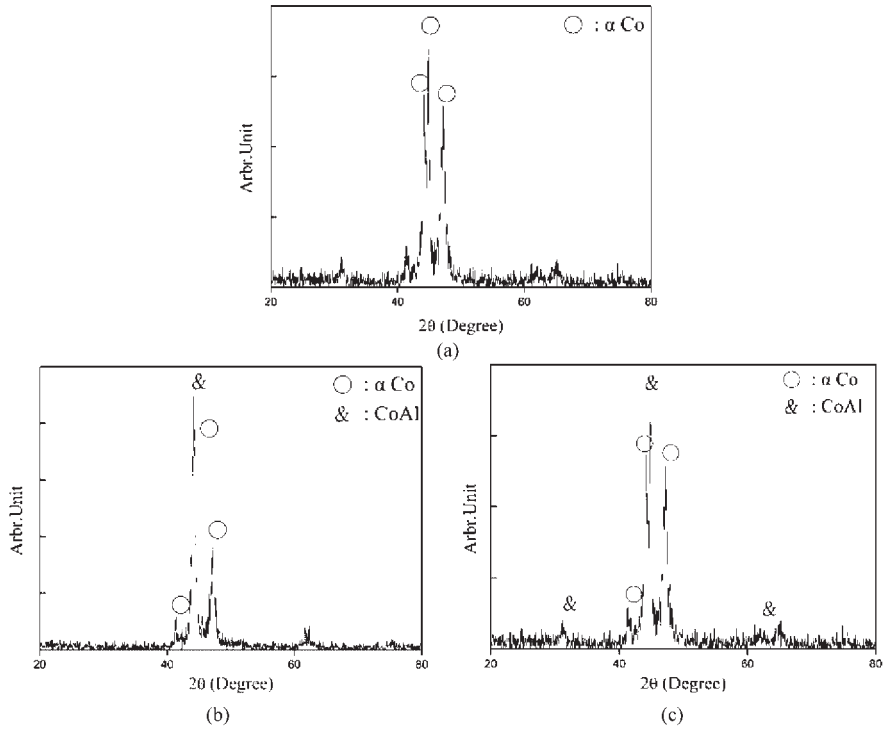


圖2 Co-Al 系合金原材之 XRD 分析圖 (a) Co-2wt.%Al , (b)Co-5wt.%Al , (c) Co-10wt.%Al 。

Figure 2 XRD analyses of the matrix on Co-Al alloys (a) Co-2wt.%Al, (b) Co-5wt.%Al, (c) Co-10wt.%Al.

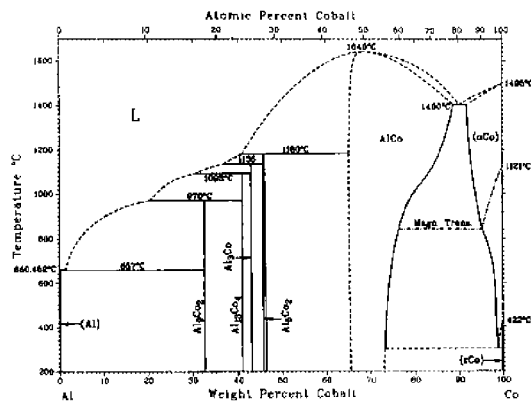


圖3 Co-Al 相圖。

Figure 3 Co-Al phase diagram.

