

## 鎳基超合金 Inconel 713 與 MAR-M-004 於 900 ~ 1000 °C 之高溫氧化研究

王薇雅、于紀翔、開物\*

### Air-oxidation of In-713 and MAR-M-004 Superalloys at 900 ~ 1100 °C

W. Y. Wang, J. S. Yu, W. Kai\*

#### 摘 要

本研究探討兩種鎳基超合金(包括 Inconel 713(In-713)與 MAR-M-004(MM4))在溫度 900 ~ 1100 °C 空氣的氧化行爲。研究結果顯示，兩種鎳基超合金的氧化動力學皆遵守拋物線型定律，其氧化速率皆隨溫度之上升而加快。氧化後兩種合金皆生成極薄的氧化物，且因溫度不同而有差異；於 900 °C 與 1000 °C 時，主要為  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ；而在 1100 °C 時，除  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  外，還有  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  與  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  生成。

關鍵詞：鎳基超合金；MAR-M-004；Inconel 713； $\text{Al}_2\text{O}_3$ ； $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。

#### ABSTRACT

The oxidation behavior of two Ni-base superalloys (Inconel 713 (In-713) and MAR-M-004 (MM4)) was studied over the temperature range 900 ~ 1100 °C in dry air. The results indicated that the oxidation kinetics of the two alloys followed the parabolic rate law at all temperatures, and the oxidation rate constants increased with increasing temperature. The scales formed on both alloys were similar and temperature-dependent, consisting mostly of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at  $T \leq 1000$  °C, while  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  were also detected at 1100 °C.

Keywords: Ni-base Superalloy; MAR-M-004; Inconel 713;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

## 1. 前言

一般高溫合金會針對特定應用條件而進行設計，例如：抗潛變、抗疲勞等機械性質之需求，而對於抗氧化之超合金而言，一般皆要能生成緻密性高、且緩慢成長的氧化物(如： $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )。文獻上，適用於 600 °C 以上之超合金通常含有足量的 Cr 以形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ，如：Inconel 600、Inconel 601、GH3030 和 GH3039<sup>[1]</sup>即是。另一方面，添加 Mo、Ta 和 W，可形成固溶強化；或添加 Al、Ti 和 Ta，則可在  $\gamma$ -鎳基中析出  $\gamma'$ 相<sup>[2]</sup>，進而增加超合金的機械性質並兼具抗高溫氧化的能力，使鎳基超合金被廣泛使用在高溫工業材料上，例如，渦輪葉片與引擎材料等。

針對一般商用性高溫材料(如鐵、鈷、鎳基合金)的抗氧化研究，皆是採用添加適量的鉻、鋁或矽元素，藉由生成緻密性高的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{SiO}_2$ ，得以有效阻礙基材之陽離子與氧離子的相互擴散，減低該合金之氧化速率，進而提高金屬材料的抗高溫氧化性能。一般而言，鎳基超合金多是添加足量的 Cr 以形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  提供良好的保護性，但由文獻<sup>[3]</sup>得知， $\text{Cr}_2\text{O}_3$  在 1100 ~ 1150 °C 以上，易生成  $\text{CrO}_3(\text{g})$ ，而產生揮發現象，反之， $\text{Al}_2\text{O}_3$  在溫度達 1300 °C 時仍相當緻密，並保有優異的高溫抗氧化性能。

因此，本研究主要探討含 Al 的兩種鎳基超合金(In-713 與 MM4)於 900 ~ 1100 °C 之高溫氧化行為與反應機制，並進一步探討  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形成對兩種鎳基超合金抗高溫氧化性能提升的可能原因。

表 1. 兩種鎳基超合金之成 WDS 成分分析 (at%)。

Table 1 WDS analyses of Ni-base Superalloys (at%).

