



防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



10.6376/JCCE.201812_32(4).0001

鎳基超合金 Hastelloy X 銲件在 950°C 濕空氣環境之恆溫及循環氧化行為研究

The cyclic oxidation behavior of welded Hastelloy X superalloy at 950°C in dry air

鄭福本¹、陳偉昇¹、宋建群¹、開物^{*1}、開執中²

F.B. Cheng¹, W. S. Chen¹, C. C. Sung¹, W. Kai^{*1}, and J. J. Kai²

中文摘要

本研究主要探討 Hastelloy X 經銲接處理後之母材(SUB)、熱影響區(HAZ)及銲道(MZ)三種區域在 950°C 濕空氣下的恆溫及循環氧化行為。研究結果顯示，合金經恆溫及 20 次循環之氧化增重由快而慢之順序為 MZ > SUB > HAZ。由微結構分析得知，氧化後三種區域皆生成兩層氧化層，其中內層主要生成 Cr₂O₃，而外層主要生成 MnCr₂O₄；在濕空氣之循環氧化產生氧化層間和母材間熱膨脹差異，進而產生熱應力並使部分氧化膜產生裂縫，是合金氧化速率增加的主因。

關鍵詞：鎳基超合金、氧化動力學、Cr₂O₃、MnCr₂O₄。

Abstract

The isothermal and cyclic oxidation behaviors of three different zones of welded Hastelloy X, containing the substrate (SUB), the heat-affected zone (HAZ) and the melt zone (MZ) were studied at 950 °C in wet air. The results showed that the oxidation-resistant ability of the alloys after the isothermal and 20-cycle followed by the rank from fast to slow of MZ > SUB > HAZ. Duplex scales formed on all the alloys consisted of Cr₂O₃ in the inner layer, and MnCr₂O₄ in the outer layer. The cyclic exposure resulted in the thermal stress in between the scales and substrate, leading to the formation of cracks that is responsible for the fast oxidation rates.

Keywords: Ni-based superalloys; oxidation kinetics; Cr₂O₃; MnCr₂O₄.

收到日期：107 年 7 月 12 日

修訂日期：109 年 9 月 20 日

接受日期：109 年 9 月 29 日

¹ 國立臺灣海洋大學材料工程研究所

¹ Institute of Materials Engineering, National Taiwan Ocean University, Keelung, Taiwan.

² 國立清華大學工程與系統工程研究所

² Department of Engineering System and Science, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan.

*聯絡作者：wkai@mail.ntou.edu.tw

1. 前言

台灣的能源發展歷史中，傳統火力發電仍佔有舉足輕重的地位，根據台灣電力公司所提供的資料^[1]顯示 2016 年淨購發電量，火力發電約佔 72%、核能約佔 12%、其他 6%，而再生能源方面約佔 10%。此外，在發電成本方面，火力發電之原料幾乎全部仰賴國外進口，且進口成本隨國際價格波動而影響，同時，石化能源在發電時，排放大量的二氧化碳，將會影響氣候變遷及全球暖化效應。另一方面，再生能源雖然為世界各國追求之理想目標，但這方面的研究仍需在技術層面再突破，且其發電量遠不足以供應各國之需求。因此，對於台灣永續發展，核能既不仰賴國外進口成本的波動影響，亦不會對生活環境排放大量污染物質，核能是一項不錯的選擇。

在一般核能金屬設施中多採用鎳基超合金，除了在高溫中具有較佳的抗氧化特性外，同時也具有一定之機械性質。Hastelloy X (UNS N06002) 合金為鎳鉻鐵鈾的固溶強化鎳基超合金，此材料適合使用於核能發電廠之金屬設施，特別在第四代核能反應器之一的高溫氣冷反應器 (high-temperature gas cooled reactor, HTGR)，此材料在高純度氮氣環境中，於 1200°C 高溫下仍有良好的高溫抗氧化特性及在 870°C 下具有一定之機械性質^[2]。

本研究將針對核能反應器中由鎳基超合金所構成的熱交換管及其管路 (heat Exchanger & tubes)，進行氧化腐蝕研究，由於熱交換管距爐心位置不同而有溫度高低差異；且其範圍介於 390°C (入口端) 至 950°C (出口端) 之間^[3]，而由鎳基超合金所構成的管件，可能產生熱漲冷縮之效應，導致金屬管件在高溫下生成的不同保護性質的氧化層^[4-6]，同時也會因應力影響造成剝落之疑慮，同時這些管件接合處多須配合銲接構件製程之組合方式，因此，預期銲接處理後可能會對合金產

生析出物和銲件龜裂等狀況發生，並將評估在含有濕空氣的氣氛下進行恆溫及循環氧化測試，並探討銲接處理對母材氧化行為之差異性。

2. 實驗步驟

本研究選用核能電廠常用之鐵鎳基超合金母材 Hastelloy X (以下簡稱 Has-X)，其規範成分如表 1 所示。材料取得後，先將兩塊母材接合處開 45° V 字槽之加工處理，之後進行銲接。銲接處理委外由已領有「核能級證照之銲工」進行試片製備，而所有銲接參數與入熱量之計算皆彙整於表 2。依據美國銲接協會 (American Welding Society, AWS) 規範^[7]，則採用 Inconel 625 (簡稱 In-625) 為焊材，其成分如表 1 所示。

