

三種鋯基非晶質合金在空氣中之氧化行爲研究

謝心心、開物*

The Oxidation Behavior of Zr-base BMGs in Air

H. H. Hsieh, W. Kai*

摘 要

本研究主要在討論三種鋯基非晶質合金 (Zr-20Cu-12Ni-10Al-5Ti, Zr-30Cu-10Al-5Ni及Zr-15Cu-10Al-10Ni, 均為 at. %), 以下分別簡稱 Zr53, Zr55 及 Zr65) 在 300-500°C 空氣中的氧化行爲。研究結果顯示三種非晶質合金在低溫 ($T \leq 350^\circ\text{C}$) 時, 動力學趨於直線型定律; 而當溫度超過 350°C 時, 合金遵守單一式或兩段式之拋物線型定律, 而 Zr65 為三種非晶質合金中最佳之抗氧化材料。由X光繞射儀分析氧化層發現三種合金在氧化後皆生成正方晶與單斜晶之 ZrO_2 (以下簡稱 t- 和 m- ZrO_2), 而當溫度大於 350°C 時, 亦有少量 CuO 及 NiO (僅在 Zr53 生成), 而 m- ZrO_2 之生成量與氧化時間及合金成份有關。此外 TEM 觀察 Zr53 在 300°C 下氧化 73 小時的結果可發現氧化層下生成許多奈米晶, 顯示氧化的過程中亦伴隨著相變態的發生。觀察非晶質合金於高溫氧化後所產生之結晶相可發現 Zr53 只生成 Zr_2Cu , 而 Zr55 與 Zr65 則生成 Zr_2Cu 與 ZrAl 兩相。

關鍵詞：鋯基非晶質合金；氧化動力學；相變態。

ABSTRACT

The aim of this research is to study the oxidation behavior of three bulk amorphous glasses (BMGs), containing Zr-20Cu-12Ni-10Al-5Ti (Zr53), Zr-30Cu-10Al-5Ni (Zr55), and Zr-15Cu-10Al-10Ni (Zr65) in dry air at 300-500°C. The oxidation kinetics of all the alloys generally followed the single- or two-stage parabolic rate law at $T > 350^\circ\text{C}$, while the three BMGs followed a linear behavior at 300-350°C. The Zr65 alloy is the most oxidation-resistant alloy among the three BMGs studied. The scales formed on the alloys consist of a mixture of monoclinic- and tetragonal- ZrO_2 (m- and t- ZrO_2), while CuO was also observed at higher temperatures ($T > 350^\circ\text{C}$), and NiO was exclusively detected in the Zr53 alloy. The amount of m- ZrO_2 formed on all BMGs is time-dependent and strongly dependent on the alloy composition and oxidation temperature. Based upon TEM results, a plenty of nano-grained polycrystallines formed

beneath the amorphous oxide scale for Zr53 at 300°C, indicating that phase transformation was taken place, in which Zr_2Cu was exclusively detected, but both Zr_2Cu and $ZrAl$ were present in Zr55 and Zr65.

Keywords: Zr-base bulk amorphous glasses; Oxidation kinetics; Phase transformation.

1. 前言

自 Klement 等人於 1960 年以快速凝固法 (Rapid solidification technique) 製作出 Au-Si 系統之非晶質相^[1]以來, 已有愈來愈多的學者專注在非晶質材料的開發與應用; 尤其是塊狀非晶質合金, 因兼具良好的物理性質與機械性質, 可作為結構材料、工具用材料、軟磁材料等^[2,3]。而諸多的塊狀非晶質合金中, 鋳基塊狀非晶質合金是目前最為廣泛研究的非晶材料。由文獻^[4]得知鋳元素活性極高, 因此很容易與氧反應形成 ZrO_2 , 對鋳基塊狀非晶質材料而言, 改變合金元素的種類或含量, 亦可能會影響其氧化行為或結晶特性。

Kimura^[5]曾研究添加不同合金元素之塊狀非晶質合金的氧化行為, 研究結果發現合金元素之原子半徑愈大, 則氧化速率愈快。近年來有文獻^[6]指出, $Zr_{52.5}Ni_{14.6}Al_{10}Cu_{17.9}Ti_5$ 非晶質合金在 400-550°C 下退火可生成奈米結構。Köster^[7]等人研究 $Zr_{69.5}Al_{7.5}Cu_{12}Ni_{11}$ 塊狀非晶質合金及其相同成分之奈米合金在 360°C 下氧化 4 小時, 可發現奈米合金之抗氧化性較非晶質合金優, 但並沒有一適當的理論詳細說明奈米合金的氧化機制。

有鑒於鋳基非晶質合金之氧化行為在文獻上的研究並不完整, 本研究將探討三種鋳基塊狀非晶質合金 (Zr53, Zr55, Zr65) 之氧化行為作比較, 藉以瞭解合金成份對其氧化機制及相變態的影響。

2. 實驗方法

實驗用的鋳基非晶質塊材係由美國 Lawrence Livermore 國家實驗室提供之板狀材料 (50×50×3

mm)。首先, 將塊狀非晶質材料裁切成 2×2×1.5 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 μm 。高溫氧化測試是在通空氣之熱重分析儀 (TGA, SETARAM TG92) 中進行, 實驗裝置如圖 1 所示, TGA 之升溫速率為 10°C/min; 同時, 並以式插熱分析儀 (DSC, Dupont 2000) 測定其玻璃轉換溫度 (T_g) 與結晶溫度 (T_x), 以定出氧化測試之溫度測試範圍在 300-500°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 cm^3/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°C/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, 並以穿透式電子顯微鏡 (TEM) 觀察氧化層與奈米晶的生成型態。白金指標實驗是利用足踏式點焊機將直徑 30 μm 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。

3. 實驗結果

3.1 DSC 測試

三種非晶質合金之 DSC 測試曲線如圖 2 所示, 可發現隨著溫度增加, 三種非晶質合金之熱流訊號變化的趨勢是由非晶固態、玻璃轉換溫度、過冷液

態區、結晶反應區、結晶態。而 Zr53 和 Zr65 均有兩個明顯的放熱峰，而 Zr55 只有一放熱峰。圖 2 下方列出三種合金之 T_g 和 T_x 比較，由表可知 Zr55 之過冷液態區範圍最大，表示其玻璃成形能力最佳。

