

## 熱浸鍍鋁矽鍍層對 310 不鏽鋼抗高溫硫化腐蝕之影響

白清源\* 王則眾\* 黃信二\*\* 開物\*\*\*

\* 國防大學 中正理工學院 機械工程學系

\*\* 中山科學研究院 材料暨光電研究所

\*\*\* 國立台灣海洋大學 材料工程研究所

### 摘 要

本研究探討表面鍍鋁矽 (Al - 7wt.% Si) 合金鍍層及預氧化處理含鋁矽鍍層之 AISI 310 不鏽鋼, 於硫分壓  $10^{-2} \sim 10^{-1}$  大氣壓, 溫度  $700 \sim 900^{\circ}\text{C}$  下的高溫硫化行為。鋁矽鍍層是以熱浸鍍法鍍上。研究結果顯示, 鋁矽合金鍍層及其預氧化處理皆可降低 310 不鏽鋼的硫化腐蝕速率。所有含鍍層之鋼材的腐蝕動力學皆遵守拋物線型定律, 且腐蝕速率常數隨著溫度及硫分壓之增加而增快。含鋁矽鍍層不鏽鋼的表面, 硫化產物主要為硫化鋁 ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ ), 及少量的硫化鐵 ( $\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ )、硫化鉻 ( $\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_3\text{S}_4$ )、硫化鐵鎳 ( $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$ )。含鋁矽鍍層並經預氧化處理之 310 不鏽鋼, 腐蝕後生成不同的氧化及硫化物; 其中, 預氧化生成物主要為氧化鋁 ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 及少量氧化矽 ( $\text{SiO}_2$ )、氧化鋁矽 ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), 硫化生成物則為硫化鋁及微量的硫化鐵、硫化鉻和硫化鐵鎳, 並偏於腐蝕層之內側。表面生成連續性的硫化鋁及氧化鋁, 為 310 不鏽鋼腐蝕速率降低的關鍵因素, 其中又以氧化鋁的抗蝕效果較佳。

**關鍵詞:** 310 不鏽鋼, 熱浸鍍, 硫化腐蝕, 鋁矽鍍層

## Effect of Hot Dipped Al-Si Coating on High-Temperature Sulfidation of 310 Stainless Steel

Ching-Yuan Bai\*, Che-Chung Wang\*, Hsin-Erh Huang\*\*, and Wu Kai\*\*\*

\*Department of Mechanical Engineering, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University.

\*\*Materials & Electron-Optics Research Division, Chung Shan Institute of Science and Technology.

\*\*\*Institute of Materials Engineering, National Taiwan Ocean University.

### ABSTRACT

The high-temperature sulfidation of AISI 310 stainless steel coated with Al-7 wt% Si (without or with preoxidation treatment) film was studied over the temperature range  $700 \sim 900^{\circ}\text{C}$  at  $10^{-2} \sim 10^{-1}$  atm sulfur vapor. The Al-Si coating was prepared by hot dipping. The corrosion kinetics followed the parabolic rate law, and the sulfidation rate constants increased with increasing temperature and sulfur pressure in all cases. The scales formed on 310 stainless steel coated with an Al-Si layer consisted of mostly aluminum sulfide ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ ) and minor amounts of iron sulfide ( $\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), chromium sulfides ( $\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_3\text{S}_4$ ), and  $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$ . The oxides formed on 310 stainless steel coated with an Al-Si layer with preoxidation treatment consisted of mostly  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , and minor amounts of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ . While the scales formed on the alloys without preoxidation treatment consisted of  $\text{Al}_2\text{S}_3$  and minor amounts of  $\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_3\text{S}_4$ , and  $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$ . The formation of the continuous layers of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{S}_3$  was responsible for the reduction of sulfidation rates, and it appeared that  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  was the best sulfidation-resistant phase among all scales present.

**Keywords:** 310 stainless steel, hot dipping, sulfidation, Al-Si coating.

## 一、前言

隨著工業的高度發展，能量與資源的需求與日俱增，而許多藉由高溫燃燒，進行能量獲得或轉換的工業實例及應用環境[1-2]，例如燃氣渦輪機、鍋爐、石化工業或垃圾焚化爐等，在運作的過程中，其燃燒氣體所包含的各種腐蝕氣氛(如  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO_x$  等等)及沈積鹽類，使金屬機具與結構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[2]: 氧化 (oxidation)，碳化 (carburization and metal dusting)，氮化 (nitridation)，硫化 (sulfidation)，鹽類沈積腐蝕 (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)。由於腐蝕型態種類繁多，且高溫腐蝕嚴重影響材料的使用壽命，因此，究明腐蝕源及腐蝕機構，並研究抗高溫腐蝕材料，方為處理高溫腐蝕問題的對策。

金屬高溫氧化的問題，過去有許多研究[3,4]指出，藉由生成緻密而連續的氧化皮膜(如  $Al_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $SiO_2$  等)，可以阻礙金屬離子與氧離子間的相互擴散，而有效地降低合金的氧化速率。然而許多特殊的工業製程，例如，石化煉油工業、燃油/燃煤的火力發電、焦炭氣化、及特殊事業的垃圾焚化爐等工作環境，其環境氣氛總具有較高的硫分壓 ( $\sim 10^{-5}$  atm.) 與較低的氧分壓 ( $< 10^{-20}$  atm.) [5]，且燃料灰渣中往往含有硫酸鹽類，容易與環境中的還原劑(或金屬成分)游離硫磺，並與金屬材料反應生成硫化物，致使高溫硫化成為金屬結構材料腐蝕破壞的主因。高溫硫化腐蝕的特性為腐蝕速率極快，原因有二點，其一為硫化物具有高缺陷結構而易形成非計量化合物 (non-stoichiometric compounds)，以致於在硫

化物形成後，金屬離子與陰(硫)離子仍能容易地相互擴散，且持續進行硫化反應，而生成不具保護作用的硫化層。再者，金屬與其硫化物間存有低共晶點的特性(例如， $Fe-FeS$  共晶溫度為  $985^\circ C$ ， $Co-Co_9S_8$  共晶溫度為  $880^\circ C$ ， $Ni-Ni_3S_2$  共晶溫度為  $645^\circ C$ )，極易因高溫硫化反應時生成液狀腐蝕物，而加快腐蝕速率[6]。基於高缺陷結構及低共晶點的特性，一般結構用金屬材料的高溫硫化速率會比同分壓下的高溫氧化速率視溫度高低而快上 3 至 6 倍個數量級[5-7]。

310 不鏽鋼由於添加了大量的鉻、鎳等元素，因此具有良好的抗高溫氧化性質，但在高硫壓的環境中，卻會遭受到嚴重的硫化腐蝕[8,9]。以合金添加鉬、鋁等元素的研究[9-11]指出，藉由生成緻密且低缺陷濃度的  $Al_{0.55}Mo_2S_4$ ，能阻礙陰、陽離子擴散而改善 310 不鏽鋼或鐵基合金抗高溫硫化的性質。但其效果受限於  $Al_{0.55}Mo_2S_4$  生成量太少，無法形成緻密的連續層，僅能局部降低其腐蝕速率。若將鉬鋁合金鍍在基材上[12-15]，則較能大幅降低基材的腐蝕速率。然而，鉬與鋁的熔點相差太大，其鍍層皆以濺鍍法形成，此法將受到鍍層厚度、工件形狀、及經濟因素的限制而難以應用於結構材料。

此外，過去的研究[16-18]也指出，合金表面若能生成緻密的  $Al_2O_3$ ，將可有效阻擋陽離子向外擴散及硫離子向內擴散，提供基材保護作用。而且在各種表面改質方法中，熱浸鍍為經濟量產型之表面鍍層處理方式，因此本研究嘗試探討 310 不鏽鋼表面熱浸鍍鋁矽鍍層之高溫硫化特性，並對熱浸鋁矽合金之試片施以預氧化處理，期望分別藉由生成含 Si 之  $Al_2S_3$  的硫化層及鋁矽的氧化層來降低 310 不鏽鋼的高溫硫化腐蝕速率，並評估經濟有效的改善模式。

## 二、實驗方法

### 2.1 試片成分與製作

本實驗採用的沃斯田體系 310 不鏽鋼，係經 1037°C 退火後之熱軋鋼片 (1.9mm 厚)，其化學成份如表 1 所列。試片以慢速率切割機切成約 12mm x 20mm x 0.9mm 的薄片 (平均面積 4.8 平方公分)，並在其尾端以放電加工機打孔作為實驗時懸掛之用，打孔後之試片以砂紙研磨至 # 1000 號 (重量控制在 0.5~0.8 克之間)。

表 1. 310 不鏽鋼化學成分表。

Elements	Cr	Ni	Mn	Si	C	P	S	Fe
wt. %	25.57	20.04	1.77	0.58	0.02	0.03	0.003	bal.

