

純 Ti 及 Ti-Al 合金在 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛下之 高溫腐蝕

張明財*、開物*

The High-Temperature Corrosion of pure Ti and Ti-Al alloys in a $H_2/H_2S/H_2O$ Gas Mixture

M. T. Chang and W. Kai**

摘 要

本研究探討純 Ti、 Ti_3Al 及 $Ti_3Al+TiAl$ 合金於 $H_2/H_2S/H_2O$ 混合氣氛下，溫度範圍 800~1000°C 間的高溫腐蝕行爲。研究結果顯示，純 Ti、 Ti_3Al 及 $Ti_3Al+TiAl$ 合金的腐蝕動力學皆遵守拋物線型定律，且腐蝕速率隨著溫度的增加而加快，但隨著鋁含量的增加而降低。純 Ti 在 800~1000°C 的腐蝕生成物皆是 TiO_2 ，而 Ti_3Al 和 $Ti_3Al+TiAl$ 則形成兩層易剝落的腐蝕物，包括外層的 TiO_2 ，及內層多量 TiO_2 和少量的 Al_2O_3 和微量的 $Ti_{1-x}S$ ，其中， Al_2O_3 的生成是造成 Ti_3Al 和 $Ti_3Al+TiAl$ 合金腐蝕速率較純 Ti 爲低的主因。

關鍵詞：氮 Ti_3Al 、 $Ti_3Al+TiAl$ 合金、高溫腐蝕、腐蝕動力學。

ABSTRACT

The corrosion behavior of pure Ti, Ti_3Al , and $Ti_3Al+TiAl$ was studied over the temperature range of 800~1000°C in a $H_2/H_2S/H_2O$ gas mixture. The corrosion kinetics of pure Ti and both alloys followed the parabolic rate law at all temperatures. The corrosion rate constants increased with increasing temperature, but decreased with increasing Al content. The scale formed on pure Ti is exclusively TiO_2 regardless of temperature, while the scales formed on Ti_3Al and $Ti_3Al+TiAl$ were duplex and always spalled after cooling, consisting of the outer-layer of most TiO_2 and the inner-layer of most TiO_2 , Al_2O_3 , and minor $Ti_{1-x}S$. The formation of Al_2O_3 is responsible for the reduction in the corrosion rates of Ti-Al alloys as compared to those of pure Ti.

Key words: Ti_3Al , $TiAl$, high temperature corrosion, corrosion kinetics.

* 國立台灣海洋大學材料工程研究所

Institute of Materials Engineering, National Taiwan Ocean University, Keelung, 20224, Taiwan.

一、前言

鈦鋁介金屬合金具有優良的比強度和高溫強度及較佳的高溫抗潛變破裂強度，並且密度只有一般傳統超合金的一半，是極具有潛力的高溫材料材料^(1,2)。因此鈦鋁合金長久以來一直被期望用來取代超合金在航太上的使用，使引擎在運轉上更有效率。近年來在抗氧化性不佳的問題上藉由提高鋁含量以生成 α -Al₂O₃ 膜，可以有效的解決，而有關 Ti₃Al 及 TiAl 合金的硫化行爲，仍始終缺乏相關文獻之報導。

實際上，在大部分的工業環境中，高溫腐蝕的氣氛並非只是單一氧化的氣氛，而往往是含有兩種以上的氣氛，例如：在燃燒引擎室、火力發電廠等環境中，常含有極高硫氣氛伴隨氧氣產生，因而使得高溫硫化或氧硫化變得更嚴重。況且硫化腐蝕物的結構較一般氧化物為鬆散，亦即硫化物多為高缺陷的腐蝕物，極易加快硫化腐蝕速率，使硫化問題變得更加嚴重。此外，在高溫動力燃燒系統下，燃油中的 Na、S、V 等元素常會相互做用，結合成低熔點的鹽類沈積於材料表面，造成材料的硫化或劇烈的熱腐蝕現象^(2,3)。由於 Ti-Al 基合金未來在航太工業的應用上，極有可能面臨上述高溫腐蝕的侵襲，因此，本研究主要探討純 Ti 及兩式 Ti-Al 合金（含 Ti-20wt.%Al 及 Ti-30wt.%Al）在 800~1000°C 之 H₂/H₂S/H₂O 混和氣氛下之高溫腐蝕行爲，藉以了解含鋁量多寡對 Ti 合金的硫化行爲。

二、實驗步驟

(1) 材料製備

合金的原料選用純度 99.95% 的鈦錠及 99.95% 的鋁錠，配製成純 Ti、Ti-20wt.%Al 及 Ti-30wt.%Al 之合金成份，並以真空電弧熔煉爐熔煉得

