

## 論 文

Fe-26Cr-21Ni-1.8Si 合金の高温酸化挙動に  
及ぼす Y 添加および合金表面に付着させた  
Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の影響

小林 孝雄\*・伊藤 卓雄\*・大林 幹男\*\*

Influence of Yttrium Addition and Superficial Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder Application  
to Fe-26Cr-21Ni-1.8Si Alloy on Its High-temperature Oxidation  
Behavior

Takao KOBAYASHI, Takuo ITO, and Mikio ODAYASHI

## Synopsis :

The isothermal and cyclic oxidation behavior of Fe-26%Cr-21%Ni-1.8%Si alloys with and without superficial Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder application as well as similar alloys containing 0.02% and 0.34%Y was examined in air at 1100°C.

The oxide scales on the surface of yttrium-containing alloys consisted of (Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and had excellent adherence to the alloy substrate even in cyclic oxidation. No void formation was observed at the alloy-oxide interface, and no silicon-rich inner layer was developed. Such effects of yttrium addition were recognized to be significant even in a fairly early stage of oxidation.

The superficially applied Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder on the alloy improved the scale adherence, and provided the oxidation morphology similar to that of the yttrium-containing alloy. The effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder was also observed in preoxidized specimens.

## 1. 緒 言

希土類元素を微量添加することにより、耐熱合金の耐酸化性が著しく向上することは古くから知られており、各種の合金について、その酸化挙動に関する数多くの論文が発表されている。これまでに提唱された耐酸化性向上の機構については、斎藤<sup>1)</sup>により詳細に解説されているが、統一的な理論はいまだに確立されていないのが現状である。これは、耐熱合金中に微量添加されている希土類元素の効果が極めて複雑で、実際には、いくつかの機構が複合的に機能していることを示唆している。しかし、希土類元素の種類や母材の合金系による分類からではなく、希土類元素の存在形態から、その効果を考えてみると、興味ある現象が存在する。すなわち、希土類元素の効果は、その元素が母材合金中に均一に固溶している場合<sup>2)~14)</sup>だけでなく、酸化物粒子として合金中に分散している場合<sup>15)~21)</sup>にも認められ、さらに最近の報告によれば、母材合金の表面に酸化物粒子として付着している場合<sup>22)23)</sup>にも、同様に発揮されるという事実である。

筆者らは、オーステナイト系ステンレス鋼の耐酸化性の改善を目的とする一連の研究の中で、酸化現象をより単純化するために Mn は添加せず、C 量も極力低下させた Fe-26%Cr-21%Ni-1.8%Si 系合金を溶製し、その酸化挙動に及ぼす Y 添加の効果を検討してきた。本合金系では、0.02% Y の添加で耐酸化性に著しい向上が見られた。また、Y を合金化しないで、単に合金表面に微量の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子を付着させた場合にも、酸化スケールの耐剥離性が飛躍的に向上した。さらに、それらの効果は比較的短時間の酸化でも、すでに顕著に現れているという特徴があつたので、10~60 min 加熱した酸化試験片の観察を中心に、Y の効果について二、三の考察を行った。

## 2. 供試材および実験方法

## 2.1 供試材

実験に使用した合金の化学組成を、Table 1 に示す。これらの各合金は、電解鉄、電解クロム、電解ニッケル、金属シリコン、および Fe-23%Y 母合金を用いて高周波炉で真空溶解し、4 kg の鋼塊を作製した。Si お

昭和 58 年 5 月 24 日受付 (Received May 24, 1983)

\* (株)豊田中央研究所 (Toyota Central Research and Development Laboratories Inc., Aza-Yokomichi Oaza-Nagakute Nagakute-cho Aichi-gun Aichi pref. 480-11)

\*\* (株)豊田中央研究所 工博 (Toyota Central Research and Development Laboratories Inc.)

Table 1. Chemical composition of alloys.

Alloy designation	Composition (wt%)						
	Cr	Ni	Si	Y	C	Mn	Fe
Y0	25.5	20.8	1.70	0.00	0.006	<0.005	bal.
Y1	26.3	20.5	1.77	0.02	0.004	"	"
Y2	26.8	20.4	1.88	0.34	0.009	"	"

よび Fe-Y 合金は、出湯の 5 min 前にそれぞれ添加した。その後、熱間で鍛造とスエーピング加工を行って、直径 12 mm の丸棒素材を得た。これを、1040°C に 30 min 加熱、油冷する溶体化処理をしたのち、切削加工により直径 11 mm、厚さ 1 mm または 3 mm の円板状試験片とした。試験片はバフ研磨後、脱脂洗浄して酸化試験に供した。

