

## 高溫腐蝕的瞭解和控制

魏豐義\*譯

### 摘要

在我們對高溫腐蝕過程之基本瞭解的發展上，可從最初僅能用於少數純金屬的理想模式，到目前用於設計合金的原理。這包括了基本的科學模式能成功的提供對抗氧化氣氛之合金的設計所需之技術基礎。此些原理可能也可使用於其它含單一氧化物之氣氛中，但尚未有完整的腐蝕生成物性質資料；因此理論上的考慮經常在含有一種以上氧化物之氣氛中，即無法適用。應用此些科學理論被用以研究一些材料技術的開發上。

### 一、簡介

高溫腐蝕問題有別於在其它低溫環境下之明顯地腐蝕。由於操作環境是氣體，因此陰極防蝕是不能被採用的，使用抑制劑也是非常的困難。反應生成物通常是固體，且它們沈積在材料的表面進而顯著的影響腐蝕的速率。此些因素顯示對任何發生問題之解決方法，將集中以選擇或發展一系列的材料來對抗此特殊環境的侵蝕，進而適用於其它環境。本文之目的即是敘述這種以選擇和開發材料解決問題的方法已發展到那一種地步，以及探查最初之這些基本材料和腐蝕控制之特殊技術間的關係。

經由科學和工程間的相互考慮，對兩者負責的範疇都是有利的。當在一個嶄新的環境下，我們基本的工程知識往往不足以預測將使用之材料的腐蝕行為。在這種情況下，我們基本的科學知識即被用來彌補經驗的不足，以重新解決問題和決定觀察探索的方式，使此方式更具成本效益。另一方面，面對技術的實用性，基礎科學經常顯示一般之理論敘述過於理想化而不能直接被使用，因此必須努力去逐漸改進理論模式成為實際可用之東西；而高溫腐蝕科學即包含提供技術性的解答，取代只有理論的敘述。

在進行本文之討論前，讓我們從基本的觀點

考慮金屬氧化反應的機構、添加合金以提高抗蝕性的原理和利用此原理去實際改進合金的設計和用以解決一些高溫腐蝕的問題均將被敘述；最後，有關一些目前存在的問題，包括新穎材料的開發，將亦被討論。

### 二、單一金屬的氧化機構

幾乎所有的金屬在寬廣的溫度範圍均能生成穩定的腐蝕生成物。對不同環境而言，實際上，有興趣的是這些重要的腐蝕產物，如：氧化物、碳化物和硫化物，以及混雜在一起的產物，如：硫酸鹽，經由熱力學來預測會生成何種產物是可能而簡單的。對純金屬而言，當環境僅含一種氧化因子，此種預測是可信的；對合金而言，也是一樣。然而，當環境中含有數種氧化因子時，即使為純金屬，亦無法從熱力學資料去預測會有那些腐蝕生成物產生。

純金屬在單一氧化因子之環境中，生成之腐蝕生成物可被預測，因而可避免一些明顯的陷阱。例如：鎳不能使用於硫化的環境中，否則在635°C以上會產生液狀硫化物；同樣的鉬在600°C以上的氧化環境中，會生成揮發性的MoO<sub>3</sub>。不過，大部份的金屬均能生成固體的氧化物，再成長為銹皮，此一銹皮即多少能夠阻止進一步侵蝕的發生。然而，由於金屬和氧離子經由此氧化層進行擴散，使得侵蝕反應繼續的發生，對此氧化

\* 中國鋼鐵股份有限公司鋼鐵研究發展處

過程，在1930's年代，其理論的描述即被以科學的方式進行了約30年。

純金屬氧化的理論被假設氧化銹皮是均勻，它的擴散性質是均質的，且金屬／銹皮和銹皮／氣體界面是達到化學平衡。在固定之溫度和壓力下，氧化銹皮的厚度（X）隨時間（t）的增加是正比於經由銹皮之物質擴散流通量（J），因此可以下式表之，

$$\frac{dx}{dt} = vJ = v \frac{K_p}{X} \dots\dots\dots(1)$$

v 為每一擴散粒子生成之氧化物體積。銹皮的成長動力學是拋物線性的，因此拋物線性速率常數（Kp）能以一個半導體氧化物是以正離子空孔為移動的物質（Species）來計算，

$$K_p = \frac{P'' O_2}{P' O_2} C_m D_m \frac{Z_m}{Z_o} d \ln P O_2 \dots\dots\dots(2)$$

