

文章编号: 1004-0609(2004)02-0184-05

# Cu-44%Cr-12%Fe 合金在 800 °C 不同氧分压下的氧化行为<sup>①</sup>

张 轲, 牛 焱, 李远士, 吴维戈

(中科院金属所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

**摘 要:** 研究了粉末冶金三元双相 Cu-44%Cr-12%Fe(质量分数)合金在 800 °C 时不同氧分压下的氧化行为。结果表明: Cr 含量为 44% 时合金在  $1.01 \times 10^5$  Pa 的纯氧中并不能形成连续的外  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜, 合金的氧化速度随氧分压的降低而降低, 原因是低氧分压有助于抑制合金中 Cr 的内氧化并形成连续致密的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜。讨论了氧化膜的形成机制。

**关键词:** 粉末冶金; 三元双相合金; 高温氧化; 低氧分压

中图分类号: TG 172

文献标识码: A

## Oxidation behavior of Cu-44%Cr-12%Fe alloy at 800 °C under different oxygen pressures

ZHANG Ke, NIU Yan, LI Yuan-shi, WU Wei-tao

(State Key Laboratory for Corrosion & Protection, Institute of Metal Research,  
China Academy of Science, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** The oxidation behavior of a two-phase ternary Cu-44%Cr-12%Fe (mass fraction) alloy prepared by powder metallurgy (PM) was studied at 800 °C under three different oxygen pressures. The surface of alloy with 44% Cr cannot produce a continuous external chromia when pressure of oxygen is  $1.01 \times 10^5$  Pa, and the reduction of the oxidation rates at lowered oxygen pressures is obviously attributed to the formation of a continuous and compacted chromia scale. Finally the oxidation formation mechanism under different oxygen pressures was discussed.

**Key words:** powder metallurgy; two-phase ternary alloy; high temperature oxidation; low oxygen pressure

铜合金被广泛用作真空触头材料且是潜在的高温阳极材料, 有报道认为添加 Ni 和 Cr 的 Cu 基合金有可能成为电解铝<sup>[1]</sup>和碳酸盐燃料电池的阳极材料<sup>[2]</sup>, 同时铜合金由于其独特的氧化性能而常被选作研究合金高温氧化行为的模型材料<sup>[3]</sup>。Cu-Cr-Fe 是其中相对简单但颇有代表性的多元体系, 可以通过合理调整 Cu-Cr-Fe 三元合金系的成分, 方便地获得不同的单/复相组织。此外, 这 3 个组元氧化物的热力学稳定性和生长速度差异显著, 从而使该合金能成为研究多元单/复相合金高温氧化机制的理想体系<sup>[4, 5]</sup>。目前国内外对三元合金的研究主要集

中在组元的扩散与相变机制<sup>[6, 7]</sup>, 至今尚无任何有关 Cu-Cr-Fe 三元合金系氧化行为的报道。本文作者采用粉末冶金的方法制备出一种具有典型双相结构的 Cu-44%Cr-12%Fe 合金, 研究了其在不同氧分压下的高温氧化行为。

## 1 实验

采用粉末冶金(PM)的方法制备了名义成分为 Cu-44%Cr-12%Fe 的合金: 将纯度为 99.9% 的 Cu、Cr、Fe 金属粉(粒度为 100  $\mu\text{m}$ )按名义成分混合,

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(5972510)和(59871050)

收稿日期: 2003-06-02; 修订日期: 2003-08-27

作者简介: 张 轲(1973-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 张 轲, 电话: 024-23915910; E-mail: kezhang@imr.ac.cn

