

Al₂O₃ 形成合金过渡态氧化行为

李美栓, 周延春

中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016

摘要: 综述了亚稳相 Al₂O₃ 生长和向稳态转变的规律, 以及温度、氧化时间、合金元素、表面状态等的影响作用. 重点介绍了合金元素特别是活性元素对相转变的影响机制、相转变与膜形成脊状形貌的关系, 以及相转变对后续氧化行为的影响等.

关键词: 高温氧化; Al₂O₃; 相转变; 亚稳相; 综述

中图分类号: TG172.82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2005)06-409-04

TRANSIENT OXIDATION OF Al₂O₃ FORMING ALLOYS

LI Mei-shuan, ZHOU Yan-chun

(High Performance Ceramic Department, Shenyang National Laboratory for Materials Science,
Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

ABSTRACT: Metastable alumina (including γ -, δ - and θ -Al₂O₃) generally forms during oxidation of alumina forming alloys at 800°C - 1100°C, then transforms to stable α -Al₂O₃ with oxidation process. This phase transformation has distinct effects on the oxidation of the alloys. Influences of oxidation temperature, time, alloying element, microstructure on the θ - α transformation have been reviewed. As the properties of alumina scales are very important for oxidation resistance of superalloys or protective coatings, further studies are needed in order to understand the mechanism of the phase transformation.

KEY WORDS: high temperature oxidation; Al₂O₃; phase transformation; reviewing

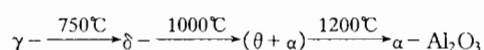
通常情况下, 高温合金都含有足够高的 Al 或 Cr, 在高温环境中发生选择性氧化表面形成完整致密的 Al₂O₃ 或 Cr₂O₃, 从而赋予合金优良的抗高温氧化性能. 在温度超过 1000°C 而氧分压较高时, Cr₂O₃ 以 CrO₃ 的形式挥发, 合金的氧化速度显著增加. Cr₂O₃ 的生长速度也比 Al₂O₃ 的高. 因此, Al₂O₃ 形成合金比 Cr₂O₃ 形成合金应用范围更广泛. 特别是, 一类应用最为广泛的 β -NiAl 热扩散涂层, 以及热障涂层的粘结层 MCrAlY (M = Ni, Co) 和金属间化合物如 NiAl 和 FeAl 等, 都是形成 Al₂O₃ 膜. 虽然 Al₂O₃ 不象 Cr₂O₃ 那样存在挥发性的相, 但却有许多同素异形体: 亚稳态的有 γ 、 δ 和 θ 相, 稳态的只有 α 相. 在 1000°C 以下氧化时, 在几乎所有 Al₂O₃ 形成合金上都可以或多或少观察到亚稳态的 Al₂O₃^[1], 例如 Fe-Cr-Al^[2] 和 Ni-Cr-Al 合金^[3,4], 特别是在 NiAl 和 FeAl 表面^[5~11]. 随着氧化的进行, 亚稳态的

Al₂O₃ 向稳态的 α -Al₂O₃ 转变.

通常的研究主要是针对稳态阶段形成的 α -Al₂O₃ 膜, 而对初期和过渡态氧化阶段发生的 Al₂O₃ 亚稳相生长与相转变的研究较少. 由于亚稳相的形成和向稳态的转变, 会对 Al₂O₃ 膜的生长速度、完整性、界面结合强度等有不影响, 从而损害合金的抗氧化性能. 鉴于 Al₂O₃ 膜性能对高温合金抗氧化性能的重要性, 深入了解亚稳相 Al₂O₃ 生长和向稳态转变的规律, 以及温度、氧化时间、合金元素、表面状态等的影响作用, 对于控制合金初始氧化时亚稳相的生成, 以及保持相转变过程中膜的完整性, 进而能改善合金和防护涂层抗氧化性能有重要意义. 本文总结了这方面的研究成果, 在综合分析的基础上对一些重要的结果进行了讨论.

