

鋯基非晶質合金在 300-500°C 空氣下之氧化行為研究

謝心心¹、張瑋倫¹、開物^{1,*}、聶台剛²、河村能人³

Oxidation Behavior of a Zr-Cu-Al-Ni Amorphous Alloys in Air at 300-500°C

H. H. Hsieh¹, W. L. Jang¹, W. Kai^{1,*}, T. G. Neih², and Y. Kawamura³

摘要

本研究探討鋯基塊狀非晶質材料 (Zr-30Cu-10Al-5Ni) 在空氣環境中 300-500°C 之氧化行為。研究結果顯示非晶質合金之腐蝕動力學在 300°C 為直線型定律，350-425°C 為遵守拋物線型定律且氧化速率隨溫度上升呈現相對下降的趨勢，但 500°C 呈現複雜而不規則氧化行為，此外，非晶質合金氧化後生成的氧化物在 300°C 皆為正方晶之 ZrO₂，當溫度 T ≥ 350°C 時，以正方晶結構之 ZrO₂ 為主，單斜晶之 ZrO₂ 和 CuO 次之。

關鍵詞：鋯基非晶質材料；氧化行為；腐蝕動力學；ZrO₂；CuO。

ABSTRACT

The oxidation behavior of the Zr-based bulk amorphous alloy (BMG; Zr-30Cu-10Al-5Ni in at.%) was studied in dry air over the temperature range 300-500°C. The kinetics results indicated that the amorphous alloy oxidized linearly at 300°C, while the parabolic oxidation was observed at 350~425°C, and the oxidation behavior at 500°C was irregular and complicated. In general, the scales formed on the surface of the amorphous alloy were temperature-dependent, consisting of tetragonal-ZrO₂ at 300°C, and of mostly tetragonal-ZrO₂ as well as minor amounts of monoclinic-ZrO₂ and CuO at T ≥ 350°C.

Keywords : Zr-based amorphous alloy; oxidation behavior; oxidation kinetics; ZrO₂; CuO.

1 國立台灣海洋大學材料工程研究所

Institute of Materials Engineering, National Taiwan Ocean University, Keelung, 20224, Taiwan, Republic of China.

2 勞倫斯利物浦國家實驗室

Lawrence Livermore National Laboratory, L-350, P. O. Box, Livermore, CA 94551, USA

3 熊本大學工學部

Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555, Japan

* 連絡作者 (TEL:02-2462-2192 Ext. 6403)

一、前言

一般而言，塊狀非晶質合金（或稱為金屬玻璃）較晶質化材料擁有較佳的物理、機械和化學特性。近年來，有更多的塊狀非晶質材料被發展出來，其中以鈳基和鐵基非晶質合金為主^[1-2]，但它們的製程上都必須以相當快速的冷卻速率才可獲得。根據文獻^[3]指出一般鈳基非晶質合金須在 $10^3\sim 10^4$ K/s 之快速冷卻下才可製成（視試片尺寸及合金成分而異）。而添加多種合金元素的鈳基非晶質合金具有大範圍的過冷區及很高的熱穩定性^[4]。此外，純鈳本身的活性很高極易與氧發生反應^[5-7]，生成 ZrO_2 結晶，而在鈳基非晶質合金中， ZrO_2 的生成特性常因不同元素的添加而有差異，它的氧化特性也因而複雜，具有研究的必要性。

根據過去的研究中發現，以鈳元素為基材的塊狀非晶質材料經氧化後會生成正方晶結構與單斜晶結構的氧化鈳^[6]，但卻無詳細說明那一種結構會優先生成；此外 Asami^[7] 等人曾以 Zr-Ni 塊狀非晶質合金 ($Zr_{65}Ni_{35}$) 在 527°C 下進行氧化測試，發現該合金生成的氧化層為正方晶與單斜晶的氧化鈳及氧化鎳，而基材則因高溫氧化後產生晶質化的 Zr_2Ni 和 $ZrNi$ 兩相。另一方面，Sun^[6] 等人曾以非晶質 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 塊狀合金在 $310\text{-}410^\circ\text{C}$ 之乾氧氣中進行氧化試驗，其結果發現生成微細立方晶之 ZrO_2 ，且鎳亦在氧化層中析出，同時，該合金的氧化層厚度會隨著氧化溫度的升高而增加，且在基材中有 $Zr_{66}Ni_{12}Al_{22}$ 晶質相之生成。

