

Fe₇₂B₂₂Y₆ 塊狀非晶合金在 600 ~ 700 °C 空氣 下之氧化行為

謝心心¹、開物¹、黃榮潭¹、林致遠²、金重勳²

Oxidation Behavior of an Fe₇₂B₂₂Y₆ Bulk Metallic Glass in Air at 600 ~ 700 °C

H. H. Hsieh¹, W. Kai^{*1}, R. T. Huang¹, C. Y. Lin², T. S. Chin²

摘要

本研究探討鐵基塊狀非晶合金 Fe₇₂B₂₂Y₆ 及其結晶材料 X-Fe₇₂B₂₂Y₆ 在空氣下 600 ~ 700 °C 之氧化行為。研究顯示，兩種合金之氧化動力學皆遵守拋物線型定律，唯非晶合金在 700°C 時呈現三段式之動力學行為；此外，兩種合金之氧化速率常數皆隨溫度升高而加快，而非晶合金之氧化速率較結晶合金慢約 20 倍。非晶合金氧化後生成的氧化物主要為 B₂O₃ 及少量的 Fe₃O₄ 與 FeO，而晶質合金之氧化物分為內、外兩層，其中，外層主要為 Fe₂O₃，內層為 Fe₃O₄ 和 YBO₃；生成 B₂O₃ 是非晶合金氧化速率較慢的主因。

關鍵字：鐵基塊狀非晶合金；氧化行為；B₂O₃。

ABSTRACT

The oxidation behavior of an Fe₇₂B₂₂Y₆ bulk glassy alloy and its crystalline counterpart was studied over the temperature range 600 ~ 700 °C in dry air. The oxidation kinetics of both glassy and crystalline alloys generally followed the parabolic rate law although three-stage kinetics was noted at 700°C for the glassy alloy. The oxidation rates of the two alloys increased with increasing temperature, and the parabolic rate constants of the glassy alloy are much lower than those of the crystalline counterpart. The scales formed on the glassy alloy consisted mainly of boron oxide (B₂O₃) and minor amounts of iron oxides (Fe₃O₄/FeO). Conversely, duplex scales formed on the crystalline counterpart were composed of an outer layer of Fe₂O₃ and an inner layer of Fe₃O₄ and YBO₃. The formation of B₂O₃ is responsible for the reduced oxidation rates of the glassy alloy as compared to those of crystalline counterpart.

Keywords: Fe₇₂B₂₂Y₆ bulk glassy alloy; Oxidation; B₂O₃.

1 國立台灣海洋大學材料工程研究所

1 Institute of Materials Engineering, National Taiwan Ocean University

2 國立清華大學材料科學工程學系

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

* 連絡作者：wkai@mail.ntou.edu.tw



1. 前言

非晶合金材料最早由 Klement 等人於 1960 年利用快速冷卻法(Rapid solidification technique)，發展出 $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ 系統之非晶薄帶^[1]，而 Chen 等人在 1974 年成功地突破尺寸的限制，製備出塊狀 Pd-Cu-Si 非晶合金^[2]。一般而言，相較於傳統合金經常受限於材料本身之微結構以及晶粒大小的影響，塊狀非晶合金具有良好的物理與機械性質，可作為結構材料、軟磁材料、切削工具等^[3, 4]。在諸多的塊狀非晶合金中，鐵基塊狀非晶合金結合高強度及磁性之特性，可作為微機電或軟磁元件，因此成為廣泛研究的非晶材料之一。此外，鐵基塊狀非晶合金之抗腐蝕能力亦將成為工業應用上之重要依據。

塊狀非晶合金之抗氧化能力將直接影響它們在實際應用上的特性。Kimura^[5]曾研究添加不同合金元素之鋯基塊狀非晶合金的氧化行為，研究結果發現合金元素之原子半徑愈大，則氧化速率愈快。此外，許多研究發現非晶合金在氧化的過程中會形成奈米尺寸的氧化物^[6-10]。根據 Köster^[8]等人研究 $\text{Zr}_{69.5}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{11}$ 塊狀非晶合金及其相同成分之奈米合金之氧化行為，可發現奈米合金之抗氧化性較非晶合金優，但並沒有適當的理論詳細說明奈米合金的氧化機制。

考量商用鐵基合金的廣泛應用性，及它們的非晶合金所擁有的特殊性質，本研究探討一種鐵基非晶合金($\text{Fe}_{72}\text{B}_{22}\text{Y}_6$)的氧化行為，同時，也製備相同成分之晶質合金，研究兩者高溫氧化行為的差異性，及瞭解合金成分對其氧化機制及相變態的影響。

2. 實驗方法

實驗用的鐵基非晶塊材($\text{Fe}_{72}\text{B}_{22}\text{Y}_6$)是以射出鑄造技術^[11](Injection cast technique)製備之柱狀材料($\phi 1 \times 10$ mm)，而結晶合金的製備方式則是將高純度的金屬元素在電弧熔煉爐中進行熔煉所製得。氧化實驗用之試片是將塊狀非晶材料裁切成 $\varnothing 14$ mm(重約 25 mg)大小的柱狀試片，而結晶合金則切成 $2.5 \times 2 \times 1.5$ mm 長方體，每一塊試片先用 SiC 砂紙研磨到 1200 號，再用 Al_2O_3 粉拋光到 $0.05 \mu\text{m}$ 。高溫氧化測試是在通空氣之熱重分析儀(TGA, SETARAM TG92)中進行，TGA 之升溫速率為 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ；同時，並