Alloy	Inconel 713	MAR-M-004
Ni	Bal.	Bal.
Cr	13.03	12.37
Al	12.49	14.26
Mo	2.15	2.41
Nb	微量	0.99
Fe	0.04	-----
Ti	0.77	微量
Co	0.05	-----
Hf	-----	微量

## 2. 實驗步驟

本實驗選用兩種鎳基超合金為 In-713 和 MM4，其主要成分經波長分析儀(Wavelength Dispersive Spectrometer；WDS)分析後列於表 1。測試試片以慢速率切割機切成厚約 1 mm 的長方形試片(面積約為 250 mm<sup>2</sup>)，所有試片皆研磨至#800 砂紙，再分別以酒精及丙酮震盪清洗，吹乾備用。

高溫氧化實驗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 °C/min，實驗溫度為 900 ~ 1100 °C。此外，為求實驗準確，每次氧化測試之空氣流率皆固定在 40 cm<sup>3</sup>/min；測試後，再以 10 °C/min 的速率降至室溫，待冷卻後再從中取出試片進行微結構分析。

合金氧化後的試片先以 X 光繞射儀(XRD；Siemens D5000)分析氧化物之組成，且採用逐層研磨之方式，以探討氧化物之縱深分佈；另配合電子微探儀(Electron Probe X-ray Microanalyzer；EPMA)與掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope；SEM，含 EDS 能譜分析與 BEI 背像散射電子影像)觀察氧化物的成分分佈與其特性。

## 3. 結果

### 3.1 合金組成

兩種合金之基材經研磨拋光後所得之 BEI 影像如圖 1 所示。由圖可知，兩種超合金皆有白色析出相生成，其 EDS 定點分析之成分不同，其中，In-713 之析出物成分為 Nb (73.33 at.% 以下除特別說明外，皆以 at.%表示)及 Ti (26.67%)；而 MM4 之析出物則以元素 Nb (65.02%)為主，並含有 Hf (24.61%) 和 Ti (10.37%)。

### 3.2 氧化動力學

兩種鎳基超合金在空氣下氧化動力學曲線是以拋物線式之增重作圖法表示，即單位面積之增重變化量對時間的平方根作圖，如圖 2 所示。由圖可知，兩種合金的氧化動力學皆遵守拋物線型定律，顯示整體的氧化反應速率控制步驟為固態擴散(solid-state diffusion)，其中 In-713 與 MM4 於 900 ~ 1000 °C 時的增重較不明顯，但在 1100 °C 時，合金的氧化動力學則呈現先快速增加而後穩定持平的兩段式拋物

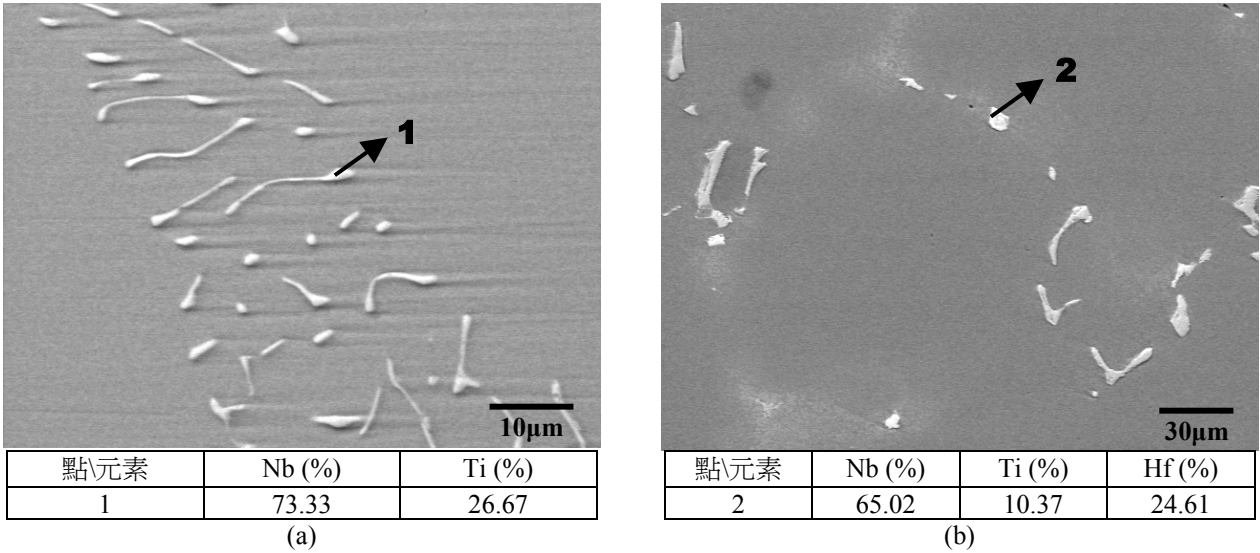


圖 1 鎳基超合金 (a) In-713 及 (b) MM4 合金原材的 BEI。

Figure 1 BEI micrographs of (a) In-713 and (b) MM4 Nickel-base superalloys.