銲接處理後之合金母材是以慢速切割的方式分別取下母材 (SUB)、銲道 (MZ) 及銲接後母材之熱影響區域 (HAZ)，並利用硝酸和鹽酸比例 1:4 (vol.%) 之蝕刻液進行蝕刻，已確保選用位置之正確，並同時以 OM 初步觀察母材 (SUB)、熱影響區 (HAZ) 和銲道區 (MZ) 之晶粒尺寸大小 (圖 1 所示)，以便比較其差異性。

氧化試片則是針對三種不同區域之試片，控制其表面積約在 170 - 200mm²，重量在 500~800 mg，而試片一端先以放電加工機鑽洞，以便實驗時試片之掛取。切割後的試片以 SiC 砂紙研磨至 1000 號，並放置於酒精溶液中，以超音波震盪清洗吹乾備用。溼空氣循環及恆溫氧化實驗皆使用直立式加溫爐，並將試片放置在高溫爐中心測試。循環氧化的實驗參數採由為第 1 小時之升溫段由 350°C 升至 950°C，之後持溫 3 小時，而最後以 2 小時由 950°C 降至 350°C 如此為 1 cycle 實驗數據將採每 5 cycles 取一點將試片取出秤重，為了消除實驗量測時產生的誤差，每次氧化測試皆使用 8-10 個試片進行，待實驗結束後，再進行過濾並去除量測前後差異較大之數值。此外，氣體的使用

鎳基超合金 Hastelloy X 銲件在 950°C 濕空氣環境之恆溫及循環氧化行為研究

用是將純度 99.99% 之氮氣與氧氣，以 79 vol% 與氧氣 21 vol% 混合成乾空氣，並使該空氣進入溫度為 81.5°C 裝有水溶液之隔水加熱瓶，此時相對溼度為 50% 水蒸氣，最後通入高溫氧化測試之石英管 而氧化全程控制空氣的氣體流速皆固定於 200 cm³/min。氧化後的試片先以 X-光繞射儀(XRD,

Panalytical X'Pert Pro MPD) 分析氧化物的相組成。另外，也利用掃描式電子顯微鏡(SEM, scanning electron microscopy, Hitachi S-4800)，含能譜分析(EDS)與背像散射電子影像(BEI)，來觀察原始合金及其氧化後試片的顯微組織。

表 1 Hastelloy X 及 Inconel 625 的組成成分。

Table1 Chemical composition of Hastelloy X and Inconel 625.

Wt. %	Ni	Cr	Fe	Co	Mn	Ti	Al	Mo	Si	W	Cu	C	P	S	B
Hastelloy X	47.88	21.88	19.19	0.89	0.68	<0.01	0.09	8.40	0.28	0.56	0.06	0.07	0.01	<0.01	<0.01
Inconel 625	64.00	22.00	1.00	--	0.50	0.40	0.40	9.20	--	--	0.50	0.10	<0.02	<0.02	--

表 2 各氧化物的 PBR 值。

Table2 PBR value of oxides.

Cr ₂ O ₃ /Has-X	1.97	MnCr ₂ O ₄ /Cr ₂ O ₃	1.04
Cr ₂ O ₃ /In-625	2.00	NiCr ₂ O ₄ /Cr ₂ O ₃	0.99

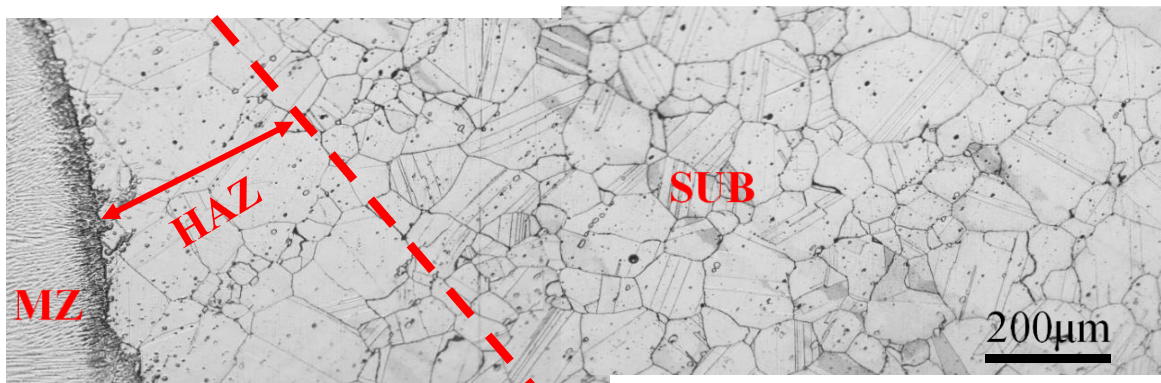


圖 1 Has-X 鎳基合金之的三種區域 (SUB、HAZ 及 MZ)。

Figure 1 Three different zones of welded Hastelloy X alloys (SUB、HAZ 及 MZ)

