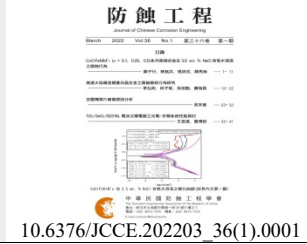




防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



CoCrFeNiMⁿ_x (x = 0.1、0.25、0.5)系列高熵合金在 3.5 wt. % NaCl 含氧水溶液之腐蝕行為 Corrosion Behaviors of CoCrFeNiMⁿ_x (x = 0.1, 0.25, 0.5) High Entropy Alloys in 3.5 wt. % NaCl Aerated Aqueous Solutions Respectively

鄭子行¹、蔡銘洪¹、張詩戎¹、顏秀崗^{*1}

Zi-Xing Zheng¹, Shi-Rong Zhang¹, Ming-Hong Tsai¹, Shio-Kang Yen^{*1}

中文摘要

本研究主要探討 CoCrFeNiMⁿ_x (x = 0.1, 0.25, 0.5) 高熵合金於 3.5 wt. % NaCl 含氧水溶液中進行動態極化測試，並透過 ICP-MS 及 XPS 分析 CoCrFeNiMⁿ_{0.25} 高熵合金在經過 3.5 wt. % NaCl 含氧水溶液中進行動態極化測試時，在各電位下元素釋出離子的量及其鈍化膜組成，並且進一步探討其腐蝕機構，結果顯示 Co(OH)₃、Fe(OH)₃ 和 Cr(OH)₃ 之低溶度積 k_{sp} 值與穩定鈍化電流密度有緊密之關聯。研究顯示，Mⁿ 元素的添加使腐蝕電位下降，因為在空氣中與低電位下，Mⁿ 元素已形成穩定且緻密的氧化物與氫氧化物之鈍化膜，使鈍化電流 (I_{pass}) 降低，並提高的孔蝕電位 (E_{pit})，有效的提升抗蝕效果。

關鍵詞：高熵合金、腐蝕、鈍化膜、動態極化、感應耦合電漿體質譜法、化學分析電子光譜。

Abstract

This research mainly aimed at the dynamic polarization test of CoCrFeNiMⁿ_x (x = 0.1, 0.25, 0.5) high-entropy alloy in 3.5 wt. % NaCl aerated aqueous solutions. The dynamic polarization test, the amount of elements released at each potential and the composition of the passivation film were analyzed by XPS and ICP-MS. The corrosion behaviors were also discussed. The results show that the stable passivation current density is related to the low solubility product k_{sp} value of Co(OH)₃, Fe(OH)₃, and Cr(OH)₃. The addition of Mⁿ lowers E_{corr} since the formation of stable and dense oxide and hydroxide passivation film in the air and at lower potential. The addition of M also reduces the passivation current (I_{pass}) and increases the pitting potential (E_{pit}), effectively improving the anti-corrosion effect.

收到日期：110年11月26日

修訂日期：111年01月23日

接受日期：111年02月20日

¹ 國立中興大學材料科學與工程學系

¹ Department of Materials Science and Engineering, National Chung Hsing University

*聯絡作者：skyen@dragon.nchu.edu.tw

which improves anti-corrosion effect.

Keywords: High-entropy alloys; Corrosion; passive film; dynamic polarization; ICP-MS; XPS.

1. 前言

近年來，高熵合金的發明引起舉世的熱烈反應，高熵合金為多種主要元素的合金，這些主元素的原子百分比被定義在 5 ~ 35 at. %之間^[1, 2]。此外，高熵合金的腐蝕已有不少相關文獻^[3-5]，在本次研究中所設計的高熵合金主要是以莫爾數比當作合金成分的參數，例如 CoCrFeNiM_{0.1} 當中的元素莫爾數比為(Co : Cr : Fe : Ni : M)_{0.1} = 1 : 1 : 1 : 1 : 0.1)。

本研究探討 CoCrFeNi 與 CoCrFeNi M^x (x = 0.1, 0.25, 0.5)高熵合金於 3.5 wt. % NaCl 含氧水溶液中的極化行為差異，並且以 XPS 和 ICP-MS 分析鈍化膜組成及溶液中離子釋出情形。

2. 實驗方法

2.1 材料製備

通過使用高純度(99.99 wt. %)鈷、鉻、鐵、鎳、Mⁿ 金屬做為原料製備 CoCrFeNiM^x (x = 0.1, 0.25, 0.5)合金，然後將其放入銅鑄模具中，在氬氣環境中進行電弧熔化。重複熔化至少三次以確保各金屬充分混合，並將熔化後的合金冷卻至鑄造態，將部分鑄造態樣品使用石英管密封，在 1200 °C 下均質化退火 48 小時，在 25 °C 的水中淬火，最後得到退火後高熵合金。

將 CoCrFeNiM^x (x = 0.1, 0.25, 0.5)進行線切割(5 mm × 5 mm × 3 mm)、焊接電線及冷鑲埋，合金表面最後皆以 0.3 μm Al₂O₃ 進行拋光。

2.2 X 光繞射分析

X 光繞射分析是以銅靶材在工作電壓為 40 kV 和 25 mA 的 K α 輻射且波長為 1.542 Å，從 20 ~ 100 度每秒掃描 0.02°作晶體結構的分析。

2.3 掃描式電子顯微鏡分析

掃描式電子顯微鏡是背向散射電子(BEI)以加速電壓 20 kV 與輸出電流 30 A 進行表面形貌分析，並使用外掛式 EDS 進行表面成分分析。

2.4 動態極化測試

電化學分析採用恆電位儀進行動態極化測試，並以 CoCrFeNiM^x (x = 0.1, 0.25, 0.5)為工作電極，白金片為輔助電極，Ag/AgCl (飽和 KCl) 為參考電極，在 3.5 wt. % NaCl 含氧水溶液中，掃描速率以 0.167 mV/s 進行動態極化試驗。