鑑於文獻上有關鈳基非晶質合金高溫氧化行為之研究並不完整，各元素參與氧化的情形亦不相同，故本研究選用一種鈳基非晶質材料 ($Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$)，在 $300\text{-}500^\circ\text{C}$ 的空氣環境下進行高溫氧化測試，以了解鈳基非晶質合金的氧化機制及各元素參與氧化反應的可能性。

二、實驗步驟

實驗用的鈳基非晶質塊材係由美國 Lawrence Livermore 國家實驗室提供之板狀材料 ($50\times 50\times 3$ mm)。首先，將塊狀非晶質材料裁切成 $2\times 2\times 1.5$ mm (重約 50 mg) 大小的長條狀試片，每一塊試片先用 SiC 砂紙研磨到 1200 號，再用 Al_2O_3 粉拋光到 $0.05\ \mu\text{m}$ 。高溫氧化測試是在通空氣之熱重分析儀 (TGA, SETARAM TG92) 中進行，TGA 之升溫速率是 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，而溫度測試範圍是 $300\text{-}500^\circ\text{C}$ 。此外，為求實驗準確，每次氧化測試之氧氣速率皆固定在 $40\ \text{cm}^3/\text{min}$ ，而氧化時間視溫度之高低而異；測試後 TGA 分析儀再以每分鐘 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降溫速率降至室溫，待分析儀冷卻後，試片再由 TGA 中取出進行微結構分析。

氧化後試片先以 X-ray 繞射分析儀並配合逐層研磨法分析表面及內部氧化物之組成，再以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 及電子微探儀 (EPMA) 分析氧化物表面形貌及橫截面的元素分佈和定點成份分析。

白金指標實驗是利用足踏式點焊機將直徑 $30\ \mu\text{m}$ 的白金線焊在試片的表面，再經由上述之 TGA 進行氧化試驗，藉由觀察白金在氧化層的分佈位置來判定非晶質合金之氧化反應機制。

三、實驗結果

1. TGA 之動力學

鈳基非晶質合金在空氣中 $300\text{-}500^\circ\text{C}$ 之重量變化量與時間之關係，如圖 1 所示 (圖 (a) 為增重 vs. 時間；圖 (b) 為增重 vs. (時間)^{1/2})，除 300°C 之動力學趨於直線型定律外， 350°C 遵守單一式拋物線型定律，而 400°C 及 425°C 呈現兩段式的拋物線型定律，包括前一段的潛伏期及後一段的穩定期，其中潛伏期的重量變化量非常特殊，先是不明顯的增重，後又加速增重到某一時間(因溫度高低而

易), 再緩慢下來而進入穩定期。但在 500°C 則呈現不規則的動力學行為, 顯示 500°C 的非晶質氧化行為與其他各溫度不同。而各溫度的腐蝕速率值, 彙整如表 1 所示。由表 1 得知, 鉛基非晶質合金在 350-425°C 範圍內的氧化速率呈現不規則之增減趨勢, 其結果與文獻所載不同(3), 可能的原因將在討論中說明。

2. 顯微組織分析

鉛基非晶質合金氧化後的 X-光繞射分析結果如圖 2 所示, 由圖中可知, 鉛基非晶質合金在 300°C 時只有正方晶之 ZrO_2 生成, 如圖 2(a); 但在 400°C 氧化後的氧化物以正方晶 ZrO_2 為主, 而單斜晶之 ZrO_2 及 CuO 次之, 且單斜晶之 ZrO_2 及 CuO 由氧化物表面往內增加的趨勢; 此外, 且當研磨至氧化層最內部與基材交接處時, 發現基材仍保有非晶質之特性, 如圖 2(b), 但在 425°C 時, 則有結晶化的相變態發生, 並生成 Zr_2Cu 相, 如圖 2(c) 所示。

鉛基非晶質合金在空氣中氧化之 SEM 觀察表面型態如圖 3 所示, 由圖上可知非晶質合金氧化後的表面生成許多團狀的氧化物, EDX 分析表面氧化物以 ZrO_2 為主, 與 XRD 分析相似。而 500°C 的試片表面也有相似的情形發生, 但其氧化物之顆粒尺寸大小有逐漸增大的趨勢。

