

硼含量對 $\text{AlCoCrFe}_2\text{NiMo}_{0.5}\text{B}_x$ 高熵合金腐蝕 性質之影響

李松霖¹、李健平²、林家旭²、何宗翰¹、許經佑²、葉均蔚²、施漢章^{*1,2}

The Effect of Boron Content on the Electrochemical Corrosion Behavior of $\text{AlCoCrFe}_2\text{NiMo}_{0.5}\text{B}_x$ High-entropy Alloys

S. L. Lee¹, C. P. Lee², J. S. Lin², Z. H. He², J. Y. Shiu², J. W. Yeh², H. C. Shih^{*1,2}

Received 19 September 2008; received in revised form 5 October 2009; accepted 4 November 2009

摘 要

高熵合金首先打破傳統合金以單一元素為主要成份的觀念，藉由 5 種以上的主要元素相混合，各種元素之元素含量界於 5 ~ 35 原子百分數(%)之間。過往研究指出， $\text{AlCoCrFe}_2\text{NiMo}_{0.5}\text{B}_x$ 高熵合金具有極佳的硬度與抗高溫潛變能力，且若是在合金中添加不同莫耳比的硼元素時，可以有效提升其耐磨耗能力。為了進一步瞭解 $\text{AlCoCrFe}_2\text{NiMo}_{0.5}\text{B}_x$ 合金的腐蝕行為，將其與 316 不銹鋼相互比較，探討在合金中硼成分的多寡對其腐蝕與電化學性質之影響。由動電位極化曲線得知： $\text{AlCoCrFe}_2\text{NiMo}_{0.5}\text{B}_x$ 高熵合金在 0.5 M 的硫酸溶液中隨著硼成分的增加其腐蝕電位(E_{corr})降低、腐蝕電流密度(i_{corr})上升且鈍態區域也會明顯變窄。即使 $\text{AlCoCrFe}_2\text{NiMo}_{0.5}\text{B}_x$ 合金中的硼含量到達 1 莫耳，對均勻腐蝕的抵抗能力依舊勝於 316 不銹鋼。在 1 M 的氯化鈉水溶液中，當添加微量硼元素時(0.1 莫耳)，對高熵合金的抗蝕有些許助益(E_{corr} 升高、 i_{corr} 降低)，但是一旦添加硼含量超過 0.5 莫耳時，則其抗蝕能力會快速的衰減。由 EIS 分析顯示：當 $\text{AlCoCrFe}_2\text{NiMo}_{0.5}\text{B}_x$ 合金中硼含量增加超過 0.1 莫耳，其 R_{ct} (charge transfer resistance)會逐漸減少，且當硼含量超過 0.5 莫耳時，該合金之 Nyquist 圖在低頻時會出現明顯的電感迴圈。

關鍵詞：高熵合金；動電位極化；電化學阻抗頻譜；硫酸；氯化鈉。

ABSTRACT

High entropy alloys are a newly developed family of multi-component alloys composed of several major alloying elements of 5 at.% to 35 at.%. Literature data indicated that the $\text{AlCoCrFe}_2\text{NiMo}_{0.5}\text{B}_x$ alloy would bear very good hardness and creep resistance, as well as wear

1 中國文化大學材料科學與奈米科技研究所

1 Institute of Materials Science and Nanotechnology, Chinese Culture University

2 國立清華大學材料科學與工程學系

2 Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University

* 連絡作者：heshih@mx.nthu.edu.tw

resistance, when the boron content was increased in the alloy. This paper discusses the effect of boron on the electrochemical properties of the boron-containing AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x alloys. In addition to analyzing the corrosion behavior of this high entropy alloy, we also studied that of commercially available Type 316 stainless steels for comparison purpose. Polarization analyses on the AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x alloy in a 0.5 M sulfuric acid solution clearly indicated that the corrosion potential decreased, the corrosion current density increased and the passive region decreased as the amount of boron increased. However, the general corrosion resistance of this alloy was still better than that of Type 316 stainless steels even if the boron content in this alloy reached 1 mole. In a 1 M NaCl solution, the corrosion potential moved toward the noble direction and the corrosion current decreased when the content of boron was reduced to 0.1 mole. When the content of boron was increased to more than 0.5 mole, the pitting resistance would be impaired. On the other hand, the electrochemical impedance spectra indicated that the R_{ct} (charge transfer resistance) decreased when the boron content in the AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x alloy increased. In the meantime, when the boron content was more than 0.5 mole, the Nyquist plot showed a clear inductance loop.

Keywords: High entropy alloys; Dynamic polarization; Electrochemical impedance spectroscopy; Sulfuric acid; NaCl.

