

力学载荷作用下合金的高温氧化行为研究状况

钱余海 李美栓 张亚明

(中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016)

摘要 综述了合金在力学载荷作用下的高温氧化行为,包括氧化动力学、合金的选择性氧化、内氧化、晶界氧化、氧化产物及氧化膜完整性等。同时也简单地介绍了复杂应力如循环载荷、蠕变与疲劳交互作用对合金氧化行为的影响。

关键词 力学载荷 高温氧化 综述

中图分类号 TG172.82 文献标识码 A 文章编号 1002-6495(2001)06-0342-05

A REVIEW ON HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF ALLOYS UNDER MECHANICAL LOADING

QIAN Yuhai, LI Meishuan, ZHANG Yaming

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection,

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

ABSTRACT The effect of mechanical loading on the oxidation behavior of alloys in high temperature environments has been reviewed. The mechanical loading may influence the dynamics, the selective oxidation, internal oxidation, grain boundary oxidation, oxidation products and oxide cracking. More work needs to be done in order to understand the interaction mechanism of oxidation and stress.

KEY WORDS mechanical loading, high temperature oxidation, review

在高温环境中,金属材料与腐蚀性气体介质反应,发生高温氧化。迄今,已对合金的氧化机理、影响因素、氧化膜破裂失效等进行了广泛而深入的研究。由于高温结构部件在实际使用过程中总是承受各种应力的作用,例如离心力、重力、几何约束力、温度变化和温度梯度导致的热应力等。正是因为在使用过程中同时受到机械应力损伤和高温腐蚀环境的化学损伤,高温结构材料的实际使用寿命往往低于理论预测的。因此,有必要研究高温腐蚀过程中各种应力的作用,并且在评价高温合金部件使用寿命时必须考虑蠕变或疲劳等机械损伤和氧化环境的交互作用,这一点目前正受到越来越多的关注。

关于金属氧化以往的研究主要是针对温度、合金成分和气氛等因素的影响作用进行研究,而对外加载荷作用下的氧化行为的研究较少。本文从下述

几个方面综述了目前国内关于一些合金在力学载荷作用下氧化行为的研究状况和取得的一些新进展。

1 力学载荷对合金氧化动力学行为的影响

关于外加应力对合金高温氧化行为的影响方面尚缺少系统的研究工作。很明显,如果力学载荷使氧化膜发生开裂和剥落,则其必然对氧化动力学行为产生不可忽略的影响。实际上力学载荷也能以其它方式影响膜生长动力学或生长机制。已经发现,加工变形特别是对合金进行预处理变形,如研磨、喷砂、冷加工等可改变氧化物的生长过程。在合金近表面区域的拉应力变形可以改变过渡态氧化速率,增加新氧化物形核质点的生长速率,例如,Alloy 800 在600~800℃下的氧化过程中,冷加工使 Cr₂O₃ 优先于混合尖晶石氧化物的生成^[1]。

在实验过程中可以观察到外加拉应力增大氧化膜生长速率的现象,一般归因于应力增加氧化膜晶界处的过量空位及短路扩散途径。实质上,除了氧化膜内的扩散过程外,应力不可忽略,因为它可以通过

国家重点基础研究专项经费资助(G19990650)

收到初稿:2000-11-14;收到修改稿:2001-01-16

作者简介:钱余海,男,1973年生,博士生

Tel:024-23915913 E-mail:yhqian@imr.ac.cn

影响界面反应而影响生长速率,界面反应与生长速率密切相关。例如,对阳离子扩散型氧化膜生长情况,伴随着阳离子的向外扩散,阳离子空位流将在氧化膜/金属界面处湮灭,此效应对氧化膜的生长动力学影响十分重要^[2]。进一步的理论研究确定了氧化膜生长与界面空位浓度间的关系^[3],据此可知氧化膜与基体界面处的空位浓度的降低有利于氧化膜生长。当外加载荷足以使合金产生塑性流变时,位错密度增加从而空位陷阱数目增加。如发现1%拉应变增加IN800H的硫化速率^[4]。相反,压应力降低Si氧化中的扩散^[5,6]。

Rolls等人^[7]对Fe-Si合金在16MPa应力作用下于700~800℃下氧分压为2~101.3KPa环境中的氧化行为研究时发现,外加应力使合金表面氧化膜厚度增加一倍,认为是由于蠕变应力作用增大空位流量,使更多空位向基体内迁移的结果。

