

2003-05-28

## Oxidation Behavior of Zr-Cu-Al-Ni Amorphous Alloys in Air at 300~500 °C

H. Hsieh H.

Kai W.

G. Neih T.

Kawamura Y.

---

### Recommended Citation

H. Hsieh H., Kai W., G. Neih T., Kawamura Y.. Oxidation Behavior of Zr-Cu-Al-Ni Amorphous Alloys in Air at 300~500 °C[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003 , 9(2): 147-155.

DOI: 10.61558/2993-074X.1498

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss2/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2003)02-0147-09

# 锆基非晶质合金在 300 ~ 500 空气中之 氧化行为研究

谢心心<sup>1</sup>, 开物<sup>\*1</sup>, 聂台刚<sup>2</sup>, 河村能人<sup>3</sup>

(1. 台湾海洋大学材料工程研究所, 台湾 基隆 20224; 2. 劳伦斯利物浦国家实验室, L. 350, P. O. Box 利物浦 CA94511, 美国; 3. 熊本大学工学部熊本, 860-8555 日本)

**摘要:** 本研究探讨锆基块状非晶质材料(Zr-30Cu-10Al-5Ni)在空气中于 300 ~ 500 下之氧化行为. 结果显示, 非晶质合金之腐蚀动力学在 300 表现为直线型规律, 350 ~ 425 遵从抛物线型规律且氧化速率随温度上升呈现相对下降的趋势, 但 500 时呈现复杂而不规则氧化行为. 此外, 非晶质合金氧化后生成的氧化物在 300 下皆为正方晶之  $ZrO_2$ , 当温度  $T > 350$  时, 以正方晶结构之  $ZrO_2$  为主, 单斜晶之  $ZrO_2$  和  $CuO$  次之.

**关键词:** 锆基非晶质材料; 氧化行为; 腐蚀动力学;  $ZrO_2$ ;  $CuO$

**中图分类号:** TG 174.3

**文献标识码:** A

一般而言, 块状非晶质合金(或称为金属玻璃)较晶质化材料拥有较佳的物理、机械和化学特性. 近年来, 有更多的块状非晶质材料被开发出来, 其中以锆基和铁基非晶质合金为主<sup>[1~2]</sup>, 但其制程都必须采取相当快速的冷却速率才可获得. 根据文献<sup>[3]</sup>指出, 一般锆基非晶质合金须在  $10^3 \sim 10^4$  K/s 之快速冷却下方可制成(视试片尺寸及合金成分而异). 而添加多种合金元素的锆基非晶质合金具有大范围的过冷区及很高的热稳定性<sup>[4]</sup>. 此外, 纯锆本身的活性很高极易与氧发生反应<sup>[5~7]</sup>, 生成  $ZrO_2$  结晶. 而在锆基非晶质合金中,  $ZrO_2$  的生成特性常因不同元素的添加而有差异, 它的氧化特性也因而复杂, 具有研究的必要性.

以往的研究指出, 以锆元素为基材的块状非晶质材料经氧化后会生成正方晶结构与单斜晶结构的氧化锆<sup>[6]</sup>, 但却无详细说明哪一种结构会优先生成; 此外 Asami<sup>[7]</sup>等人曾以 Zr-Ni 块状非晶质合金( $Zr_{65}Ni_{35}$ )在 527 下进行氧化测试, 发现该合金生成的氧化层为正方晶与单斜晶的氧化锆及氧化镍, 而基材则因高温氧化后而产生晶质化的  $Zr_2Ni$  和  $ZrNi$  两相. 另一方面, Sun<sup>[6]</sup>等人曾以非晶质  $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$  块状合金在 310 ~ 410 之干氧气中进行氧化试验, 其结果发现生成微细立方晶之  $ZrO_2$ , 且镍亦在氧化层中析出, 同时, 该合金的氧化层厚度会随氧化温度的升高而增加, 此外, 基材中也有  $Zr_{66}Ni_{12}Al_{22}$  晶质相之生成.

收稿日期:2002-12-18, 修订日期:2002-12-18

\* 通讯联系人, Tel: (886-2)24622192

鉴于文献中有关锆基非晶质合金高温氧化行为之研究并不完整,各元素参与氧化的情形亦不相同,故本研究选用一种锆基非晶质材料( $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ ),在 300 ~ 500 的空气环境下进行高温氧化测试,以了解锆基非晶质合金的氧化机制及各元素参与氧化反应的可能性.