1. 前言

傳統合金通常會以一個元素為底、加入其他合金元素來提升所需要的性質，例如鐵中加鉻以增加防蝕能力。在之後為了高溫下的利用，發展出了所謂的超合金。此種合金多以鐵、鈷、鎳為基底，在高溫下依然有高強度但此種合金在成份上依舊有一主要成份^[1-3]。

近十年來，塊狀金屬玻璃的發展成為熱門題材。塊狀金屬玻璃也是利用多種元素混合以構成非晶質相，其性質相當的優異，但是由於成本因素以及加工性及尺寸大小，而難以應用。金屬玻璃雖然也是利用多種元素混合而成，但是仍是以一個元素為主，因此塊狀金屬玻璃的種類也是以富含某種元素來分類，如鐵基、鈦基、鎂基、鈷基等等。

有鑑於過往合金總是以某一金屬為主要基底，因此本研究提出了一種新的設計概念：合金內至少含有五種主要元素，並且每種元素之莫耳比大於 5% 小於 35%。此種合金被命名為多元高熵合金，希望藉由此一新觀念來突破傳統合金設計的瓶頸。

由材料工程的觀點來看，高熵合金有其特殊之處，以下為其簡述：

(1) 結晶構造：由目前研究顯示，高熵合金可以形成

單一相 BCC 或 FCC 結構，這顯示在沒有主元素的情形下，各種元素會相互溶成單一結構。

- (2) 擴散速率：由於熔融時是混亂排列，若凝固時要分相，因需要各種元素配合擴散，故新的相較難以成核成長，此現象有助於奈米級微細相的形成，更有助於非晶質相之形成。
- (3) 熱力學觀點：形成固溶體相時，每莫耳的組態熵 (configurational entropy change) 如下：

$$\Delta s = -k \ln \omega = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i,$$

若有八種元素存在時，則 $x_i = 1/8 = R \ln 8 = 3R \ln 2 \sim 2.8 R$ ，在此 R 為氣體常數， x 則為各元素之莫耳分量。根據 Richard's rule，金屬由固態變成液態，其熵變化

$$\Delta S_f = \Delta H_f / T_m;$$

ΔH_f 為凝固潛熱， T_m 為平衡凝固點；

高熵合金之亂度是降低自由能的重重大因素相對於純元素相而言，因其自由能很低，亦有助於形成高熵的固溶體相。

- (4) 強化機構：高熵合金若為結晶性時，將會發揮極度地固溶強化效應，差排運動困難(所有的元素都可視為溶質，會阻擋差排移動)，因此強度極高；若高熵合金為非晶質時，則因無差排存在

以利滑動變形，或有滑移形成，強度更高。

- (5) 耐溫：由於高熵合金亂度大，加以高溫下亂度因素更形重要高熵合金無論是結晶或是非晶質固溶體都會更安定，藉由固溶強化或非晶質效應，可獲致極高的高溫強度^[6-8]。
- (6) 電化學：多元高熵合金中可以添加易形成緻密氧化膜之元素可藉此提高其耐蝕性質，另外合金具有之非晶質、微晶粒以及低自由能等因素，皆有助於產生極佳之耐腐蝕性。
- (7) 電性：高熵合金混亂的結晶以及非結晶特性，其電子能帶、載子濃度、導電性質等皆有待與傳統之合金做比較，預期會與傳統合金有所差異。
- (8) 應用：未來潛力應用包括成形製程(可省下機械加工、熱處理、表面處理的費用)，製程中高硬度的耐磨耐熱耐蝕工具、模具、刀具、機件、爐具、以及利用噴鍍或濺鍍製作各種構件之硬面等。其他性質諸如電化學、電性、磁性等方面亦可能有諸多領域之應用。

本實驗之目的即是著眼於研究高熵合金的耐腐蝕能力。利用電化學極化法比較 AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x 高熵合金系統之抗蝕能力是否隨著 B 成分之添加而有所改變，藉著與商用 316 不銹鋼相比較，可得到 AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x 高熵合金系統與商用 316 不銹鋼間具體的差異。

2. 實驗方法

2.1 高熵合金試片製備

本實驗所用之高熵試片合金採用真空電弧熔煉方式澆鑄而成，熔煉溫度約 1600 °C，原料熔融後，注入殼模，殼模則是先預熱至 1100 °C 左右，避免澆鑄時溫差太大的情形。鑄煉出來的合金大小為約

8 cm × 7 cm × 14 cm 的長方體，重約 7 ~ 8 公斤，之後再另行切割至所需大小。澆鑄完成的試片，另行切割成直徑 8 mm，厚度約 2.5 mm 的圓形試片，清洗乾淨並晾乾之後，以點焊機點焊金屬導線在其上，之後以環氧樹脂鑲埋之。鑲埋完成的試片再進行電化學測試。高熵合金與 316 不銹鋼之成分差異如表 1，二者元素組成大致相同，因此對照之試片採用 316 不銹鋼商用試片，使用之試片有裁切為 1 cm²。厚度 0.1 cm 之方形試片以及裁切為直徑 1.26 cm，厚度 0.5 cm 之圓形試片。