以示差熱分析儀(Perkin-Elmer, Diamond DSC)測定其玻璃轉換溫度(T_g)與結晶溫度(T_x)，以定出氧化測試之溫度範圍在 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 。此外，為求實驗準確，每次氧化測試之高純度空氣流率皆固定在 $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ ，氧化時間視溫度之高低而異；測試後 TGA 分析儀再以每分鐘 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降溫速率降至室溫，待分析儀冷卻後，試片再由 TGA 中取出進行微結構分析。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氧化物之組成，再以掃瞄式電子顯微鏡(SEM, Hitachi S-4100 含 energy dispersive spectrometry(EDS)能譜分析)及電子微探儀(EPMA, Jeol JXA-8800M 含 wavelength dispersion X-ray spectrometry (WDS)波長分析)分析氧化物表面形貌、橫截面的元素分布和定點成分分析，部份非晶合金之氧化物更以穿透式電子顯微鏡(TEM, FEGTEM, Jeol 2010F)觀察氧化層與基材的生成型態。

3. 結果

3.1 基材特性與 DSC 分析

鐵基晶質化合金及非晶合金之 XRD 分析如圖 1 所示，由圖可知，晶質化合金之基材為 $\alpha\text{-Fe}$ 與 YB_4 兩相合金；而非晶合金則呈現寬廣的繞射峰。另一方面，DSC 測試曲線觀察鐵基非晶合金之熱穩定性，

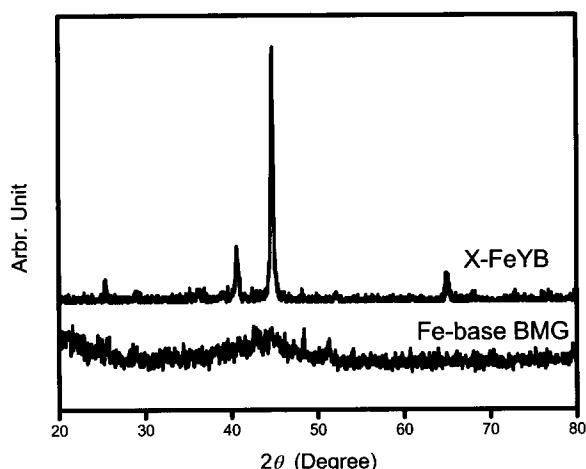
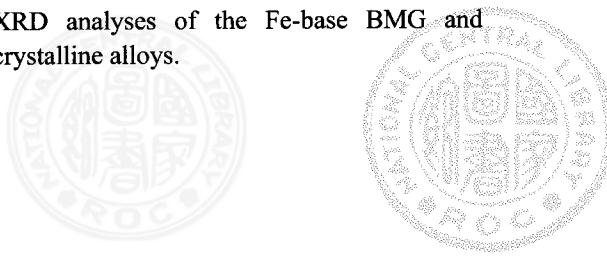


圖 1 鐵基非晶與晶質化合金之 XRD 分析。

Figure 1 XRD analyses of the Fe-base BMG and crystalline alloys.



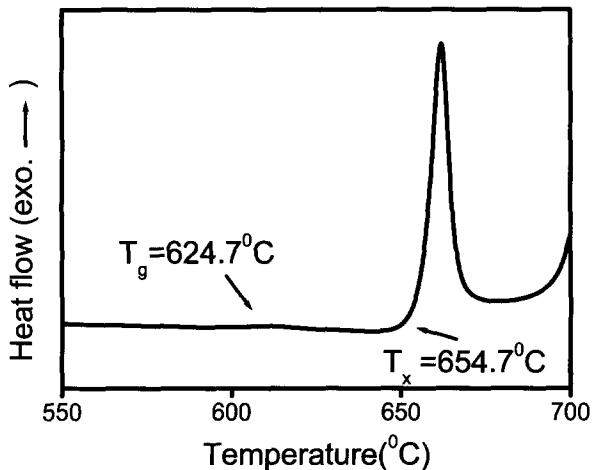


圖 2 Fe₇₂B₂₂Y₆ 非晶合金之 DSC 熱流分析(測試條件：0.167 K/s，550~700 °C)。

Figure 2 DSC curve of Fe₇₂B₂₂Y₆ bulk metallic glass at the heating rate of 0.167 K/s.

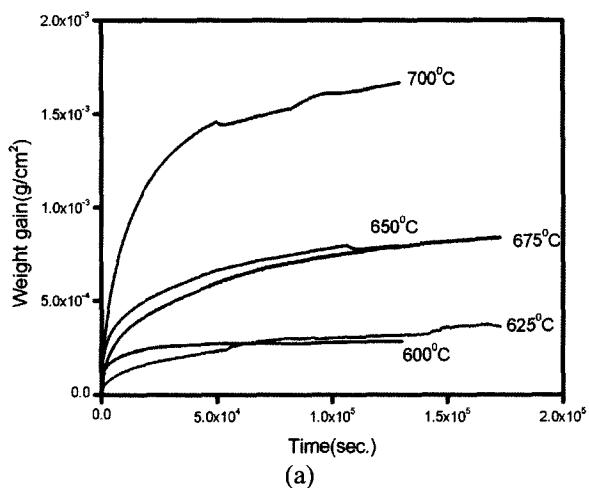
如圖 2 所示測試結果發現隨著溫度增加，非晶合金之熱流訊號變化趨勢是由非晶固態至玻璃轉換溫度($T_g = 624.7^{\circ}\text{C}$)，經過冷液態區而至結晶反應區($T_x = 654.7^{\circ}\text{C}$)，最後達到完全結晶態區域。經計算可知，非晶合金的過冷液態區($\Delta T = T_x - T_g$)為 30 °C，而依 DSC 之測試結果，選定氧化測試溫度為 600、625、650、675 及 700 °C，以觀察氧化行爲對非晶之微結構影響。