### 2.2 熱浸鋁矽及預氧化處理

試片經脫脂、活化表面、去除氧化物及助熔處理後進行熱浸作業。浸鍍熔湯材料採商業用鋁矽合金 A356 (7%Si - 0.3%Mg - 0.2%Fe - 0.2%Cu - bal. Al)，熱浸溫度 700°C，持續時間 15 秒。熱浸鍍之試片，清除表面雜質及殘留的助熔劑後，所得之鋁矽合金鍍層與合金化層平均厚度皆約為 15 $\mu$ m。預氧化處理是在大氣環境中，以電熱箱型爐加熱至 900°C 並持溫一小時後，爐冷至室溫完成。

### 2.3 硫化實驗

硫化實驗皆在真空的石英管狀爐中進行，相關設備裝置如文獻[19]所示。實驗溫度設定在 700-900°C 之間，硫分壓控制在  $10^{-2}$  ~

$10^{-1}$  atm. 之間。其中，硫分壓的控制係根據熱力學理論，計算純硫的溫度與其平衡蒸汽壓的關係，並在抽真空環境中，加熱純硫粉至適當的溫度而得。腐蝕動力學數據之量取，是利用高靈敏度石英彈簧 (彈簧常數  $K_x=0.03\sim 0.05$  g/cm)，量取試片因硫化增重而造成的彈簧長度變化量，並連續監測且記錄它與時間的關係，再經計算求得腐蝕反應速率常數。

### 2.4 觀察與分析

預氧化處理及硫化腐蝕後的試片以 X-光繞射儀 (Siemens D-5000) 逐層研磨分析氧化或硫化層的組成成份；再經由光學顯微鏡與掃描式電子顯微鏡 (SEM, Hitachi S-4100 含 EDX 能譜分析) 觀察氧化或硫化產物的顯微組織。腐蝕產物的元素分佈情形則以電子微探儀 (EPMA; JEOL JXA-8800M, 含 WDX 波長分析) 進行檢測分析，藉以瞭解合金的腐蝕狀況與擴散行為。

## 三、結果

### 3.1 材料之顯微組織與成分

含鋁矽鍍層之 310 不鏽鋼的橫截面顯微組織及 EPMA 定點 (點 1~7) 成分分析結果如圖 1。顯示熱浸鍍過程，基材中的鐵、鉻、鎳等元素有少量擴散至鍍層，同時基材與鍍層元素相互擴散，形成合金化層。因熱浸鍍時間很短，故鍍層與合金化層及合金化層與基材的界面間，元素縱深分佈有明顯的落差。鋁矽鍍層及合金化層的厚度，由多點量測求得之平均值得知，分別約為 15 $\pm$ 5 $\mu$ m 與 10 $\pm$ 3 $\mu$ m。

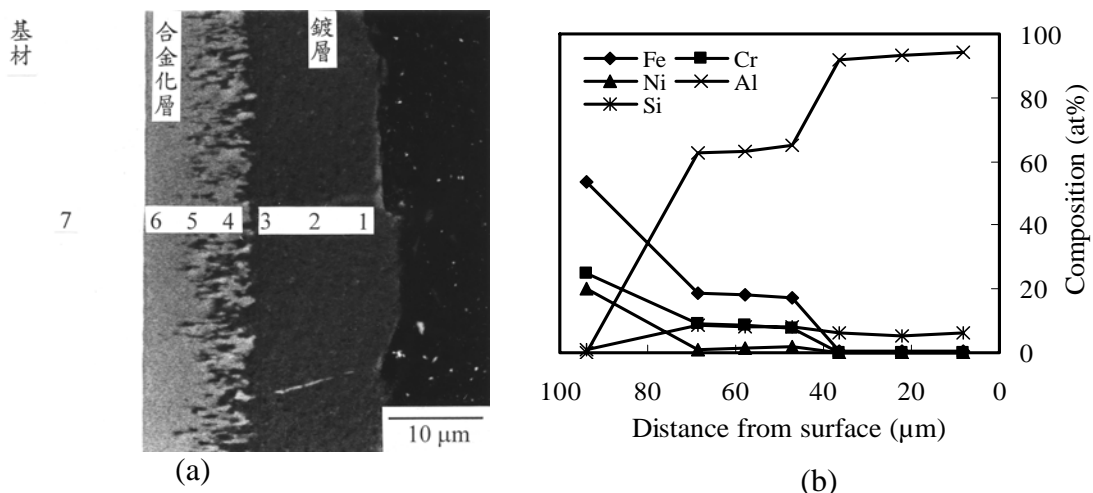


圖 1. 310 不鏽鋼熱浸鍍 Al-7wt%Si 之(a) BSE 橫截面圖 (含 EPMA 定點 1~7 成分分析), (b)EPMA 定點成分分析圖。

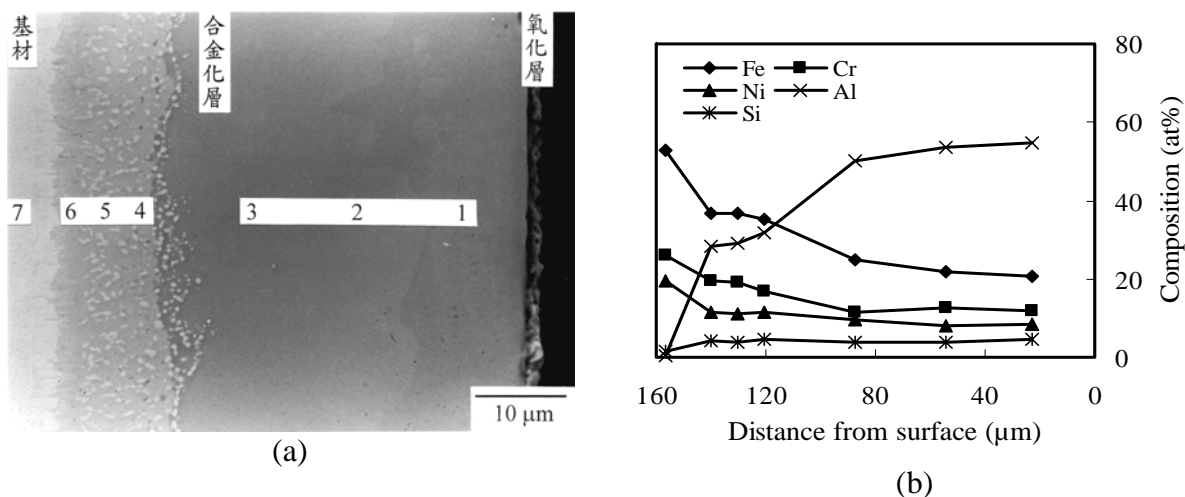


圖 2. 310 不鏽鋼鍍 Al-7wt%Si 並經預氧化處理試片之(a) BSE 橫截面圖 (含 EPMA 定點 1~7 成分分析), (b)EPMA 定點成分分析圖。

圖 2 為含鋁矽鍍層之 310 不鏽鋼，經預氧化處理後之橫截面顯微組織及 EPMA 定點 (點 1~7) 成分分析結果。顯示長時間加熱後，鍍層與基材元素相互擴散而形成二道合金化層，各層之間元素分佈呈現和緩的濃度梯度，有利於鍍層與基材間之附著性。預氧化處理所形成的氧化層厚度約在 1~2μm 之間，氧化物的組成經 X-光繞射分析 (如圖 3) 發現，主要產物為  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  及少量的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ 。