### 1 实验步骤

实验用的锆基非晶质块材系由美国 Lawrence Livermore 国家实验室提供之板状材料(50 mm × 50 mm × 3 mm).首先,将块状非晶质材料裁切成 2 mm × 2 mm × 1.5 mm(重约 50 mg)大小的长条状试片,每一块试片先用 SiC 砂纸研磨到 1200 号,再用  $Al_2O_3$  粉抛光到 0.05  $\mu m$ .高温氧化测试是在通空气之热重分析仪(TGA, SETARAM TG92)中进行,升温速率为 10 / min,温度测试范围是 300 ~ 500 .此外,为求实验准确,每次氧化测试之氧气流率皆固定在 40  $cm^3/min$ ,而氧化时间视温度之高低而异;测试后 TGA 分析仪再以 10 / min 的降温速率降至室温,待分析仪冷却后,试片再由 TGA 中取出进行微结构分析.

氧化后试片先以 X-ray 衍射分析仪并配合逐层研磨法分析表面及内部氧化物之组成,再以扫描式电子显微镜(SEM)及电子微探仪(EPMA)分析氧化物表面形貌及横截面的元素分布和定点成分分析.

白金指标实验是利用足踏式点焊机将直径 30  $\mu m$  的白金线焊在试片的表面,再经由上述之 TGA 进行氧化试验,通过观察白金在氧化层的分布位置以判定非晶质合金之氧化反应机制.

### 2 实验结果

#### 2.1 TGA 之动力学

锆基非晶质合金在空气中 300 ~ 500 下之重量变化量与时间之关系如图 1 所示.图中除 300 之动力学呈现直线型规律外,350 的遵从单一式抛物线型规律,而 400 及 425 的则呈现两段式的抛物线型规律,乃包括前一段的潜伏期及后一段的稳定期,其中潜伏期的重量变化量非常特殊,先是不明显的增重,后又加速增重至某一时刻(因温度高低而异)再缓慢下降而进入稳定期.但在 500 下,却呈现出规则的动力学行为,显示 500 的非晶质氧化行为与其它各温度不同.表 1 汇整各温度的腐蚀速率值.由表 1 得知,锆基非晶质合金在 350 ~ 425 范围内的氧化速率呈现不规则之增减趋势,其结果与文献所载不同<sup>[3]</sup>,可能的原因将在以下讨论中说明.

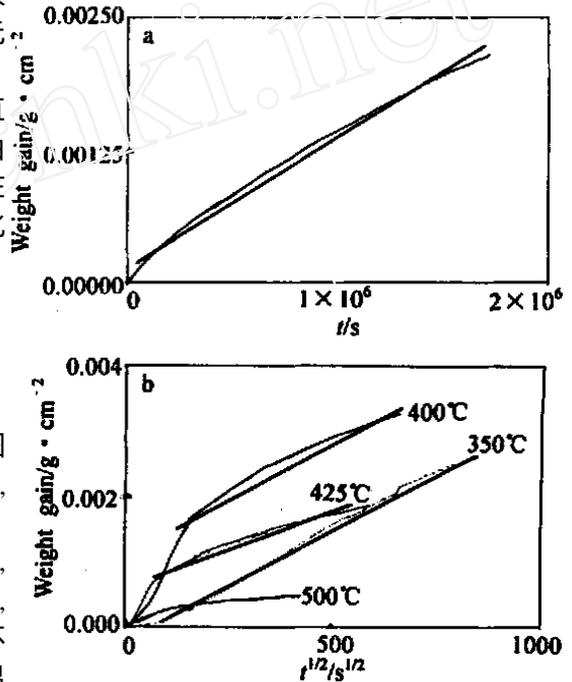


图 1 锆基块状非晶质合金在不同温度下氧化的动力学曲线 a) 300 下氧化, b) 在 350 ~ 500 下氧化

Fig. 1 Oxidation kinetics of Zr-based amorphous alloy at 300 oxidized for 480 h (a), or at 350, 400, 425 and 500 oxidized for 480 h, 120 h, 96 h and 50 h, respectively (b)

表 1 锆基非晶质合金在 300~500 干空气中的氧化速率

Tab.1 Corrosion Rate Constants of the BMG alloy in dry air at 300~500

T/	Corrosion rate values
300	$1.16 \times 10^{-9} (\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1})$
350	$1.16 \times 10^{-11} (\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1})$
400	$8.76 \times 10^{-12} (\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1})$
425	$3.65 \times 10^{-12} (\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1})$
500	non-regularity