Cm 和 Dm 分別是金屬離子在氧化物中的濃度和自行擴散係數（Self-diffusion coefficient）。Zm 和 Zo 則為金屬和氧的有效原子價數。P' O<sub>2</sub> 和 P'' O<sub>2</sub> 分別是在金屬／銹皮和銹皮／氣體界面的氧氣分壓。此一複雜方程式對一些系統已被定量的修正，如在鐵的氧化<sup>(3)</sup>和硫化<sup>(4,6)</sup>。

此一理論雖可用以預測 Kp 值，但其最大的缺點是假設銹皮是完全均質的；可是實際上，銹皮含有晶界和其它缺陷，為高擴散路徑，因此此理論所得結果不能取代真正之實驗量測者。不過，它在半定量上預測氧化速率常數隨溫度或氧氣分壓的效應可說是成功的；而且實際之金屬受到氧化也是利用氧化物之擴散性質來決定它的反應速率。此一觀念被用在許多合金的腐蝕案例上，並為設計抗蝕合金的考慮基礎。

### 三、添加合金之防蝕

基本金屬有其經濟上的價值，例如：鋼鐵，但其氧化物的擴散係數高，因此沒有抗高溫氧化的能力；其解決之道即添加合金以生成慢速成長的氧化物，而此種合金的選擇標準可分為兩方面，首先是它在使用環境下，會比底材金屬先產生反應，也就是此合金元素生成的腐蝕生成物，在熱力學上要比底材者穩定。其次是此一腐蝕生成

物的成長速率必須比底材者慢很多。我們評估何種金屬為可達此要求，一般均先採用純金屬腐蝕之結果來研判。

表 1 顯示在1000°C下，數種金屬氧化物之熱力學穩定性，以及此些金屬氧化時之拋物線常數。由此可知鉻、鋁和矽生成之氧化物較一般合金之基材金屬者穩定。鉻和矽氧化得很慢，但鋁於1000°C已是液態，不過 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有非常低的自行擴散係數（Self-diffusion coefficient），因此這三種元素被認為是適宜添加作抗氧化之合金，可是應添加多少量又成為必須考慮的問題。

表 1 純金屬於1000°C下之氧化性質

| Metal | ΔG <sub>f</sub> <sup>o</sup><br>( KJ/mol ) <sup>a</sup> | Kc<br>( cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup> |
|-------|---|--|
| Fe    | -360  | 2×10 <sup>-5</sup>                                     |
| Ni    | -250  | 2×10 <sup>-12</sup>                                    |
| Co    | -280  | 4×10 <sup>-6</sup>                                     |
| Mn    | -590  | 1×10 <sup>-6</sup>                                     |
| Cr    | -520  | 4×10 <sup>-15</sup>                                    |
| Si    | -660  | ~10 <sup>-11</sup>                                     |
| Al    | -845  | —  |

a Free energy of formation per mole of O<sub>2</sub>  
b Rate constant in Eq.(1), measured in 1 atm of O<sub>2</sub>

下面的例子，即以鉻添加於鐵生成抗氧化之不銹鋼來考慮，同時假設氧氣分壓高得足以氧化此兩種金屬。由標準熱力學資料能計算出在800°C要生成別於 FeO 和 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 之穩定的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，所需的 Cr 約0.001%，可是實際上要生成具保護性之 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層，卻需約10~12%。產生此一差異主要來自熱力學計算來考慮動力學上的效應。含 0.001%Cr 是足以生成穩定 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，不過它只存於合金表面之極小比例，而其它佔大部份之 Fe 也正在被氧化，使得此極少的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不足以保護底材。要計算鉻含量應為多少，才會生成保護性之 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層是一困難的工作，因必須考慮鉻在合金中的擴散，氧化物在合金表面的成核和生長。這些因素間的相互作用是目前研究的主題，但從實用的觀點來看，更重要的問題是當保護性銹皮被損壞時，情況將會變成如何。