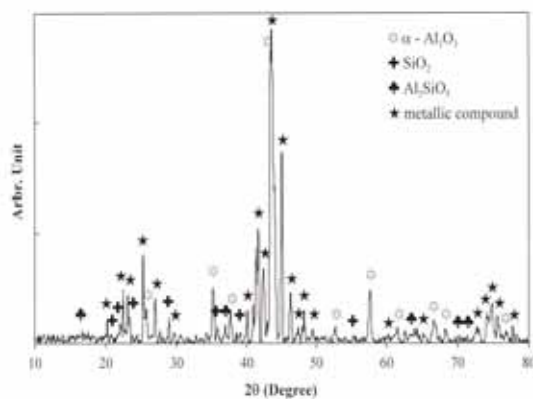


圖 3. 310 不鏽鋼鍍 Al-7wt%Si 並經預氧化處理試片之 XRD 分析圖。

### 3.2 硫化腐蝕動力學

所有含鋁矽鍍層及其經預氧化處理的 310 耐熱鋼試片，硫化腐蝕動力學資料，以拋物線式之增重作圖法(即單位面積之重量變化量對時間的平方根作圖)繪於圖 4。由作圖結果得知，兩種測試材料的腐蝕動力學均遵守拋物線型定律，顯示整體的硫化反應速率控制步驟(rate-controlling step)為固態擴散(solid state diffusion) [19]。而其硫化腐蝕反應常數由圖上之斜率(以最小平方差的數學模式求得)經轉換求算後，如表 2 所列。為比較鋁矽鍍層之效果，310 不鏽鋼原材[9]，在純硫氣氛環境下的腐蝕反應常數亦一併列於表 2 比較。整體而言，鋁矽鍍層及其經預氧化處理皆可大幅降低 310 不鏽鋼的硫化腐蝕速率，其中更以經預氧化處理的鋁矽鍍層，有最佳的抗硫化效果，但各式材料的腐蝕反應常數皆隨著硫分壓與溫度的增加而增加。由相同溫度，相同硫分壓的條件下，各式材料的腐蝕反應速率加以比較。結果可發現，310 不鏽鋼熱浸鍍鋁矽合金後，硫化腐蝕速率較原材慢 3.7 (900°C,  $P_{S_2} = 10^{-1}$  atm.) ~ 4.38 (900°C,  $P_{S_2} = 10^{-2}$  atm.) 個數量級。310 不鏽鋼鍍鋁矽合金並經預氧化處理之試片，硫化腐蝕速率降低的更顯著，較原材慢 5.0 (900°C,  $P_{S_2} = 10^{-1}$  atm.) ~ 5.23 (900°C,  $P_{S_2} = 10^{-2}$  atm.) 個數量級。

兩種不同處理方式之材料，在純硫氣氛的各種實驗條件下，腐蝕反應常數 ( $\log K_p$ ) 與溫度倒數 ( $1/T$ ) 的關係圖 (Arrhenius plot) 示於圖 5。除可確定腐蝕速率隨溫度的上升而增加外，其硫化活化能 (顯示性活化能，apparent active energy) 亦由圖上之斜率，以線性回歸法轉換求算出，結果連同 310 不鏽鋼原材之顯示性活化能一併列於表 2。310 不鏽鋼原材，在純硫氣氛中之平均活化能分別約為 56.03 Kcal/mol.[9]。然而，本研究中，兩種材料的硫化活化能則隨硫分壓變化而產生極大的差別。310 不鏽鋼浸鍍 Al-7 wt.% Si 之硫化活化能，由 35 ( $P_{S_2} = 10^{-2}$  atm.) ~ 51 ( $P_{S_2} = 10^{-1}$  atm.) Kcal/mol.，而浸鍍 Al-7 wt.% Si 並經預氧化處理之 310 不鏽鋼的硫化活化能，則由 29 ( $P_{S_2} = 10^{-2}$  atm.) ~ 36 ( $P_{S_2} = 10^{-1}$  atm.) Kcal/mol.。而硫分壓越大，顯示性活化能值越高，顯然，310 不鏽鋼浸鍍 Al-7 wt.% Si 及浸鍍 Al-7 wt.% Si 並經預氧化處理之鋼材的抗硫化效果，會隨著硫分壓之變化而改變。此外亦可得知，含鍍層的各式材料之硫化反應機構不但與 310 不鏽鋼原材不同，且隨著硫分壓的不同，腐蝕物的生成相與生成量亦可能發生改變。

表 2. 測試材料的腐蝕反應常數(單位:  $g^2/cm^4/sec.$ )及顯示性活化能值。

Sulfur Pressure	Samples	Temperature			Q (Kcal/mole)
		700°C	800°C	900°C	
$P_{S_2} = 10^{-1}$ atm.	310 S.S.	$6.15 \times 10^{-9}$	$1.03 \times 10^{-7}$	$8.69 \times 10^{-7}$	57.2
	310S.S.+ Al-7Si	$2.31 \times 10^{-12}$	$3.01 \times 10^{-11}$	$1.90 \times 10^{-10}$	51
	310S.S.+Al-7Si – preoxidation.	$3.42 \times 10^{-13}$	$9.14 \times 10^{-13}$	$7.90 \times 10^{-12}$	35.7
$P_{S_2} = 10^{-2}$ atm.	310 S.S.	$3.96 \times 10^{-9}$	$6.45 \times 10^{-8}$	$4.84 \times 10^{-7}$	55.5
	310 S.S. + Al-7Si	$9.84 \times 10^{-13}$	$5.86 \times 10^{-12}$	$2.03 \times 10^{-11}$	35
	310S.S.+Al-7Si – preoxidation.	$2.23 \times 10^{-13}$	$6.48 \times 10^{-13}$	$2.82 \times 10^{-12}$	29.1

