

# 熱腐蝕簡介

蔡松雨編譯

## 一 引言：

在介紹所謂的熱腐蝕 (Hot Corrosion) 之前，在此先對於一些容易混淆的腐蝕作一澄清。通常腐蝕可粗分為濕式 (Wet Corrosion) 及乾式 (Dry Corrosion) 腐蝕。濕式腐蝕泛指一般的水溶液或濕氣環境之腐蝕，佔有大部份的腐蝕型態。乾式腐蝕則主要指金屬或合金暴露於高溫氧化氣氛的環境之中，也就是通稱之高溫腐蝕 (High Temperature Corrosion)。而高溫腐蝕與所謂的高溫高壓 (High Temperature - High Pressure) 腐蝕亦常造成混淆，二者之主要不同乃在於前者溫度較高以及後者為濕式之腐蝕。現在我們回到所謂的熱腐蝕，其為高溫腐蝕之一支。當金屬或合金暴露於含有少量不純物質之高溫燃燒氣體中而導致的加速氧化稱之為熱腐蝕。此種定義可包含許多具有全然不同特性的程序，但對於受到熱腐蝕攻擊的特性却描述的不夠精確，其更進一步之定義為：當金屬或合金表面覆蓋一層薄融鹽 (Fused Film) 膜並暴露於高溫氧化性氣體所導致之加速腐蝕謂之。下節將介紹一些有關於熱腐蝕之實例。

## 二 熱腐蝕實例：

最早之實例為船用鍋爐不銹鋼過熱器 (Superheater) 之加速腐蝕。其起因可溯及燃料受海水污染，以及銹蝕之部份覆蓋有經證實為硫酸鈉之白色沈積物。在1950年代，有數篇關於氣渦輪機加速腐蝕之報導：Archdale 於1955年對於具有Nimonic 90 渦輪葉片及襟翼片之海神式引擎進行測試，其使用硫含量 0.57 ~ 0.76 % 之燃料，海鹽則以 1.07 ppm 之濃度注入渦輪進氣口，試驗持續進行 225 小時。結果發現一層無水硫酸鈉沈積於固定葉片上；並未測得氯化物。另外數位作者亦報導關於 713 C 葉片及襟翼之腐蝕，其主要發現於巡航於東南亞海岸之飛機引擎以及船用引擎。在短短的 250 小時操作時間後，經常可觀察到嚴重的腐蝕攻擊。713 C 合金之腐蝕亦可由工業用引擎觀察之。Erdos 敘及一種引擎，以含有 2 - 4 %  $H_2S$  之天然氣以及含有 Ca 及 Na 等雜質之空氣為燃料，在渦輪入口溫度 700 - 750 °C 運轉 1 年後，其 713 C 襟翼被發現嚴重腐蝕。

Conde 亦報導 Allen 500KW 渦輪之 Nimonic 90 噴嘴在最大溫度 735 °C 操作下產生破損。其結果歸

因於吸入相當量之海水。在船用海神引擎上亦發現此合金遭到嚴厲的攻擊。

數種號稱為“黑瘟疫”之熱腐蝕攻擊的例子，被發現於 Bristol - Siddeley Olympus 引擎之 Nimonic 100 初階葉片。最早見於 1957 年 Smith 等之報導。他們發現在葉片溫度約 870 °C 運轉 401 小時後產生熱腐蝕攻擊。另有許多關於海洋及工業用引擎之 Nimonic 105 葉片腐蝕之實例。Page 及 Taylor 提及工業用 Avon 引擎之 Nimonic 115 材質在 1900 個運轉小時後發生熱腐蝕，其最大操作溫度為 900 °C，燃料中則含有稍高之鹽份。

一般而言，Udimet 500 被認為具有較佳之抗蝕性，但是 Quigg 及 Schirmer 則提及一種引擎在翻修後飛行 1800 小時而造成 Udimet 500 初階葉片之腐蝕。Hussey 等敘述其等經歷之兩具裝置於巴拿馬運河公司 Miraflores 站之西屋 W 171 氣渦輪機，於 1965 年完成翻修並重新運轉，其所用之燃料含有少於 10 ppm Na, 4 ppm V, 10 ppm Ca 以及 1.8 % S。在降低渦輪入口溫度至 746 °C 後，經過 6375 小時操作後仍有廣泛的腐蝕發生。兩具引擎之初階襟翼由 Udimet 500 構成，被發現嚴重破損。並後將燃料處理至平均含 2.5 ppm V 以及 0.5 ppm Na，則運轉 5000 小時後僅發現輕微腐蝕。