當鉻被選擇性的氧化時，合金中的鉻含量即

會降低，而鉻在合金的擴散係數相當低，鉻在銹皮和底材界面下即會產生空乏，至很低的含量。當  $Cr_2O_3$  銹皮被破壞（如在冷熱循環時），銹皮下的底材即曝露在氣氛中，此時鉻含量可能低至無法再度生成新的  $Cr_2O_3$ ，要解決此問題即必須有足量的鉻於合金中，以彌補此鉻空乏效應，再度生成新的  $Cr_2O_3$ 。從擴散理論計算所需之鉻含量的方法已被建立<sup>(9)</sup>，在 Fe-Cr 合金中被預估約 20wt%，可說是一典型的沃斯田鐵不銹鋼。

當氧氣分壓低至不足以氧化較不活性的合金成份時，但卻仍足以氧化添加之合金元素，此時即可能產生內部氧化。假使在 Fe-Cr 合金中，鉻含量低至不足以生成連續之氧化層，溶解在合金中的氧和向內擴散的氧會使  $Cr_2O_3$  的溶解度積被超過，而產生  $Cr_2O_3$  的析出。內部氧化層的深度 ( $X_i$ ) 會隨時間呈拋物線性的增加<sup>(10,11)</sup>，

$$X_i^2 = 2Kp^{(i)}t \dots\dots\dots(3)$$

$$Kp^{(i)} = DK_oNo / \nu Nm \dots\dots\dots(4)$$

或

$$Kp^{(i)} = \frac{T_i}{D_m} \frac{DoNo}{\nu Nm} \dots\dots\dots(5)$$

$Do$  為氧的擴散係數， $No$  為氧在合金表面的濃度， $\nu$  為析出之氧化物  $MO_x$  之氧和金屬的比值， $Nm$  為添加之合金元素  $M$  在合金中之濃度， $Dm$  為  $M$  之擴散係數。經由氧向內擴散控制 (4式) 和氧與反應金屬向著析出物前擴散的混合控制 (5式) 為兩種氧化速率控制的例子。

內部氧化對底材是具破壞性的，必須被阻止或減緩。通常可能阻止的簡單方法是增加  $Nm$  值，直到能生成連續保護性銹皮為止，此一氧化物之臨界體積率約為 0.3<sup>(11,12)</sup>，利用此值可計算出添加合金元素之所需的最低值<sup>(11,13)</sup>，對 Fe-Cr 合金，在 1000°C 時，此值為 5wt%，遠低於實際所需的含量。

#### 四、實際上的限制

如上所述，我們瞭解高溫腐蝕的基本原理，可用以設計抗高溫氧化用合金。然而解決氧化的問題經常牽涉到合金含量是否不利於材料的機械性質，因此採用增進銹皮和底材的黏附，以避免要添加太多的合金。目前使用之方式，即添加活

性元素，如：Th, Y, La, Zr 或 Hf，或其氧化物。其增進氧化層（銹皮）和底材黏附之機構正為人熱烈的討論，亦為熱門之研究主題。可能之機構為補捉合金中之不純物（硫），以致有一清淨的銹皮/底材界面；細化氧化物晶粒；氧化物晶界之偏析，降低了擴散；銹皮釘入合金底材。

這些機構並未被科學化地決定，但在技術上已廣為人所採用，特別是在引擎渦輪上。

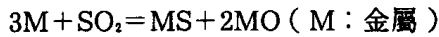
在溫度超過 1000°C，即會有汽化之  $CrO_3$  生成，此時合金若仰賴生成  $Cr_2O_3$  來保護即有問題；而添加 Al, Si 之合金，則無此問題，但卻需添加相當的量於鋼中，即使超合金也不例外。解決此一問題的方法為：尋找幾種合金元素一起添加，以提供適當之保護性，或專注於將具保護性合金元素集中於鍍面層，此層只抗腐蝕而不影響底材機械性質。更進一步的方法為尋求避免銹皮剝落，因而可免彌補銹皮之能力。

