

Co₆₉Fe₄Ni₁Mo₂B₁₂Si₁₂ 非晶薄帶在 450 °C ~ 600 °C 之空氣氧化行爲研究

林品辰¹、開物*¹、廖楷輝²

Air Oxidation Behavior of a Co₆₉Fe₄Ni₁Mo₂B₁₂Si₁₂ Amorphous Ribbon

P. C. Lin¹, W. Kai*¹, P. K. Liaw²

Received 19 September 2009; received in revised form 15 March 2010; accepted 29 March 2010

摘 要

本研究探討 20 μm 厚度的鈷基非晶薄帶(Co₆₉Fe₄Ni₁Mo₂B₁₂Si₁₂, at.%)在 450 ~ 600 °C 乾空氣中之氧化行爲，研究結果顯示，在各溫度下之氧化動力學呈現複雜而多段拋物線的趨勢，且氧化速率隨溫度上升而增快。由 TEM 分析得知，鈷基非晶合金氧化後其氧化層主要為 CoO，再經由 XRD 分析得知，其基材有 Co₂B、Co₃B 及純鈷(HCP)等結晶相產生，顯示非晶合金經高溫氧化後之基材有相變化發生。

關鍵詞：鈷基非晶合金；CoO；2705M。

ABSTRACT

The oxidation behavior of a 20 μm-thick Co-based amorphous ribbon (2705M, Co₆₉Fe₄Ni₁Mo₂B₁₂Si₁₂ in at.%) was studied over the temperature range of 450 ~ 600 °C in dry air. The oxidation kinetics of the Co-based alloy at three selected temperatures generally followed a complex multi-stage parabolic-rate law, of which the oxidation rates increased with increasing temperature. In general, the scale formed on the Co-based alloy consisted of an exclusive cubic-CoO. Based on XRD analyses, three crystalline phases of Co₂B, Co₃B and hcp-Co were detected, indicating that phase transformation of the amorphous substrate occurred.

Keywords: Co-based, CoO, 2705M.

1 國立臺灣海洋大學材料工程研究所

1 Institute of Materials Engineering, National Taiwan Ocean University

2 美國田納西州立大學材料科學與工程學系

2 Dept. of Materials Science and Engineering, University of Tennessee, USA

* 連絡作者：wkai@mail.ntou.edu.tw

1. 前言

1960年 Duwez 教授等人發展撞擊激冷法以急速冷卻方式^[1]製造出 $\text{Au}_{70}\text{Si}_{30}$ 非晶質薄片，此為以金屬玻璃於急冷製程製造非晶金屬之首例，進而開創非晶研究的契機。1980年 Narasimhan 等人進一步開發平面流鑄法技術^[2]，製造出更寬廣且連續的非晶薄帶。而文獻上有關鈷基非晶的報導，最早於1982年由學者 Hagiwara 提出^[3]，以成份 $\text{Co}_{77.5}\text{Si}_{7.5}\text{B}_{15}$ 為例，其維克氏硬度為 1350 HV，拉伸強度為 3270 MPa。

現今，常見的鈷基非晶材料有 $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Ni}_1\text{Mo}_2\text{B}_{12}\text{Si}_{12}$ ^[4] 及 $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Ni}_1\text{Mo}_2\text{B}_{12}\text{Si}_{12}$ ^[5] 等，它們可應用於奈米晶材料的前導產物(precursor)^[6,7] 及磁性感測器(magnetic sensors)^[8-10]，此外由文獻得知，鈷基非晶合金具有優良的機械性質，其破壞強度約 5000 MPa，楊氏係數為 190 ~ 210 GPa^[11,12]。然而本研究材料商用代號為 2705M ($\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Ni}_1\text{Mo}_2\text{B}_{12}\text{Si}_{12}$)，它的維克氏硬度約為 900 HV (負載 50 g)，拉伸強度可達 1000 ~ 1700 MPa 以及彈性係數約為 100 ~ 110 GPa，此外，它的物理性質則有熱膨脹率 12.1 ppm/°C，居禮溫度 365 °C，及電阻率 136 Ωm ^[13]。

本實驗材料具有零磁滯伸縮值(小於 1)^[13]，故其軟磁特性非常優越。鈷基非晶質合金具有最低的鐵損值及非常高的導磁率及低磁滯損失，故而文獻上有許多研究探討它們在高頻範圍之變壓器及電子元件的應用^[8,14]。而預期當它們在實際應用中受溫度升高將產生裂化的可能，因此，高溫氧化的研究將是非晶合金可能面臨的一大課題，故本實驗探討鈷基非晶合金在乾空氣中不同溫度下的高溫氧化行為。

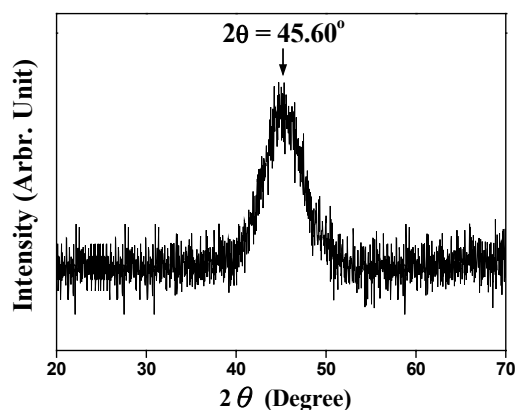


圖 1 鈷基非晶基材 XRD 繞射分析。

Figure 1 XRD spectra of the Co-based ribbon.

