

$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 塊狀非晶合金在 300-500°C 空氣下 之氧化行為研究

謝心心、李志誠、開物*

The Oxidation Behavior of $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ Bulk Metallic Glass at 300-500°C

H. H. Hsieh, C. C. Lee, W. Kai*

摘要

本研究主要在探討銅基非晶合金 ($\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$) 及其晶質化合物 (以下分別簡稱為 Cu3 與 XCu3), 在 300-500°C 空氣下之氧化行為。研究結果顯示, 兩種合金之氧化動力學皆遵守拋物線型定律, 且氧化速率隨溫度的上升而加快, 而 XCu3 之抗氧化性優於 Cu3 非晶合金材料。由 XRD 分析結果得知, 兩種合金之主要氧化生成物為 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ 及少量立方晶之 ZrO_2 , 而 Cu3 亦生成少量 ZrTiO_4 。觀察 Cu3 在 400°C 氧化後之基材已有微量繞射峰生成, 可知氧化的過程伴隨著相變化的發生。

關鍵字: 銅基非晶合金; 拋物線型定律; 相變化。

ABSTRACT

A copper-base bulk metallic glass, $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ (Cu3), and its crystalline counterpart (XCu3) were oxidized in air at 300-500°C. The oxidation kinetics generally followed the parabolic law, and the oxidation rate constants increased with increasing temperature. It was found that the oxidation resistance of XCu3 is superior to that of Cu3. Based on XRD analyses, the scales formed on the XCu3 were composed of mostly CuO and Cu_2O , while minor amounts of cubic- ZrO_2 and ZrTiO_4 were also detected for the Cu3. XRD peaks detected on the substrate of Cu3, indicating phase transformation was taken place after oxidation at 400°C.

Keywords : Copper-base bulk metallic glasses; Parabolic law; Phase transformation.

1. 前言

塊狀非晶合金較一般結晶材料具有良好的物理及高強度之機械性質，可開發作為工具用、結構或軟磁材料等^[1,2]。其中，銦基與銅基塊狀非晶合金是相當廣泛研究的合金系統，因為它們具有相當好的玻璃成形能力 (glasses-forming ability, GFA) 及熱穩定性^[1-3]。

然而，塊狀非晶合金之抗氧化能力也將影響到它們實際應用上的特性。Kimura^[4] 曾研究添加不同合金元素之塊狀非晶質合金的氧化行為，並發現合金元素之原子半徑愈大，則氧化速率愈快。此外，許多研究發現非晶質合金在氧化的過程中會形成奈米尺寸的氧化物^[5-9]，而 Asami^[8] 等人以歐傑電子光譜儀 (AES) 和低掠角 X-光繞射儀 (GIXRD) 分析 Cu₆₀Zr₄₀ 非晶薄帶在室溫下氧化 15 個月之氧化行為，可發現合金的表面平整度會影響合金的氧化機制：表面光滑 (top-side) 的試片表面生成具有保護性的 ZrO₂ 薄膜，而表面粗糙 (roll-side) 的試片表面則會生成複雜的三明治氧化結構 (Cu/ZrO₂ 氧化結構)，並且此時形成 ZrO₂ 因具有許多的缺陷結構，使氧離子容易向內擴散而不具保護作用。

有鑒於銅基塊狀非晶質合金之氧化行為在文獻上的研究並不充分，本研究將探討並比較銅基非晶合金 (Cu3) 及其晶質化合物 (XCu3) 在高溫之氧化行為，以期瞭解銅基塊狀非晶合金之氧化機制與相變態發生的可能性。

2. 實驗步驟

實驗上採用機械冶金的方法製備銅基非晶質合金，首先將各合金元素之金屬粉末放置球磨罐內球磨，再以真空熱壓方式成型塊狀，其塊狀合金尺寸約 50 × 50 × 3mm。首先，將銅基塊材裁切成 2 × 2 × 1.5mm (重約 30mg) 之小圓片試片，而每一塊試片先用 SiC 砂紙研磨到 1200 號，再用 Al₂O₃ 粉拋光到 0.05μm，最後將試片至於酒精、丙酮及蒸餾水中清洗並利用超音波震盪並將其吹乾。結晶合金的製備方式是以高純度的金屬元素在電弧熔煉爐中