鋁和矽經常被用於鍍層上，主要經由氮化鋁擴散至合金中或  $SiO_2$  先於底材上生長成一薄的銹皮。這些鍍層設計即為基礎科學研究之直接結果。

我們擁有之氧化基本知識已接近能以基本的原理來設計合金來抗高氧化。這主要來自近 50 年來的實驗和理論的研究。可惜的是，它被限制用在反應氣體為氧的情況下。在其它的單一反應氣體下，基礎理論的定量研究工作亦進行得相當有結果，但對反應生成物之性質尚缺乏完整資料。就以在石油精煉工業常碰到硫腐蝕為例，傳統上合金的添加常變為限制添加，因矽在高溫會生成不穩定之硫化物；鋁在溫度高至 1000°C 會生成穩定之硫化物，但在大氣中卻很容易水解；硫化鉻在大部份之溫度下，只有很差的保護性。只有最近幾年才開始有抗硫化合金元素添加之研究報告問世<sup>(14~16)</sup>。

在氣氛中含有一個以上之氧化氣體時，傳統的氧化理論可說很難適用，不僅反應的動力學無法被預測，同時反應生成物的相也難以確定。就以在古老燃料系統中 (Fossil-fuel process) 存在之氧化-硫化環境為例，在一般的操作條件下，對一般的合金，生成氧化物於熱力學上要比生成硫化物穩定，但實際上，兩者在反應上會同時

生成。反應速率即因存有高擴散速率之硫化物而加速，降低了設備之使用壽命。這原因發生於在氣氛中存有大量 SO<sub>2</sub> 或 SO<sub>3</sub>，而沒有生成固定之平衡反應生成物。熱力學上有利之反應通常是



因為 O<sub>2</sub> 和 S<sub>2</sub> 的濃度均很低，無法與金屬產生反應，因此對銹皮和氣體間的平衡假設即不適用，因此(1)和(2)式對反應速率的理論敘述即不能被使用。

針對此一問題，早期研究偏重於找尋合金能生成熱力學上更穩定之氧化物，因而開發出一些較貴的合金，如：IN671 (50Cr/50Ni)，如表 2 所示。目前努力的方向則是改進不期望出現之

硫化物相之生成和成長速率<sup>(17,18)</sup>，但尚未有滿意的研究結果。底下兩個例子即敘述針對高溫腐蝕，人們如何使用經改進之材料。

## 五、化學工業製程上使用之鋼材

抗熱材料又能忍受惡烈環境的侵蝕是化學工業製程上一直存在的需求，而由於所需的量很大，因此具經濟效益之鋼材即為被選用之對象；但因需要具可焊性和高溫強度，所以沃斯田不銹鋼和耐熱鋼幾乎均被使用。在過去的幾年中，一個非常特殊的用途，即開發出合金規格用在蒸汽龜裂製程 (Steam-cracking process) 上。

表 2 典型合金成份 (wt%)

| Alloy                    | Fe   | Ni   | Cr   | C    | Si  | Mn  | Nb  | Other  |
|--------------------------|------|------|------|------|-----|-----|-----|--|
| HK40                     | bal. | 21.6 | 24.5 | 0.4  | 1.3 | 0.6 |     | 0.7Mo  |
| 25/35 Cast Grades        |      |      |      |      |     |     |     |  |
| 36XS                     | bal. | 34.1 | 26.0 | 0.4  | 1.6 | 1.2 | 1.1 | 1.5W   |
| PG2535Nb                 | bal. | 35.2 | 25.0 | 0.4  | 2.2 | 1.0 | 1.6 |  |
| KHR 35CW                 | bal. | 35.4 | 25.0 | 0.4  | 1.6 | 0.9 | 1.4 | 0.4Mo  |
| G4857                    | bal. | 35.2 | 27.2 | 0.47 | 1.6 | 0.7 |     |  |
| XA                       | bal. | 34.2 | 25.1 | 0.43 | 1.5 | 1.4 | 0.8 | 3.3Al  |
| Wrought Stainless Steels |      |      |      |      |     |     |     |  |
| Esshete 1250             | bal. | 10   | 14   |      | 0.7 | 6.0 | 0.9 | 1.2Mo, 0.2V  |
| Sandvik 1272             | bal. | 24.7 | 18.8 |      |     | 1.8 |     | 1.4Mo, 0.5Ti   |
| 310                      | bal. | 22   | 26   | 0.25 | 1.5 |     |     |  |
| High Nickel Alloys       |      |      |      |      |     |     |     |  |
| 800H                     | bal. | 32   | 21   |      | 1   | 1.5 |     | 0.4Ti  |
| 800H+Mn                  | bal. | 31   | 21   | 0.05 | 0.3 | 5   |     | 0.05Ce   |
| IN 67                    |      | bal. | 48   | 0.05 | 0.3 | 5   |     | 0.35Ti   |
| MA 754                   |      | bal. | 20   |      |     |     |     | 0.3Al, 0.5Ti   |
| TD Ni                    | bal. |      |      |      |     |     |     | 1.1Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>2 vol % ThO <sub>2</sub> |
| Superalloys              |      |      |      |      |     |     |     |  |
| IN 100                   |      | 60   | 10   | 0.18 |     |     |     | 15Co, 3Mo<br>5.5 Al, 7Ti                                     |
| MAR-M 200                |      | 60   | 9    |      |     |     |     | 10Co, 12W,<br>5Al, 2Ti                                       |
| Nicrofer 5120            | 1    | 49   | 20   | 0.06 |     |     |     | 20Co, 6Mo, 2Ti   |