之。熔煉前爐內先用機械幫浦抽真空至 10² Pa，並通以高純度氬氣(99.99%)，反覆抽換三次以上以降低氧的含量。最後灌入 6.6×10³ Pa 的高純度氬氣。起弧時，先熔煉少量的鈦片，以去除殘餘的氧氣，再熔煉不同成份的材料塊，每塊材料均反覆翻煉六次以上，以確保合金的均勻度。熔煉後的試塊以慢速率切割機剖半，取其中一塊施以 1000°C，24 小時之真空退火。退火後的試塊並再以慢速率切割機切成厚約 1 mm 的試片（試片面積約為 5 cm²），並以放電加工機打一小孔作為懸掛試片用。所有試片皆以砂紙逐號磨至 #1000，再以丙酮溶液放至超音波震盪機中清洗，最後以冷風吹乾備用。

(2) 腐蝕實驗

整個腐蝕實驗之測試係在真空下的石英管中進行，實驗的溫度控制在 800~1000°C 之間，其設備裝置如圖 1 所示。腐蝕混合氣氛的來源是以一含 H₂S(20 vol.%) / H₂(80 vol.%) 混合氣之鋼瓶和一含 H₂(10 vol.%) / Ar(90 vol.%) 混合氣之鋼瓶，分別經由流量計控制其一定流率（比例為 1:9）並經過預混合裝置調成最後成份（為 81% Ar，17% H₂，2% H₂S）；而預混合所得之 Ar/H₂/H₂S 再通過 0°C 的冰水共存之氣體洗滌瓶（此時相對水蒸氣為 0.0625 vol.%），以得最後的 Ar/H₂/H₂S/H₂O 之混合氣。而混合氣氛之成份和計算後的氣體平衡分壓如表 1 所示。實驗測試前利用石英勾棒將試片懸掛於加熱爐上方，並對石英管抽真空抽至 100 Pa 以下。然後通入高純度氬氣(99.99%)，如此反覆抽換三次以上，以降低氧分壓。當關掉真空幫浦後，依序打開各通路閥門，使 H₂S/H₂ 和 H₂/Ar 兩瓶混合氣先通過一套 30cm 長之預先混合室，再通過 0°C 冰水共存的環境中，而得實驗所需之氣體成份，再進入石英管。氣體流通後始加熱高溫爐及石英管上端部份，至高溫爐及石英管上端達到設定溫度

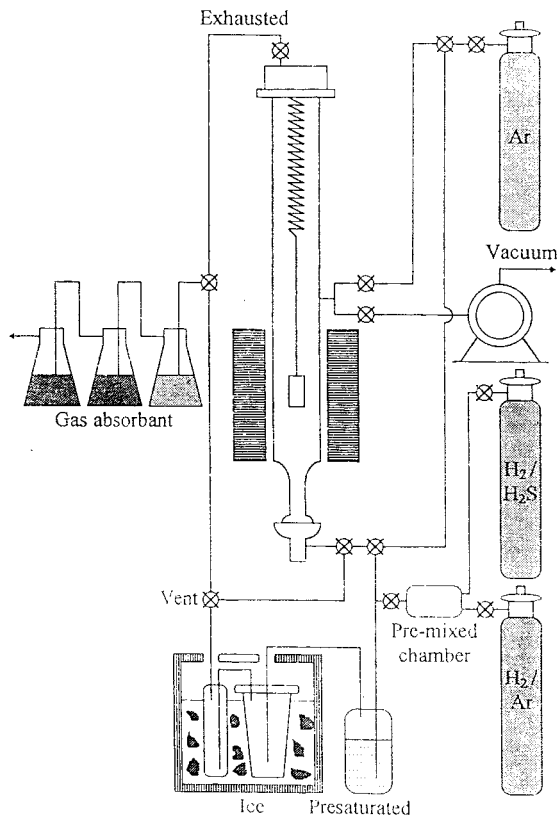


圖 1 腐蝕實驗設備圖。
Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

並持溫十分鐘，使爐管內溫度達到平衡，即利用石英勾棒將試片放置爐內的均溫區之中央，此時開始讀取彈簧伸長量，整個腐蝕試驗的動力學數據是以一高靈敏度的石英彈簧來量取試片因腐蝕增重所造成的長度變化量與時間的關係，而溫度則設範圍在 800~1000°C，混合氣體流率則控制在 360 cm³/min；其他相關實驗之裝置說明如先前文獻⁽⁴⁾所示。

(3) 試片分析

腐蝕後的試片皆以 X-光繞射儀(Siemens D-5000)分析腐蝕物之組成，且採用逐層研磨方式，以利腐蝕物縱深分佈之探討，並配合光學顯微鏡與掃描式電子顯微鏡 (SEM, Hitachi S-4100；含 EDS 能譜分析與 BEI 背向散射電子影像) 觀察腐

表 1 混合氣氛的 H₂、S₂、O₂ 分壓值。

Table 1. Partial Pressure of P_{S₂}, P_{O₂}, and P_{H₂} in Mixed Gases.