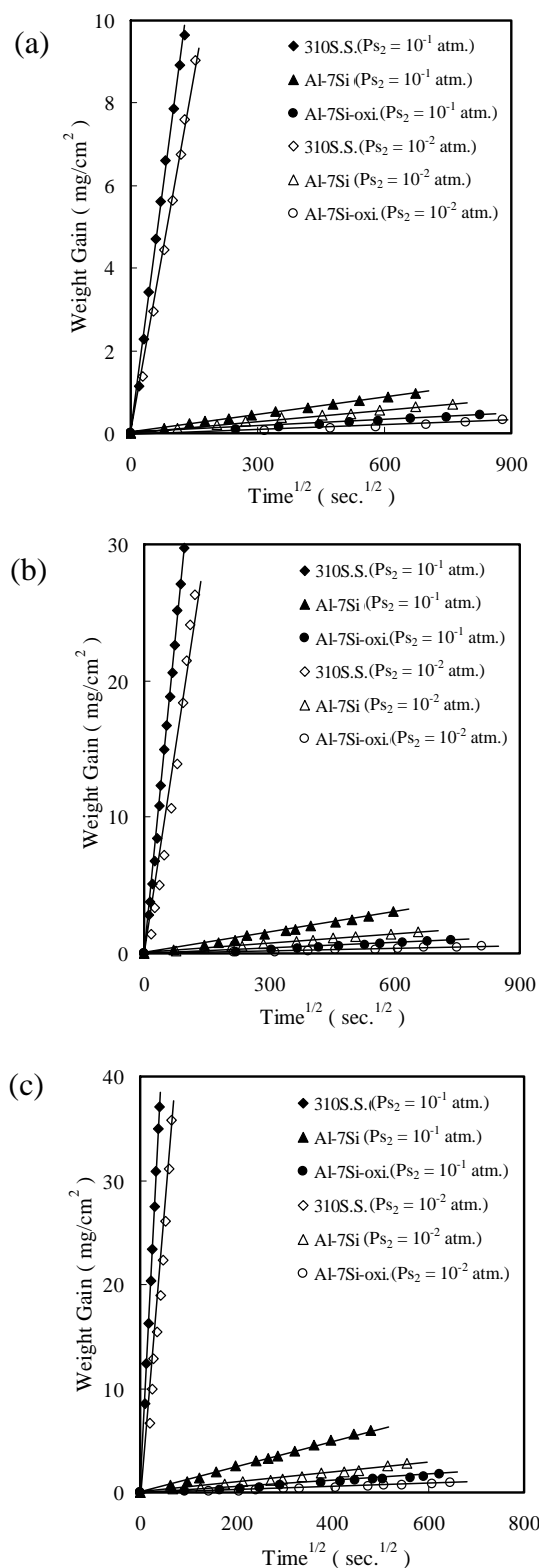


圖 4. 含鋁矽鍍層之 310 不鏽鋼在(a)700°C,(b)800°C,(c) 900°C下腐蝕之重量增加變化量對時間的關係圖。

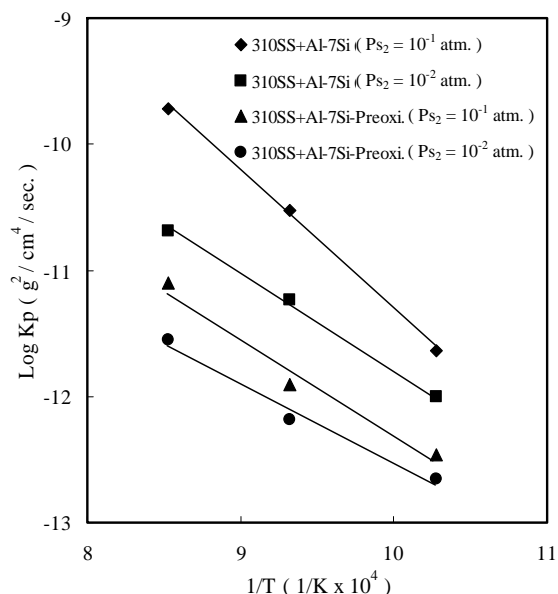


圖 5. 測試材料的腐蝕反應常數與溫度倒數之關係圖 (Arrhenius Plot)。

### 3.3 腐蝕物顯微結構與組成分析

圖 6 為浸鍍 Al-7 wt% Si 之鋼材，硫化腐蝕後表面生成硫化鋁的形態，因為硫化鋁在大氣中極易吸附水氣而具有潮解的特性[14]，所以腐蝕物有部份受潮並脫落的現象。圖-7 為含鋁矽鍍層並經預氧化處理之 310 不鏽鋼，於 800°C，Ps<sub>2</sub> = 10<sup>-2</sup> atm.下硫化腐蝕後的表面形態，顯示在高溫腐蝕後，降溫產生之熱壓縮應力作用下，預氧化處理所形成的氧化層輕微破裂，但是由腐蝕速率及腐蝕物之生成量推測，在高溫實驗期間，保護性的氧化層應該仍然保持完整，並提供基材保護的作用。

含鋁矽鍍層的 310 不鏽鋼，於 800°C，Ps<sub>2</sub> = 10<sup>-1</sup> atm.下硫化 38.83 小時後的腐蝕產物，經 X-光繞射逐層研磨分析，結果如圖 8。其腐蝕生成物主要是硫化鋁 (Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)，並有少量的硫化鐵 (FeS/Fe<sub>1-x</sub>S)、硫化鉻 (Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Cr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) 及

微量的鐵鎳硫化物 $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ 。圖 9(a)~(g)為浸鍍鋁矽合金的 310 不鏽鋼於  $800^\circ\text{C}$ ， $\text{Ps}_2 = 10^{-1}$  atm.下腐蝕後的 BSE 橫截面圖及相關元素的 X-光元素分佈分析圖 (X-ray maps)。由元素分佈圖可看出，硫化鋁溶有少量的矽，並遍佈於腐蝕層，但向內側微量減少，相反地，鐵、鉻、鎳、矽等元素則向腐蝕層內側漸增。各相間的分佈情形，是以硫化鐵、硫化鉻及 $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ 等少量的腐蝕物，均勻的散佈在含矽的硫化鋁間之方式形成，並沒有明顯的區隔界面。顯示各種腐蝕產物的含量與分佈，與鍍層中各元素的濃度分佈及其擴散行為一致。此外，腐蝕層與合金化層之間出現一缺鋁層 (鋁含量較低之合金化層)，其主要成分為鐵、鉻、鎳、矽等元素。顯示鋁的擴散速率高於合金化層中其他的元素，在反應期間，鋁迅速向外擴散與硫反應形成硫化鋁，並向內擴散與基材元素形成合金化層，故造成反應後缺鋁層的出現。

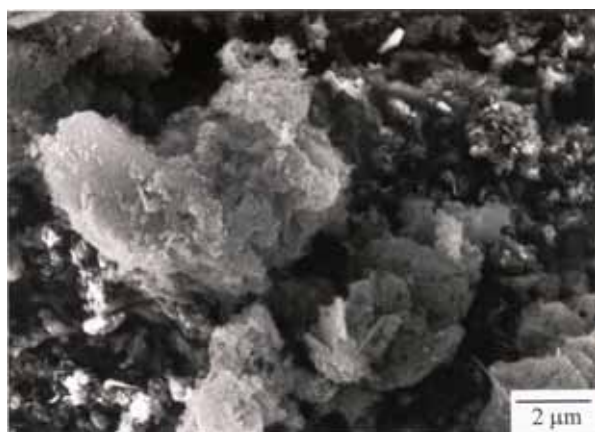


圖 6. 鍍 Al-7wt.%Si 之 310 不鏽鋼，於  $900^\circ\text{C}$ ， $\text{Ps}_2 = 10^{-1}$  atm.腐蝕 13.2 小時後的表面形態圖。



圖 7. 鍍 Al-7wt.%Si 並經預氧化處理之 310 不鏽鋼，於  $800^\circ\text{C}$ ， $\text{Ps}_2 = 10^{-2}$  atm.腐蝕 181.7 小時後的表面形態圖。

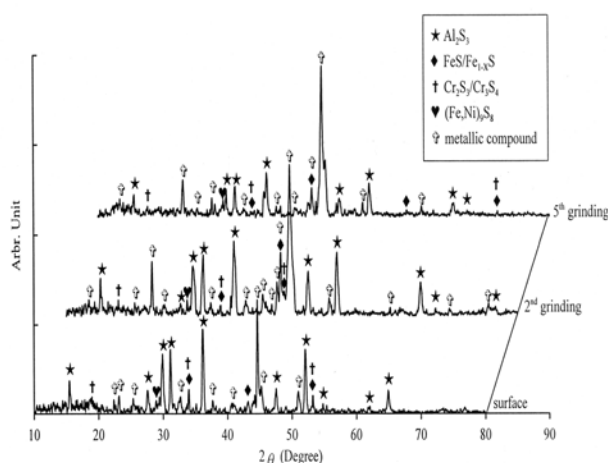


圖 8. 含鋁矽鍍層之 310 不鏽鋼，在  $800^\circ\text{C}$ ， $\text{Ps}_2 = 10^{-1}$  atm.下腐蝕 38.8 小時後之 X-光繞射分析圖。