3.2 氧化動力學

鐵基非晶與晶質化合物在空氣 600 ~ 700 °C 之重量變化量與時間之關係，如圖 3 所示。一般而言，兩種合金之氧化動力學皆遵守拋物線型定律，氧化速率常數隨溫度的升高而加快，由圖亦可發現 600 ~ 625 °C 與 650 ~ 675 °C 之重量增加量相當，而非晶合金在 700 °C 之氧化動力學呈現三階段的拋物線型定律，即包括初始階段的快速增重期，接著進入速度減緩期，及最後階段的穩定期，其中，快速增重期(約前 5 小時)的重量變化非常明顯而快速，之後增重逐漸減緩，再進入最後階段的穩定期(13 ~ 37 小時)。將非晶與晶質合金的氧化速率與純鐵比較，其結果彙整於表 1。如表 1 所見，非晶及晶質化合物較純鐵具有優良的抗氧化性；此外，比較非晶及晶質化合物之氧化速率常數可知，非晶合金之氧化速率較晶質化合物慢約 20 倍。

3.3 顯微組織分析

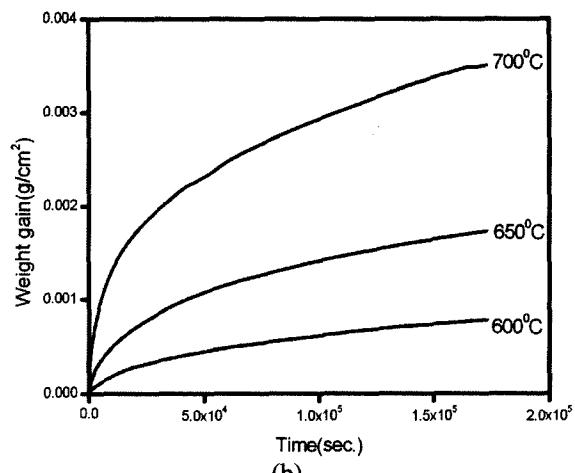
圖 4 為晶質化合物經 700 °C 氧化 96 hr 之微結構分析，如圖所見，氧化層主要分為內、外兩層，外層主要為 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，內層主要為 Fe_3O_4 及少量的 YBO_3 。然而，非晶合金經氧化後生成之氧化層並不平整，無法藉由 XRD 得知其氧化物組成。因此，非晶合金之顯微組織將改以 SEM、EPMA 及 TEM 綜合分析。圖 5 為鐵基塊狀非晶合金及晶質合金在不



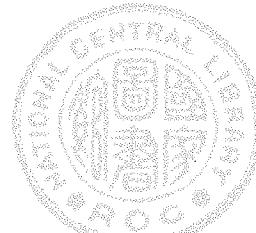
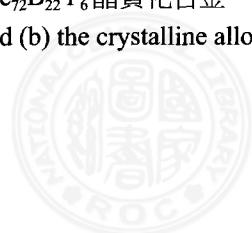
(a)

圖 3 氧化動力學：(a) Fe₇₂B₂₂Y₆ 非晶合金；(b) X-Fe₇₂B₂₂Y₆ 晶質化合物。

Figure 3 Oxidation kinetics of (a) the Fe-base BMG, and (b) the crystalline alloy.



(b)



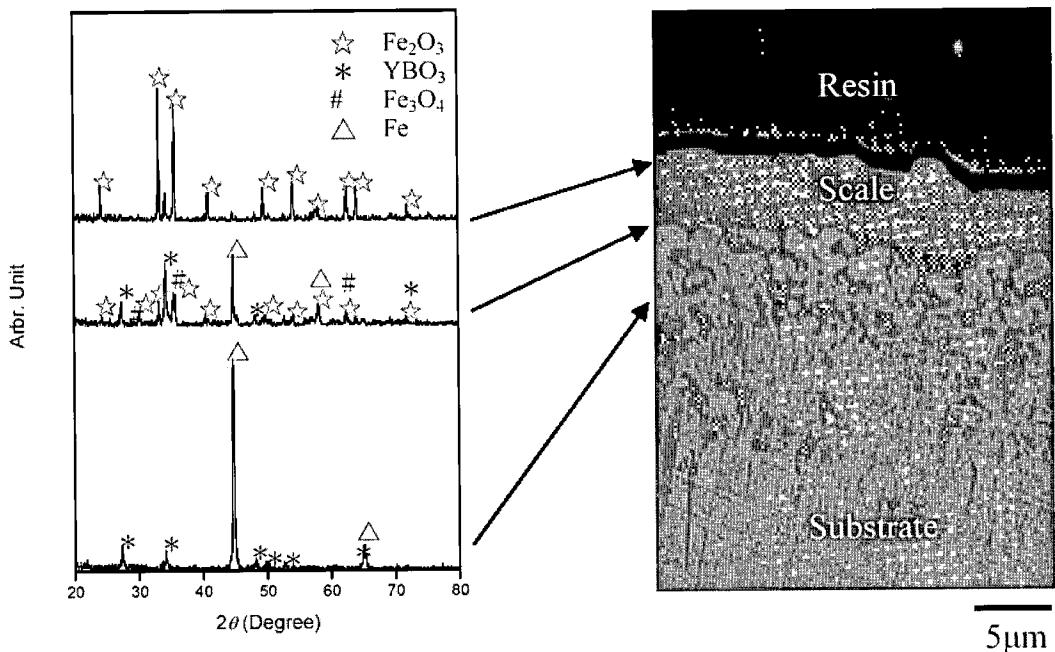


圖 4 X- $\text{Fe}_{72}\text{B}_{22}\text{Y}_6$ 晶質化合物在 700 °C 氧化 96 hr 之 XRD 分析及其對照之 BEI 橫截面觀察。
Figure 4 XRD analyses of the oxide scales formed on the crystalline alloy oxidized at 700 °C for 96 hr.