2. 實驗方法

本實驗選用鈷基非晶合金成分為 $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Ni}_1\text{Mo}_2\text{B}_{12}\text{Si}_{12}$ ，其厚度約為 20 μm ，試片以剪刀裁成實驗所需大小 3.25 mm × 3.25 mm，置於酒精及丙銅中，使用超音波震盪機反覆清洗，吹乾備用。

氧化實驗前，鈷基非晶薄帶先以示差熱分析儀(DSC, Perkin-Elmer Diamond DSC)在通高純度氬氣($\geq 99.995\%$)下，以 20 °C/min 升溫速率量測非晶合金 50 ~ 700 °C 之間的熱流變化情形，其結果可得知玻璃轉換溫度(T_g)及結晶溫度(T_x)。另外，本研究也把試片至於石英坩堝中，並且以白金細線懸吊在通入乾空氣($\text{Po}_2 = 0.21 \text{ atm}$)之熱重分析儀(TGA, Perkin-Elmer Pyris 1)中進行氧化，TGA 之升溫速率為 20 °C/min，待 TGA 冷卻至室溫後，再從爐中取出試片進行 X-光繞射(X-Ray Diffraction, XRD)，並配合逐層研磨法分析氧化物及結晶相之組成；另外配合掃描式電子顯微鏡(FE-SEM, HitachiS-4800，含 EDS 能譜分析與 BEI 背像散射電子影像)，以探討氧化物之縱深分部，此外，更利用穿透式電子顯微鏡(TEM)分析氧化層的成分分布與基材之結構特性。

3. 結果

3.1 基材分析

鈷基非晶合金之基材由 XRD 分析結果如圖 1 所示，由圖可知，此鈷基非晶除了約在 $2\theta = 45.6^\circ$ 時有一個寬廣繞射峰外，並無任何結晶峰出現，顯示此時基材為非晶狀態。經由 DSC 測試後，鈷基非晶合金之熱流分析曲線如圖 2 所示；由圖可知，當溫度上升時，鈷基非晶合金之熱流訊號變化趨勢先由非晶固態開始，經玻璃轉換溫度區、過冷液態區、

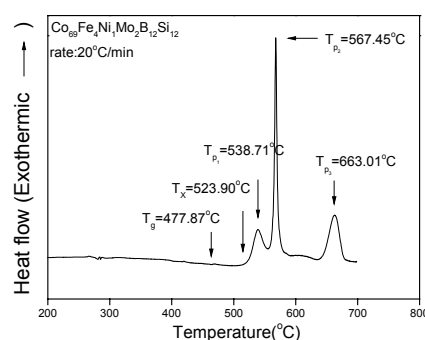


圖 2 鈷基非晶薄帶之熱流分析曲線。

Figure 2 DSC curves of the Co-based ribbon.