圖 4 為鉛基非晶質合金在不同溫度下氧化的橫截面背向散射電子影像 (BEI), 由圖可知, 非晶質合金的氧化表層極為平整, 且為均一的氧化層組織, 但在合金/氧化層界面交界處, 氧化層多呈現非平面 (nonplanar) 之分佈; 而圖 5 是非晶質合金在 400°C 氧化 120 小時的各元素分佈情形, 其中鉛、銅與鎳是均勻分佈在基材中, 而銅和氧有明顯聚集在氧化層的現象, 足證氧化層中含有銅的氧化物。

為了解非晶質合金初始反應的行為, 鉛基非晶質試片在 400°C, 4 小時短時間測試的 XRD 分析結果如圖 6 所示, 由圖可知, 非晶質合金氧化初期僅

生成 ZrO_2 , 且以正方晶之 ZrO_2 為主, 並含極少量的單斜晶之 ZrO_2 , 且當氧化層因逐層研磨漸減少時, 基材仍保有非晶質之特性, 由此可知非晶質在 400°C, 4 小時之氧化基材仍無結晶化之情形發生。

圖 7 是以鉛基非晶質材料在 400°C 之溫度下進行 120 小時的腐蝕試驗的白金指標橫截面圖。由圖可知, 白金位置是位於氧化層的表面, 顯示鉛基非晶質合金的氧化機制係由氧離子內擴散來主導。

四、討論

由上述的結果得之, 鉛基非晶質合金在空氣中 300-500°C 氧化後的特徵可歸納如下: (1) 300°C 遵守直線型定律; (2) 350°C 呈現一段式拋物線型定律, 而 400-425°C 則為兩段式拋物線定律, 但 500°C 則無規律性可言; (3) 非晶質氧化後生成正方晶之 ZrO_2 為主, 當 $T \geq 350^\circ C$ 時則有單斜晶之 ZrO_2 及 CuO 生成, 且氧化物與基材界面呈現非平面 (nonplanar) 之界面; (4) 425°C 以上的非晶質氧化後, 基材有結晶 Zr_2Cu 相生成, 足證非晶質合金因氧化而有結晶化的相變態趨勢; (5) 400°C 短時間氧化發現非晶質合金氧化後以正方晶之 ZrO_2 為主要生成物, 另有微量單斜晶之 ZrO_2 生成; (6) 白金指標發現皆位於非晶質合金之表面, 說明氧化機制係由氧離子往內擴散來主導。

本研究主要探討鉛基塊狀非晶質合金 (Zr-30Cu-10Al-5Ni) 在空氣中 300-500°C 之氧化特性, 由結果得知, 此合金在 300°C 呈現直線性的氧化動力學, 說明了氧離子與非晶質合金元素的氧化行為係由氣氛/基材界面反應來主導, 此種界面反應控制之機制係因整個氧化反應的速率決定步驟並非陰、陽離子擴散所致, 反而是在氧氣/基材界面上的反應來控制; 由文獻^[9]得知, 當溫度較低或氧化膜很薄時, 氧化動力學易呈現界面反應控制之氧化行為, 是以 300°C 在本研究中即屬此種情形。另一方面, 當溫

度達 350°C 以上時，此時界面反應速率增快，可能較陰、陽離子之擴散機制為快，因此，使得非晶質合金在 350°C 形成固態擴散控制的氧化反應，而呈現單一式拋物線型定律。