試験片表面に  $Y_2O_3$  の粒子を付着させたことによる酸化挙動の変化を調べる実験には、純度 99.9% の酸化イットリウム粉末試薬を使用した。

## 2.2 実験方法

酸化試験は、大気中 1100°C での連続加熱試験と、同じく大気中で、1100°C に 30 min の加熱と、15 min の空冷を交互に繰り返す試験とを実施した。別に熱天秤を用いて、10°C/min の昇温速度で 1100°C まで加熱して、更なるその温度に 20 h 保持したときの酸化増量曲線も求めた。以上の試験には、厚さ 3 mm の試験片を使用した。

一方、管状電気炉を用いて、大気中で 1100°C に所定時間加熱したのち、空冷した厚さ 1 mm の試験片について、X線回折による酸化物の同定、走査型電子顕微鏡と光学顕微鏡による酸化スケールの組織観察、及び EPMA と IMMA による元素分析を行った。なお、試験片断面の組織観察や EPMA 分析には、面ダレを防ぐために、Ni または Cu めつきを施してから、ポリエステル樹脂に埋めこんで研磨した試験片を用いた。この際、酸化面に対して約 20° の角度で試験片を研磨したので、酸化スケールの厚さを約 3 倍に拡大して観察したことになった。

さらに、Y 添加合金とは別に、Y 無添加合金に微量の  $Y_2O_3$  粉末を付着させた状態での酸化挙動についても調査した。 $Y_2O_3$  粉末を酸化試験片の表面に付着させるには、バフ研磨用の布に、蒸留水でスラリー状にした  $Y_2O_3$  粉末を塗布しておき、そこに試験片を軽く接触させてから、自然乾燥させるという手法を用いた。この方法で試験片に付着した  $Y_2O_3$  は、0.01 mg/cm<sup>2</sup> 程度のごく微量であった。

## 3. 実験結果

### 3.1 酸化による重量変化

大気中で、1100°C に 200 h 連続加熱したときの各合金の酸化増量は、それぞれ、Y 無添加合金 (Y0) : 3.4 mg/cm<sup>2</sup>, 0.02%Y 合金 (Y1) : 3.9 mg/cm<sup>2</sup>, 0.34%Y 合金 (Y2) : 3.1 mg/cm<sup>2</sup> とほぼ同量であり、Y の効果は顕著には現れなかった。Fig. 1 に、熱天秤で求めた酸化増量曲線のうち、1100°C に到達後 1 h までの部分を示す。1100°C まで昇温する間の増量は、Y0 合金に比べて Y を添加した Y1 合金や Y2 合金の方が大きい。そして、1100°C 保持中の酸化増量も、0.34%Y 添加の Y2 合金こそ 3 合金の中で最小となるが、0.02%Y 添加の Y1 合金は Y0 合金よりもむしろ大きな増量を示している。このように、酸化増量の大小を比較する限りでは、Y 添加の効果はほとんど認められなかった。しかし、酸化試験終了後の冷却過程でのスケールの剝離量は、Y 添加量の多い合金ほど少なく、Y の効果は酸化スケールの耐剝離性にはつきりと現れていた。

Fig. 2 には、繰り返し酸化試験の結果を示す。Y 無添加の Y0 合金は、試験開始直後から減量し始めて、200 サイクル (100 h 加熱) 以降になると大きな減量を示している。これに対して、0.02%Y の Y1 合金は 300 サイクルまではわずかな増量を示し、400 サイクル以降になつて初めて大きな減量を起こしている。0.34%Y の Y2 合金になると、1000 サイクル (500 h 加熱) に至つても減量は生じていない。また、 $Y_2O_3$  粉末を微量付着させた Y0 合金も、400 サイクルまでは減量せず、Y1 合金と同等以上の耐酸化性を示すが、500 サイクル以降は Y0 合金と同様の大きな減量を生じている。このように、Y 添加によるスケールの耐剝離性の向上効果に関しては、合金中に添加された Y だけでなく、

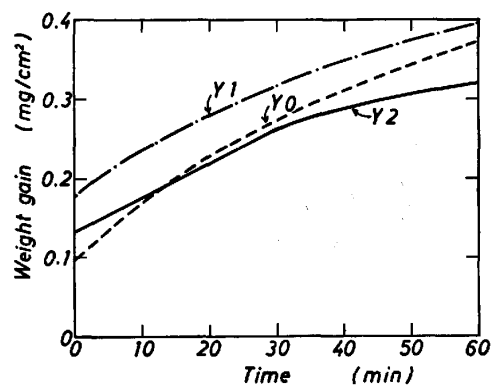


Fig. 1. Isothermal oxidation of Fe-26Cr-21Ni-1.8Si alloys with and without yttrium addition in air at 1100°C.