同溫度氧化後的 SEM 表面形貌，非晶合金經 600 °C 氧化後生成針狀的氧化物，而 650 °C 氧化後可見針狀及顆粒狀氧化物，但在 700 °C 氧化則多呈現顆粒狀氧化物，反之，晶質合金在 700 °C 之表面呈現薄片狀(如圖 5(d)所示)。

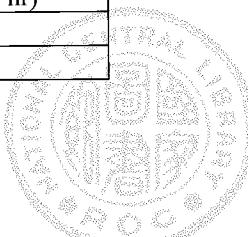
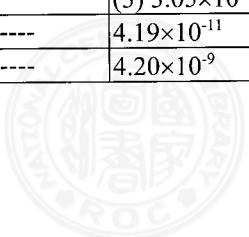
鐵基非晶合金於不同溫度氧化後之 BEI 橫截面圖，如圖 6 所示，非晶合金於 600 °C 氧化 37 hr 之氧化層厚度約為 1 ~ 2 μm，且氧化層/基材之界面呈現不平整；另一方面，在 650 ~ 700°C (圖 6(b ~ c))時，有連續的外層氧化層生成，而內層氧化物形成複雜的混合組織。圖 7 是非晶合金在 675 °C 氧化 47 小時後 BEI 橫截面與相關 X-光元素分布圖，顯示氧化

層亦為複雜的混合層，且硼元素明顯地分布於表面。而針對氧化層及基材之 WDS 點分析結果彙整於圖下方，比較表中之數據可看出外氧化層(標示為 1)含有較多硼元素分布(31.18 at.%)，以下除特別說明，均為 at.%)，及少量的 Fe(13.98 %)和 Y(1.24 %)，顯示非晶合金氧化後表面主要生成 B_2O_3 與少量的氧化鐵。相反地，內氧化層則呈現兩種不同影像(標示為 2 和 3)，其中處 2 為較亮的相，含有多量的 Fe(82.39%)，與少量的 B(7.25%)、O(9.23%) 和 Y(1.13%)，而處 3 主要有 O(56.23%) 及較低量的 Fe(29.65%)，但 B 與 Y 之含量相對較高(分別為 12.63% 和 1.49%)。此外，觀察基材之橫截面亦可發

表 1. 鐵基非晶合金以及晶質化合物之氧化速率值($K_p : \text{g}^2/\text{cm}^4/\text{sec}$)。

Table 1 Oxidation rate constants of the $\text{Fe}_{72}\text{B}_{22}\text{Y}_6$ BMG and crystalline alloys in dry air. (K_p unit: $\text{g}^2/\text{cm}^4/\text{s}$)

Compound	600 °C	625 °C	650 °C	675 °C	700 °C
$\text{Fe}_{72}\text{B}_{22}\text{Y}_6$ BMG	1.43×10^{-13}	2.11×10^{-13}	3.01×10^{-12}	2.84×10^{-12}	(1) 7.25×10^{-11} (前 5 hr) (2)decreased (3) 3.05×10^{-12} (13 ~ 37 hr)
X- $\text{Fe}_{72}\text{B}_{22}\text{Y}_6$	3.02×10^{-12}	-----	1.24×10^{-11}	-----	4.19×10^{-11}
Pure Fe	9.03×10^{-11}	-----	6.91×10^{-10}	-----	4.20×10^{-9}