溫度 \ 分壓	P _{S₂} (Pa.)	P _{O₂} (Pa.)	P _{H₂} (Pa.)
800°C	3.03×10 ⁻¹	5.52×10 ⁻¹⁷	1.95×10 ⁴
900°C	1.70	6.34×10 ⁻¹⁵	1.95×10 ⁴
1000°C	7.21	3.48×10 ⁻¹³	1.95×10 ⁴

* 混合氣的成份組成：H₂S(2.0.vol%)，H₂(2.0.vol%)和 Ar (81.0vol%)

蝕物與金相之顯微組織。

三、結果

1. 合金組成

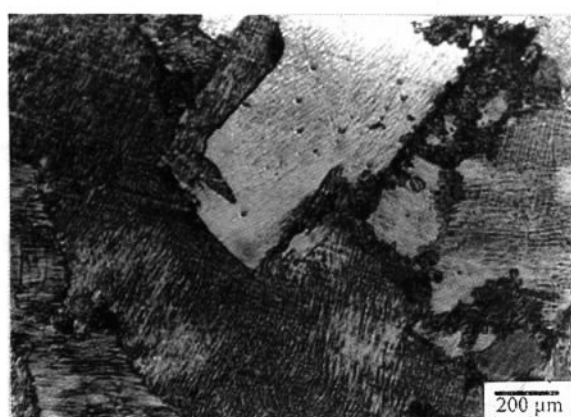
圖 2 為 Ti-20wt.%Al 及 Ti-30wt.%Al 合金經 1000°C 退火 24 小時之金相照片，如圖所見兩式合金之晶粒極大，以致晶界極不明顯。經 XRD 分析得知 (如圖 3 所示)，Ti-20 wt.% Al 為 Ti₃Al 單相合金，而 Ti-30wt.%Al 為 Ti₃Al+TiAl 之雙相合金。

2. 腐蝕動力學

純 Ti、Ti₃Al 及 Ti₃Al+TiAl 合金在 H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛之腐蝕動力學變化曲線，以拋物線式之增重作圖法 (即單位面積之重量變化對時間的平方根作圖) 繪於圖 4。由圖 4 可知，所有材料的腐蝕動力學皆遵守拋物線型定律，顯示整體的腐蝕反應速率控制步驟為固態擴散 (solid state diffusion)。腐蝕反應常數，由圖上之斜率經過計算後，列於表 2。由表 2 可知，純 Ti 在 800°C 之腐蝕速率約較 Ti-30wt.%Al 合金快 1.7 個數量級，在 900°C 之 2.1 個數量級，而在 1000°C 則快 1.9 個數量級。在恆定之實驗條件下，腐蝕之速率反應常數 (log K_p) 與溫度倒數 (1/T) 的關係圖 (Arrhenius plot) 示於圖 5。由圖 5 所見，所有材料之腐蝕速率隨溫度之增加而增加，但隨 Al 之添加而降低，顯示 Al 的添加可以改善純 Ti 的抗蝕性，且合金的顯示性



(a)



(b)

圖 2 Ti-Al 合金之金相組織圖(a)Ti-20wt.%Al，(b)Ti-30wt.%Al。

Fig. 2 Optical micrographs of annealed Ti-Al alloys: (a)Ti-20wt.%Al, (b)Ti-30wt.%Al.

活化能均較純 Ti 高，並隨鋁含量增加亦有漸增之趨勢。

3. 腐蝕物的顯微結構

圖 6(a)為純 Ti 在 1000°C 腐蝕後的表面顯微組織，多呈角錐狀的腐蝕物，而圖 6(b)、(c)分別為 Ti₃Al 及 Ti₃Al+TiAl 在 1000°C 腐蝕後的表面顯微組織，則多為柱狀的結晶組織。

經由 X-光繞射分析，如圖 7 所示，純 Ti 腐蝕物在溫度 800~1000°C 時生成的腐蝕物皆為 TiO₂。

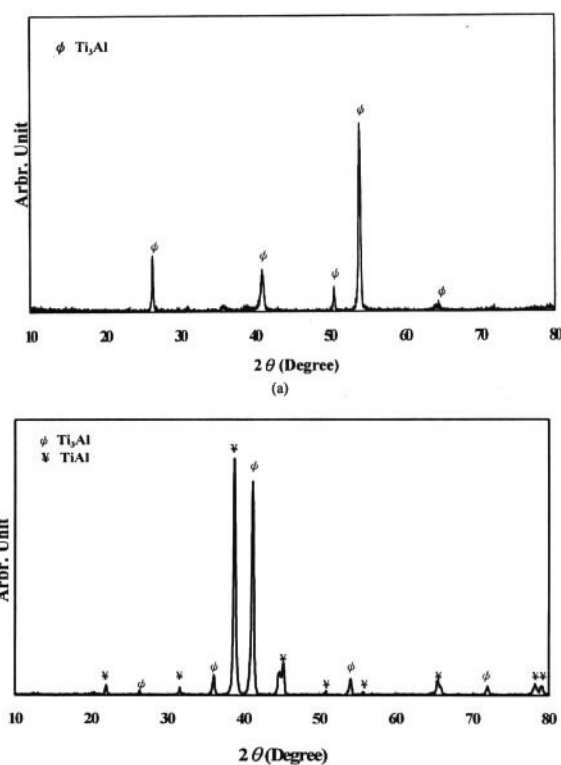


圖 3 X-光繞射分析之 Ti-Al 合金原材(a)Ti-20wt.%Al，(b)Ti-30wt.%Al。

Fig. 3 XRD analyses of annealed Ti-Al alloys: (a)Ti-20wt.%Al, (b)Ti-30wt.%Al.