Bergman 等人提及在類似的飛機引擎中，Udimet 700 較可信賴，而 713 C 則易受熱腐蝕攻擊。然而，Donachie 等人敘述一具船用引擎之初階 Udimet 700 襟翼在運轉 1100 小時後產生嚴重的熱腐蝕。Wall 和 Michael 報導在日本使用燃燒天然氣之工業用渦輪，亦發現 Udimet 700 之熱腐蝕，此渦輪之入口溫度僅 732 °C，但是此天然氣含有 10 - 13 %  $H_2S$  而引擎則位於海岸。

Waspaloy 是另一種被認為具有高抗蝕性之合金，但亦發現在 760 °C 以下長時間運轉後受到熱腐蝕的攻擊。類似的情形發生於 Inco 901, A 286 以及 16 - 25 - 6 合金。

由以上眾多熱腐蝕事例，近代之引擎都以抗蝕塗層處理合金表面，以避免由熱腐蝕所造成之氣渦輪機損壞。其比較常見之熱腐蝕事例則包含熱交換器，石化反應器，反應燃料棒，燃料電池，貯熱單元等。

## 三 熱腐蝕金相型態：

圖1(a)顯示—Nimonic 100 初階渦輪葉片之凹面，其操作條件為約870℃運轉401小時。圖1(b)則為類似葉片之橫截面。圖1(c)則為較高倍率下之腐蝕產物。最外部為略具多孔性之氧化層；其次為混合氧化層；最裡層則為含有輕灰細粒之金屬結構。圖1(d)則詳示最裡層之結構。最外之氧化層為NiO，並含有某些NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石。中間層則為Ni含量高之碎片及微量尖晶石散佈於Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>本體中。輕灰色粒子則為含Cr之硫化物，而導致內層之金屬缺少Cr。Schirmer及Quigg亦發現713C葉片在太平洋中運轉600小時後有類似的腐蝕形態。

內部硫化層之分佈具有相當之變化，某些位置恰恰缺乏，某些部份則有一薄帶狀之硫化物細微顆粒，亦有可能由大量而互相交錯之硫化物組成。圖2顯示出Nimonic 105葉片特別嚴重之內部硫化例子，其事先經過Pack-aluminized之保護處理，然後在海洋環境中僅運轉600小時。

Rolls-Royce公司的專家指出：對於一特定之引擎，在海洋環境中合金常展示受到較均勻的攻擊，而工業上的運用則僅發現局部性的腐蝕。Roberts將前者解釋為“硫輔助氧化”並歸因於硫化物中含有大量的Cr；而工業用渦輪所受之攻擊則歸諸於形成共熔之Ni-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>。

硫化物之組成曾引起相當之爭論。將運轉後腐蝕之渦輪葉片拿去分析，結果顯示其硫化物經常含有大量的Cr。而超過一種以上之硫化物可能存在於合金之中。Hancock指出在受到嚴重腐蝕攻擊的樣品（如圖2），其硫化物於操作溫度可能為液狀的Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Ni，然後於緩慢冷卻的過程中與合金中之Cr產生作用。由實驗室的觀察認為這是可能的。然而，在實際運轉之飛機引擎中，由於壓縮機之連續輸入冷空氣至渦輪機，引擎熄火後葉片將急速冷卻。進一步說，當液態硫化鎳真正存在時，其硫化物之形態與觀察到之腐蝕產物截然不同，因此Hancock之有趣的假設無法成立。然而，在少數的腐蝕事例中，曾經由受到嚴重腐蝕的葉片中觀察到顯著的鎳硫化物。Mc Kee等人則建議有一薄層之鎳硫化物經常存在於含鉻硫化物以及氧化鉻層之間。

