

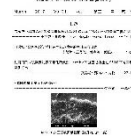


防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>

防蝕工程



10.6376/JCCE.201703_31(1).0003

利用田口式法則探討表面鋁化改質對 Hastelloy X 鎳基超合金在 950°C 下的高溫氧化行為 Study the Optimal Surface-aluminizing Coating by Taguchi Method to Enhance High-temperature Oxidation Behavior of a Ni-Based Superalloy (Hastelloy X)

廖震揚、鄭福本、開物*

J. Y. Liao, F. P. Cheng., W. Kai*

中文摘要

本研究探討鎳基合金 Hastelloy X (以下簡稱 X 合金)經田口式法進行不同參數下之改質合金(以下簡稱 XA 合金)在 950 °C 空氣下的氧化行為。結果得知，最佳的滲鋁效應是選用 12 %的 NH₄Cl，於氬流量 200 cc/min、1000 °C 且持溫 12 小時的參數組合。這樣滲鋁改質的 XA 合金之氧化速率比 X 合金慢約 2 數量級，說明表面改質滲鋁能有效提升 X 合金之抗高溫氧化性能。經氧化後最佳參數滲鋁試片之氧化動力學呈現兩段式拋物線律。其中，氧化初期增重較大，而後期穩定階段的氧化數率大幅降低。整體而言，滲鋁改質合金的表面皆生成 α 與 θ -Al₂O₃ 且隨著時間增長， θ -Al₂O₃ 的含量相對強度降低，而 α -Al₂O₃ 則明顯增加。

關鍵詞：Hastelloy X 鎳基超合金；氧化動力學；Al₂O₃；田口式法則；滲鋁。

Abstract

The oxidation behavior of a nickel-based superalloy (Hastelloy X; named as the X alloy) after the surface aluminizing (XA) was investigated at 950 °C in dry air. The optimal parameters of the aluminizing treatment obtained by the Taguchi method were to heat the alloy at 1000 °C for 12 hr in a 64 wt.% Al₂O₃-30 wt.% FeAl-6 wt.% NH₄Cl mixture with an Ar-gas flow rate of 200 ml/min.

The oxidation kinetics of the optimal aluminized specimen followed a two-stage parabolic-rate law. The scales formed on the XA alloy consisted mostly of α -Al₂O₃ and minor amount of θ -Al₂O₃. The relative intensity of

收到日期：106 年 07 月 25 日

修訂日期：107 年 12 月 28 日

接受日期：108 年 03 月 26 日

國立臺灣海洋大學材料工程研究所

Institute of Materials Engineering, National Taiwan Ocean University

*聯絡作者：wkai@mail.ntou.edu.tw

θ - Al_2O_3 under XRD analyses significantly decreased with increasing exposure duration, while that of α - Al_2O_3 went to an opposite direction.

Keywords: Hastelloy X nickel-base alloy; Oxidation kinetics; Al_2O_3 ; Taguchi experimental method; surface aluminizing.

1. 前言

一般商用鎳基超合金因含有足量的鉻元素及耐熔金屬，藉由析出強化而具有良好的高溫機械強度與抗氧化性質，工業上多用於高溫及特殊的腐蝕環境中。同時，在實際應用層面上，為增加工件的使用壽命，常會對該工件實施表面改質，其中表面鋁化改質是提升工件於高溫環境的使用方法之一，它的施作方式是透過固態擴散滲鋁，能對不同形狀的工件進行滲鋁反應，因實作方式簡單而廣泛地在工業中使用。

一般常見的鋁化改質方法有：絕熱塗層^[1]、滲鋁^[2-3]或滲鋁^[4]等各式之表面處理方法。其中，包覆滲鋁法為簡單而實用的表面處理法，此方式具有高成本效益外，同時具有較佳之抗高溫氧化性質^[4]。自 1960 年代起，包覆滲鋁技術已使用在氣鍋爐機組之葉片上^[3-5]，有鑑於 X 鎳基超合金將可能應用在前瞻核能反應器之熱交換器組件，文獻^[6]指出相關的零組件因溫度高低而使用不同的金屬材料，但預期該機器組件最高可應用在 950 °C 左右，因此針對 X 合金進行必要的滲鋁改質將是本次研究目的。其次；經滲鋁表面的方式，希望來改善 X 合金在高溫氧化環境中抗氧化的能力。事實上，文獻中 Levin^[7]學者的研究指出，滲鋁的主要成份並不相同，所披覆的異質層也會有少數改變，另外，文獻^[8-9]研究亦指出，鎳基合金基材經鋁化改質後於表面形成 NiAl 的相，可有效地降低整體合金的氧化速率，且 NiAl 合金在不同的溫度所生成的 Al_2O_3 會有不同的相轉變 在 700-850 °C 時，只生成 γ - Al_2O_3 ；而 875-925 °C 時， γ - Al_2O_3 將轉變為 θ - Al_2O_3 ，且其氧化速率隨著溫度增加而增