2.2 電化學測試

進行電化學測試前試片先清洗乾淨後，以 600 號砂紙研磨，之後再清洗烘乾最後進行電化學測試。電化學量測使用 AUTOLAB 公司的 PGSTAT30。本實驗所使用之電化學測試系統為三極式電極，其中工作電極為所量測之待測試片，參考電極為 Ag/AgCl (3 M KCl)，其電位相對於標準氫氣電極為 0.208 V，而輔助電極則為 Pt 白金片。於實驗中會盡可能將待測試片接近參考電極，並以較大輔助電極之面積，補償溶液之歐姆阻抗^[9-11]。

2.3 極化測試

準備好的試片分別在 0.5 M 的硫酸水溶液中以及 1 M 的氯化鈉溶液中進行極化測試，電位掃描範圍由 -1 V 至 1 V，掃描速率為 1 mV/s。實驗分別在：

- (1) 通入氮氣，以除去溶液中之溶解氧。
- (2) 在不同濃度之除氧硫酸溶液以量測其均勻腐蝕電流，以及在不同濃度之除氧氯化鈉溶液以觀察其孔蝕形成之電位，並比較不同莫耳比之硼元素對其機械性質及電化學性質之變化。

表 1. AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x 高熵合金與 316 不銹鋼之成分(重量百分比)。

Table 1 Chemical Compositions (wt.%) of the AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x High Entropy Alloys and Type 316 Stainless Steel

Alloy	B _(10.81)	Cr _(51.99)	Ni _(58.69)	Fe _(55.84)	Mo _(95.94)
B ₀	0	16.35	18.46	35.13	3
B _{0.1}	0.3	16.30	18.40	35.01	3
B _{0.5}	1.6	16.08	18.15	34.54	2.96
B ₁	3.2	15.81	17.85	33.97	2.91
316SS	0	10 ~ 18	10 ~ 14.5	—	2.5

電化學極化圖可區分出活態區、鈍態區、超鈍態區、以及鈍態區內可能出現之崩潰電位等。使用陽極極化法之目的即是在觀察試片本身的電化學性質，如鈍態現象，鈍態崩破電位，臨界電流密度與臨界電位等等。

2.4 電化學阻抗頻譜(EIS)分析

為推測在硫酸中與氯化鈉中的氧化膜形態，分別在 0.5 M 硫酸與 1 M 氯化鈉溶液中進行阻抗頻譜測試。測試在開路電位下進行，測試前將試片浸泡於溶液中約半小時以等待開路電位平衡，測試中皆通入氮氣以排除氧氣的影響。測試最大為± 10 mV，頻率範圍：100 kHz ~ 0.01 Hz^[12-13]。

2.5 微結構觀察

做完極化測試的高熵合金試片，清洗烘乾之後，以 JEOL-5410 掃描式電子顯微鏡觀察其腐蝕形態。

3. 結果與討論

3.1 AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x 高熵合金於 0.5 M 硫酸中之極化掃描分析

此處分別添加 0.1、0.5、1 份莫耳比的硼元素在合金成份中，其餘條件皆不變，觀察其在除氧 0.5 M 硫酸中與不含硼元素的合金之性質改變。並可由合金之陽極極化曲線部分，觀察是否有鈍態現象的形成，以及硼成分對腐蝕性質之影響。

圖 1 為 B_x 高熵合金與 316 不銹鋼在 0.5 M 硫酸

表 2. AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x 高熵合金於室溫下除氧 0.5 M 硫酸溶液中之阻抗頻譜參數。

Table 2 EIS results of the AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x alloys in deaerated 0.5M H₂SO₄ solutions at room temperature.

Boron _(莫耳)	R _s (ohm•cm ²)	R _{ct} (ohm•cm ²)	C _{dl} (μF)
B ₀	1.05	194.82	39.3
B _{0.1}	0.75	161.4	124.2
B _{0.5}	1.00	95.05	125.0
B ₁	1.84	64.71	120.7

溶液中，其極化曲線隨合金成分不同之變化圖，阻抗頻譜測試結果如表 2 所示。由極化曲線觀察到腐蝕電位則是位於-0.36V(Ag/AgCl) ~ -0.26 V(Ag/AgCl)附近，因此在圖 1 中，可以發現 B_x 高熵合金有一個非常大的鈍態區(鈍態範圍將近~ 1 V (Ag/AgCl)之多)且崩潰電位也高達 0.9 V (Ag/AgCl)。由圖 2 及圖 3 觀察到 B_x 高熵合金的腐蝕電位 E_{corr}(-0.276 (Ag/AgCl) ~ -0.305 V (Ag/AgCl))以及腐蝕電流 i_{corr}(1.78×10⁻³ ~ 2.97×10⁻³ A/cm²)皆較 316 不銹鋼(E_{corr} = -0.42 V (Ag/AgCl)、i_{corr} = 1.37×10⁻³ A/cm²)為佳的。