當氧化溫度上升到 400°C 時，呈現兩段式氧化動力學行為，包括初始的一段潛伏期及後來一段穩定的動力學現象，而在潛伏期時，氧化增重先不明顯，又加速增重到一段時間（因溫度不同而異）再減緩下來，而進入緩慢增重的穩定期，因此，由表 1 得知 400°C 及 425°C 的氧化速率（以穩定期來計算）反較 350°C 為慢。此種高溫卻呈現較慢的氧化速率行為，並不能視為一般動力學逆轉現象，因由表 2 得知 350°C-500°C 的氧化生成物均相同，但其氧化動力學卻呈現一段式（350°C）、兩段式（400-425°C）及不規則（500°C）之結果，因此，當生成物相同卻呈現不同動力學行為時是無法說明動力學逆轉的現象。另一方面，事實上由前面 XRD 分析結果得知，非晶質合金在 400°C，4 小時氧化後，並無結晶相 (Zr_2Cu) 的生成，但在高溫時則有利於非晶質合金的晶質化現象，此時相變化亦有可能造成合金氧化動力學的改變，雖然文獻上並無任何結果可以佐證，但由實驗結果相信，425°C 之動力學在氧化初期可能由晶質化的結果而有一段潛伏期，即重量變化量突然增大，且此時僅有正方晶及單斜晶相之 ZrO_2 生成，俟長時間氧化後才生成 CuO ，此時早已進入穩定狀態的氧化階段，而呈拋物線型定律，即此時氧化之機制實由氧離子內擴散（配合白金指標之結果，如圖 7 所示）到基材來主導整個反應。

事實上，根據文獻^[8]指出，純 Zr 及部分 Zr 基晶質合金的高溫氧化，多生成 ZrO_2 氧化層，而文獻^[9]亦報導 ZrO_2 為 N-type 半導體，其主要缺陷為氧離子空孔（ $[V_{\text{O}}]$ ）來主導，是以鉛基合金之氧化行為係由氧離子的內擴散為主，因此可之，鉛基非晶質合金在氧化機構上與純鉛晶質合金相同。

鉛基非晶質合金氧化後的氧化物因溫度高低而異，由表 2 得知，在 300°C 時，僅有正方晶生成，

而 350°C 以上時，則有正方晶及單斜晶之 ZrO_2 和 CuO 生成，其中正方晶之 ZrO_2 含量在氧化層表面最多，愈往氧化層內部而漸減，但單斜晶之 ZrO_2 有漸增之趨勢，此外， CuO 在氧化層中分佈較為均勻，特別在合金基材與氧化層最內部之界面上最為明顯（如圖 2 所示）；另外，由短時間實驗得知，合金氧化初期僅生成 ZrO_2 （正方晶為主，及少量單斜晶），但長時間氧化後，則有 CuO 之生成，且單斜晶之 ZrO_2 含量也漸增，此時對照動力學行為可知， CuO 及單斜晶之 ZrO_2 應於穩定期生成，且 CuO 之生成顯然有助於減緩合金之氧化速度。

文獻上，Asami^[7]報導過 $Zr_{65}Ni_{35}$ 非晶質合金在 527K 空氣氧化行為，其結果亦發現氧化層中有正方晶和單斜晶結構的 ZrO_2 及部分 NiO ，同時，氧化後之基材也形成 Zr_2Ni 與 $ZrNi$ 的晶質相，此說明非晶質 Zr-Ni 二元合金氧化後亦有晶質化的相變態情形發生，與本研究相似；惟本研究中的鎳含量不高（5 at.%），它的相對活性較低，故合金氧化時並未發現任何氧化鎳生成，而基材中也無含鎳之晶質相產生，反而是含量較高的銅生成 CuO 及 Zr_2Cu 結晶相。

依據文獻研究得知^[10]， ZrO_2 共有立方、正方及單斜三種可能的同質異構相，其中，1000-1200°C 以下為單斜晶穩定，1300°C 左右則為正方晶，而立方晶需在高溫 1500°C 以上才穩定，然而由 XRD 逐層研磨發現，氧化溫度 300°C 僅有正方晶生成，350°C 以上時正方晶與單斜晶都生成，且單斜晶之含量逐漸由氧化層表面往內部增加，因此推測非晶質合金氧化時，其氧化物的結晶相結構並不完全依照文獻所載之方式生成，反而是在表面以正方晶為主要生成相，其真正的原因並無文獻說明可知，亦將是未來值得深入研究的課題。

此外，由銅氧化的文獻研究得知，銅在 $T > 200$ °C 氧化時，可依序生成 $Cu/Cu_2O/CuO$ 之界面層，且以 Cu_2O 為主要生成相，同時 Cu_2O 是位在 Cu 與 CuO 之界面中生成，然而對鉛基非晶質合金之氧化結果，僅偵測到 CuO 並無 Cu_2O 之生成，推測可能