進行熔煉所製得。

高溫氧化測試是在通空氣之熱重分析儀 (TGA, SETARAM, TG-92) 中進行^[6]，TGA 之升溫速率為 10 °C/min；同時，並以示插熱分析儀 (DSC, Dupont 2000, 升溫速率為 10 °C/min) 測定其玻璃轉換溫度 (T_g) 與結晶溫度 (T_x)，以決定氧化測試之溫度範圍 (300 ~ 500°C)。為求實驗之準確性，每次氧化測試皆使用高純度空氣，且其流率皆固定在 40cm³/min，而測試時間則因溫度之高低而異。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之氧化物組成，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。

3. 實驗結果

3.1 DSC 熱流分析

DSC 測試曲線觀察銅基非晶合金之熱穩定性如圖 1 所示。測試結果發現隨著溫度增加，銅基非晶合金 Cu3 之熱流訊號變化的趨勢是由非晶固態至玻璃轉換溫度 (T_g=412°C)，經過冷液態區而至結晶反應區 (T_x=498°C)、再達完全結晶態區域。計算可知，Cu3 的過冷液態區 (T = T_x - T_g) 為 86°C，而根據 DSC 測試結果決定氧化測試溫度為 350°C、400°C、450°C 及 500°C，以觀察氧化行為對微結構的影響。

3.2 氧化動力學

銅基非晶與晶質化合物在空氣下 350°C~500°C 之重量變化量與時間之關係如圖 2 所示，由圖可知，兩式合金在各溫度下之氧化動力學曲線皆遵守拋物線型定律。而各溫度的腐蝕速率值，彙整如表 1 所示，由表 1 得知銅基非晶合金與晶質化合物在 350°C ~ 500°C 的氧化趨勢是隨著溫度的上升而加快，比較兩合金之氧化速率可知，銅基非晶合金在 350°C ~ 450°C 之氧化速率常數對數值皆較晶質化合物略快，然而，在 500°C 時，晶質化合物的氧

化速率較非晶合金快，其可能的原因將在討論中說明。圖3 為合金氧化速率 ($\log K_p$) 與溫度倒數(1/T) 的關係圖，由計算結果可知，銅基非晶合金與晶質合金之活化能分別為 111.8 KJ/mol 與147.2 KJ/mol，顯示合金的微結構可能是改變活化能的主要因素。

3.3 顯微組織及相組成分析

圖 4(a)-(b) 為 Cu₃ 塊狀非晶合金與 XCu₃ 晶質合金分別經 350°C 與 400°C 氧化 108 小時之表面型態，觀察兩圖可發現銅基合金表面皆生成微小針狀的 CuO。圖5 為銅基 Cu₃ 非晶合金在 400°C 氧化 108 hr 之 BEI 橫截面觀察及其對照之 XRD 分析。由圖可看出，外氧化層主要為 CuO 與 Cu₂O 的混合相，且其結構相當鬆散，而往內的氧化層主要生成的是 ZrO₂(c) 與 ZrTiO₄。然而，非晶合金的基材經氧化測試後雖有小部分繞射峰出現，但無法完整判定其結晶構造，而大致上仍維持非晶結構的特性。晶質化 XCu₃ 合金在 500°C 氧化 96 hr 之 BEI 橫截面觀察及相對之 XRD 分析，如圖6 所示，根據 XRD 繞射分析可知氧化表層主要為 CuO，氧化層內部為 Cu₂O 與 ZrO₂(c)，而基材的結晶相為 Cu₄Ti₃ 與銅銲的固溶相。圖7為銅基塊狀非晶合金 Cu₃ 在 500°C 氧化 96 小時之橫截面觀察與元素之X-光分佈分析結果，由 BEI 照片可知，表層的氧化層結構相當鬆散，且主要是以 Cu₂O/CuO 為主，並含有少量的氧化銲。