而 Ti₃Al 及 Ti₃Al+TiAl 的腐蝕產物大多為 TiO₂ 和少量的 Al₂O₃，及微量的 Ti_{1-x}S，且經逐層研磨發現 Al₂O₃ 及 Ti_{1-x}S 的含量愈往內有增多的趨勢。圖 8 為純 Ti 1000°C 腐蝕 2.7 個小時後的 BSE 截面圖，由圖可見 TiO₂ 的生成，在氧化層及基材間殘留很多孔洞，且最靠近基材部份有少量較暗的腐蝕生成物，該腐蝕物推測應為 TiO 或其他較低氧含量之氧化物，惟經 EDS 分析時並無法準確分析出來。圖 9(a)為 Ti₃Al 1000°C 腐蝕 4.3 個小時後的 BSE 截面圖，其腐蝕物可發現分為兩層，圖 9(b)~(d)為 Ti₃Al 在 1000°C 腐蝕 4.7 個小時的橫截面 X-光元素分佈圖。如圖所見，腐蝕層外層幾乎完全為 TiO₂，而內層則 Al₂O₃ 較 TiO₂ 多一些，其中 Al₂O₃ 的生成，使得 Ti₃Al 合金的腐蝕速率得以降低。圖 10 為 Ti₃Al+TiAl 在 800°C，腐蝕 96.3 小時的橫截

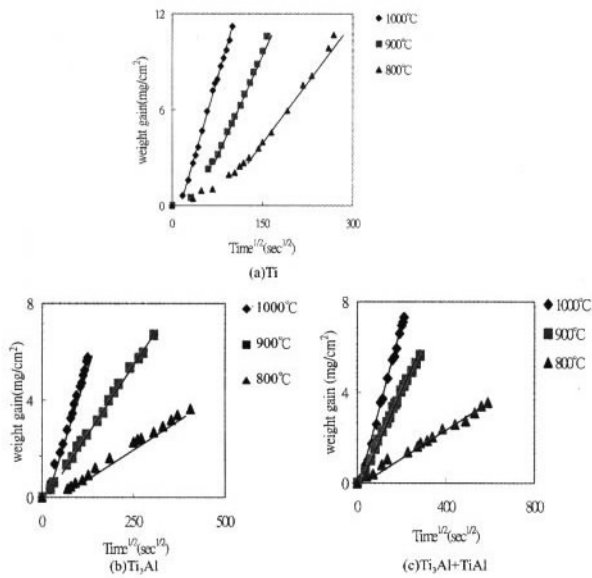


圖 4 純 Ti 和 Ti₃Al 及 Ti₃Al+TiAl 合金的腐蝕動力學。
Fig. 4 Corrosion kinetics of (a) pure Ti, (b) Ti₃Al, and (c) Ti₃Al+TiAl. (a) Ti (b) Ti₃Al (c) Ti₃Al+TiAl

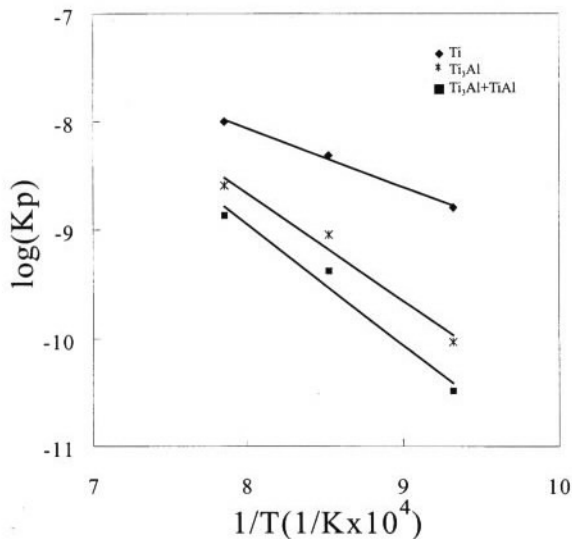
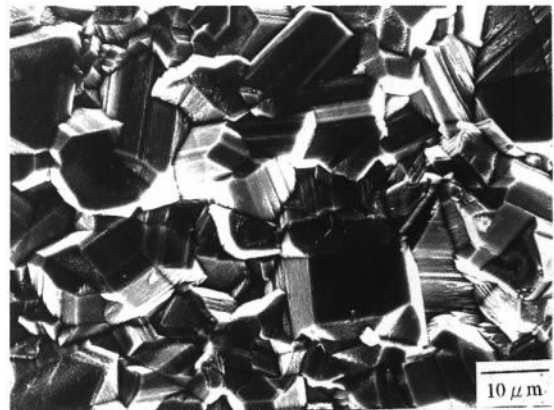


圖 5 腐蝕反應常數(logKp)與溫度倒數(1/T)的關係圖 (Arrhenius plot)。
Fig. 5 Temperature dependence of corrosion rates of pure Ti and Ti-Al alloys.