由圖 2 可以發現，添加硼元素會使 B_x 高熵合金的腐蝕電位下降(由-0.276 V (Ag/AgCl)下降到-0.305 V (Ag/AgCl))。由圖 4 得知，添加硼元素也會使鈍態區的電流增大，不過鈍態區的範圍可說是沒有改變。這點可能是因為硼元素的添加會影響鈍態膜之緻密性，使添加之硼元素越多時，鈍態膜的保護效果就越差，並且添加的硼元素增多時，其鼻尖電流密度亦會跟著增加(由 4.38×10⁻³ A/cm² 上升到 2.89×10⁻² A/cm²)，而鼻尖電位也是跟著增加(由-0.19 V (Ag/AgCl)上升到-0.18 V (Ag/AgCl))，代表添加了硼元素的時候，其鈍態膜形成亦會受到影響。不過就算添加硼元素達到一個莫耳，其腐蝕電位依然比 316 不銹鋼在除氧硫酸中之性質為佳。

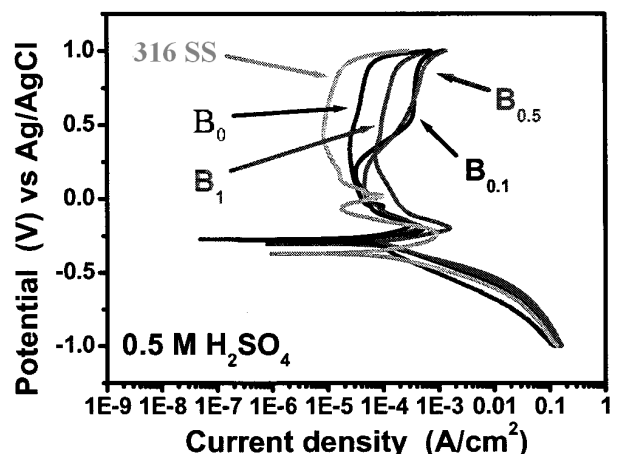


圖 1 AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x 在除氧 0.5 M H₂SO₄ 溶液中的極化曲線。

Figure 1 The effect of boron content on the polarization curves of the AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x alloys in deaerated 0.5 M H₂SO₄ solutions.

3.2 AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x 高熵合金於 1 M 氯化鈉中之極化掃描分析

圖 5 為 B_x 高熵合金在 1 M 氯化鈉溶液中之極化曲線圖，阻抗頻譜測試結果如表 3 所示。B_x 高熵合金在氯化鈉中之腐蝕性質與在硫酸中有明顯之不同，首先就是 B_x 高熵合金在氯化鈉中之腐蝕電位明顯的比起在硫酸中降低了許多，但是腐蝕電流差異

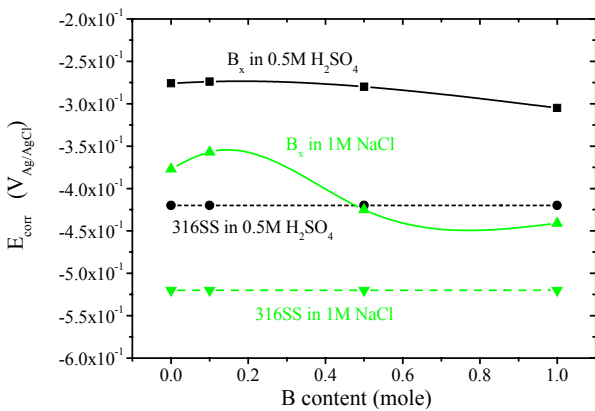


圖 2 AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x 在除氧 0.5 M H₂SO₄ 以及除氧 1 M NaCl 中腐蝕電位的變化。
Figure 2 Variations in E_{corr} of the AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x alloy as a function of boron content in deaerated 0.5 M H₂SO₄ solutions and in deaerated 1 M NaCl solutions.

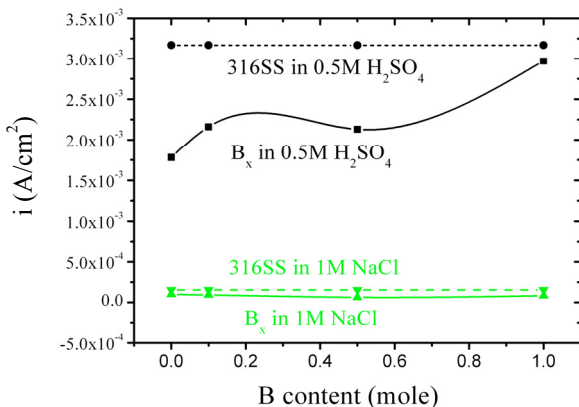


圖 3 AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x 在除氧 0.5 M H₂SO₄ 以及除氧 1 M NaCl 中腐蝕電流密度的變化。
Figure 3 Variations in i_{corr} of the AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x alloys as a function of boron content in deaerated 0.5 M H₂SO₄ solutions and in deaerated 1 M NaCl solutions.