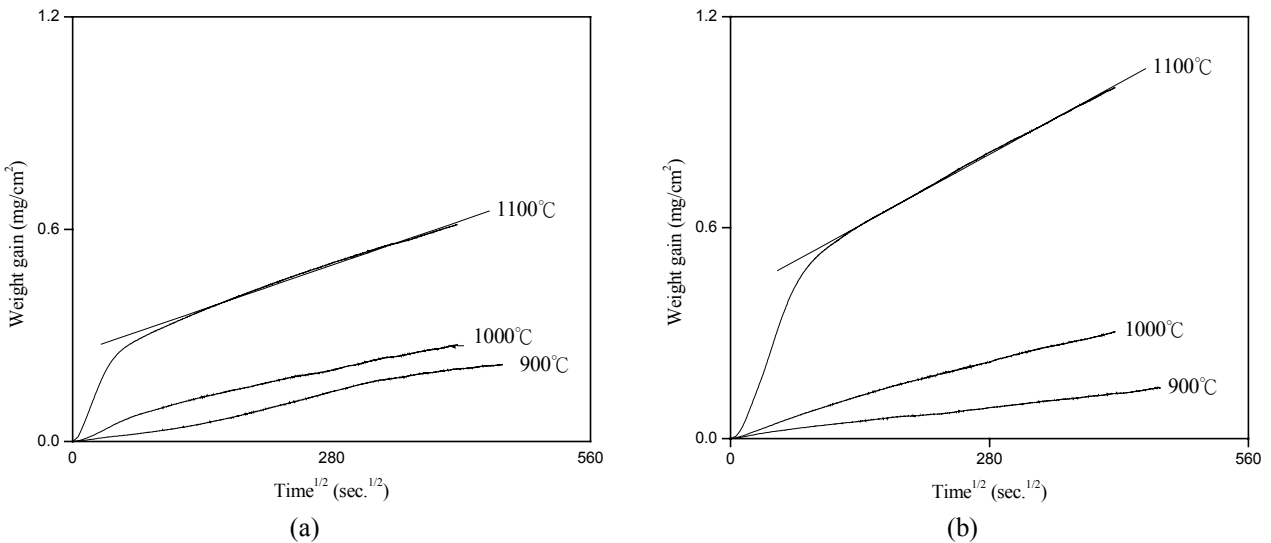


圖 2 兩種鎳基超合金之氧化動力學 (a) In-713, (b) MM4。

Figure 2 Oxidation kinetics of the two Ni-base superalloys (a) In-713, (b) MM4.

線行為，而其氧化速率常數( $k_p$  值)由穩定狀態分析而得，併列於表 2。由表可知，兩種鎳基超合金的氧化速率皆隨溫度的上升而加快；其中，In-713 的增重趨勢較緩慢，但 MM4 則較快速，整體而言，兩種合金的氧化速率與文獻<sup>[4]</sup>所載一般商用合金生成  $Al_2O_3$  的氧化速率相當。

### 3.3 顯微組織的觀察與分析

#### 3.3.1 In-713 合金

In-713 在 1100 °C 經 48 小時氧化後，如圖 3(a) 所示，表面多處生成團聚的針狀氧化物，經 EDS 分析後，含 54.21% O, 41.27%Al 及少量 Cr(4.52 at%)。配合 X-光繞射分析圖 4(a)可知，該氧化物主要以