為了解非晶質合金初始反應的行為，銅基非晶質試片在 450°C，5 分鐘短時間測試的 XRD 分析結果如圖 8 所示，由圖可知，非晶質合金氧化初期僅以 CuO 為主，並含少量的 Cu₂O，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，顯示非晶質合金在 450°C 氧化 5 分鐘時基材仍無結晶化之情形發生。

4. 討論

由上述的實驗結果，可歸納銅基塊狀非晶合金在空氣中 300 ~ 500°C 氧化後的特徵：(1) 非晶質

及晶質化合金在各溫度之氧化動力學皆遵守拋物線型定律；(2) 銅基非晶合金之氧化速率（溫度 450°C）較晶質化合金快；(3) 銅基非晶合金之氧化後表面生成 CuO/Cu₂O，而內層為 ZrO₂(c) 及少量 ZrTiO₄，而晶質化合金並無 ZrTiO₄ 生成。

本研究主要探討銅基塊狀非晶質合金 (Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀) 在空氣中 300 ~ 500°C 之氧化特性，由結果得知，銅基非晶合金之氧化動力學皆符合拋物線型定律，顯示整個氧化反應是由固態擴散所主導。而根據氧化速率值列表 (表1) 可看出兩式合金之氧化速率是隨著溫度的上升而增快，且非晶合金在低溫時氧化速率較晶質合金快 (溫度 450°C)，這是因為高溫下的氧化實驗是以體擴散為主要的擴散途徑，而非晶合金不具晶界的特性恰好有利於體擴散的進行，因此在高溫下非晶合金 Cu₃ 的氧化速率較快；而當氧化溫度為 500°C 時，非晶合金已產生結晶相生成，但晶質合金 XCu₃ 的氧化速率較非晶合金 Cu₃ 快^[10]。事實上，由 XRD 的結果亦可看出氧化實驗的進行會改變材料的微結構。觀察非晶合金 Cu₃ 在 400°C 氧化 108 小時 (圖4) 後，基材結構已逐漸由非晶特性轉變為具有結晶相的特徵峰，因此相變化的發生亦有可能改變合金的氧化動力學，雖然文獻上並無任何結果可以佐證，但本實驗室在過去發表 Zr 基非晶合金的氧化行為中亦可發現類似情形^[6,11]；且當氧化反應進行初期，合金生成 Cu₂O/CuO (短時間結果)，此時合金中銅活性相對降低，造成其他元素相對活性增加，將使基材的合金元素產生局部變化，促使金屬原子濃度重新分布，進而在長時間氧化後基材產生結晶化的現象發生。

根據文獻^[10] 指出，一般銅元素或銅晶晶質合金的氧化會形成兩種穩定的氧化相：CuO 與 Cu₂O。CuO 通常位於外層，且結構鬆散不具保護作用；Cu₂O 為主要的氧化相，且通常分布位於內層。根據缺陷結構的觀點而言，Cu₂O 是 p-type 半導體，其主要缺陷為金屬離子空孔來主導，因此可之，銅基非晶質合金之氧化行為係由銅離子的外擴散為主。

此外，由文獻上^[10] 得知，純 Zr 氧化後只生成

ZrO₂，但 ZrO₂ 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，而本研究所發現的立方晶相則需在高溫 1500°C 以上才穩定。然而，在 Zr 基非晶材料的氧化中發現合金氧化生成正方晶與單斜晶的 ZrO₂，且隨著氧化溫度的上升與氧化時間的增加，正方晶會逐漸轉變為單斜晶結構，因此可知非晶質合金氧化時，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，反而是生成高溫的立方晶相，其真正的原因並無相關文獻說明；但在研究 ZrO₂ 相穩定中，文獻確實發現添加二價陽離子 Ca²⁺ 時，即以少量 CaO (~8 at.%) 存在時，確實可使斜方晶之 ZrO₂ 轉換成穩定的立方晶相，因此 CuO/Cu₂O 的生成可能會與 CaO 有相同的效應，進而促進立方晶之 ZrO₂ 穩定生成。