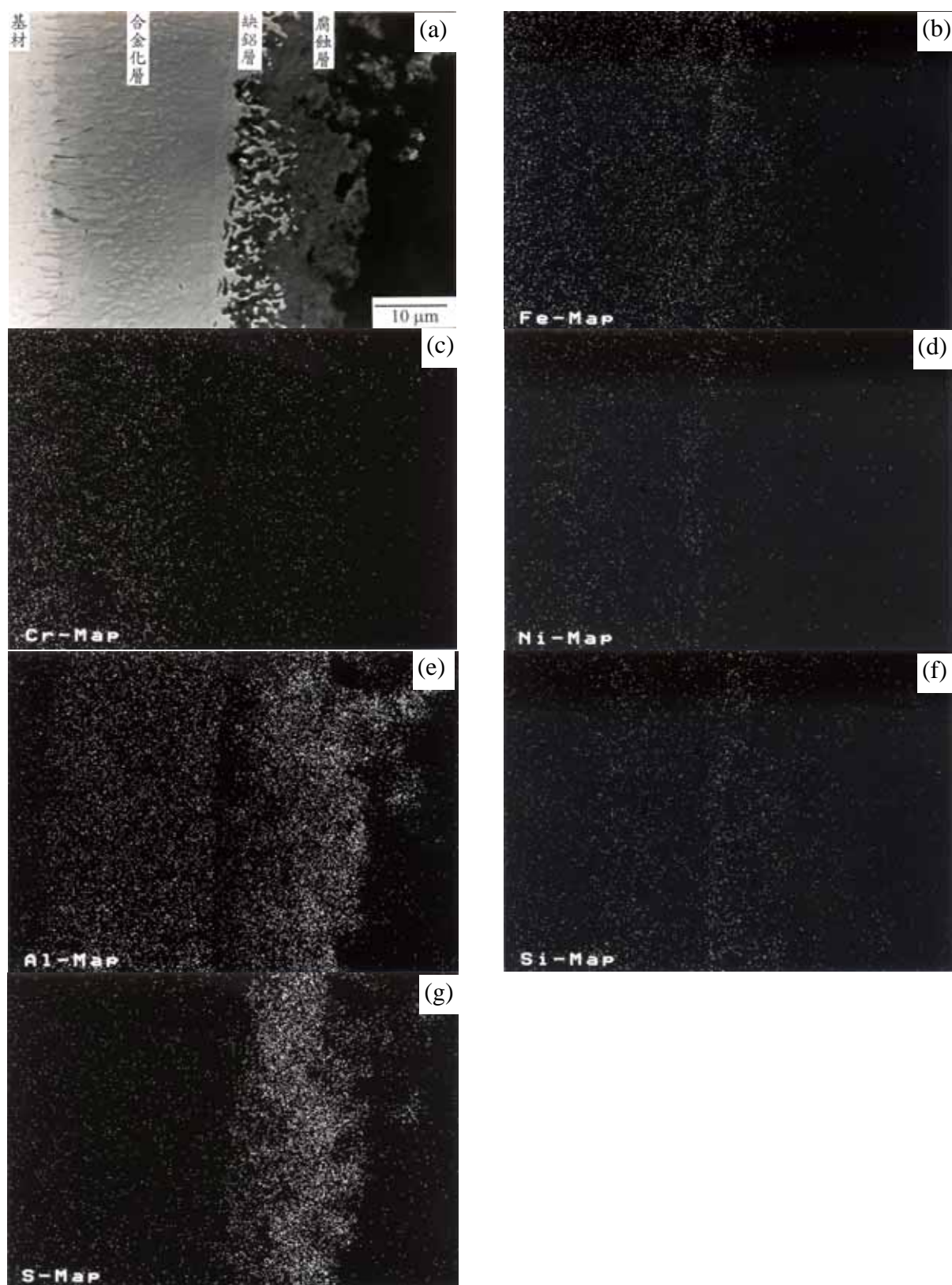


圖 9. (a)含鋁矽鍍層之 310 不鏽鋼，在 800°C， $Ps_2 = 10^{-1}$  atm.下腐蝕 38.8 小時後的 EPMA 橫截面組織圖，及 (b) Fe, (c) Cr, (d) Ni, (e) Al, (f) Si, (g) S 之 X-光元素分佈分析圖。



含鋁矽鍍層並經預氧化處理的試片，硫化腐蝕後的產物，由 X-光繞射分析，結果如圖-10 所示。腐蝕層之最外側含有大量的氧化鋁 ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )，少量的硫化鋁、硫化鐵及硫化鉻與微量的  $(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$  等硫化物則分佈於腐蝕層之內側。圖 11(a)~(h) 是含鋁矽鍍層並經預氧化處理之 310 不鏽鋼，於  $800^\circ\text{C}$ ， $\text{Ps}_2 = 10^{-2}$  atm. 下腐蝕 181.73 小時後的 BSE 橫截面圖及相關元素的 X-光元素分佈分析圖，由圖可證實，氧化層維持在整個腐蝕層之外側，而硫則在氧化層與合金化層之間沈積，再向內部擴散，並

與合金化層內的元素反應生成硫化物，而形成次腐蝕層。所以硫化物主要集中在腐蝕層之內側或次腐蝕層，而主要的硫化物仍為硫化鋁，並有少量的硫化鐵、硫化鉻。圖 12(a)及(b)為含鋁矽鍍層並經預氧化處理之鋼材，於  $700^\circ\text{C}$ ， $\text{Ps}_2 = 10^{-1}$  atm. 下腐蝕 189.1 小時後 BSE 橫截面圖與 EDX 局部分析圖。結果顯示，硫擴散到合金化層並產生選擇性腐蝕，故次腐蝕層之腐蝕產物主要為硫化鋁及少量的硫化鉻、硫化鐵。其中硫化鉻的含量略多於硫化鐵。

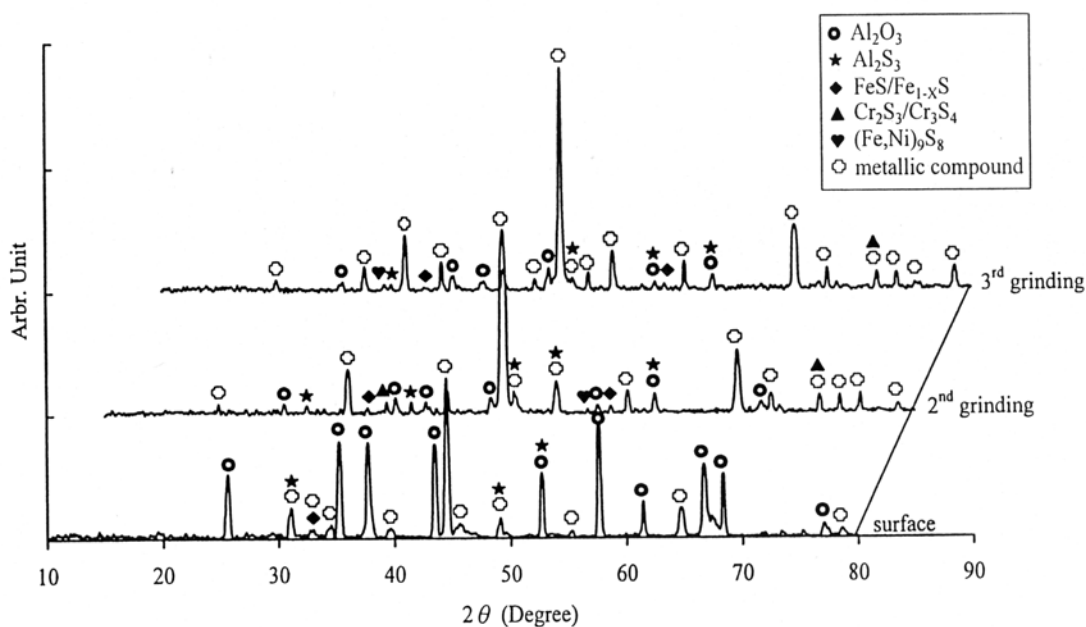


圖 10. 含鋁矽鍍層並經預氧化處理之 310 不鏽鋼，在  $900^\circ\text{C}$ ， $\text{Ps}_2 = 10^{-1}$  atm. 下腐蝕 108.4 小時後之 X-光繞射分析圖。