1 亚稳相 Al₂O₃ 的生长与向稳态的转变

合金氧化时形成的亚稳态 Al₂O₃ 主要是 γ 、 δ 和 θ 相. 亚稳相向稳态 α -Al₂O₃ 热转变顺序为^[11,12]:



不同相结构的 Al₂O₃ 的几种基本物理参量列于表 1 中. 首先, 它们晶体结构有差异^[13], γ 相为立方尖晶石, δ 相为正方

收稿日期: 2005-06-06 初稿; 2005-07-13 修改稿

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 50371095)

作者简介: 李美栓 (1963-), 男, 博士, 研究员, 主要从事材料的高温腐蚀的研究.

Tel: 024-23971145 E-mail: mshli@imr.ac.cn

或者正交, θ 相为单斜, 而 α 相为三斜结构. γ - 和 θ - Al_2O_3 都属立方密堆积晶体结构, 但后者比前者更有序; 而 α - Al_2O_3 为六方密堆积晶体结构. 相应地, 它们的密度也不同, α - Al_2O_3 的密度最高. 表中的 PBR (Pilling - Bedworth Ratio) 为氧化物与生成该氧化物所消耗的纯金属的体积比.

在 $800^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ 下氧化时, 合金上容易发生亚稳 Al_2O_3 向稳态转变现象, 其中尤以 NiAl 和 FeAl 上最为普遍. 即在此温度区间, 初始氧化时合金表面形成亚稳相, 其后向稳相转变. 在更高温度氧化时, 初始即形成 α - Al_2O_3 . 通常情况下, γ - 或 θ - Al_2O_3 晶粒呈须状或片状, 而 α - Al_2O_3 为细密的等轴晶或柱状晶. 因此, 除了 XRD 分析外, 通过观察表面氧化物的晶粒形貌也可以判别有无亚稳相存在. 研究表明, 许多因素影响氧化过程中的亚稳相向稳相的转变. 温度是最重要的影响因素. 例如 β -NiAl 氧化时, 在 950°C 下完成转变需要 40 h, 而在 1000°C 下仅需要 5 h^[10]. Klumpes 等人认为^[11], $\theta \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 转变是一个热激活过程. 不难理解, 温度升高, 完成稳态转变的时间缩短. 其次, 合金元素也有显著影响. 对合金氧化速度有明显作用的元素, 如 Cr、Al 和活性元素 (包括 Ti, Zr, Hf, 稀土元素, 以及它们的氧化物), 对相转变也有明显作用. 添加 Cr 促进转变^[1,9], 高 Al 量抑制转变. 表 2 列出了 β -NiAl 中添加不同活性元素时相转变结果^[5]. 可以看出, 添加物不同所起作用不同. TiO_2 促进转变, 而所有其他添加物抑制转变. NiAl 涂层中添加改性元素 Pd 和 Re, 都能够促进 $\theta \rightarrow \alpha$ 相转变^[16,17]. 此外, 合金晶粒大小、择优取向及表面处理状态等都会影响到初期亚稳相的形成与向稳态转变的过程. 例如, 微晶化会促进 β -NiAl 上 α - Al_2O_3 膜的快速形成^[18].

已经采用多种先进的分析技术研究 Al_2O_3 膜亚稳相形成与转变机制, 但进展不大. 主要原因是 Al_2O_3 的晶粒形核、长大、成膜以及相转变是高温下动态的过程, 检测分析困难,

且影响因素复杂. 事实上, α - Al_2O_3 膜的生长规律也尚未完全明了. 尽管如此, 在一些方面已有较为明确的认识.

1.1 α - Al_2O_3 的形核与生长

合金氧化时, 初始阶段表面形成亚稳相. 其后, α - Al_2O_3 在亚稳 Al_2O_3 /合金界面形核^[1], 阻止亚稳相生长, 初始形成的亚稳相开始向 α 相转变. Grabke^[11] 认为, 尽管通常情况下 γ - 和 θ - Al_2O_3 首先形成, α - Al_2O_3 非常可能在合金表面也同时直接形核和生长. 因此, 考察合金元素或掺杂的影响时, 不应只针对相转变, 而更应该研究对形核的作用.