柯见洪^[8]测定了Fe₃Al基合金的恒温无应力及在拉应力态下的氧化增重曲线,并与0Cr25Al5合金进行比较。结果表明,在较低温度下,Fe₃Al基合金的静态氧化性能不如0Cr25Al5;当温度高于900℃时,Fe₃Al基合金的氧化性能要比0Cr25Al5好。但Fe₃Al基合金在拉应力作用下的动态氧化性能比0Cr25Al5差,表现为给定氧化时间下,氧化增重与拉应力呈近似线性关系。动态下合金的氧化增重不仅与温度和氧化时间有关,还与拉应力的大小有关。结合实验结果给出了在一定范围内近似的动态氧化动力学方程:

$$\Delta W = k_1 t^{3/2} + k_2 t^{1/2}$$

有研究发现在不同的氧化温度及实验条件下,应力对合金的氧化动力学行为有不同的效应。如在650℃水蒸汽作用下,氧化膜的厚度随着外加应力增大而增加,但在800℃下未观察到此现象^[9]。对于此实验现象的本质需进行进一步的深入研究。

已有的研究发现^[10,11],对于不同的合金体系存在使之氧化动力学发生明显变化的临界应力或应变速值,但对其实质并不清楚。Richmond^[10]研究了施加应力对镍基高温合金氧化速率的影响,发现存在一临界应力值。当施加应力低于该临界值时,对合金氧化速率没有影响;应力高于此值时,增大合金氧化速率。Y.Ikeda^[11]研究了900℃下Fe-Cr合金在拉应力作用下的氧化行为,认为合金抗氧化性能取决于保护性膜的愈合能力,当达一临界应变速率时,氧化加速。先前所述的实验现象也极有可能是在外加载荷产生的应变速已经高于临界应变速的条件下进行的。

2 外加应力对合金选择性氧化、内氧化及晶界氧化行为的影响

由金属氧化的Wagner理论可知,在合金的成份选择上,存在形成保护性氧化膜合金组元的临界浓度。当高于此值时可以发生由内氧化向外氧化转变,从而形成连续的具有保护性的外氧化膜。但在力学载荷的作用下,有时发现即使合金组元的浓度高于临界值,仍发生严重的内氧化现象。

合金表面状态对其选择性氧化行为有一定的影响。如果表面位错密度高、晶粒尺寸小,则能促进氧化物形核质点的快速生成及成膜元素向表面的扩散,从而促进选择性氧化膜的生成。对合金进行预处理,将引入加工残余应力。如研磨及喷砂,将在合金表面或近表面区域引入位错。合金的冷加工变形,如冷轧及相对低温下的再结晶将产生细晶结构。这两种因素均有助于促进形成Cr₂O₃合金的选择性氧化。目前对生成Cr₂O₃的合金已有很好的总结^[1,12],但对Al₂O₃膜形成合金研究少,并认为不普遍适用。

G.Calvarin-Amir^[13]研究了500~900℃拉伸蠕变条件下拉应力载荷对Ni-20Cr合金氧化动力学的影响,结果表明:施加拉应力载荷增大氧化速率,而未改变氧化膜形貌及氧化产物。但应力促进了500~600℃低温下的内氧化,并且明显地增加了900℃时生成尖晶石中间层的厚度,产生该结果原因是施加载荷时产生短路扩散路径,加快了阴离子的扩散。Kusabiraki K^[14]研究了Fe-36%Ni合金在1000~1300K空气中拉应力载荷作用下的氧化行为。在14.7MPa应力范围内,不影响氧化膜的组成与施加的应力无关,但极大地影响氧化速率。晶界氧化的程度随应力的增加而加剧。又对Fe-38Ni-13Co-4.7Nb-1.5Ti-0.4Si合金1100~1300K下在拉应力载荷作用下空气中的氧化行为进行研究得到了极其类似的结果^[15]。

Stroosnijder^[16]等人研究了Alloy800合金在硫化/氧化/碳化环境中的腐蚀和蠕变行为。表明蠕变提高了合金表面的腐蚀速率,且明显地加快了沿着与应力轴垂直的晶界腐蚀过程。认为有两方面的原因为同时起作用,首先在高温环境下晶界与晶内变形严重,使晶界与合金表面交接处的氧化膜开裂,其次是沿晶界快速扩散使晶界腐蚀比晶内快得多。