并以不锈钢球与金属粉的质量比为 8:1 的配比置于球磨机中, 于氩气保护下球磨 1 h, 磨好的合金粉末在真空中于 200 MPa、900 °C 热压 2 h, 用 Archimede 方法测试合金的致密度达 95% 以上。将烧结而成的合金在氩气保护中于 900 °C 退火 72 h, 然后线切割成  $1.5\text{ cm} \times 2.5\text{ cm} \times 0.15\text{ cm}$  的试样, 在 Cahn2000 热天平中测量 800 °C 下的氧化动力学, 所采取的氧分压有 3 种:  $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$  的纯氧、 $1.01 \times 10^{-11}\text{ Pa}$  和  $1.01 \times 10^{-15}\text{ Pa}$  两种低氧分压。采用  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  体系计算 800 °C 时气体平衡产生两种低氧分压所需  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$  的组成(800 °C 时  $1.01 \times 10^{-11}\text{ Pa}$  氧压气体组成为 5.7%  $\text{H}_2$  + 94.3%  $\text{CO}_2$ ;  $1.01 \times 10^{-15}\text{ Pa}$  氧压气体组成为 86.8%  $\text{H}_2$  + 13.2%  $\text{CO}_2$ )。在混合气体流经试样前先流过 800 °C 下多孔 Pt 催化剂以便使其很快能达到平衡。氧化后的试样采用光学显微镜、XRD、SEM/EDX 观察氧化膜的表面、截面形貌和组成。

## 2 实验结果

### 2.1 合金的显微结构

图 1 表明 PM Cu-44%Cr-12%Fe 合金的显微结构由两相组成: 富 Cr 的 Fe-Cr 固溶体(暗相,  $\beta$ )以较大的颗粒状分布在富 Cu 固溶体(白亮相,  $\alpha$ )中。 $\alpha$  相的成分(摩尔分数)为 98.2% Cu, 1% Cr, 0.8% Fe 而  $\beta$  相的成分为 0.7% Cu, 54% Cr, 45.3% Fe。采用传统的电弧反复熔炼的方法炼制而成的 Cu-44%Cr-12%Fe 合金分为两个完全分离的部分: 富铜的基体包裹着 Fe-Cr 固溶体。这是因为 Fe-Cr 可以形成无限固溶体, 然而 Cu-Fe 和 Cu-Cr 的互溶度非常小并且不形成中间相, 因此实验中采用粉末冶金的方法制备了显微组织均匀一致的 Cu-44%Cr-

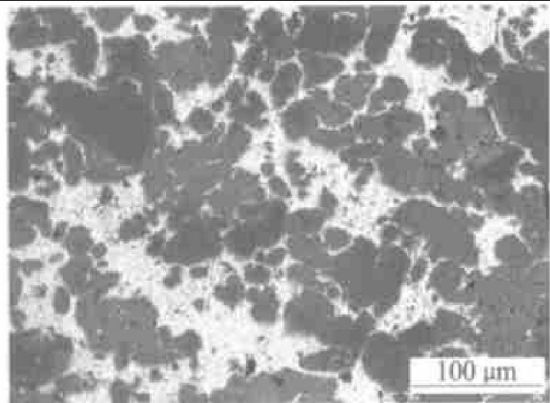


图 1 PM Cu-44%Cr-12%Fe 合金的显微组织  
Fig. 1 Microstructure of PM Cu-44%Cr-12%Fe ternary alloy

12%Fe 合金。

### 2.2 氧化动力学

图 2 给出了 PM Cu-44%Cr-12%Fe 合金 800 °C 时 3 种氧分压下的氧化动力学曲线。可以看出该合金在  $1.0 \times 10^5\text{ Pa}$  纯氧中氧化动力学曲线在最初 5 h 比较接近抛物线规律( $k_p = 1.5 \times 10^{-9}\text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ), 然后转变为快速的接近于直线规律( $k_l = 6.3 \times 10^{-8}\text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ); 在氧分压为  $1.01 \times 10^{-11}\text{ Pa}$  时, 氧化动力学曲线经历最初短时间大约 1 h 的快速抛物线规律增量阶段( $k_p = 2.3 \times 10^{-10}\text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ), 然后呈减慢的抛物线规律质量增加( $k_p = 2.1 \times 10^{-11}\text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ); 在氧分压为  $1.01 \times 10^{-15}\text{ Pa}$  时, 氧化动力学曲线也分为两段, 在开始 3 h 内的快速直线规律质量增加( $k_l = 2.5 \times 10^{-8}\text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), 然后变为非常缓慢的抛物线规律质量增加( $k_p = 5.5 \times 10^{-13}\text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ )。总的来说, 在 800 °C 时, 该合金的氧化质量增加随氧分压的降低而降低。近似的抛物线氧化速率常数列于表 1 中。而  $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$  时 Cu、Cr、Fe 3 种纯金属及二元合金 Cu-50Cr 的抛物线氧化速率常数(初始值)分别为<sup>[8]</sup>:  $4.4 \times 10^{-9}$ ,  $4.3 \times 10^{-12}$ ,  $7.7 \times 10^{-8}$ ,  $2.3 \times 10^{-9}\text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-2}$ 。