加；但在 950-1050 °C 時，則是 θ - Al_2O_3 轉變為 α - Al_2O_3 ，致使氧化速率呈現減慢趨勢。另一方面，根據 Kung 及 Seigle 等學者研究指出^[10-11]，針對不同種類之活化劑選用，鹵化物鹽類，例如氯化物、氟化物及碘化物等，在高溫下鹵化物鹽類催化合金粉末形成蒸氣，接觸合金表面，使溶質元素透過氣相的形式擴散到基材，能使合金在滲鋁過程中有最快的沉積動力學。本次研究主要以不同的時間、溫度、活化劑含量、氫氣流量等四個參數對 X 合金施以滲鋁處理，並以田口式法則來探討表面改質處理過後的微結構及其抗氧化能力的差異性。

2. 實驗步驟

實驗所用為商用鎳基超合金板材，其成分規範如表 1 所示。首先將試片用砂輪切割機切為 1.5 x 10 x 8 mm (厚 x 長 x 寬)，總面積約為 70~80 mm²，滲鋁前所有試片皆以 SiC 砂紙研磨至 1000 號，再放置於酒精溶液中，以超音波震盪反覆清洗，並吹乾備用。

本研究利用田口法則來設計滲鋁實驗，在選用固定 NH_4Cl 當活化劑條件下，以時間、溫度、氫氣流量及活化劑濃度當作四個控制因子，三個水準配列成九種不同直交參數(如表 2 所示)，藉此找出最佳滲鋁參數的組合。

實驗中使用的滲鋁方式皆為粉末滲鋁，並採用惰性填充劑 Al_2O_3 粉末 Fe-Al 粉末(固定為 30%) 及 NH_4Cl 催化劑粉末(依照參數設定調整) 三種粉末混合，依照比例均勻混合後將試片與粉末一起埋入不銹鋼罐中^[12]，最後放入橫式高溫爐中進行滲鋁實驗。

表 1 Hastelloy X 合金元素成分表。

Table1 Chemical composition of the Hastelloy X superalloy.

元素合金	Ni	Cr	Fe	Co	Mo	Ti	Al	Mn	Si	Cu	C
Has-X	48.50	21.88	19.19	0.89	8.40	0.01	0.09	0.68	0.28	0.06	0.07

表 2 田口直交表。

Table2 Taguchi's Orthogonal Arrays.

	A、小時(h)	B、溫度(°C)	C、濃度(%)	D、氬氣流量(cc/min)	固定活化劑
1	12h	800	3%	200	NH ₄ Cl
2	12h	900	6%	400	NH ₄ Cl
3	12h	1000	9%	50	NH ₄ Cl
4	8h	800	6%	50	NH ₄ Cl
5	8h	900	9%	200	NH ₄ Cl
6	8h	1000	3%	400	NH ₄ Cl
7	4h	800	9%	400	NH ₄ Cl
8	4h	900	3%	50	NH ₄ Cl
9	4h	1000	6%	200	NH ₄ Cl

高溫氧化係將滲鋁試片放置於 950 °C 乾空氣環境之橫式高溫爐內，進行 8、16、32、48、60、72 及 100 小時等 7 組不同時間的氧化實驗；同時為了降低實驗的誤差值，每組實驗都有四塊試片同時進行。氧化結束後，待試片爐冷至室溫後，取出試片，利用電子天秤測量試片的重量增加變化，並取平均值及計算標準值。高溫氧化後的試片利用 X 光繞射儀(XRD)分析氧化層的結晶結構，由電子顯微鏡(Hitachi S-4800)分析氧化後試片顯微組織，並配合能量分散光譜儀(EDS)及背像散射電子影像(BEI)來進行微結構分析。