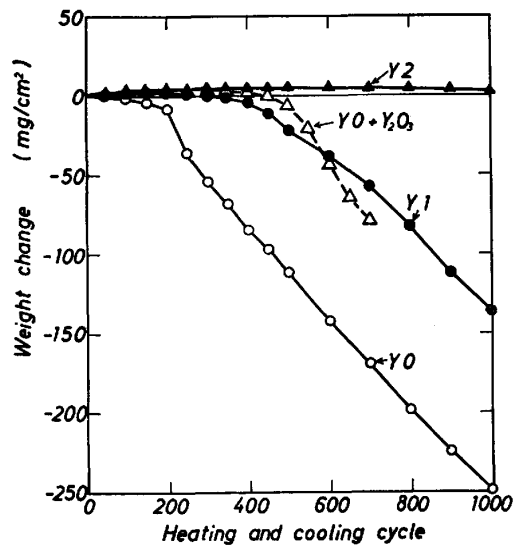


Fig. 2. Cyclic oxidation of Fe-26Cr-21Ni-1.8Si alloys with and without yttrium addition and superficial  $Y_2O_3$  powder application in air at 1100°C cycled every 30 min.

Table 2. Results of X-ray diffraction analysis of oxide layers formed in air at 1100°C.

Specimen	Heating duration (min)		
	10	60	600
Y0	$(Cr, Fe)_2O_3$ (m)	$(Cr, Fe)_2O_3$ (m) spinel (w) $\alpha-Fe_2O_3$ (w)	—
Y2	$(Cr, Fe)_2O_3$ (m)	$(Cr, Fe)_2O_3$ (m) $\alpha$ -cristobalite (vw)	$Cr_2O_3$ (s) $\alpha$ -cristobalite (m)
Y0+ $Y_2O_3$	—	$(Cr, Fe)_2O_3$ (m) $Y_2O_3$ (vw) $\alpha$ -cristobalite (vw)	—

s: strong, m: medium, w: weak, vw: very weak.

試料表面に付着させた  $Y_2O_3$  にも同様の作用があることが明らかとなった。

### 3.2 酸化スケールの X 線回折

1100°C の大気中で、10 min, 60 min, および 600 min 加熱した各酸化試験片のスケールの、X線回折による同定結果を Table 2 に示す。10 min 加熱では、Y 無添加の Y0 合金と 0.34%Y の Y2 合金に差はなく、ともに  $(Cr, Fe)_2O_3$  が形成されている。しかし、60 min 加熱になると、Y0 合金ではスピネルや  $\alpha-Fe_2O_3$  も形成されている。一方、Y2 合金や  $Y_2O_3$  粉末を付着させた Y0 合金では、依然として  $(Cr, Fe)_2O_3$  が安定に存在し、 $\alpha$ -クリストバライトも検出された。さらに Y2 合金については、600 min 加熱後は  $(Cr, Fe)_2O_3$  の格子定数が小さくなり、より Cr に富んだ  $Cr_2O_3$  に移行していることが分かった。

以上のように、合金自身が Y を含有したり、 $Y_2O_3$  が表面に付着した状態では、breakaway 酸化が起こりに

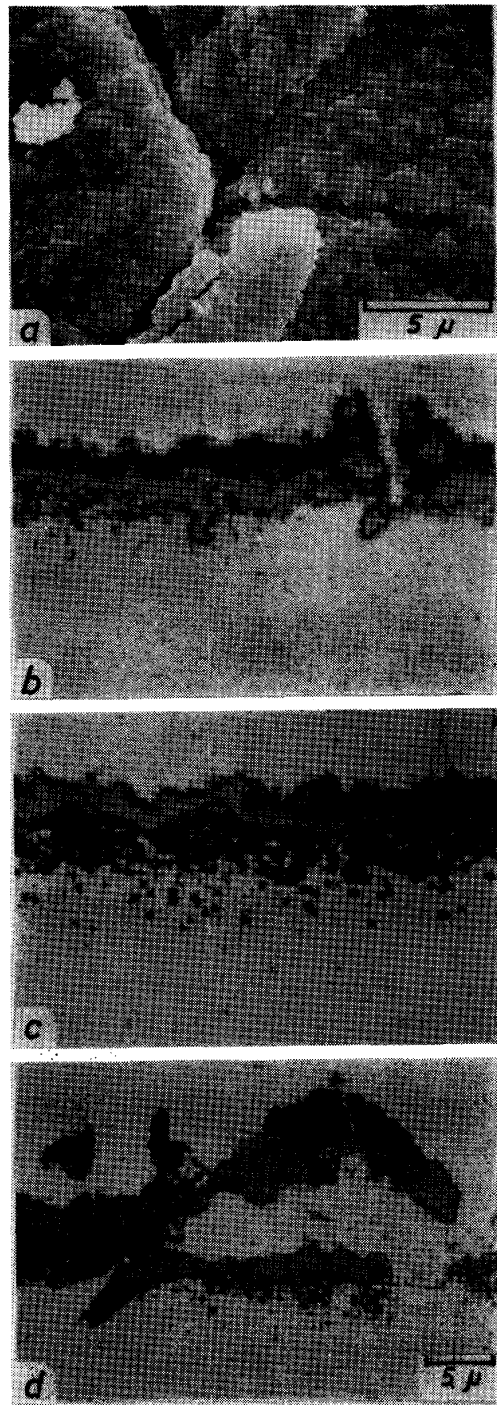


Photo. 1. Outer surface of scale on Fe-26Cr-21Ni-1.7Si alloy (Y0) specimen and its cross-section after 10 min (a, b), 20 min (c) and 40 min (d) oxidation in air at 1100°C.