#### 四熱腐蝕與溫度的關係

由實例所得之證據無法很明顯的指出熱腐蝕與溫度之關係，有時候則顯現矛盾之結果。根據檢視航空及船用引擎所受到熱腐蝕攻擊之部位，葉片所受的嚴重攻擊

似乎與高溫區域相一致。然而，觀察某些葉片，最大腐蝕攻擊並非發生於高溫點，而是出現於距此一小段距離處，如此導致凹痕出現於葉片引領端之中翼弦位置之兩側。然而，工業用渦輪葉片之腐蝕則不遵循此種簡單型式：有些時候受到最嚴重腐蝕之區域為葉片梢，其溫度則低於700℃（通常最大葉片溫度為940℃）。縱然有某些熱腐蝕的事例發生於較低溫，一般據信在低於750℃受到攻擊的機會相當的低。當溫度高於900℃，攻擊似乎逐漸減低，而將消失於950℃以上（然而，很少引擎操作時之金屬溫度高於此）。加速氧化可能發生於較高溫，但是此點顯然不同於熱腐蝕，而硫的存在與否亦扮演著重要的角色。

#### 五腐蝕性沈積物之特性

熱腐蝕之發生與形成腐蝕性沈積物於受熱機件上有關。一般據信此沈積物必須是熔融態以利腐蝕發生，但並無絕對之結論。通常有兩種型態的沈積物可造成加速攻擊：含鈦的以及含硫酸鈉的沈積物。在大部份氣鍋輪機實例中，以後者之攻擊較為普遍，而鈦之可能扮演著修飾硫酸鈉之角色。

Tschinkel曾經報導飛機渦輪翼經過1000到5000小時運轉後其沈積物之組成。此組成具有廣泛的變化，但是沈積物則主要為硫酸鈣、硫酸鈉及硫酸鎂之混合物。通常硫酸鈣之含量最多，而硫酸鎂則相當少。有時存在有少量的矽化合物，可能是SiO<sub>2</sub>。沈積物的量可高達8 mg/cm<sup>2</sup>，而襟翼部份又較葉片來的多。Hussey等人鑑定U 500葉片上沈積物之組成，此沈積物為使用處理過的燃料（鈦2.5 ppm，鈉0.5 ppm）經過一年的運轉而得。分析結果顯示含有鎳及鈷的氧化物，硫酸鹽，及鈦酸鹽，hermatite，以及Na<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O。此混合物之熔點為621℃（無水硫酸鈉則為884℃）。他們認為此混合物為一重要之腐蝕性成份。反之，CaSO<sub>4</sub>對於Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>之熔點則幾乎沒有影響。

雖然有些論文報導少量的氯化鈉存在於海洋環境所用渦輪之沈積物中，一般而言却很少有沈積物中測得其存在。

#### 六腐蝕性沈積物之來源

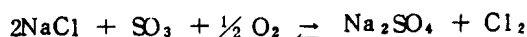
由前文顯然的指出較重要的腐蝕性沈積組成物為硫酸鈉，而其性質可能受到其它組成物所修飾（改變其熔點等）。鈉可能由燃料或進入之空氣而來。燃料中的鈉

可以油溶性的化合物存在，或更為普遍的，由海水污染而來；空氣中的鈉則通常以噴霧狀的海鹽存在。某些時候，鈉鹽類可存在於含有鹽沈積物之沙漠上空。在海水中，大部份的鈉以氯化鈉存在，但是約有 11 % 是以硫酸鈉存在。

硫則存在於燃料中。典型的航空用油可能含有 0.40 Wt % (平均為接近 0.10 Wt %)。工業用渦輪可能燃燒具有類似硫含量之輕油，重蒸餾產物可能含有高達 2 Wt % 或更多的硫 (ASIM 3-GT)，而原油或殘餘油其硫含量可能更高。工業氣鍋輪機也可能燃燒瓦斯或不同之天然氣。某些幾乎不含硫 (以  $H_2S$  存在)；其它 (酸性氣體) 則含有數百分比的  $H_2S$ 。

硫亦可由進氣口之空氣吸入。例如吸入含硫之肥料，或則飛航於活火山附近之飛機亦會招致嚴重的熱腐蝕。

由熱力學的觀點，在極低濃度硫之氧化氣氛中，氯化鈉是不穩定的。De Crescente 與 Bornstein 建議下列反應往右進行：



Tschinkel 曾做更詳細之計算；若渦輪入口空氣中含 5 ppm NaCl，燃料含 0.5 Wt % 硫，則結果顯示在低於 1000 °C，小於 2 % 的鈉以氯化物存在時，NaCl 之濃度幾可忽略。在 1200 °C，高達 20 % 的鈉將以氯化物存在，60 % 則為 NaOH，而剩餘物則為硫酸鹽。然而，由於氣體駐留時間非常短暫，此平衡計算之可行性頗受懷疑。空氣進入燃燒火焰到通過初階葉片只需 5 毫秒時間，而二次空氣存在的時間更短。Hanby 與 Beer 則提及 NaCl 之氣相硫化相當的低：很少硫化在最初的 8 微秒發生，而硫化反應與鹽之濃度或燃料中硫之含量無關，只與溫度有些許關係。