3. 結果與討論

3.1 氧化動力學

本實驗依田口表中的參數進行滲鋁，滲鋁後

之試片再經高溫箱型爐進行氧化實驗，田口直交表中的氧化動力學曲線如圖 1 所示，而氧化速率常數(k_p 值)可由方程式: $\Delta m/A$ (單位面積增重變化量) $= (k_p t)^{1/2}$ 來求得，其結果如表 3 所示，由圖 1 可知，經 950°C 及 100 小時氧化後，XA 合金的氧化動力學曲線遵守兩段式拋物線律，包括在氧化初期(約 8 小時)呈現較明顯的增重趨勢，而後到達氧化約 48 小時後則呈現穩定且緩慢增重趨勢。由觀察拋物線律的氧化動力學可知，合金的氧化反應是由固態擴散來主導，且大多數試片在氧化 48 小時後的氧化增重量明顯變小，顯示它們在氧化初期與氧化 48 小時之後生成不同的氧化物，且後期的氧化物顯然有較佳的抗氧化性質。

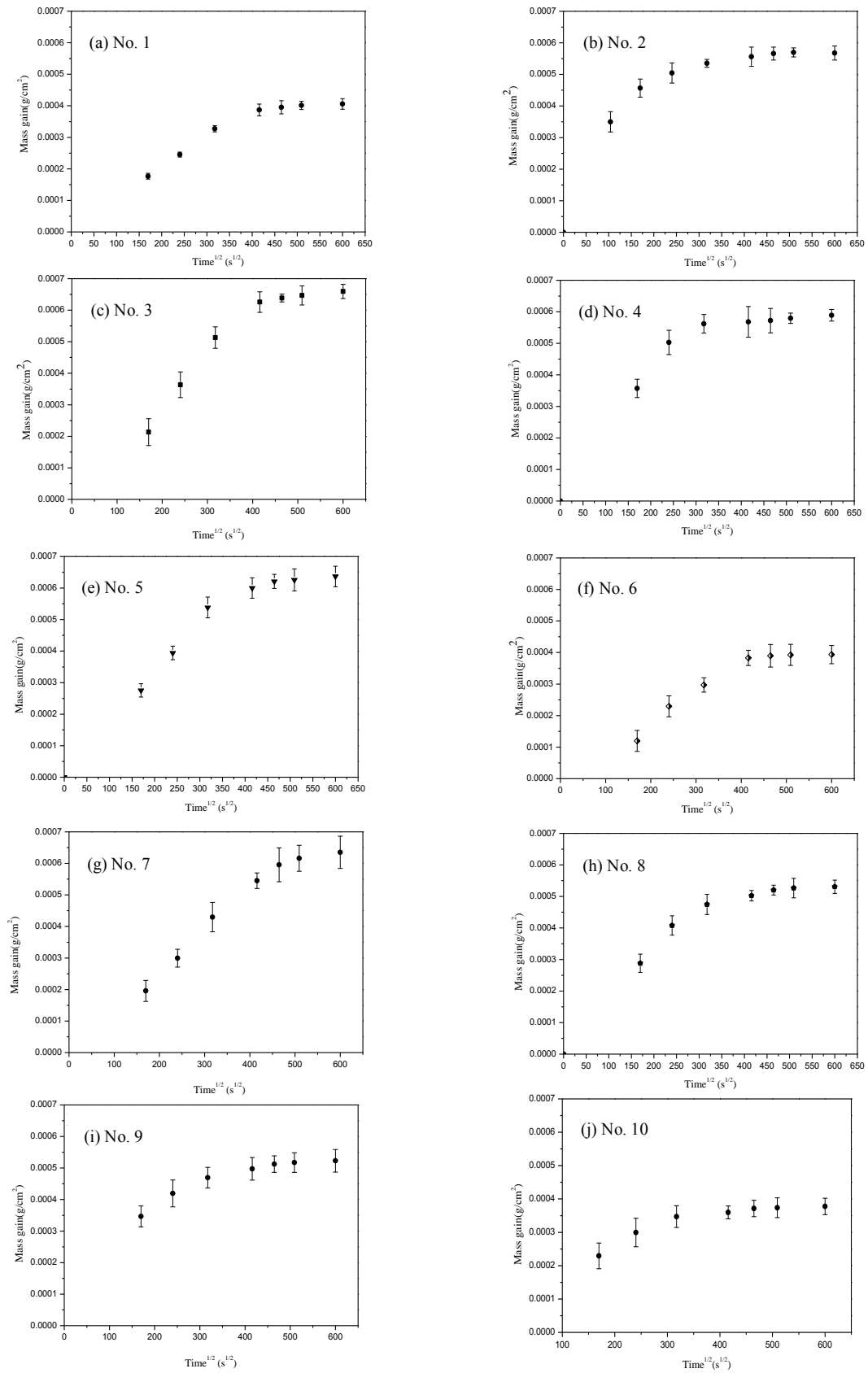


圖 1 經田口式法則滲鋁之 XA 合金的氧化動力學曲線。

Figure 1 Oxidation kinetics of the XA alloys after aluminizing for various treatments by tauguchi method.

