

添加不同元素之鈷鉻鐵鎳基五元高熵合金的高溫氧化行爲

李家璿、朱光柏、鄭福本、開物*

High Temperature Oxidation Behavior of Quinary CoCrFeNi-based High-entropy Alloys with Various Additional Elements

C. C. Li, K. P. Chu, F. P. Zheng, W. Kai*

Received 13 June 2015; received in revised form 27 July 2015; accepted 15 August 2015

摘 要

本研究主要探討添加不同元素的三種鈷鉻鐵鎳基五元高熵合金，包含 CoCrFeNiAl、CoCrFeNiSi 及 CoCrFeNiMn (以下分別簡稱 H5A、H5S 及 H5M)，在 950 °C 的空氣氧化行爲。研究結果顯示，三種合金的氧化動力學皆遵守拋物線律，其中五元添加 Mn 的合金氧化速率常數(k_p 值)遠大於其他合金；而五元添加 Si 或 Al 的合金 k_p 值較低。由顯微結構分析得知，三種合金氧化後的氧化生成物皆不同，其中 H5A 只生成 α -Al₂O₃ 及 θ -Al₂O₃，H5S 生成 Cr₂O₃ 及 SiO₂；而 H5M 外層生成 Mn₃O₄，內層生成(Mn,Cr)₃O₄ 及 Cr₂O₃。推測 SiO₂ 及 Al₂O₃ 的生成是含矽及鋁的五元高熵合金的氧化速率遠低於含錳五元高熵合金的主要原因。

關鍵詞：鐵鈷鎳鉻基高熵合金；拋物線律；Al₂O₃；SiO₂；Mn₃O₄；(Mn,Cr)₃O₄；Cr₂O₃。

ABSTRACT

The oxidation behavior of three CoCrFeNi-based high-entropy alloys containing CoCrFeNiAl (H5A), CoCrFeNiSi (H5S), and CoCrFeNiMn (H5M) was studied at 950 °C in dry air. In general, the oxidation kinetics of all the alloys followed the parabolic rate law, and the oxidation rate constants (k_p values) of the alloys were strongly dependent on alloy composition. It was found that the Mn-additional alloy revealed the fastest oxidation rate, while the k_p values of the Si- and Al-additional alloys were nearly identical. The scales formed on the H5A alloy consisted of α -Al₂O₃ and θ -Al₂O₃, while Cr₂O₃ and SiO₂ were detected on the H5S alloy. In addition, duplex scales formed on the H5M alloy consisted of an outer-layer of mostly Mn₃O₄ and an inner-layer of (Mn,Cr)₃O₄ and Cr₂O₃. The formation of Al₂O₃ and SiO₂ was responsible for the lower oxidation rates of Al- and Si-containing alloys with respect to that of the H5M alloy.

Keywords: CoCrFeNi-based high-entropy alloy; Parabolic law; Al₂O₃; SiO₂; Mn₃O₄; (Mn,Cr)₃O₄; Cr₂O₃.

1. 前言

一般商用的合金主要是由一種到兩種元素當作基材，並以添加少量元素來達到期望的性質^[1]。例如 304 不銹鋼便是在合金中添加較多的鉻(~ 18 %)以增加它的抗氧化能力；而添加鎳(~ 8 %)亦可使不銹鋼不帶磁性或是弱磁性。有鑑於此，國立清華大學材料所葉均蔚教授提出了等莫耳(高熵)合金的概念^[2-3]。這類合金與商用合金不同之處在於高熵合金至少包括 5 種不同的元素^[3]，且每種元素的原子百分比皆控制在 5 % ~ 35 %之間。由於合金元素種類繁多，從文獻可得知五元高熵合金或多元高熵合金的主要特性如下^[4]：(1) 其結晶相都是 BCC、FCC 或是兩者組合的結構，(2) 硬度範圍界在 6 ~ 70 HRC，(3) 良好的熱穩定性，以及(4)有良好的抗氧化性和耐磨性。

根據文獻的研究成果^[5-7]，若在高熵合金中加入適量的矽、鉻或鋁，可在合金表面生成連續且緻密性的 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 ，並能夠有效地阻擋氣氛中的氧離子向內擴散及基材中的陽離子向外擴散，而達到降低合金氧化速率的需求，進而提升材料抗高溫氧化的目的。回顧文獻，本實驗室張瑋綸學長曾研究 CoFeNi、CoCrFeNi 及 CoCrFeNiCu 三種等莫耳合金在 800 °C ~ 1000 °C 的氧化行爲^[8]，由他的研究得知，於 CoFeNi 等莫耳三元合金中添加鉻可以提高該合金的抗氧化性，而添加銅則可以增加等莫耳合金的韌性。比較 CoFeNi 及 CoCrFeNi 的氧化特性發現，在 950 °C 下進行實驗，添加鉻之等莫耳合金的氧化速率相較於未添加的合金，約慢了 2.8 個數量級，反之，比較 CoCrFeNi 和 CoCrFeNiCu 的氧化特性亦知，添加銅的等莫耳合金在氧化後會生成 Cu_2O 及 CuO 。由文獻^[10]得知 Cu_2O 為 P 型半導體，其氧化機制為銅離子的缺陷，其中 Cu_{2-x}O 在 1026 °C 及 2×10^{-2} atm 空孔數量 x 為 10^{-3} ^[10]。當合金添加銅後，生成氧化銅之缺陷濃度($\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$ 在 1100 °C 時空孔數量 x 為 9×10^{-5}) ^[10]遠高於氧化鉻，因此銅的添加對合金整體的氧化速率而言，並無降低的效果。