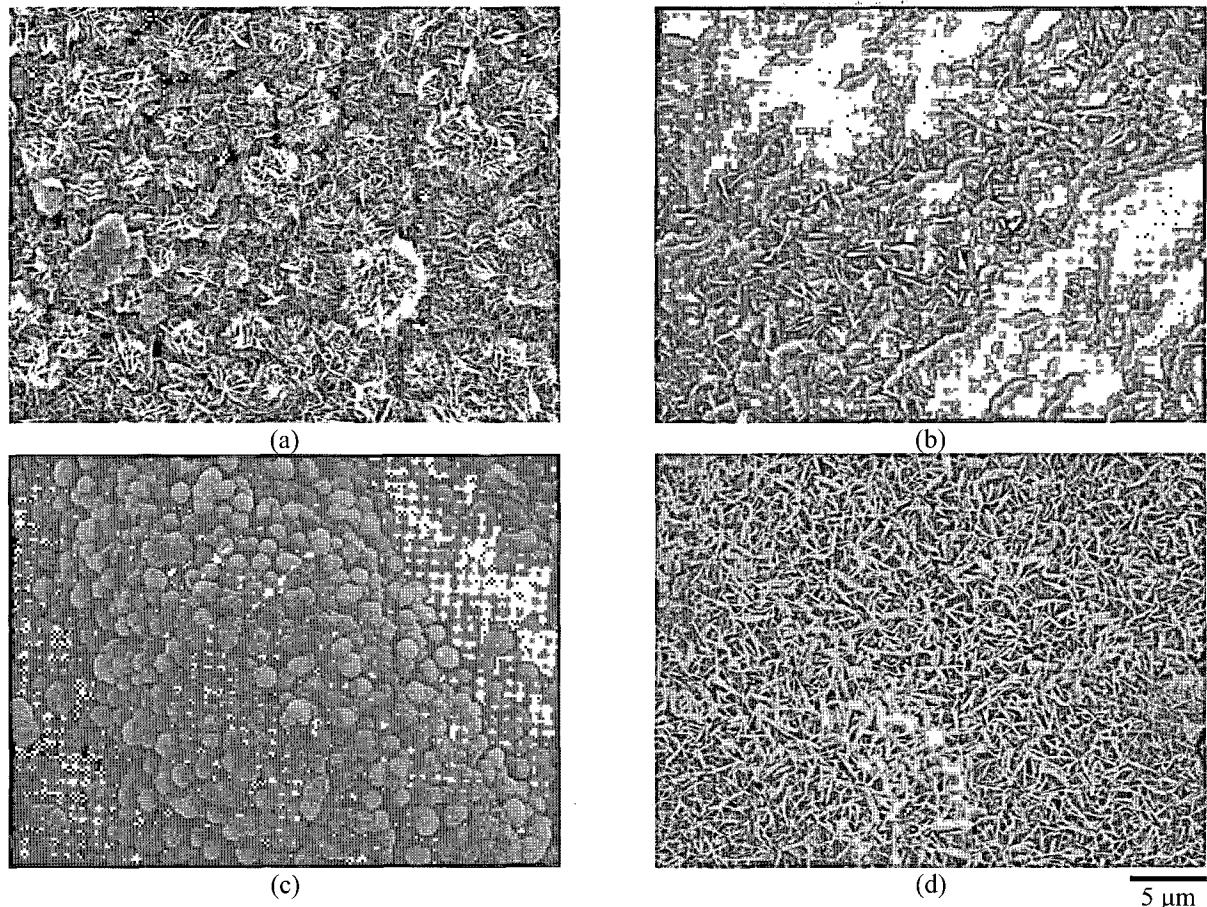


圖 5 鐵基塊狀非晶合金在 (a) 600 °C, (b) 650 °C, (c) 700 °C 氧化 37 小時, 及(d)晶質合金在 700 °C 氧化 36 小時之表面型態。

Figure 5 SEM micrographs of the oxide scales formed on the Fe-base BMG oxidized for 37 hr (a) at 600°C, (b) at 650°C, (c) at 700°C, and (d) the crystalline alloy oxidized for 36 hr at 700°C.

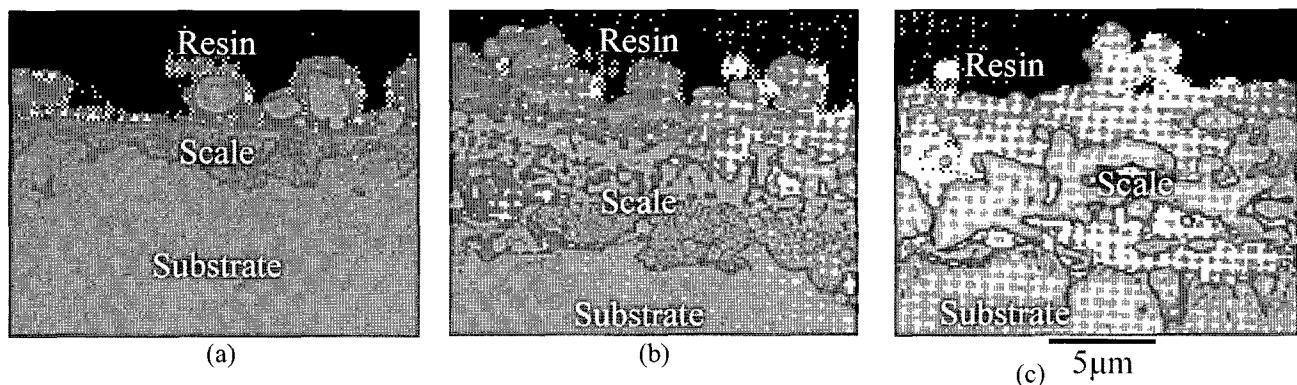


圖 6 鐵基非晶合金在 (a) 600 °C, (b) 650 °C, (c) 700 °C 氧化 37 小時之 BEI 橫截面觀察。

Figure 6 Cross-sectional BEI micrographs of the Fe-base BMG oxidized for 37 hr (a) at 600 °C, (b) at 650 °C, and (c) at 700 °C.