在蒸汽龜裂爐中，蒸汽和碳氫化合物混合通過相當長的管子，而管外表面將被加熱至1050°C，且局部地區可能更高。

這些材料必須擁有適當的抗氧化性和優異的抗碳化性。管子之典型外徑為100mm，壁厚達12mm，10m長的管子從爐頂垂直的懸掛著，因此抗高溫潛變的需求可說是很明顯的。大約10年前，標準之材料為離心鑄件的HK40：25%Cr，20%Ni和Si平均值為1%，而最大值為2%。在某些場合，澆鑄成可加工之合金，如：Incoloy 800，Sanicro 31H和甚至於是316不銹鋼亦被採用。兩個因素會影響改變材料之選用，操作溫度提高以求較高之效率，和厚度減少以增進熱傳。在此情況下，唯有不斷改進材料的品質，以維持管子之使用壽命。在那時，管子之壽命大約是2年。

HK40雖然有良好的抗高溫氧化性，但卻會在操作氣氛接觸之那邊產生內部碳化之現象。這內部析出物為富含鉻之 $M_7C_3$ 和 $M_{23}C_6$ ，此在碳化層往底材內析出的速率可以(3)和(4)式表之。這可能之解決方式為降低碳在底材之溶解和擴散係數，增加鉻的含量，或施以鍍面處理來防止碳的侵入；但鍍面尚未實用化，雖然以“Alonised”表面來防止的試驗仍在繼續的進行。有些防止成功的案例是以添加少量的硫於氣氛中，這是硫會優先吸附在鋼材上，排斥了含碳分子之吸附；但此技術在高溫下則無法使用，因氣相中熱分解的產物主要含有碳。至於合金設計的改變，則如下所述：

1. 鎳含量增加，範圍從25至45%，這使得碳在合金中的擴散速率降低，也改進了承受潛變的強度。
2. 矽的含量增加至2%，這會使 $SiO_2$ 於鋼材表面生成，防止碳的侵入，同時也大幅的降低碳在鋼材內之溶解度，但這卻造成焊接上的困難。
3. 添加1至1.75%的鈮，此不僅可穩定沃斯田鐵相，且有提高抗碳化的能力。

因此以往的水準是用HK40，現在則用鈮穩定化的25Cr-35Ni鑄鋼，此也在品質和成本有了很大的變化。自從碳化物在鑄造材料中被發現是強度的主要主宰者，可加工之澆鑄材料(Wrought