有鑑於張學長的研究結果，本實驗以 CoCrFeNi 四元等莫耳合金為基礎，再分別添加等莫耳的鋁、矽或錳來形成三種不同成分的五元高熵合金，對此三種高熵合金進行高溫氧化行爲的研究，藉以比較添加鋁、矽、錳元素對合金的氧化行爲影響。期望

藉由實驗的結果，從中找出高溫抗氧化性最好的高熵合金，以期能用於實際的工業環境中。

2. 實驗方法

本研究的合金是以 CoCrFeNi 四元合金為基底，分別添加等莫耳的鋁、矽或錳來形成三種不同的五元合金。每一種合金的原始總重量控制在約 20 克左右，並於真空熔煉爐反覆熔煉 3 ~ 4 次，再把熔煉好的試錠放入橫式高溫爐中，並在通入氬氣的環境下，以 900 °C 持溫 24 小時，進行均質化處理。之後將試片利用慢速切割機切為 1mm 厚，總表面積約為 110 ~ 130 mm^2 及重量約 240 ~ 280 mg 的試片。試片先經由不同號數的 SiC 砂紙進行表面研磨到 1000 號止，再放置於酒精溶液中，利用超音波震盪機進行清洗，吹乾備用。合金的金相組織是使用 $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 4:1$ 腐蝕液進行蝕刻，並在光學顯微鏡(optical microscope, OM)下觀察不同合金之晶粒形狀，並計算其平均晶粒尺寸。

高溫氧化實驗主要是將試片置於熱重分析儀(thermogravimetry analysis, TGA)中進行，並吊掛在 950 °C 下持溫 48 小時的氧化試驗。氧化結束後，俟 TGA 爐冷至室溫，再將試片取出，並進行微結構的觀察與相分析。本研究的微結構分析是利用 X 光繞射儀(X-ray diffraction, Siemens D-5000)和掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, Hitachi S-4800, 含 EDX 能譜分析及 BEI 背向散射電子影像)。

3. 實驗結果

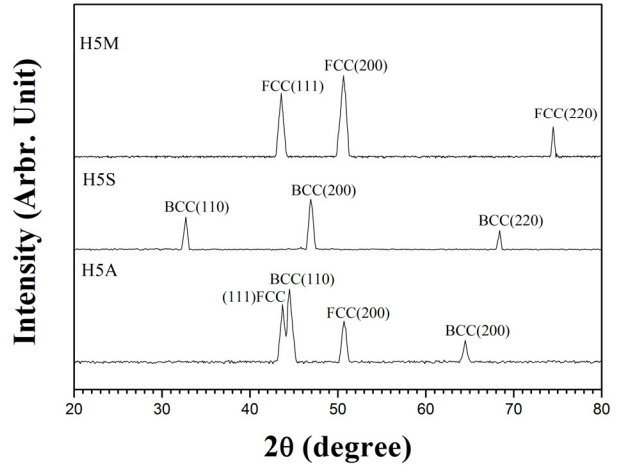
3.1 合金原材的顯微組織

圖 1 為三種合金的 XRD 分析結果，由圖可知，H5M、H5S 兩種合金皆為單相結構，H5M 為 FCC 結構，而 H5S 為 BCC 結構，其晶格常數分別為 0.359 nm 及 0.386 nm。而 H5A 為 FCC 及 BCC 的雙相結構，其 FCC 相的晶格常數為 0.361 nm，而 BCC 相的晶格常數為 0.288 nm。圖 2 為 H5M 及 H5S 經蝕刻後的光學金相顯微影像，由圖得知，這兩種合金皆為單相結構參照 ASTM E112 規範^[11]，經拍照後之影像使用標準系列評級圖比對合金之晶粒度大小，得知平均晶粒約為 12 ~ 14 μm 。而雙相合金 H5A 的 BEI 影像如圖 2(c)所示，由圖中看出，該合金有灰

色及白色的兩相結構，配合 EDX 分析結果(如表 1 所示)，其中灰色相含有高含量的鋁(34.77 at. %)及極低含量的鉻(6.03 at. %)，反之，白色相則含有極低含量的鋁(4.69 at. %)以及極高含量的鉻(35.52 at. %)。