2.5 X-ray 光電子能譜

為研究 CoCrFeNiM^{0.25} 表面鈍化膜組成，將試片置於空氣中以及在 3.5 wt. % NaCl 含氧溶液中進行動態極化試驗至第一腐蝕電位、0.6 V 與 0.9 V 鈍化電位後停止，隨後將試片以去離子水沖洗，並放入烘箱 24 h 後進行 XPS 分析。XPS data 以 XPSPEAK41 軟體分析，束縛能以 NIST XPS 資料庫為參考，及曲線擬合。

2.6 感應耦合電漿體質譜法

將試片在 3.5 wt. % NaCl 含氧水溶液中進行動態極化測試，並且在第一腐蝕電位、0.6 V 與 0.9 V 鈍化電位各吸取 15 ml 腐蝕液，吸取過程中，極化測試持續進行，再以感應耦合電漿體質譜法分析在不同電位下，溶液中離子釋出情形。

3. 實驗結果

3.1 X 光繞射分析

CoCrFeNiM_x (x = 0.1, 0.25, 0.5)的 XRD 分析圖如圖 1 所示，五個(111)、(200)、(220)、(311)、和(222)的峰值與 JCPDS (NO. 33-397)作參考，皆為 FCC 單相結構。

3.2 掃描式電子顯微鏡分析

圖 2 為 CoCrFeNiM_x (x = 0.1, 0.25, 0.5)未進行動態極化測試的 BEI 圖像，從表 1 得知圖 2(b)中的點 1 與點 2 有相對較高的 Mⁿ含量，表明與 Mⁿ有關的析出物。圖 2(c)中的點 1 與點 2 處也發現了與 Mⁿ析出物有關的現象，根據上述顯示，當 CoCrFeNi 基底當中添加 M_x (x = 0.25,

0.5)會促使 Mⁿ析出物的產生。

CoCrFeNiM_x (x = 0.1, 0.25, 0.5)在 3.5 wt. % NaCl 含氧水溶液中進行動態極化測試後的 SEM 圖像。

圖 3(a)表面形貌較為平整，圖 3(b)觀察到富含 Mⁿ被腐蝕掉的凹坑區域，列在表 2(b)中的第 1 點。圖 3(c)發現更多的板狀和/或針狀蝕刻坑。儘管退火處理可使合金的元素均勻分佈，但 CoCrFeNiM_x (x = 0.25, 0.5)中仍存在少許的板狀或針狀的 Mⁿ析出物。Mⁿ析出物導致相與基底之間產生伽凡尼腐蝕，Mⁿ析出物本身的 Co, Cr, Fe 與 Ni 含量較少且 Mⁿ含量較多，由於 Mⁿ析出物與 FCC 基底相比，Mⁿ析出物較陽極性，易受到伽凡尼腐蝕。

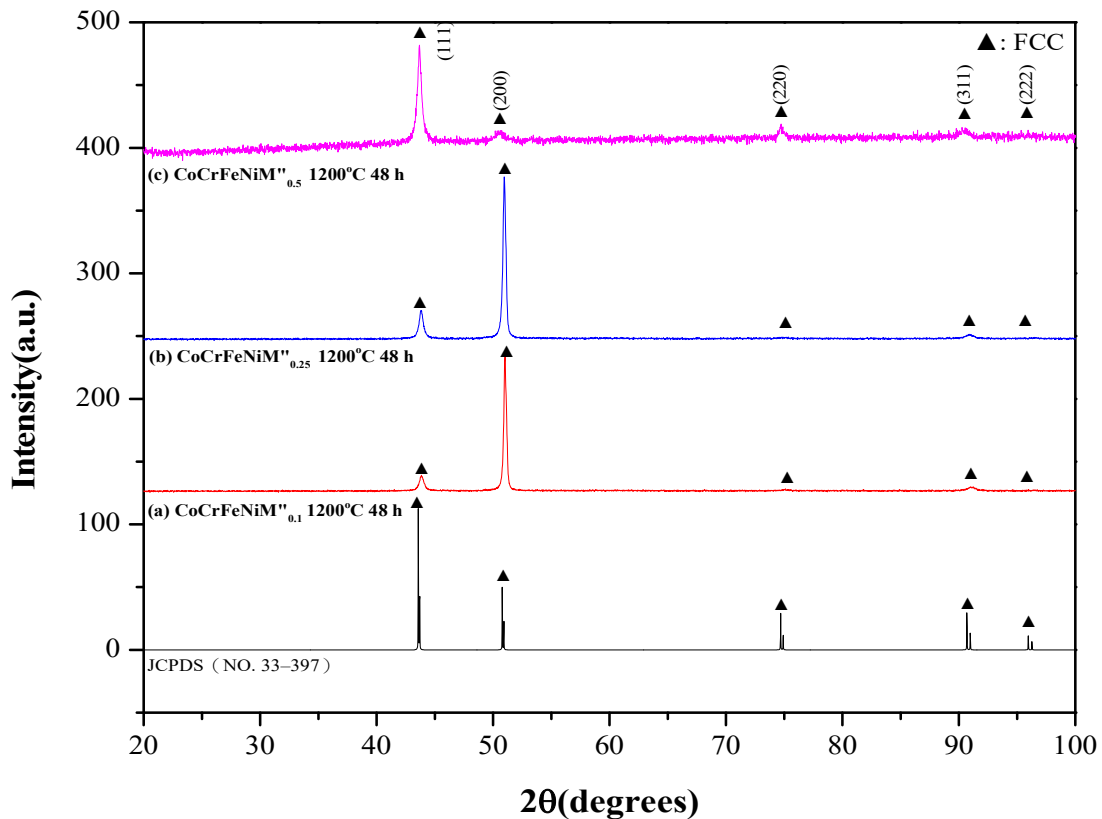


圖 1 (a) CoCrFeNiMⁿ0.1 (b) CoCrFeNiMⁿ 0.25 及(c) CoCrFeNiMⁿ0.5 退火 1200 °C 48 小時之 XRD 圖譜。

Figure 1 The XRD patterns of (a) CoCrFeNiMⁿ0.1 (b) CoCrFeNiMⁿ0.25 (c) CoCrFeNiMⁿ0.5 after annealing 1200 °C 48 h.