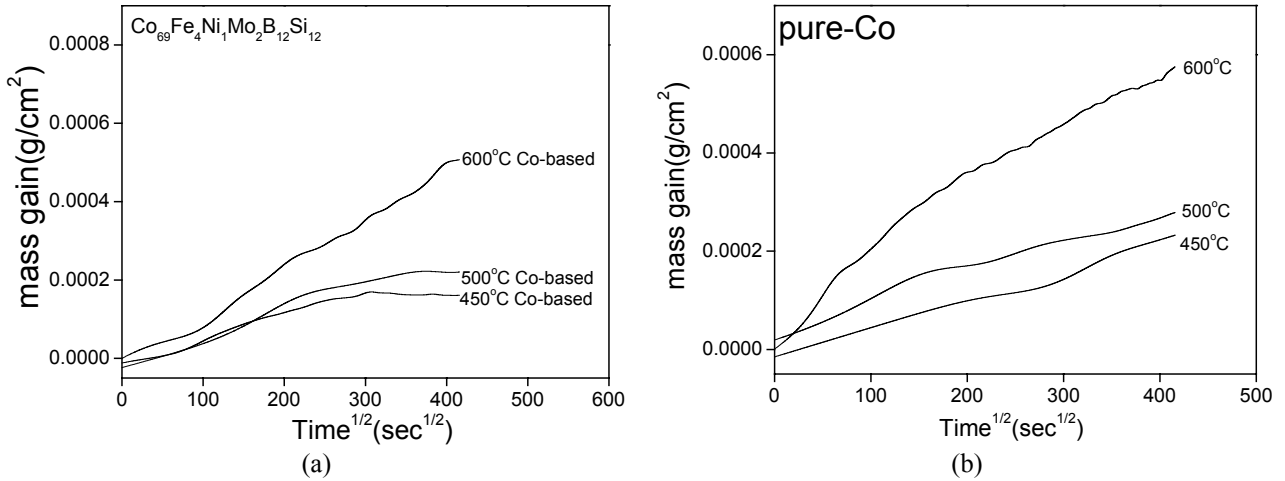


圖 3 (a) 鈷基非晶合金在不同溫度下於乾空氣中之氧化動力學，(b) 純鈷在空氣中不同溫度下氧化動力學。
 Figure 3 (a) Oxidation kinetics of the Co-based ribbon in dry air at different temperatures. (b) Oxidation kinetics of the pure-Co in dry air at different temperatures.

結晶反應區，最終到完全結晶固態；而由圖中亦得知鈷基非晶有三個明顯的放熱峰，顯示可能有三個結晶相的生成，此外，DSC 量測後得知，鈷基非晶的 T_g 及 T_x 溫度分別為 477.87 及 523.90 °C，因此可知其過冷液態區 (ΔT_x) 為 46.03 °C，因此，根據 DSC 熱流分析結果得知，本次研究將鈷基非晶的氧化溫度範圍設定在 450 ~ 600 °C 之間，以涵蓋非晶固態 (T_g 點以下的 450 °C)、過冷液態 (介於 T_g 與 T_x 溫度之間的 500 °C) 及結晶固態 (高於 T_x 點的 600 °C) 之三個區間。

3.2 氧化動力學

鈷基非晶合金於空氣中之氧化動力學如圖 3(a) 所示，由圖得知，鈷基非晶合金在 450 ~ 600 °C 氧化 48 小時之氧化動力學皆呈現複雜而多段的拋物線律趨勢。而氧化反應常數 (k_p 值) 係由圖中的動力學曲

表 1. 鈷基非晶薄帶與純鈷在空氣下之氧化速率常數 (單位: $g^2/cm^4/sec$)。

Table 1 Oxidation Rate Constants (unit: $g^2/cm^4/sec$) of the Co-based Ribbon and Pure-Co

| k_p ($g^2/cm^4/sec$) | 450 °C | 500 °C | 600 °C |
|--------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Co-based ribbon | 1.12×10^{-14} | 1.32×10^{-13} | 2.02×10^{-12} |
| Pure-Co | 2.31×10^{-13} | 3.64×10^{-13} | 2.68×10^{-12} |

線，經過最小平方差之曲線回歸而得之，其中，鈷基非晶在各穩定狀態下的 k_p 值，如表 1 所示；由表可知，非晶之 k_p 值隨溫度上升而增快，此外，為便利比較非晶的抗氧化能力，純鈷的氧化速率值也列於表中。鈷基非晶合金的氧化速率常數與溫度倒數之 Arrhenius 圖，如圖 4 所示，非晶合金在 450 ~ 600 °C 之間的 k_p 值隨溫度上升而加快，其氧化反應之活

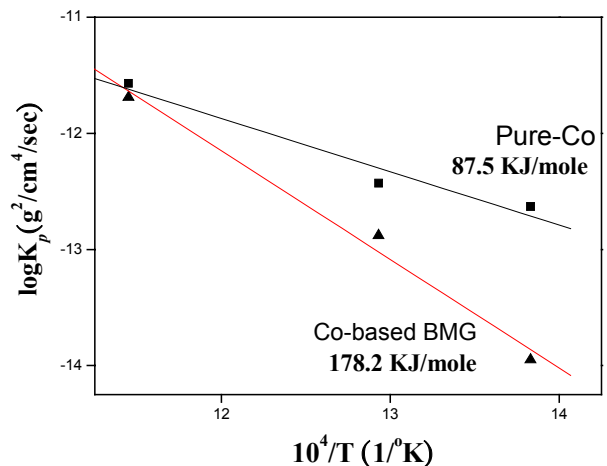


圖 4 純鈷與鈷基非晶薄帶在空氣下氧化反應常數 ($\log k_p$) 與溫度倒數 ($1/T$) 的關係圖。

Figure 4 Temperature dependence of the oxidation rates of pure-Co and the Co-based ribbon in dry air.