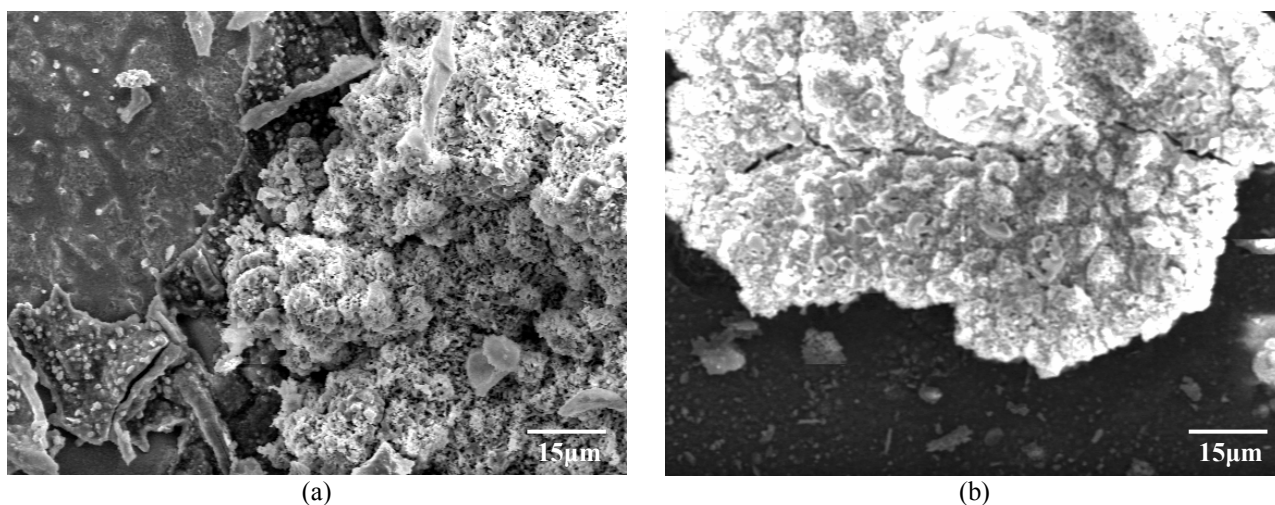


圖 3 兩種鎳基合金在 1100 °C 空氣氧化 48 小時的表面形態 (a) In-713, (b) MM4。

Figure 3 Micrographs of Ni-base superalloys oxidation in dry air at 1100 °C for 48 hr (a) In-713, (b) MM4.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  與  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  為主，並含少量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  與  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 。另一方面，BEI 橫截面(圖 5(a))可發現，In-713 氧化層極薄且不平整，外面灰色的氧化物以 EDS 分析(點 1)，得知含 Ni(22.25%)，Cr(28.70%)，Al(9.56%)，O(39.48%)，可知主要為  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ，也有部分  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  生成；在氧化物與基材相接處有近乎連續的黑色與黑灰色氧化物，由 EDS 分析(點 2 與點 3)得知主要是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  與  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 。此外，在部份區域於合金內形成不連續的島狀氧化物，其成分近乎點 1 之結果。

### 3.3.2 MM4 合金

MM4 合金經 1100 °C 的 48 小時氧化後，其表面型態如圖 3(b)所示，雖亦呈現團聚氧化物，但有微小顆粒狀氧化物生成。由 EDS 與 X-光繞射分析(圖 4(b))得知，主要為  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  與  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ，另含有少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{HfO}_2$  及  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 。配合 1100 °C 橫截面

BEI(圖 5(b))可知，其氧化層厚薄亦不均勻，並有細小的白色顆粒散佈在氧化層中，經 EDS 分析，可確定為  $\text{HfO}_2$  及  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 。此外，在氧化物與基材界面處則觀察到黑色與灰黑色組成之極薄氧化物(點 3)，由 EDS 分析後，主要含有 46.03% Al 及 53.97% O，可知為  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

### 3.4 短時間實驗

為了解兩種鎳基超合金之初始氧化反應，本研究亦對兩種超合金在 1100 °C 分別進行短時間實驗(In-713 為 25 分鐘 30 秒，而 MM4 為 61 分鐘)。經圖 6 的橫截面 BEI 影像與 EDS 分析可知，In-713 初始生成物為黑色顆粒狀之  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (點 1)，而 MM4 之初始生成物則含有 Ni(17.49%)，Al(39.85%) 及 O(42.66%)，此結果近似  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ (點 2)，但它們的分佈型態並不連續。

表 2. 超合金的氧化速率常數值( $\text{g}^2/\text{cm}^4/\text{sec}$ )。

Table 2 Oxidation rate constants of Ni-base superalloys ( $\text{g}^2/\text{cm}^4/\text{sec}$ ).