3.2 氧化動力學

圖 3 為三種五元高熵合金在 950 °C 空氣的氧化動力學，所有合金的氧化動力學皆遵守單段式拋物線律，但因添加不同的元素在氧化速率的快慢上有所差異。此外，文獻^[8]上有關 CoCrFeNi 四元合金的氧化動力學也一併繪於圖中，以利對應分析。由文獻^[8]得知，四元合金(CoCrFeNi，以下簡稱 H4)的氧化動力學呈現三段式的拋物線行爲，顯示 H4 和本研究合金的氧化特性亦有不同。三種五元高熵合金的氧化速率常數(k_p 值)可由圖 3 之斜率經最小平方



Lattice parameter (nm)	H5A	H5S	H5M
FCC	0.361	---	0.359
BCC	0.288	0.386	---

圖 1 高熵合金的原材 XRD 分析。
Figure 1 XRD spectra of the annealed CoCrFeNi-based HEAs.

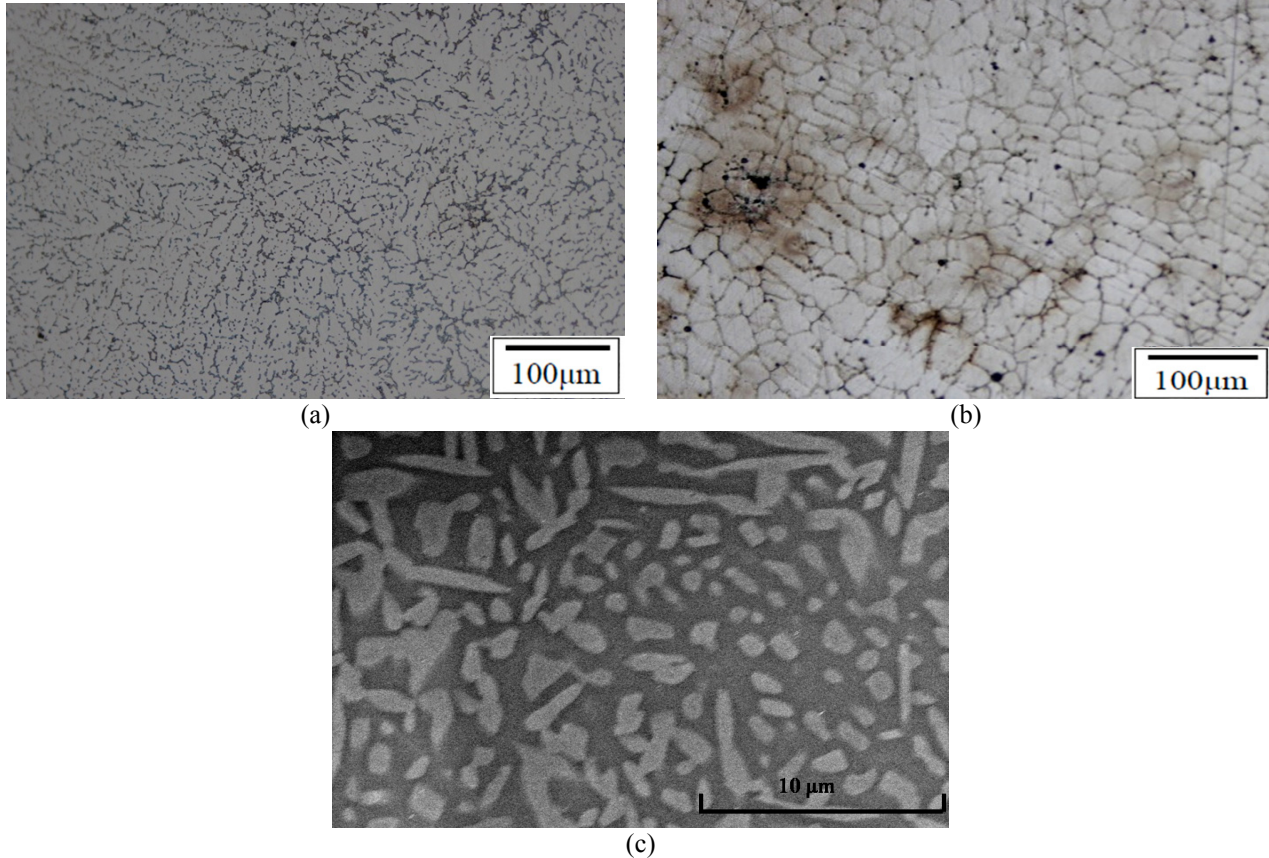


圖 2 原材 BEI 影像(a) H5S，(b) H5M 及(c) H5A 的光學影像。
Figure 2 OM micrographs of (a) H5S, (b) H5M, and BEI micrograph of (c) H5A.