3.2 氧化動力學

三種非晶質合金之氧化動力學如圖 3 所示，圖 3(a) 為三種合金在 300-350°C 的氧化動力學 (增重 vs. 時間)，由圖可知各式非晶質合金在低溫時皆呈現直線型的氧化動力學，而隨著氧化溫度增加，動力學型態亦隨之改變，圖 3(b) 為 Zr53 在高溫 (375-500°C) 之氧化動力學 (增重 vs. (時間)^{1/2})。由圖可知 Zr53 在 375 與 400°C 的氧化動力學遵守單一式拋物線型定律，而 425°C 以上的動力學則呈現兩階段的拋物線型定律，包括前一段的潛伏期及後一段的穩定期，潛伏期的重量變化量先是不明顯的增重，後又加速增重到某一時間，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。由表可知，非晶質合金之氧化速率呈現波動的趨勢，並且未隨著溫度的上升而增加，比較三適合合金之氧化速率後，可發現 Zr65 的氧化速率最慢，即最抗氧化之合金，而 Zr53 為抗蝕性最差之合金，其可能的原因將在討論中作說明。

3.3 顯微組織分析

圖 4 是 Zr53 非晶質合金經氧化測試後之微結構分析，圖 4(a) 為 500°C 氧化 100hr 之 X-光繞射分析，由圖可之，氧化層主要為 t-ZrO₂ 與 m-ZrO₂，以及少許 NiO 和 CuO，當逐層向內研磨時，t-ZrO₂ 之強度明顯降低，而 m-ZrO₂ 與 Cu₂O 則有明顯增加的趨勢，此外，且當研磨至氧化層最內部與基材交接處時，發現基材已由非晶結構形成 Zr₂Cu 的結晶相；Zr53 合金在 400°C 氧化 62 小時之 SEM 表面型態如圖 4(b) 所示，由圖可發現氧化後的合金表面生成顆粒狀的氧化物，經 EDX 分析為 ZrO₂，與 XRD 分析相似。圖 5 是以 TEM 分析 Zr53 合金在 300°C 氧化 73 小時，由圖 5(a) 可發現氧化層的厚度大於

500nm，而由局部繞射分析可知，A 區為富 CuO 的多晶結構 (polycrystalline)，B 區的基材區仍為非晶結構；而圖 5(b) 為圖 5(a) 之局部放大分析，由圖 5(b) 可知試片表面為一層非晶結構的氧化層 (如圖上之 A 區的局部繞射分析)，其厚度約 26-27nm，而圖上的 B 區為富 ZrO₂ 之纖構。根據 TEM 的分析結果，可繪製一簡易結構示意圖，如圖 6 所示，由圖上可知氧化層結構由外而內分別為非晶結構、含 ZrO₂ 的奈米晶粒狀結構、及多晶結構 (以 CuO 為主)。

圖 7(a) 為 Zr55 合金於 400°C 氧化 120hr 之 X-光繞射分析，由分析結果得知 t-ZrO₂ 為主要氧化物，而 m-ZrO₂ 與 CuO 的生成量非常少，當逐層研磨至內部時，可發現基材仍維持非晶質結構，這可能是由於氧化溫度遠低於 T_x ，因此內部基材尚未形成長程有序的結晶結構。圖 7(b) 為 Zr55 合金在 375°C 氧化 80hr 的 SEM 表面分析，由圖可知合金氧化後生成顆粒狀的氧化物。圖 8 是 Zr55 非晶質在 400°C 氧化 60 小時後的 BEI 橫截面與元素分佈圖。由圖可見，鉛、銅和鎳皆均勻分佈在基材，可知除氧化鉛外，氧化銅也一併生成。

Zr65 非晶質合金氧化後之顯微分析如圖 9 所示。圖 9(a) 為 Zr65 在 375°C 氧化 168hr 之 X-光繞射分析，可發現氧化物仍舊以 t- 與 m-ZrO₂ 為主，但愈往基材處 t-ZrO₂ 強度愈低，顯示 t-ZrO₂ 含量減少，但研磨至基材處，可發現已形成 Zr₂Cu 與 ZrAl 兩相，顯示氧化的過程中基材發生相變化。圖 9(b) 為 Zr65 在 375°C 氧化 168hr 之 SEM 表面觀察，可發現表面生成顆粒狀的 ZrO₂。圖 10 是 Zr55 非晶質在 300°C 氧化 480 小時後的 BEI 橫截面與元素分佈圖，由 BEI 橫截面可發現氧化層與基材的介面有一明顯的裂縫，顯示氧化層並未與基材緊密結合，而觀察各元素分佈的情形可發現鉛、銅皆均勻分佈在基材與氧化層。

由於鉛基非晶質合金經氧化後會產生 t- 與 m-ZrO₂，觀察其生成的趨勢將有助於了解非晶質合金的氧化行為。根據 JCPDS (忽略氧化層的優選方向)，t- 與 m-ZrO₂ 最強的繞射峰角度分別為 $2\theta = 30.2^\circ$ 和 28.10° ，表 2、3 分別列出三種鉛基塊狀非晶質經

長時間與短時間氧化後， $m\text{-ZrO}_2$ 的繞射峰面積（以 $A(m)$ 表示）除以兩相繞射峰面積（以 $A(t) + A(m)$ 表示）的比值，比較表中數值可發現含 Zr 量較多的 Zr65 合金氧化後最容易生成 $m\text{-ZrO}_2$ ，且隨著氧化時間增加，正方晶會逐漸轉變為單斜晶。

為了解非晶質合金初始反應的行為，圖 11 為 Zr53 非晶質合金在 425°C 氧化 2hr 的短時間 X-光繞射分析，由圖可知氧化初期只生成 $t\text{-ZrO}_2$ ，而內部基材已有少量的 Zr_2Cu 結晶相生成。

圖 12 是 Zr55 非晶質材料在 400°C 氧化 120hr 之白金指標橫截面圖，由圖可知，白金位置是位於氧化層的表面，顯示銦基非晶質合金的氧化機制係由氧離子內擴散來主導。