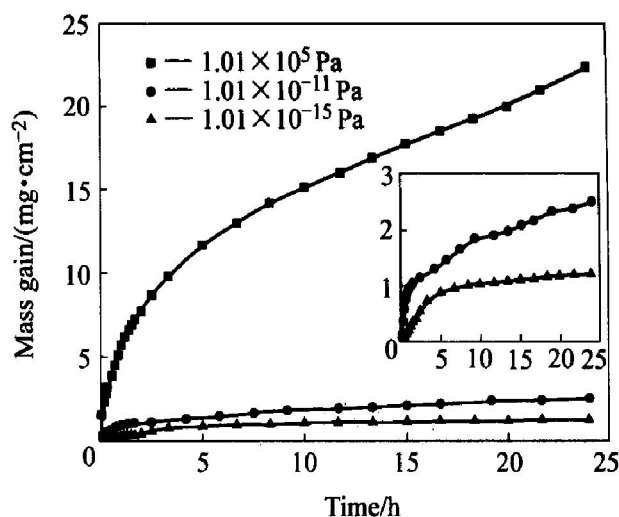


图 2 PM Cu-44%Cr-12%Fe 合金 800 °C 不同氧分压下的氧化动力学曲线

Fig. 2 Oxidation kinetic curves of PM Cu-44%Cr-12%Fe alloy at 800 °C under three controlled oxygen pressures

### 2.3 氧化膜的结构和组成

图 3 给出了 PM Cu-44%Cr-12%Fe 合金在 800 °C 下 3 种氧分压中的氧化膜截面 SEM 像。EDX 结合表面 XRD 分析可知: 在  $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$  纯氧中形

表 1 PM Cu-44% Cr-12% Fe 合金 800 °C 时  
不同氧分压下氧化的近似抛物线速率常数

**Table 1** Approximate parabolic rate constants  
for oxidation of PM Cu-44% Cr-12% Fe  
under different oxygen pressures  
at 800 °C ( $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-2}$ )

| $p / \text{Pa}$        | Time stage | $k_p$                                                        |
|------------------------|------------|--------------------------------------------------------------|
| $1.01 \times 10^5$     | 0~ 5 h     | $1.5 \times 10^{-9*}$                                        |
|                        | 5~ 24 h    | $9.9 \times 10^{-10*}$<br>(Linear): $6.3 \times 10^{-8* **}$ |
| $1.0 \times 10^{-11}$  | 0~ 1 h     | $2.3 \times 10^{-10*}$                                       |
|                        | 1~ 24 h    | $2.9 \times 10^{-11*}$<br>$2.1 \times 10^{-11* **}$          |
| $1.01 \times 10^{-15}$ | 0~ 3 h     | (Linear): $2.5 \times 10^{-8*}$                              |
|                        | 3~ 24 h    | $5.5 \times 10^{-13* **}$                                    |

(\* —Initial value; \*\* —Average value; \*\*\* —Final value)

成的氧化膜 IP, 最外层是一连续的 CuO 层(白亮色, 图 3(a)), 在最外层 CuO 下面是由 3 种金属的氧化物包括它们之间的二元氧化物组成的混合区。其中颜色最暗的岛状物由 Cr 的氧化物包裹富 Cr 的  $\beta$  相组成, 最亮的区域是 CuO, 其余部分则由 Fe-Cr 的混合或复合氧化物构成。事实上, 被氧化的岛状物不是富 Cr 的  $\beta$  相, 而是贫 Cr 的  $\alpha$  相,  $\beta$  相岛状物被一不连续的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  薄层包围着。 $\alpha$  相岛状物在靠近合金/氧化膜界面处被氧化成 CuO, 相邻的  $\beta$  相岛状物周围的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  不断扩展, 最后形成了不连续的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层。相对来说, 在低氧分压下合金形成的氧化膜结构较简单: 在  $1.01 \times 10^{-11} \text{ Pa}$  的氧分压下氧化膜为双层结构(见图 3(b)), 外层为 Fe 的氧化物, 内层为 Cr 的氧化物; 而在  $1.01 \times 10^{-15} \text{ Pa}$  的氧分压下只形成了单一的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  外氧化膜(见图 3(c)); 两种低氧分压下均没有发现任何合金元素的内氧化。