差之曲線回歸，並計算斜率之平方而得，其結果如表 2 所示，同時，H4 合金之 k_p 值亦列於表中，以利比較。由拋物線律之動力學特性可知，三種五元高熵合金的氧化反應皆是由固態擴散來控制。此外，由表 2 亦知，H5A 的氧化速率常數相較 H4 的氧化速率常數慢約 0.5 個數量級，顯示添加鋁所形成的五元合金(H5A)，能使合金有更佳的抗氧化特性；此外，H5S 的 k_p 值略比 H5A 快 0.3 個數量級，但仍較 H4 慢 0.3 個數量級，這種差異的可能原因顯然是生成不同的氧化物所致。另一方面，H5M 的 k_p 值是五元合金中最快的，這亦顯示與添加錳所生成的氧化物有關，將在討論中詳細說明。

3.3 顯微組織與組成分析

H5A 合金在 950 °C 乾空氣恆溫氧化 48 小時的 SEM/BEI 橫截面組織及其對應的 XRD 分析結果，如圖 4 所示。此時合金的氧化層為單且薄的組成，其厚度約 $2.39 \pm 0.11 \mu\text{m}$ ；由 XRD 分析可知，它的氧化生成物以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 為主，並有少量的 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成。圖 5 是 H5S 合金在 950 °C 乾空氣恆溫氧化 48 小時後的 SEM/BEI 的橫截面組織及其對應的 XRD 分析結果，此合金的氧化層相較 H5A 的氧化層顯得

略厚，其厚度約為 $4.19 \pm 0.26 \mu\text{m}$ ；由 XRD 分析得知，主要生成兩層氧化層，包括外層的 Cr_2O_3 及內層的 SiO_2 。此外，H5M 合金在相同溫度及氣氛下恆溫氧化 48 小時的 SEM/BEI 的橫截面組織及其對應的 XRD 分析結果，如圖 6 所示。由圖得知，H5M 合金的氧化層厚度約為 $24.10 \pm 0.86 \mu\text{m}$ ，是三種五元合金中最厚的，由此可知，H5M 的 k_p 值比 H5A 及 H5S 合金的 k_p 值都高，生成 Mn_3O_4 在外層， $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ 及 Cr_2O_3 則在內層，此結果和 XRD 逐層分析結果一致。

3.4 短時間氧化

為了解三種不同五元高熵合金的初始氧化行為，本研究亦對所有合金進行 15 分鐘 ~ 30 小時不等的短時間氧化實驗，其 XRD 分析結果如圖 7 所示。H5A 在氧化 3 小時後開始先生成 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，至 20 小時後才有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生成。反之，H5S 則是以生成 SiO_2 為主。H5M 在初期 15 分鐘先生成 MnO ，但長時間(

表 1. 三種五元高熵合金的 EDX 成分分析。

Table 1 EDX analyses of the average composition of CoCrFeNi-based HEAs.

Alloy	H5A			H5S	H5M
	overall	white	dark		
Fe	20.54	28.41	12.99	20.04	20.51
Co	19.30	21.11	17.78	19.54	20.45
Ni	19.83	10.27	28.43	20.03	19.46
Cr	20.08	35.52	6.03	20.43	19.29
Al	20.25	4.69	34.77	---	---
Si	---	---	---	19.96	---
Mn	---	---	---	---	20.29

表 2. 三種五元高熵合金在 950 °C 的氧化速率常數(k_p)。

Table 2 Oxidation rate constants of CoCrFeNi-based HEAs at 950 °C.

	H4 ^[8]	H5A	H5S	H5M
1 st stage	3.1×10^{-12} [0 ~ 6.5 hr]	6.1×10^{-13}	1.2×10^{-12}	3.6×10^{-11}
2 nd stage	2.7×10^{-10} [11 ~ 14.7 hr]	---	---	---
3 rd stage	2.4×10^{-12} [25 ~ 48 hr]	---	---	---

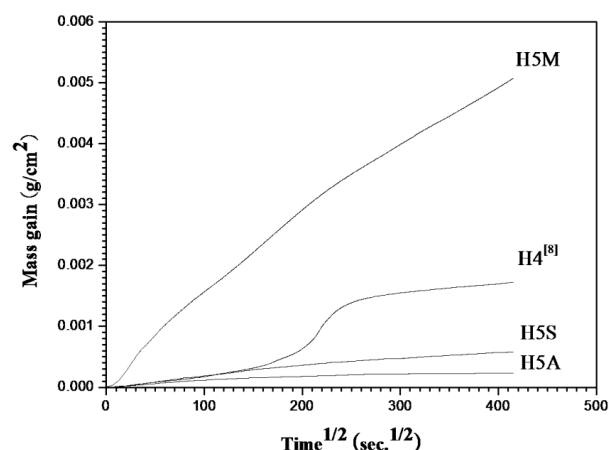


圖 3 CoCrFeNi 基高熵合金在 950 °C 的氧化動力學。

Figure 3 Parabolic plots of the oxidation kinetics of the CoCrFeNi-based HEAs at 950 °C.