表 3 XA 合金在空氣下之氧化速率常數值(k_p)。

Table 3 Oxidation rate constants k_p ($g^2/cm^4\cdot sec$) of the XA alloy and other pure metals.

實驗編號	K_p	實驗編號	K_p
1	1.79×10^{-14}	6	5.06×10^{-15}
2	3.47×10^{-14}	7	7.80×10^{-14}
3	2.27×10^{-14}	8	8.64×10^{-14}
4	1.35×10^{-14}	9	5.76×10^{-15}
5	2.41×10^{-13}	10 最佳參數	4.87×10^{-15}

經由九個不同田口參數下所得合金的 k_p 值，可推算信號雜訊比(S/N)值，得到因子回應如圖 2 所示，分析得到最佳參數(編號 10)之組合為在 1000°C 下採用 6% NH_4Cl ，以 200 ml/min 氬氣流量下進行 12 小時滲鋁處理，且由因子回應圖得知在本次田口式法則四個因子中，溫度是最主要的影響因子。而最佳滲鋁參數條件下的 XA 合金之氧化動力學曲線如圖 1(j)所示。由氧化曲線可知，最佳參數相較原始九個參數下所得的氧化曲線，明顯地有更低的 k_p 值，其氧化速率為 4.87×10^{-15}

$g^2/cm^4\cdot sec$ ，與原材 X 合金在相同氧化條件下，其氧化速率為 $4.85 \times 10^{-13} g^2/cm^4\cdot sec$ ^[13]，相差 2 個數量級，且與最差參數編號 5 之氧化速率 $2.41 \times 10^{-13} g^2/cm^4\cdot sec$ 相差 2 個數量級，且圖 4 可得知編號 10 之氧化層相較於圖 3 九個參數之氧化層明顯平整且緻密，並無剝落現象產生，另外文獻^[14]指出 NiAl 相若不緻密，其在氧化過程中，氧化物生成於 NiAl 相裂縫中，以致氧化層及 NiAl 層產生剝落現象；故本研究最佳化參數之 XA 合金的氧化反應最為緩慢。

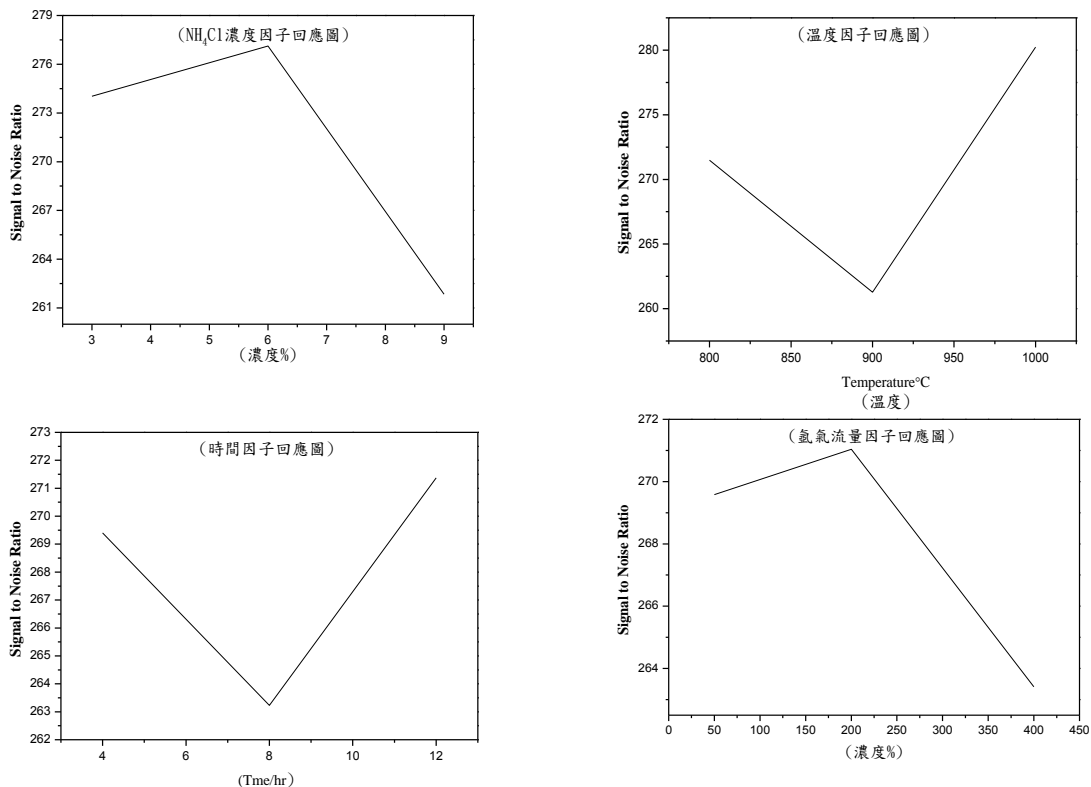


圖 2 XA 合金在表面鋁化改質後經 950°C 氧化 100 小時的因子回應圖。

Figure 2 The response curves of all the aluminized alloys after oxidation at 950°C for 100h.