上述作者亦說明海鹽霧狀粒子之蒸發速率並不特別的快，因此氯化鈉可能不存在於蒸氣相中。空氣中之海鹽可能被引擎中之壓縮機移走到某種程度：Bessen 與 Fryxell 觀察到相當量的鹽由壓縮機中凝結出來，但無法確定壓縮機沈積物是否達到一穩定狀態之厚度。沈積物中含有 NaCl，但並無報導是否含有  $Na_2SO_4$ 。

De Crescente 與 Bornstein 則建議硫酸鈉由非常熱的氣體中凝結於較冷之襟翼與葉片上。如果此種假設為真，則可能對於特定之硫濃度 (在進氣口) 以及特定之壓力 (在渦輪中) 定義其露點，高於露點時，其鹽之凝結不可能發生。根據他們的計算，若假設完全硫酸鹽化，則當壓力為 20 atm，入口空氣之 NaCl 濃

度為 1 ppm，則露點約為 850 °C；對於 0.1 ppm NaCl 其露點約為 780 °C。然而，由數種觀察到之例子，實際運轉之引擎中所凝結之鹽濃度遠低於此。Morgan 等人發現若使用 Nimonic 90 噴嘴切片置於海神引擎以做為腐蝕監測器，NaCl 濃度控制在 0.05 ppm 而渦輪入口溫度 660 ~ 780 °C，則合金約於 1000 小時後腐蝕；而在 0.005 ppm NaCl 之情況下，縱然在 1400 小時後仍無腐蝕發生。

Bessen 與 Fryxell 重新測定  $Na_2SO_4$  之蒸氣壓，發現 De Crescente 與 Bornstein 之計算值太高。圖 3 說明使用 Bessen 與 Fryxell 之蒸氣壓數據計算而得之露點，其中亦顯示在兩種不同壓力以及 NaCl 之完全硫酸鹽化和完全無硫酸鹽化 ( $Na_2SO_4$  已經存在於海鹽之中) 情況下之數據。此種結果較為接近實際引擎之經驗，但值得注意的是：氣體中進入燃燒室之鹽濃度不能類比於進入引擎之濃度，而其中大部份無法蒸發進入氣相。Bessen 與 Fryxell 亦指出，如果為動力循環式之引擎，鹽可能沈積於較低溫區而在較高溫區造成腐蝕。

另一種沈積之方式為霧狀顆粒直接沈積於葉片上。Moore 與 Crane 曾經檢視此種可能性，他們考慮許多不同的機理，並計算 NaCl 粒子之沈積速率。假如通常於定期關機後由壓縮機收集鹽類並且有相當大的鹽粒子通過引擎，則霧狀沈積可能具有特別之重要性。

總之，入口空氣中鹽之濃度超過 0.01 ppm 可能造成麻煩，但是鹽沈積於金屬表面之模式並不真正清楚。很少氯化鈉存在於沈積物中，但其原因不詳：由此無法推斷氯化物在此腐蝕程序中不扮演任何角色。

上述沒有提及 鈳 之存在，主要是因為氣渦輪機不使用高鈳濃度之燃料；鈳在此只是扮演者修飾熔渣化學的角色。

#### 七、燃料添加物之使用

使用燃料添加物以降低腐蝕的靈感，就像了解腐蝕攻擊原因一樣古老。傳統上，鈳擊 (uanadium attack) 可經由加入氧化鎂而降低，其原因為形成高熔點之鈳鎂，及不黏著於葉片表面。Young 與 Hershey 於 1957 提出一項熱化學之研究：加入添加劑以提高硫酸鈉熔點。近年來，有一種構想乃是加入可以使鈉形成穩定化合物之添加物，已做過之試驗為加入油溶性鉻化合物以形成穩定之鉻酸鈉。有許多人宣稱此種