化能(Q 值)約為 178.2 KJ/mol，高於純鈷氧化反應之 Q 值(~87.5 KJ/mol)，兩者間之差異，可推測非晶的氧化機制與純鈷的氧化機制有所不同。整體而言，比較純 Co 及非晶合金在的動力學曲線，如圖 3(b)可知，鈷基非晶的氧化速率值比純鈷之氧化速率略慢；而造成 k_p 值差異的原因可能和非晶合金添加不同合金元素及其生成 CoO 的機制與純鈷不同有關。

3.3 顯微組織與組成分析

圖 5(a)為鈷基非晶薄帶經 450 °C 氧化 48 小時之 BEI 橫截面型態，EDS 成分分析 (由於 B 元素質量輕，EDS 無法偵測，故以下分析中都是以偵測到的結果總合為 100%來計算，單位: at%)，可知非晶經 48 小時氧化後，其氧化層厚度約為 657 ± 46 nm，所對應之 XRD 分析(圖 5(b))可以發現在 $2\theta = 45.6^\circ$ 仍有寬廣繞射峰，故可知此時基材仍保有非晶狀態。非晶薄帶在相同溫度下氧化 1639 小時的 BEI 橫截面

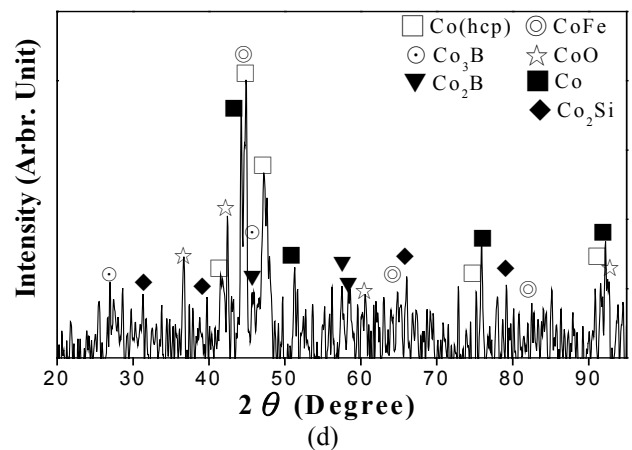
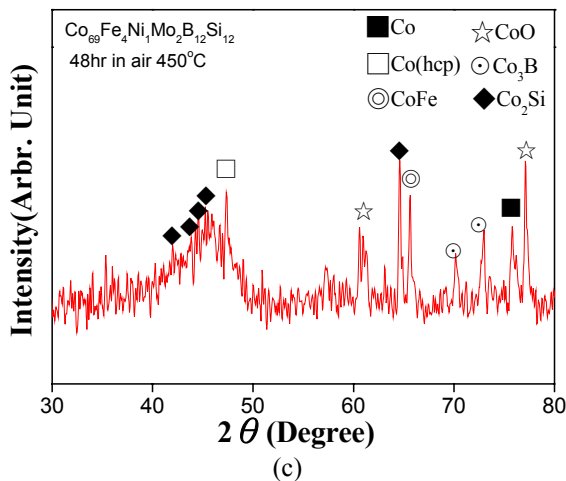
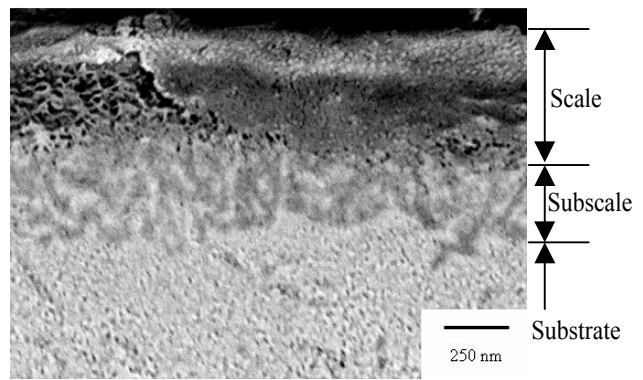
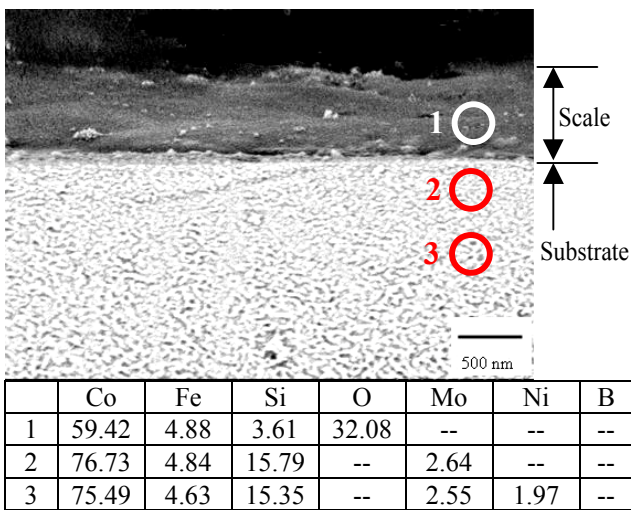


圖 5 (a) 鈷基非晶薄帶經 450 °C 氧化 48 小時之橫截面型態及局部區域的對應 EDS 分析結果，(b) 450 °C 氧化 48 小時之橫截面型態，(c) 450 °C 氧化 1639 小時之橫截面型態，(d) 450 °C 氧化 1639 小時之 XRD。 Figure 5 (a) BEI micrograph of the Co-based ribbon oxidized at 450 °C for 48 hr and partial area EDS analyses of the compositions of the alloys (at.%), and (b) XRD spectra of the Co-based ribbon oxidized at 450 °C for 48 hr. (c) BEI micrograph of Co-based oxidized at 450 °C for 1639 hr, and (d) XRD spectra of the Co-based ribbon oxidized at 450 °C for 1639 hr.