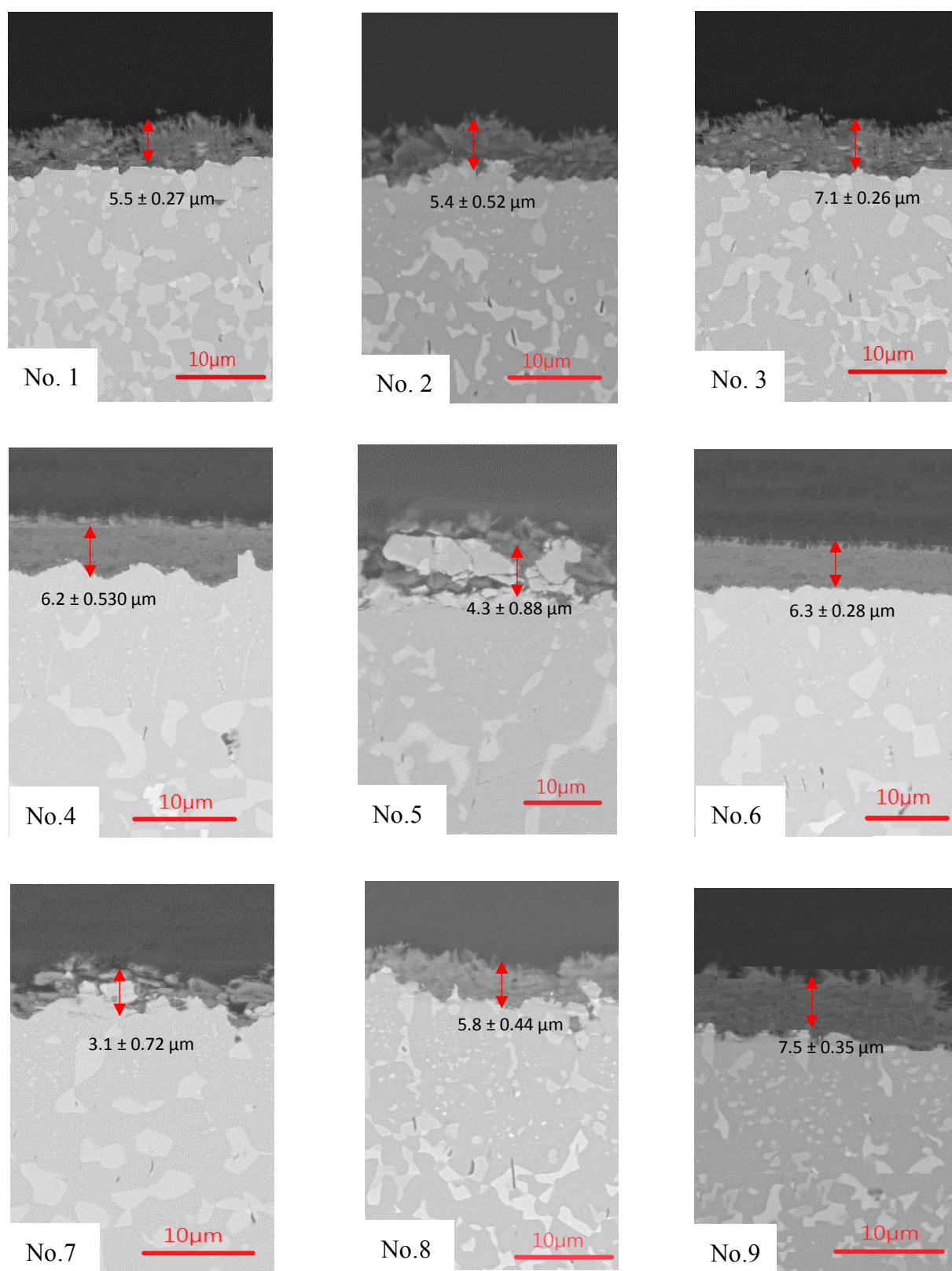


圖 3 各參數之滲鋁試片經過 950°C 空氣下之氧化 100 小時後的 SEM 橫截面形態。
Figure 3 Cross- sectional BEI micrograph of XA alloy oxidized at 950 ° C for 100 h in dry air.