由於 Cu_2O 之生成速率太慢，且 CuO 之生成速率較快，以致在多相生成效應下，僅有 CuO 之生成^[11]。同時，本研究之鋅基合金亦含有 10 at.% Al，而 XRD 分析亦無 Al_2O_3 之生成，由此可知，合金中鋁的含量亦低，以致其相對活性較低，不足以生成氧化物。

五、結論

1. 鋅基非晶質合金在空氣中氧化動力學行為因溫度不同而有差異，在 300°C 遵守直線性定律，350°C 為單一拋物線定律，400-425°C 為兩階段式拋物線定律；而在 500°C 時呈現不規則的趨勢。
2. 鋅基非晶質合金在空氣中氧化的生成物亦因溫度高低而異，在 300°C 僅有正方晶之 ZrO_2 生成，350°C 以上有正方晶及單斜晶之 ZrO_2 和少量 CuO 生成，且單斜晶之含量由氧化層表面往內漸增。
3. 鋅基非晶質合金在初始氧化反應生成的氧化物以正方晶之 ZrO_2 為主，但當時間增長時，單斜晶之 ZrO_2 和 CuO 亦伴隨生成。
4. 鋅基非晶質合金在 $T > 425^\circ\text{C}$ 氧化後，基材產生晶質化現象，並生成 Zr_2Cu 。
5. 白金指標實驗的白金位置是在氧化層表面，顯示鋅基非晶質合金的氧化機制係由氧離子內擴散來主導。

六、致謝

本研究承國家科學委員會經費的補助 (NSC 90-2216-E-019-066)，特此致謝。

七、參考文獻

1. A. Inoue and T. Zhang, *Mater. Trans., JIM* 37 (1996) 185.
2. A. Inoue, N. Nishiyama, and H. M. Kimura, *Mater.*

- Trans., JIM* 38 (1997) 189.
3. T. Zhang, A. Inoue, and T. Masumoto, *Mater. Trans., JIM*, 32 (1991) 1005.
4. J. Eckert, N. Mattern, M. Zinkevitch, and Seidel, *Mater. Trans., JIM*, 39 (1998) 623.
5. A. Dhawan, K. Raetzke, F. Faupel, and S. K. Sharma, *Bull. Mater. Sci.*, 24, 3 (2001) 281.
6. X. Sun, S. Schneider, U. Geyer, W. L. Johnson, and M.-A. Nicolet, *J. Mater. Res.*, 11, (1996) 2738.
7. K. Asami, H. M. Kimura, K. Hashimoto, and T. Masumoto, *Mater. Trans., JIM* 36 (1995) 988.
8. N. Birks and G. Meier, *Introduction to High-Temperature Oxidation of Metals*, Edward Arnold, Ltd., London, 1983.
9. D. L. Douglass, *The Metallurgy of Zirconium*, IAEA, Vienna, 1971.
10. P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science, London & New York, 1988.
11. B. Gleeson D. L. Douglass, and F. Gesmundo, *Oxid. Met*, 33 (1990) 425.

表1. 鋳基非晶質合金在 300-500°C 乾空氣下的氧化速率 (單位: g²/cm⁴/sec)

Table 1. Corrosion Rate Constants of the BMG alloy (unit: g²/cm⁴/sec).

腐蝕速率 溫度	Kp 值
300 °C	1.16×10 ⁻⁹ (g/cm ² /sec)(直線性定律)
350 °C	1.156×10 ⁻¹¹
400 °C	8.76×10 ⁻¹²
425 °C	3.65×10 ⁻¹²
500 °C	不規則

表2. 鋳基非晶質合金在 300-500°C 氧化後的生成物差異表

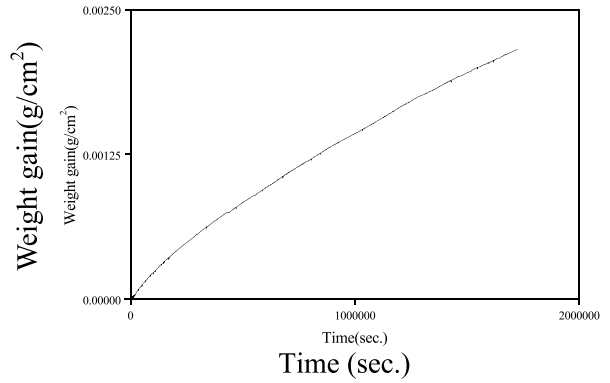
Table 2. Main oxides formed on the amorphous alloy oxidized at 300-500°C.