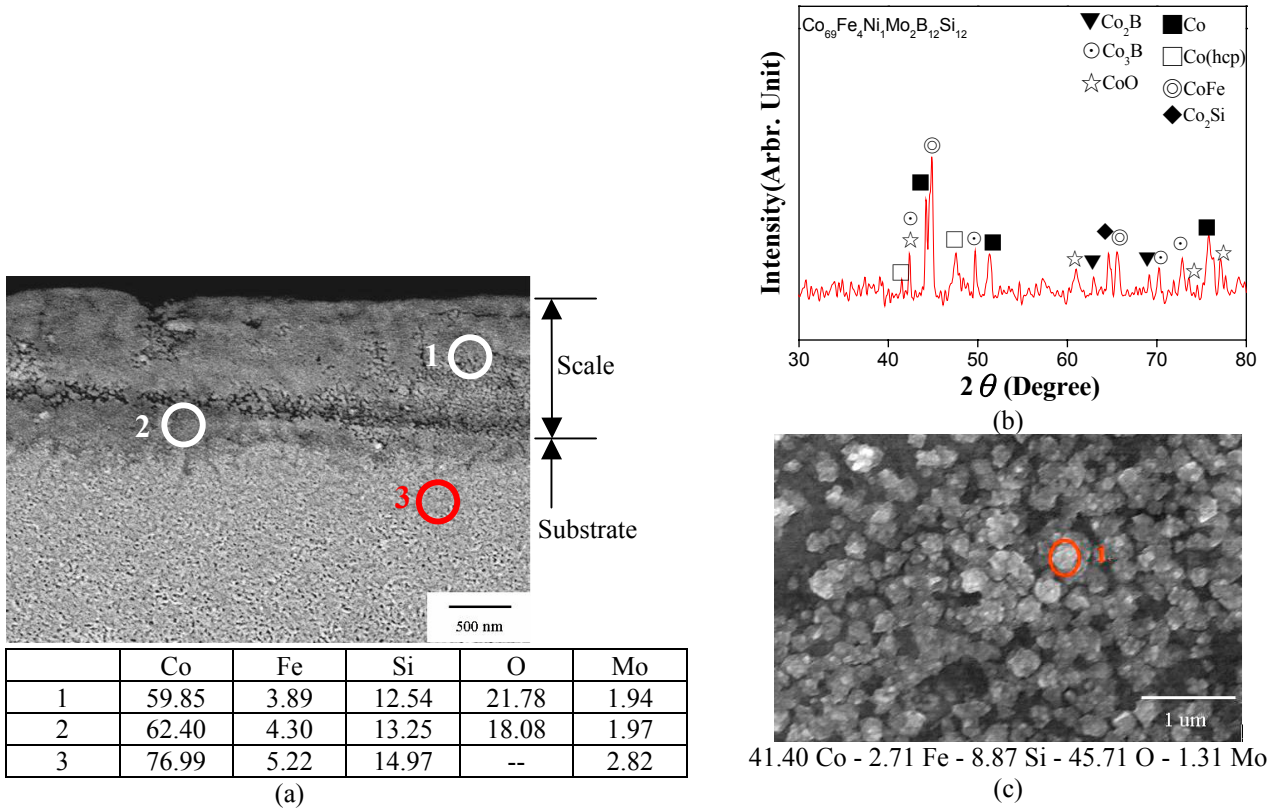


圖 6 (a) 鈷基合金在 500 °C 氧化 48 小時的 BEI 橫截面型態及局部區域的對應 xEDS 分析結果，(b) 500 °C 氧化 48 小時之 XRD，(c) 500 °C 氧化 48 小時之表面型態及對應 EDS 分析結果。

Figure 6 (a) BEI micrograph of the Co-based ribbon oxidized at 500 °C for 48 hr and EDS results of a selected areas (at.%). (b) XRD spectra of the Co-based ribbon oxidized at 500 °C for 48 hr. (c) Surface micrograph of the Co-based ribbon oxidized at 500 °C for 48 hr and EDS results of a selected area (at.%).