### 2.2 显微组织分析

锆基非晶质合金经氧化后的 X 光衍射分析结果如图 2 所示. 由图可知, 锆基非晶质合金在 300 时只有正方晶之  $\text{ZrO}_2$  生成 (见图 2a); 而在 400 氧化后的氧化物则以正方晶  $\text{ZrO}_2$  为主, 而单斜晶之  $\text{ZrO}_2$  及  $\text{CuO}$  次之, 且单斜晶之  $\text{ZrO}_2$  及  $\text{CuO}$  还呈现出由氧化物表面层往内增加的趋势; 此外, 当将试片研磨至氧化层最内部与基材交接处时, 发现基材仍保有非晶质之特性 (图 2b), 如于 425 氧化, 则有结晶化的相变态发生, 并生成  $\text{Zr}_2\text{Cu}$  相 (如图 2c).

锆基非晶质合金在空气中氧化之 SEM 观察表面型态如图 3 所示. 如图所见, 非晶质合金氧化后的表面生成许多团状的氧化物, EDX 分析表明, 其表面氧化物以  $\text{ZrO}_2$  为主, 与 XRD 分析相似. 而 500 的试片表面也有相似的情形发生, 但其氧化物之颗粒尺寸大小有逐渐增大的趋势.

图 4 为锆基非晶直合金在不同温度下氧化的横截面背向散射电子影像 (BEI). 显然, 非晶质合金的氧化表层极为平整, 且为均一的氧化层组织, 但在合金/氧化层界面交界处, 氧化层多呈现非平面 (nonplanar) 之分布; 图 5 示出非晶质合金在 400 下经氧化 120 h 后的各元素分布, 其中锆, 铜与镍乃

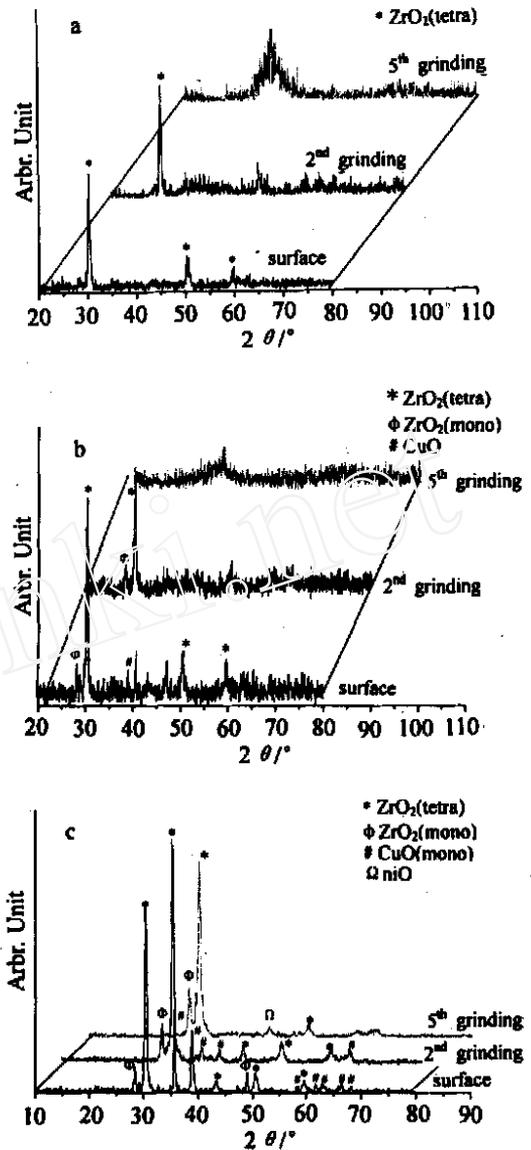


图 2 锆基块状非晶质经不同温度氧化后之 XRD 逐层研磨分析 a) 300 氧化 480 h, b) 400 氧化 120 h, c) 425 氧化 96 h

Fig.2 XRD analyses of the scales formed on BMG at 300 oxidized for 480 h (a), and at 400 oxidized for 120 h (b), and at 425 oxidized for 96 h (c)

均匀地分布在基材之中,而铜和氧有明显聚集在氧化层的现象,足证氧化层中含有铜的氧化物.