Alloy	In-713	MM4	Inconel 625	$\text{Al}_2\text{O}_3^*$
800 °C	-----	-----	$1.33 \times 10^{-13}$	-----
900 °C	$2.85 \times 10^{-13}$	$8.47 \times 10^{-14}$	$6.38 \times 10^{-13}$	$1.00 \times 10^{-13}$
1000 °C	$3.16 \times 10^{-13}$	$4.67 \times 10^{-13}$	$7.40 \times 10^{-12}$	$3.16 \times 10^{-13}$
1100 °C	$8.05 \times 10^{-13}$	$2.07 \times 10^{-12}$	-----	$6.31 \times 10^{-13}$

\* Ref. 4

### 4. 討論

由上述結果可知，兩種鎳基超合金(In-713 與

MM4)在 900 ~1100 °C 空氣的氧化行爲，包括下列幾個特點：(1) 兩種合金的氧化行爲皆遵守拋物線型定律，且氧化反應常數隨溫度的上升而加快，且在

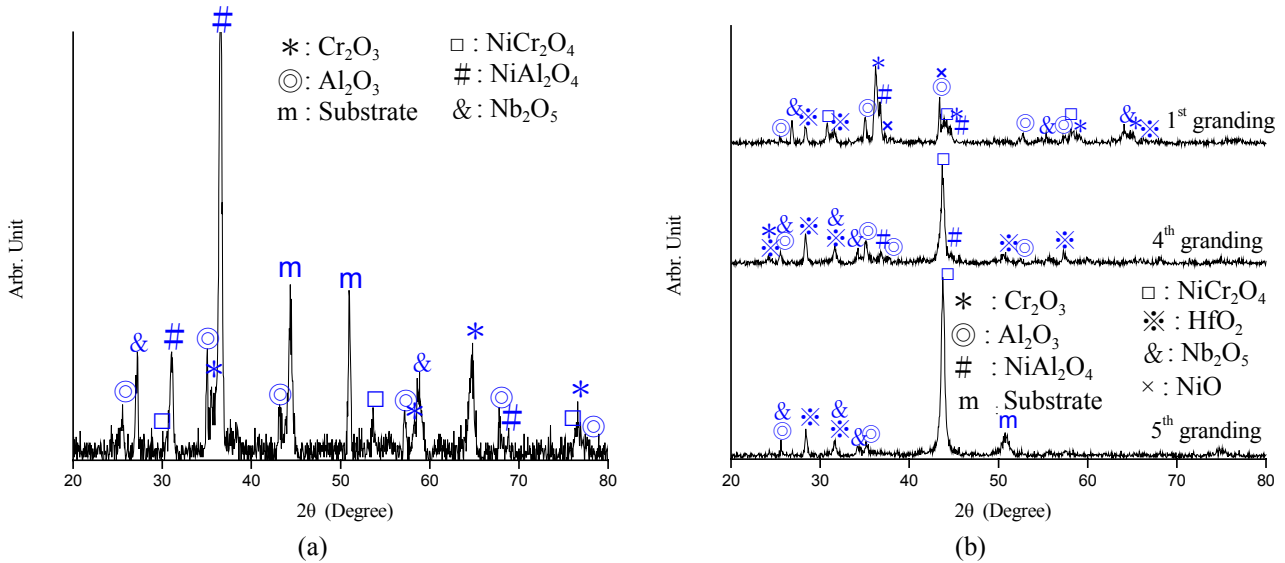
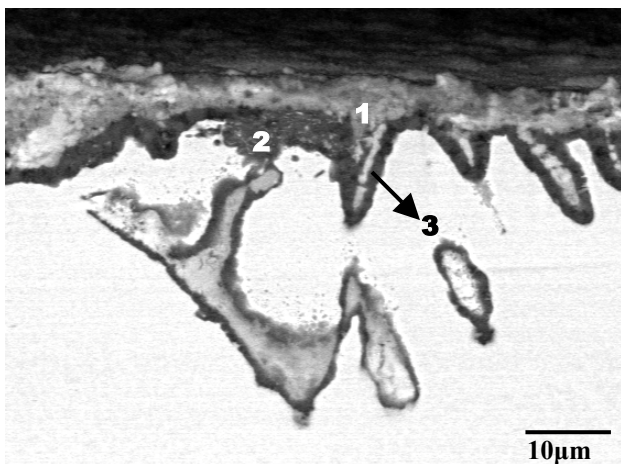
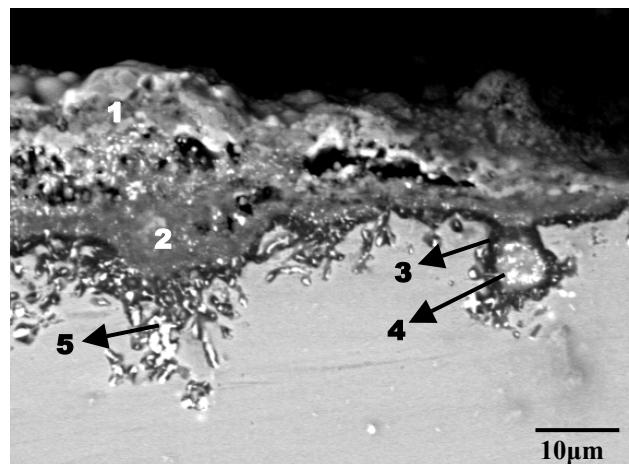