小時)後,則開始有 $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ 及不連續的 Mn_3O_4 的生成,直到 30 小時,合金的外氧化層形成連續的 Mn_3O_4 氧化層。

3.5 白金指標實驗

為探討高熵合金的氧化機制,本研究針對 H5M 合金進行白金指標實驗,其結果如圖 8 所示。白金指標位於氧化層與基材界面之間,顯示合金的氧化反應主要是由金屬離子的外擴散來主導。然而, H5A 及 H5S 合金因氧化層太薄以至於無法正確觀察到白金的位置。

4. 討論

本研究主要是探討三種添加不同元素的 CoCrFeNi 基五元高熵合金在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 空氣的氧化行為。由上述的實驗結果歸納出三種五元高熵合金的氧化特性如下:(1) 所有合金的氧化動力學皆遵守單段式拋物線律;(2) 合金的氧化速率因為添加不同的元素而異,其中, H5A 有最慢的 k_p 值,而 H5M 最快;(3) 合金經氧化後,會因添加不同的元素,而導致生成之氧化物有所差異;(4) 由白金指標實驗得知 H5M 合金的氧化反應是由金屬離子的外擴散來主導。

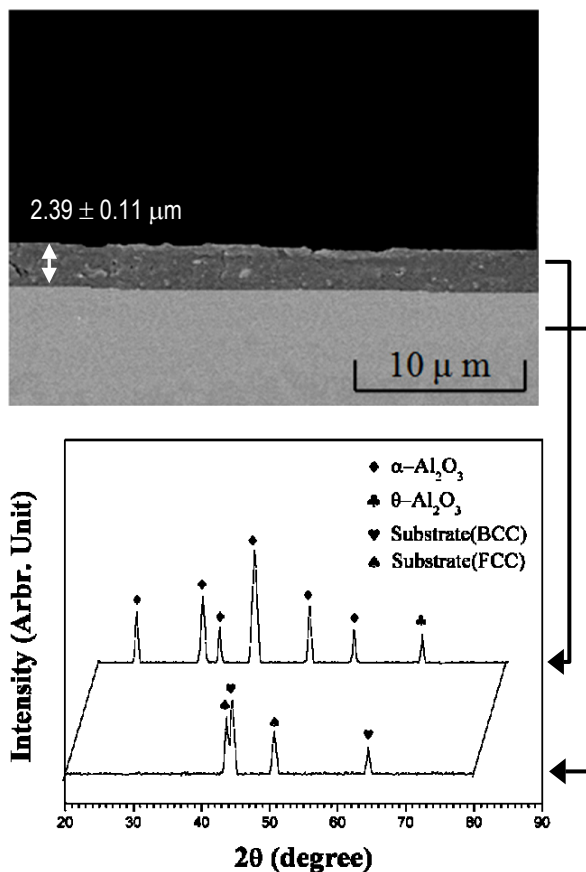


圖 4 H5A 在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 48 小時下的 BEI 橫截面及對應各不同區域的 XRD 分析。

Figure 4 Cross-sectional BEI micrograph of the scales formed on H5A oxidized for 48 hr at $950\text{ }^\circ\text{C}$, and the corresponding XRD analyses.

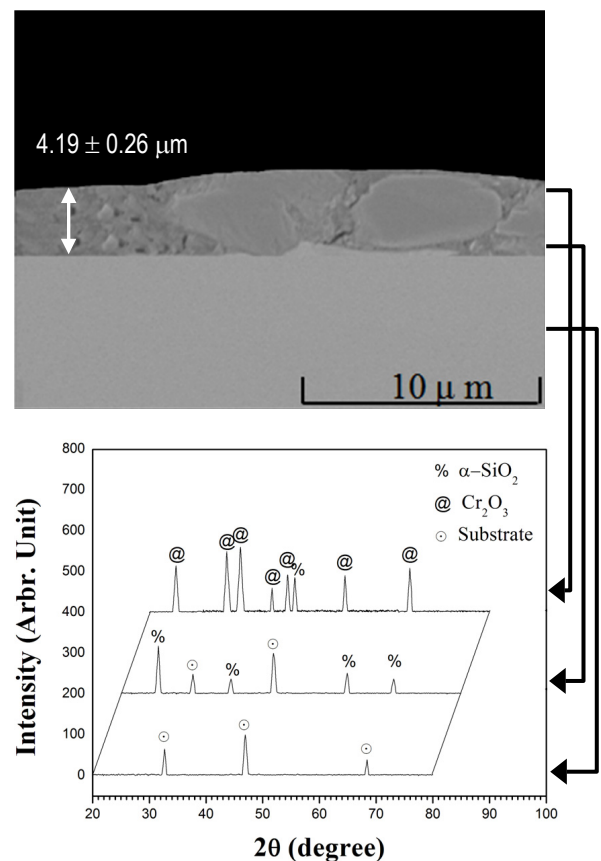


圖 5 H5S 在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 48 小時下的 BEI 橫截面及對應各不同區域的 XRD 分析。

Figure 5 Cross-sectional BEI micrograph of the scales formed on H5S oxidized for 48 hr at $950\text{ }^\circ\text{C}$, and the corresponding XRD analyses.