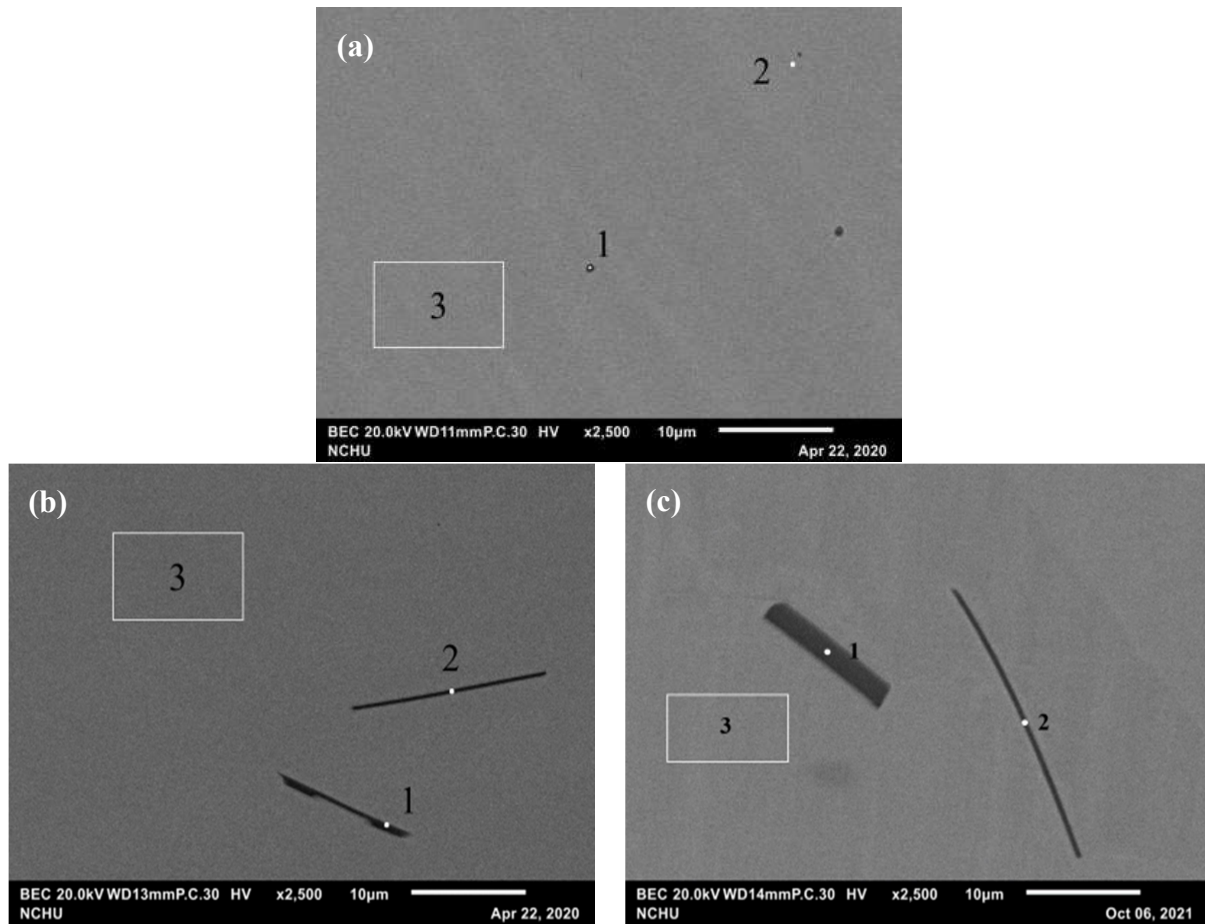


圖 2 退火 1200 °C, 48 小時 HEAs 之 BEI 圖(a) CoCrFeNiM^{0.1}、(b) CoCrFeNiM^{0.25} 和(c) CoCrFeNiM^{0.5}。

Figure 2 BEI of HEAs specimens after 1200°C 48 h (a) CoCrFeNiM^{0.1}, (b) CoCrFeNiM^{0.25}, and (c) CoCrFeNiM^{0.5}.

表 1 (a) CoCrFeNiM^{0.1}, (b) CoCrFeNiM^{0.25}, (c) CoCrFeNiM^{0.5} 在 1200°C 48 小時退火後的 EDS 成分分析。

Table 1 The EDS component analysis of (a) CoCrFeNiM^{0.1}, (b) CoCrFeNiM^{0.25}, (c) CoCrFeNiM^{0.5} after 1200 °C 48 h .

1200 °C 48 h	(a) CoCrFeNiM ^{0.1}				(b) CoCrFeNiM ^{0.25}				(c) CoCrFeNiM ^{0.5}			
	All	Point 1	Point 2	Point 3	All	Point 1	Point 2	Point 3	All	Point 1	Point 2	Point 3
Cr	24.20	26.80	25.38	26.20	23.94	21.27	25.30	24.69	21.87	21.24	21.94	22.64
Fe	22.92	23.19	23.86	22.51	22.70	1.72	16.88	20.81	21.33	20.40	20.92	21.29
Co	23.94	23.20	22.80	22.72	22.55	1.24	14.64	21.03	21.98	21.64	22.28	21.13
Ni	22.91	23.93	22.20	23.00	20.57	0.78	17.91	21.07	20.42	21.07	20.66	21.05
M"	2.59	2.88	2.56	2.78	6.99	39.08	16.84	6.24	11.36	13.94	13.42	10.98
O	3.45	0	3.20	2.80	3.24	35.92	8.43	6.15	3.04	1.71	0.79	2.91