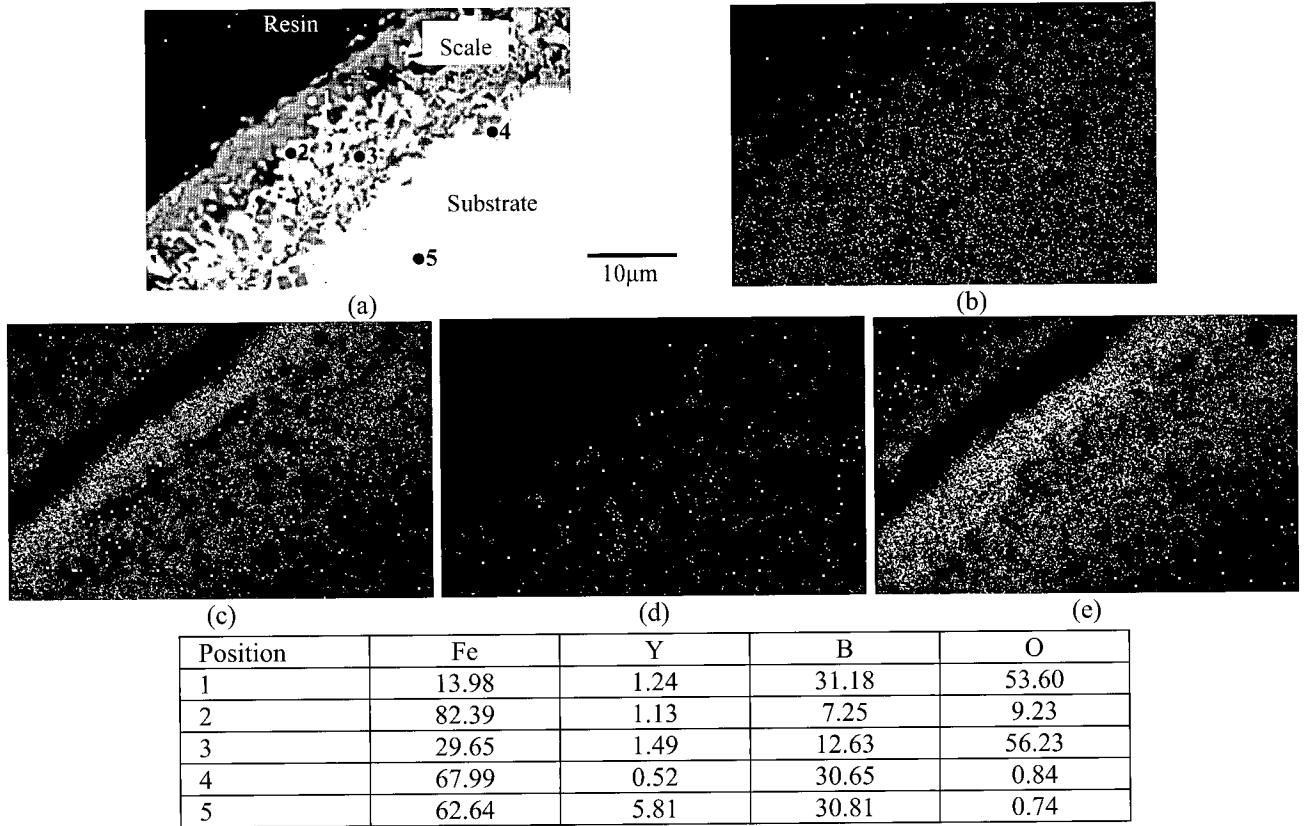


圖 7 鐵基塊狀非晶合金 $\text{Fe}_{72}\text{B}_{22}\text{Y}_6$ 在 $675\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化 47 小時之(a)BEI 橫截面圖與相關的 X-光元素分布圖，(b) Fe，(c) B，(d)Y，(e) O。

Figure 7 (a) Cross-sectional BEI micrographs of the Fe-base BMG oxidized for 47 hr at $675\text{ }^\circ\text{C}$, and corresponding X-ray maps of (b) Fe, (c) B, (d) Y, and (e) O.

現有兩相之分別，即灰色相(標示為 4)與白色相(標示為 5)，但由 WDS 之定量分析，得知僅 Fe 與 Y 元素含量有微小差異，B 與 O 元素之含量並無明顯改變。

圖 8 是以 TEM 觀察非晶合金在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化 37 hr 之橫截面分析結果，其中，TEM 觀察氧化層之橫截面(圖 8(a))，可發現連續的氧化層，內有少量深色顆粒狀分布。由局部繞射分析所見(如圖 8(b ~ d))，氧化層含有三種結晶相，分別為 B_2O_3 、 FeO 和 Fe_3O_4 。此外，以 TEM 橫截面觀察同一氧化試片之基材以及局部繞射分析如圖 8(e ~ f)所示，經 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化後之基材已形成多晶結構，其晶粒大小約 $10 \sim 30\text{ nm}$ ；但相同材料經 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化 37 hr 之基材局部繞射分析(如圖 8(f))，則顯示仍維持非晶結構的特性。

4. 討論

根據上述的實驗結果可知，鐵基塊狀非晶合金($\text{Fe}_{72}\text{B}_{22}\text{Y}_6$)及其晶質化合金之氧化行為具有以下特徵：(1) 在 $600 \sim 675\text{ }^\circ\text{C}$ 的氧化動力學遵守拋物線型定律，且氧化速率隨著溫度的上升而增加；(2) 非晶合金在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 之氧化動力學趨勢呈現三階段的拋物線型定律；(3) 非晶合金的氧化速率顯然較晶質化合金為低；(4) 非晶合金氧化後，氧化層主要為 B_2O_3 與少量的 FeO 及 Fe_3O_4 ；而晶質合金氧化後生成內、外兩層氧化層，其外層主要為 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，內層主要為 Fe_3O_4 以及少量的 YBO_3 。

本研究主要探討鐵基塊狀非晶合金在空氣中 $600 \sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 之氧化特性及其晶質化合金抗氧化能力之差異性，由結果得知，鐵基非晶合金之氧化動力