3. 結果

3.1 試片分析

主要將 Has-X 之的三種區域(SUB、HAZ 及 MZ)試片進行金相腐蝕，並觀察顯微組織的差異性(圖 1 所示)，其中，由圖中可發現，銲道因快速冷卻，顯微組織呈現樹枝狀結構，而熱影響區因受到銲接熱量影響，產生晶粒粗大現象，並與母材晶粒尺寸有明顯差異。另一方面，選用的腐蝕液為鹽酸和雙氧水的混合液，成分比為 50ml HCl + 2ml H₂O₂，經蝕刻結果顯示合金母材經銲接後，HAZ 於晶粒及晶界上發現碳化物析出(圖 2 所示)。

3.2 氧化動力學

經銲接後的 Has-X 產生三種不同區域的結構；包括，原始母材(SUB)、熱影響區(HAZ)及銲道(MZ)，它們在 950°C 濕空氣下，恒溫氧化 192 小時及循環氧化 20 次的氧化動力學如圖 3 和圖 4 所示，由圖可知，合金的三種區域之氧化速率由慢至快依序為 MZ 區域最慢，SUB 次之，而 HAZ 最快，顯示 Has-X 因銲接規範所選用 In-625，所造成銲道之氧化速率差異性。

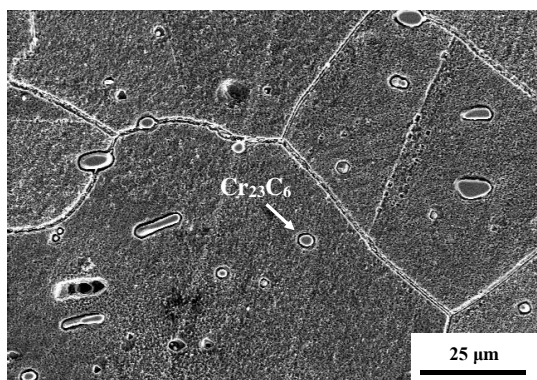


圖 2 Has-X 的熱影響區金相圖。
Figure 2 X alloy of HAZ of phase diagram.

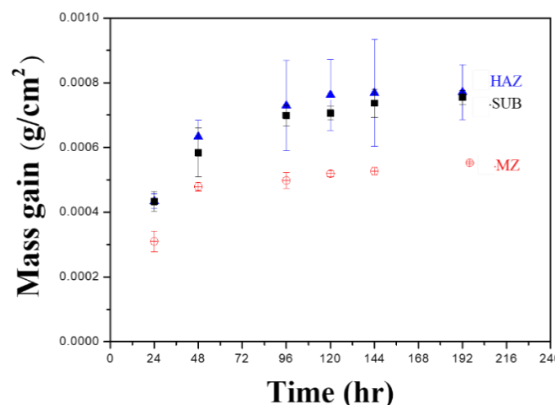


圖 3 Has-X 三種不同區域在濕空氣 950°C 下恒溫氧化的氧化動力學曲線圖。
Figure 3 Oxidation kinetics of X alloys of three different zones in wet air for 950°C.

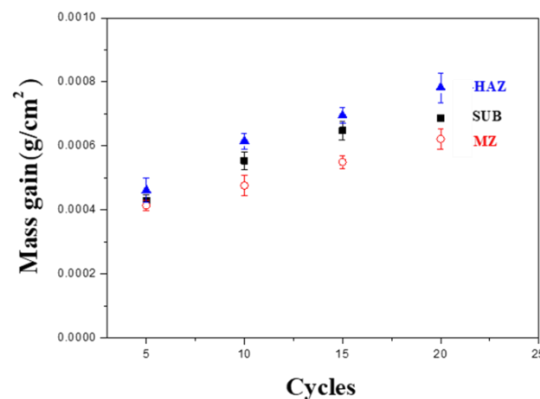


圖 4 Has-X 三種不同區域在濕空氣 950°C 下循環氧化的氧化動力學曲線圖。
Figure 4 Cyclic Oxidation of X alloys of three different zones in wet air for 950°C.