圖 4 (a) In-713 與(b) MM4 在 1100 °C 氧化 48 小時後的 X-光繞射分析結果。  
Figure 4 XRD spectra of the (a) In-713 and (b) MM4 superalloys oxidized at 1100 °C for 48 hr.



點元素	Ni(%)	Cr (%)	Al (%)	Ti (%)	Nb (%)	O (%)
1	22.25	28.70	9.56	----	----	39.48
2	22.88	----	32.35	----	----	44.77
3	----	----	54.54	----	----	45.46

(a)



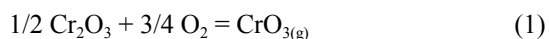
點元素	Ni(%)	Cr (%)	Al (%)	Nb (%)	Hf (%)	O (%)
1	55.82	----	----	----	----	44.18
2	20.25	6.27	27.46	----	----	46.02
3	----	----	46.03	----	----	53.97
4	----	----	----	14.18	----	85.82
5	----	----	----	----	48.55	51.45

(b)

圖 5 (a) In-713 與 (b) MM4 在 1100 °C 48 小時氧化後之橫截面 BEI 與 EDS 分析(a) In-713 , (b) MM4 。  
Figure 5 BEI micrographs and EDS analyses of the scales formed at 1100 °C oxidized for 48 hr on (a) In-713 and (b) MM4.

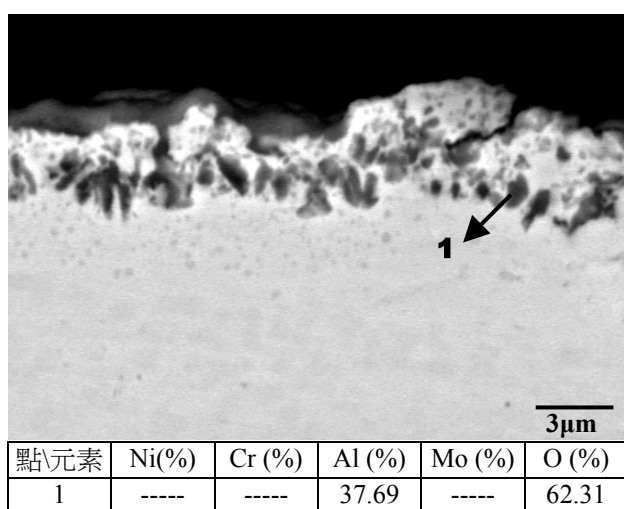
1100 °C 時，皆呈現兩段式動力學趨勢；(2) 兩種鎳基超合金氧化後生成極薄的氧化層，包括 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、HfO<sub>2</sub>。(3) 對 MM4 而言，添加 Hf 並不能明顯地增加合金抗氧化的能力。

由氧化動力學得知，兩種鎳基超合金在 900 ~1100 °C 之氧化反應皆遵守拋物線型定律，可知合金氧化反應之控制步驟為固態擴散。文獻上，Huang<sup>[1,3]</sup> 等人研究指出，形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的超合金，其氧化反應速率較僅生成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的超合金為慢。本研究發現，合金 In-713 與 MM4 在氧化初階段間，即有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之形成，因此，推測 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 將可有效地阻礙陽離子的外擴散及氧離子的內擴散，故兩種合金的氧化速率都很低。其 k<sub>p</sub> 值與文獻<sup>[4]</sup>所提生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合金之 k<sub>p</sub> 值(如表 2 所列)相似，另一方面與形成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的超合金(如：Inconel 625)比較時發現，In-713 與 MM4 在 1000 °C 氧化 48 小時之增重皆低於 0.4 mg/cm<sup>2</sup>；但 Inconel 625 在相同溫度下氧化 48 小時之增重則超過 1.4 mg/cm<sup>2</sup>。因此可知，合金中形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的確能有效減緩它們的氧化速率。事實上，Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在高氧分壓 (P<sub>O<sub>2</sub></sub> > 1 Pa) 及高溫(T > 1000 °C)<sup>[5]</sup>時，會因(1)式<sup>[1,3,5]</sup>反應而生成揮發相的 CrO<sub>3(g)</sub>；