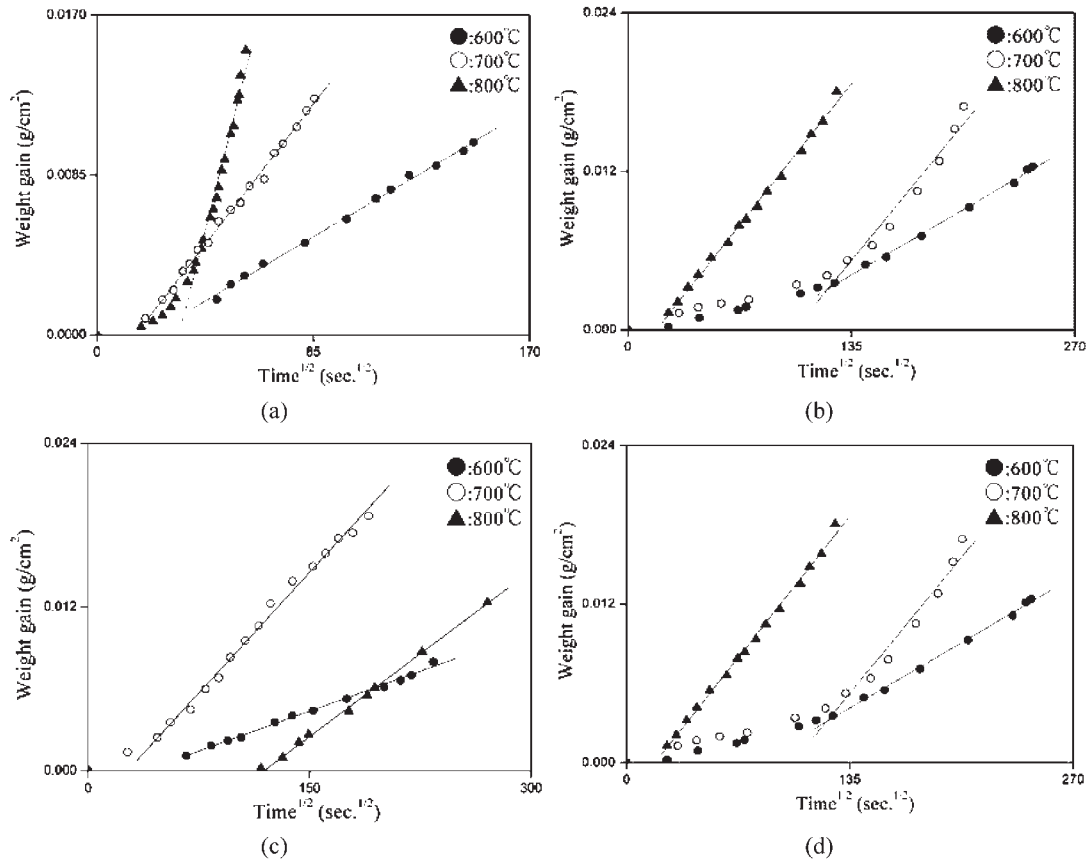


圖4 四種材料於不同溫度  $H_2/H_2S/H_2O$  混合氣氛腐蝕後重量增加變化量與時間平方根之關係圖 (a) Co, (b) Co-2wt.%Al, (c) Co-5wt.%Al, (d) Co-10wt.%Al。  
 Figure 4 Corrosion kinetics of Co-Al alloys at different temperatures (a) Co, (b) Co-2wt.%Al, (c) Co-5wt.%Al, (d) Co-10wt.%Al.



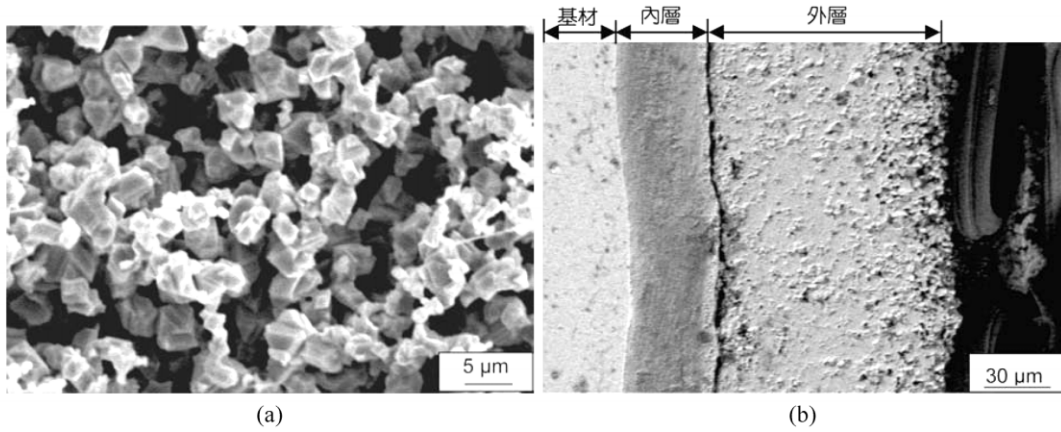


圖5 (a) Co-2wt.%Al 在  $H_2/H_2S/H_2O$  混合氣氛下  $700^\circ C$  腐蝕 11.43 小時後表面型態，(b) BEI 橫截面。