3.3 表面形貌

Has-X 的 SUB 及 HAZ 區域在濕空氣環境中都有發現氧化層剝落的現象，因此，本研究針對氧化後的試片亦進行氧化層觀察，圖 5 為 X-SUB 在 950°C 濕空氣下不同時間氧化後的 SEM 表面，發現在恒溫氧化 96 h 開始有部分的剝落，同時，隨著氧化時間增長至 192 h，觀察到剝落區域亦增加，在不同時間氧化後表面以 Mn-Cr 氧化物為主，另一方面，HAZ 形成的氧化物和 SUB 類似，其表面凸起的氧化物含有 Mn、Cr 及 O 的成分，且 Mn 含量很高(~14 at.%)，而在恒溫氧化 96 h 開始有部

分的剝落，同時，隨著氧化時間增長至 192 h (圖 6 所示)，觀察到剝落區域亦增加，但在剝落面積中，經 EDS 分析結果有 67.91 at.% O 及 32.09 at.% Cr 因此剝落的氧化物主要為外層 $MnCr_2O_4$ 層，而暴露出下方的 Cr_2O_3 層，同時在此區域中有觀察到裂縫及孔洞 HAZ 形成的氧化物和 X-SUB 類似，在不同時間氧化後表面以 $MnCr_2O_4$ 為主，而剝落區域為 Cr_2O_3 ，反觀，X-MZ 在不同時間氧化後的表面並無剝落產生(圖 7)，且在氧化 96 h 後

表面有凸起物生成；經 EDS 分析有 Mn 含量，且隨氧化時間增長到 144 h 後，表面便已生成一層 $MnCr_2O_4$ 層，且氧化再增加到 192 h，試片表面亦無氧化層剝落的現象。另一方面，has-X 的三種區域試片在濕空氣下循環氧化 20 cycles，相較於恆溫氧化，其表面亦發現嚴重剝落現象，如圖 8 所示(剝落處以虛線表示)，顯示循環氧化易使得氧化速率加快。

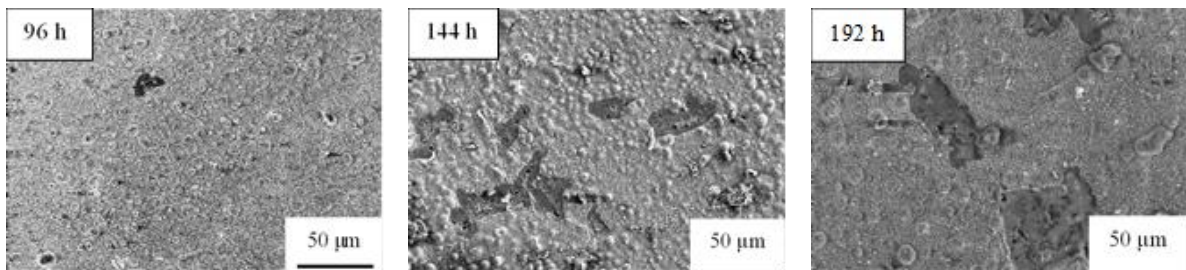
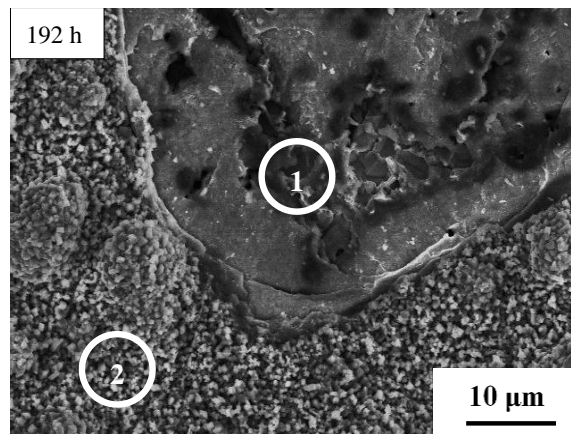


圖 5 X-SUB 在 950°C 濕空氣下不同時間氧化後的 SEM 表面。
Figure 5 X-SUB in wet air for 950°C of various durations of time on surface.



At. %	O	Cr	Mn
1	67.91	32.09	--
2	60.52	25.22	14.26

圖 6 HAZ 在 950°C 濕空氣下恆溫 192 小時之 BEI 影像及 EDS 分析。
Figure 6 HAZ in wet air for 950°C on surface morphology of BEI image and EDS analysis.

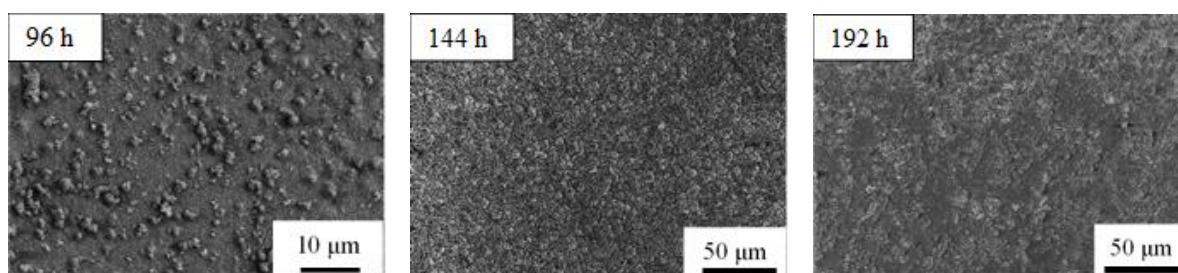


圖 7 MZ 在 950°C 濕空氣下不同時間氧化後的 SEM 表面。
Figure 7 MZ in wet air for 950 °C of various durations of time on surface.