Solberg等^[17]认为蠕变过程使得镍表面氧化膜破裂而产生裂纹,随后可能被再次氧化或者修复,但氧化膜修复速度很慢(氧化产生贫Cr区),因此合金在裂纹愈合前将在氧化气氛中曝露相对长的时间,

氧将沿着最容易的扩散路径,如经氧化物/合金界面沿着晶界进入金属,从而促进晶界氧化。蠕变增加了镍在燃烧气氛中的腐蚀行为,原因是蠕变使保护性氧化膜产生裂纹并使腐蚀元素沿着蠕变产生的位错扩散加强。外加应力加速了氧原子向金属或合金内部扩散,从而促进镍的高温沿晶界腐蚀,在蠕变应力作用下沿晶腐蚀深度为无应力情况的两倍。认为蠕变速率对腐蚀开裂影响程度要强于总应变量的作用,快速蠕变情况下较深的腐蚀裂纹完全由蠕变所致,并且认为在此条件下由于样品发生应变使保护性的氧化膜发生开裂。对于 Inconel 600 合金,蠕变加速了其内氧化,认为蠕变加速晶界氧化有两种机理:氧化膜表面的不规则性可以充当在外应力作用下形成晶界微裂纹的裂纹源;由于裂纹尖端复杂的应力场,在此区域局部的蠕变损伤速率要高,因此导致裂纹生长速率高。然后裂纹内可能被氧化物填充。

施加应力可改变空位流从而影响氧化膜生长过程,应力效应取决于氧化物和金属中的两种空位流是否均朝向界面或是否界面仅传输从氧化物到金属中的部分空位流,这将影响连续膜生长或内氧化区生长的条件,但仍需进一步的工作。

3 外加载荷对合金氧化产物的影响

外加应力可以改变合金表面氧化物的成份。金诚等^[18,19]在研究应力对 Ni3Al 合金氧化行为的影响时发现,合金表面氧化物在加载时以 NiO 为主,不加载氧化时以 Al₂O₃ 为主。即 600℃ 下 250 MPa 拉应力使合金氧化层中 NiO 含量增加,Al₂O₃ 减少。他们通过在热力学分析中引入氧化物体积变化来解释观察到的实验现象,认为由于 Ni 和 Al 具有不同的氧化体积膨胀,在拉应力作用下 Ni 在氧化表层的富集可以减小氧化表面的弹性形变能,降低体系的自由能。但同时发现 Cr 的存在有助于减小表层的 NiO 含量,即使在拉应力作用下,含 Cr 合金氧化膜中仍有较高的 Al₂O₃^[18],因此与实际更一致的解释有待进一步的探索。

Rolls 等人^[7]在研究 Fe-Si 合金在 16 N/mm² 应力作用下于 700~800℃, 20~1013 2×10³~1.013×10⁵ Pa 氧分压环境中的氧化行为时发现,外加应力不仅改变氧化物生长速率而且可以对氧化产物产生影响。不加应力样品表面氧化膜由 FeO 和 Fe₂SiO₄ 组成,而加应力样品表面氧化膜最外层又增加一层 Fe₃O₄ 氧化物。不加应力样品仅发生 Fe₂SiO₄ 内氧化,而加应力时样品发生沿晶和晶内 SiO₂ 内氧化。但也有研究表明^[13~15]外加应力对合金的氧化

产物并不产生影响。

4 外加应力对氧化膜完整性的影响

对承受力学载荷的高温合金而言,最值得关注的问题之一仍为氧化膜的保护性能,即力学载荷作用下氧化膜的行为特征与静态氧化情况下有何区别。同样通过对膜断裂或剥落行为等失效方面的研究,来进一步探索在应力作用下合金基体的性质、氧化膜力学性能、形貌和界面特征等方面的复杂交互作用。

理论上来讲,载荷不可能改变氧化物的 K_{Ic} 或 K_{IIc} 等力学参量,因其为材料本身固有的参数。但应当注意到,力学载荷可以通过改变生成氧化物的类型来改善氧化膜粘附性。因为新的氧化物/合金界面具有不同的断裂强度、内应力水平及物理缺陷尺寸,这些均为确定粘附性损失的最重要参数。