图 6 给出锆基非晶质试片在 400 ℃,经 4 h 短时间氧化的 XRD 分析图谱.结果表明,在非晶质合金的氧化初期仅生成  $ZrO_2$ ,且以正方晶之  $ZrO_2$ 为主,并含极少量的单斜晶之  $ZrO_2$ ,而当氧化层因逐层研磨渐次减少时,基材仍保有非晶质之特性,由此可知非晶质在 400 ℃,4 h 之氧化基材仍无结晶化之情形发生.

图 7 是以锆基非晶质材料在 400 ℃ 下进行 120 h 腐蚀试验的白金指标横截面图.由图可知,白金位置位于氧化层的表面,显示锆基非晶质合金的氧化机制系由氧离子的内扩散主导.

### 3 讨 论

综上所述,锆基非晶质合金在空气中于 300 ~ 500 ℃ 氧化后的特征可归纳如下:1) 300 ℃ 下遵从直线型规律;2) 350 ℃ 呈现一段式抛物线型规律,而 400 ~ 425 ℃ 则为两段式抛物线规律,但 500 ℃ 则无规律性可言;3) 非晶质氧化后以生成正方晶之  $ZrO_2$ 为主,当  $T > 350$  ℃ 时则有单斜晶之  $ZrO_2$ 及  $CuO$ 生成,且氧化物与基材衔接处呈现非平面(nonplanar)之接口;4) 425 ℃ 以上的非晶质氧化后,基材有结晶  $Zr_2Cu$ 相生成,足证非晶质合金将因氧化而产生结晶化的相变态趋势;5) 对 400 ℃ 短时间氧化,发现非晶质合金氧化后以正方晶之  $ZrO_2$ 为主要生成物,另有微量单斜晶之  $ZrO_2$ 生成;6) 白金指标试验发现白金位置皆在非晶质合金之表面,说明氧化机制系由氧离子往内扩散主导.

本研究主要探讨锆基块状非晶质合金(Zr-30Cu-10Al-5Ni)在空气中 300 ~ 500 ℃ 之氧化特性.由上述结果得知,此合金在 300 ℃ 呈现直线性的氧化动力学,说明了氧离子与非晶质合金元素的氧化行为系由氧气/基材界面反应主导的,此种界面反应控制之机制乃因整个氧化反应的速率决定步骤,并非阴、阳离子扩散所致,反而是受氧气/基材界面上的反应所控制;由文献<sup>[8]</sup>得知,当温度较低或氧化膜很薄时,氧化动力学易呈现界面反应控制之氧化行为,本研究之 300 ℃ 氧化即属此种情形.另一方面,当温度达 350 ℃ 以上时,此时界面反应速率增快,并可能较阴、阳离子之扩散机制为快,因此,使得非晶质合金在 350 ℃ 形成固态扩散

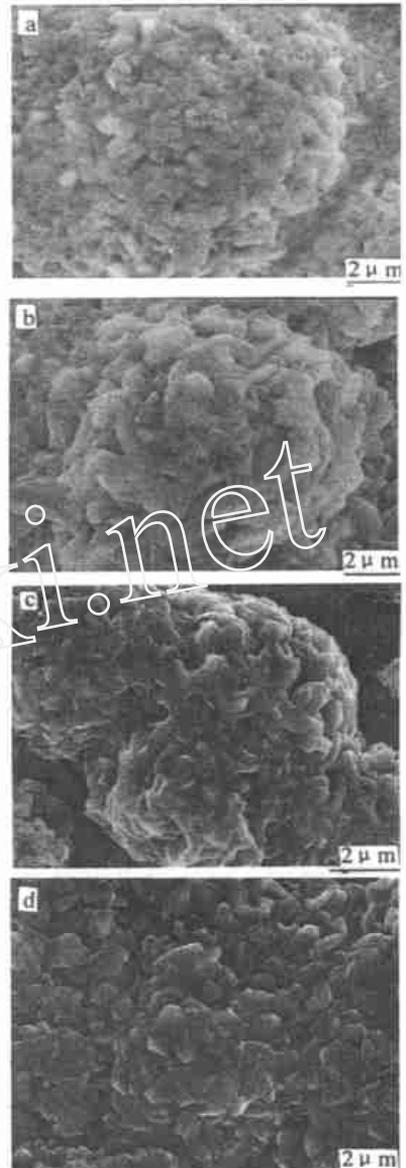


图 3 锆基块状非晶质合金于不同温度下氧化后之表面形态

Fig. 3 The surface morphology of the oxide scale formed on BMG oxidation times(h)/temperature ( ℃ ): a) 480/300; b) 120/400; c) 96/425; d) 50/500