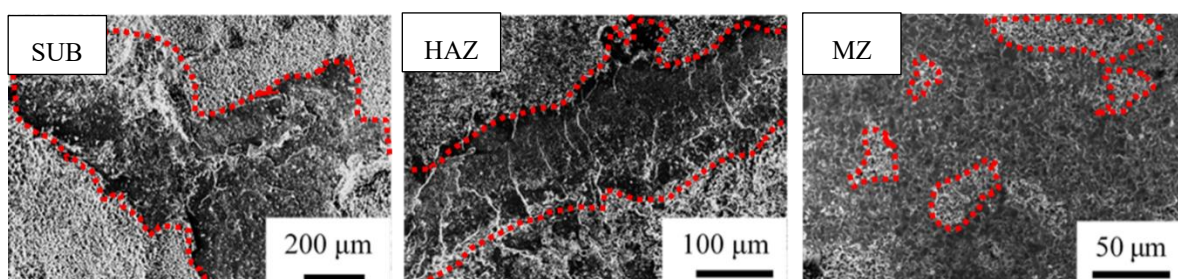


圖 8 Has-X 三種區域在 950°C 濕空氣下循環氧化 20 cycles 後的 SEM 表面。
Figure 8 Has-X in wet air for 950°C of cyclic oxidation of various durations of time on surface.

3.4 顯微結構分析

Has-X 的三種區域在 950°C 濕空氣下恒溫氧化 192 h 的 BEI 橫截面及 XRD 分析，如圖 9 所示，該合金之 MZ 氧化層厚度約為 $8.57 \pm 0.51 \mu\text{m}$ ，是在三種區域之中最厚的，由 XRD 及 EDS 分析得知，該合金生成的氧化層分可為兩層，外層組成元素有 66.15 at.% O、24.36 at.% Cr、8.87 at.% Mn、0.35 at.% Ni 及 0.26 at.% Ti，外層氧化層為 MnCr_2O_4 層，而內層則為 67.09 at.% O 及 32.19 at.% Cr，研判為 Cr_2O_3 層。另一方面，HAZ 與 SUB 在 950°C 濕空氣下恒溫氧化 192 h 後(圖 10 及圖 11 所示)，氧化層厚度分別為 7.35 ± 0.36 及 $5.71 \pm 0.51 \mu\text{m}$ ，經由 SUB 的 XRD 及 EDS 分析得知 SUB 與 HAZ 氧化層組成結構類似，分別為外層 60.52 at.% O 及 25.22 at.% Cr 及 14.26 at.% Mn 的 MnCr_2O_4 層，以及內層 67.91 at.% O 及 32.09 at.% Cr 的 Cr_2O_3 層。此外 Has-X 的三種區域在 950°C 下濕空氣循環氧化 20 cycles 方面(圖 12a - c 所示)，其氧化層組成亦類似為外層的 MnCr_2O_4 層以及內層 Cr_2O_3 層。

但是，循環氧化之氧化層厚度亦明顯厚於恒溫氧化，Has-X 的三種區域經循環氧化 20 cycle 厚度分別為 $7.06 \pm 0.64 \mu\text{m}$ (SUB)、 $7.41 \pm 0.38 \mu\text{m}$ (HAZ) 及 $11.03 \pm 0.51 \mu\text{m}$ (MZ)，顯示循環氧化對於試片有加速氧化之影響。

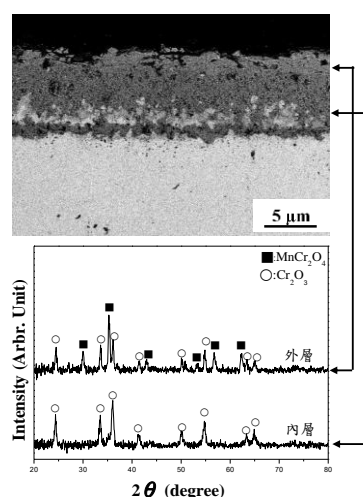


圖 9 MZ 濕空氣下 950°C 恒溫氧化 192 h 之 BEI 橫截面及 XRD 逐層分析。
Figure 9 Cross-sectional BEI micrograph and XRD analysis of MZ in wet air at 950°C isothermal oxidation for 192 h.