Figure 5 (a) Surface micrograph and (b) BEI cross-sectional micrograph of Co-2wt.%Al corroded in  $H_2/H_2S/H_2O$  gas mixture at  $700^\circ C$  for 11.43 hrs.

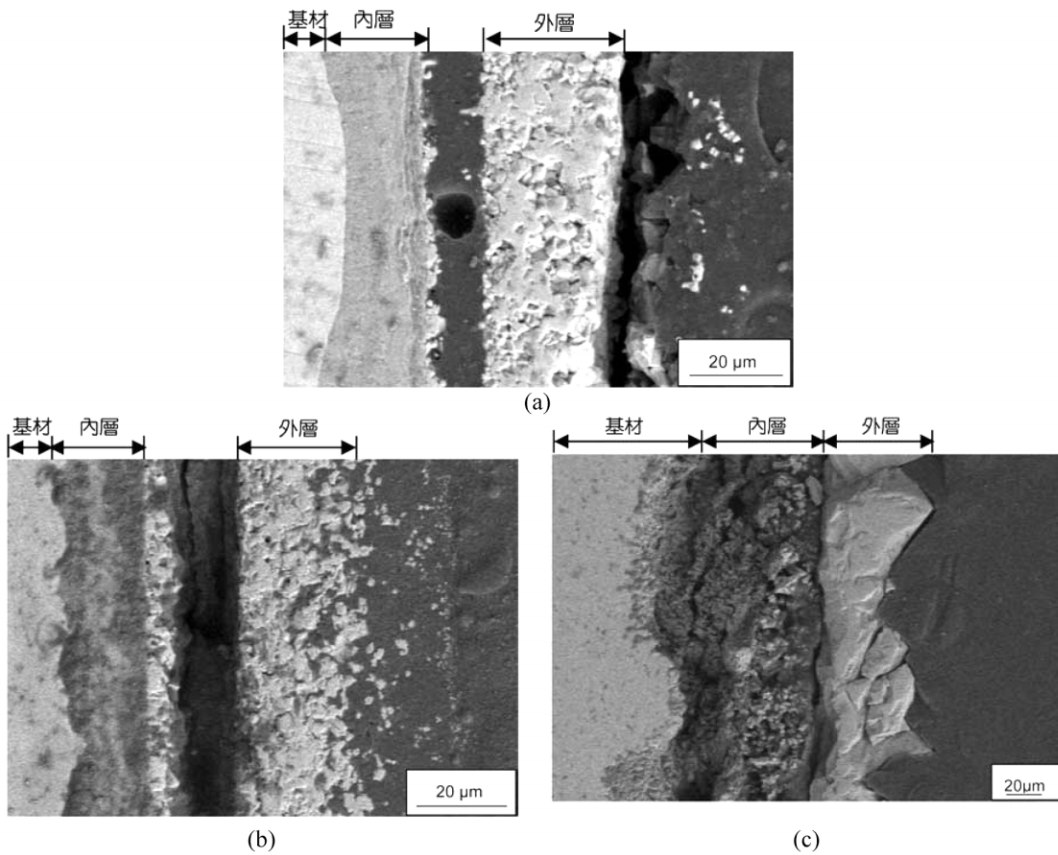


圖6 Co-5wt.%Al 在  $H_2/H_2S/H_2O$  混合氣氛下之 BEI 橫截面 (a)  $600^\circ C$  腐蝕 15.20 小時，(b)  $700^\circ C$  腐蝕 10.05 小時，(c)  $800^\circ C$  腐蝕 20.33 小時。

Figure 6 BEI cross-sectional micrograph of Co-5wt.%Al corroded in  $H_2/H_2S/H_2O$  gas mixture (a) at  $600^\circ C$  for 15.20 hrs, (b) at  $700^\circ C$  for 10.05 hrs, and (c) at  $800^\circ C$  for 20.33hrs.