由合金的氧化動力學皆遵守單段式拋物線律可知，所有合金的氧化反應皆由固態擴散來控制，配合白金指標的實驗結果，可進一步確認陽離子外擴散係主導所有合金氧化反應的過程。但由文獻^[8]得知，H4 合金在 950 °C 的氧化動力學卻呈現三段式拋物線律，而它在氧化反應初期只生成不連續的 Cr₂O₃，使它的氧化反應較為緩慢。但當時間拉長到進入第二階段的氧化反應時，因合金中的鉻原子消耗後，鐵、鈷及鎳原子的活性也相對提高，進而向外擴散，並與氧產生反應，生成 CoCr₂O₄、FeCr₂O₄ 以及 CoFe₂O₄，使合金整體的氧化速率加快；最後當進入第三階段時，因為鐵鈷鎳於第二階段的消耗後讓 Cr₂O₃ 得以形成連續氧化層，進一步阻擋了鐵、

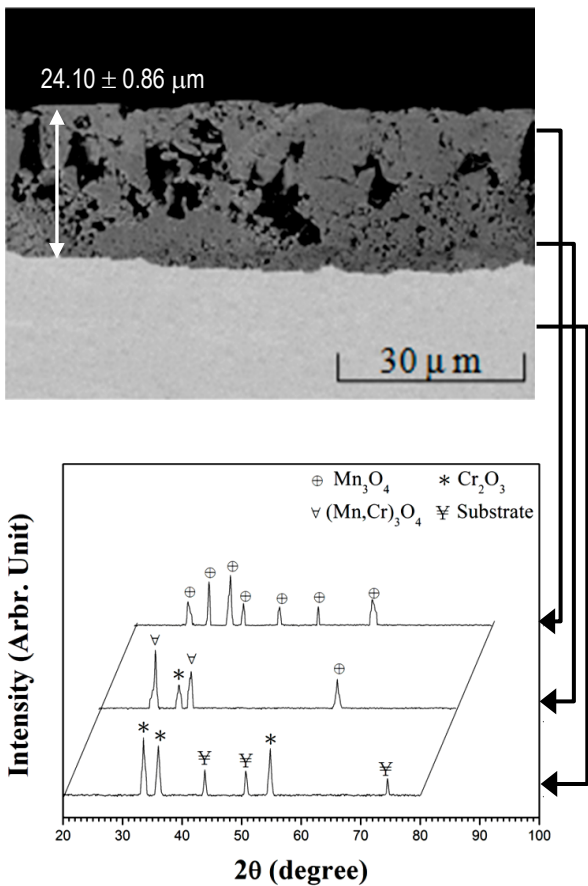


圖 6 H5M 在 950 °C 48 小時下的 BEI 橫截面及對應各不同區域的 XRD 分析。

Figure 6 Cross-sectional BEI micrograph of the scales formed on H5M oxidized for 48 hr at 950 °C, and the corresponding XRD analyses.