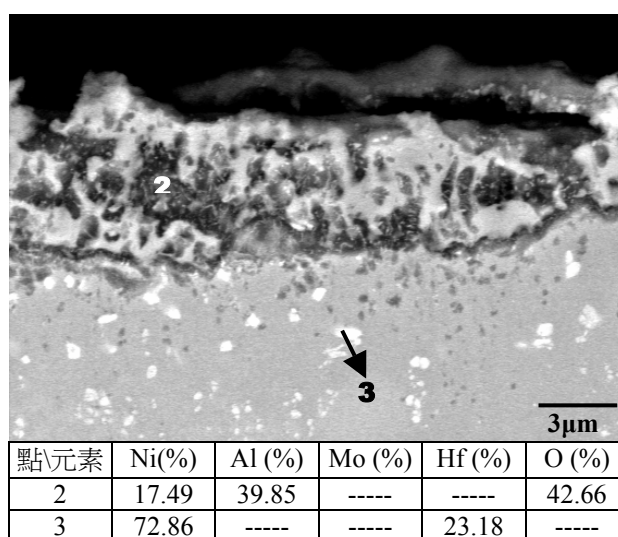


相反地，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可在 1300 ~ 1350 °C 下仍保有緻密且連續的穩定相。因此，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有更佳的抗高溫氧化能力<sup>[1]</sup>。

以 In-713 與 MM4 鎳基超合金的氧化行為而言，由結果得知短時間氧化皆優先生成顆粒狀 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，長時間則有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及少量 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 之混合氧化物生成。一般而言，超合金中含有足夠的 Al (> 5 ~ 7 wt%) 及 Cr (> 18 ~ 20 wt%) 含量時，即可產生選擇性氧化而生成緻密性高且連續的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。進一步研究指出，超合金中添加 Cr 有助於促進形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 連續層的生成<sup>[6,7]</sup>。表 3 為合金氧化物之生成自由能，根據 Wagner 理論<sup>[8]</sup>指出，Cr 在 Ni-Cr-Al 合金氧化反應上扮演 Internal gettering 的效應，亦即是藉由 Cr 的氧化使 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/基材的氧分壓降低，促使合金在低 Al 含量下即可生成連續 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層，而有效降低氧化速率。換言之，合金具有足夠的 Cr (> 18 ~ 20 wt%)<sup>[4]</sup>可在氧化開始時就形成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；隨氧化時間增加，Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與合金介面的氧活性下降，致使 Al 在基材中被選擇性氧化，而形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。反之，依據文獻<sup>[9]</sup>所載，當 Ni-Cr-Al 合金中的 Cr 含量不足時，無法在氧化開始時生成連續



(a)



(b)

圖 6 (a) In-713 在 1100 °C 氧化 25.5 分鐘及(b) MM4 在 1100 °C 氧化 61 分鐘之橫截面 BEI 與 EDS 定點分析。  
Figure 6 BEI micrographs and EDS analyses of the scales formed at 1100 °C on (a) MM4 oxidized for 61 min, and (b) In-713 oxidized for 25.5 min.