針對氧化動力學上的差異可知，顯然 ZrTiO₄ 在非晶合金反而會促進動力學之氧化速率增快；而 ZrTiO₄ 的生成，在氧化溫度下，ZrO₂ 與 TiO₂ 兩者皆以 1:1 的比例互溶所製。事實上，ZrO₂ 與 TiO₂ 皆為 n-type 半導體，它們的主要缺陷皆為氧離子不足 (oxygen deficient)，且兩者的缺陷濃度相當^[10]，故當 ZrTiO₄ 生成時，對非晶合金而言，並無法抑制陽離子外擴散及氧離子內擴散，亦即是氧化速率無法降低。因此，由 XRD 的分析結果可知，Ti 在非晶合金 Cu₃ 中參與氧化反應生成 ZrTiO₄，而在晶質合金 XCu₃ 中 Ti 較其他元素安定(未發現 Ti 的氧化物)，故 TiO₂ 生成並與 ZrO₂ 互溶生成 ZrTiO₄ 對非晶質合金而言，產生負面即增加氧化速率的效果。

5. 結論

1. 銅基非晶合金與相同成分的晶質化合金在 300-500°C 之氧化動力學皆遵守拋物線型定律。
2. 銅基非晶合金經氧化實驗後生成的氧化相主要 CuO/Cu₂O，以及少量的 c-ZrO₂ 與 ZrTiO₄，而晶質合金並無 ZrTiO₄ 生成。
3. 銅基非晶合金在 400°C 氧化 108 小時後可發現基材逐漸形成結晶相的特徵峰，可見氧化過程伴隨

著相變化的發生，但在 425°C 氧化 5 分鐘仍保有非晶特徵，顯示非晶質合金氧化溫度與時間皆是造成基材結晶的重要參數。

致謝

本研究承國家科學委員會經費的補助 (NSC 92-2216-E-019-005)，特此致謝。另外，也特別感謝本所李丕耀教授提供的非晶質材料。

參考文獻

1. A. Inoue, *Acta Mater.*, 48 (2000) 279-306.
2. A. Inoue, *Bulk Amorphous Alloys-Practical Characteristics and Applications*, Materials Science Foundations Series, 6 (1999), Zurich, Switzerland: Trans Tech.
3. L. Q. Xing, P. Ochin, M. Harmelin, F. Faudot, and J. Bogit, *J. Non-Cryst. Solids*, 205-207 (1996) 597-601.
4. H. M. Kimura, K. Asami, A. Inoue, and T. Masumoto, *Corr. Sci.*, 35 (1993) 909-915.
5. S. Schneider, X. Sun, M-A. Nicolet, and W. L. Johnson, *Science and Technology of Rapid solidification and Processing*, ed. M. A. Otoni, Kluwer Academic publishers, Netherlands, (1995) 317-326.
6. 謝心心，國立台灣海洋大學材料工程研究所碩士論文，(2003)。
7. U. Köster, D. Zander, Triwikantoro, A. Rudiger, and L. Jastrow, *Scripta Mater.*, 44 (2001) 1649-1654.
8. K. Asami, M. Kikuchi, and K. Hashimoto, *Corr. Sci.*, Vol. 39, No.1 (1997) 95-106.
9. N. Birks and G. Meier, in: "*Introduction to High-Temperature Oxidation of Metals*", Edward Arnold, Ltd., London (1983).
10. P. Kofstad, in: "*High Temperature Corrosion*", London & New York : Elsevier Applied Science

(1988).

11. H. H. Hsieh, W. L. Jang, W. Kai, T. G. Neih, and Y. Kawamura, "Oxidation Behavior of a Zr-Cu-Al-Ni Amorphous Alloy in Air at 300-500°C", 防蝕工程, 第 17 卷第 2 期, 2003 年, 第 93 ~ 102 頁。

收到日期：2004 年 7 月 31 日

修訂日期：2005 年 2 月 16 日

接受日期：2005 年 3 月 2 日

表1 兩種銅基合金之氧化速率值 (Kp, g²/cm⁴/sec)。
Table 1 Oxidation rate constants of Cu₃ and XCu₃ (Kp unit: g²/cm⁴/sec).