4. 討論

根據上述的實驗結果，可歸納出銦基非晶質合金之氧化行為具有以下特徵：(1) 低溫時呈現直線型的氧化動力學，而高溫時遵守拋物線型定律；(2) 非晶質合金之氧化速率呈現波動的趨勢，並且未隨著溫度的上升而增加；(3) 非晶質合金長時間氧化後生成 t -與 m -之 ZrO_2 為主，但在短時間的氧化試驗中只生成 $t\text{-ZrO}_2$ ；(4) 銦基非晶質合金經長時間的氧化後，基材會逐漸形成結晶相，顯示有相變化發生；(5) 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的內擴散來主導。

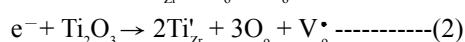
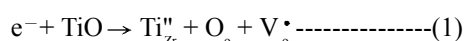
根據動力學結果發現，銦基非晶質合金在低溫時遵守直線型的氧化動力學，此現象說明氧離子與銦基非晶質合金的氧化行為係由氣氛/基材界面反應來主導，此種界面反應控制之機制係因整個氧化反應的速率決定步驟並非陰、陽離子擴散所致，反而是在氣氛/基材界面上的反應來控制，根據 Birks^[8] 的敘述指出當溫度較低或氧化膜很薄時，氧化動力學易呈現界面反應控制之氧化行為，是以銦基非晶質合金在低溫時的氧化行為即屬此種行為。而隨著氧化溫度的增加，此時界面反應速率增快，可能較陰、陽離子之擴散機制為快，因此，使得非晶質合金在高溫形成固態擴散控制的氧化反應，而呈現拋物線型定律。觀察兩階段的動力學結果可發現氧化

初期（即潛伏期）的增重並不明顯，隨後氧化反應加速，使得氧化速率增加。由表 1 的氧化速率比較可發現 K_p 值未隨著氧化溫度的上升而增加，而呈現波動的不規則現象，顯示銦基非晶質合金的氧化速率並未遵守 Arrhenius equation 的線性關係，此現象很可能是由於非晶質合金在氧化過程中所產生的相變化而改變氧化機制，因此在實驗中可歸納出當溫度低於 T_g 氧化速率較快，而當溫度超過 T_g 時氧化速率反而減慢的趨勢。Molokanov^[9] 曾研究過將 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}$ 非晶質合金在 $T_g - T_x$ 的平均溫度以上作恆溫退火處理時，合金的基材將完全結晶；若是以 $T_g - T_x$ 的平均溫度以下作退火處理時，只有部分的基材產生結晶化的現象。在本研究中，由 X-ray 的分析亦可發現 Zr_2Cu 與 ZrAl 為 Zr55 與 Zr65 兩合金的結晶相，由此更可確定相變化是造成氧化動力學改變的主要因素。而 Köster^[7] 研究 $\text{Zr}_{69.5}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{11}$ 非晶質合金以及其相同成分之奈米合金之氧化行為，發現形成奈米晶的合金具有非常優良的抗氧化特性，而此種合金的氧化動力學是以遵守直線型定律。此外，在本研究中亦發現 Zr55 與 Zr65 在 300°C 皆遵守拋物線型定律，可推測基材的微結構亦有相變化的發生。

根據 Zr-O 的相圖^[8]，純 Zr 及 Zr 基晶質合金經氧化後，皆生成單一相的 ZrO_2 ；而文獻^[10,11] 中指出， ZrO_2 的主要缺陷是由氧離子的空孔 [V_O] 所主導，是以為 N-type 的半導體。依據文獻研究得知^[4,10,11]， ZrO_2 共有立方、正方及單斜三種可能的同質異構相，而三相所存在的穩定區皆有所不同， $1000\text{-}1200^\circ\text{C}$ 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；由於 $t\text{-ZrO}_2$ 屬一高溫穩定相，因此可推測在低溫下是以界穩形式存在。然而，根據文獻^[4] 指出， $m\text{-ZrO}_2$ 的生成趨勢與合金元素有關，但與氧化時間無關；本研究中觀察長時間與短時間氧化後的 X-光繞射分析可發現，短時間氧化後只生成 $t\text{-ZrO}_2$ ，而長時間氧化後可見 $m\text{-ZrO}_2$ 的生成，由此可知，當氧化時間增長， $t\text{-ZrO}_2$ 會逐漸轉變為單斜晶的形式存在。

此外，氧化溫度亦是影響相轉變的主要因素，當氧化溫度升高，原子愈容易重新排列，並且以其

穩定的方式存在，根據文獻^[4]指出另一達成相轉變的方法為添加低價數的陽離子(如： Ca^{2+})，以造成參雜效應(doping effect)。由於 ZrO_2 為本實驗中主要的氧化生成相，因此 TiO 或 TiO_2 (以Zr53來說明)的生成可能會引起參雜效應而使氧化速率增加，其完整的反應方程式為：



然而， TiO 或 TiO_2 皆未出現在反應中，因此參雜效應並非造成氧化加速的主要原因。根據文獻^[11]得知，Ti在 $\leq 1000^\circ\text{C}$ 下氧化會形成 TiO_2 (Rutile相)，又根據文獻^[12]查得 Ti^{4+} 的離子半徑($r = 0.061 \text{ nm}$)小於 Zr^{4+} 的離子半徑($r = 0.072$)，因此，當 Ti^{4+} 取代 Zr^{4+} 時，將會造成結構中的空孔增加，使氧離子更容易溶入結構中造成氧化速率增加。

文獻上，Kimura^[5]等人曾研究以鉛基添加其他合金元素成為二元合金的非晶質合金之氧化行為，結果發現合金元素的原子半徑愈大，氧化行為愈容易發生。針對本研究所使用的鉛基非晶質材料而言，由於含量次多的銅原子半徑較大，而增加非晶質結構中的空孔位置，促使氧離子在這些缺陷中溶解度增加，增進氧化行為發生。相較之下，銅含量在Zr65非晶質合金中比例較低，所以整體而言Zr65的氧化速率為三種非晶質合金當中氧化速率最慢的。