型態如圖 5 (c)所示，由圖可知氧化層厚度隨氧化時間增加而增厚，厚度為 825 ± 90 nm。而配合 XRD 分析(如圖 5(d)所示)得知，鈷基非晶氧化物主要生成為 CoO，另外亦有 HCP-Co、FCC-Co 跟 Co₂Si、Co₂B、Co₃B、CoFe 等，結晶相生成。圖 6(a)為鈷基非晶經 500 °C 氧化 48 小時的 BEI 橫截面型態，由圖可知，氧化層厚度約為 1.18 ± 0.6 μm，而此溫度下的 XRD 分析結果(圖 6(b))與 450 °C 氧化 1639 小時相似。鈷基氧化相同溫度及時間下，其表面型態及對應 EDS 分析結果如圖 6(c)所示，可知 Co 與 O 的相對成分比為 41.40 : 45.71，近似 1 : 1，可進一步證實表面氧化物為 CoO，其粒徑大小約為 400 nm。圖 7 為非晶合金在 500 °C 氧化 96 小時的 TEM 分析，分析結果可知氧化物具有 Zone axis : [0 1 1] 的 Cubic-CoO。當氧化溫度升高至 600 °C 氧化 48 小時，其 BEI 下

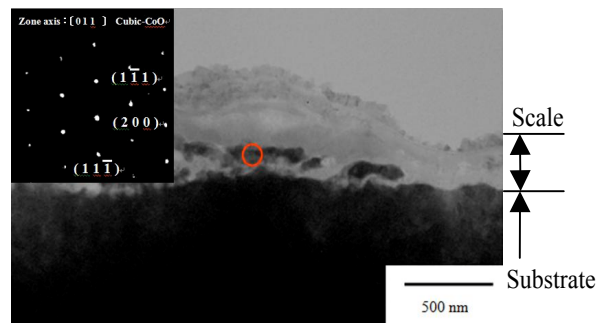


圖 7 Co-based 合金在 500 °C 氧化 96 小時的 TEM 分析。

Figure 7 TEM analyses of the Co-based ribbon oxidized at 500 °C for 96 hr.

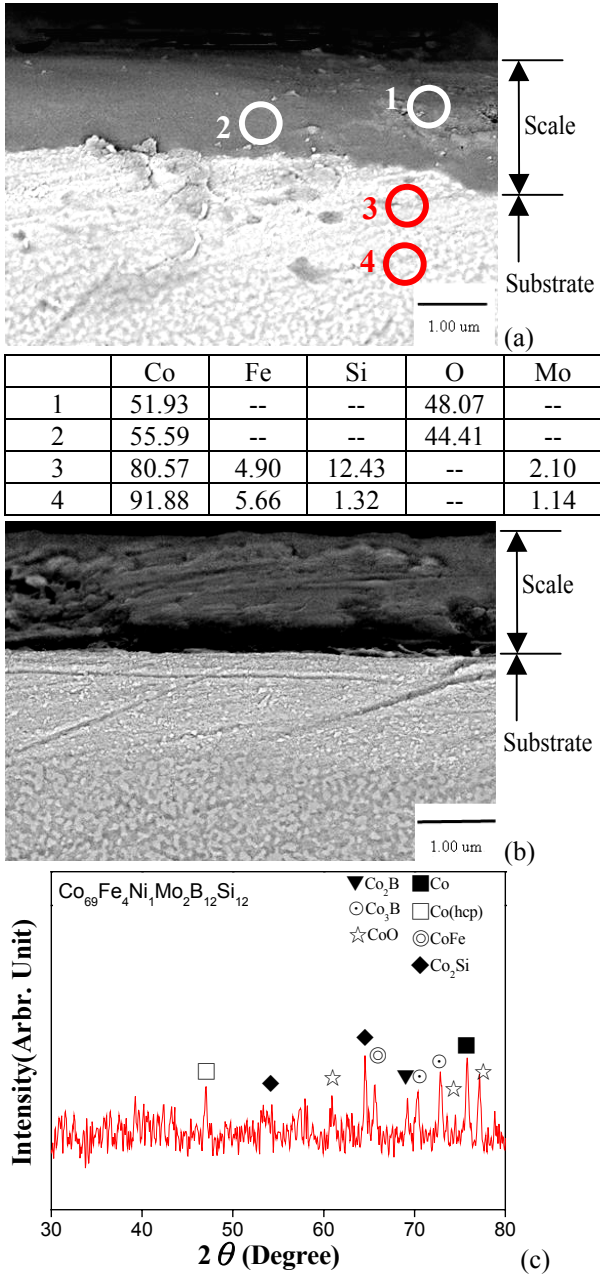


圖 8 (a) Co-based 合金在 600 °C 氧化 48 小時的 BEI 橫截面型態及局部區域的對應 EDS 分析結果, (b) 600 °C 氧化 48 小時 BEI 橫截面型態, (c) 600 °C 氧化 48 小時 XRD 分析。
 Figure 8 (a) BEI micrograph of the Co-based ribbon oxidized at 600 °C for 48 hr and partial area EDS analyses of the compositions of the alloys (at.%). (b) BEI micrograph of the Co-based ribbon oxidized at 600 °C for 48 hr. (c) XRD spectra of the Co-based ribbon oxidized at 600 °C for 48 hr.