在力学载荷作用下,基体合金可产生变形,从而产生位错、空位、蠕变孔洞(可作空位陷阱)或在金属/氧化物界面处的晶界生成台阶。更进一步来讲,由于界面可以充当空位源或空位陷阱,如果空位在界面处浓缩或者当达一临界浓度形成微孔隙或孔洞,则将改变此区内物理缺陷尺寸和数目从而对粘附性产生影响。合金基体表面的变形(如喷砂引起)可以产生波状界面及氧化物突起,两者均与提高粘附性有关。

Pillai 等人^[20]对 9Cr-1Mo 钢在 700℃, 140 h 以内并加载 40 MPa 的条件下的氧化行为进行了研究。结果表明,施加应力改变了氧化膜的完整性,并且在剥落前形成楔形裂纹,而不加应力的氧化膜起皱。认为样品伸长使氧化膜内生长应力得到部分释放,因此施加应力样品的表面氧化膜剥落程度降低。同时发现施加应力使 Si 和 Cr 在晶界即氧化物脊处偏析明显,而不加应力样品表面氧化膜中铬含量减少。样品稳态应变速率 $1.2 \times 10^{-3}/\text{hr}$, 由于应变速率低,在实验过程中没有声发射现象。因此,氧化膜具有伪塑性,能够承受较大应变而不开裂。又对同种合金 700℃ 不同应力水平下的氧化行为的影响进行了研究^[21],发现 28 MPa 下的氧化膜起皱。40 MPa 的应力使氧化膜产生裂纹。平均应变速率为 $1.2 \times 10^{-7}/\text{s}$ 时施加 28 MPa 应力对氧化膜的粘附性有利,平均应变速率为 $5.2 \times 10^{-7}/\text{s}$ 时施加 40 MPa 应力的样品在氧化 140 h 后氧化增重明显增大。对比未受应力作用的样品,各种应力水平下氧化膜的剥落程度减轻,但当氧化时间大于 70 小时后剥落程度均增大。

A. Takei^[22]研究了1000℃下0~14.7 MPa条件下拉伸应力对Ni-20Cr-4Al合金氧化行为的影响,结果表明:7.4 MPa下形成保护性极好的Al₂O₃膜,此时氧化速率最低。应力值超出此范围则发生深入基体的严重内氧化。认为拉应力下形成稳定的Al₂O₃膜的原因有两点:拉应力释放氧化膜生长过程中产生的压应力,从而阻止Al₂O₃的剥落;拉应力使Al在基体中扩散速率增强,有利于促进保护性Al₂O₃膜的生成。

此外,氧化膜/合金界面的性质、氧化膜生长方式及应力加载条件、氧化物和合金基体的力学性能均是影响氧化膜保护性能的重要因素。

当描述氧化膜失效行为时,必须考虑如下几个参数:氧化膜厚度,合金基体晶粒尺寸大小和晶粒形状,金属/氧化物界面形貌,物理缺陷的数目、分布和大小,第二相的尺寸、形状和分布。应当指出,氧化膜内的微观结构具有不均匀性,因此前叙的各种参数在某些微观区域内经常发生变化。在考察氧化膜的失效行为时,必须确切知道失效点的相应参数状态。

既然外加载荷对提高氧化膜的粘附性有一定的有益效应,那么值得关注的问题是能否将其应用于实践中?但由于目前对此了解太少,需要进行进一步的研究工作。基体塑性变形可增加位错密度而有助于湮灭空位,因此可能增加粘附性,它可增大扩散速率并促进保护性膜生成,并可导致波状界面的产生及可能的力学钉扎作用。

5 应力作用下氧化膜的形变效应

很明显,氧化膜的保护性能与其在承受力学载荷情况下的形变行为密切相关。如果氧化膜在力学载荷作用下具有较好的形变效应,即塑性较好,则可避免由于施加应力使其发生开裂和剥落而造成其保护性过早丧失。关于氧化膜的塑性行为研究,M. Schutze^[23]已对此方面进行了较为完整的总结,重点讨论了氧化膜发生变形的各种可能机理。实践中发现,在承受较低应变下氧化膜就可以发生开裂,即对于服役温度下的氧化膜断裂为脆性方式。除在极低的应变速率下,已广泛观察到这一现象。多晶固体材料的塑性变形行为一般具备5个独立的滑移系,而对于氧化物而言,大多数不足5个相互独立的基本滑移体系,因此氧化膜发生塑性变形的难度极大。但在低应变速率时,等同于在长期蠕变断裂测试情况下,氧化膜可产生较大的变形而仍不开裂和剥落,这归因于低于临界应变速率下氧化物产生蠕变,氧化膜内伴随同时开裂和快速愈合的伪塑性或氧化膜在