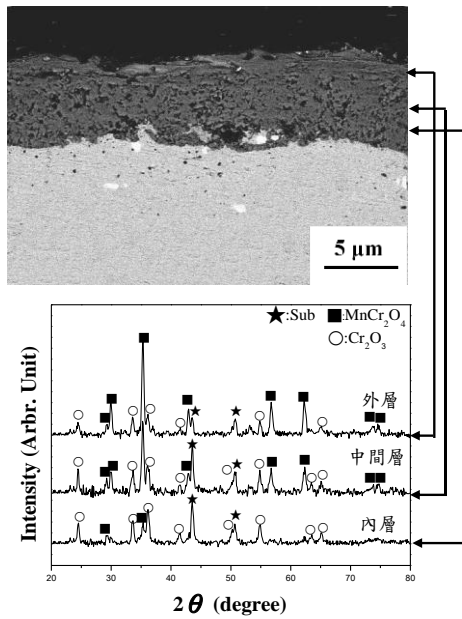


圖 10 HAZ 濕空氣下 950°C 氧化 192 h 之 BEI 橫截面及 XRD 逐層分析。
Figure 10 Cross-sectional BEI micrograph and XRD analysis of HAZ in wet air at 950°C isothermal oxidation at for 192 h.

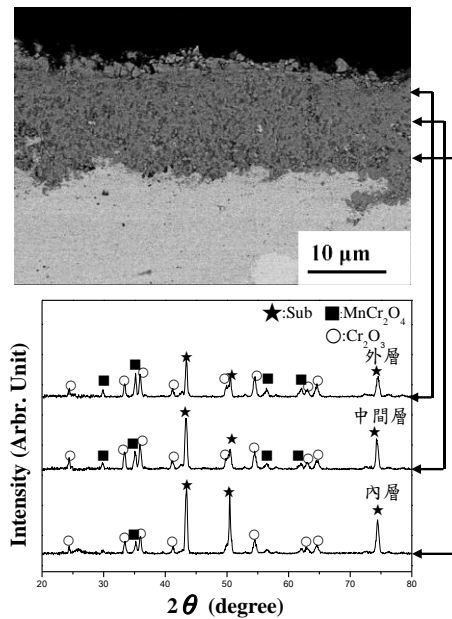


圖 11 SUB 濕空氣下 950°C 氧化 192 h 之 BEI 橫截面及 XRD 逐層分析。
Figure 11 Cross-sectional BEI micrograph and XRD analysis of SUB in wet air at 950°C isothermal oxidation at for 192 h.

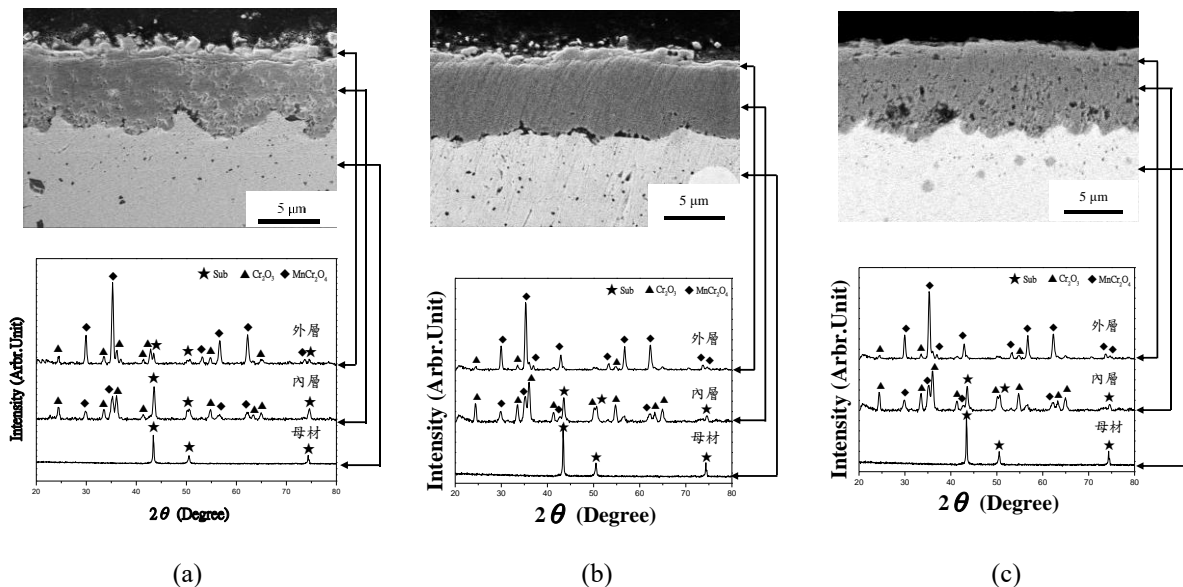


圖 12 Has-X 的三種區域在濕空氣下 950°C 循環氧化 20 cycles 之 (a) SUB (b) HAZ (c) MZ BEI 橫截面及 XRD 分析。
Figure 12 Cross-sectional BEI micrograph and XRD analysis of Three different zones in wet air at 950°C cyclic oxidation at for 20 cycles (a) SUB (b) HAZ (c) MZ.