くくなり、 $Cr_2O_3$  を主体とした保護性の高い皮膜を形成していることが分かる。

### 3.3 酸化試験片の表面および断面の観察

#### 3.3.1 26Cr-21Ni-1.7Si (Y0) 合金

Y を含まない Y0 合金の酸化状態を Photo. 1 に示す。1100°C に 10 min 加熱した試験片の酸化スケール

は、冷却時に所々で剝離を生じたが、その起点と思われる溝状のクラックの発生場所は、母材の結晶粒界に対応する傾向にあつた。10 min 加熱の試験片でも少量の内部酸化物が認められるが、20 min 加熱になるとその量が増えて、外層酸化物と母材との間に内層酸化物を形成するようになる。そして冷却時には、その内層酸化物と母材との間で、剝離が生じていた。さらに、40 min 加熱した試験片では、外層酸化物と内層酸化物の間にポイドが認められるようになる。場所によつては、外層酸化物に生じたクラックを通して空気が侵入したために、母材部分にも外層酸化物と同様の厚い酸化物層が形成されている。

Fig. 3 に、20 min 加熱した Y0 合金断面を EPMA 分析した結果を示す。外層酸化物中には Cr が富化し、内層酸化物中には Si が富化している。逆に、酸化物層直下の母材中には、Cr と Si の欠乏した領域が認められる。

3.3.2 26Cr-21Ni-1.9Si-0.34Y (Y2) 合金

0.34% の Y を含有する Y2 合金の酸化状態を

Photo. 2 に示す。1100°C に 10 min 加熱した試験片の

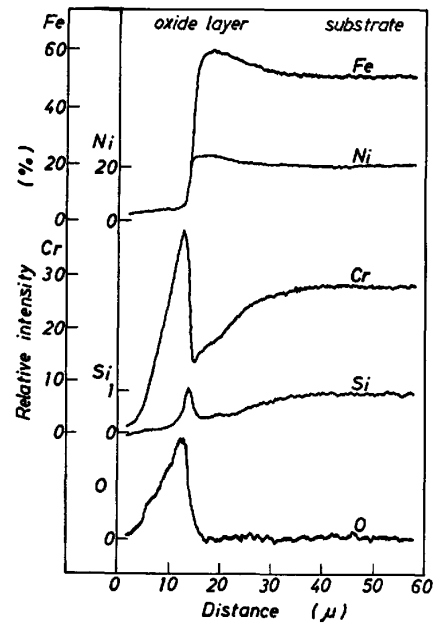


Fig. 3. EPMA line analysis across oxide layer formed on Fe-26Cr-21Ni-1.7Si alloy (Y0) specimen oxidized in air for 20 min at 1100°C.