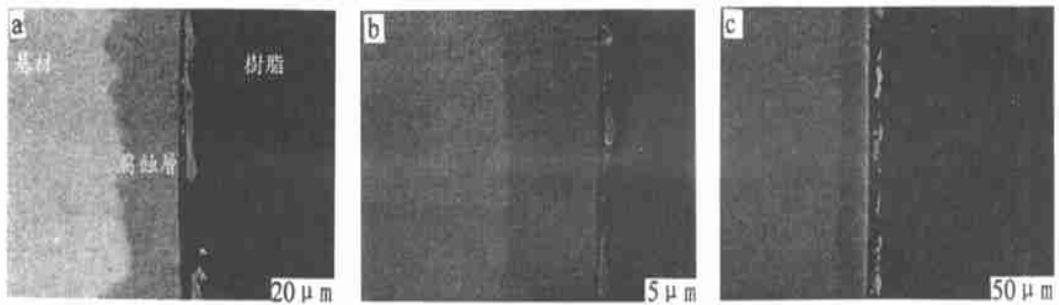


图 4 锆基块状非晶质合金在不同温度下氧化后之 BEI 横截面

Fig.4 Cross-sectional BEI micrographs of the MBG alloy oxidized at various temperatures oxidation times(h)/temperature( ): a) 216 / 350 ,b) 120/ 1400 ,c) 96/ 425

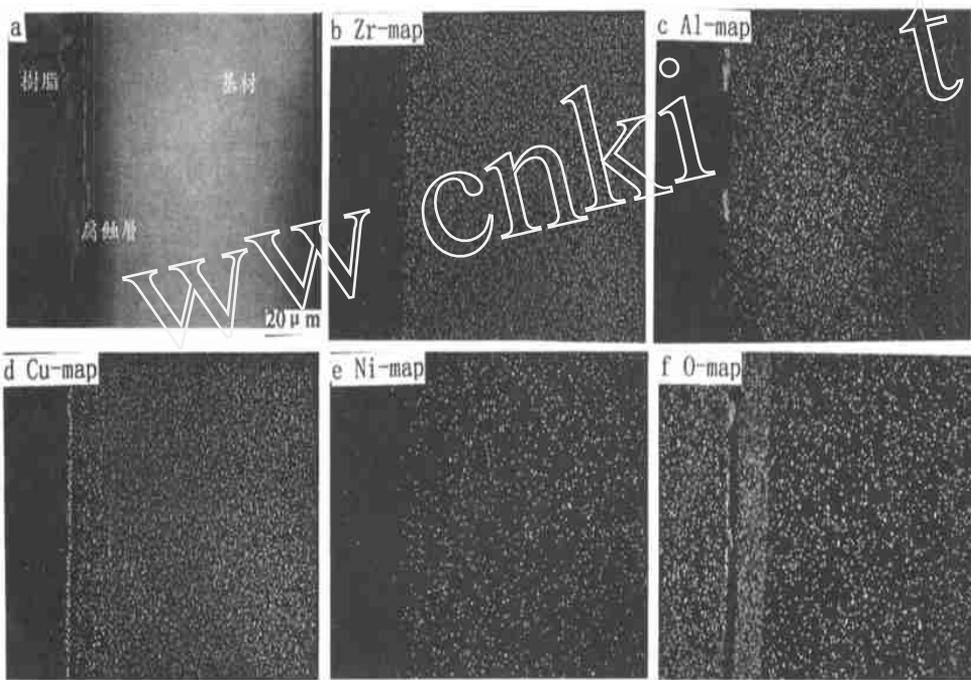


图 5 锆基非晶质合金在 400 °C 氧化 120h 之 BEI 横截面图(a)及相关元素之 XRD 分布图(b)~(f)

Fig.5 The cross-sectional micrograph of the scales (a) and the X-ray maps of Zr(b) ,Al(c) ,Cu (d) ,Ni(e) ,O(f) for the BMG alloy oxidized at 400 °C for 120 h

控制的氧化反应,并呈现单一式抛物线型规律.