### 3 讨论

图 4 给出了 Cu、Fe、Cr 3 种金属氧化物的平衡氧分压与温度的关系, 并标明了实验中 3 种氧分压下的实验点。从图中可以看出: Cu-Cr-Fe 三元合金中, 3 种金属组元氧化物的热力学稳定性依 Cu、Fe、Cr 顺序显著升高, 相应地其金属/氧化物的平衡氧分压依次降低。在 800 °C 时,  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  的纯氧中, 3 种合金组元均能被氧化; 在  $1.01 \times 10^{-11} \text{ Pa}$  的氧分压下 Fe 和 Cr 两种组元可以被氧化, 而 Cu 为惰性组元; 在  $1.01 \times 10^{-15} \text{ Pa}$  的氧分压下只有

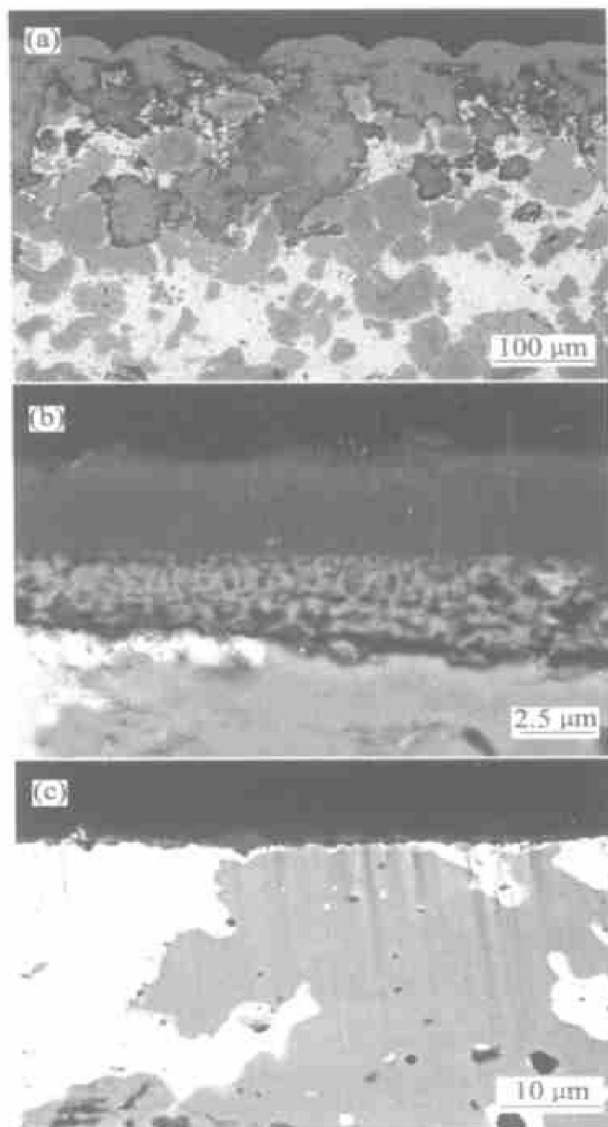


图 3 PM Cu-44% Cr-12% Fe 合金 800 °C  
不同氧分压下的氧化膜结构

**Fig. 3** Cross sectional micrographs of  
PM Cu-44% Cr-12% Fe alloy oxidized at 800 °C for  
24 h under different oxygen pressures  
(a)  $-1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ; (b)  $-1.01 \times 10^{-11} \text{ Pa}$ ;  
(c)  $-1.01 \times 10^{-15} \text{ Pa}$