型式之添加物可成功的抑制海洋環境之熱腐蝕，但却很少數據被發表。

#### 八合金組成之效應

由實際之經驗很難對於合金組成之效應下結論，主要是因為將不同之合金使用於類似的引擎與環境之下是不尋常的。然而，下列之一般性評估仍具參考之價值：

1. B 1900 , IN 100 , 及 Nimonic 100 (按增加腐蝕抵抗排列) 易受到嚴重之熱腐蝕攻擊，在無塗裝保護之下不宜使用 (甚至於最輕微之腐蝕環境)。

2. 713C 亦不佳，但是有許多引擎在輕微腐蝕性環境之下使用未塗裝之 713C 硬體曾經運轉數百小時。

3. Udimet 700 將會腐蝕，但在上述環境下優於 713C。

4. Nimonic 105 在許多海洋與工業用渦輪之場合遭到熱腐蝕。其似乎可與 Udimet 700 之性能相比較。

5. Nimonic 90 在強烈攻擊性之環境下顯現嚴重之腐蝕。

6. Udimet 500 耐蝕性佳，但亦有某些熱腐蝕事例被報導。

7. Waspaloy , Hastelloy X 以及 Nimonic 80 A 耐蝕性較佳，但亦有遭到熱腐蝕之報導。

由表一檢視合金之組成，可見其抗蝕性之順序與合金之鉻含量有關。一般而言，至少 15 % 鉻對於抗熱腐蝕是必須的。近年來，已發展出數種具有高強度並是以抗熱腐蝕之新合金，例如：IN 738 , Mar - M432 及 Udimet 710 。其皆含有相當於或高於 15.5 % 鉻。

另有一種觀點認為在中等溫度範圍 (約 500 ~ 700 °C) ，縱然鈷基超合金強度較低，但其抗蝕性較伏於鎳基超合金。

#### 九結語

本文僅就熱腐蝕之特性做一簡單之介紹，至於實驗室之熱腐蝕試驗，熱腐蝕與熱化學之關係，以及其反應機理則限於篇幅不另敘述。有興趣者可參考下列文獻。

本文主要取材自 J. Stringer , Ann. Rev. Mater. Sci. , 7 , 477 ( 1977 ) 。

## Morphology of Hot Corrosion

Figure 1(a) shows the concave surface of a Nimonic 100 first-stage turbine blade from an Olympus engine after 401 hr running at approximately 870°C. Figure 1(b)