溫度	主要生成物
300°C	ZrO _{2(t)} (v. s.)
350°C	ZrO _{2(t)} (v. s.) ZrO _{2(m)} (w.) CuO (v. w.)
400°C	ZrO _{2(t)} (v. s.) ZrO _{2(m)} (s.) CuO (v. w.)
425°C	ZrO _{2(t)} (v. s.) ZrO _{2(m)} (w.) CuO (s.)
500°C	ZrO _{2(t)} (v. s.) ZrO _{2(m)} (s.) CuO (w.)

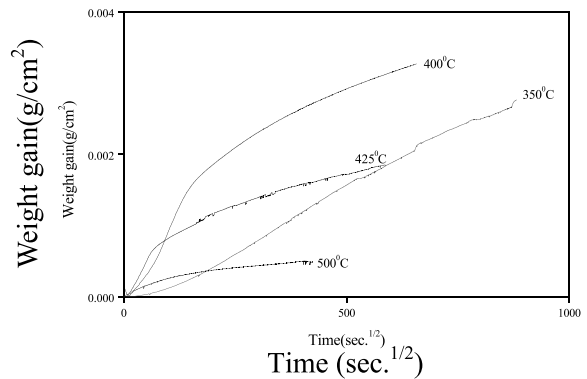
註: t 表示正方晶相 (tetragonal phase)

m 表示單斜晶相 (monoclinic phase) v.s. 表示非常強

s. 表示次強 w. 表示弱 v.w. 表示非常弱



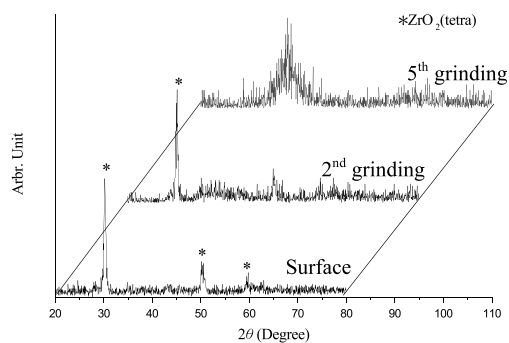
(a) 300°C 氧化480小時



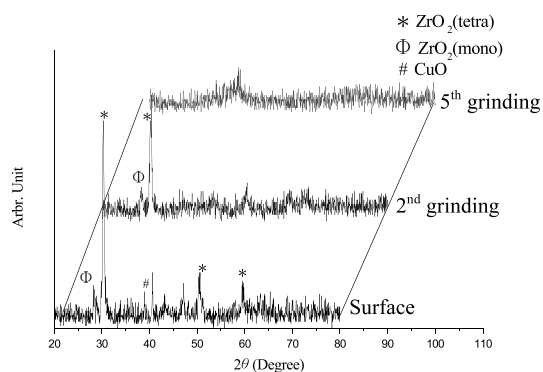
(b) 350°C 氧化 480 小時，
400°C 氧化 120 小時，
425°C 氧化 96 小時，
500°C 氧化 50 小時

圖1. 鋳基塊狀非晶質合金在不同溫度下氧化的動力學曲線，(a)在 300°C 下氧化，(b)在 350°C-500°C 下氧化

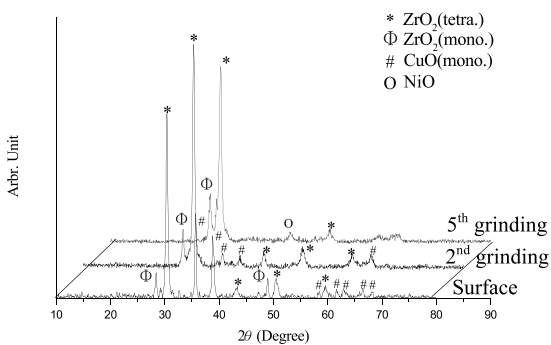
Fig. 1. Oxidation kinetics of Zr-based amorphous alloy (a) at 300°C oxidized for 480 hr, (b) at 350°C to 500°C oxidized at various durations.