4. 討論

本研究探討 Has-X 之母材(SUB)、熱影響區(HAZ)及銲道熔融區(MZ)在 950°C 含濕空氣環境的恒溫及循環氧化行為，其結果歸納如下：

- (1) Has-X 經銲接後的三種不同區域試片，在 950°C 濕空氣下恒溫及循環氧化的氧化動力學皆遵守增重式的拋物線律；
- (2) 由結果得知，在濕空氣下恒溫及循環氧化下，合金的氧化速率由快而慢依序分別為 HAZ > SUB > MZ；其中 Has-X 銲道區(MZ)的選用 In-625 填料使 MZ 比其 SUB 及 HAZ 的抗氧化能力更佳；
- (3) 試片在 950°C 濕空氣下氧化後之試片皆會形成兩層氧化層，內氧化層主要為 Cr₂O₃，外氧化層為 MnCr₂O₄。

4.1 三種試片之高溫氧化

Has-X 的三種區域經高溫氧化後會形成 MnCr₂O₄ 及 Cr₂O₃ 等氧化物，結果顯示是因為合金氧化後先生成連續且緻密之 Cr₂O₃ 層亦阻擋了 Ni²⁺ 離子的向外擴散，而且根據文獻^[4-5]的討論 Fe²⁺、Mn²⁺ 和 Ni²⁺ 等金屬離子在 Cr₂O₃ 層之擴散速率皆比 Cr³⁺ 離子快，它們的擴散速率由快到慢分別是 D_{Mn} > D_{Fe} > D_{Ni} > D_{Cr}，因此，推測此合金氧化後先形成 Cr₂O₃ 以及再生成(Mn, Cr)₃O₄ 的 Spinel 相 顯然是 Mn²⁺ 離子快速擴散 進而生成 MnCr₂O₄ 並抑制其它 spinel 相的生成。

4.2 循環應力影響

Has-X 經銲接後的三種區域試片經濕空氣循環過程中從高溫 950°C 冷卻至 350°C，因氧化層之間和母材熱膨脹效應的不同所以造成應力，推測此應力可能導致氧化層破裂^[6]。因此，針對各氧化物間的成長應力及熱應力做進一步討論。由標準

JCPDS Cards 得知各氧化物的密度，並計算出氧化物中金屬離子的莫耳體積(V)，透過式(1)分別求出各層間的 PBR(Pilling-Bedworth ratio, PBR)值(如表 2)；

$$PBR = V_{OX} / V_M \dots \dots \dots (1)$$

其中，PBR 表示氧化物與金屬的莫耳體積比，V_{OX} 金屬離子在氧化物中的莫耳體積，V_M 金屬原子在母材中的莫耳體積。

由表中得知氧化層間的 PBR 值約為 1-2，判斷 PBR 值大小應該不足以造成氧化層剝落的原因。

另一方面，針對熱應力對氧化層的影響，首先各氧化物厚度及表 3 的熱膨脹係數(α)、彈性模數(E)及浦松比(ν)由文獻^[7-9]得知，進而得知母材、Cr₂O₃ 及 spinel 相在 950°C 的熱膨脹係數(α_v)相似，並將上述的參數代入式(2)計算出母材/氧化層及氧化層間可能形成的熱應力；

$$\sigma_{ox} = \frac{-(\alpha_{ox} - \alpha_M) \Delta T}{\frac{2t_{ox}(1 - \nu_{ox})}{t_M E_M} + \frac{(1 - \nu_{ox})}{E_{OX}}} \dots \dots \dots (2)$$

其中，σ_{ox} 為熱應力；ν 為氧化物或合金的浦松比；E_{ox} 為氧化物的彈性模數；E_M 為下方氧化物或母材的彈性模數；t_{ox} 為氧化層的厚度；t_M 為母材的厚度；α_{ox} 為氧化物的線膨脹係數；α_M 為母材的線膨脹係數。

由表 4 結果可得知，Has-X 的 MZ 之 MnCr₂O₄/Cr₂O₃ 氧化層間應力相近，但 SUB 及 HAZ 的 MnCr₂O₄/Cr₂O₃ 氧化層間的應力相對較大，易使氧化層間因受熱應力而使養護層產生剝落，且在降溫段中(ΔT = T_L - T_H)該應力是呈現張應力狀態。此實驗結果證明循環氧化是造成合金加速

氧化的因素之一，且溫度的變化量是影響熱應力的關鍵，且合金在高溫循環氧化過程中，氧化層母材間產生的熱應力影響氧化層的附著性，因應力釋放而導致氧化層產生裂縫及孔洞等現象，會造成氧化層的鬆散，而使得該合金之氧化速率加速，此外母材中 Cr 離子的快速向外擴散，而進一步使得母材中 Cr 含量的貧乏，反而弱合金的抗氧化性質。