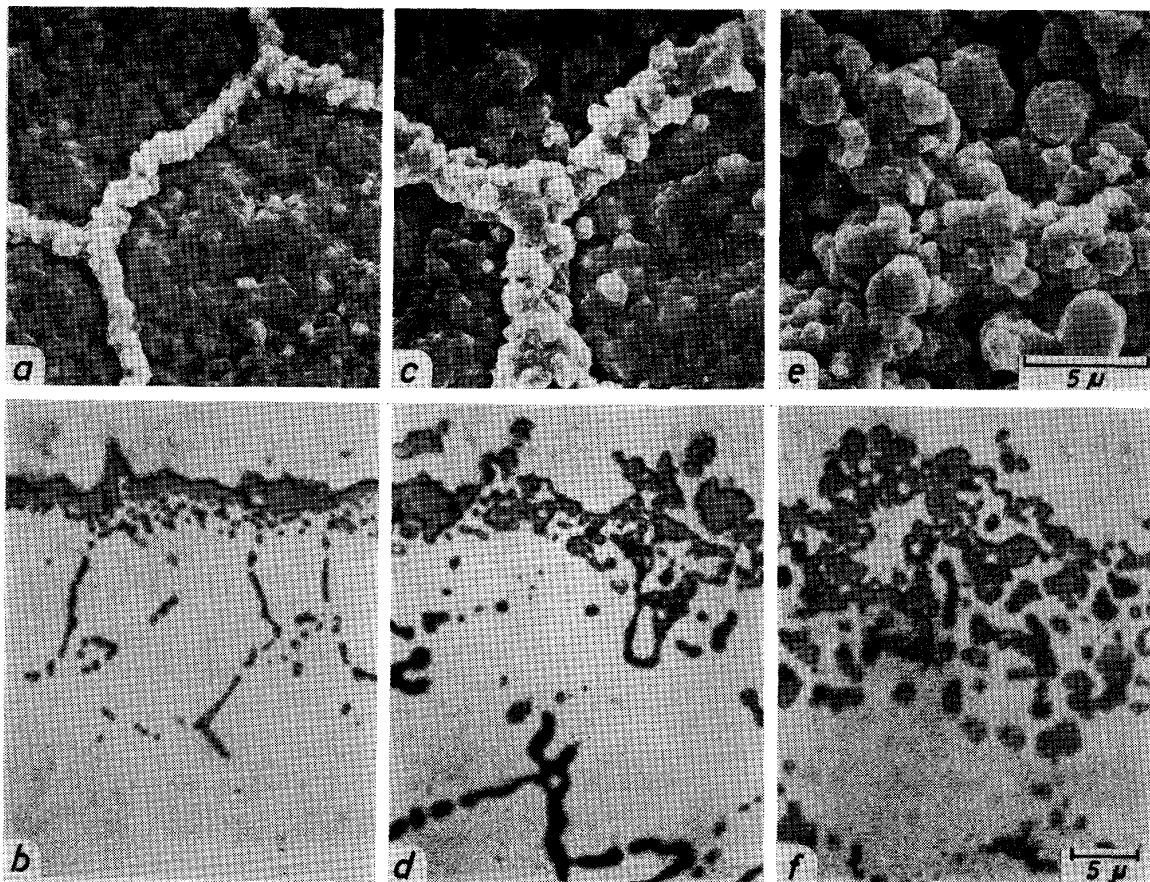


Photo. 2. Outer surface of scale on Fe-26Cr-21Ni-1.9Si-0.34Y alloy (Y2) specimen and its cross-section after 10 min (a, b), 60 min (c, d) and 600 min (e, f) oxidation in air at 1100°C.

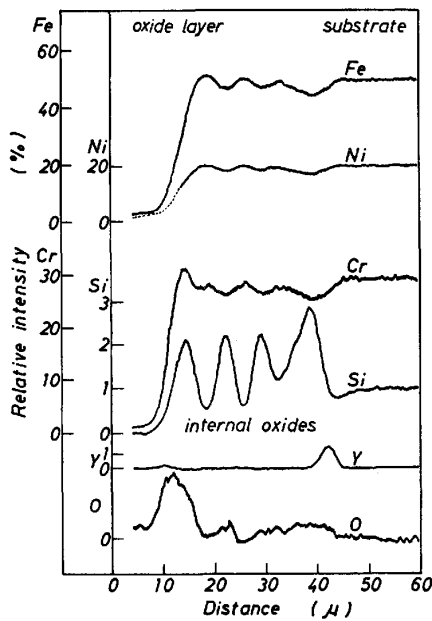


Fig. 4. EPMA line analysis across oxide layer formed on Fe-26Cr-21Ni-1.9Si-0.34Y alloy (Y2) specimen oxidized in air for 20 min at 1100°C.

表面には、母材の結晶粒界部のスケールが盛り上がりつつあり、結晶粒内部と容易に区別ができるという特徴があった。断面写真に示すように、この部分では酸化物だけでなく金属部分も突き出ており、空洞の生成による酸化スケールの盛り上がり<sup>11)</sup>とは異なつた様相を呈していた。外層酸化物は Y0 合金よりも著しく薄かつたが、母材の結晶粒界に沿つて内部酸化が起こつており、これは Y0 合金には見られなかつた現象である。60 min 加熱した試験片でも、外層酸化物の厚さ自体は余り変化しなかつたが、母材の結晶粒界での突き出しがより顕著になつた。母材の内部酸化は結晶粒界に沿つて、さらに深部にまで進行していたが、Y0 合金に見られたような、結晶粒内部分において内層酸化物を形成する型の内部酸化は起こしてはなかつた。600 min 加熱の試験片では、外層酸化物と母材との境界が非常に入り組んだ状態となり、酸化スケール表面の凹凸もより激しくなつた。しかし、スケールの厚さ自体はほとんど増大してはなかつた。一方、母材の内部酸化は更に深部にまで及んでいたが、外層酸化物と母材との境界には、ボイドの発生が全く見られなかつた。また、内部酸化物が横方向に成長して内層酸化物にまで発達する様子も見られず、もっぱら母材の結晶粒界でのみ、内部酸化が盛んに進行していた。

Fig. 4 に、20 min 加熱した Y2 合金断面を EPMA 分析した結果を示す。外層酸化物は、層の厚さが薄いために見掛け上は Cr 濃度が余り高くないが、Cr を主体