則將近一個量級。

我們由圖 5 中陰極極化曲線可以發現，有極限電流的存在，也就是 B_x 高熵合金在 1 M 氯化鈉溶液中的腐蝕行為是受到擴散控制的，其原因可能是因為在氯化鈉溶液中氫離子濃度並未如在硫酸溶液中的高，陰極反應速率受到限制，並且電荷大部分由

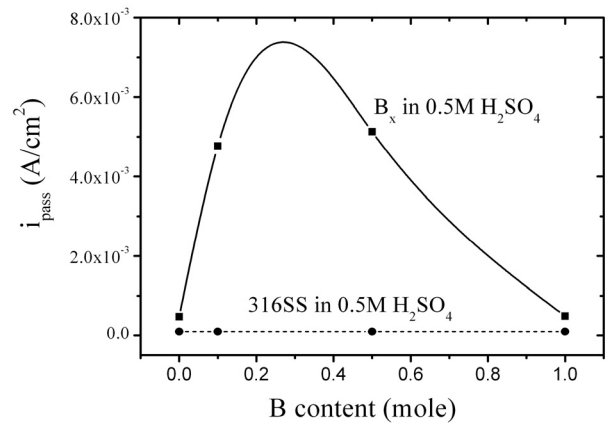


圖 4 AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x 在除氧 0.5 M H₂SO₄ 以及除氧 1 M NaCl 中鈍態電流的變化。
Figure 4 Variations in i_{pass} of the AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x alloys as a function of boron content in deaerated 0.5 M H₂SO₄ solutions.

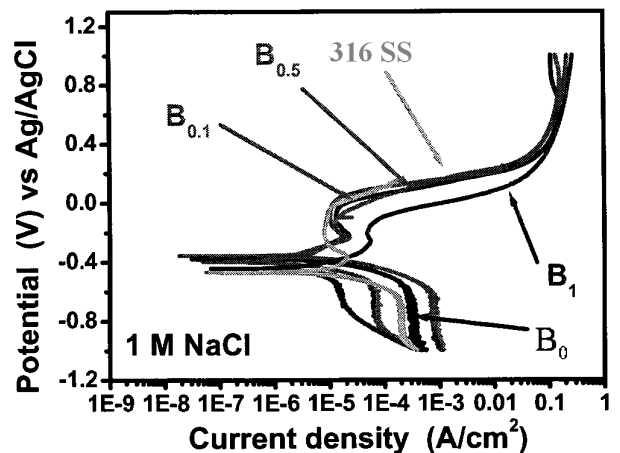


圖 5 AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x 在除氧 1 M NaCl 溶液中的極化曲線。
Figure 5 The effect of boron content on the polarization curves of the AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x alloys in deaerated 1 M NaCl solutions.

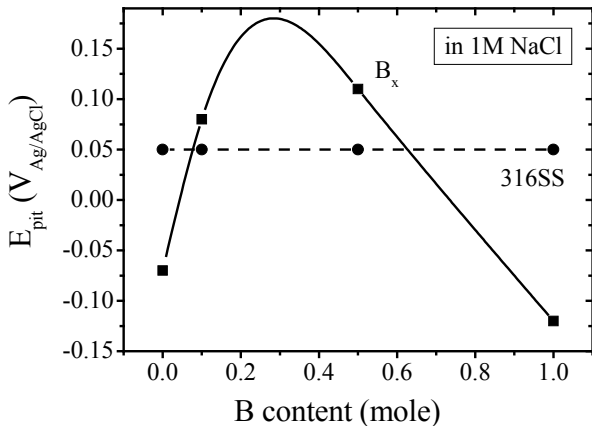


圖 6 AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x 在除氧 1 M NaCl 中孔蝕電位的變化。

Figure 6 Variation in Epit of the AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x alloys as a function of boron content in deaerated 1 M NaCl solutions.

鈉離子傳遞，而鈉離子在擴散速率上自然不及氫離子，因此出現了極限電流密度^[15]。

在含有氯離子的環境之中，一開始在表面凹處形成腐蝕起始點，凹處成爲陽極，四周則爲陰極，

凹處聚集帶正電之金屬離子，吸引帶負電的氯離子，金屬離子的水解作用產生氫離子，氫離子和氯離子都會加速腐蝕速率。凹處漸漸被腐蝕成爲深孔，腐蝕於是愈嚴重，形成孔蝕，孔蝕電位(E_{pit})則是判斷孔蝕發生的時機。

我們可以由圖 6 發現到其孔蝕電位(E_{pit})的趨勢則是隨著添加硼元素的莫耳比先增加而後再減少(先由-0.07 V(Ag/AgCl)上升到 0.11 V (Ag/AgCl)，再減少至-0.12 V (Ag/AgCl))，可能的原因是，在添加微量的硼元素時，其腐蝕產物會阻礙擴散進行，但添加硼元素增多時，腐蝕產物反而無法有效阻擋擴散進行，以致於添加硼元素含量增高時，其孔蝕電位反而降低了。