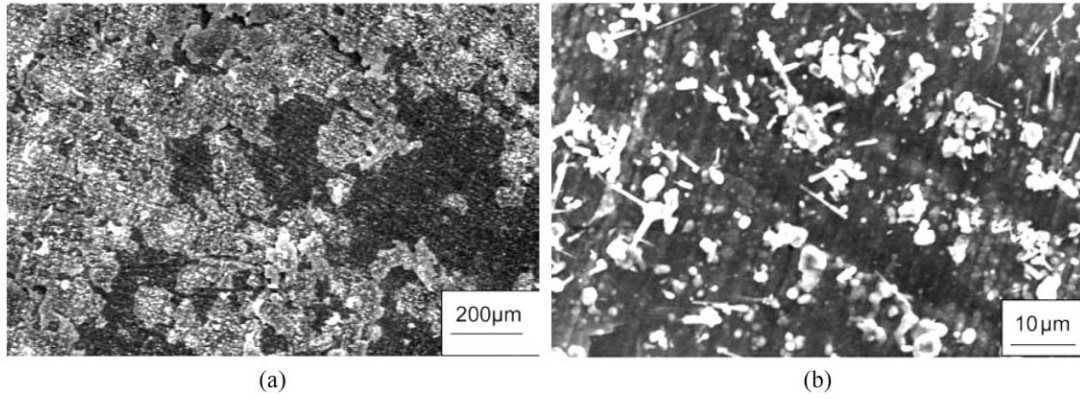


圖7 Co-10wt.%Al 在  $H_2/H_2S/H_2O$  混合氣氛下  $800^\circ C$  腐蝕 280.63 小時後之 (a) 表面型態，(b) (a) 的白色區域。

Figure 7 (a) Surface micrograph of Co-10wt.%Al corroded in  $H_2/H_2S/H_2O$  gas mixture at  $800^\circ C$  for 280.63 hrs, (b) the white region of (a).

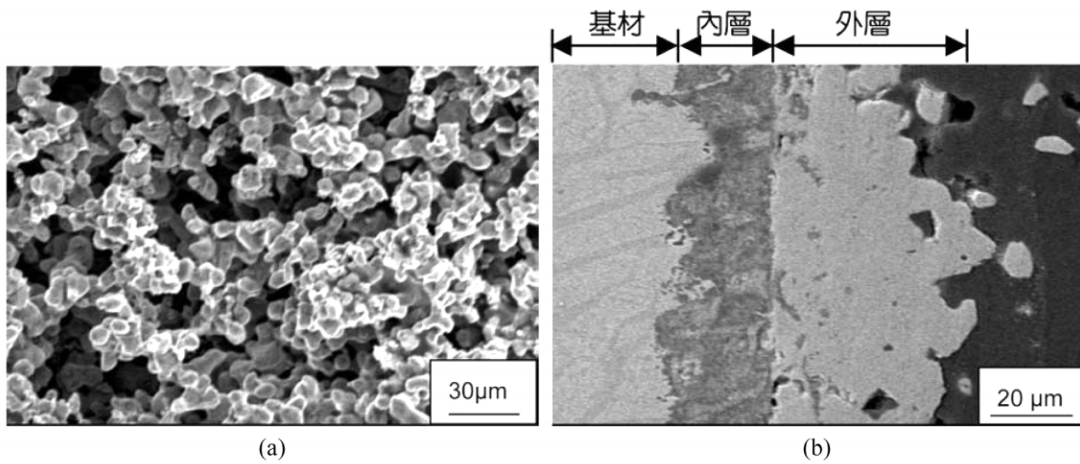


圖8 Co-10wt.%Al 在  $H_2/H_2S/H_2O$  混合氣氛下  $700^\circ C$  腐蝕 90.9 小時後 (a) 表面型態，(b) BEI 橫截面。

Figure 8 (a) Surfacemicrograph and (b) BEI cross sectional micrograph of Co-10wt.%Al corroded in  $H_2/H_2S/H_2O$  gas mixture at  $800^\circ C$  for 90.9 hrs.