4.3 銲接處理的影響

在銲接施工時，Has-X 的銲道受到融熔熱量的影響，使得接觸銲道的母材處形成熱影響區，因這些熱量會促使母材中產生晶粒成長或再結晶

現象，同時也是使碳化物($M_{23}C_6$ 、 M_6C)容易在晶界析出，並產生鉻的缺乏區，推測這些析出物是熱影響區氧化速率加快的關鍵，蝕刻熱影響區之試片後，亦觀察 HAZ 區域的晶粒內部有較多碳化鉻析出。根據文獻^[10]指出，碳化物可分為三大類分別為 M_7C_3 、 $M_{23}C_6$ 及 M_6C ，其中 M_7C_3 通常在合金為不穩定狀態，當它形成後，可能在加熱過程中轉變成穩定之 $M_{23}C_6$ 相，而 $M_{23}C_6$ 形成溫度較低，通常會因熱處理後析出於晶界上；而 M_6C 其形態類似於 $M_{23}C_6$ ，但析出溫度較高^[10]，且通常伴隨著 $M_{23}C_6$ 而析出，晶界上會因碳化鉻析出而造成 Cr 含量降低，進而形成缺鉻區，會導致產生沿晶腐蝕現象，並降低合金的抗高溫氧化能力。

表 3 氧化物之熱膨脹係數(α)、彈性模數(E)、浦松比(ν)。

Table3 Coefficient of thermal expansion, elastic modulus and Poisson's ratio of oxide.

	25°C線膨脹係數 α	25°C下彈性係數 E (GPa)	25°C下浦松比(ν)
Cr ₂ O ₃	6.18 x 10 ⁻⁶	234.00	0.30
MnCr ₂ O ₄	5.07 x 10 ⁻⁶	252.00	0.30
Has-X	13.0 x 10 ⁻⁶	205.00	0.32
In-625	11.60 x 10 ⁻⁶	207.00	0.31

表 4 各氧化物層之熱應力 σ (GPa)。

Table4 The thermal stress of oxides.

單位: GPa

Cr ₂ O ₃ /Has-X	-2.11	MnCr ₂ O ₄ / Has-X	-2.64
Cr ₂ O ₃ / In-625	-2.05	MnCr ₂ O ₄ / In-625	-2.57

5. 結論

- (1) Has-X 經銲接後產生三種不同區域的試片，而它們在 950°C 濕空氣下經恆溫及循環氧化動力學曲線，皆呈先快後慢的穩定增重的現象，顯示高溫氧化主要是以離子擴散為主導的過程。
- (2) Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Ni^{2+} 等金屬離子在 Cr_2O_3 層之擴散速率皆比 Cr^{3+} 離子快，因此合金氧化後先形成 Cr_2O_3 以及再生成 $(Mn,Cr)_3O_4$ 的 Spinel 相，明顯是 Mn^{2+} 離子快速擴散，使得 $MnCr_2O_4$ 生成，並抑制其它 spinel 相的生成。
- (3) 三種區域經濕空氣循環過程中從高溫 950°C 冷卻至 350°C，會因為氧化層之間和基材熱膨脹效應的不同所以造成熱應力，而導致氧化層破裂的現象產生。
- (4) 銲接施工時，Has-X 的銲道受到融熔熱量的影響，使得接觸銲道的母材處形成熱影響區，因這些熱量會促使母材中產生晶粒成長或再結晶現象，同時也是使碳化物 ($M_{23}C_6$ 、 M_6C) 容易在晶界析出，並產生鉻的缺乏區，這些析出物是熱影響區氧化速率加快的關鍵。

參考文獻

- [1] 台灣電力公司 105 年統計年報, 2016. (<https://www.taipower.com.tw/upload/43/2017110314203094420.pdf>)
- [2] N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit, in Introduction to the high temperature oxidation of metals (Edward Arnold, London, 1983).
- [3] "Achievement of reactor-outlet coolant temperature of 950° C in HTTR.", Fujikawa, Seigo, et al., Journal of Nuclear Science and Technology, 41.12 (2004), pp.1245-1254.
- [4] "Oxidation pretreatment to reduce corrosion of 20% Cr-25% Ni-Nb stainless steel. II. Surface morphology and oxide characterization.", Tempest, P. A., and R. K. Wild., Oxidation of Metals, 30.3-4 (1988), pp.231-254..
- [5] "Diffusion of cations in chromia layers grown on iron-base alloys.", Lobnig, R. E., et al., Oxidation of Metals, 37.1-2 (1992), pp.81-93.
- [6] "Temperature and water vapour effects on the cyclic oxidation behaviour of Fe-Cr alloys.", Othman, Norinsan K., Jianqiang Zhang, and David J. Young., Corrosion Science, 52.9 (2010), pp.2827-2836.
- [7] "In situ high-temperature powder X-ray diffraction study on the spinel solid solutions ($Mg_{1-x}Mn_x$) Cr_2O_4 .", Wang, Sicheng, et al., Physics and Chemistry of Minerals, 39.3 (2012), pp.189-198.
- [8] M. Schütze and W. Quadackers, in Novel approaches to improving high temperature corrosion resistance (Woodhead Publishing, England, 2008)
- [9] T. J. Ahrens in Mineral physics and crystallography: a handbook of physical constants (American Geophysical Union, Florida, USA, 1995).
- [10] ASM International social, "ASM Metal Handbook", 4 (1991) 2032.