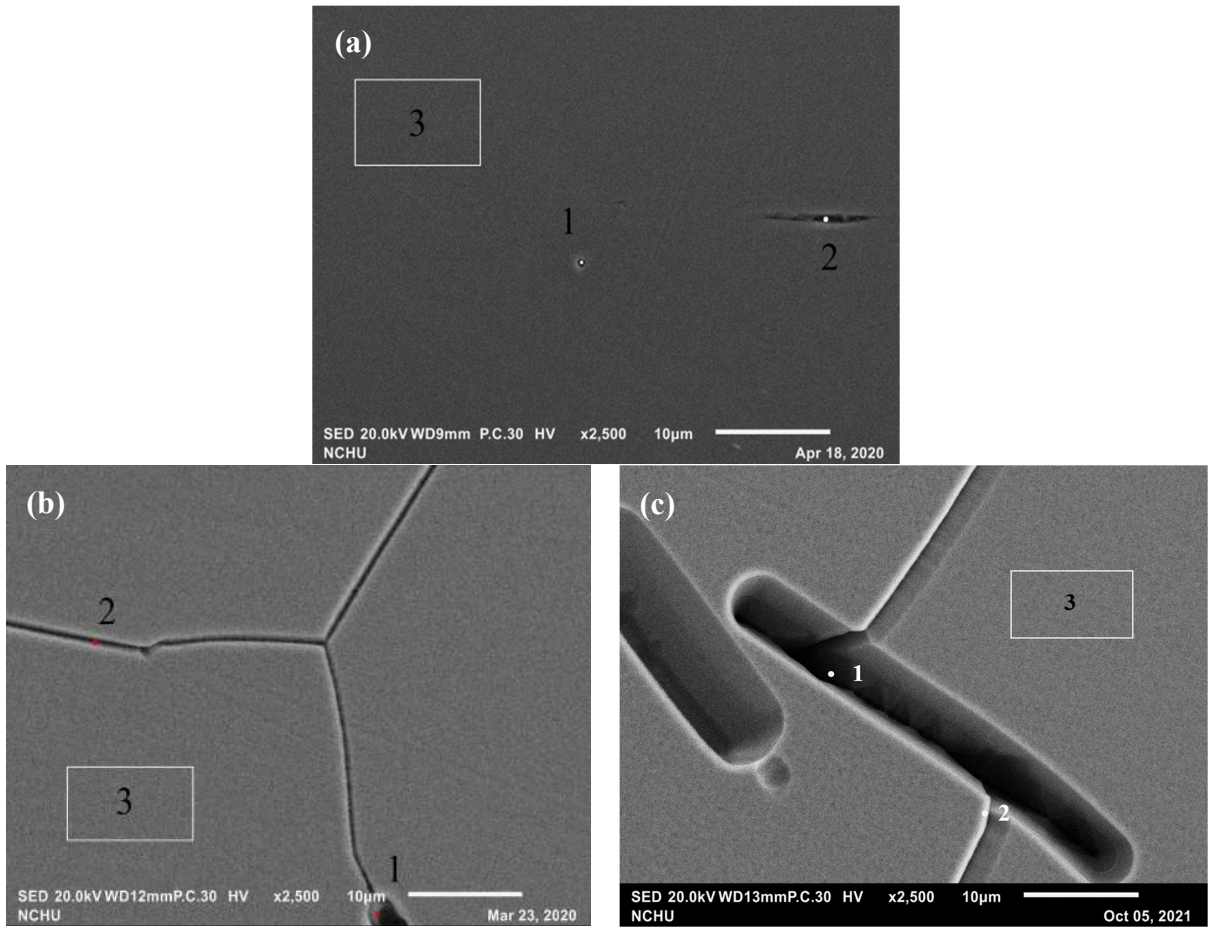


圖 3 (a) CoCrFeNiM^{0.1} (b) CoCrFeNiM^{0.25}, and (c) CoCrFeNiM^{0.5} 在 3.5 wt. % NaCl 含氧水溶液之極化後 SEIs 圖。

Figure 3 SEIs of (a) CoCrFeNiM^{0.1} (b)CoCrFeNiM^{0.25}, and (c) CoCrFeNiM^{0.5} after polarization in 3.5 wt. % NaCl aerated aqueous solutions.

表 2 (a) CoCrFeNiM^{0.1}, (b) CoCrFeNiM^{0.25}, (c) CoCrFeNiM^{0.5} 在 3.5 wt. % NaCl 含氧水溶液極化後之 EDS 成分分析。

Table 2 The EDS component analysis of (a) CoCrFeNiM^{0.1}, (b) CoCrFeNiM^{0.25}, (c) CoCrFeNiM^{0.5} after 1200 °C 48 h in 3.5 wt. % NaCl aerated aqueous solutions.

1200 °C 48 h	(a) CoCrFeNiM ^{0.1}				(b) CoCrFeNiM ^{0.25}				(c) CoCrFeNiM ^{0.5}			
	Element Atomic %	All	Point 1	Point 2	Point 3	All	Point 1	Point 2	Point 3	All	Point 1	Point 2
Cr	23.86	21.94	20.01	24.94	22.53	19.27	22.70	23.47	21.33	35.41	39.66	20.08
Fe	24.56	23.16	18.78	23.04	21.09	1.65	22.13	21.58	20.44	15.57	11.73	20.70
Co	21.68	22.33	17.82	23.68	21.92	1.88	20.59	20.86	20.43	18.82	16.41	20.57
Ni	24.03	21.05	19.13	22.90	22.82	1.93	20.22	21.21	20.63	13.26	10.13	19.98
M ⁿ	2.63	2.54	1.84	2.14	5.88	41.02	5.23	5.71	10.18	14.48	22.07	10.30
O	3.23	8.98	22.41	3.30	5.77	34.24	9.12	7.18	6.99	2.40	0	8.23

3.3 電化學腐蝕行為分析

圖 4 為 CoCrFeNiM_x (x = 0.1, 0.25, 0.5)、CoCrFeNi 在 3.5 wt. % NaCl 含氧水溶液之動態極化曲線。表 3 為各種合金之腐蝕電位(E_{corr})、鈍化電流密度(I_{pass})、腐蝕電流密度(I_{corr})、孔蝕電位(E_{pit})等各項極化數據，其中鈍化電流密度(I_{pass})主要是以鈍化區電位範圍的中間值電位當作鈍化電流，例 CoCrFeNiM_{0.25} 鈍化電位約為(-0.26 V ~