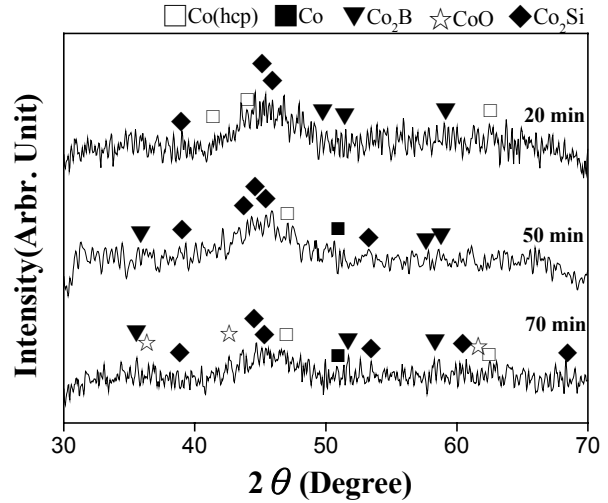


圖 9 鈷基非晶薄帶在 500 °C 下經 20、50 和 70 分鐘氧化後之 XRD 分析。
 Figure 9 XRD spectra of the Co-based ribbon oxidized at 500 °C for 20, 50 and 70 min.

的橫截面型態及其對應的 EDS 分析如(圖 8(a))，發現其氧化層厚度約略為 $1.6 \pm 0.2 \mu\text{m}$ ，取兩區域氧化層分析也得知 Co : O 近似 51.93 : 48.07 與 55.59 : 44.41；可進一步證實有氧化物 CoO 的存在。觀察其氧化層(圖 8(b))可知，此時 CoO 氧化層的附著性不佳。由圖 8(a)、(b)可發現基材至少有兩相，故對此氧化溫度試片進行 XRD 分析如圖 8(c)所示，發現與 450 °C 及 500 °C 相較之下，結晶相都差不多。

3.4 短時間氧化反應

欲了解鈷基非晶薄帶初始氧化行為，其在高溫氧化下生成氧化物及結晶化反應的順序，本研究亦進行短時間氧化測試，溫度設定於過冷液態區之間 (500 °C)。圖 9 為鈷基非晶薄帶在 500 °C 下不同時間氧化，所對應的 XRD 圖，可知鈷基非晶合金之氧化 20 分鐘後，有 Co_2Si 、 Co_2B 及 HCP-Co 結晶相生成，當時間累積到 50 分鐘時候，增加了 FCC-Co 結晶相，最後在氧化 70 分鐘下可以分析出有 CoO 生成。

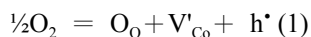
4. 討論

由上述結果可以知道，鈷基非晶合金氧化在 450 ~ 600 °C 氧化 48 小時之氧化動力學皆呈現複雜而多

表 2. 合金氧化物之生成自由能(KJ/mol O₂)。
Table 2 Gibbs Free Energies of Formation of Some Oxides (KJ/mol O₂)

| Oxide | 450°C | 500°C | 600°C |
|--------------------------------|---------|--------|--------|
| B ₂ O ₃ | -1080.4 | -- | -- |
| CoO | -182.9 | -179.4 | -172.4 |
| Co ₃ O ₄ | -631.2 | -612.0 | -573.9 |
| FeO | -224.0 | -220.9 | -214.8 |
| Fe ₃ O ₄ | -875.5 | -860.1 | -829.8 |
| MoO ₂ | -455.2 | -446.2 | -428.6 |
| MoO ₃ | -553.2 | -545.9 | -524.3 |

段的拋物線律趨勢。針對可能有機會形成的氧化物之生成自由能(KJ/mol O₂) 列如表 2 所示，由表得知氧化物生成自由能在各溫度下以 Fe₃O₄ 負的最多，Co₃O₄ 次之，而後陸續為 MoO₃、MoO₂、FeO，最後才是 CoO，但在本實驗中鈷含量最高，故可以在表面先形成 CoO。由文獻^[15,16]得知，純鈷在 450 ~ 600 °C 的氧化(氧分壓為 0.21 atm)時，可生成 CoO 單層氧化物層，此時生成 CoO 的氧化速率會隨氧分壓增加而升高，顯示 CoO 具有鈷離子空孔主導的 p-type 半導體特徵，如式(1)^[18]；但在較高氧分壓時，Co₃O₄ 會在 CoO 表面形成，當鈷氧化生成雙層 CoO/Co₃O₄ 氧化物時，它的氧化速率與氧分壓無關，因此可知 Co₃O₄ 呈現 n-type 半導體的特徵。在其它文獻^[17]得知，以鈷為主的非晶合金，其氧化物主要由 CoO 為主在最表面，靠近基材處會有純鈷的結晶相。短時間氧化實驗可發現本研究屬於先結晶後氧化行為。由實驗結果可知，當氧化溫度由 450 °C 到 600 °C 時，氧化層厚度從 657 ± 46 nm 增厚為 1.6 ± 0.2 μm 故隨著溫度的提高，鈷基非晶合金的氧化層厚度也會隨之增厚，主要氧化層都只有 CoO 單種氧化物。並可以發現有純元素 HCP-Co、FCC-Co 以及三種結晶相 Co₂Si、Co₂B、Co₃B、CoFe。