materials)即完全被摒棄。要求較佳之強度者，以Mo或V的固溶強化沃斯田鐵系不銹鋼和耐熱鋼即成為主要之使用材料，一些較新進之典型鋼材成份如表2所示。

另外有兩個發展方向，首先是添加少量的鋁(約3.5%)產製出之XA合金，可惜的是它無法生成外部 $Al_2O_3$ 銹皮，轉而生成內部條狀 $Al_2O_3$ ，在 $Al_2O_3$ 和底材界面反成擴散的捷徑，使碳容易侵入，但在碳化環境下，由於碳-鋁在底材中的相互作用，卻使得它有很好的使用狀況。另外一個發展是在日本由Toyo和Kubota發展出來的，即以離心雙澆鑄(Centrifugal double casting)使薄的25Cr-9Mn-3Ni覆蓋於25Cr-35Ni合金上。內層材料含較低的鎳，故對碳的生成是一不良的催化劑，所以在其表面，碳的活性度低於平衡值，碳化的速率也就較低。此一集層管即為熟知的CORET(Coke Retarding)，自1984即開始被使用，迄今雖尚未完全證實它的使用性，但也未有碳化問題發生。

## 六、燃燒設備用鋼材

最大的燃燒設備應屬於巨大的燃煤火力發電廠。在鍋爐部份，鋼管被用作熱交換器扮演著兩個角色，在水壁這邊，鋼管從燃燒氣體傳熱至水中；而在過熱器和再熱器中，鋼管則承載著加壓的水蒸氣。這些鋼管易被腐蝕和磨蝕。依據使用燃煤的品質，腐蝕將包括不同程度的氧化、硫化和灰的侵蝕。部份的煤甚至含有高濃度的鹽，而生成HCl蒸氣。在局部區域還會有還原性氣氛產生，此時在鋼管表面之氧化膜即不穩定，而易為如：硫的侵蝕。

對水壁而言，標準的材料是一般碳鋼管子，在固定的翻修時，以NDT檢驗即可使其壽命增加好幾倍，於局部腐蝕較快的區域，即可用較厚的管子。在腐蝕特別嚴重的地方，則可能需使用雙層管，此種內層為碳鋼，外層為316不銹鋼的管子已被使用了約10年。鈮穩定化316不銹鋼被英國中央電力公司發現具有優良抗蝕性，而正被考慮使用。

在過熱器和再熱器的管子，依據曝露的狀況，有使用鉻鉬鋼和各式沃斯田鐵不銹鋼，表面溫

度可達600°C以上。管子之系統是從爐頂懸吊的，因此潛變阻抗也是必須考慮的。BSX's Esshete 1250和 Sandvik's 12R72均具優良的機械強度。在嚴重的腐蝕區域，要能同時兼顧腐蝕阻抗和潛變強度是困難的。兩種處理方式則被採用以克服此問題，即使用外層包一層具強度又有抗蝕能力的合金或雙層鋼管 (Co-extruded tubes)。在抗蝕材料上，以添加 Al 和 Si 之高鉻肥粒鐵系不銹鋼，高鉻之鎳基合金(如：IN671(50Cr-50Ni))，還有310不銹鋼為主。

在焚化爐方面，常存有大量含氯的物質，迄今尚無完全合適的合金能被使用，僅有以耐火材料(如：SiC)敷在過熱器之管子上。由於含高硫和高氯的煤之使用量正在增加，因此必須尋求耐此種腐蝕的材料。相類似的問題亦存於流體化床的燃燒系統中，主要是氧分壓較低，又含有相當量的硫和氯，此時合金若靠生成  $Cr_2O_3$  來保護常會失敗；而以生成  $Al_2O_3$  之合金反而較易抗此種硫化和熱腐蝕，主要是  $Al_2O_3$  較穩定且於硫酸鹽中的溶解度較低。

生成  $Al_2O_3$  的合金，一般含有 5%Al 和 12~20%Cr，是為肥粒鐵系，且常含有小於0.5%Y。另外一種被考慮選用的材料，則為50Ni-50Cr合金 (IN671)。

## 七、對未來尚存有之問題

針對未來太空梭的使用，美國太空總署 (NASA) 已鑑定出鈮可選作太空梭表面之材料。經由幾百次的往返，表面溫度將高至1750°C，不幸的是，在純鈮上生成的氧化產物  $Nb_2O_5$  將近乎無法提供保護的作用，底材將溶入大量的氧。在美國，正在發展能生成  $Al_2O_3$  保護層，又可於此操作溫度下使用的合金。可是問題是在高溫下，氧可溶於鈮中達幾%，鈮會生成內部氧化物。在此系統中，可以(3)和(5)式來敘述，添加合金將朝向降低  $D_o$  和  $N_o$  和經由合金間的作用提高  $D_A$ ，因而發展出 Nb-25wt% Ti-4.4wt% Al-3wt% Cr-3wt%V 合金以在高溫下生成保護性的  $Al_2O_3$ ，但在1100°C下，仍有內部氧化產生。