0.1 V)，並取鈍化電位的中間值電位(-0.08 V)下的電流為鈍化電流密度(I_{pass})。pH = 6.58 下金屬氫氧化物或氧化物的氧化還原平衡電位(相對於飽和 KCl 溶液中的 Ag/AgCl)源自標準電位E_a^o at pH = 0 and the E_b^o at pH = 14 在以下 Nernstian 方程(方程 1 或方程 2)中。Nernstian 方程(3.1 或 3.2)其中 m 是 OH⁻或 H⁺的摩爾數，n 是氧化還原反應中的電子數。

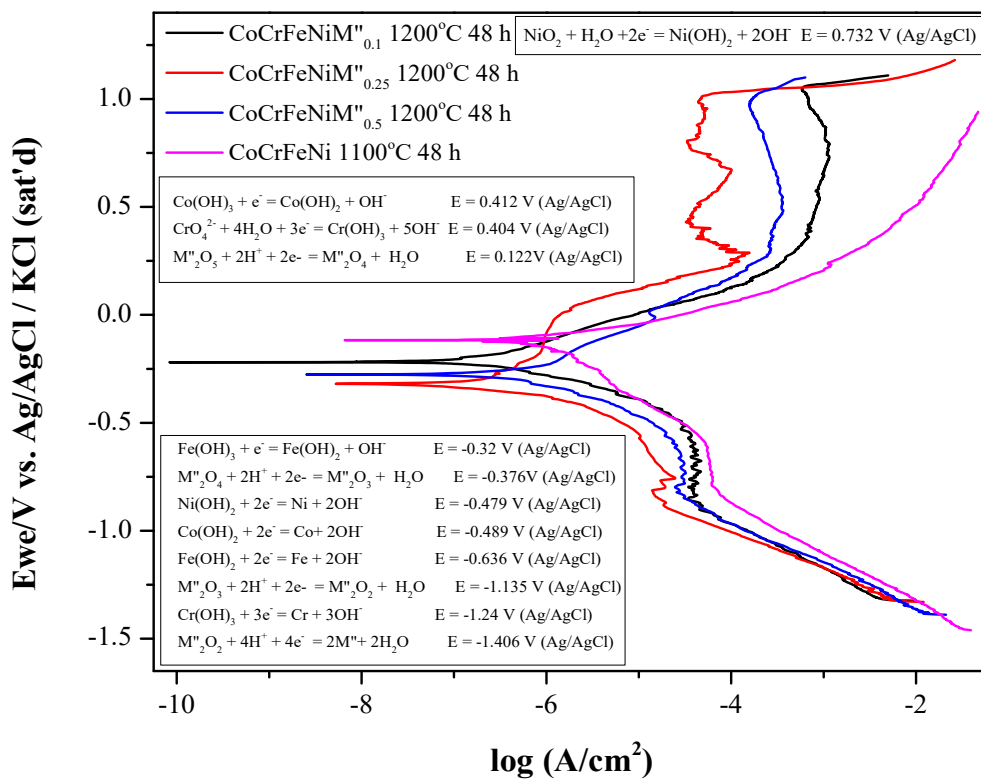


圖 4 (a-c) CoCrFeNiM_x (x = 0.1, 0.25, 0.5) (d)CoCrFeNi 在 3.5 wt. % NaCl 含氧水溶液之極化曲線。
Figure 4 Potentiodynamic curves of the specimens: (a-c) CoCrFeNiM_x (x = 0.1, 0.25, 0.5) (d) CoCrFeNi 1100 °C 48h in 3.5 wt. % NaCl aerated aqueous solutions.

表 3 圖 4 中之極化數據。

Table 3 Corrosion characteristics derived from polarization curves shown in Fig. 4.

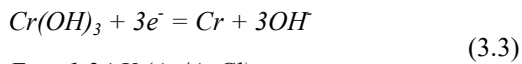
	CoCrFeNiM _{0.1} 1200 °C 48 h	CoCrFeNiM _{0.25} 1200 °C 48 h	CoCrFeNiM _{0.5} 1200 °C 48 h
E _{corr} (mV)	-213.5	-318.7	-275.2
I _{corr} (μA/cm ²)	0.327	0.312	0.45
E _{pit} (mV)	126.1	1031	172.4
I _{pass} (μA/cm ²)	Not obvious	0.919	Not obvious

在下述半反應式皆為雙向，這說明在該電位下都可能產生反應式左或右的化合物，而反應式傾向於右或左這需要以化合物的電子濃度作判斷依據，電子濃度越高反應越容易，故金屬之 OH 化合物形成難易度可由 XPS 進一步的分析，因為 XPS 可半定量表面之化合物，當某特定化合物半定量含量較高就可推測在該電位下更容易形成該化合物。

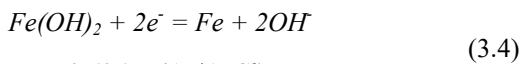
$$-mOH/n\bar{e}^*(14-pH)*0.0591+E_b^\circ-0.197 \quad (3.1)$$

$$-mH^+/n\bar{e}^*pH*0.0591 + E_a^\circ-0.197 \quad (3.2)$$

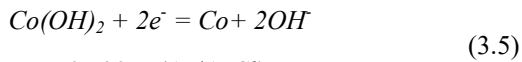
由圖 4 可以得知雖然 CoCrFeNiM_x (x = 0.1, 0.25, 0.5)的 E_{corr} 低於 CoCrFeNi，但在高電位下 CoCrFeNiM_x (x = 0.1, 0.25, 0.5)的 I_{pass} 與 E_{pit} 則優於 CoCrFeNi 合金，這可能跟添加 Mⁿ元素至 CoCrFeNi 系統有所關聯，在之後會做更詳細的探討。Fe 和 Co 的添加會使 Fe(OH)₃ 和 Co(OH)₃ 通過以下電化學反應產生：