θ - Al_2O_3 生长时铝向外扩散占优^[19]; 而 α - Al_2O_3 生长时, 主要是氧向里扩散, 同时发生少量的铝向外扩散^[7,20].

1.2 合金元素的影响机制

Pint 等人^[5] 研究添加稀土元素的氧化物对 β -NiAl 表面相转变的影响, 发现 Y_2O_3 、 HfO_2 、 La_2O_3 及 ZrO_2 有抑制作用, 而 TiO_2 却起促进作用. 事实上, 许多研究者获得了相反的结论. 例如, 合金化添加 Y 和 Hf, 会促进 β -NiAl^[10] 和 Fe-Cr-Al 合金^[21] 上 $\theta \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 转变; 而离子注入 Y 阻碍 Fe-Cr-Al 合金^[21] 上的相转变.

由于亚稳 Al_2O_3 相向稳态转变伴随着结构重构, 这主要是通过阳离子和阴离子空位的复合反应实现的. 合金元素依据其离子半径和价态的相对大小, 对亚稳相内的缺陷产生不同的影响作用. 这一模型是由 Burtin 等人^[22] 提出的. 具体地, 具有较大半径的离子, 如 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Zr^{4+} 等, 进入张开的亚稳相立方晶格中, 会阻止向 α 相转变; 相反地, 具有较小半径的离子, 如 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 等, 促进转变. 对于中等大小的离子, 价态越高, 越容易起阻止效应. Burtin 的模型不能解释添加稀土氧化物和离子注入稀土元素有时出现的相反的效应^[21], 也没有涉及作用效应与添加量的关系. 此外, 考虑到稀土在氧化物中有很低的固溶量, 它们主要存在于氧化物晶

Table 1 Some physical and crystal parameters of different phase of alumina

oxide	crystal structure ^a	space group ^a	ion number in a unit cell ^a	lattice parameter ^a , Å	density g/cm ³	PBR
γ - Al_2O_3	cubic spinel	$Fd\bar{3}m$	32O^{2-} , $64/3\text{Al}^{3+}$	7.97~8.00	3.41 ^e	1.49 ^[15]
δ - Al_2O_3	tetragonal/ orthorhombic	—/ $P2_12_12_1$	160 ions	$a_3 = a_7^*$, $c_3 = 2a_7$; $a_3 = 1.5a_7$, $b_3 = 2a_7$, $c_3 = a_7$	2.40 ^[14]	2.12 ^[15]
θ - Al_2O_3	monoclinic	$C2/m$	12O^{2-} , 8Al^{3+}	$a = 11.813$, $h = 2.906$, $c = 5.655$, $\beta = 104.1$	3.69 ^{[12]c}	1.38 ^e
α - Al_2O_3	rhombohedral	$R\bar{3}c$	6O^{2-} , 4Al^{3+}	$a = 4.785$, $c = 12.991$	3.97 ^[14]	1.28 ^[15]

a: from source reference [13], e: calculated value, a_7 : crystal parameter of γ - Al_2O_3

Table 2 Phase composition of θ - Al_2O_3 in scale grown on various β -NiAl alloys at 1000°C after sveral exposure^[5]

alloy	Ni - 50Al			Ni - 49Al				
	dopant	Y_2O_3	HfO_2	La_2O_3	ZrO_2	TiO_2	Zr	
after 1 h	none	25%	59%	60%	51%	60%	0%	91%
after 50 h	none	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
after 100 h	none	0%	ND	ND	ND	0%	0%	0%

界,这种主要通过缺陷化学起作用的机制并不完善。为此, Jedliński^[21]对这一模型进行了补充,提出活性元素对 Al_2O_3 相转变的影响作用是通过两个途径实现的:(1)化学效应;(2)微观结构效应。活性元素对相转变是加速还是阻碍,取决于它们的添加量以及在基体和氧化物中的存在形式。