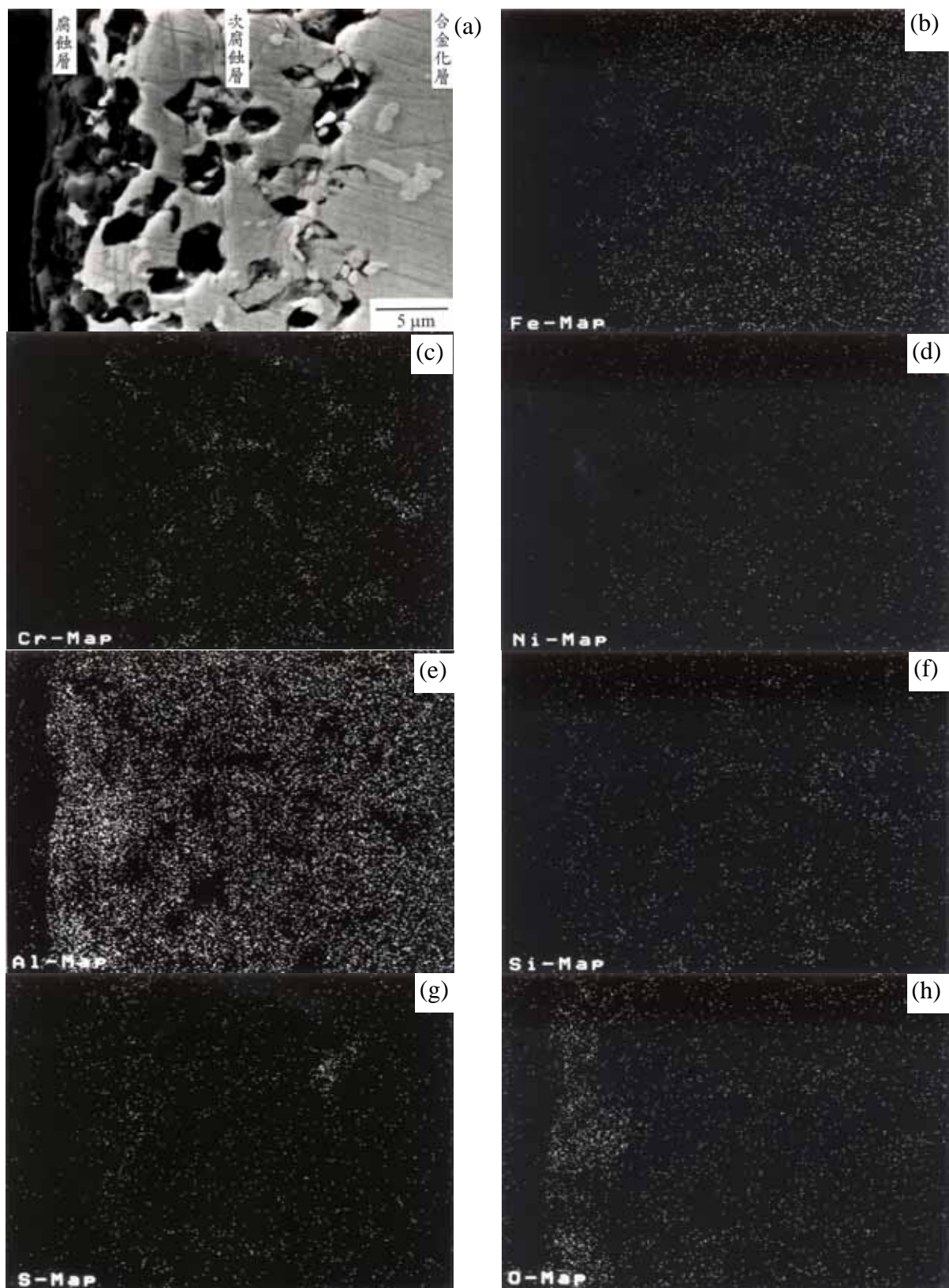


圖 11. (a)含鋁矽鍍層並經預氧化處理之 310 不鏽鋼，在 800°C， $P_{S_2} = 10^{-2}$  atm. 腐蝕 181.7 小時後的 EPMA 橫截面組織圖，及 (b) Fe, (c) Ni, (d) Cr, (e) Al, (f) Si, (g) S, (h) O 之 X-光元素分佈分析圖。

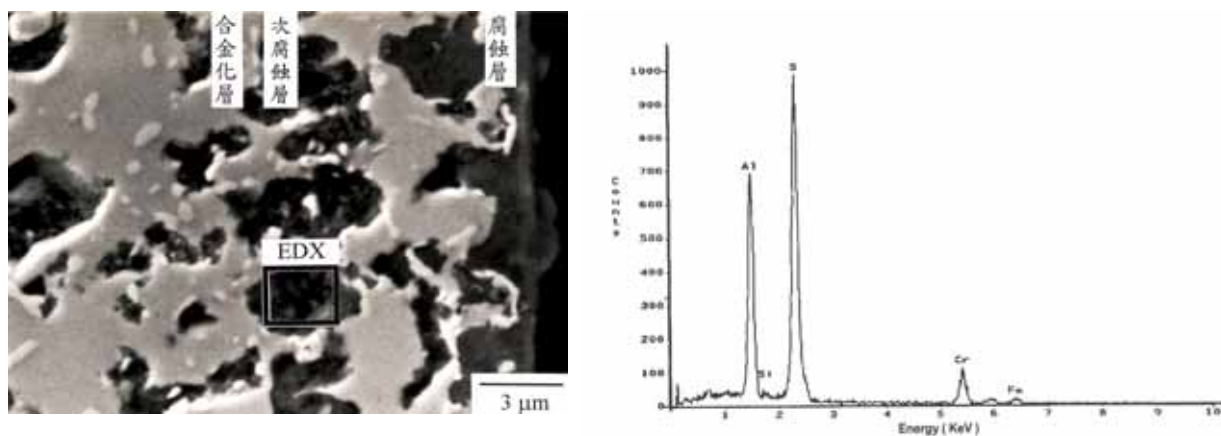


圖 12. 含鋁矽鍍層並經預氧化處理之 316 不鏽鋼，於 700°C， $P_{S_2} = 10^{-1}$  atm. 下腐蝕 189.1 小時後之 (a) BSE 橫截面圖，(b) EDX 局部成分分析圖。

### 3.4 短時間硫化實驗

為了瞭解 316 不鏽鋼熱浸鍍 Al-7 wt% Si 後的初始硫化行為，本研究在 900°C， $P_{S_2} = 10^{-1}$  atm. 下進行了 10 分鐘的短時間硫化實驗。結果經 X-光繞射分析，如圖 13，顯示鍍上鋁矽合金的 316 不鏽鋼，硫化初始過渡期 (initial transient stage) 的腐蝕形態為選擇性的腐蝕，腐蝕物為硫化鋁，至於硫化矽則因生成自由能遠高於硫化鋁，且鍍層中的矽活性遠低於鋁而並未產生。

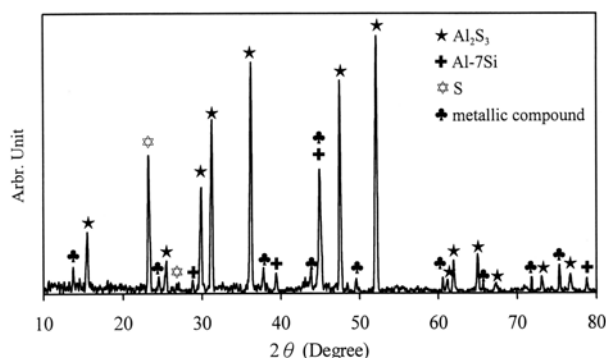


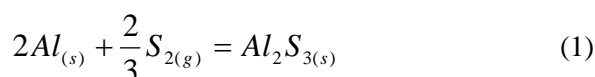
圖 13. 鍍 Al-7 wt% Si 之 316 不鏽鋼，於 900°C 初始反應之腐蝕層的 X-光繞射分析圖。

短時間硫化實驗之結果可驗證先前的硫化實驗，即鋁矽 (Al-7 wt% Si) 合金鍍層硫化後，腐蝕物為含少量矽之硫化鋁，另有部份的矽向內擴散，並沒有硫化矽生成。

## 四、討論

本研究旨在探討熱浸 Al-7 wt.% Si 鍍層及鍍 Al-7 wt.% Si 並經預氧化處理，對 316 不鏽鋼抗高溫硫化腐蝕之影響。由上述之結果得知，含鋁矽鍍層及含鋁矽鍍層並經預氧化處理之 316 不鏽鋼的腐蝕動力學均遵守拋物線型定律，顯示，固態擴散為其腐蝕反應的控制步驟。而溫度越高，陰、陽離子的擴散速率越快，硫分壓越大，硫化反應機率增加，故隨著溫度及硫分壓之上升，硫化腐蝕速率也隨之加快。然而由腐蝕反應常數之比較，可以得知，鋁矽合金鍍層及其預氧化處理，確實大幅地提升了 316 不鏽鋼的抗硫化性。它們的貢獻主要得自於硫化鋁 ( $Al_2S_3$ ) 與氧化鋁 ( $\alpha-Al_2O_3$ ) 二種連續性的腐蝕生成物，其中又以氧化鋁的抗蝕效果較佳。

鋁矽 (Al-7 wt.% Si) 合金鍍層於硫化腐蝕反應時，可能發生如反應式(1)、(2) [21,22] 的硫化反應：

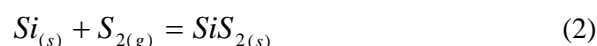


$$\Delta G_f^o = -8521 + 0.286T \text{ (kJ/mol.)} \\ (800 \sim 1500K)$$

$$\Delta G_{900^\circ C} = -516.6 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta G_{800^\circ C} = -545.2 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta G_{700^\circ C} = -573.8 \text{ kJ/mol.}$$



$$\Delta G_f^o = -324.8 + 0.138T \text{ (kJ/mol.)}$$

$$(900 \sim 1300K)$$

$$\Delta G_{900^\circ C} = -162.9 \text{ kJ/mol.}$$

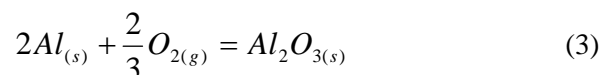
$$\Delta G_{800^\circ C} = -176.7 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta G_{700^\circ C} = -190.5 \text{ kJ/mol.}$$