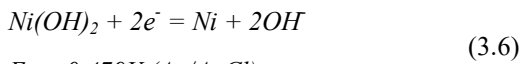
$$E = -1.24 V (Ag/AgCl)$$



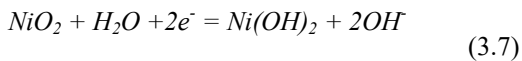
$$E = -0.636 V (Ag/AgCl)$$



$$E = -0.489 V (Ag/AgCl)$$



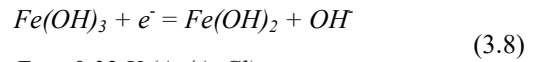
$$E = -0.479 V (Ag/AgCl)$$



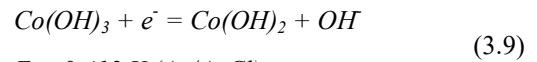
$$E = 0.732 V (Ag/AgCl)$$

氫氧化物在水溶液中的穩定性可藉由溶度積 (k_{sp})來判定，各項氫氧化物之 k_{sp} 整理在表 4。在低電位時，Cr 元素優先產生 Cr(OH)₃，Cr(OH)₃ 的 k_{sp} 為 7 × 10⁻³¹，遠小於 Ni(OH)₂ 和 Fe(OH)₂，

由於較小的 k_{sp} 代表在水溶液中較低的溶解度 [6, 7]，因此，合金中 Cr 含量的多寡，對於金屬初始的鈍化扮演重要的角色，進而影響 E_{corr} 的大小。在鈍化區中，除了 Cr(OH)₃ 之外，Fe(OH)₂ 與 Co(OH)₂ 會依下列反應式分別再氧化形成 Fe(OH)₃ 和 Co(OH)₃：

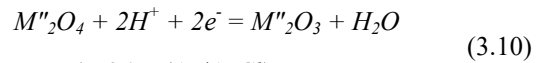


$$E = -0.32 V (Ag/AgCl)$$

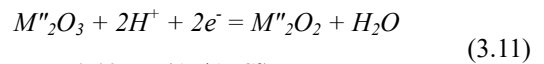


$$E = 0.412 V (Ag/AgCl)$$

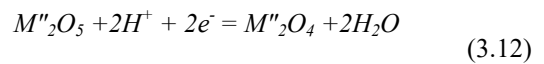
在反應動力學當中，Fe(OH)₂ 和 Co(OH)₂ 的 k_{sp} 值從 2 × 10⁻¹⁵ 和 3 × 10⁻¹⁶ 進一步降低到 Fe(OH)₃ 和 Co(OH)₃ 的 6 × 10⁻³⁸ 和 1 × 10⁻⁴³ [6, 7]，使得鈍化膜的安定性及緻密性獲得提升，進而提升合金的抗蝕能力，因此在鈍化區時 Fe 與 Co 的含量也扮演著重要的角色。雖然 Fe(OH)₃ 和 Co(OH)₃ 具有較低的 k_{sp} 值，但在 CoCrFeNi 當中卻沒有表現出明顯的鈍化行為，因此，Mⁿ的添加可以幫助上述兩種化合物更加穩定，若能穩定住上述兩種化合物就能進一步使整體鈍化膜更加緻密與穩定，產生明顯的鈍化區。根據 Mⁿ元素下列反應式氧化形成 Mⁿ₂O₃、Mⁿ₂O₄ 與 Mⁿ₂O₅：



$$E = -1.406 V (Ag/AgCl)$$



$$E = -1.135 V (Ag/AgCl)$$



$$E = 0.122 V (Ag/AgCl)$$

Mⁿ的反應電位比其他元素發生得早，導致 CoCrFeNiM_x (x = 0.1, 0.25, 0.5)合金的腐蝕電位降低，由於 Mⁿ在低電位時就會產生 Mⁿ氧化物，

形成一層 Mⁿ鈍化膜，能有效抑制其他元素的離子釋出，並在高電位產生二次鈍化，因此在高電位的鈍化區時 Mⁿ的含量也扮演著重要的角色。

表 4 Co, Cr, Fe 和 Ni 氫氧化物的溶解度乘積 k_{sp} 常數表。

Table 4 Co, Cr, Fe and Ni hydroxide solubility product k_{sp} constant table.

Compound	k _{sp}	Compound	k _{sp}
Co(OH) ₂	3 × 10 ⁻¹⁶	Fe(OH) ₂	2 × 10 ⁻¹⁵
Co(OH) ₃	1 × 10 ⁻⁴³	Fe(OH) ₃	6 × 10 ⁻³⁸
Cr(OH) ₃	7 × 10 ⁻³¹	Ni(OH) ₂	2 × 10 ⁻¹⁶

3.4 X-ray 光電子能譜分析

表 5 為 CoCrFeNiMⁿ0.25 藉由 XPS 分析其不同電位下(空氣中、E_{corr}、0.6 V、0.9 V)各元素原子的百分比，並在表 5 當中，各元素在 4 種電位下原子的百分比以 Cr 的含量為最高的，這代表鈍化膜的組成以 Cr 的氧化與氫氧化物為主導。表 6 為 CoCrFeNiMⁿ0.25 藉由 XPS 分析其不同電位下(空氣中、E_{corr}、0.6 V、0.9 V)的表面組成。

表 6 表明 Co 2p_{3/2} 電離被分離成幾個組成峰，分別代表金屬 Co、CoO、Co(OH)₂ 和 Co(OH)₃。三價 Co(OH)₃ 在較高電位(0.6 和 0.9 V)下產生，Co(OH)₃ 的 k_{sp} 遠小於 Co(OH)₂，較小的 k_{sp} 可以穩定鈍化膜並增加耐腐蝕性。

表 6 表明 Cr 2p_{3/2} 在空氣中形成 Cr₂O₃ 和 Cr(OH)₃，並且佔鈍化膜當中的含量較少，使基材之訊號較為強烈。在腐蝕電位下，Cr(OH)₃ 逐

漸沉積，在 0.6 V 與 0.9 V 時，Cr₂O₃ 和 Cr(OH)₃ 的厚度增加導致 Cr 基材訊號較小。

表 6 Fe 2p_{3/2} 具有三種的組成峰，Fe⁰、FeO、Fe₃O₄、Fe(OH)₃，Fe 在空氣中就產生 Fe(OH)₃，Fe(OH)₃ 具有較低的 k_{sp} 並在高電位(0.9V)時慢慢為主要成分的存在，這代表 Fe(OH)₃ 所形成的鈍化膜能在高電位能穩定其他元素的離子釋出，且 Fe 金屬訊號也因電位的提升有所降低。