由銅氧化的文獻得知^[10]，當 $T \geq 200^\circ\text{C}$ 時，會依序生成 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 界面層，且以 Cu_2O 為主要的生成相，然而在本研究結果中只發現 CuO ，可能是由於 Cu_2O 的氧化層太薄或是成長速度較 CuO 慢的多，以致在多相生成效應之下，只生成 CuO ^[13]。表4為三種鉛基非晶質中各元素的氧化物生成自由能^[14]，比較下得知 ZrO_2 與 Al_2O_3 的自由能最低，因此最易造成優先氧化，但在本研究中並未發現 Al_2O_3 的生成，此現象可能是由於Al太少的緣故。此外，Sun和Schneider^[15,16]曾報導過鉛基非晶質合金的氧化行為是由Ni的內擴散所造成，然而，根據EPMA的元素分析結果可知Ni均勻分布在氧化層與基材中，因此，學者的論述在本研究中並不成立。

5. 結論

1. 鉛基非晶質合金之氧化動力學會隨著溫度改變：低溫時($T \leq 350^\circ\text{C}$)呈現直線型定律；但當 $T \geq 350^\circ\text{C}$ 時則遵守拋物線型定律。
2. 鉛基非晶質合金在氧化的初期只生成 $t\text{-ZrO}_2$ ，而隨著氧化時間的增加或氧化溫度的增加，會逐漸轉變成單斜晶的穩定相存在；而經過長時間氧化後亦會生成 CuO 與 NiO (僅Zr53合金)。
3. 由TEM的分析得知，鉛基非晶質在低溫氧化時，氧化層會形成微小的奈米晶，可證明非晶質合金在低溫時有相變化的發生。

參考文獻

1. W. Klement, R. H. Willens, and P. Duwez, *Nature*, 187 (1960) 869.
2. A. Inoue, *Acta Mater*, 48 (2000) pp. 279~306.
3. A. Inoue, "Bulk Amorphous Alloys-Practical Characteristics and Applications", Materials Science Foundations series, 6 (1999). Zurich, Switzerland: Trans Tech Publications.
4. K. Asami, H. M. Kimura, K. Hashimoto, and T. Masumoto, *Materials Transactions JIM*, 36 (1995) pp. 988~994.
5. H. M. Kimura, K. Asami, A. Inoue, and T. Masumoto, *Corr. Sci.* 35 (1993) pp. 909~915.
6. G. He, Z. Bian, and G. L.Chen, *Mater. Sci. Engr.*, A279 (2000) pp. 237~243.
7. U. Köster, D. Zander, Triwikantoro, A. Rudiger, and L. Jastrow, *Scripta Mater.*, 44, (2001) pp. 1649~1654.
8. N. Birks and G. Meier, in: "Introduction to High-Temperature Oxidation of Metals", Edward Arnold, Ltd., London (1983).
9. V. V. Molokanov, T. N. Mikhailova, I. A. Klinger, and M. I. Petrzhik, *Mater. Sci. Engr.*, A226-228

(1997) pp. 474~478.

10. P. Kofstad, in: "High Temperature Corrosion", London & New York: Elsevier Applied Science (1988).

11. D. L. Douglass, The Metallurgy of Zirconium, Internat. Atomic Energy Agency, (1971) Vienna.

12. R. D. Shannon and C. T. Prewitt. *Acta Cryst.*, B25 (1969) 925.

13. B. Gleeson, D. L. Douglass, and F. Gesmundo, *Oxid. Met.*, 33 (1990) 425.

14. I. Barin, in: "Thermochemical Data for Pure Substances", VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940, Weinheim, Germany (1989).

15. X. Sun, S. Schneider, U. Geyer, W. L. Johnson, and M-A. Nicolet, *J. Mater. Res.*, 11 (1996) pp. 2738~2743.

16. S. Schneider, X. Sun, M-A. Nicolet, and W. L. Johnson, in: "Science and Technology of Rapid solidification and Processing", ed. M. A. Otooni, Kluwer Academic publishers, Netherlands (1995) pp. 317~326.

收到日期：2003年7月21日

接受日期：2003年10月1日

表 1. 三種非晶質之氧化速率值。

Table 1 Oxidation rate constant, K_p ($g^2/cm^4/sec$) of BMGs.

	Zr53	Zr55	Zr65
300	--	Linear	Linear
350	Linear	1.16×10^{-11}	1.05×10^{-11}
375	4.82×10^{-11}	2.06×10^{-11}	1.39×10^{-12}
400	6.61×10^{-11}	8.76×10^{-12}	2.62×10^{-12}
425	1.54×10^{-10}	3.65×10^{-12}	2.02×10^{-12}
450	1.44×10^{-10}	8.08×10^{-13}	1.59×10^{-12}
500	4.80×10^{-12}	4.21×10^{-13}	--

表 2. 鋳基非晶質合金經長時間氧化後，t- 與 m- ZrO_2 之 X- 光繞射面積比例關係。

Table 2. Ratios of XRD peak area for tetragonal and monoclinic zirconium oxides formed on BMGs and crystalline alloys.

	Zr53 (425 ^o C, 96hr)	Zr55 (425 ^o C, 96hr)	Zr65 (425 ^o C, 96hr)
$A(t)$	81.76	45.59	34.40
$A(m)$	26.15	7.31	15.64
$\frac{A(m)}{A(t) + A(m)}$	0.242	0.138	0.313

表 3. 鋯基非晶質合金經短時間氧化後，t- 與 m-
ZrO₂ 之 X- 光繞射面積比例關係。

Table 3. Ratios of XRD peak area for tetragonal and monoclinic zirconium oxides formed on BMGs and crystalline alloys after short-term oxidation.

	Zr53 (425 ⁰ C, 2hr)	Zr55 (375 ⁰ C, 2hr)	Zr65 (425 ⁰ C, 2hr)
<i>A (t)</i>	58.28	92.23	32.18
<i>A (m)</i>	0	0	15.97
<i>A(m)</i>	0	0	0.332
<i>A(t) + A(m)</i>			

表 4. 氧化物之生成自由能 (ΔG_f ; KJ / mole O₂)。

Table 4 The standard Gibbs free energies of formation (ΔG_f ; KJ / mole O₂) of some oxidation products.