(a) 300°C 氧化 480 小時



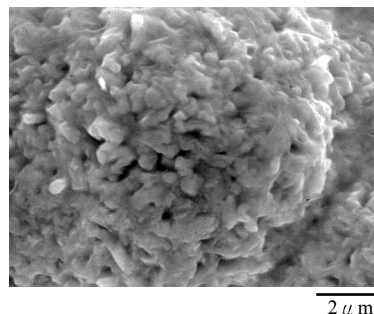
(b) 400°C 氧化 120 小時



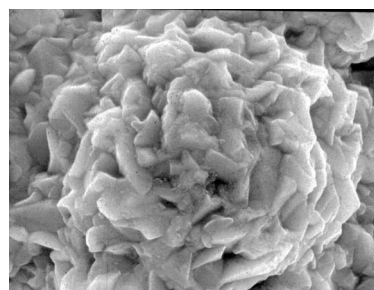
(c) 425°C 氧化 96 小時

圖2. 鎢基塊狀非晶質經不同溫度氧化後之 XRD 逐層研磨分析圖 (a) 300°C 氧化 480 小時，(b) 400°C 氧化 120 小時，(c) 425°C 氧化 96 小時

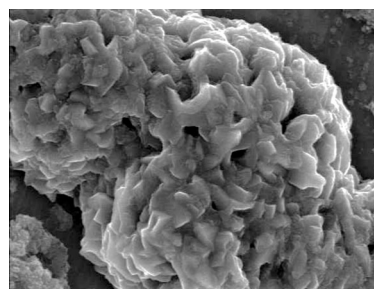
Fig. 2. XRD analyses of the scales formed on BMG (a) at 300°C oxidized for 480 hr, (b) at 400°C oxidized for 120 hr, (c) at 425°C oxidized for 96 hr.



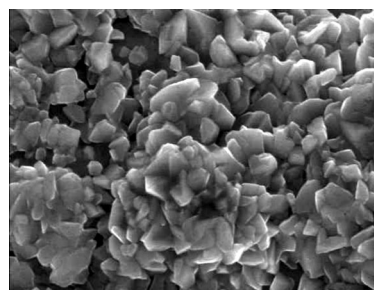
(a) 300°C 氧化 480 小時



(b) 400°C 氧化 120 小時



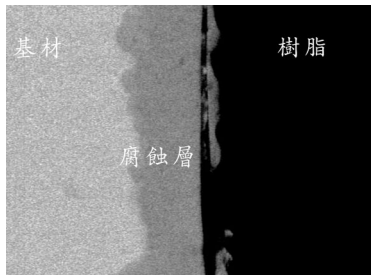
(c) 425°C 氧化 96 小時



(d) 500°C 氧化 50 小時

圖3. 鎢基塊狀非晶質合金於不同溫度下氧化後之表面型態

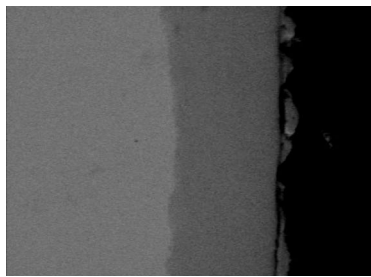
Fig. 3. The surface morphology of the oxide scale formed on BMG.



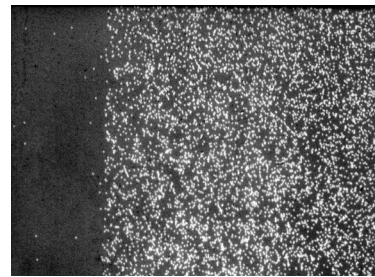
(a) 350°C氧化216小時



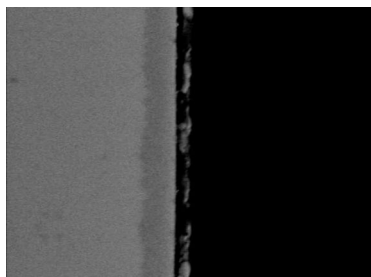
(a)