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，且無法讓氧化層與合金介面的氧活性迅速下降至使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層無法形成，反而易生成混合氧化物(如：Ni(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)。因此，對本研究之兩種鎳基超合金而言，其含 Cr 量較低，推測在氧化初期因無法生成連續 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，也進一步影響生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 連續層。再者，高溫時，NiO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 間的固態擴散反應加速，故易形成 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 與 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 並大量消耗 NiO，致使兩種合金未能連續生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

此外，由 BEI 橫截面分析可知，超合金之氧化層內存在有許多亮白點，經 EDS 定點分析及 X-光繞射分析判定為 HfO<sub>2</sub>。由文獻<sup>[5]</sup>指出，反應元素(reactive element)如：Y、Zr、Hf 與稀土元素，極易與氧反應而生成高穩定性的氧化物，極微量的反應元素可提高合金的抗氧化能力，包括：(1) 促進 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之選擇性氧化；(2) 降低 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化層成長速率，並使它們的成長機制轉變為氧向內擴散為主導；(3) 提升 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與基材之附著性。由 Giggins 和 Pettit<sup>[5]</sup>等人的研究，於 Ni-Cr 合金中添加微量(< 1 wt%)稀土元素(Th)，對其氧化反應有明顯的差異。即未添加 Th 的 Ni-Cr 合金以 Cr 離子外擴散為主(白金指標位於氧化物與合金基材界面)，而加入 Th 的 Ni-Cr 合金則為氧內擴散主導(白金指標位於最外層)；且經長時間氧化後，Th 形成的氧化物顆粒(ThO<sub>2</sub>)會散佈在氧化層中。此情形當與本研究中 MM4 的氧化層散佈顆粒狀 HfO<sub>2</sub> 情形相似。反之，文獻<sup>[5,10]</sup>亦指出，添加過量反應元素(≥ 1 wt%)，易使它們在晶界上析出介金屬相，進而優先氧化，並促進氧沿晶界向合金內部擴散，而加速合金氧化速率。相較於 In-713，含 Hf 的 MM4 之氧化

速率攀升略高於 In-713，推論可能是 MM4 中加入之 Hf 含量過高，反而促進氧循環往內部擴散加快。因此，HfO<sub>2</sub> 的生成並無法提供有效地反應元素(或氧化物)的效應，使合金氧化速率降低。

## 5. 結論

1. In-713 及 MM4 鎳基超合金於 900 ~ 1100 °C 空氣中的氧化動力學皆遵守拋物線型定律，且氧化速率隨溫度上升而增加。
2. 兩種超合金氧化後皆形成極薄且界面不平整的氧化物，主要有：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>；而 MM4 更有少量 HfO<sub>2</sub> 形成。

## 參考文獻

1. J. Haung, H. Fang, X. Fu, F. Huang, H. Wan, Q. Zhang, S. Deng, and J. Zu, *Oxid. Met.*, 53 (2000) 273.
2. M. H. Li, X. F. Sun, J. G. Li, Z. Y. Zhang, T. Jin, H. R. Guan, and Z. Q. Hu, *Oxid. Met.*, 59 (2003) 591.
3. M. H. Li, X. F. Sun, T. Jin, H. R. Guan, and Z. Q. Hu, *Oxid. Met.*, 60 (2003) 195.
4. N. Birks and G. H. Meier, in: *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, (Edward Arnold, Pittsburgh, U.S.A., 1983).
5. P. Kofastad, in: *High Temperature Corrosion*, (Elsevier Applied, Science, New York, U.S.A., 1998).
6. I. Ihsan Barin and G. Platzki, in: *Thermodynamical data for pure substances*, 3<sup>rd</sup> edn., (VCH, Weinheim, Germany, 1995).
7. T. Ohashi and T. Harada, *Oxid. Met.*, 46 (1996) 235.
8. C. Wagner, *Corros. Sci.*, 5 (1965) 751.
9. A. Ul-Hamid, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 27.
10. D. P. Whittle and J. Stringer, *Philos. Trans. R. Soc., London, Ser. A*, 295 (1980) 309.

表 3. 合金氧化物之生成自由能 (KJ per mole of O<sub>2</sub>)<sup>[6]</sup>。

Table 3 Gibbs free energies of formation of some oxides.(KJ per mole of O<sub>2</sub>)<sup>[6]</sup>.

Temperature	900 °C	1000 °C	1100 °C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-869.32	-847.28	-825.34
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-724.85	-704.52	-684.25
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-555.21	-538.52	-521.84
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-482.10	-465.01	-447.94
NiO	-134.46	-125.96	-117.48
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-556.03	-539.53	-523.14
HfO <sub>2</sub>	-931.14	-913.97	-896.90

收到日期：2005 年 8 月 25 日  
 修訂日期：2006 年 6 月 15 日  
 接受日期：2006 年 6 月 22 日