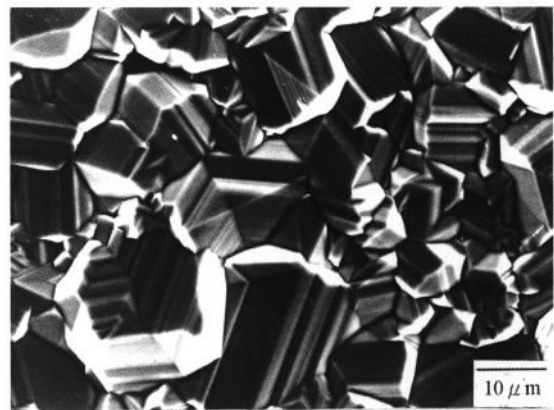
面照片，由圖可知，其腐蝕層分佈與 Ti₃Al 相似。此外，Ti₃Al 及 Ti₃Al+TiAl 腐蝕內層的 Al₂O₃ 與基材的熱膨脹係數差異較大，在熱應力的影響之下，腐蝕層有明顯的剝落現象。



(a)



(b)



(c)

圖 6 純 Ti, Ti₃Al 及 Ti₃Al+TiAl 合金於 1000°C H₂/H₂S/H₂O 腐蝕氣氛下的表面顯微組織 (a) 純 Ti 腐蝕 2.7 個小時 (b) Ti₃Al 腐蝕 4.3 個小時 (c) Ti₃Al+TiAl 腐蝕 12.42 小時。

Fig. 6 Micrographs of pure Ti, Ti₃Al and Ti₃Al+TiAl corrosion in H₂/H₂S/H₂O mixed gases at 1000°C (a) for pure Ti corroded 2.7 hr, (b) for Ti₃Al corroded 4.3 hr, (c) for Ti₃Al+TiAl corroded 12.42 hr.

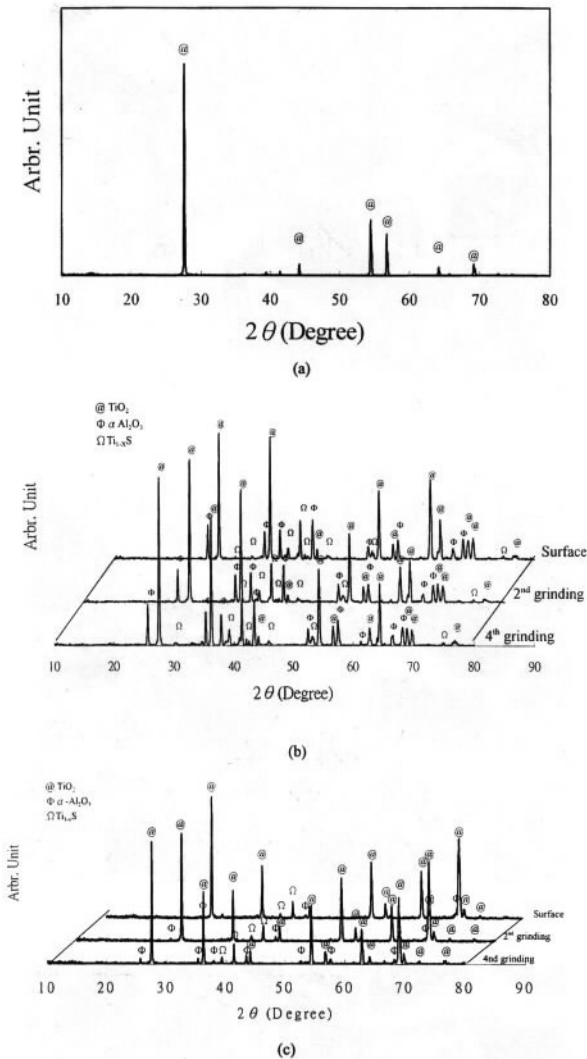


圖 7 Ti、Ti₃Al 及 Ti₃Al+TiAl 在通 H₂/H₂S/H₂O 氣氛下的腐蝕物之 X-光繞射分析結果 (a) 純 Ti, 1000°C (b) Ti₃Al, 900°C (c) Ti₃Al+TiAl, 800°C。
Fig. 7 X-ray analyses of scale formed on (a) pure Ti at 1000°C, (b) Ti₃Al at 900°C, and (c) Ti₃Al+TiAl at 800°C corrosion in H₂/H₂S/H₂O mixed gases.