当氧化温度上升到 400 °C 时,呈现两段式氧化动力学行为,包括初始的一段潜伏期及后来的一段稳定期.而在潜伏期时,氧化增重先不明显,其后又加速增重至一段时间(因温度不同而异)再减缓下来,即进入缓慢增重的稳定期.另由表 1 可知,400 °C 及 425 °C 的氧化速率(以稳

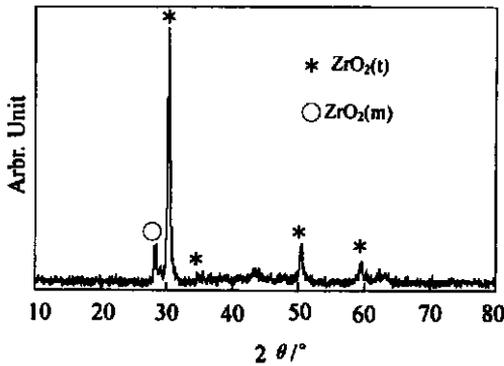


图 6 锆基非晶质于 400 经 4 h 短时间氧化后之 XRD 分析图

Fig. 6 XRD analyses of BMG oxidized at 400 for 4 h

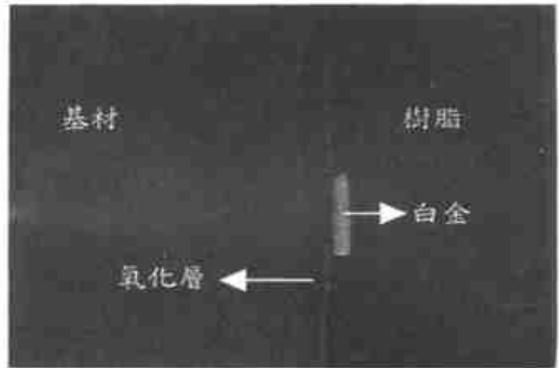


图 7 锆基非晶质材料在 400 氧化 120 h 之白金指标横截面图

Fig. 7 BEI micrograph illustrating the position of Pt-marker formed on BMG alloy after oxidized at 400 for 120 h

定期为据) 反较 350 为慢. 此种虽处高温但却呈现较慢的氧化速率行为, 并不能视为一般动力学逆转现象. 而按表 2 所列, 虽然 350 ~ 500 的氧化生成物均相同, 但其氧化动力学却呈现一段式(350), 两段式(400~425)及不规则(500)之结果. 对此, 即当生成物相同但却呈现不同的动力学行为时, 实在是无法说明其动力学逆转的现象. 另一方面, 从前面的 XRD 分析结果可知, 非晶质合金在 400, 4 h 氧化后, 并无结晶相(Zr<sub>2</sub>Cu)的生成, 但在高温时则有利于非晶质合金的晶质化现象, 此时相变化亦有可能造成合金氧化动力学的改变. 虽然文献上并无任何结果可以佐证, 但由本研究实验结果可信, 425 之动力学在氧化初期可能由于晶质化的结果而存在一段潜伏期, 即重量变化量突然增大, 且此时仅有正方晶及单斜晶相之 ZrO<sub>2</sub>生成, 俟长时间氧化后才生成 CuO, 此时早已进入稳定状态的氧化阶段, 并呈现出抛物线型规律, 即此时氧化之机制实乃由氧离子内扩散(配合白金指标之结果, 如图 7 所示)至基材本体而主导整个反应.

表 2 锆基非晶质合金在 300 ~ 500 氧化后的生成物差异表

Tab. 2 Main oxides formed on the Zr-based amorphous alloy oxidized at 300 ~ 500

T/	Main products oxides
300	ZrO <sub>2</sub> (t) (V. S.)
350	ZrO <sub>2</sub> (t) (V. S.) ZrO <sub>2</sub> (m) (W.) CuO <sub>2</sub> (V. W.)
400	ZrO <sub>2</sub> (t) (V. S.) ZrO <sub>2</sub> (m) (S.) CuO <sub>2</sub> (V. W.)
425	ZrO <sub>2</sub> (t) (V. S.) ZrO <sub>2</sub> (m) (W.) CuO <sub>2</sub> (S.)
500	ZrO <sub>2</sub> (t) (V. S.) ZrO <sub>2</sub> (m) (S.) CuO <sub>2</sub> (W.)