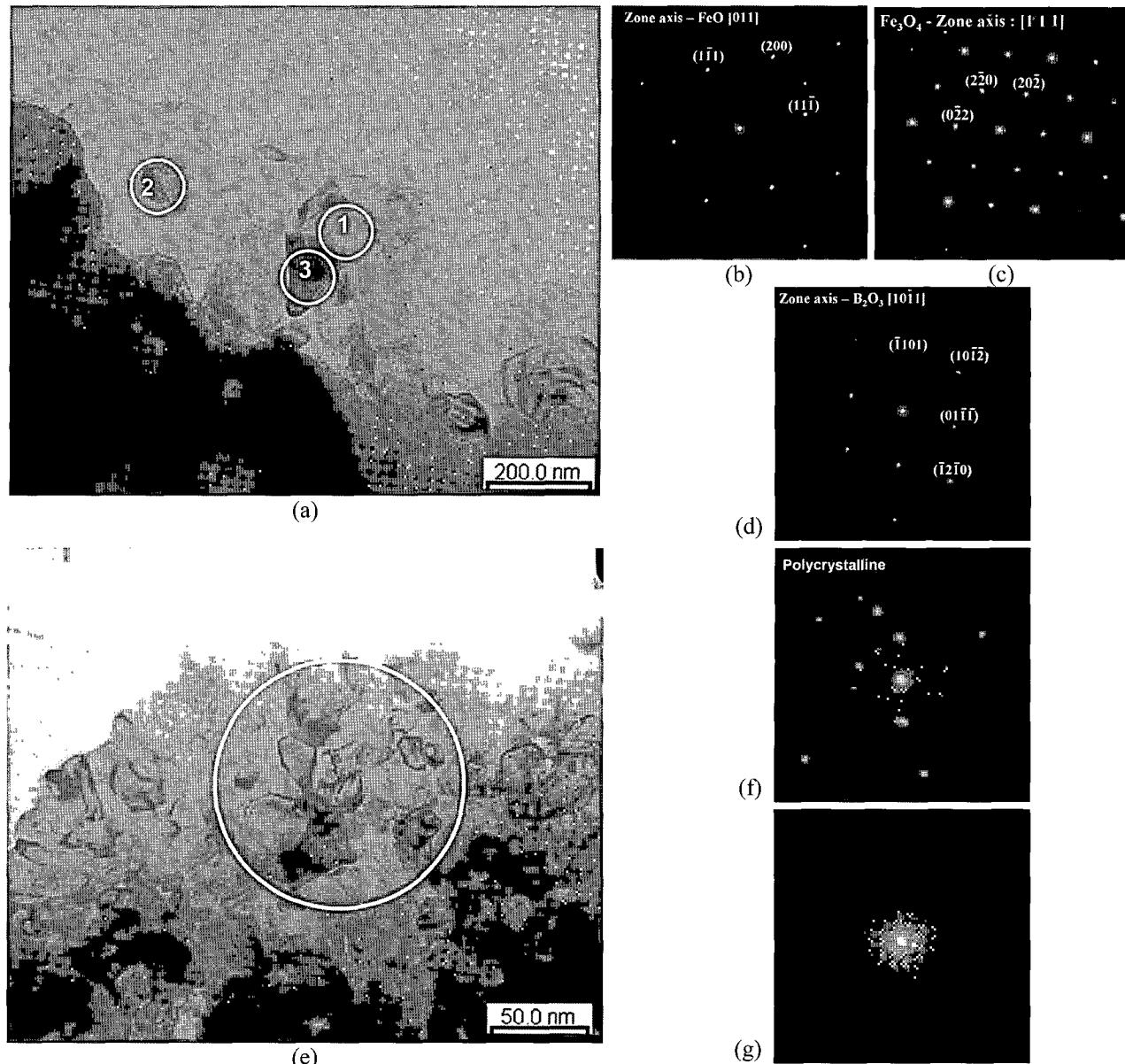
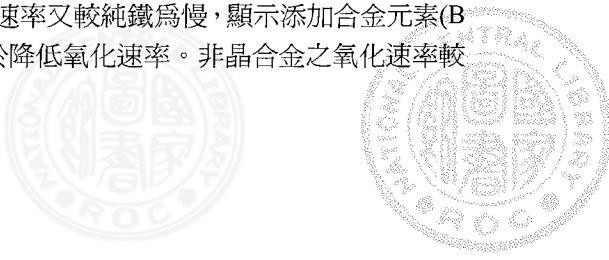


圖 8 TEM 分析非晶合金經 700 °C 氧化 37 hr 之 (a) 氧化層與(b-d)對應之局部繞射分析, 以及(e) 基材與 (f) 局部繞射分析; (g) 為鐵基非晶合金經 650 °C 氧化 37 hr 之基材局部繞射分析。

Figure 8 (a) TEM cross-section of the scales formed on the Fe-base BMG oxidized for 37 hr at 700 °C, (b)-(d) SAD of region 1, 2, and 3 of (a), (e) cross-section of the substrate of (a), (f) SAD of (e), and (g) SAD pattern of the BMG substrate after oxidized for 37 hr at 650 °C.

學在 600 ~ 675 °C 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 700 °C 之氧化動力學較複雜，呈現三階段的拋物線型定律，第一階段為氧化初始的前 5 小時，此階段是以 7.25×10^{-11} $\text{g}^2/\text{cm}^4/\text{sec}$ 的氧化速率快速增重，隨後氧化速率逐漸

減緩，而最後階段(13 ~ 37 小時)的氧化行為是以 3.05×10^{-12} $\text{g}^2/\text{cm}^4/\text{sec}$ 的氧化速率穩定增重。如表 1 所見，非晶合金的氧化速率緩慢於晶質合金，而兩合金的氧化速率又較純鐵為慢，顯示添加合金元素(B 及 Y)有助於降低氧化速率。非晶合金之氧化速率較



晶質合金慢，顯然是非晶合金沒有晶界的存在，使氧離子不能由晶界擴散進入合金基材，致使非晶合金的氧化速率較晶質合金慢。

事實上，由 TEM 局部繞射分析的結果可看出(圖 8(f))，700 °C 氧化使非晶基材轉變為多晶結構，顯示相變化的發生，而亦有可能改變非晶合金的氧化動力學，故使 700 °C 的氧化動力學呈現較複雜之趨勢。根據本實驗室過去研究 Zr-Cu-Al-Ni 非晶合金的氧化行為中，亦可發現相變化影響氧化行為之情形^[7,12]。

根據文獻^[13-14]指出，純鐵的氧化皆遵守拋物線型定律，且其氧化速率會隨著溫度升高而加快。當純鐵在高於 570 °C 之氧化時，會生成三種氧化相，依序為基材/FeO/Fe₃O₄/Fe₂O₃；然而，當添加硼及鈦元素後，如圖 4 所見，會生成 Fe₂O₃、Fe₃O₄ 與 YBO₃。由 WDS 及 TEM 分析結果指出，鐵基非晶合金在 650 ~ 700°C 氧化後，氧化表層為 B₂O₃ 的連續層，且有少量顆粒狀的氧化鐵分散在其中。表 2 為鐵基非晶合金中各元素的氧化物生成自由能^[15]，比較下得知 Y₂O₃ 與 B₂O₃ 的自由能較鐵系氧化物低，因此較易形成優先氧化的生成相。事實上，由 XRD 的結果發現(如圖 4)，鐵基晶質合金經 700°C 氧化後，氧化層外層為 α-Fe₂O₃，而內層為 Fe₃O₄ 以及少量 YBO₃，此現象是由於 Y⁺³ 的離子半徑(約 1.02 Å)大於 Fe⁺³ 的離子半徑(約 0.55 Å)^[16]，造成 Y⁺³ 級離子不易向外擴散並與氧離子反應，因此，氧化表層並未偵測到 Y₂O₃ 的生成；另一方面，對晶質合金而言，氧離子會沿晶界往內擴散與 Y⁺³ 級離子生成 Y₂O₃，並與 B₂O₃ 反應形成 YBO₃ 的氧化相。因此，可知氧化反應會受氧內擴散的影響，其結果並未完全依照熱力學所預測之趨勢而進行。此外，觀察鐵基非晶合金之氧化行為