Cr 被氧化, 而 Cu 和 Fe 均为惰性组元。此前 Wagner 已给出二元合金中发生贱金属组元由内氧化向外氧化转变所需临界浓度的理论判据<sup>[9]</sup>。根据该判据, 降低合金/环境界面的氧分压可以有效地抑制二元合金中贵金属组元氧化物的形成, 从而有助于贱金属组元在较小浓度下实现单一的选择性外氧化。例如 Ti-Al 合金在空气中氧化时表面往往形成混合型的氧化膜, 而在低氧分压下热处理后, 促进了合金表面形成保护性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜, 极大地改善了合金的抗氧化性<sup>[10]</sup>。另一个影响三元合金氧化行为的因素就是所谓的第三组元影响, 如对 Cu-Zn 合金中的 Zn 和 Cu-Al 合金中的 Al 来说, 要形成 Zn

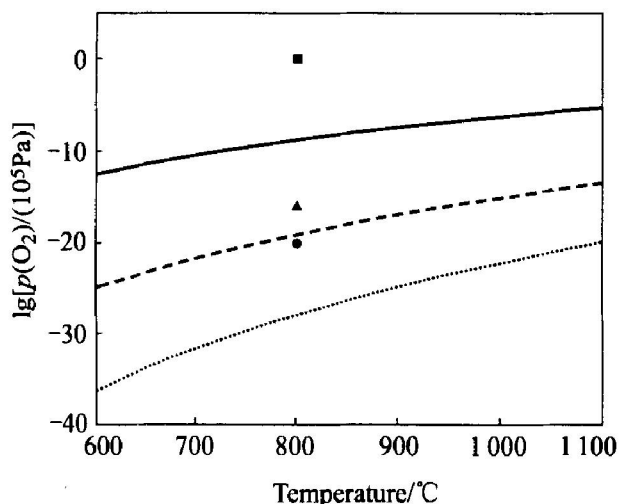


图4 Fe-O、Cu-O 和 Cr-O 体系的叠加热力学相图

**Fig. 4** Superimposed thermodynamic phase diagram of Fe-O (dashed line), Cu-O (solid line) and Cr-O (coarse line) binary system, with indication of three controlled oxygen pressures at 800 °C

■  $-1.01 \times 10^5 \text{ Pa O}_2$ ; ▲  $-1.01 \times 10^{-11} \text{ Pa O}_2$ ;  
●  $-1.01 \times 10^{-15} \text{ Pa O}_2$

或 Al 的外氧化所需含量约为 20% (体积分数)。然而 Cu-29% Zn-4.7% Al 合金由于 Zn 的存在形成了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  外氧化膜, 使其氧化速率与 Cu-19% Al 合金的氧化速率基本一致<sup>[11]</sup>。Zn 作为氧的接收体使得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  外氧化膜的形成变得容易。但对于所研究的 PM Cu-44% Cr-12% Fe 合金中 Cr 含量达 44% (质量分数) 仍难以在  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  的纯氧中发生最活泼组元 Cr 的选择性氧化, 类似于以前研究的 Cu-Cr 二元双相合金的氧化行为<sup>[12]</sup>, 应该说这与合金中出现的两相结构密切相关。

与单相固溶体合金相比, 二元、三元合金中出现双相对氧化行为的影响主要表现为组元在基体金属中的扩散受到更大的抑制。事实上, 在等温等压下, 由 Gibbs 相律可知三元合金最多可以存在的相数为 3, 出现双相时体系尚有一个自由度, 可以在给定的成分范围内达到平衡。倘若其中某相与氧化介质发生反应, 破坏相间平衡, 三元双相体系中就可以发生相互扩散。在本实验中 PM Cu-44% Cr-1% Fe 合金在  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  纯氧中由于 Cu 的扩散速度较快, 逐渐在氧化膜的最外侧富集并被氧化, 因此 Cr 可以在 Fe-Cr 固溶体的  $\beta$  相和富 Cu 的  $\alpha$  相之间扩散。然而, 由于 800 °C 时 Cr 在 Cu 中的溶解度仅  $6.3 \times 10^{-4}$  (摩尔分数), 因此 Cr 在两相间的扩散被极大地抑制, 最终与固溶体合金相比, 双相合