Note :t-tetragonal phase, m-monoclinic phase, V. S.-very strong, S.-strong, W.-weak, V. W.-very strong

据文献<sup>[8]</sup>, 纯 Zr 及部分 Zr 基晶质合金的高温氧化, 多生成 ZrO<sub>2</sub> 氧化层, 而文献<sup>[9]</sup>亦报导 ZrO<sub>2</sub> 为 N-type 半导体, 其主要缺陷为氧离子空穴 (V<sub>O</sub>), 是以锆基合金之氧化行为系由氧离子的内扩散为主, 由此可知, 锆基非晶质合金的氧化机构当与纯锆晶质合金相同。

锆基非晶质合金氧化后的氧化物因温度高低而异。由表 2 得知, 300 °C 时, 仅有正方晶生成, 而在 350 °C 以上, 则有正方晶及单斜晶之 ZrO<sub>2</sub> 和 CuO 生成, 其中正方晶之 ZrO<sub>2</sub> 含量于氧化层表面最多, 愈往氧化层内部则渐减, 但对单斜晶之 ZrO<sub>2</sub> 反有渐增之趋势。此外, CuO 在氧化层中分布较为均匀, 特别是在合金基材与氧化层最内部之界面处更为明显 (见图 2)。另者, 由短时间氧化实验得知, 合金氧化初期仅生成 ZrO<sub>2</sub> (正方晶为主, 及少量单斜晶), 但长时间氧化后, 则有 CuO 之生成, 且单斜晶之 ZrO<sub>2</sub> 含量也渐增, 此时对照动力学行为可知, CuO 及单斜晶之 ZrO<sub>2</sub> 应于稳定期生成, 且 CuO 之生成显然有助于减缓合金之氧化速度。

Asami<sup>[7]</sup>曾报导过 Zr<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> 非晶质合金在 527 K 空气中的氧化行为。其结果亦指出氧化层中有正方晶和单斜晶结构的 ZrO<sub>2</sub> 及部分 NiO。同时, 氧化后之基材也形成 Zr<sub>2</sub>Ni 与 ZrNi 的晶质相, 此说明非晶质 Zr-Ni 二元合金氧化后亦有晶质化的相变态情形发生, 与本研究相似; 唯本研究中因试片的镍含量不高 (5 at. %), 相对活性较低, 故合金氧化时并未发现任何氧化镍生成, 而基材中亦无含镍之晶质相产生, 反而是含量较高的铜生成 CuO 及 Zr<sub>2</sub>Cu 结晶相。

据文献<sup>[10]</sup>, ZrO<sub>2</sub> 共有立方, 正方及单斜 3 种可能的同质异构相, 其中, 单斜晶于 1 000 ~ 1 200 °C 以下稳定, 1 300 °C 左右则为正方晶稳定, 而立方晶需在高温 1 500 °C 以上才稳定。然而, 由 XRD 逐层研磨分析发现, 当氧化温度为 300 °C 时, 仅有正方晶生成, 350 °C 以上正方晶与单斜晶都生成, 且单斜晶之含量逐渐由氧化层表面往内部增加, 因此推测非晶质合金氧化时, 其氧化物的结晶相结构并不完全依照文献所载之方式生成, 而是在表面以正方晶为主要生成相。其真正原因至今尚未确知, 乃未来值得深入研究的课题。

再者, 铜于 T = 200 °C 氧化时, 可依序生成 Cu/Cu<sub>2</sub>O/CuO 之界面层, Cu<sub>2</sub>O 乃处在 Cu 与 CuO 之间界面生成, 为主要生成相。而参照锆基非晶质合金之氧化结果, 则仅侦测到 CuO 之生成而并无 Cu<sub>2</sub>O 存在, 推测这可能是由于 Cu<sub>2</sub>O 之生成速率太慢, 且 CuO 之生成速率较快所致<sup>[11]</sup>。此外, 本研究之锆基合金含有 10 at. % Al, 而 XRD 分析并未发现 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成。由此可见, 合金中因铝的含量低, 从而相对活性也较低, 不足以生成氧化物。

## 4 结 论

1) 锆基非晶质合金在空气中氧化动力学行为因温度不同而有差异, 300 °C 时遵从线性规律, 350 °C 为单一抛物线规律, 400 ~ 425 °C 为两阶段式抛物线规律; 而在 500 °C 时呈现不规则的趋势。

2) 锆基非晶质合金在空气中氧化的生成物亦因温度高低而异, 300 °C 时仅有正方晶之 ZrO<sub>2</sub> 生成, 350 °C 以上有正方晶及单斜晶之 ZrO<sub>2</sub> 和少量 CuO 生成, 且单斜晶之含量由氧化层表面往内渐增。

3) 锆基非晶质合金在初始氧化反应生成的氧化物以正方晶之 ZrO<sub>2</sub> 为主, 延长氧化时间, 单斜晶之 ZrO<sub>2</sub> 和 CuO 亦伴随生成。

4) 锆基非晶质合金在 T = 425 °C 氧化后, 基材产生晶质化现象, 并生成 Zr<sub>2</sub>Cu。

5) 白金指标实验表明, 白金位置乃在氧化层表面, 显示锆基非晶质合金的氧化机制系由氧离子内扩散主导.