明显地,观察合金元素对相同氧化时间后表面氧化膜中存在的亚稳相的含量或者完全形成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所需时间的影响,并非直接代表它们对 $\gamma\text{-}$ 或 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变过程的作用。必须区分氧化物形核、晶粒生长以及相转变的过程。例如,初始形核位越多,晶粒越细小,越有利于相转变快速完成。

2 Al_2O_3 相转变对氧化行为的影响

Al_2O_3 相转变对合金的氧化速度、氧化膜形貌、氧化膜/合金界面结合、晶间氧化和内氧化都有显著的影响。该节重点阐述对合金氧化动力学的影响。

如前所述,亚稳相 Al_2O_3 致密性差,因而生长速度快。特别是 $\delta\text{-}$ 或 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变时体积减小 13%,往往造成膜开裂^[5]。 $\delta\text{-}$ 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生长的抛物线速度常数往往比 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的高一个数量级。也就是说,初始时,由于亚稳相形成,合金的氧化速度较高。随后氧化速度持续降低,对应着亚稳相向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变以及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生长;直到氧化膜全部转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 时,合金进入较低氧化速度的稳态氧化阶段。亚稳相向稳态转变的快慢决定合金氧化速度从快速到缓慢过渡阶段的长短^[9]。经常可以观察到,合金在较低温度下的氧化速度比高温下的氧化速度还要高的现象^[7,23]。原因是较高温度下相转变完成时间短,氧化膜很快以较低速度生长;而在较低温度相转变慢,氧化膜一直以较高速度生长。在这种情况下,不同相的 Al_2O_3 生长所造成的合金氧化速度的差异超过了温度效应。Grabke^[1]等人系统地测量了不同温度下 $\beta\text{-NiAl}$ 氧化的抛物线速度常数,同时研究了 Cr 的影响。在 900℃ 以下,随温度升高,氧化速度持续增加;当温度升高到 900℃ ~ 1000℃ 范围, NiAl-Cr 合金的氧化速度快速降低,对应于表面形成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜。添加 Cr, $\delta\text{-}$ 或 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变被加速,原因是初始形成的 Cr_2O_3 有利于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形核。同时, NiAl 中含 Cr, 表面形核密度高, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶粒相对细小,正负离子通过晶界的扩散速度提高,其生长速度也略高。

3 Al_2O_3 相转变与膜的起脊

Al_2O_3 相转变对合金的氧化行为的另一显著影响是导致表面氧化膜脊状形貌的产生。 Al_2O_3 脊状形貌主要出现在铝化物如 NiAl 和 FeAl 上,而在 MCrAl 型合金上很少观察到^[5]。Pint 等人^[5]认为有两种类型的 Al_2O_3 脊:一种属于本征的,即由于 Al_2O_3 晶粒细小,Al 通过晶界向外扩散快,结果导致沿晶界氧化物生长速度快,呈隆起状。另外一种是非本征的,由于初始形成的亚稳 Al_2O_3 向稳态转变伴随有体积改变,在膜内产生较高的应力,膜发生贯穿裂纹。在裂纹区, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形核并快速生长,形成脊状形貌。事实上,观察到的氧

化物脊向外和向内都有扩展,表明脊生长过程中晶界扩散占优,同时发生正负离子的双向扩散。因此, Al_2O_3 脊状形貌的产生主要归因于亚稳相向稳态的转变^[5,7]。Doychak 认为脊的位置对应于两个片状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的边界^[6]。伴随脊状形貌的产生,合金氧化速度增大,在对应脊的轮圈状区域的合金表面 Al 消耗高,作为涂层的 NiAl 很容易在该区域发生退化;另一方面,氧化膜表面不均匀,轮圈状区域内存在很多裂纹,膜易于因剥落而丧失保护作用。