溫度\合金	Cu ₆₀ Zr ₃₀ Ti ₁₀ (非晶)	X-Cu ₆₀ Zr ₃₀ Ti ₁₀ (結晶)
350°C	3.23x10 ⁻¹¹	1.02x10 ⁻¹¹
400°C	8.35x10 ⁻¹¹	5.06x10 ⁻¹¹
450°C	7.18x10 ⁻¹⁰	4.54x10 ⁻¹⁰
500°C	1.71x10 ⁻⁹	2.33x10 ⁻⁹

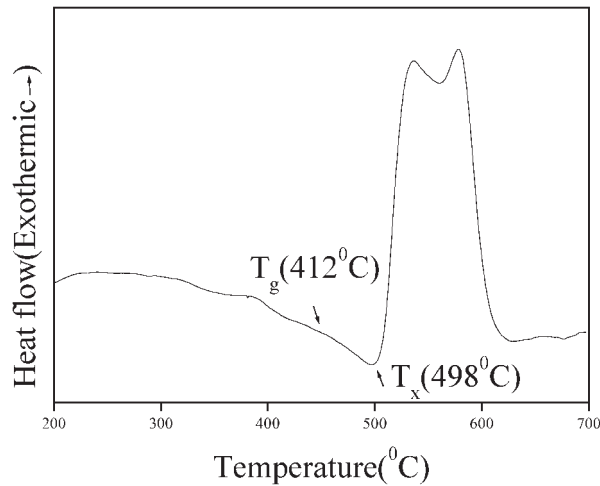


圖1 鈳基非晶合金 Cu₃ 之 DSC 測試 (測試條件：0.167 K/s, 200-700°C)。
Figure 1 DSC curve of Cu₃ metallic glass in the heating rate of 0.167 K/s.

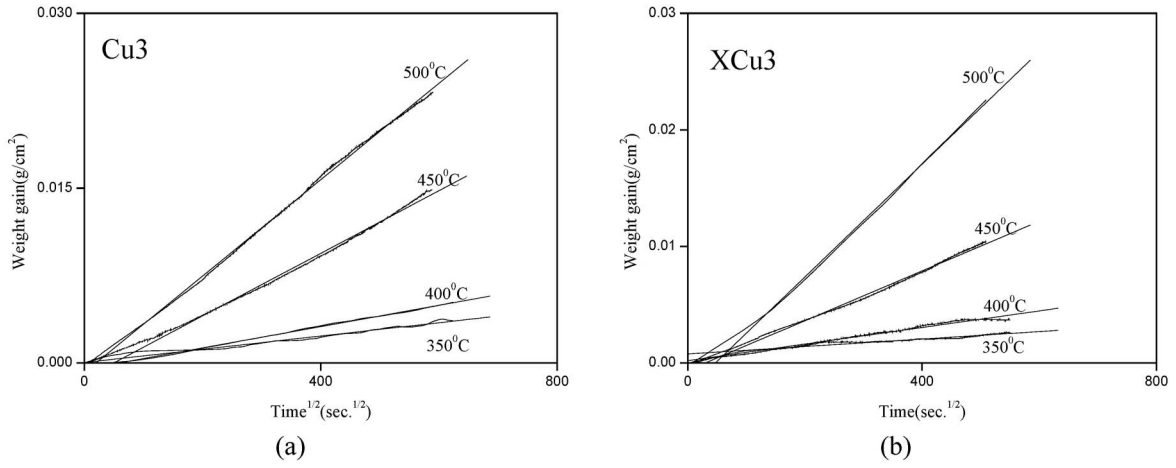


圖2 氧化動力學：(a) 銅基非晶合金 Cu₃；(b) 銅基晶質化合物 XCu₃。
 Figure 2 Oxidation kinetics of (a) amorphous Cu₃, and (b) crystalline XCu₃ alloy.