致谢: 本研究承台湾科学委员会经费补助 (NSC 90-2216-E-019-066), 特此致谢.

## Oxidation Behavior of Zr-Cu-Al-Ni Amorphous Alloys in Air at 300 ~ 500

H. H. Hsieh<sup>1</sup>, W. Kai<sup>\*1</sup>, T. G. Neih<sup>2</sup>, Y. Kawamura<sup>3</sup>

( 1. *Institute of Materials Engineering, Taiwan Ocean University, Keelung, 20224, Taiwan, China*,  
2. *Lawrence Livermore National Laboratory, L-350, P. O. Box, Livermore, CA 94551, USA*,  
3. *Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555, Japan*)

**Abstract**: The oxidation behavior of the Zr-based bulk amorphous alloy (BMG; Zr-30Cu-10Al-5Ni in at. %) was studied in dry air over the temperature range 300 ~ 500 . The kinetic results indicated that the amorphous alloy oxidized linearly at 300 , while the parabolic oxidation was observed at 350 ~ 425 , and the oxidation behavior at 500 was irregular and complicated. In general, the scales formed on the surface of the amorphous alloy were temperature-dependent, consisting of tetragonal-ZrO<sub>2</sub> at 300 , and of mostly tetragonal-ZrO<sub>2</sub> as well as minor amounts of monoclinic-ZrO<sub>2</sub> and CuO at  $T = 350$  .

**Key words**: Zr-based amorphous alloy, Oxidation behavior, Oxidation kinetics, ZrO<sub>2</sub>, CuO

### References:

- [1] Inoue A, Zhang T. Fabrication of bulk glassy Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub> alloy of 30 mm in diameter by a suction casting method [J]. Mater. Trans., JIM 1996, 37:185.
- [2] Inoue A, Nishiyama N, Kimura H M. Thermal stability and magnetic properties of bulk amorphous Fe-Al-P-C-B-Si alloys [J]. Mater. Trans., JIM 1997, 38:189.
- [3] Zhang T, Inoue A, Masumoto T. Amorphous Zr-Al-TM (TM = Co, Ni, Cu) alloys with significant super-cooled liquid region of over 100 K [J]. Mater. Trans., JIM, 1998, 32:1 005.
- [4] Eckert J, Mattern N, Zinkevitch M, et al. Crystallization behavior and phase formation in Zr-Al-Cu-Ni metallic glass containing oxygen [J]. Mater. Trans., JIM, 1998, 39:623.
- [5] Dhawan A, Raetzke K, Faupel F, et al. Study of oxidation behavior of Zr-based bulk amorphous alloy Zr<sub>65</sub>Cu<sub>17.5</sub>Ni<sub>10</sub>Al<sub>7.5</sub> by thermogravimetric analyzer [J]. Bull. Mater. Sci., 2001, 3(24):281.
- [6] Sun X, Schneider S, Geyer U, et al. Oxidation and crystallization of an amorphous Zr<sub>60</sub>Al<sub>15</sub>Ni<sub>25</sub> alloy [J]. J.

Mater. Res. , 1996 ,11 :2 738.

- [7] Asami K, Kimura H M, Hashimoto K, et al. High temperature oxidation of amorphous Zr-Ni alloys in air [J]. Mater. Trans. , JIM 1995 ,36 :988.
- [8] Birks N, Meier G. Introduction to High-temperature Oxidation of Metals[M]. London: Edward Arnold, Ltd. , 1983.
- [9] Douglass D L. The Metallurgy of Zirconium. IAEA , Vienna ,1971.
- [10] Kofstad P. High Temperature Corrosion [M] , London & New York :Elsevier Applied Science , 1988.
- [11] Gleeson B , Douglass D L , Gesmundo F. The comprehensive investigation of the sulfidation behavior of binary Co-Mo alloys [J]. Oxid. Met. , 1990 ,33 :425.

www.cnki.net