表 6 Ni 2p_{3/2} 具有 Ni、NiO、Ni(OH)₂、NiOOH 和 Nisat。Ni 在 0.6 和 0.9 V 較高電位下鈍化為高價鎳(NiOOH)，NiOOH 相較於 Ni 金屬態有更低的 k_{sp}，可以幫助 CoCrFeNiMⁿx (x = 0.25)合金的二次鈍化。

表 6 表明 Mⁿ 2p_{3/2} 在空氣與腐蝕電位就產生多種的氧化物與氫氧化物(Mⁿ₂O₃、Mⁿ₂O₄、Mⁿ₂O₅ 和 Mⁿ(OH)₃)，但還是可以觀察到金屬 Mⁿ 的信號。Mⁿ 已經在空氣中更早地形成為 Mⁿ₂O₅，這有助於在 3.5 wt. % NaCl 充氣溶液中的初始鈍化行為。XPS 分析所得的 Mⁿ₂O₅ 在中性水溶液中可能會產生 Mⁿ酸根離子。其中，在本次研究所使用 pH 值為 6.58 的 3.5 wt. %NaCl 溶液環境下可能會形成 Mⁿ酸鹽(H₂MⁿO₄⁻、Mⁿ₄O₁₂⁴⁻、HMⁿ₁₀O₂₈⁵⁻)，在動態極化試驗中，Mⁿ酸鹽可以幫助 Co、Cr、Fe、Ni 的化合物更加穩定，能有效的抑制其他元素的離子釋出使合金在 3.5 wt. % NaCl 溶液中的孔蝕電位(E_{pit})降低^[7]。

表 5 CoCrFeNiMⁿ0.25 之 XPS 光譜在 3.5 wt. % NaCl 中不同階段的鈍化膜成分比例。

Table 5 The proportion of each component on the passive films of CoCrFeNiMⁿ0.25 specimens at different stages in 3.5 wt. % NaCl is organized by the XPS spectrum.

Atomic%	Co	Cr	Fe	Ni	M ⁿ	O
Air	12.9	16.2	13.3	11.8	2.5	43.3
E _{oc}	11.2	18.1	11.5	8.3	3.3	47.6
0.6 V	1.2	12.5	6.2	0.8	12.5	66.8
0.9 V	2.5	12.6	11.7	1.6	9.9	61.7

表 6 CoCrFeNiMⁿ0.25 鈍化膜中 Co、Cr、Fe、Ni、Mⁿ和 O 在 3.5 wt. % NaCl 與不同外加電位中鈍化膜之化合物和化學狀態。Table 6 The Co, Cr, Fe, Ni, Mⁿ and O in the passivation film of CoCrFeNiMⁿ0.25 are the compounds and chemical states of the passivation film in 3.5 wt. % NaCl and different applied potentials.

	In air	E _{oc}	0.6 V	0.9 V
Co	Co, CoO, Co(OH) ₂	Co, CoO, Co ₃ O ₄ Co(OH) ₂	Co, CoO, Co(OH) ₂ , Co ₃ O ₄ Co(OH) ₃	Co, CoO, Co(OH) ₂ , Co ₃ O ₄ Co(OH) ₃
Cr	Cr, Cr ₂ O ₃ , Cr(OH) ₃	Cr, Cr ₂ O ₃ , Cr(OH) ₃	Cr, Cr ₂ O ₃ , Cr(OH) ₃	Cr, Cr ₂ O ₃ , Cr(OH) ₃
Fe	Fe, FeO, Fe ₃ O ₄ , Fe(OH) ₃	Fe, FeO, Fe ₃ O ₄ , Fe(OH) ₃	Fe, FeO, Fe ₃ O ₄ , Fe(OH) ₃	Fe, FeO, Fe ₃ O ₄ , Fe(OH) ₃
Ni	Ni, NiO, Ni sat Ni(OH) ₂	Ni, NiO, Ni sat Ni(OH) ₂	Ni, NiO, Ni(OH) ₂ , NiOOH	Ni, NiO, Ni(OH) ₂ , NiOOH
M ⁿ	M ⁿ , M ⁿ (OH) ₃ , M ⁿ ₂ O ₃ , M ⁿ ₂ O ₄ , M ⁿ ₂ O ₅	M ⁿ , M ⁿ (OH) ₃ , M ⁿ ₂ O ₄ , M ⁿ ₂ O ₅	M ⁿ , M ⁿ (OH) ₃ , M ⁿ ₂ O ₄ , M ⁿ ₂ O ₅	M ⁿ , M ⁿ (OH) ₃ , M ⁿ ₂ O ₄ , M ⁿ ₂ O ₅
O	O ²⁻ , OH ⁻	O ²⁻ , OH ⁻ , H ₂ O	O ²⁻ , OH ⁻ , H ₂ O	O ²⁻ , OH ⁻ , H ₂ O

3.5 感應耦合電漿體質譜

表 7 與表 8 為 CoCrFeNiMⁿ0.25 與 CoCrFeNi 在不同電位下的離子釋出情形，各元素從腐蝕電位極化至 0.6 V 與 0.9 V 的過程。

與 CoCrFeNi 相比，Mⁿ元素的加入能在 3.5 wt. % NaCl 溶液中的耐腐蝕性能有顯著提升。當極化到 E_{corr} 時，Co、Cr 和 Mⁿ是最先溶解，其中，Cr 的離子釋出量為最高，當離子釋出的越多能形成更多的氧化物與氫氧化物，有助於鈍化膜的形成，並在 XPS 分析當中鈍化膜以 Cr 元素含量為最高。Co 元素在 E_{corr} 時，離子釋出量為第二高，並產生 Co(OH)₂ 有助於降低第一鈍化電流。CoCrFeNiMⁿ0.25 在 E_{corr} 的離子釋出量相較於 CoCrFeNi 來的較低，Mⁿ在低電位時就會產生大量的氧化物與氫氧化物，使鈍化膜更加的穩定與緻密，有效的抑制 Co 與 Cr 的釋出，從 ICP-MS 的分析也發現 Mⁿ對於 Fe 和 Ni 的釋出達到更好