四、討論

綜合以上結果，得知純 Ti、Ti₃Al 及 Ti₃Al+TiAl 合金在 800~1000°C 之 H₂/H₂S/H₂O 混合氣氛下的腐蝕行為，包括下列項特點：(1) 所有材料的腐蝕動力學皆遵循拋物線型定律，且腐蝕反應常數隨腐蝕溫度之上升而加快；(2) 添加 Al 之 Ti₃Al 和

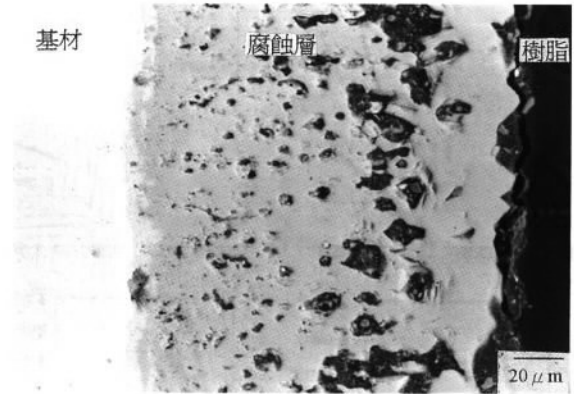


圖 8 純 Ti 在溫度 1000°C 於 H₂/H₂S/H₂O 氣氛下腐蝕 2.7 個小時的 BSE 橫截面圖。
Fig. 8 BSE cross-section of scales formed on pure Ti corroded at 1000°C for 2.7 hr in H₂/H₂S/H₂O mixed gases.

Ti₃Al+TiAl 合金明顯地較純 Ti 更具有耐蝕性；(3) 腐蝕生成物中，純 Ti 僅生成 TiO₂，而對 Ti₃Al 及 Ti₃Al+TiAl 而言，腐蝕的產物以 TiO₂ 為主，Al₂O₃ 次之及微量的 Ti_{1-x}S；(4) 由於 Al₂O₃ 的生成，是使 Ti₃Al 和 Ti₃Al+TiAl 腐蝕速率降低的主因。

依據文獻⁽⁵⁾的熱力學數據，繪得 900°C 之 Ti-S-O 及 Al-S-O 之穩定相圖，如圖 11 所示，本實驗所採用的硫及氧分壓之位置以 "*" 符號列於圖上。其中，該圖之繪製條件是假設 Ti 與 Al 之間生成的氧化物或硫化物彼此均不再互相反應，且所有 Ti 及 Al 和其生成之氧化物與硫化物的活性皆假設為 1。由圖 11 可知，當純 Ti、Ti₃Al 及 Ti₃Al+TiAl 合金在現有的腐蝕氣氛下，純 Ti 之腐蝕生成物的位置落於 TiO₂ 區域內，亦即是當純 Ti 腐蝕時，所有高價及低價之氧化鈦皆有可能同時生成。事實上，Ti 與 O 之熱力學反應極為複雜，據文獻⁽⁶⁾指出，當 Ti 氧化時，氧化鈦可按 Ti/TiO/Ti₂O₃/Ti₃O₅/Ti₄O₇/TiO₂ 之順序依序生成。故就本實驗之反應氣氛而言，上述之氧化物皆有可能在純 Ti 之表面形成，但由 XRD 分析結果得知卻僅生成 TiO₂ 氧化物；因此，僅生成 TiO₂ 並非熱力學之平衡結果，而是動力學反應使然。事實上，根據 Gleeson 等人⁽⁷⁾所提

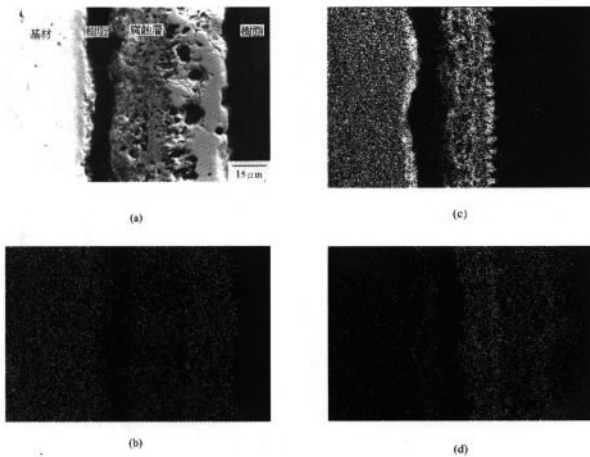


圖 9 Ti₃Al 合金在溫度 1000°C 通 H₂/H₂S/H₂O 氣氛下腐蝕 4.3 個小時的 (a) BSE 橫截面圖及 X 光元素分佈圖 (b) Ti, (c) Al, (d) O 的。

Fig. 9 The scales formed on Ti₃Al corroded for 4.3 hr at 1000°C (a) BSE micrograph, and X-ray map, of (b) Ti, (c) Al, and (d) O of (a).