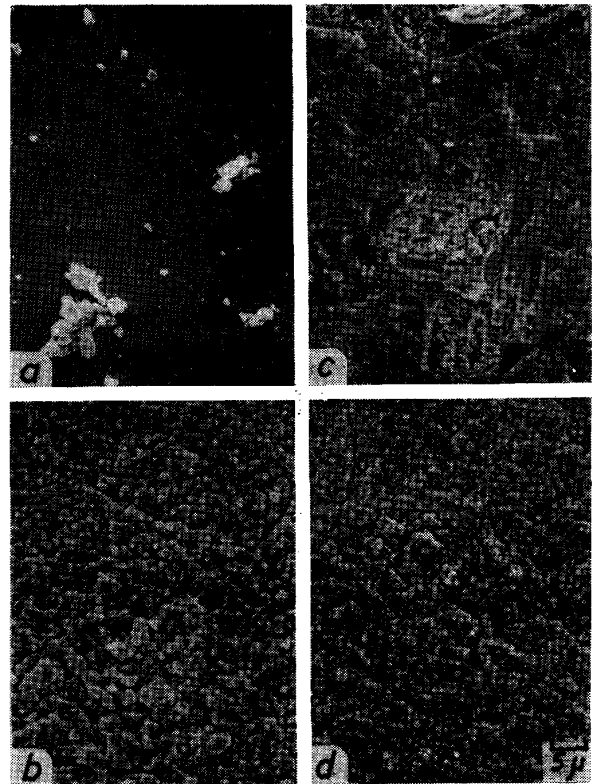


Photo. 3. Distribution of  $Y_2O_3$  particles applied to specimen surface prior to oxidation (a), and outer surface of scale on  $Y_2O_3$  (b),  $Al_2O_3$  (c) and  $CeO_2$  (d)-applied Fe-26Cr-21Ni-1.7Si alloy (Y0) specimen after 60 min oxidation in air at 1100°C.

とする皮膜を形成している。また Y0 合金とは異なり、母材中に Cr 欠乏領域の発生は認められない。粒界酸化物は Si に富んでおり、その形成に伴つて母材中の Si 濃度は低下している。一方、Y は外層酸化物中にも、粒界酸化物中にも、富んでいるのが確認できなかつた。図中に見られる Y のピークは、もともと母材中に存在していた Y 金属間化合物が内部酸化したものである。なお、IMMA 分析の結果からも、Y が酸化物層内の特定の領域に凝集している様子は見られなかつた。

### 3.3.3 $Y_2O_3$ 粉末を付着させた Y0 合金

$Y_2O_3$  粒子分散合金が、Y 添加合金と同様に、優れた耐酸化性を示すことはよく知られている<sup>16)~21)</sup>。しかし Fig. 2 に示したように、 $Y_2O_3$  粉末を合金の表面に付着させておくだけでも、著しい効果が現れている。このような現象は付着させる酸化物の種類に依存するといわれているが<sup>22)23)</sup>、筆者らの実験では Photo. 3 の例に示すように、Y 以外にも La, Ce, Sm などの希土類元素の酸化物に共通する現象であることが確認されている<sup>24)</sup>。

本実験での  $Y_2O_3$  粒子の付着状態は、Photo. 3 に示したように、試験片の全面を覆うほどに高密度ではない

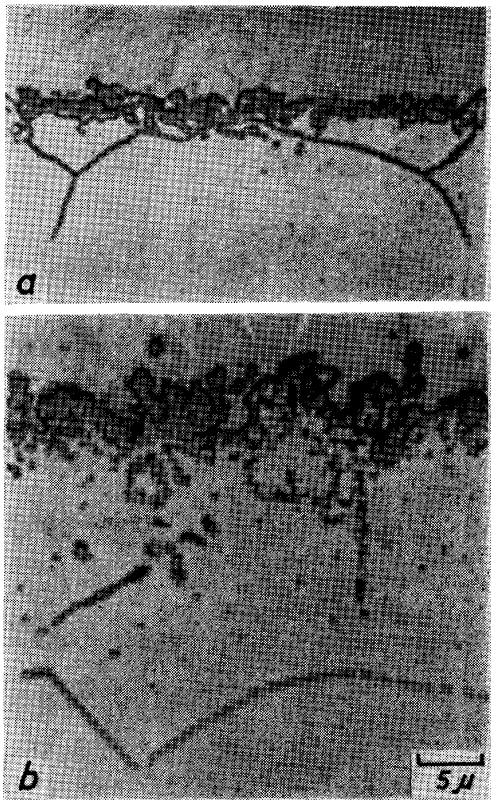


Photo. 4. Cross-section of  $Y_2O_3$ -applied Fe-26Cr-21Ni-1.7Si alloy (Y0) specimen after 10 min (a) and 60 min (b) oxidation in air at 1100°C.