5. 結論

1. Co₆₉Fe₄Ni₁Mo₂B₁₂Si₁₂ 非晶薄帶在 450 ~ 600 °C 乾空氣下的氧化動力學遵守多段式拋物線律的，可知非晶氧化機制主要由擴散反應來主導。
2. 非晶薄帶的氧化速率隨溫度的上升而增加，且氧

化後皆生成 CoO，氧化溫度在 450 °C、500 °C 與 600 °C 有 Co₂Si、Co₂B、Co₃B、CoFe 結晶相及純元素 HCP-Co 跟 FCC-Co。

3. 非晶薄帶在 20 分鐘氧化下開始有結晶相生成，直到氧化 70 分鐘後，CoO 始生成於表面，可以得知，此材料為先結晶後氧化。

致謝

本研究感謝行政院國家科學委員會補助經費(NSC 97-2221-E-019-004)，及海洋大學實驗設備(NTOU-RD-972-04-03-01-01)之支援，使本實驗得以順利完成，特此一併致謝。

參考文獻

1. W. Klement, R.H. Wilens, and P. Duwez, *Nature*, 187 (1960) pp. 869 ~ 874.
2. 吳學陞，新興材料-塊狀非晶質金屬材料，工業材料，149 期，1999 年，第 1755 頁。
3. M. Hagiwara, A. Inoue, and T. Masumoto, *Mater Sci Eng*, 54 (1982) 197.
4. L. Elbaile, J. A. Riba, R. Quintana, J. A. Garcia, M. Tejedor, and J. A. Garcia, *Journal of Non-Crystalline Solid*, 352 (2006) pp. 5122 ~ 5125.
5. L. Elbaile, J. A. Riba, R. Quintana, and J. A. Garcia, *Journal of Non-Crystalline Solid*, 354 (2008) pp. 5113 ~ 5116.
6. Y. Yoshizawa, S. Oguna, and K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.*, 64 (1988) 6044.
7. M. E. McHenry, M. A. Willard, and D. E. Laughlin, *Prog. Mater. Sci.*, 44 (1999) 291.
8. R. Germano, G. Ausanio, V. Iannotti, L. Lanotte, and C. Luponio, *Sensors and Actuators A-physical*, 81 (2000) 134.
9. L. Kraus, J. Bydzovsky, and P. Svec, *Sens. Actuat., A* 106 (2003) 117.
10. G. Ausanio, A.C. Barone, C. Hison, V. Iannotti, G. Mannara, and L. Lanotte, *Sensors and Actuators A-physical*, 123-124 (2005) 290.
11. M. Hagiwara, A. Inoue, and T. Masumoto, *Materials Science and Engineering A54* (1982) 197.

12. A. Inoue, B.L. Shen, H. Koshiba, H. Kato and A.R. Yavari, *Acta Materialia* 52 (2004) 1631.
13. Hitachi Metals America, Ltd.
14. C. G. Kim, Y. W. Rheem, C. O. Kim, E. E. Shalyguina, and E. A. Ganshina, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 262 (2003) pp. 412 ~ 419.
15. D. W. Bridges, J. P. Baur, and W. M. Fassell, *J. Electrochem. Soc.*, 103 (1956) 619.
16. S. Mrowec and K. Przybylski, *Oxid. Met.*, 11 (1977) 365.
17. S. J. Ahn, C. K. Kim, S. J. Kim, D. K. Choi, and R. C. O'Handley, *Magnetism and Magnetic Materials*, 217 (2000) pp. 159 ~ 169.
18. N. Birks and G.H. Meier, in: *Introduction to high Temperature Oxidation of Metals*, (1982) p. 48.
19. Y. J. Zhang, X. H. Liz, S. Wang, and K. Y. He , *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, Vol. 20, No. 4 (2007) pp. 284 ~ 286.
20. G. Buttino, A. Cecchetti, and M. Poppi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 172 (1997) pp. 147 ~ 152.
21. G. Bordin, G. Buttino, A. Cecchetti, M. Cecchetti, and M. Poppi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 153 (1996) pp. 285 ~ 292.
22. M. Tejedor, J. A. Garcia, J. Carrizo, L. Elbaile, and J. D. Santos, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 307-310 (2002) pp. 455 ~ 458.
23. V. S. Kraposhin, V. S. Khmelevskaya, M. Y. Yazvitsky, and I. A. Antoshina, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (2007) pp. 3057 ~ 3061.
24. S. C. Petitto, E. M. Marsh, G. A. Carson, and M. A. Langell, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 281 (2008) pp. 49 ~ 58.

收到日期：2009年9月19日

修訂日期：2010年3月15日

接受日期：2010年3月29日