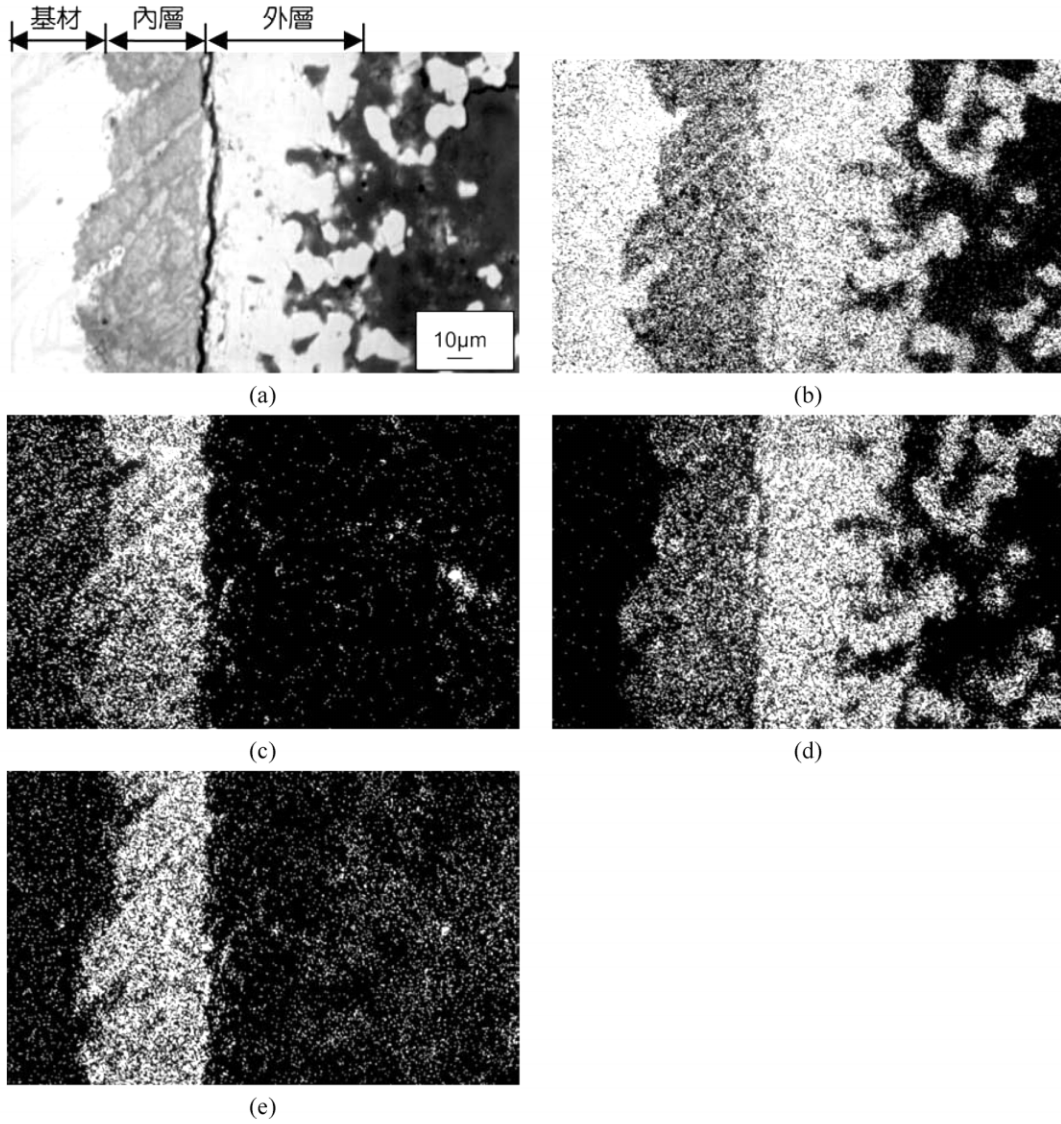


圖9 (a)~(e) Co-10wt.%Al 在  $H_2/H_2S/H_2O$  混合氣氛下  $700^\circ C$  腐蝕 90.9 小時後 BEI 橫截面及 X-ray 元素分析圖。