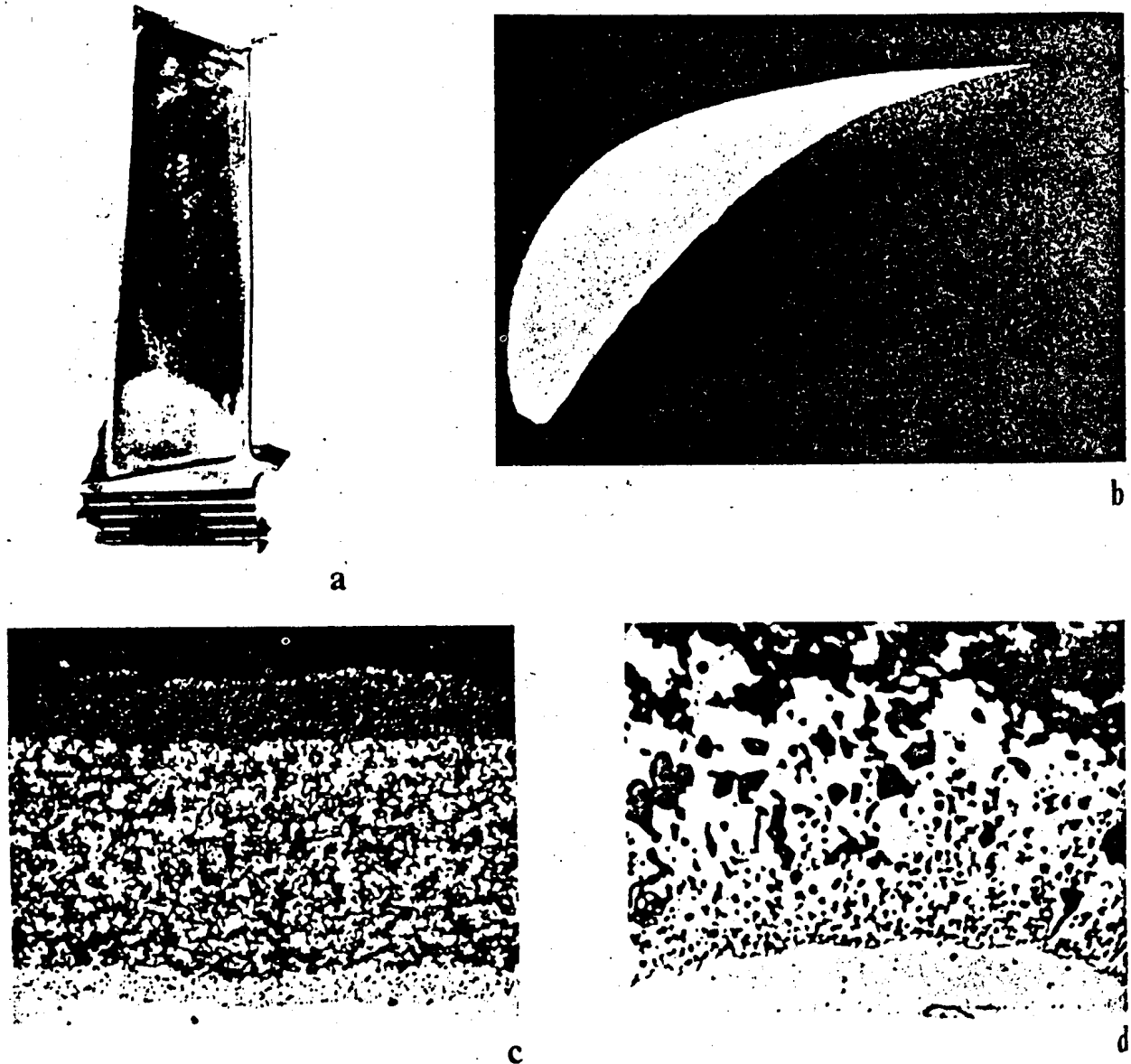