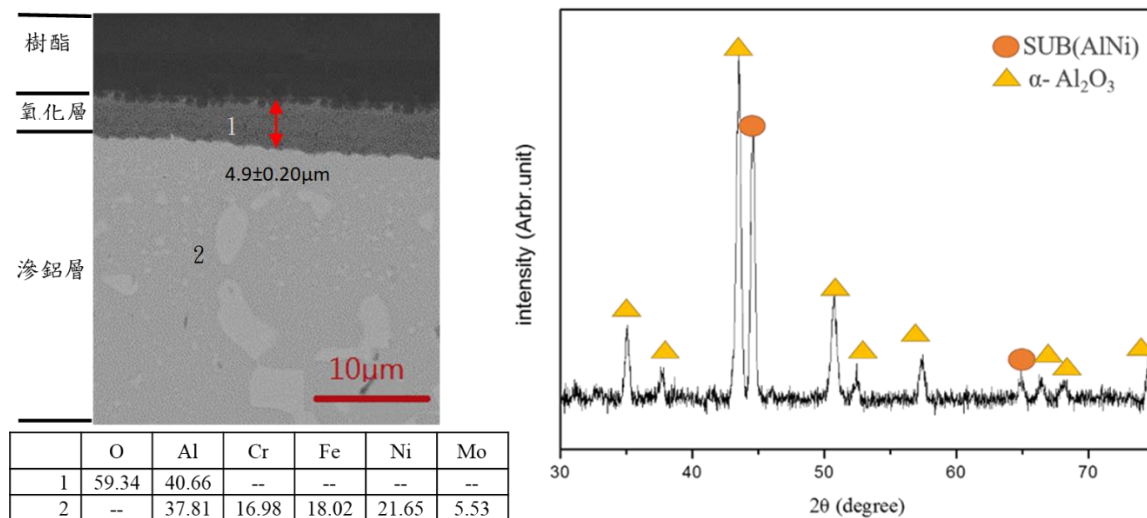


圖 4 最佳滲鋁試片在空氣下氧化 100 小時氧化後之橫截面 BEI 型態與 EDS 定點分析(at.%)。
Figure 4 The response curves of all the aluminized alloys after oxidation at 950oC for 100h (at.%).

3.2 顯微結構分析

XA 合金經九種滲鋁參數之試片經過 950 °C 空氣下之氧化 100 小時後的 SEM 橫截面，如圖 3 (No 1~No 9)所示。由圖可知，經九種滲鋁參數 XA 合金在 950 °C 氧化 100 小時後均生成薄且單一的氧化層，其厚度介於 5.4~7.5 µm 之間，顯示滲鋁處理可使 XA 合金的氧化速率比 X 合金原材其氧化層厚度^[15]7.96 ± 0.67 µm 更低。此外最佳參數試片之 XRD 及 EDS 分析得知(如圖 4 所示)，氧化層的元素主要為 59.34 at% O 及 40.66 at% Al，推測為 Al₂O₃，亦即是經最佳滲鋁參數的 XA 合金 (No10) 其氧化後表面皆生成連續的 α- Al₂O₃ 層，且此時氧化層僅 4.90 ± 0.20 µm，比其它九組 XA 合金的氧化層厚度更薄。因此，可知此氧化膜更能有效地阻擋合金中陽離子 Ni²⁺及 Cr³⁺的向外擴散。此外，生成 Al₂O₃ 原因為氧化初期 Al³⁺的向外擴散與空氣中的 O²產生氧化反應之後在試片表面形成 Al₂O₃ 氧化層。另一方面，在圖 3 BEI 橫截面影像中，我們發現 No. 5 和 No. 7 參數試片相較於其他參數而言，它們的氧化層明顯地不緻密且

有裂紋現象產生，且對照 XRD 分析圖 5(a)可得知，試片經高溫氧化過程中有 θ-Al₂O₃ 生成，推測同時生成 θ-及 α- Al₂O₃ 可能無法緊密地附著在試片的表面上，以致在長時間高溫氧化的過程中產生剝落的現象。反之，圖 4 的 No. 10 經高溫氧化後，其 k_p 值較為緩慢。另外，文獻^[14]指出，NiAl 合金在 1000 °C 氧化時，合金表面將先快速生成介穩相的 θ-Al₂O₃ 相，但隨著時間增加 5 小時後，介穩的氧化鋁將轉變為相對穩定的 α-Al₂O₃；因此，為確認最佳滲鋁 XA 合金與其它 XA 合金生成氧化物之差異，我們進行短時間氧化測試。