Compound	300 ⁰ C	400 ⁰ C	500 ⁰ C
ZrO ₂	-987.1	-968.4	-949.7
CuO	-206.5	-188.9	-171.5
Cu ₂ O	-253.9	-239.0	-224.1
Al ₂ O ₃	-997.2	-976.3	-955.5
NiO	-372.7	-355.1	-337.6

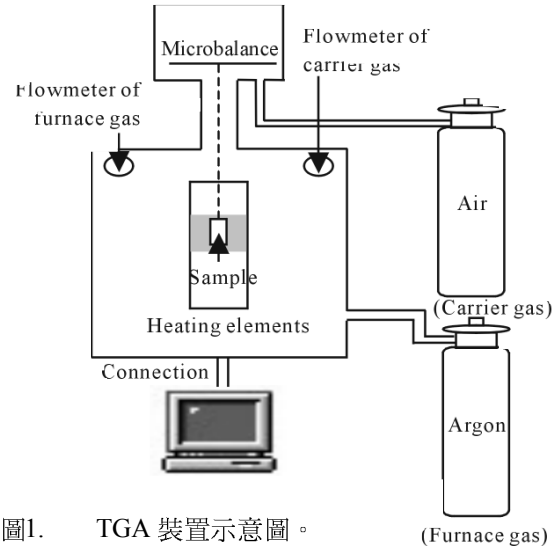
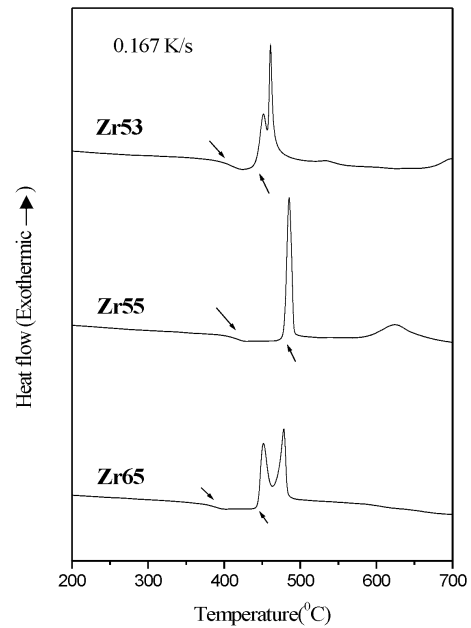


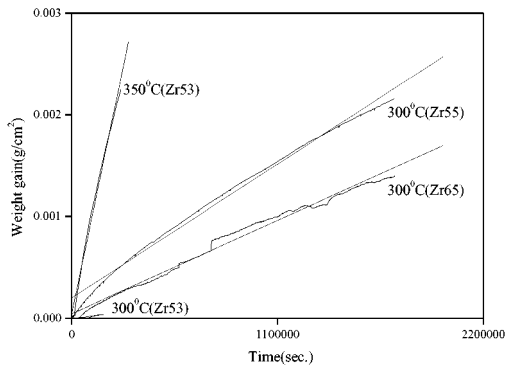
圖1. TGA 裝置示意圖。
Fig.1 Schematic of TGA.



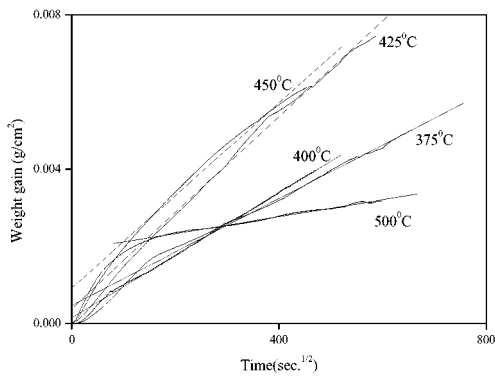
	T _g	T _x	ΔT _x
Zr53	384	441	57
Zr55	400	480	80
Zr65	368	443	75

圖2. 三種鋯基非晶質合金之 DSC 測試 (測試條件: 0.167 K/s, 200-700⁰C)。

Fig.2 DSC curves of three Zr-base BMGs in heating rate of 0.167K/s from 200-700⁰C.



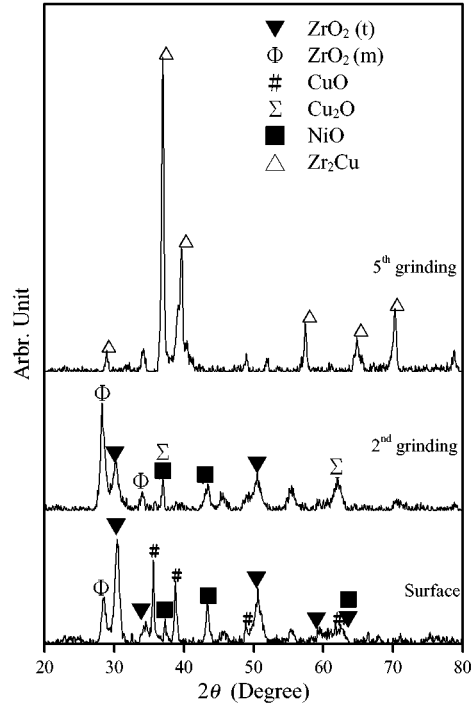
(a)



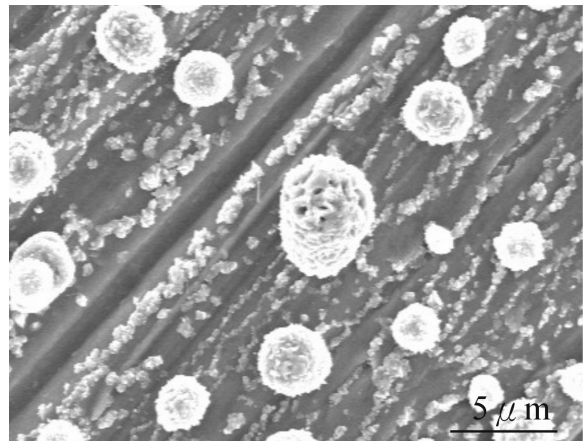
(b)

圖3. (a) 各式非晶質合金在低溫時，(b) Zr53 在 375-500°C 之氧化動力學。

Fig.3 Oxidation kinetics of (a) three BMGs at low oxidation temperature and (b) Zr53 at 375-500°C.