Figure 9 (a) BEI cross sectional micrograph of Co-10wt.%Al corroded in  $H_2/H_2S/H_2O$  gas mixture at  $700^\circ C$  for 90.9 hrs, and X-ray maps of (b) Co, (c) Al, (d) S, (e) O.



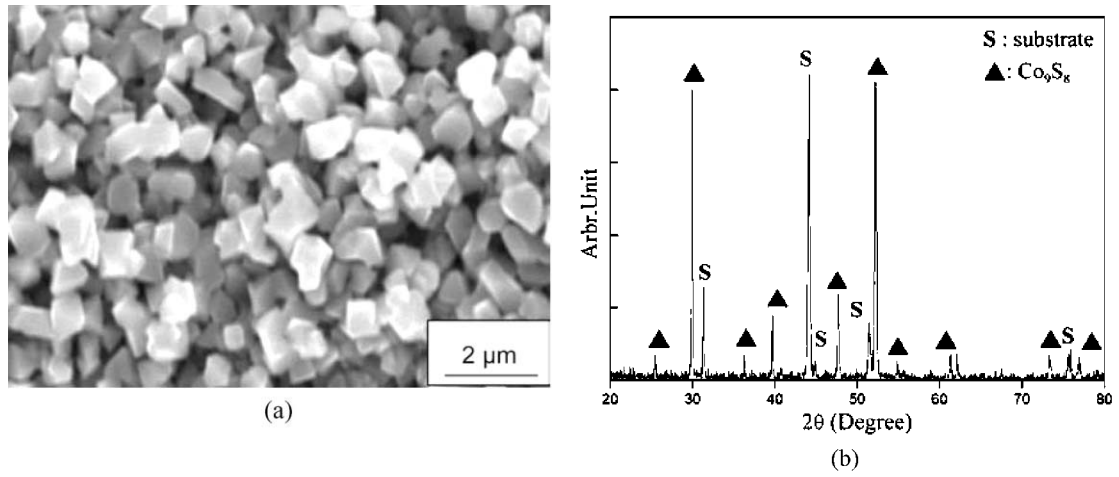


圖10 Co-5wt.%Al 在  $H_2/H_2S/H_2O$  混合氣氛下溫度 700°C 腐蝕 3 分鐘之 (a) 表面型態，(b) X-光繞射圖。

Figure 10 (a) Surface micrograph and (b) X-rays analysis of Co-5wt.%Al corroded in  $H_2/H_2S/H_2O$  gas mixture at 700°C for 3 minutes.