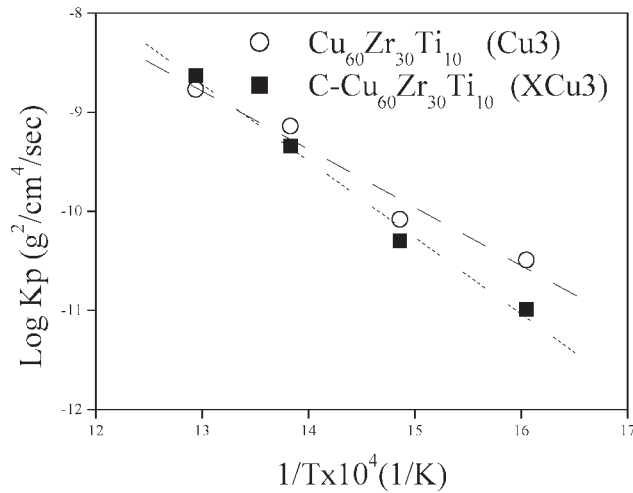


圖3 銅基非晶及其晶質化合物之氧化速率與溫度之關係圖。
 Figure 3 Temperature dependence of oxidation rate constants of Cu₃ and XCu₃.

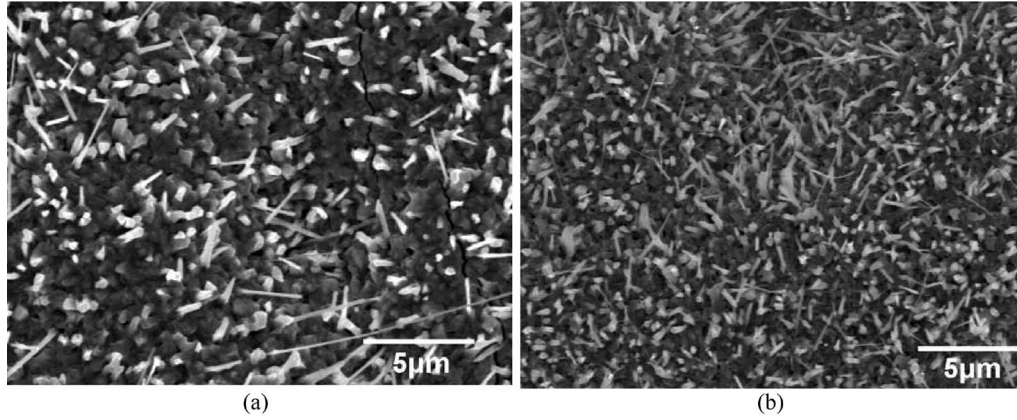


圖4 (a) Cu₃ 塊狀非晶合金 350°C 氧化 108 小時，(b) XCu₃ 晶質化合物在 400°C 氧化 108 小時之表面型態。

Figure 4 SEM of the scale formed on the (a) Cu₃ alloy exposed to air at 350°C for 108 hr, and (b) XCu₃ alloy at 400°C for 108 hr.