にもかかわらず、SEM 写真に見られるように酸化形態が大きく変化して、酸化スケールの耐剥離性は著しく向上した。そして、Photo. 4 の断面組織に示すように、酸化スケールと母材との境界にポイドは発生しておらず、また結晶粒界に沿った内部酸化が見られる。この組織は、Yを含有する Y2 合金のそれによく似ている。

このように、生成酸化物の組織からも、Yは母材中に存在しなくても、合金の酸化形態を変化させる作用を持つことが分かった。さらに、Photo. 5 に示すように、予備酸化した試験片に、 $Y_2O_3$  粉末を付着させてから再酸化した場合にも、 $Y_2O_3$  は効果を発揮した。すなわち、1 min の予備酸化を行った試験片では、母材合金の表面に直接  $Y_2O_3$  粉末を付着させた場合とほぼ同様の結果が得られた。しかし、予備酸化時間が 3 min 以上になると  $Y_2O_3$  の効果が認められなくなった。これは、予備酸化スケールの厚さが  $Y_2O_3$  の効果を支配するだけでなく、予備酸化後の冷却時に発生する熱応力によって、母材とスケールの密着性が低下したことも影響するためと思われる。そこで、予備酸化後に試験片を冷却することなく、加熱炉の中で試験片に  $Y_2O_3$  粉末を付着させるところ、3 min の予備酸化試験片でも、酸化スケールの剥離は起こらなかった。以上の実験から、 $Y_2O_3$  粉

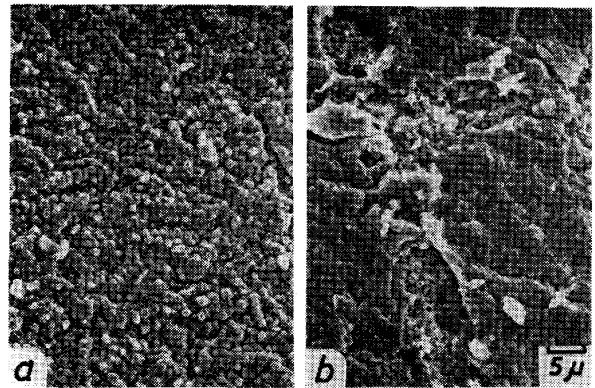


Photo. 5. Outer surface of scale on Fe-26Cr-21Ni-1.7Si alloy (Y0) specimen with superficially applied  $Y_2O_3$  powder after preoxidation for 1 min (a) and 3 min (b) prior to 60 min oxidation in air at 1100°C.

末は直接母材の合金表面に接触することなく、酸化スケールを介して存在していても、その後の酸化によつて成長するスケールの耐剥離性を向上させる作用を持つことが明らかとなった。

#### 4. 考 察

耐熱合金の高温酸化に及ぼす希土類元素の効果については、酸化速度の低減効果、および酸化皮膜の密着性の改善効果の二面から、さまざまな機構が提唱されてきている<sup>1)</sup>。本実験で使用した Fe-26%Cr-21%Ni-1.8%Si 合金は、酸化皮膜に剥離を生じたときには、自己修復機能を発揮するのに十分な Cr 量と<sup>25)</sup>、酸化速度を低下させる効果のある Si<sup>26)</sup> を含有するために、連続酸化試験では、著しい breakaway 酸化は生じなかつた。したがって、この合金に Y を添加しても、酸化増量の大小で見ると、顕著な効果は現れなかつた。しかし、繰り返し酸化試験では、Y 無添加合金が大きな減量を示すのに対して、Y 添加合金は酸化スケールが剥離しにくく、減量が小さかつた。このように本合金系では、Y は主として酸化皮膜の密着性の改善効果により、耐酸化性を向上させることが明らかである。

Y 無添加合金を 1100°C の大気中で加熱すると、初期酸化スケールとしては (Cr, Fe) $_2O_3$  皮膜と、その内層としての Si に富んだ酸化物層が形成されていた。この内層酸化物は母材との密着性が悪く、連続加熱の場合にも局部的に剥離を生じた。しかし、連続加熱する限りは、試験片全面に及ぶような breakaway 酸化には至らず、平均的な酸化量を表す試験片の重量変化が急増することはなかつた。一方、繰り返し酸化試験のように酸化スケールがより剥離しやすい条件下では、合金の自己修復作用が追いつかず、大きな減量を示した。しかし、Y

添加合金には、Si の富化した内層酸化物やボイドの形成は見られず、母材の結晶粒界に沿って、Si を主成分とする内部酸化物が形成されるだけであつた。このように長時間の試験で現れる酸化減量の大きな差も、10 min 程度の短時間酸化で既に見られるような、初期酸化形態の差が増幅されたものであると考えられる。