低应变速率下的超塑性行为。

氧化膜失效驱动力为膜内及通过膜/金属界面产生的应变量,其容纳方式为氧化膜内产生的弹性及塑性应变。如果氧化膜本身不能容纳上述各种因素所致的应变,则当应变增至某一临界值将引起氧化膜的失效,即发生开裂或剥落。目前已根据氧化膜断裂强度或金属/氧化物内近表面区应变能释放速率给出了受拉应力和压应力条件下氧化膜的失效的临界条件^[24,25]。

Schutze^[26]认为,引起氧化膜开裂的临界拉伸应变实验数据表明氧化膜塑性不超过1%,因此在实际应用过程中,高温合金部件在恒应力作用下其蠕变变形常常超过1%,故其表面氧化膜经常开裂。所幸的是大多数高温合金表面氧化膜可以通过氧化愈合来恢复合金表面氧化膜的保护作用。

Hancock^[27]发现,304不锈钢氧化膜在900℃应变速率小于10⁻⁶/s,应变值为10%以内时,没有发现氧化膜开裂现象,说明氧化膜通过蠕变变形可以承受较低的应变速率而不开裂。当应变速率大于10⁻⁴/s时,氧化膜开裂仅与氧化膜的断裂强度有关,与应变速率大小无关。这进一步表明,存在临界应变速率,当超过此值时,外加应力载荷会对合金的氧化行为产生明显的影响。不锈钢和镍在800℃,应变速率为10⁻⁶~10⁻⁹/s时,使氧化膜开裂的应变值不超过0.5%^[28],除非在氧化膜中发生横向生长,可以使膜开裂的临界应变值接近2.5%。

6 复杂应力作用对合金氧化行为的影响

在复杂应力对合金氧化行为的影响方面,目前开展的研究工作较少。循环应变对合金氧化过程的影响一般比单纯蠕变应力作用的影响要明显。Pieraggi^[29]研究了Udimet 500变形高温合金和IN-738LC铸造合金在850℃的蠕变和低周疲劳变形对其氧化行为的影响。发现当蠕变速率在10⁻⁶~10⁻⁸/s范围内时,蠕变应力对合金的氧化动力学过程影响不大。相反,疲劳应力则明显影响生长动力学和生长机理,表现为使外层氧化膜增厚,内氧化深度增加。认为产生这种差异原因为疲劳应力导致氧化膜内的微裂纹或使合金/氧化膜内的缺陷浓度增加,它们可作为短路扩散路径,相应地增加通过氧化膜内的流量。更进一步,这种差异可归因于施加应力的方式不同,即归结为变形速率的差异。

对于不同的合金,应力对其氧化行为的影响方式不同。Ward^[30]等对低碳钢及Bucklow和Skellon^[31]对Cr-Mo-V钢在循环应力作用下的氧化

行为研究,发现循环应力对合金的氧化动力学产生明显的影响。以后, Remy 等人通过观察基体表面氧化膜厚度和沿着碳化物氧化的深度,又对低周疲劳应变状态下的钴基合金 MARM509^[32] 和镍基高温合金 IN100 的高温氧化行为进行研究^[33],发现疲劳应变增加了合金的氧化速率。基体表面的氧化符合抛物线规律,氧化速率与施加的塑性应变幅值成正比。沿着碳化物向基体内氧化深度则与时间 $t_{1/4}$ 成正比。对于 IN100, 在一般实验条件下内氧化深度对循环应变不敏感。而 MARM509 循环载荷作用下其枝晶间区的氧化速率增加。

G. Moulin^[34] 研究了各种力学载荷(疲劳,蠕变,及疲劳-蠕变交互作用)对 Ni 氧化中氧扩散的影响。发现 550℃, $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$ 下在氧化的第一阶段氧化膜内及底层 Ni 中氧的扩散行为差异明显。力学载荷使氧在氧化膜中的迁移下降 1000 倍。承受力学荷载的合金氧化膜厚度明显不同于不加荷载的合金。在恒定的力学载荷作用下,氧易于进入基体,相对于其它情况下使氧的晶界扩散系数增加 100 倍。在蠕变条件下,同不受荷载的合金比较,氧扩散路径为沿着具有细晶粒结构的晶界。发现在疲劳-蠕变交互作用下,缩短疲劳周期可降低氧沿晶界扩散的敏感性。