金在高氧分压下更容易发生最活泼组元的内氧化, 而不是最活泼组元由内氧化向外氧化转变<sup>[13]</sup>。虽然难以预测氧化过程中各相成分的变化, 但可以肯定由于两相的存在和富 Cu 的  $\alpha$  相的阻碍, 使得在氧化过程中 Cr 的供应量不充分而引起氧化膜的结构变得复杂。在这一点上 PM Cu-44% Cr-12% Fe 合金与 Cu-50Cr 二元合金有相似的双相显微组织和在不同氧分压下相近的氧化行为<sup>[12]</sup>。在最低的只有 Cr 能被氧化的氧分压下, PM Cu-44% Cr-12% Fe 合金与 Cu-50Cr 合金均只形成单一的外  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜而不是 Cr 的内氧化, 不同于先前的二元、三元双相合金的高氧分压下的氧化行为, 后者表现为相当高的活泼组元的含量, 却依然形成了活泼组元的原位无扩散内氧化, 在内氧化区可同时检测到活泼组元的氧化物和未氧化组元的颗粒。付等<sup>[8, 12]</sup>研究 Cu-Cr 合金的氧化行为时认为, 这一现象归结于尽管 Cr 在 Cu 中的固溶度小, 然而两相中富 Cr 相能提供充足的 Cr 以形成外  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜<sup>[8, 12]</sup>。如果这一解释成立, 那么为什么合金在  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  纯氧中这种因素却变得不重要了呢? 这主要取决于初始暂态氧化过程。Gesmundo 等<sup>[14]</sup>发现, 暂态氧化过程通常提高了活泼组元的外氧化膜形成所需活泼组元的临界含量。但是初始暂态氧化过程对合金是否形成最活泼组元单一外氧化膜的作用是不同的。在高氧分压下, 单相合金表面生成贱金属氧化物后, 氧化膜/合金界面氧分压下降, 活泼组元的活度上升, 有利于生成次层的活泼组元氧化物。然而在双相合金表面尽管生成了贱金属的氧化物使得氧化膜/合金界面氧分压下降, 但由于组元在两相中的扩散被抑制从而使得活泼组元扩散变得困难。对 gf 活泼组元溶解度很小的一相, 氧化膜界面处其活度仍然很低, 难以形成次层活泼组元氧化物。因此在  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  纯氧中 PM Cu-44% Cr-12% Fe 合金形成了复杂的氧化膜。然而在  $1.01 \times 10^{-11} \text{ Pa}$  的氧分压下, 初始 Cu 的暂态氧化消失, 但随之出现的 Fe 氧化物使得氧化膜/合金界面的氧分压进一步降低, 而富 Cr 的  $\beta$  相中的 Cr 此时可以沿氧化膜/合金界面横向扩散<sup>[15]</sup>, 因而可以在富 Cu 的  $\alpha$  相上形成次层 Cr 的氧化膜。在  $1.01 \times 10^{-15} \text{ Pa}$  的氧分压下, 只有 Cr 能被氧化时, Cr 可以在合金表面扩散, 因此能在富 Cu 的  $\alpha$  相表面形成单一的外氧化膜。

晶粒大小对合金的氧化行为的影响已经被实验所证实。事实上, 富活泼组元的相是活泼组元的外氧化膜连续生长的提供者, 因此合金中相的尺寸、形状、组成及分布对其氧化行为有很大的影响。付

等<sup>[8]</sup>曾经研究了晶粒尺寸对 Cu-Cr 合金氧化行为的影响, 包括粉末冶金(PM) Cu-50% Cr 合金(晶粒尺寸为 50~150  $\mu\text{m}$ ), 机械合金化(MA) Cu-40% Cr 合金(晶粒尺寸为 20~80 nm) 和磁控溅射(MS) Cu-40% Cr 合金(晶粒尺寸为 5~15 nm) 在  $1.01 \times 10^5$  Pa 纯氧中的氧化行为, 结果表明: MS Cu-40% Cr 合金形成了单一外  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜; MA Cu-40% Cr 合金氧化膜分为两层, 外层为 Cu 的氧化物而内层为连续的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜; 然而 PM Cu-50% Cr 合金却形成了含有 Cu 的氧化物、Cu-Cr 尖晶石以及  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的复杂氧化膜。其原因是晶粒尺寸的减小有助于增强活泼组元在合金中的溶解度和扩散能力(非常高的晶界密度提供了大量的扩散路径), 更主要的是有助于加速活泼组元的溶解和扩散, 为活泼组元外氧化膜的生长提供充分的支持。很明显, PM Cu-44% Cr-12% Fe 合金由于其较大的晶粒尺寸影响了 Cr 的溶解和扩散, 以至于 Cr 含量高达 44% 时, 在  $1.01 \times 10^5$  Pa 纯氧中依然不能形成连续的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜。可以推测, 晶粒细化有可能使得该合金能形成连续的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜以减缓合金的氧化速度。