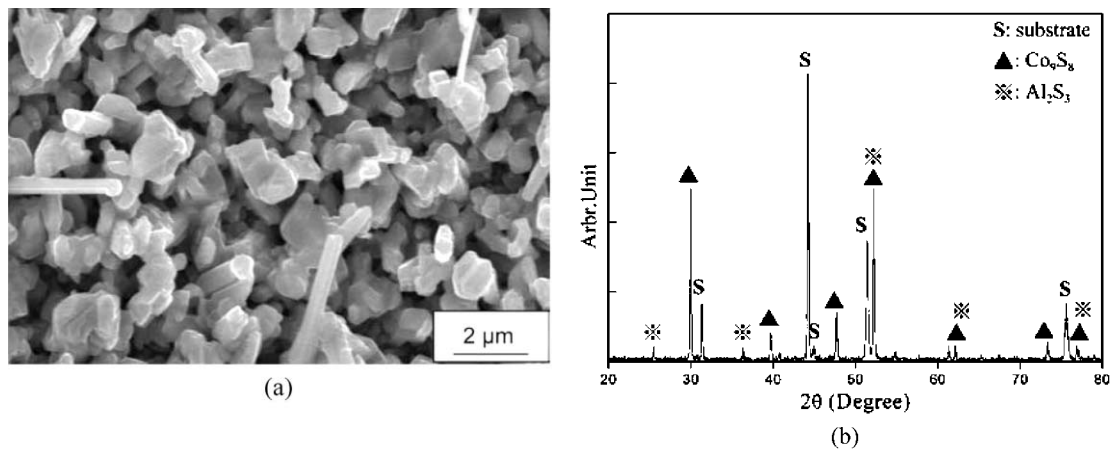


圖11 Co-5wt.%Al 在  $H_2/H_2S/H_2O$  混合氣氛下溫度 800°C 腐蝕 20 分鐘之 (a) 表面型態，(b) X-光繞射圖。

Figure 11 (a) Surface micrograph and (b) X-rays analysis of Co-5wt.%Al corroded in  $H_2/H_2S/H_2O$  gas mixture at 800°C for 20 minutes.

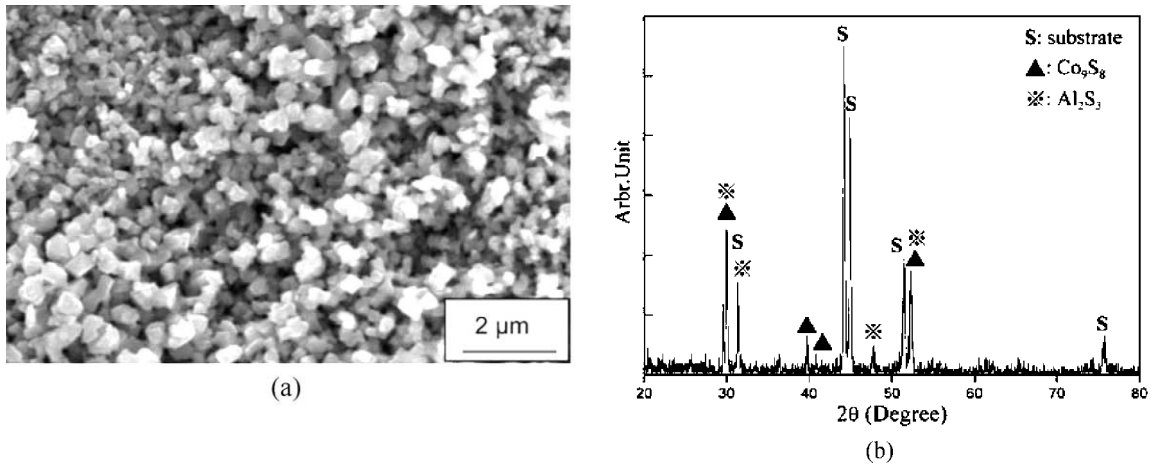


圖12 Co-10wt.%Al 在  $H_2/H_2S/H_2O$  混合氣氛下溫度  $700^\circ C$  腐蝕 3 分鐘之 (a) 表面型態，(b) X-光繞射圖。

Figure 12 (a) Surface micrograph and (b) X-rays analysis of Co-10wt.%Al corroded in  $H_2/H_2S/H_2O$  gas mixture at  $700^\circ C$  for 3minutes.