从目前的研究状况来看,复杂应力对合金氧化行为的确产生不同于简单外加载荷的效应。但对于其影响机制和作用机理并未见有详细的令人满意的阐述和见解,因此对于这一方面的研究工作仍需进行进一步的深入研究。

参考文献:

- [1] Leistikow S, Wolf I, Grabke H J. Werkst. Korros., 1987, 38, 556
- [2] Pieraggi B, Rapp R A. High Temp., 1994, 12:229
- [3] Gibbs G B, Hales R. Proceedings of the conference on Bacanies'76. Smallman R E, Harris J E, eds., Bristol: The Metals Society, 1977. 201
- [4] Stroosnijder M F, Guttmann V, Gommans R J N. et al. Mater. Sci. Eng., 1989, A121:581
- [5] Camera Roda G, Santarelli F, Sarti G C J. Electrochem Soc., 1985, 132:1909
- [6] Doremus R H. Thin Solid Films, 1984, 122:191
- [7] Rolls R, Shahhosseini M H. Oxid. Metals, 1982, 18(3/4):115
- [8] 柯见洪, 涂江平. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(1):23
- [9] Lim S H, Yoon Y - K. J. Korean Inst. Metals, 1986, 24(4): 24
- [10] Richmond J, Thornton H. in: oxidation of experimental alloys, EADC Tech. Rep. 58 - 164, Part 1, National Bureau of Standards, June 1958 (After Sims C T, and Hagel W C, The Super-alloys, New York: John Wiley & Sons, 1972, 312)
- [11] Ikeda Y, Nii K. J. Japan. Inst. Met., 1983, 47(3):191
- [12] G C Wood. in: Oxidation of Metals and Alloys, ASM, Metals Park, OHIO. 1971, 201
- [13] Calvarin - Amiri G, Molins R, Huntz A M. Oxid. Met., 2000, 54(1/2):399
- [14] Kusabiraki K, Sakuradani K, Saji S, Tetsu - to - Hagane (Journal of Iron and Steel Institute of Japan.), 1998, 84(4): 291
- [15] Kusabiraki K, tsujino H, Saji S. ISIJ International, 1998, 38 (9):1015
- [16] Stroosnijder M F, Guttmann B, de Wit J H W. Werkstoffe und Korrodion, 1990, 41:503
- [17] Solberg J K, Thon H. Metall. Trans., 1983, 14A:1213
- [18] 金诚, 林栋梁. 金属学报, 1993, 29(10):B455
- [19] 金诚. 腐蚀科学与防护技术, 1994, 6(1):63
- [20] Pillai S R, Barasi N S, Khatak H S, et al. Oxid. Met., 1998, 49 (5/6):509
- [21] Pillai S, Rajendran, Barasi N, Sivai, Khatak H S. Oxid. Met., 2000, 53(1/2):193
- [22] Takei A, Nii K. Trans. Japan Inst. Metals, 1984, 25(8):561
- [23] Schutze M. Mater. Sci. Tech., 1990, 6:32
- [24] Hancock P, Nicholls J R. Mater. Sci. Tech. 1988, 4:398
- [25] Evans H E. Mater. High Temp., 1994, 12:219
- [26] Schutze M. Oxid. Met., 1995, 44:29
- [27] Hancock P, Nicholis J R, Mahmood K. Corr. Sci., 1993, 35(5 - 8):979
- [28] Schutze M. Oxid. Met., 1985, 24:199
- [29] Pieraggi B. Mater. Sci. Eng., 1987, 88:199
- [30] Ward G, Hochkenbull B S, Hancock P. Metall. Trans., 1974, 5:1451
- [31] Skelton R P, Buchklow J I. Metal. Sci., 1978, 12:64
- [32] Reuchet J, Remy L. Metall. Trans., 1983, 14A:141
- [33] Reger M, Remy L. Metall. Trans., 1988, 19A:2259
- [34] Moulin G, Arevalo P, Salleo A. Oxid. Met., 1996, 45(1/2): 153