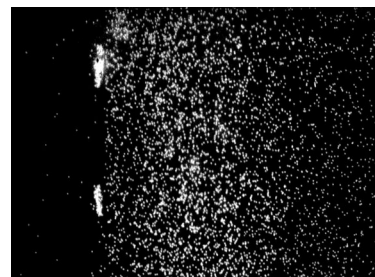
(b) 400°C氧化120小時



(b) Zr-map



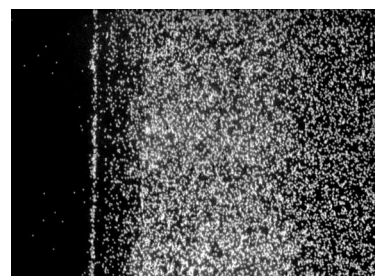
(c) 425°C氧化96小時



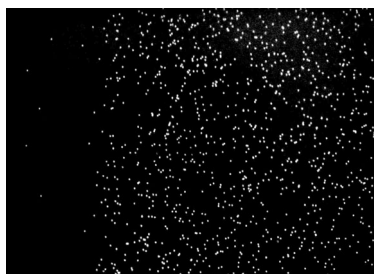
(c) Al-map

圖4. 鋁基塊狀非晶質合金在不同溫度下氧化後之BEI橫截面

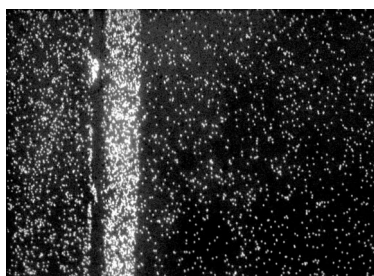
Fig. 4. Cross-sectional BEI micrographs of the BMG alloy oxidized at various temperatures.



(d) Cu-map



(e) Ni-map



(f) O-map

圖5. (a) 鎢基非晶質合金在 400°C 氧化 120 小時之 BEI 橫截面圖，(b)-(f) 為相關元素之 X-光元素分佈圖

Fig. 5. (a) Cross-sectional micrograph of the scales and X-ray maps of (b) Zr, (c) Al, (d) Cu, (e) Ni, (f) O for the BMG alloy oxidized at 400°C for 120 hr.

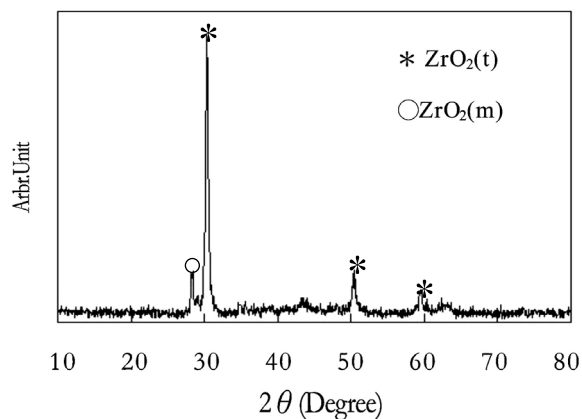


圖6. 鎢基非晶質 400°C，4 小時短時間氧化之 XRD 分析圖

Fig. 6. XRD analyses of BMG oxidized at 400°C for 4hr.

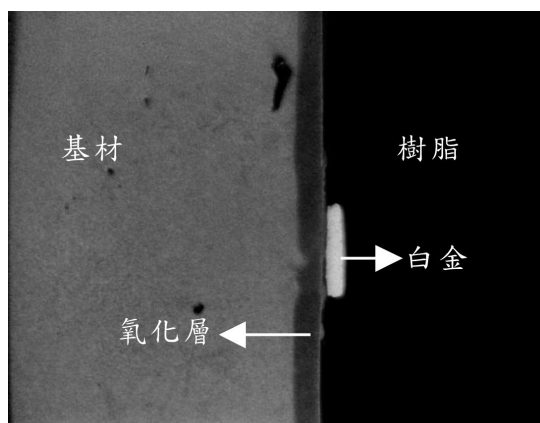


圖7. 鎢基非晶質材料在 400°C 氧化 120 小時之白金指標橫截面圖

Fig. 7. BEI micrograph illustrating the position of Pt-marker formed on BMG after oxidized at 400°C for 120 hr.