3.3 短時間氧化

為了解滲鋁後試片初始的氧化行為及氧化物相變化的差異，選用滲鋁試片 NO5 及 NO10 進行不同時間氧化的 XRD 分析，其結果如圖 5(a-b)，氧化 8 小時 分別有 θ-Al₂O₃ 及 α- Al₂O₃ 相氧化層形成，其中以 θ-Al₂O₃ 為主；根據文獻指出^[16]，造成氧化動力學曲線形成兩段式曲線的原因是初始生成氧化層為 θ-Al₂O₃，當氧化時間約 5 小時後，

θ - Al_2O_3 會開始轉變為較穩定 α - Al_2O_3 相，此時合金整體的氧化速率呈現穩定且增重較緩慢的趨勢。由圖 5(a) NO. 5 中可以發現經氧化至 8 小時後 α - Al_2O_3 相有增加趨勢，當氧化 48 小時時 θ - Al_2O_3 相並沒減少趨勢，而氧化時間增加到 100 小時，雖 α - Al_2O_3 相有明顯增加，但從圖中明顯可以看出還有 θ - Al_2O_3 相的存在。此說明該參數之試片，因有剝落的情況導致其 Al_2O_3 層無法隨著氧化時間的增長而由 θ - Al_2O_3 轉變為較穩定 α - Al_2O_3 相，反之圖 5(b) NO. 10 最佳參數在氧化時間 100 小時後

氧化層皆以 α - Al_2O_3 相為主，因此由 XRD 圖分析短時間氧化 8h 至長時間 100h 氧化可以推斷滲鋁後之試片的氧化初期為 θ - Al_2O_3 相導致整體氧化速率較快，而在轉折線相期間為 θ - Al_2O_3 轉變為 α - Al_2O_3 時，使得氧化速率大幅下降，且因由穩定相 α - Al_2O_3 氧化層的生成，使得合金整體的氧化速率呈現穩定且增重較緩慢的趨勢。故由圖 5-a XRD 分析可發現 θ - Al_2O_3 並未隨著氧化時間增加而減少，又因編號 5 試片，經 100 小時氧化有剝落現象，此參數的氧化速率與其他參數相對較差。

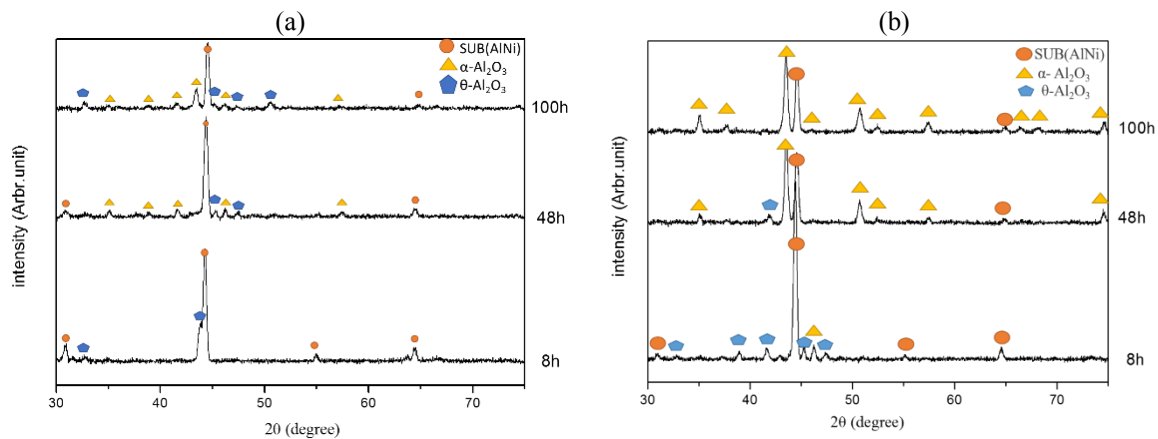


圖 5 (a) No5 及(b) No10 滲鋁參數試片經 950°C 高溫氧化 8, 48 及 100 小時之 XRD 分析圖。
Figure 5 XA alloy (a)No 5 and (b)10 oxidized in dry air at 950 °C for 8h, 48h and 100h XRD analyses.