的抑制效果。當極化至 0.6 V 時，鈍化膜無法承受 Cl⁻離子對 OH⁻的置換，導致大量離子從 E_{oc} 釋放至 0.6 V，但相較於 CoCrFeNi，CoCrFeNiMⁿ0.25 卻能更有效的抑制住 Ni 的釋出，並在更高電位(0.9 V)也達到相同的效果，從 XPS 的分析也量測到 Ni 也在 0.6 V、0.9 V 兩個電位下皆產生了 NiOOH，NiOOH 的 K_{sp} 比 Ni(OH)₂ 來的小，Ni 離子釋出量達到抑制的效果。當極化到 0.9 V 時，CoCrFeNiMⁿ0.25 從 ICP-MS 的分析量測到 Fe 與 Ni 的離子釋出為 0，雖然 Cr 與 Co 有離子釋出的現象，但在遠小於 CoCrFeNi 所有的離子釋出量，這代表添加 Mⁿ元素對於 CoCrFeNi 基底能穩定並有效的抑制其他元素的離子釋出。

表7 Co, Cr, Fe, Ni, Mⁿ在 3.5 wt. % NaCl 含氧水溶液中 E_{oc}, 0.6 V, 0.9 V 中的離子釋出濃度。
Table 7 The releasing ion concentrations of Co, Cr, Fe, Ni, Mⁿ at the potentials of E_{oc}, 0.6 V, 0.9 V (Ag/AgCl) in 3.5 wt. % NaCl aerated aqueous solution.

Applied potential	CoCrFeNiM ⁿ _{0.25} Element (ppt)				
	Cr	Fe	Co	Ni	M ⁿ
E _{oc}	1.98 × 10 ²	0	94.5	0	1.69
0.6 V	7.57 × 10 ²	2.05 × 10 ²	2.65 × 10 ³	0	2.27 × 10 ²
0.9 V	9.19 × 10 ²	0	2.24 × 10 ³	0	7.84 × 10 ²

表8 Co, Cr, Fe, Ni 在 3.5 wt. % NaCl 含氧水溶液中 E_{oc}, 0.6 V, 0.9 V 中的離子釋出濃度。
Table 8 The releasing ion concentrations of Co, Cr, Fe, Ni at the potentials of E_{oc}, 0.6 V, 0.9 V (Ag/AgCl) in 3.5 wt. % NaCl aerated aqueous solution.

Applied potential	CoCrFeNi Element (ppt)			
	Cr	Fe	Co	Ni
E _{oc}	2.1 × 10 ²	6.6 × 10 ²	1.5 × 10 ²	3.8 × 10 ²
0.6 V	1.2 × 10 ⁵	2.4 × 10 ⁴	1.1 × 10 ⁴	7.7 × 10 ⁴
0.9 V	6.8 × 10 ⁵	5.3 × 10 ⁵	5.7 × 10 ⁵	6.0 × 10 ⁵

4. 結論

XRD 分析表明 CoCrFeNiMⁿ_x (x = 0.1、0.25、0.5)皆為 FCC 單相結構，但在背散射電子 (BSE)圖像中發現了和 Mⁿ相關析出物的形成。當 Mⁿ含量添加越多時，可能會推動 Mⁿ的析出導致伽凡尼腐蝕發生。其中以 CoCrFeNiMⁿ_{0.25} 抗蝕能力最好，與 CoCrFeNi 相比，腐蝕電位較低，這與 Mⁿ在低電位時就會產生氧化物和氫氧化物有關，使整體腐蝕電位降低。CoCrFeNiMⁿ_{0.25} 鈍化電流遠小於 CoCrFeNi，由 XPS 分析量測，Mⁿ元素在空氣中就產生 (Mⁿ)₂O₃、Mⁿ₂O₄、Mⁿ₂O₅ 和 Mⁿ(OH)₃，並且在高電位下形成穩定的鈍化膜並且持續沉積。

ICP-MS 結果與 CoCrFeNi 合金相比，腐蝕電位極化至 0.9 V 的過程中，Mⁿ在低電位時就會產生大量的氧化物與氫氧化物使鈍化膜更加的穩定與緻密，不僅有效的抑制了 Co 與 Cr 的釋出，對於 Fe 和 Ni 的釋出達到更好的抑制效果。CoCrFeNiMⁿ_{0.25} 的 I_{pass} 與 E_{pit} 優於 CoCrFeNi 合

金，這代表添加 Mⁿ元素對於 CoCrFeNi 基底能穩定並有效的抑制其他元素的離子釋出，更能有效的提升抗蝕效果。

致謝

感謝科技部計劃編號：MOST 110-2221-E-005-021、MOST 108-2221-E-005-029、及教育部高熵中心高教萌芽計畫編號：110QR001J4 之經費助。

參考文獻

- [1] “Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes”, J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T.S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Advanced Engineering Materials*, 6 (2004) pp. 299-303.
- [2] “Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys”, B. Cantor, I. T. H.

- Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, *Materials Science and Engineering: A*, 375 (2004) pp. 213-218.
- [3] “Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review”, Y. Shi, B. Yang, and P. K. Liaw, *metals*, 7 (2017) p. 43.
- [4] “Corrosion behavior of an equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy compared with 304 stainless steel in sulfuric acid solution”, H. Luo, Z. Li, A. M. Mingers, and D. Raabe, *Corrosion Science*, 134 (2018) pp. 131-139.
- [5] “Corrosion mechanism of annealed equiatomic AlCoCrFeNi tri-phase high entropy alloy in 0.5 M H₂SO₄ aerated aqueous solution”, C. C. Yen, H. N. Lu, M. H. Tsai, B. W. Wu, Y. C. Lo, C. C. Wang, S. Y. Chang, and S. K. Yen, *Corrosion Science*, 157 (2019) pp. 462-471.
- [6] “Stability Constants of Metal-Ion Complexes”, L.G. Sillen and A.E. Martell, *The Chemical Society, London, Special Publication 17* (1964) pp. 8-11.
- [7] N. N Greenwood, A. Earnshaw, in: *Chemistry of the Elements 2nd edition*. (Butterworth-Heinemann, UK, 1997).