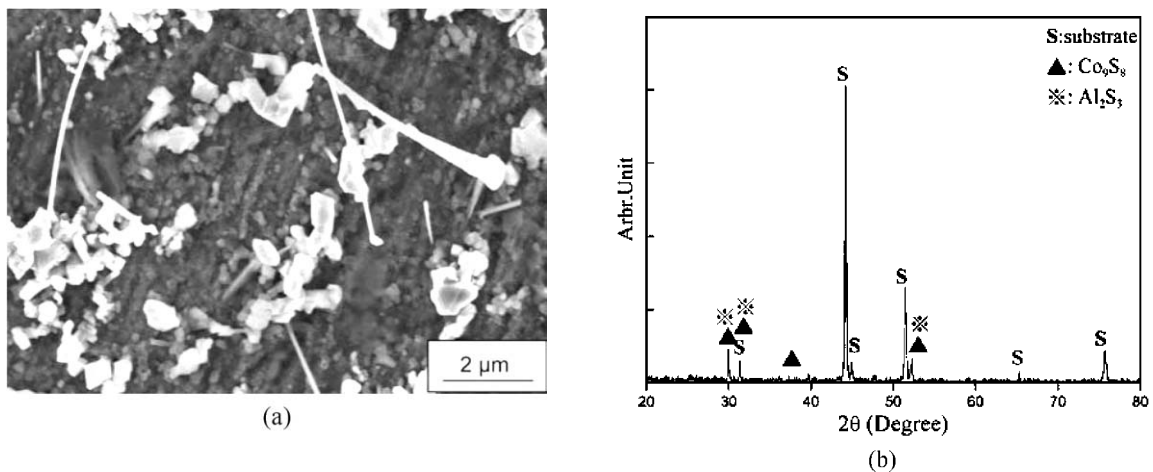


圖13 Co-10wt.%Al 在  $H_2/H_2S/H_2O$  混合氣氛下溫度  $800^\circ C$  腐蝕 40 分鐘之 (a) 表面型態，(b) X-光繞射圖。

Figure 13 (a) BEI surface micrograph and (b) X-rays analysis of Co-10wt.%Al corroded in  $H_2/H_2S/H_2O$  gas mixture at  $800^\circ C$  for 40 minutes.

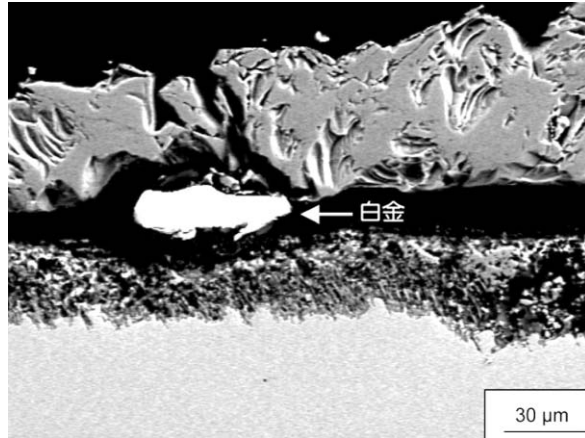


圖14 Co-2wt.%Al 於  $H_2/H_2S/H_2O$  混合氣氛下溫度  $800^\circ C$  腐蝕 3.83 小時的 BEI 橫截面。

Figure 14 BEI cross sectional micrograph of Co-5wt.%Al corroded in  $H_2/H_2S/H_2O$  gas mixture at  $800^\circ C$  for 3.83 hrs.

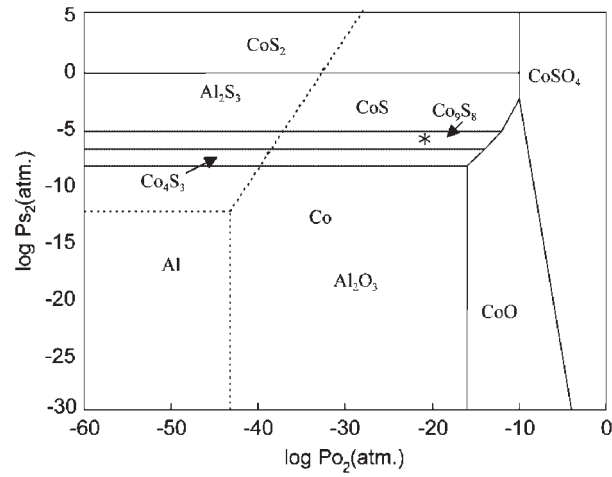


圖15 Co-S-O 與 Al-S-O 在  $800^\circ C$  之合併式穩定相圖。

Figure 15 Combined stability diagram of Co-S-O and Al-S-O at  $800^\circ C$ .