4. 結論

1. 滲鋁 XA 合金在 950 °C 空氣下的氧化動力曲線皆遵守拋物線律，且滲鋁合金的氧化反應主要係由 Al^{3+} 向外擴散主導。氧化後 XA 合金皆生成 α - Al_2O_3 和 θ - Al_2O_3 ，也是造成兩段式氧化曲線的主因。
2. 經田口式直交表分析，X 合金最佳表面鋁化改質參數組合為使用 6% 的 NH_4Cl 活化劑在 1000 °C 通入 200 ml/min 氫氣並滲鋁 12 h，可得相對最佳的抗氧化參數，氧化初期生成 θ - Al_2O_3 ，但經過 48h 後氧化過後表面主要形成 α - Al_2O_3 氧化物為主，且為減緩氧化速率的主

因。

3. 最佳參數表面滲鋁處理過後之試片，在高溫中氧化 100 小時後，表面生成 α - Al_2O_3 氧化層且氧化層緻密，能有效提升抗氧化之特性，其整體氧化速率，最佳參數與最差參數兩者相差 2 個數量級。

致謝

本研究承蒙國科會經費支持，計畫編號：MOST103-2221-E-019-007-MY2，研究期間特別感謝國立台灣海洋大學實驗設備以及貴儀中心之支援，使本實驗得以順利完成，特此感謝。

參考文獻

- [1] “State of the Art on High-temperature Corrosion-resistant Coatings”, R. Mevrel, Mater. Sci. Eng, 120 (1989) pp. 13-24.
- [2] “Diffusion-Related Kinetics in Oxidation in Induced Phase Transformation of Fe-9Al-3Cr-31Mn Alloy”, J. W. Lee and J. G. Duh, Journal of Electrochemical Society, 136 (1989) pp. 847-853.
- [3] “Microstructural Aspect and Oxidation Resistance of an Aluminide Coating on 310 Stainless Steel”, W. T. Tsai and K. E. Huang, Thin Solid Films, 366 (2000) pp.164-168.
- [4] “Corrosion Resistance and Microstructural Evaluation of the Chromized Coating Process in a Dual Phase Fe-Mn-Al-Cr alloy”, J. W. Lee, J. G. Duh, and S. Y. Tsai, Surf. Coat. Technol., 153 (2002) pp. 59-66.
- [5] Formation and Degradation Mechanisms of Aluminide Coatings on Nickel-base Superalloys”, G. W. Goward D. H. Boone, and C. S. Giggins, Trans. ASM, 60 (1967) pp. 228-241.
- [6] “Future Directions, Challenges and Opportunities in Nuclear Energy”, A. Klein and J. Lance, American Institute of Physics, 32 (2007) pp. 894-899.
- [7] “Controlled Formation of Surface Layers by Pack Aluminization”, L. Levin, A. Ginzburg, L. Klinger, T. Werber, A. Katsman, and P. Schaaf, Surface and Coating Technology, 106 (1998) pp.209-213.
- [8] “Oxidation of NiAl and FeAl”, H. J. Grabke, Intermetallics, 7 (1999) pp. 1153-1158.
- [9] “Martensite in NiAl Oxidation-resistant Coatings”, L. James, Metallurgical and Materials Transactions B, 2 (1971) pp. 913-915.
- [10] “Kinetic Study of Aluminization of Iron by Using the Pack Cementation Technique”, S. C. Kung and R. A. Rapp, Journal of the Electrochemical Society, 135 (1988) pp. 731-741.
- [11] L. Seigle, B. K. Gupta, R. Shankar, and A. K. Sarkhel, “Kinetics of Pack Aluminization of Nickel”, NASA Contract Report NGR-33-016-160, 1978.
- [12] “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、蔡丕椿、黃琮凱、劉明宗、賴柏村，防蝕工程，第19卷第1期，2005，第41-52頁。
- [13] 陳偉昇，“鎳基超合金及銅-鋅基非晶薄帶氧化行為之研究”，國立台灣海洋大學材料工程研究所博士論文，2014。
- [14] “The Oxidation of NiAl-III. Internal and Intergranular Oxidation”, M. W. Brumm, Corrosion Science, 36 (1994) pp. 37-53.
- [15] “Inconel-625和Hastelloy X鎳基超合金在高溫之空氣氧化行為”，陳偉昇、廖崇閔、吳芄豪、開物、開執中，防蝕工程，第26卷第1期，2012，第32-62頁。
- [16] “Microstructures and Crystallographic Relationships in Aluminized Coatings on René 80”, P. Shen, D. Gan, and C.C. Lin, Mater. Sci. Eng. 78 (1986) pp. 171-178.