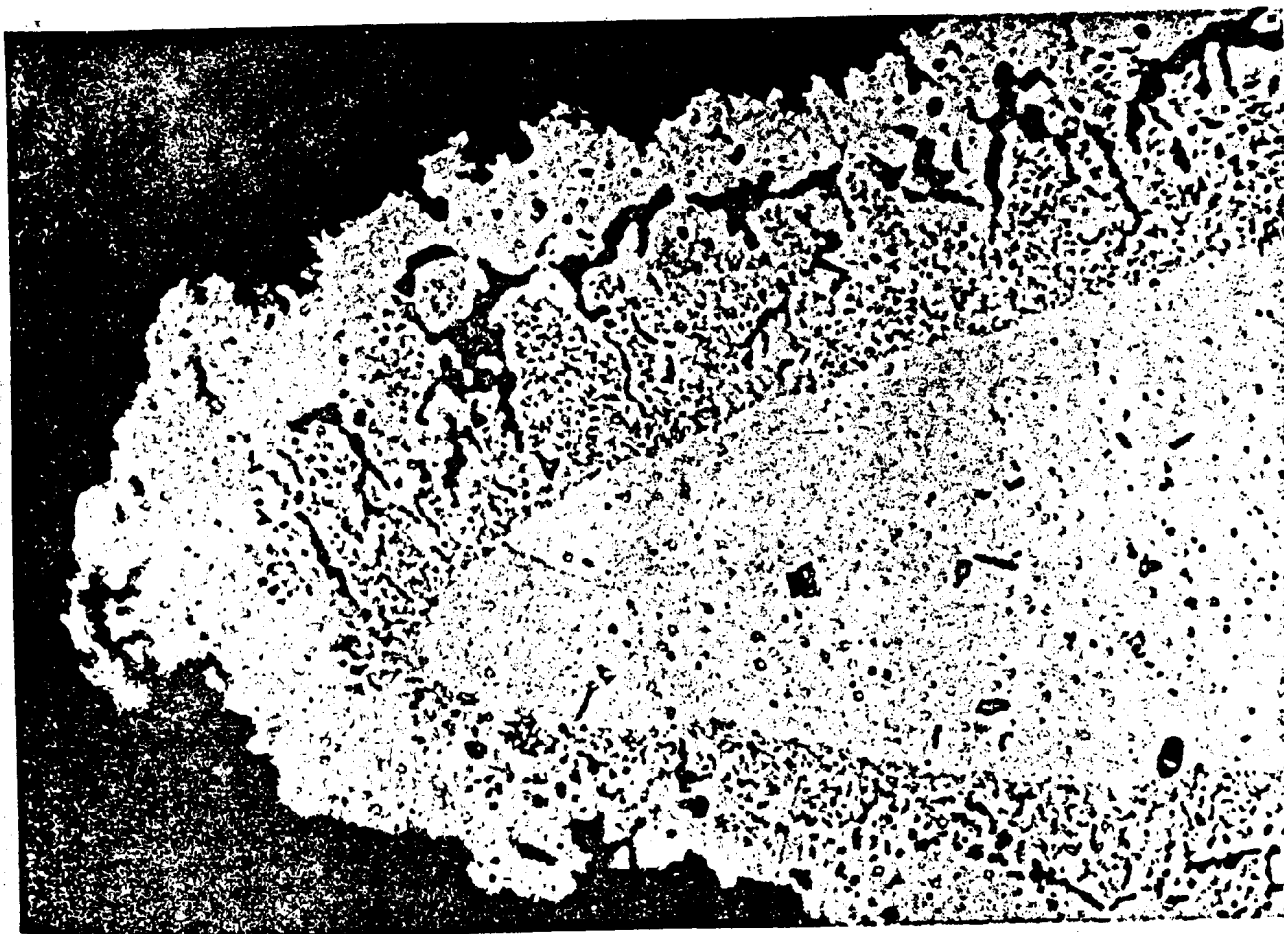