3.3 AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x 高熵合金腐蝕產物微結構觀察結果與阻抗頻譜分析

圖 7 是添加硼元素之高熵合金在除氧 0.5 M 硫酸下進行極化測試後的 SEM 圖的結果，由圖 7(a)可以發現到，當鈍態膜生成時在這些網狀脈絡生成物^[16]的地方反而容易先腐蝕掉，變成鈍態膜之缺陷處由

表 3. AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x 高熵合金於室溫下除氧 1 M 氯化鈉溶液中之阻抗頻譜參數。

Table 3 EIS results of the AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x alloys in deaerated 1 M NaCl solutions at room temperature.

Boron(莫耳)	R _s (ohm · cm ²)	R _{ct} (ohm · cm ²)	C _{dl} (μF)	Z _w (ohm · cm ²)
B ₀	4.00	81.5k	770	551.9
B _{0.1}	3.90	232.5k	704	684.6
B _{0.5}	3.86	80.0k	898	641
B ₁	3.76	21.5k	774	416.7

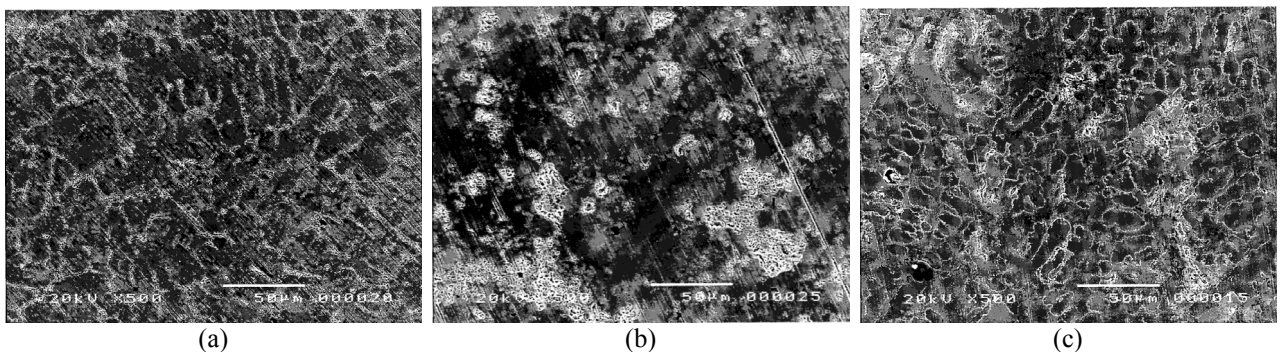


圖 7 AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x 高熵合金在除氧 0.5 M H₂SO₄ 溶液中極化測試後之 SEM (a) B0.1, (b) B0.5, (c) B1。
Figure 7 SEM micrographs of the AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x alloys showing surface morphologies after anodic polarization in deaerated 0.5 M H₂SO₄ solutions for variation boron contents of (a) B0.1, (b) B0.5 and (c) B1.

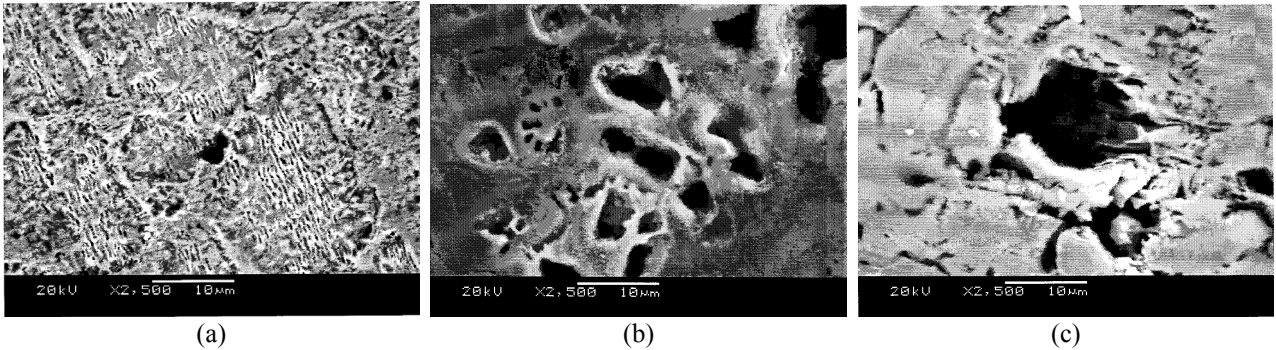


圖 8 AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x 高熵合金在除氧 1 M NaCl 溶液中極化測試後之 SEM (a) B0.1, (b) B0.5, (c) B1。
 Figure 8 SEM micrographs of the AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x alloys showing surface morphologies after anodic polarization in deaerated 1 M NaCl solutions for variation boron contents of (a) B0.1, (b) B0.5, and (c) B1.