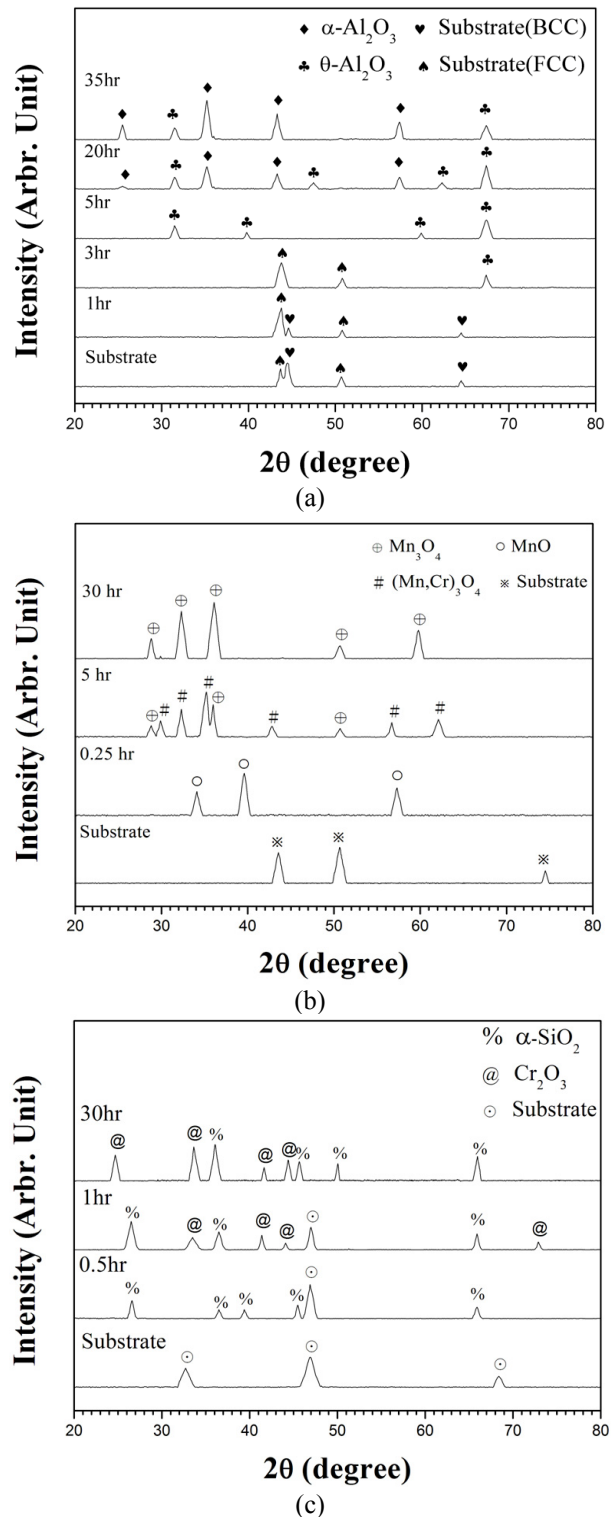


圖 7 五元高熵合金的短時間 XRD 分析 (a) H5A , (b) H5M , (c) H5S 。

Figure 7 XRD spectra of short time of CoCrFeNi-based HEAs (a) H5A, (b) H5M, and (c) H5S.

鈷、鎳離子的外擴散，使合金的氧化速率達到穩定且較緩慢的結果。

比較 H4 和 H5A 合金之間的差異可知，添加鋁的五元高熵合金有較低的氧化速率常數，顯示添加鋁能夠有效降低合金的氧化速率。究其原因可能是一方面生成 Al_2O_3 的結構較為緻密，能阻隔金屬離子和氧反應的效果比 Cr_2O_3 好。由文獻^[9]可知 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 屬於菱方晶系(Rhombohedral)，為氧化鋁中最穩定的結構，其氧離子為六方最密堆積，而鋁離子則佔據 2/3 的八面體配位位置，鋁離子與氧離子間以極強的離子鍵結，所以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的結構既穩定且緻密，能提供較佳的阻絕層作用。另一方面， Cr_2O_3 在高溫(900 °C 以上)及高氧分壓環境下，可能會揮發變成 $\text{CrO}_3(\text{g})$ ，而 Al_2O_3 在高溫下並無揮發相的產生，因此，生成 Al_2O_3 是 H5A 合金比 H4 原材抗氧化性更佳的主因。此外，若將 H5S 合金與 H5A 合金做比較，發現 H5A 的氧化速率常數仍比 H5S 約慢 0.3 個數量級，主要原因可能是 H5S 生成 Cr_2O_3 及 SiO_2 的抗氧化性皆比 Al_2O_3 差^[9]，因此，整體而言 H5S 合金的氧化反應速率略快於 H5A 合金。

相對地，H5M 的氧化速率常數比其他的五元高熵合金及 H4 原材還要快，這是由於生成多種含錳的氧化物所致。由文獻得知^[10]，氧化錳可能有 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 以及 Mn_3O_4 四種不同的氧化物，其中 Mn_{1-x}O 的缺陷與 Fe_{1-y}O 相似。文獻所載 Mn_{1-x}O 中 x 值在 1300 °C 及 10^{-2} atm 氧分壓下約為 0.001，而 Fe_{1-y}O 中 y 在 900°C 及 10^{-16} atm 氧分壓下約為 0.07，且由白金指標可知，在 H5M 合金的氧化過程中主要是由錳的陽離子的空孔外擴散所主導。另外， Mn_2O_3 、 MnO_2 以及 Mn_3O_4 的缺陷相對地較 MnO 低；此外，氧化錳鉻($\text{Mn,Cr}_3\text{O}_4$)則可視為 Cr_2O_3 與 MnO 的互溶生成物。而由文獻得知， $\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$ 的缺陷極低，但當 Cr_2O_3 與 MnO 互溶而生成 $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ 時，由於 Mn^{2+} 離子在 Cr_2O_3 的次晶格中的擴散速率遠大於 Cr^{3+} 離子的擴散速率，因此，可以推測生成 $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ 的缺陷濃度遠大於 Cr_2O_3 的缺陷濃度，以致 H5M 合金氧化後生成氧化錳及氧化錳鉻的氧化反應比 H4 合金生成 Cr_2O_3 、 CoCr_2O_4 、 FeCr_2O_4 及 CoFe_2O_4 的混合氧化層的氧化反應更快。因此，添加錳的 H5M 合金對 H4 合金而言，它的氧化反應速率加快係因生成含錳的氧化物所致。