さらに、Y を含有せず、 $Y_2O_3$  粒子を合金の表面に付着させただけの状態でも、耐酸化性は著しく改善された。この場合の表面  $Y_2O_3$  粒子は、 $Y_2O_3$  粒子分散合金<sup>16)~21)</sup>と同様の挙動を示すものと思われる。しかし、 $Y_2O_3$  粒子が合金表面に直接的に接触していなくて、初期酸化皮膜を介して付着している場合にも同じように効果があるという結果は、表面  $Y_2O_3$  粒子が母材の合金とは無関係に「酸化皮膜の性質を極端に変化させるという機構<sup>4)11)18)27)</sup>」を示唆するものと考えられる。この機構は、Y 添加によつて合金の耐酸化性が著しく改善される理由を、Y の存在形態に左右されることなく説明できるとして有力視されているが<sup>27)</sup>、その妥当性に関しては酸化皮膜の物性についての詳細な検討が必要であろう。

## 5. 結 言

Fe-26%Cr-21%Ni-1.8%Si 合金の、1100°C の大気中における酸化挙動に及ぼすYの影響を調べた結果、以下のことが明らかになつた。

1) 0.02, 0.34% のYを添加すると、合金の耐酸化性、特に酸化スケールの耐剥離性が著しく向上した。

2) 含Y合金では、Si に富む内層酸化物やボイドが形成されず、(Cr, Fe) $_2O_3$  皮膜の密着性が良好で、長時間の加熱でも皮膜は安定していた。

3) 合金表面に微量の  $Y_2O_3$  粒子を付着させた場合も、含Y合金と同様の酸化形態を示し、酸化スケールの密着性が著しく向上した。

4) 初期酸化皮膜を形成させた後に  $Y_2O_3$  粒子を付着させても、同様の効果が得られた。

5) 3) と 4) の実験結果は、Y 添加による耐酸化性の向上が「Yあるいは  $Y_2O_3$  の存在により、酸化皮膜の性質が極端に変化する」という機構に基づくことを示唆している。

## 文 献

- 1) 斎藤安俊: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 747
- 2) 中山忠行, 渡辺 靖: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 385
- 3) 永井 宏, 村井照幸, 三谷裕康: 日本金属学会誌, 42 (1978), p. 756, p. 1138
- 4) 永井 宏, 村井照幸, 岡林 真, 三谷裕康: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 479
- 5) H. NAGAI, T. MURAI, and H. MITANI: Trans. JIM., 21 (1980), p. 563
- 6) E. TSUZI: Metall. Trans., 11A (1980), p. 1965
- 7) 深瀬幸重, 西間 勤, 遅沢浩一郎, 根本力男: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 33
- 8) 斎藤安俊, 桐生 堅, 木村 孝, 天野忠昭, 矢島聖使: 日本金属学会誌, 39 (1975), p. 1110
- 9) G. M. ECER and G. H. MEIER: Oxid. Met., 13 (1979), p. 159
- 10) 深瀬幸重, 遅沢浩一郎, 根本力男: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 40, p. 46
- 11) F. A. GOLIGHTLY, F. H. STOTT, and G. C. WOOD: Oxid. Met., 10 (1976), p. 163
- 12) 深瀬幸重, 根本力男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 688
- 13) 庄司雄次, 秋山俊一郎, 私市 優, 永利匡輔, 星弘充: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 700
- 14) 飯泉省三, 衣笠雅晋, 藤岡外喜夫: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 715
- 15) C. S. GIGGINS and F. S. PETTIT: Metall. Trans., 2 (1971), p. 1071
- 16) J. STRINGER, B. A. WILCOX, and R. I. JAFFEE: Oxid. Met., 5 (1972), p. 11
- 17) I. G. WRIGHT, B. A. WILCOX, and R. I. JAFFEE: Oxid. Met., 9 (1975), p. 275
- 18) H. T. MICHELS: Metall. Trans., 7A (1976), p. 379
- 19) H. NAGAI and M. OKABAYASHI: Trans. JIM., 22 (1981), p. 101
- 20) H. NAGAI, Y. TAKEBAYASHI, and H. MITANI: Metall. Trans., 12A (1981), p. 435
- 21) H. NAGAI, Y. TAKEBAYASHI, and T. FUJIKAWA: Trans. JIM., 22 (1981), p. 589
- 22) M. LANDKOF, D. H. BOONE, D. P. WHITTLE, and A. V. LENY: DE 82 010318 (1981)
- 23) G. M. ECER, R. B. SINGH, and G. H. MEIER: Oxid. Met., 18 (1982), p. 55
- 24) 小林孝雄, 伊藤卓雄, 大林幹男: 未発表
- 25) 新居和嘉: 防食技術, 26 (1977), p. 389
- 26) ARUN KUMAR and D. L. DOUGLASS: Oxid. Met., 10 (1976), p. 1
- 27) 永井 宏: 日本金属学会会報, 21 (1982), p. 973