另外一種相當有吸引力的就是矽基的陶瓷材料，其被考慮用於高溫的渦輪引擎組件中，此材

料含有  $Si_3N_4$  或 Sialon (此為  $Al_2O_3$  溶在  $Si_3N_4$  之固溶體)。基材對高溫氧化有良好的抵抗性，但實際上的陶瓷材料純度不是很高，一般含有晶粒間的相 (Intergranular phases)，如：氧氮化合物之玻璃質含有 Mg, Ce, Y 等的陽雜子。此些不純物的存在有助於燒結。高溫腐蝕即易發生於此些晶界相，而若做進一步分析也很困難，主要是其非常細小 ( $<0.5 \mu m$ )，不易用傳統顯微方法分析。為了去鑑定此些相的腐蝕性質，設法去取得此相之大試片，以研究受環境劣化之機構是必須進行的。依據目前對氧氮化合物之玻璃質的瞭解，相信在最近的未來，此方面的研究成果就會被發表。

## 八、結 論

目前我們對高溫腐蝕機構已有很好的基本知識，在以往的材料均以經驗方式來發展，未來之新材料似乎應以設計為發展的手段。然而對非氧化物之腐蝕產物的性質有需作更進一步的瞭解；同時對混合氣造成的腐蝕，我們的瞭解還是不夠的。

參考資料：

- (1)Wagner, C. (1933). Z. phys. Chem., 21, 25.
- (2)Wagner, C. (1936). Z. phys. Chem., 32,447.
- (3)Himmel, R.F. (1983). Mehl and C.E. Birchenall, Trans. AIME, 197,822.
- (4)Young, D.J. and Smeltzer, W.W. (1976). J. Electrochem. Soc., 123,229
- (5)Fryt, E.M., Bhide, V.S., Smeltzer, W.W. and Kirkaldy, J.S. (1979). J. Electrochem. Soc. 126, 683.
- (6)Orchard, J.P. and Young, D.J. (1986). J. Electrochem. Soc., 133,1734.
- (7)Wagner, C. (1968). Corros. Sci., 8,889.
- (8)Young, D.J. and Mitchell, D.F. (1979). Oxidat. Met., 13,437.
- (9)Whittle, D.P. (1972). Oxidat. Met., 4,171.
- (10)Wagner, C. (1959). Z. Elektrochem., 63, 772.
- (11)Rapp, R.A. (1965). Corrosion, 21,382.
- (12)Atkinson. A. (1982). Corros. Sci., 22,87.

- (13) Hughes, A.E. (1982) .Corros. Sci., 22,103.
- (14) Smeltzer, W.W., Young, D.J., Walec, T. and Ebrefaie, F.A. (1984) .Proc. 9th Int. Congress Metallic Corr., 2,24.
- (15) Douglass, D.L. and Wu, M.Z. (1984) .Proc. 9th Int. Congress Metallic Corr., 2,31.
- (16) Colson, J.C. and Larpin, J.R. (1987) .J. Mater. Sci. Eng., 87,11.
- (17) McAdam, G. and Young, D.J. (1987) .Oxidat. Met., 28,165.
- (18) Yurek, G.J. and Prgyblski, K. (1987) .J. Mater. Sci. Eng., 87, 125.
- (19) Smith, G.M., Young, D.J. and Trimm, D.L.. (1982) .Oxidat. Met., 18,229.
- (20) Tomas, P., Young, D.J. and Trimm, D.L.. (1984) Proc. 9th Int. Congress Met. Cprros., 1,58.
- [ 本文譯自 : D.J. Young : "Understanding and Controlling High Temperature Corrosion : From Science to Technology" , Corrosion Australasia , Vol.13, No.4., (1988) 6-9. ]