可發現在 650 °C 以上時，氧化層表面主要為 B₂O₃，因此 B 元素被大量的消耗後，會使內部 Fe 的活性相對地提高，導致內層形成複雜的 FeO 與 Fe₃O₄ 氧化層。然而，非晶合金在高於 650 °C 氧化時，表面為連續的 B₂O₃ 氧化層與少量的氧化鐵混合相，顯示非晶合金的氧化行為是 B⁺² 的外擴散而優先氧化。根據文獻指出^[15]，B₂O₃ 在高於 450 °C 時會形成具保護作用的 slurry 結構，並可有效抑制氧離子的內擴散，因此可知，鐵基非晶合金在 700 °C 氧化 12 ~ 36 小時之氧化動力學呈現緩慢的增重，是由於 B₂O₃ 生成而降低氧化速率。

5. 結論

- 鐵基非晶合金在 600 ~ 675 °C 的氧化動力學遵守拋物線型定律，而 700 °C 之氧化動力學呈現三階段的動力學行為，且氧化速率常數隨著氧化溫度的升高而加快，且非晶合金之氧化速率較晶質合金慢約 20 倍。
- 鐵基非晶合金氧化後，氧化層主要為 B₂O₃ 與少量的 FeO 及 Fe₃O₄；而晶質合金氧化後生成內、外兩層氧化層，外層主要為 α-Fe₂O₃，內層主要為 Fe₃O₄ 以及少量的 YBO₃。而非晶合金經氧化後生成之 B₂O₃ 為降低氧化速率之主因。
- 由 TEM 分析得知，非晶合金在 700 °C 氧化後之基材已形成多晶結構，顯示高溫氧化過程有結晶化的相變態發生。

致謝

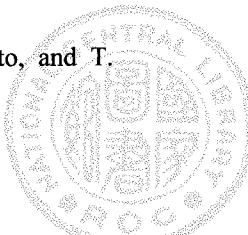
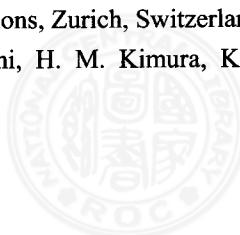
本研究承國家科學委員會經費的補助(NSC 92-2216-E-019-005 及 NSC 94-2218-E-110-009)，特此致謝。

參考文獻

- W. Klement, R. H. Willens, and P. Duwez, Nature, 187 (1960) 869.
- H. S. Chen, Acta Mater., 22 (1974) 1505.
- A. Inoue, in: *Bulk Amorphous Alloys-Practical Characteristics and Applications*, (Trans Tech Publications, Zurich, Switzerland, 1999).
- K. Asami, H. M. Kimura, K. Hashimoto, and T.

表 2. 氧化物之生成自由能(ΔG_f° ; KJ/mol O₂)。
Table 2 The standard Gibbs free energies of formation (ΔG_f° ; KJ/mol O₂) of some oxidation products.

Compound	600 °C	700 °C
Y ₂ O ₃	-1100.2	-1081.4
B ₂ O ₃	-697.8	-683.0
FeO	-428.0	-415.5
Fe ₃ O ₄	-413.6	-398.7
Fe ₂ O ₃	-395.0	-384.7



- Masumoto, Materials Transactions JIM, 36 (1995) pp. 988 ~ 994.
5. H. M. Kimura, K. Asami, A. Inoue, and T. Masumoto, Corr. Sci., 35 (1993) pp. 909 ~ 915.
6. S. Schneider, X. Sun, M-A. Nicolet, and W. L. Johnson, in: *Science and Technology of Rapid solidification and Processing* (Kluwer Academic publishers, Netherlands 1995) pp. 317 ~ 326.
7. 謝心心, “塊狀鎔基非晶質合金之氧化行爲”, 國立台灣海洋大學材料工程研究所碩士論文, 2003。
8. U. Köster, D. Zander, Triwikantoro, A. Rudiger, and L. Jastrow, Scripta Mater., 44 (2001) pp. 1649 ~ 1654.
9. K. Asami, M. Kikuchi, and K. Hashimoto, Corr. Sci., Vol. 39, No.1 (1997) pp. 95 ~ 106.
10. N. Birks and G. Meier, in: *Introduction to High-Temperature Oxidation of Metals* (Edward Arnold, London, 1983).
11. C. Y. Lin, H. Y. Tien, and T. S. Chin, *Appl. Phy. Lett.*, Vol. 86, No. 16 (2005) 162501.
12. H. H. Hsieh, W. L. Jang, W. Kai, T. G. Neih, and Y. Kawamura, 防蝕工程, 第 17 卷, 第 2 期, 2003 年, 第 93 ~ 102 頁。
13. P. Kofstad, in: *High Temperature Corrosion* (Elsevier, London, 1988)
14. S. Mrowec and K. Przybylski, Oxid. Met., 11 (1977) 383.
15. I. Ihsan Barin, in: *Thermodynamic Data for Pure Substances*, (VCH, Weinheim, Germany, 1989).
16. R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Cryst., B25 (1969) 925.

收到日期：2005 年 8 月 25 日

修訂日期：2006 年 6 月 16 日

接受日期：2006 年 6 月 22 日