Figure 1 (a) The corrosion on the concave surface of a Nimonic 100 first-stage turbine blade from an Olympus engine after 401 hours running. (b) An unetched section of a similar blade in a badly affected region. (c) The corrosion product morphology: an outer layer of porous oxide, a thick layer of mixed metal and oxide, and an inner layer of fine sulfide particles in a metal matrix. ( $\times 250$ ) (d) The innermost layer, showing the sulfides. It is clear that the oxide particles have been formed by the oxidation of the sulfides. ( $\times 1050$ ) [Figures from Smith et al (7).]



*Figure 2* Heavy internal sulfidation at the trailing edge of an originally pack-aluminized Nimonic 105 turbine blade from a Proteus engine. [From Condé (6).] (Crown Copyright Reserved).

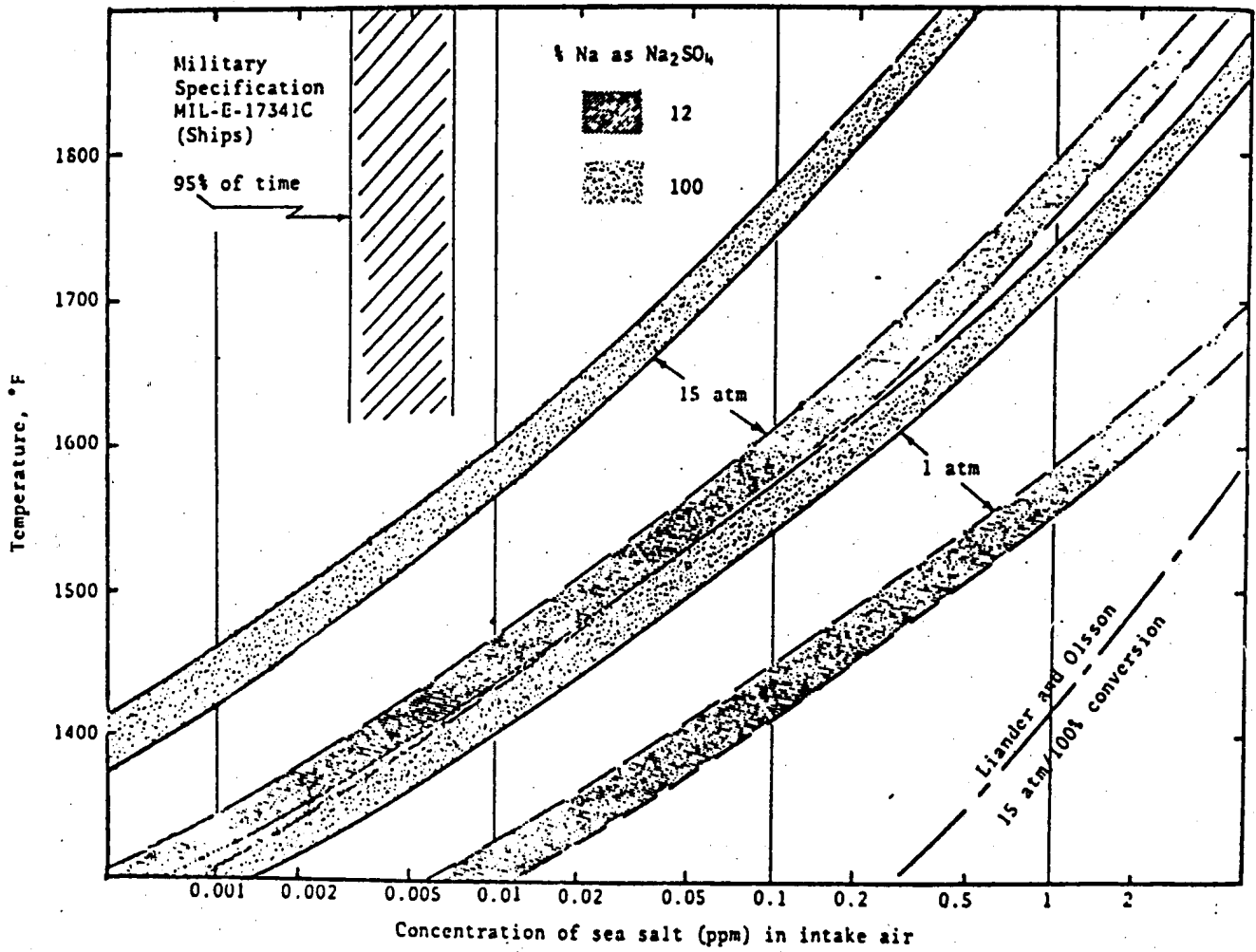


Figure 3 Condensation temperatures for Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as a function of concentration and pressure. [From Bessen and Fryxell (23).]

HOT CORROSION OF HIGH-TEMPERATURE ALLOYS

Table 1 Approximate compositions of alloys mentioned in the text

Alloy	Ni	Co	Cr	Al	Ti	Mo	W	Ta	Other
B1900	bal	10	8	6	1	6	—	4.3	—
FS414	10.5	bal	29.5	—	—	—	7	—	0.35C
Hastelloy X	bal	1.5	22	—	—	9	—	—	18 Fe
IN 100	bal	15	10	5.5	4.7	3	—	—	1 V
713C	bal	—	12.5	6.1	0.8	4.2	—	—	2 Nb
IN 738	bal	8.5	16	3.4	3.4	1.8	2.6	1.8	1 Nb
Mar-M 421	bal	9.5	15.8	4.2	1.8	2	3.8	—	2 Nb
Mar-M 432	bal	20	15.5	2.8	4.3	—	3	2	2 Nb
Mar-M 509	10	bal	24	—	0.2	—	7	3.5	0.6C
Nimonic 80A	bal	—	20	1	2.2	—	—	—	—
Nimonic 90	bal	18	20	1.4	2.4	—	—	—	—
Nimonic 100	bal	20	11	5	1.5	5	—	—	—
Nimonic 105	bal	20	15	4.5	1.2	5	—	—	—
Nimonic 115	bal	15	15	5	4	3.5	—	—	—
Udimet 500	bal	18	19	2.9	2.9	4	—	—	—
Udimet 700	bal	18.5	15	4.2	3.5	5.2	—	—	—
Udimet 710	bal	15	18	2.5	5	3	1.5	—	—
Waspaloy	bal	13.5	19.5	1.4	3	4.3	—	—	—
X-40	10	bal	25.5	—	—	—	7.5	—	0.5C

good hot corrosion resistance with high strength levels, examples being IN738, Mar-M 432 and Udimet 710. All of these contain 15.5% chromium or more.

There is a view that cobalt-base superalloys are superior to nickel-base, although they have lower strength, particularly at intermediate temperatures. When engines are converted from aircraft use to industrial or marine applications, it is common to replace the relatively less-stressed nozzle guide vanes with vanes of a cobalt-base alloy, such as X-40 or Mar-M 509. For the very severe conditions experienced by hovercraft engines, even the rotor blades have been made of X-40, despite the strength penalty. However, these alloys have significantly higher chromium contents, and it is not possible to conclude from in-service experience whether the cobalt matrix in itself confers any superior corrosion resistance.