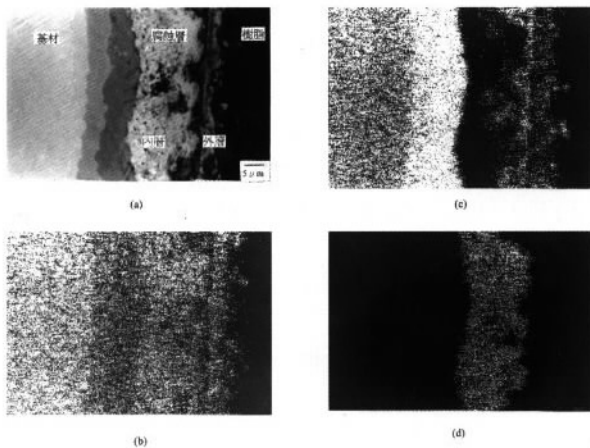


圖 10 Ti₃Al+TiAl 合金在溫度 800°C 通 H₂/H₂S/H₂O 氣氛下腐蝕 96.3 個小時的 (a) BSE 橫截面圖及 X 光元素分佈圖 (b) Ti, (c) Al, (d) S 的。

Fig. 10 the scales formed on Ti₃Al+TiAl corroded for 96.3 hr at 800°C (a) BSE micrograph, and X-ray maps of (b) Ti, (c) Al, and (d) S of (a).

出的多相生成效應(multiphase effect)得知，腐蝕反應時可生成多個不同組成的腐蝕生成相，亦有可能只生成某一相，後者的情形即發生在當該生成相的生成速率極快，而它的生成同時亦快速的消耗其他的腐蝕物所致。因此，可知純 Ti 的腐蝕反

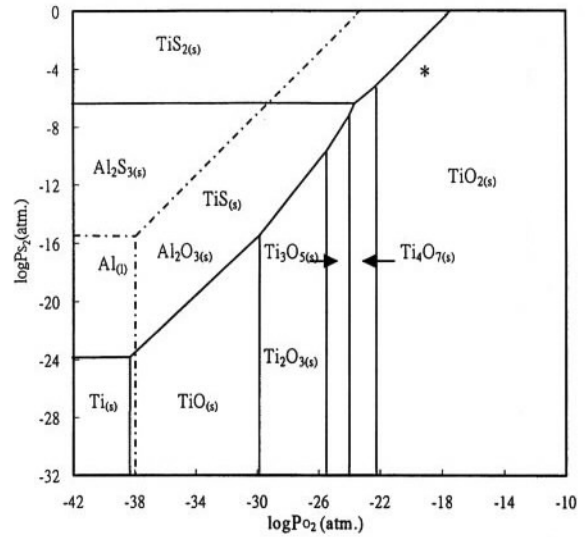


圖 11 Ti-S-O 與 Al-O-S 於 900°C 的穩定相圖。

Fig. 11 Superimposed stability diagrams of Ti-S-O and Al-O-S at 900°C.

表 2 純 Ti、Ti₃Al 及 Ti₃Al+TiAl 合金的腐蝕速率常數值 (g²/cm⁴/sec) 及顯示性活化能。

Table 2. Corrosion Rate Constants and Apparent Activation Energies of Pure Ti, Ti₃Al, and Ti₃Al+TiAl.

合金 \ 溫度	800°C	900°C	1000°C	Q(Kcal/mole)
純 Ti	1.63×10 ⁻⁹	4.93×10 ⁻⁹	1.00×10 ⁻⁸	24.5
Ti ₃ Al	9.86×10 ⁻¹¹	9.00×10 ⁻¹⁰	2.28×10 ⁻⁹	43.7
Ti ₃ Al+TiAl	3.29×10 ⁻¹¹	4.24×10 ⁻¹¹	1.35×10 ⁻¹⁰	50.7

應中，TiO₂ 的生成速率最快。

對於 Ti₃Al 及 Ti₃Al+TiAl 合金而言，顯然生成部份的 Al₂O₃ 對合金抗蝕性有適度的提升 (約在 1~2 個數量級，如表 2 所列)。但由文獻⁽⁸⁻⁹⁾得知，當只有 Al₂O₃ 生成時其腐蝕反應常數值在 800°C 應可達 10⁻¹³(g²/cm⁴/sec) 以下，因此，顯然對 Ti₃Al 和 Ti₃Al+TiAl 而言，生成 Al₂O₃ 的量仍然不足，故其反應速率只能降低到 ~10⁻¹¹(g²/cm⁴/sec) 左右，並無法降至僅生成 Al₂O₃ 時那樣低；亦即是當 Ti₃Al 及 Ti₃Al+TiAl 在 H₂/H₂S/H₂O 反應氣氛下，TiO₂ 的生成為 Ti₃Al 及 Ti₃Al+TiAl 合金反應速率不能減至更低的主因。此外，當溫度上升時，由於 Ti、Ti₃Al 及 Ti₃Al+TiAl 與反應氣氛中的 O₂ 反應情形將更加