由生成自由能(硫化鋁生成自由能低於硫化矽)及鍍層元素之活性(鋁的濃度遠高於矽)，可以瞭解，硫化腐蝕的初始階段，鋁矽鍍層中的矽，扮演鈍態角色，逕向內側擴散，而鍍層中的鋁，先與硫發生反應生成硫化鋁。在後續的反應中，鍍層與合金化層中的鋁，持續向外擴散與硫反應，使硫化鋁變成連續的保護層。由於硫化鋁具有一定程度的阻絕效果，能阻礙陰、陽離子間的大量擴散，所以能降低 310 不鏽鋼的腐蝕速率。但硫化鋁雖然能提供保護作用，卻無法完全抑制鐵、鉻、鎳等陽離子與硫離子的相互擴散，而反應之初，因為鋁具有較高活性，所形成硫與鋁的選擇性腐蝕，

隨著反應進行，鋁的濃度降低，相對提昇了已經擴散到硫化鋁腐蝕層中之鐵、鉻、鎳等元素的活性，並與硫反應生成硫化鐵、硫化鉻及 (Fe,Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 等相。

經預氧化處理後之鋁矽鍍層的保護效果，則大部份得自於連續性氧化層的形成，其組成經 X-光繞射分析得知，主要為氧化鋁 ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 與少量的氧化矽 (SiO<sub>2</sub>)、氧化鋁矽 (Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>)。由反應式(3)、(4)及(5) [21,22]：



$$\Delta G_f^o = -1687 + 0.33T \text{ (kJ/mol.)} \\ (933 \sim 2327K)$$

$$\Delta G_{900^\circ C} = -1300 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta G_{800^\circ C} = -1333 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta G_{700^\circ C} = -1366 \text{ kJ/mol.}$$

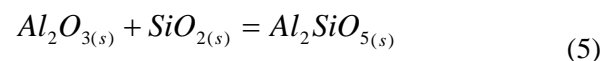


$$\Delta G_f^o = -906 + 0.18T \text{ (kJ/mol.)} \\ (298 \sim 1658K)$$

$$\Delta G_{900^\circ C} = -699 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta G_{800^\circ C} = -713 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta G_{700^\circ C} = -731 \text{ kJ/mol.}$$



$$\Delta G_f^o = -8.86 + 0.0039T \text{ (kJ/mol.)} \\ (298 \sim 1973K)$$

$$\Delta G_{900^\circ C} = -4.29 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta G_{800^\circ C} = -4.68 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta G_{700^\circ C} = -5.07 \text{ kJ/mol.}$$

可得知，鋁矽鍍層的預氧化反應，是先生成  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （生成自由能較低，鋁活性較高），待鋁濃度降低後，再生成介穩態的  $\text{SiO}_2$ （生成自由能較高，矽活性較低），最後由部份  $\text{Al}_2\text{O}_3$  與  $\text{SiO}_2$  結合生成  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ （自發反應向反應式右方進行）。另外，可以由圖 14， $\text{Al}_2\text{O}_3$  與  $\text{SiO}_2$  相圖[23]，瞭解  $\text{Al}_2\text{O}_3$  與  $\text{SiO}_2$  穩定的中間相應為  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (mullite)，因為反應時間不足，所以生成  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ，而其亦為介穩態的產物。但  $\text{SiO}_2$  與  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  的含量在整個氧化層中所佔之比例很低，故氧化層以穩定的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  為主體。

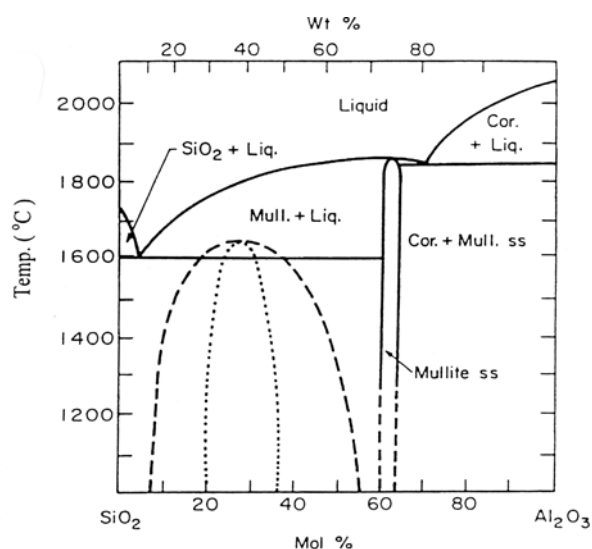


圖 14.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  相圖[23]。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  屬於六方-菱方晶系，是氧化鋁中最穩定的結構形態，結構中氧離子為六方最密堆積 (HCP)，鋁離子則佔據了 2/3 的八面體配位位置，鋁離子與氧離子之間以極強的離子鍵結，所以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的結構既穩定且緻密 [24]。顯然，由  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  之特性可得知，對含鋁矽鍍層並經預氧化處理的 310 不鏽鋼而言，在後續的硫化反應中， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  提供了第

一道屏障，鋼材可藉其緻密性，阻擋陰、陽離子間的相互擴散，並進而降低其硫化腐蝕速率。

在硫化環境中，以氧化層保護金屬基材的效果，Mrowec[14]曾做過相關的報導，其指出金屬或合金以預氧化處理之方式形成氧化層的保護效果，取決於氧化層與材料間的附著性。而氧化物具有脆且延展性低的特性，在熱壓縮應力作用下，容易產生裂縫，使硫經由裂縫滲入到基材與氧化層之間，並使硫化物在此成核成長，隨著反應進行，基材內的陽離子，開始由硫化物所在之裂縫向外擴散，並與內擴散的硫持續反應，生成的硫化物則將裂縫填滿並撐開。這些不具保護性的硫化物，便成為硫大舉侵入及陽離子大量向外擴散的直接通道，待氧化層內、外兩側的硫化物成長到一定厚度時，雙向的成長應力使氧化層的附著性降低，保護性的氧化層便失去其功效，而若氧化層同時具有多處裂縫，嚴重腐蝕後，氧化層即可能連同腐蝕層一起剝落。

本研究在  $T = 700 \sim 900^\circ\text{C}$ ， $P_{\text{S}_2} = 10^{-2} \sim 10^{-1}$  atm. 條件下的實驗結果，顯示硫元素雖然確實經由氧化層的微裂縫滲入，並與合金化層元素反應，形成次腐蝕層，但是並未因此而嚴重腐蝕到使氧化層剝落。相反地，含鋁矽鍍層並經預氧化處理的鋼材，呈現最慢的硫化腐蝕速率。此結果應與實驗系統的氧分壓及氧化鋁的生成平衡解離壓有關；本實驗的石英管爐採用機械式懸片邦浦 (Rotating-Vane Pump) 抽取真空，並在系統真空達到  $10^{-3}$  atm. 後回充氬氣到  $10^{-1}$  atm.，往復三次，因此石英管爐內之氧分壓約在  $10^{-25} \sim 10^{-17}$  atm. 之間。鋁與氧化鋁間的平衡氧壓，由 JANAF 的熱力學資料計算，在  $700^\circ\text{C}$ ， $800^\circ\text{C}$  及  $900^\circ\text{C}$  時，分別為  $10^{-49}$  atm.， $10^{-43}$  atm. 與  $10^{-39}$  atm. [21]，其值比系統所控制的氧分壓低很多。所以氧化鋁在任一實

驗條件下皆可能生成，而氧化鋁的生成自由能又低於其他腐蝕產物的生成自由能，因此在反應之初便開始形成新生的氧化鋁。根據利用預鋁化及預氧化的方式，改善鍍層之附著性的研究文獻[25]指出，預鋁化處理後再預氧化所形成的氧化層，在受到熱壓縮應力作用時，會產生裂縫，但在含氧的腐蝕環境中，預鋁化處理所形成的鋁化層，將在腐蝕反應時，快速釋出鋁與氧結合形成新生的氧化鋁，並在裂縫處產生自我修護 (self-healing) 的作用。同樣地，含鋁矽鍍層並經預氧化處理的 310 不鏽鋼，在實驗期間，由富含鋁的合金化層釋出鋁與氧反應，產生新的氧化鋁，將氧化層的裂痕加以縫補。所以，含鋁矽鍍層並經預氧化處理的 310 不鏽鋼，腐蝕反應後並未生成大量的硫化物，而氧化層因此仍能保持完整，不至於剝落。硫化腐蝕則僅能藉少量的硫，由氧化鋁的微小裂縫或經毛細管作用滲入後，在腐蝕層內側或擴散到合金化層內發生。故硫化產物雖然同樣為硫化鋁及少量的硫化鐵、硫化鉻，但其生成量遠低於未經預氧化處理之試片的腐蝕物生成量。