## REFERENCES

- [1] Beck T R. A nonconsumable metal anode for production of aluminum with low-temperature fluoride metals[J]. *Light Metals*, 1994. 417-431.
- [2] Hwang E R, Kang S G. A study of a corrosion resistance coating for separator for a molten carbonate fuel cell[J]. *J Power Sources*, 1998, 76(2): 489-501.
- [3] Haugsrud R, Kofstad P. On the high-temperature oxidation of Cu-rich alloys[J]. *Oxid Met*, 1998, 50(34): 189-213.
- [4] Niu Y, Gesmundo F, Viani F, et al. The air oxidation of two-phase Cu-Cr alloys at 700~900  $^{\circ}\text{C}$  [J]. *Oxid Met*, 1997, 48(5/6): 357.
- [5] Niu Y, Li Y S, Gesmundo F. High temperature scaling of two-phase Fe-Cu alloys under low oxygen pressure[J]. *Corros Sci*, 2000, 42(1): 165-181.
- [6] Lopez A V M, Sano N, Sakurai T, et al. Study of the phase decomposition in Cu-Ni-Fe alloys[J]. *Acta Metal Mater*, 1993, 41(1): 265-271.
- [7] Ronka K J, Kodentsov A A, van Loon P J J, et al. Thermodynamic and kinetic study of diffusion paths in the system Cu-Fe-Ni[J]. *Met Mater Trans*, 1996, 27A: 2229-2243.
- [8] Fu G Y, Niu Y, Wu W T, et al. Oxidation of two-phase Cu-Cr alloys with different microstructures [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2001, 11(3): 333-336.
- [9] Wagner C. Types of reaction in the oxidation of alloys [J]. *Electrochem Z*, 1959, 63(3): 772-789.
- [10] Kobayashi E, Yoshihara M, Tanaka R. Improvement in oxidation resistance of the metallic compound titanium aluminide by heat treatment under a low partial pressure oxygen atmosphere[J]. *High Temp Techn*, 1990, 8(1): 179-193.
- [11] Kofstad P. *High Temperature Corrosion* [M]. London: Elsevier Applied Science, 1988. 371-376.
- [12] 付广艳, 牛焱, 吴维斌. 二元双相 Cu-50Cr 合金在 700~900  $^{\circ}\text{C}$  空气中的氧化[J]. *金属学报*, 1998, 34(2): 159-163.
- FU Guang-yan, NIU Yan, WU Wei-tao. The oxidation of a two-phase Cu-50Cr alloy in air at 700~900  $^{\circ}\text{C}$  [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1998. 34(2): 159-163.
- [13] Gesmundo F, Viani F, Niu Y, et al. The transition from the formation of mixed scales to the selective oxidation of most reactive component in the corrosion of single and two-phase binary alloys [J]. *Oxid Met*, 1993, 40(3/4): 373-393.
- [14] Gesmundo F, Niu Y, Oquab D, et al. The air oxidation of two-phase Fe-Cu alloys at 600~800  $^{\circ}\text{C}$  [J]. *Oxid Met*, 1998, 49(1/2): 115-146.
- [15] 李远士. 几种金属材料的高温氧化、氯化腐蚀[D]. 大连: 大连理工大学, 2000. 86-92.
- LI Yuan-shi. *High Temperature Oxidation and Chlorination of Metallic Materials* [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2000. 80-92.

(编辑 龙怀中)