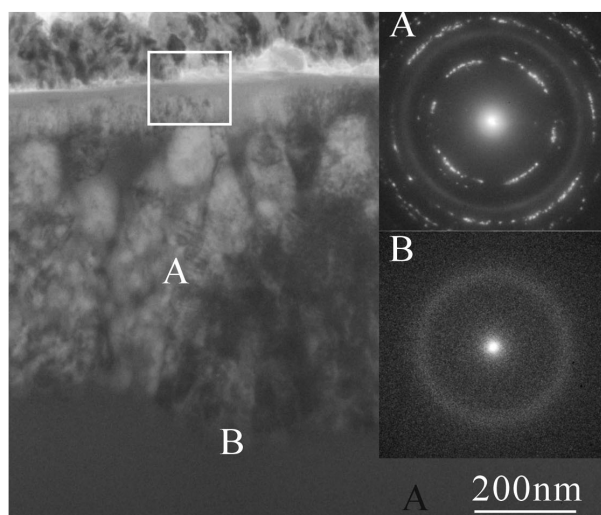
(a)



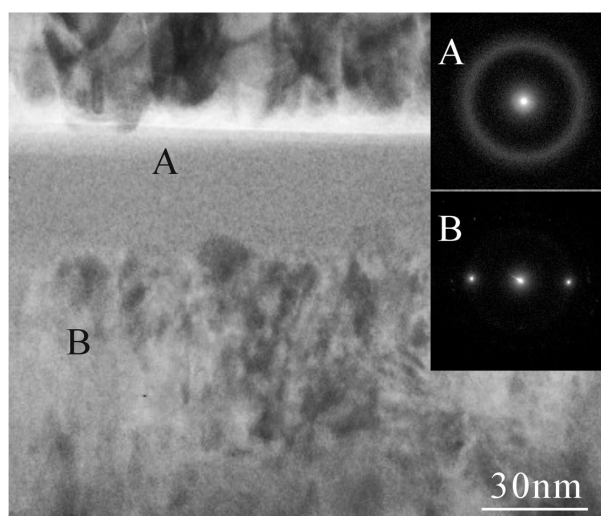
(b)

圖4. Zr53 在 (a) 500°C 氧化 100hr 之 X- 光繞射分析，以及 (b) 400°C 氧化 62 hr 之 SEM 表面分析。

Fig.4 (a) XRD spectra of the scales formed on Zr53 at 500°C for 100 hr. (b) SEM of the scale formed on Zr53 exposed to air at 400°C for 62 hr.



(a)



(b)

圖5. Zr53 在 (a)300°C 氧化 73hr 之 TEM 橫截面分析及其 (b) 局部放大分析。

Fig.5 (a) TEM image of cross-section for Zr53 oxidized at 300°C for 73 hr, and (d) at higher magnification.

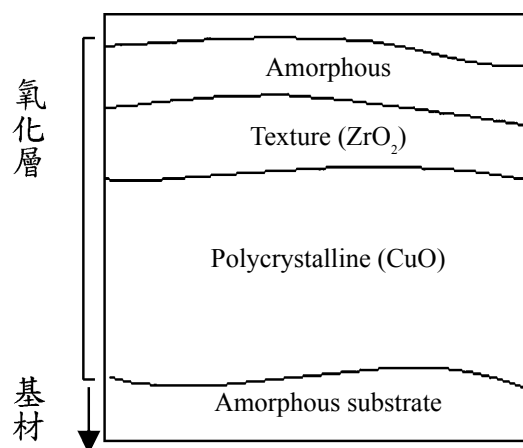


圖6. Zr53 經 300°C 氧化 73hr 後之橫截面結構示意圖。

Fig.6 Schematic diagram of the various structures formed on Zr53 after oxidation at 300°C for 73 hr.