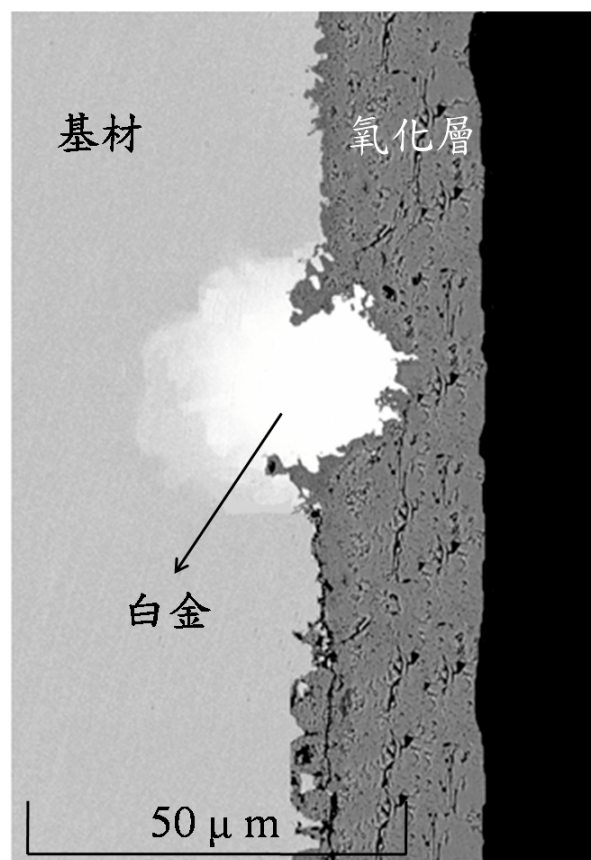


圖 8 H5M 在 950 °C 48 小時下的白金指標位置 BEI 橫截面圖。

Figure 8 BEI micrograph illustrating the position of Pt-marker on the H5M alloy after the oxidation for 48 h at 950 °C.

5. 結論

1. 三種五元高熵合金的氧化動力學皆遵守拋物線律，顯示合金的氧化反應是由陽離子擴散所主導的。
2. 添加鋁的五元高熵合金的氧化速率比其他兩種五元高熵合金及四元的 CoCrFeNi 等莫耳合金之氧化速率更慢，H5A 合金氧化後所生成的氧化物 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 FeAl_2O_4) 是降低合金氧化速率的主因。
3. H5M 合金的氧化動力學比四元等莫耳合金 (CoCrFeNi) 更快，顯示添加錳生成氧化錳及氧化錳鉻，使氧化層增厚，不利合金抗氧化性質的提升。

4. 藉由白金指標實驗得知，白金指標位於氧化層與基材界面之間，顯示含錳高熵合金的氧化反應主要是由錳離子的外擴散來主導。

致謝

本研究承蒙科技部經費支持，(計畫編號：MOST-103-2221-E-019 -007 -MY2)。研究期間特別感謝國立臺灣海洋大學實驗設備以及貴儀中心掃描式電子顯微鏡(編號：AP94-04-03-01-01)之支援，使本實驗得以順利完成，特此感謝。

參考文獻

1. C. Y. Hsu, J. W. Yeh, S. K. Chen, and T. T. Shung, *Material Science and Engineering A*, 35 (2004) pp. 1465 ~ 1469.
2. 黃國雄，國立台灣清華大學材料科學工程學系，碩士論文，1996 年。
3. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Tsau, *Advanced Engineering Materials*, 6 (2004) pp. 299 ~ 303.
4. J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, and S. K. Chen, *Materials Science Forum*, 560 (2007) pp. 1 ~ 9.
5. H. H. Hsieh, W. Kai, R. T. Huang, D. C. Qiao, and P. K. Liaw, *Materials Transactions*, 48 (2007) pp. 1864 ~ 1869.
6. C. C. Lee, H. C. Huang, and W. Kai, *Journal of Chinese Corrosion Engineering*, 20 (2006) pp. 57 ~ 70.
7. G. C. Wood and F. H. Stott, *Materials Science and Technology*, 3 (1987) pp. 519 ~ 530.
8. W. Kai, W. L. Jang, R. T. Huang, C. C. Lee, H. H. Hsieh, and C. F. Du, *Oxidation of Metals*, 63 (2005) pp. 169 ~ 192.
9. B. C. Lippens and J. J. Steggerda, *Physical and Chemical Aspect of Adsorbent and Catalysis*, Linsen B. G., Ed. Academic Press, New York, (1970) pp. 171 ~ 211.
10. P. Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, Robert E. Krieger, Malabar, Florida, (1983)

收到日期：2015 年 6 月 13 日
修訂日期：2015 年 7 月 27 日
接受日期：2015 年 8 月 15 日