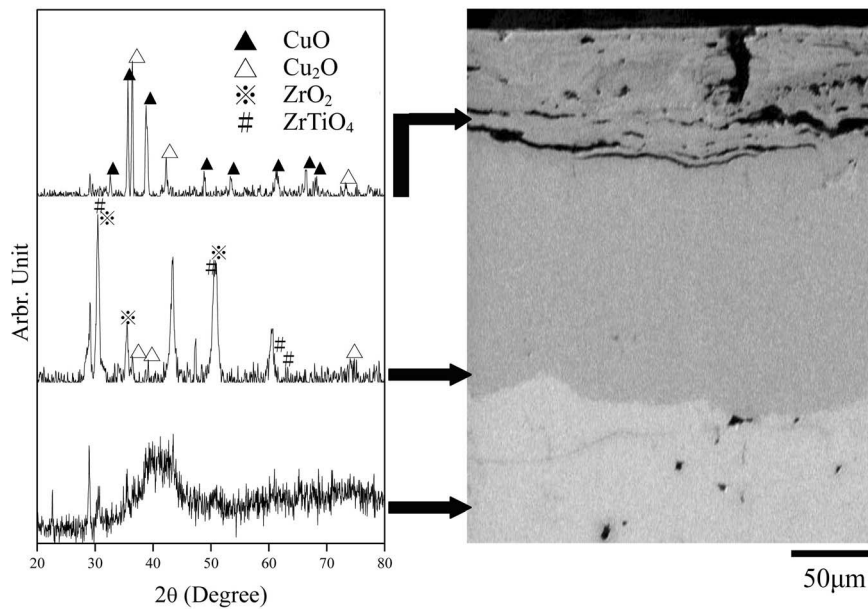


圖5 Cu₃ 非晶合金在 400°C 氧化 108 hr 之 BEI 橫截面觀察及其對照之 XRD 分析。

Figure 5 XRD spectra of oxide scales formed on the ternary BMG at 400°C for 108 hr and its corresponding cross-sectional image.

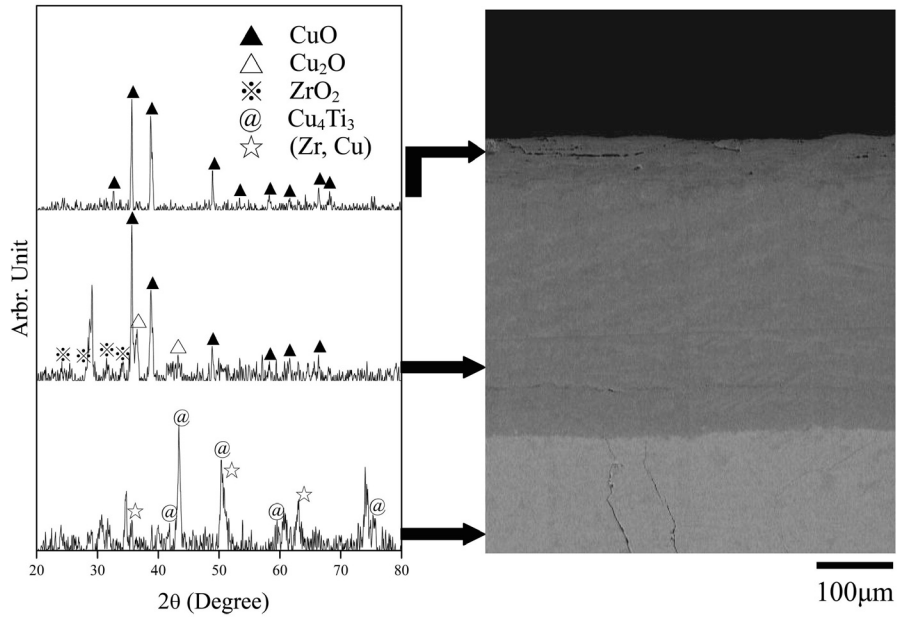


圖6 XCu3 結晶合金 500°C 氧化 96 hr 之 BEI 橫截面觀察及其對照之 XRD 分析。
Figure 6 XRD spectra of oxide scales formed on the crystalline alloy XCu3 at 500°C for 108 hr and its corresponding cross-sectional image.