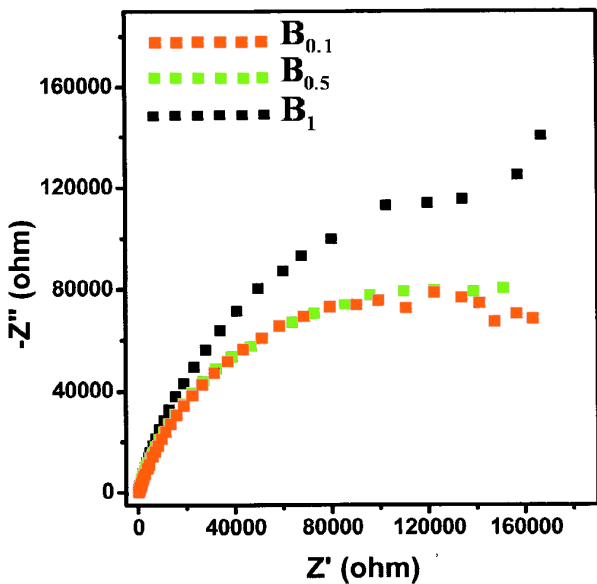


圖 9 AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x 高熵合金在除氧 1 M NaCl 溶液中之 Nyquist 圖。
 Figure 9 Nyquist plots of the AlCoCrFe₂NiMo_{0.5}B_x alloys in deaerated 1 M NaCl solutions for various boron contents of B0.1, B0.5, and B1.

圖 7(b)以及(c)可以發現，雖然鈍態膜上有龜裂之缺陷，但其依舊表現出只有一個時間常數的行為，也就是其鈍態膜效應仍舊表現的與未添加硼元素之高熵合金相似^[17]。

圖 8 則是添加不同莫耳比硼元素的高熵合金在 1 M 氯化鈉溶液中做極化測試後再以掃描式電子顯

微鏡觀察其表面形態，以及圖 9 用阻抗頻譜法在開路電位下所得的測試結果，我們可以發現，當添加硼元素在 0.1 莫耳時，其表面形態會出現網路狀條紋^[18]，這與先前的金相圖形十分類似，只是在硫酸溶液中這些網狀結構反而是鈍態膜的缺陷處。在此腐蝕產物大多是由樹枝狀結構腐蝕而生成，表面上的黑色孔洞則是高熵合金在鑄造時的天然缺陷。而當硼元素添加莫耳比達到 0.5 莫耳時，其表面開始出現大量大小不一的孔洞。而當硼元素添加莫耳比達到 1 莫耳時，可發現不只是有孔洞，另外尚有大規模的龜裂發生。對比表 3 可發現，當我們硼元素添加量為在 0.5 莫耳以下時，電荷轉移阻抗以及 Warburg 阻抗會較未添加硼元素的高熵合金來的高，也就是添加量低於 0.5 莫耳時，其腐蝕產物可以有效的阻擋擴散的進行，而添加量到了一個莫耳的時候，其電荷轉移阻抗以及其 Warburg 阻抗都有非常明顯的下降，代表到了這個時候，表面的腐蝕產物反而無法阻擋擴散進行，只至於表面的孔洞可能使底材直接承受腐蝕，如圖 8(b)所示，在此時即有可能發生局部腐蝕現象。

4. 結論

1. 在 1 M 氯化鈉溶液中，高熵合金在陰極極化曲線上皆有極限電流密度的存在，原因可能是因為在氯化鈉溶液中，氫離子含量不若硫酸一般的高，因此陰極反應受到限制，又電荷傳遞由鈉離子來完成，而鈉離子之移動速度不若氫離子一般的高，以致於會有極限電流密度的存在，因此高熵

合金在 1 M 氯化鈉溶液中其腐蝕行為是受到擴散控制的。

2. 在高熵合金添加 B 元素，會使其在硫酸中的腐蝕速率加快，並且腐蝕電位也是下降，造成腐蝕性質全面降低，原因是隨著 B 元素的增加會使高熵合金表面的鈍態膜緻密度下降，以致於保護效果降低，不過即使 B 元素增加到 1 M，其腐蝕電位依然比 316 不銹鋼在除氧硫酸中高。
3. 在高熵合金添加微量 B 元素(約 0.1 莫耳比)，則可以提升其在 1 M 氯化鈉溶液中的耐腐蝕性，原因是添加微量的 B 元素其腐蝕產物的堆疊可以阻止擴散進行，但是當添加 B 元素比達到一個莫耳時，其表面腐蝕產物的堆疊將無法阻止擴散發生，以致於腐蝕速率將會增加。
4. $\text{AlCoCrFe}_2\text{NiMo}_{0.5}\text{B}_x$ 高熵合金在 0.5 M 硫酸或 1 M 氯化鈉溶液，隨著硼元素的增加，表面均勻腐蝕或孔蝕的情形也隨之嚴重。