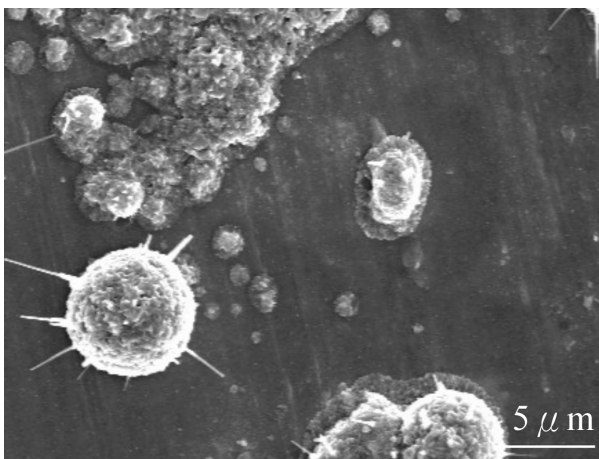
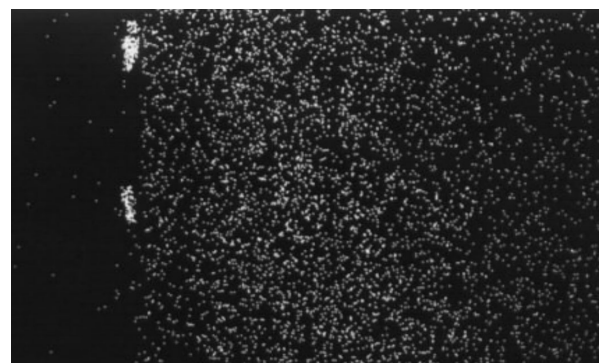
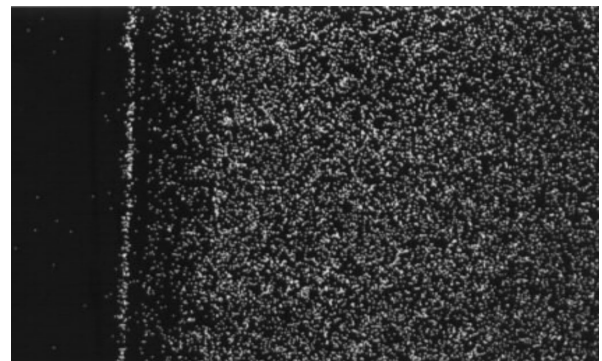
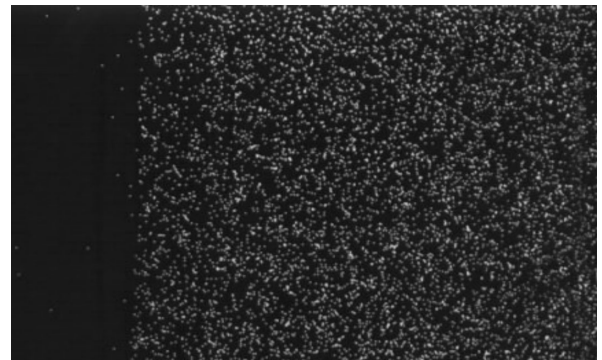
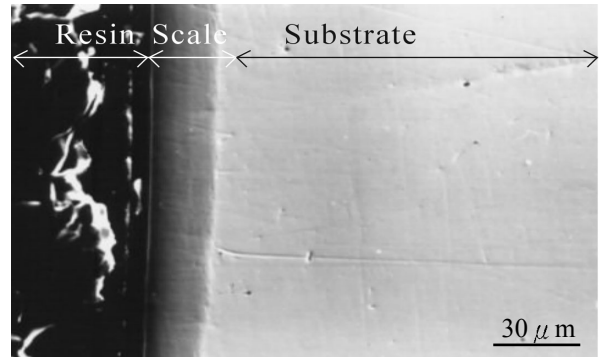
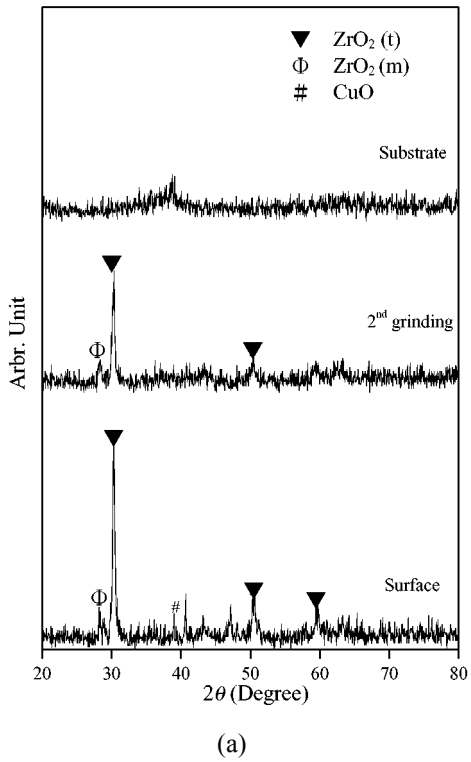
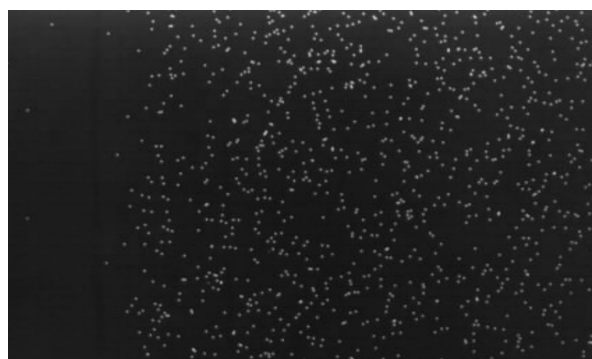
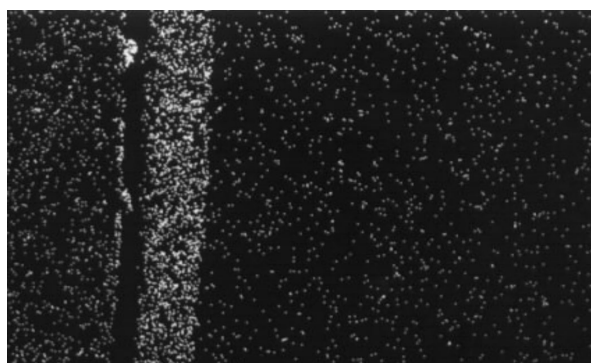


圖7. Zr55 在 (a) 400°C 氧化 120hr 之 X- 光繞射分析，以及 (b) 375°C 氧化 80 hr 之 SEM 表面分析。

Fig.7 (a) XRD spectra of the scales formed on Zr55 at 400°C for 120 hr. (b) SEM of the scale formed on Zr55 exposed to air at 375°C for 80 hr.



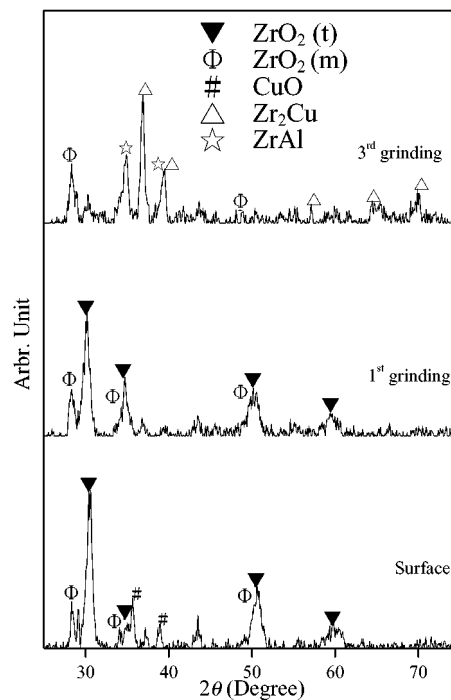
Ni-map



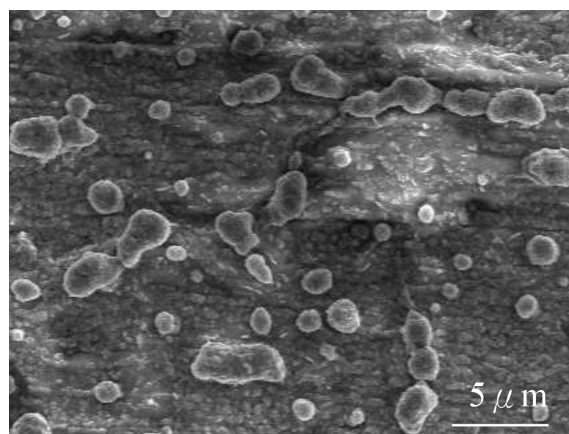
O-map

圖8. (a) Zr55 鋯基非晶質合金在 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.8 EPMA Micrograph and X-rays maps of Zr55 corroded at 400°C for 60 hr.