由以上之討論可說明，含鋁矽鍍層與含鋁矽鍍層並經預氧化處理的 310 不鏽鋼，在高硫分壓、低氧分壓（氧化鋁的生成平衡解離壓低於系統的氧分壓之條件）的實際工業應用環境中，具有良好的抗高溫腐蝕性質。

## 五、結論

1. 熱浸鍍 Al-7 wt.% Si 之 310 不鏽鋼及其經預氧化處理，在硫分壓  $10^{-2} \sim 10^{-1}$  大氣壓，溫度範圍 700 ~ 900°C 之間的腐蝕行為遵守拋物線型定律。腐蝕反應速率隨溫度及硫分壓之增加而增加。

2. 含鍍層之 310 不鏽鋼，長時間加熱後，形成兩道合金化層，各層之間元素分佈呈現和緩的濃度梯度，與基材的附著性良好。
3. 含鋁矽鍍層之 310 不鏽鋼，硫化反應之腐蝕產物主要為硫化鋁 ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ ) 及少量的硫化鐵 ( $\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ )、硫化鉻 ( $\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_3\text{S}_4$ ) 與鐵鎳硫化物 ( $\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ 。硫化鋁在硫化腐蝕的環境中，具有保護基材的效果，但在大氣中容易潮解並脫落。
4. 含鋁矽鍍層之鋼材，預氧化處理的氧化生成物主要為氧化鋁 ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 及少量的氧化矽 ( $\text{SiO}_2$ ) 與氧化鋁矽 ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ )；硫化產物則主要為硫化鋁 ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ ) 及少量的硫化鐵 ( $\text{FeS}/\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ )、硫化鉻 ( $\text{Cr}_2\text{S}_3/\text{Cr}_3\text{S}_4$ ) 與微量的鐵鎳硫化物 ( $\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ 。預氧化處理生成的氧化鋁 ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 及硫化反應生成的硫化鋁，在高硫分壓的腐蝕環境中，對鋼材具有良好的保護性，其中又以氧化鋁的抗蝕效果較佳。

## 誌謝

本研究承蒙國立臺灣科技大學機械系王朝正教授、國防大學中正理工學院機械系丁大為教授提供設備支援並在實驗上多方協助，特此誌謝。



### 參考文獻

- [1] Elliott, P., Ansari, A. A., Prescott, R., and Rothman, M. F., "Behavior of Selected Commercial Alloys During High Temperature Oxychloridation," *Corrosion*, Vol. 44, No. 8, pp. 544-554, 1988.
- [2] Lai, G. Y., High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys, High Temperature Alloys Haynes International, Inc. Kokomo, Indiana, pp.1-5., 1990.
- [3] Stott, F. H. and Wood, G. C., "Internal oxidation," *Materials Science and Technology*, Vol. 4, No. 12, pp. 1072-1078, 1988.
- [4] Nachman, J. F. and Buehler, W. J., "Application, Properties, and Fabrication of Thermenol Type Alloys," NAVORD Report 4237, May 1956.
- [5] Kai, W., Douglass, D. L., and Gesmundo, F., "Corrosion of Fe-Mo alloys in H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>S atmospheres," *Oxidation of Metals*, Vol. 37, Nos. 5/6, pp. 389-411, 1992.
- [6] Mrowec, S. and Przybylski, K., "Defect and Transport Properties of Sulfides and Sulfidation of Metals," *High Temperature Materials and Processes*, Vol. 6, Nos. 1/2, pp. 1-79, 1984.
- [7] Niu, Y., Gesmundo, F., and Viani, F., "Oxidation-sulfidation of Fe-Nb alloys at 600-800°C in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> mixtures," *Corrosion Science*, Vol. 36, No. 11, pp. 1885-1906, 1994.
- [8] Rao, D. B. and Nelson, H. G., "Influence of Temperature and the Role of Chromium on the Kinetics of Sulfidation of 310 Stainless Steel," *Oxidation of Metals*, Vol. 12, No. 2, pp. 111-138, 1978.
- [9] Kai, W., Leu, C. J., and Wu, Y. J., "Effects of Mo and Al additions on the sulfidation behavior of 310 stainless steel," *Oxidation of Metals*, Vol. 50, Nos. 1/2, pp. 89-122, 1998.
- [10] Chen, M. F., Douglass, D. L., and Gesmundo, F., "Sulfidation kinetics and mechanism of some Ni-Mo-Al and Ni-Al alloys over the temperature range 600-800°C," *Oxidation of Metals*, Vol 33, Nos. 5/6, pp. 399-423, 1990.
- [11] Gleeson, B., Douglass, D. L., and Gesmundo, F., "Sulfidation behavior of Co-Mo alloys containing various ternary additions," *Oxidation of Metals*, Vol. 34, Nos. 1/2, pp. 123-150, 1990.
- [12] Habazaki, H., Dabek, J., Hashimoto, K., Mrowec, S., and Danielewski, M., "Sulphidation and oxidation behaviour of sputter-deposited amorphous Al-Mo alloys at high temperatures," *Corrosion Science*, Vol. 34, No. 2, pp.183-200, 1993.
- [13] Grzesik, Z., Habazaki, H., Hashimoto, K., and Mrowec, S., "Sulphidation behavior of Mo-Al alloys with low aluminum contents," *Corrosion Science*, Vol. 36, No. 9, pp. 1499-1511, 1994.
- [14] Mrowec, S., "Problem of sulfur in high-temperature corrosion," *Oxidation of Metals*, Vol. 44 pp. 177-201, 1995.
- [15] Hon-yashiki, K., Habazaki, H., Akiyama, E., Kawashima, A., Asami, K., Hashimoto, K., and Mrowec, S., "Sulfidation and

- oxidation behavior of sputter-deposited Al-Nb-Mo alloys,” *Materials Science and Engineering*, Vol. A267, No.2, pp.267-276, 1999.
- [16] Kai, W. and Huang, R. T., “High-temperature corrosion behavior of Nb-Al alloys in a  $H_2/H_2S/H_2O$  gas mixture,” *Oxidation of Metals*, Vol. 48, No. 5/6, pp. 439-469, 1997.
- [17] Smialek, J. L., “Oxidation behavior of  $TiAl_3$  coatings and alloys,” *Corrosion Science*, Vol. 35, No. 5/8, pp. 1199-1208, 1993.
- [18] Devan, J. H., in Grobstein, T., Doychak, J. (Eds.), Oxidation of High Temperature Intermetallic, TMS, Warrendale, PA, p. 107, 1989.
- [19] Birks, N. and Meier, G. H., Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, Edward Arnold, London, Chap.3, pp.40-54, 1983.
- [20] Kai, W., Leu, C. T., and Lee, P. Y., “Effects of sulfur pressure on the sulfidation behavior of 310 stainless steel,” *Oxidation of Metals*, Vol. 46, Nos. 3/4, pp.185-211, 1996.
- [21] JANAF, Thermochemical Table, 3rd Edn, American Chemical Society and American Institute of Physics for National Bureau of Standards, Midland USA, pp.245-260, 1985.
- [22] Turkdogan, E. T., Physical Chemistry of High Temperature Technology, Chap.1, pp.1-24, 1980.
- [23] Levin, E. M., Mcmurdie, H. F., and Reser, M. K., Phase Diagram for Ceramists, The American Ceramic Society, Vol. III, p.122, 1975.
- [24] Lippens, B. C., and Steggerda, J. J., Physical and Chemical Aspect of Adsorbent and Catalysis, Linsen, B. G., Ed. Academic Press, New York, pp.171-211, 1970.
- [25] Lih, W., Chang, F., Wu, B. C., Chao, C. H., and Peng, A., “Effect of bond-coat pre-aluminization and pre-oxidation duplex pretreatment on the performance of  $ZrO_2$ -8 wt.%  $Y_2O_3$  / Co-29Cr-6Al-1Y thermal barrier coatings,” *Oxidation of Metals*, Vol. 40, Nos. 3/4, pp. 229-243, 1993.