誌謝

本研究承蒙國科會計劃編號 NSC 96-2221-E-034-006-MY2 經費補助，特此致謝。

參考文獻

1. A. Inoue, K. Kita, T. Masumoto, and K. Ohtera, "New Amorphous Alloys with Good Ductility in Al-Ce-M ($M=\text{Nb, Fe, Co, Ni or Cu}$) Systems", Japanese Journal of Applied Physics Part 2-letters, 27 (1998) pp. 1796 ~ 1799.
2. A. Inoue, K. Kita, T. Masumoto, and T. Zhang, "An Amorphous $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ Alloy Prepared by Water Quenching", Materials Transactions, JIM, 30 (1989) pp. 722 ~ 725.
3. A. Inoue, T. Masumoto, and T. Zhang, "Zr-Al-Ni Amorphous Alloys with High Glass Transition Temperature and Significant Supercooled Liquid Region", Materials Transactions, JIM, 31 (1999) pp. 177 ~ 183.
4. A. Inoue and T. Masumoto, "Amorphous alloys having superior processability", U.S. Patent No. 5032196, Japanese Patent 07-122120 (1991).
5. A. Inoue, T. Zhang, K. Ohba, and T. Shibata, "Continuous-Cooling-Transformation (CCT) Curves for Zr-Al-Ni-Cu Supercooled Liquids to Amorphous or Crystalline Phase", Materials Transactions, JIM, 36 (1995) pp. 876 ~ 878.
6. A. Inoue and J. S. Gook, "Multicomponent Fe-Based Glassy Alloys with Wide Supercooled Liquid Region before Crystallization", Materials Transactions, JIM, 36 (1995) pp. 1282 ~ 1285.
7. A. Inoue, N. Nishiyama, and T. Matsuda, "Preparation of Bulk Glassy $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ Alloy of 40 mm in Diameter by Water Quenching", Materials Transactions, JIM, 37 (1996) pp. 181 ~ 184.
8. A. Inoue, T. Nakamura, N. Nishiyama, and T. Masumoto, "Mg-Cu-Y Bulk Amorphous Alloys with High Tensile Strength Produced by a High-Pressure Die Casting Method", Materials Transactions, JIM, 33 (1992) pp. 937 ~ 945.
9. Herbert H. Uhlig and R. Winston Revie, in : *Corrosion and Corrosion Control, 3rd* (John Wiley and sons, 1991).
10. Denny A. Jones, in: *Principle and Prevention of Corrosion, 2nd* (Simon & Schuster, 1996).
11. Robert G. Kelly, John R. Scully, David W. Shoesmith, and Rudolph G. Buchheit, in : *ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES IN CORROSION SCIENCE AND ENGINEERING* (Marcel Dekker, Inc. New York, 2003).
12. Y. Y. Chen, T. Duval, U. D. Hung, J. W. Yeh, and H. C. Shih, "Electrochemical kinetics of the high entropy alloys in aqueous environments-a comparison with type 316 stainless steel", Corrosion Science, 47 (2004) pp. 2679 ~ 2699.
13. Y. Y. Chen, T. Duval, U. D. Hung, J. W. Yeh, and H. C. Shih, "Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys comparison with type-316 stainless steel", Corrosion Science, 47 (2004) pp. 2257 ~ 2279.
14. C. P. Lee, Y. Y. Chen, C. Y. Hsu, J. W. Yeh, and H. C. Shih, "The Effect of Boron on the Corrosion Resistance of the High Entropy Alloys

- Al_{0.5}CoCrCuFeNiB_x*", Journal of The Electrochemical Society, 154 (2007) pp. 424 ~ 430.
15. C. P. Lee, C. C. Chang, Y. Y. Chen, J. W. Yeh, and H. C. Shih, "Effect of the aluminium content of *Al_xCrFe_{1.5}MnNi_{0.5}* high-entropy alloys on the corrosion behaviour in aqueous environments", Corrosion Science, 50 (2008) pp. 2053 ~ 2060.
16. A. Inoue, T. Nakamura, T. Sugita, T. Zhang and T. Masumoto, "Bulky La-Al-TM (TM=Transition Metal) Amorphous Alloys with High Tensile Strength Produced by a High-Pressure Die Casting Method", Materials Transactions, JIM, 34 (1993) pp. 351 ~ 358.
17. A. Inoue and T. Zhang, "Fabrication of Bulk Glassy *Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀* Alloy of 30 mm in Diameter by a Suction Casting Method", Materials Transactions, JIM, 37 (1996) pp. 185 ~ 187.
18. A. Inoue, "Bulk Amorphous Alloys - Preparation and Fundamental Characteristics", Materials Science Foundations, 4, Zurich (1999) 124.

收到日期：2008 年 9 月 19 日

修訂日期：2009 年 10 月 5 日

接受日期：2009 年 11 月 4 日