4 Al_2O_3 膜/合金界面

在 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 形成合金氧化后,膜/合金界面存在大量空洞。界面孔洞的形成,会降低氧化膜与合金界面的结合强度,膜容易因剥落而丧失保护性。考察界面孔洞的形成机制时,针对 Cr_2O_3 形成合金,通常认为 Cr 向外扩散,对应地阳离子空位向膜/合金界面迁移,并在界面处聚集而形成空洞^[19]。添加活性元素后,氧化机制改变为氧向里扩散占优,抑制了界面空洞的形成,膜的结合强度提高^[24,25]。虽然这一机制可以很好解释 Cr_2O_3 形成合金上发生的情况,包括活性元素效应,却在 Al_2O_3 形成合金上应用有限,原因是 Al_2O_3 合金氧化主要是氧向里扩散。与 Al_2O_3 亚稳相类似,在 NiAl 上普遍地观察到界面孔洞的存在。提出了三种模型来解释界面空洞的形成机制^[26]:(1)Kirdendall 效应,即由于氧化界面贫 Al 富 Ni,靠近界面处的基体内存在浓度梯度, Ni 和 Al 扩散系数不同,导致界面形成孔洞;(2)在冷却过程空位聚集;(3)当基体内 Al 浓度降低时,平衡的空位浓度发生改变,导致空位聚集。Oquab 等人^[26]最近利用环境扫描电镜(ESEM)原位观察 $\beta\text{-(Ni, Pd)Al}$ 上氧化膜/合金界面空洞的生长并统计了孔洞大小和数量,获得了非常有意义的结果:在 950℃ 2.5×10^{-2} Pa 空气中氧化极短时间(如 15 min),甚至在以 25℃/min 升温过程中界面处就形成了明显的空洞。孔洞的形状、大小和密度在冷却过程中不发生改变。孔洞的数量随氧化时间延长而降低;孔洞的平均表面积随时间增加,但既不遵循直线也不遵循抛物线规律。Oquab 等人的结果完全可以排除上述第(2)个模型。而他们利用二次离子质谱测量 Ni 和 Al 的深度分布,未发现界面贫 Al 富 Ni。所以,第(1)和第(3)个模型似乎不适用。在 950℃ 低氧压下氧化的初期阶段, $\beta\text{-(Ni, Pd)Al}$ 上应该存在亚稳相。亚稳相的生长由 Al 向外扩散控制,不能排除由于 Al 外扩散氧化而在界面形成孔洞的可能,前 3 个小时氧化期间空洞的总体积与膜生长动力学一致的结论支持这一观点。遗憾的是, Oquab 等人未对氧化物相进行分析。事实上,在 $\beta\text{-NiAl}$ 上很容易形成亚稳 Al_2O_3 , 也容易观察到界面孔洞的存在,二者之间是否存在相关性,需进一步研究。

5 结束语

Al_2O_3 膜的性质对高温合金和防护涂层的抗氧化性能有重要的影响作用。合金表面亚稳相 Al_2O_3 的形成以及向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变会明显增大合金的氧化速度并改变氧化膜的表面形貌,也许还涉及膜/合金界面处孔洞的快速形成。对亚稳

相向稳态转变机制的研究,有必要明确亚稳和稳态 Al_2O_3 的择优形核和生长过程,这需要先进分析技术的应用,例如透射电镜(TEM)、高分辨电镜(HREM)、高温 X 射线衍射仪(HT-XRD)和 ESEM 等.对合金元素的作用,有必要从化学效应和微观结构效应两方面来考察.对膜/合金界面处孔洞的形成与亚稳相的生长之间的关系也需要深入的探讨.

参考文献:

- [1] Grabke H J. Oxidation of NiAl and FeAl[J]. *Intermetallics*, 1999, 7: 1153.
- [2] Andoh A, Taniguchi S, Shibata T. TEM observation of phase transformations of alumina scales formed on Al-deposited Fe-Cr-Al Foils[J]. *Mater. Sci. Forum*, 2001, 369-372: 303.
- [3] Brandl W, Toma D, Grabke H J. The characteristics of alumina scales formed on HVOF-sprayed MCrAlY coatings[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 1998, 108/109: 10.
- [4] Chen G F, Rühle M. Transient alumina transformation on a sputtered K38G nanocrystalline coating[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2005, 191: 263.
- [5] Pint B A, Treska M, Hobbs L W. The effect of various oxide dispersions on the phase composition and morphology of Al_2O_3 scales grown on β -NiAl[J]. *Oxid. Met.*, 1997, 47(1/2): 1.
- [6] Doychak J, Smialek J L, Mitchell T E. Transient Oxidation of Single-crystal β -NiAl[J]. *Metall. Trans.*, 1989, 20A: 499.
- [7] Rybicki G C, Smialek J L. Effect of the θ - α - Al_2O_3 transformation on the oxidation behavior of β -NiAl + Zr[J]. *Oxid. Met.*, 1989, 31(3/4): 275.
- [8] Smialek J L, Doychak J, Gaydos D J. Oxidation behavior of FeAl + Hf, Zr, B[J]. *Oxid. Met.*, 1990, 34(3/4): 259.
- [9] Brumm M W, Grabke H J. The oxidation behaviour of NiAl-I. Phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys[J]. *Corr. Sci.*, 1992, 33(11): 1677.
- [10] Rommerskirchen I, Kolarik V. Oxidation of β -NiAl, undoped and doped with Ce, Y, Hf[J]. *Mater. Corr.*, 1996, 47: 625.
- [11] Klumpes R, Marée C H M, Schramm E, de Wit J H W. The influence of chromium on the oxidation of β -NiAl at 1000°C[J]. *Mater. Corr.*, 1996, 47: 619.
- [12] Zhang Z H, Li N. Effect of polymorphism of Al_2O_3 on the synthesis of magnesium aluminate[J]. *Ceram. Inter.*, 2005, 31: 583.
- [13] Yang J C, Schumann E, Levin I, Rühle M. Transient oxidation of NiAl[J]. *Acta Mater.*, 1998, 46(6): 2195.
- [14] Samsonov G V. The oxide handbook[M]. Translated from Russian by Johnston R K. New York: IPI/Plenum Data Company, 1987: 19.
- [15] Kubaschewski O, Hopkins B E. Oxidation of metals and alloys[M]. London: Butterworths, 1962: 11.
- [16] 李猛进, 孙晓峰, 管恒荣, 姜晓霞, 胡壮麒. Pd-Ni-Al 涂层的高温长期氧化行为[J]. *金属学报*, 2003, 39: 755.
- [17] Liu C T, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. Effect of rhenium addition to a nickel-base single crystal superalloy on isothermal oxidation of the aluminide coating[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2005, 194: 111.
- [18] 杨松岚, 王福会. 微晶化对 β -NiAl 金属间化合物 1000°C 空气中氧化行为的影响[J]. *金属学报*, 2000, 36(5): 511.
- [19] Pint B A. Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect[J]. *Oxid. Met.*, 1996, 45(1/2): 1.
- [20] Jedliński J, Borchardt G, Mrowec S. Transport properties of alumina scales on the β -NiAl intermetallic[J]. *Solid State Ionics*, 1992, 50: 67.
- [21] Jedliński J. Comments on the effect of yttrium on the early stages of oxidation of alumina formers[J]. *Oxid. Met.*, 1993, 39(1/2): 55.
- [22] Burtin P, Brunelle J P, Pijolat M, Soustelle M. Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. I: Kinetic data[J]. *Appl. Catal.*, 1987, 34: 225.
- [23] Li M H, Zhang Z Y, Sun X F, Li J G, Yin F S, Hu W Y, Guan H R, Hu Z Q. Oxidation behavior of sputter-deposited NiCrAlY coating[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2003, 165: 241.
- [24] Nagai H, Okabayashi M. High-temperature oxidation of Ni-20Cr alloys with dispersion of various reactive metal oxides[J]. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 1981, 22: 101.
- [25] Stott F H, Punni J S, Wood G C, Dearnaley G. Ion Implantation into Metals[M]. ed. Ashworth V et al., Oxford: Pergamon Press, 1982: 245.
- [26] Oquab D, Monceau D. In-situ SEM Study of cavity growth during high temperature oxidation of β -(Ni, Pd)Al[J]. *Scripta Mater.*, 2001, 44: 2741.