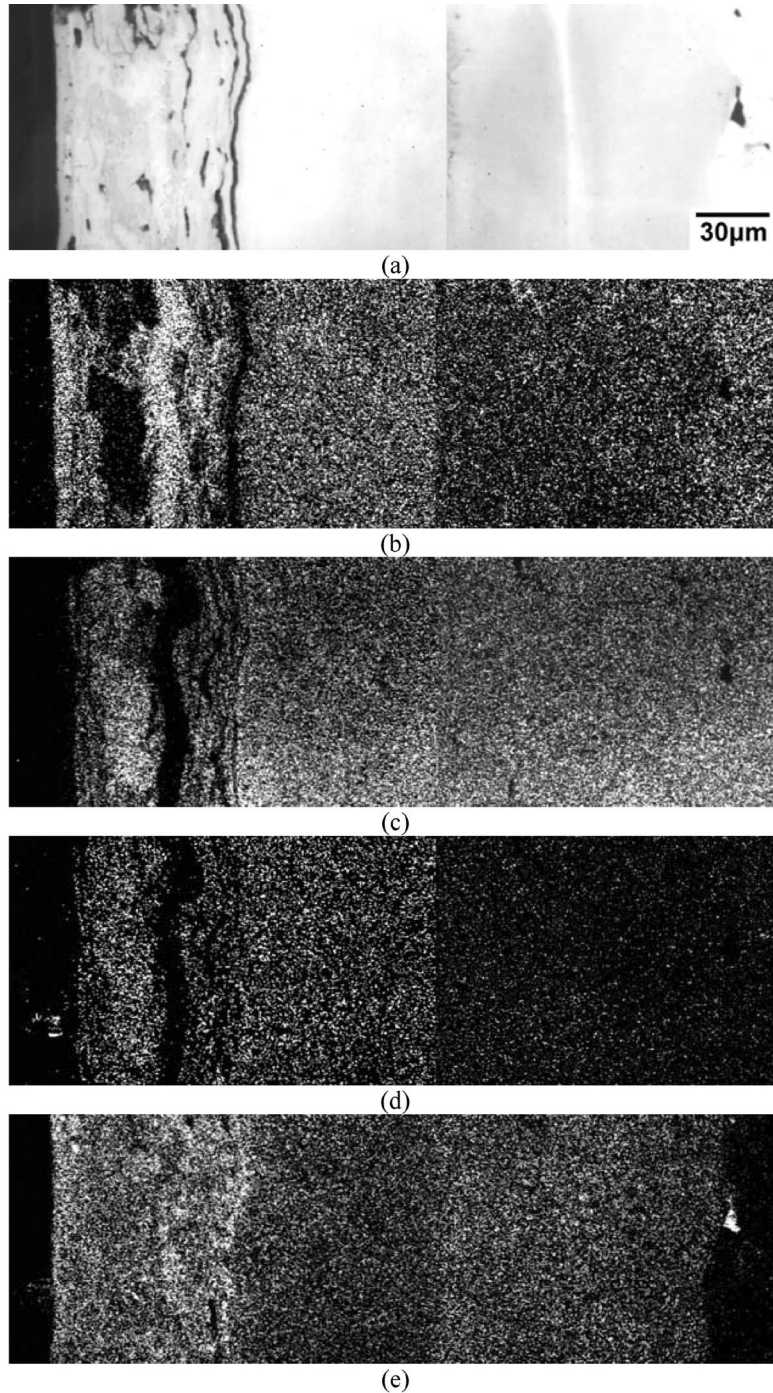


圖7 塊狀非晶合金 Cu₃ 在 500°C 氧化 96 小時之 (a) BEI 橫截面圖與相關元素之 X-光元素分布圖, (b) Cu, (c) Zr, (d) Ti, (e) O。

Figure 7 (a) Cross-sectional micrograph of the scales and X-ray maps of other alloying elements (b) Cu, (c) Zr, (d) Ti, (e) O for Cu₃ glassy alloy oxidized at 500°C for 96 hr.

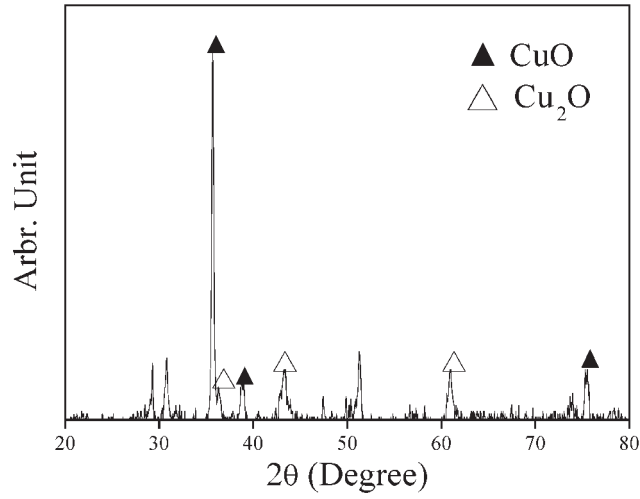


圖8. 銅基非晶質 450°C 氧化 5 分鐘之 XRD 分析圖。
Figure 8. XRD analyses of the oxide scales formed on the ternary BMG at 450°C for 5 min.