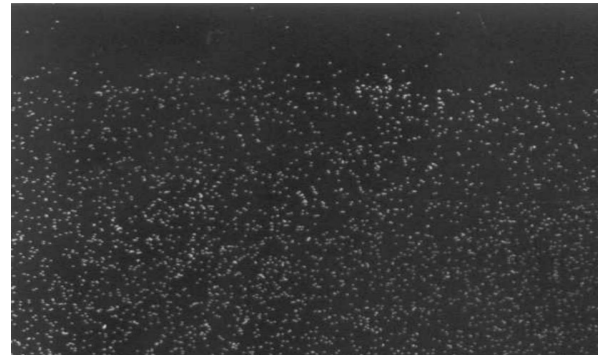
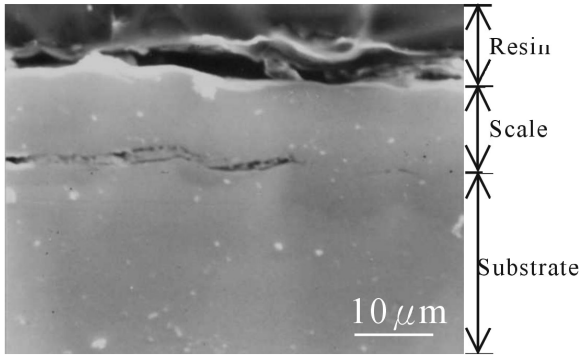
(a)



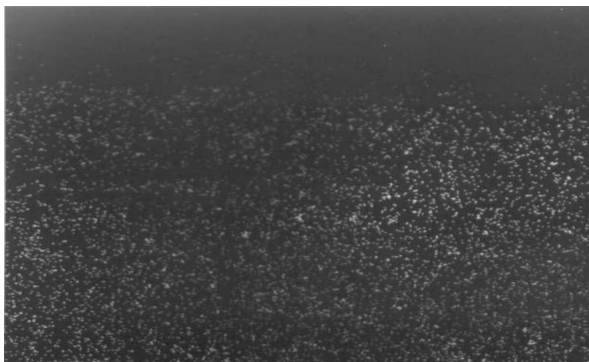
(b)

圖9. Zr65 在 (a) 375°C 氧化 168hr 之 X- 光繞射分析，以及 (b) SEM 表面分析。

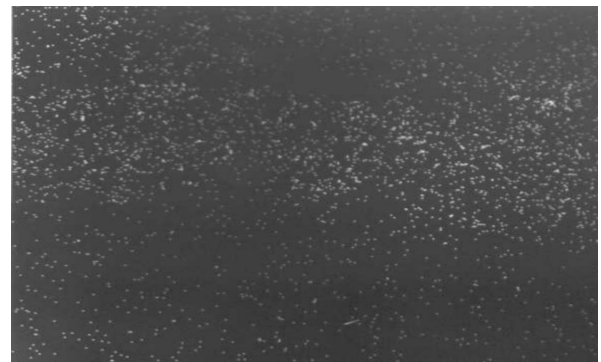
Fig.9 (a) XRD spectra and (b) SEM of the scales formed on Zr55 at 400°C for 120 hr.



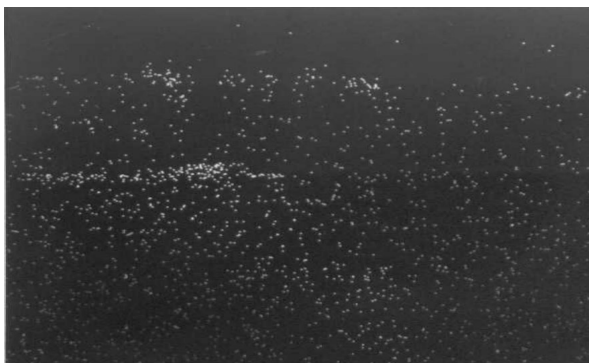
Ni-map



Zr-map



O-map



Cu-map



Al-map

圖10. (a) Zr65 鈳基非晶質合金在 300°C 氧化 480 小時之 BEI 橫截面圖，(b) - (f) 為相關元素之 X- 光元素分佈圖。

Fig.10 EPMA Micrograph and X-rays maps of Zr55 corroded at 300°C for 480 hr.

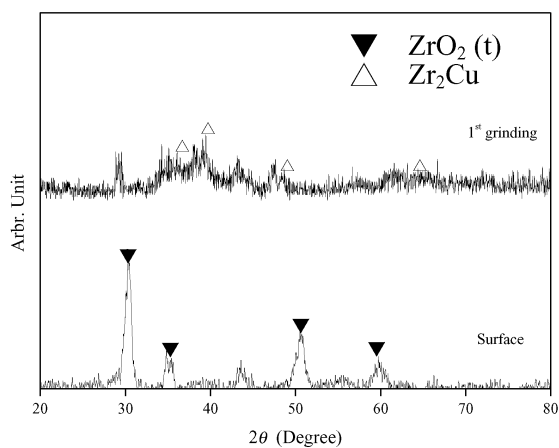


圖11. Zr53 合金 425°C 氧化 2 hr 之 X- 光繞射分析。

Fig.11 The surface scale formed on Zr53 at 425°C for 2 hr, and its corresponding XRD spectra.

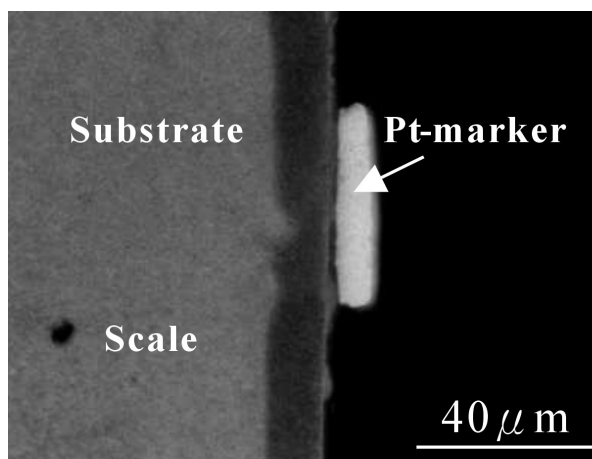


圖12. 鈳基非晶質材料在 400°C 氧化 120 小時之白金指標橫截面圖。

Fig.12 BEI micrograph illustrating the position of Pt-marker formed on Zr55 oxidized at 400°C for 120 hr.