快速，因此，造成腐蝕速率隨溫度上升而加快。

針對合金中硫化鈦的生成，其結果與文獻⁽⁴⁾中有關 Fe_3Al 的腐蝕結果並不相同。就 Fe_3Al 而言，在 900°C 相同的混合氣氛下的研究結果中發現，腐蝕生成物先形成 Al_2O_3 ，但隨後因合金中的 Al 活性及氣氛中氧分壓均降低，導致合金之 Fe 活性及氣氛中硫分壓均相對提高，造成 FeS 快速生成，致使整個腐蝕反應加快。本研究，純 Ti 的腐蝕物全為 TiO_2 ，並無硫化鈦的生成。其中，硫化鈦無法生成的理由，可能是由於其量過低以致 XRD 無法偵測得，亦可能由於多相效應(multiphase effect)⁽⁷⁾ 的存在， TiO_2 的快速生成，使鈦的活性迅速降低，以致無法生成硫化鈦。而對 Ti_3Al 及 $\text{Ti}_3\text{Al}+\text{TiAl}$ 而言，腐蝕的產物以 TiO_2 和 Al_2O_3 佔大多數，當 TiO_2 生成時，氧分壓局部的降低或硫分壓局部的上升時會生成微量的 Ti_{1-x}S ，根據 XRD 分析的結果得知， Ti_{1-x}S 有往內增加的趨勢。針對 Ti_{1-x}S 而言，根據 Saeki 及 Onoda 等人的研究指出⁽¹⁰⁻¹¹⁾，硫化鈦(Ti_{1-x}S)是高缺陷的結構物，其中 x 的範圍從 0.05 到 0.4 皆有可能，且因硫離子和鈦離子會佔據在硫化鈦的緊密堆積層中部份的八面體的格隙，進而造成 Ti 離子空孔缺陷產生。因此，當硫化鈦生成時，將促使合金的腐蝕速率無法有效地降低。

此外，腐蝕產物中並沒有 Al_2S_3 的生成，由於 TiO_2 生成時，合金中 Ti 活性及氣氛中氧分壓均會降低，Al 的活性及硫的分壓局部的增加，可促進 Al 離子與 S 離子之相互反應。但從 900°C 的 stability diagram 觀察，欲使 Al_2S_3 形成，氧分壓需再降低 5 個數量級（約從 10^{-18}atm 降至 10^{-23}atm ）或使硫分壓提升到 1atm 之上，但此兩種情形均不可能在本反應氣氛中發生，以致 Al_2S_3 的生成機會加大幅降低。

五、結 論

1. 純 Ti， Ti_3Al 及 $\text{Ti}_3\text{Al}+\text{TiAl}$ 合金之腐蝕動力學在 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 皆遵循拋物線型定律，且合金的抗蝕性隨 Al 含量的增加而增加。
2. Ti-Al 合金腐蝕後的反應物主要為 TiO_2 ，次要為 Al_2O_3 及微量的 Ti_{1-x}S 。
3. 添加 Al 而生成 Al_2O_3 是增加 Ti-Al 合金抗蝕性的主因。

六、誌 謝

本研究承國家科學委員會經費的補助(NSC88-2216-E-019-005)，以及逢甲大學材料所莊堯智及歐陽自明同學在熔練合金方面的幫忙，使得實驗可以順利完成，特此致謝。

七、參考文獻

1. 陳美玲，國立台灣大學材料科學及工程學研究所碩士論文，1995。
2. H. A. Lipsitt, High Temperature Ordered Intermetallic Alloys, C. C. Koch, C. T. Liu, and N. S. Stoloff, eds., MRS, Pittsburgh, PA, P.351(1985).
3. F. Gesmundo and F. J. Viani, J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 470.
4. 黃榮潭，國立台灣海洋大學材料工程研究所碩士論文，1997。
5. Thermochemical Data of Pure Substances, 3rd Ed(Ihsan Barin. In collab. with Gregor Platzki, 1995).
6. P. Kofstad, High Temperature Oxidation of Metals (Wiley, New York, 1966).
7. B. Gleeson, D. L. Douglass, and F. Gesmundo, Oxid. Met. 33(1990) 425.
8. G. Welsch and A.I. Kahveci, in Oxidation of High Temperature Intermetallics, edited by T. Grobstein and J. Doychak, (TMS Warrendale, Pa, 1989), pp. 207-218.
9. P. Kofstad, High Temperature Corrosion, 2nd ed., (Elsevier, New York, 1988), p. 293.
10. M. Saeki and M. Onoda; Journal of the less-Common Metals, 123(1986) 101-107.
11. M. Onoda and H. Wada; Journal of the less-Common Metals, 132(1987) 195-207.