

論文

不純ヘリウム中におけるオーステナイト系
耐熱鋼の脱炭および浸炭挙動におよぼす Si
の影響坂井義和*・田辺龍彦*²・鈴木 正*²・吉田平太郎*²Effect of Si on Decarburization and Carburization of
Heat-resisting Austenitic Steels in an Impure Helium

Yoshikazu SAKAI, Tatsuhiko TANABE, Tadashi SUZUKI and Heitaro YOSHIDA

Synopsis:

The influence of Si on the decarburization and carburization of heat-resisting austenitic alloys were investigated in the temperature range from 800 to 1 000°C in an impure helium atmosphere. This atmosphere simulates the primary coolant of high temperature gas cooled reactor. The results were as follows. The alloys with 0.5~0.6 wt% Si were heavily carburized or decarburized above 900°C depending on the temperatures tested, while the carburization and decarburization of the alloy with 3.4 wt% Si were negligible small in the tested temperature range. In the alloy with high Si content, the carburization or decarburization was suppressed, because a thin SiO₂ film, having a strong corrosion-resistant properties, might be formed beneath the surface-layer of (Mn, Cr) oxide. However, the films defoliate the surface oxide layers on cooling.

1. 緒 言

多目的高温ガス炉 (HTGR) の熱交換器に使用される耐熱合金は腐食性のヘリウム雰囲気中で長時間使用されるため、高温の機械的性質に優れている上に腐食性ヘリウム雰囲気中における良好な耐食性も要求される。HTGR 冷却材のヘリウムは、微量の H₂, CH₄, CO, CO₂, H₂O などの不純物を含み、かつ酸化ポテンシャルが低い。このため耐熱合金の腐食挙動は複雑で酸化のみならず、激しい脱炭あるいは浸炭を受ける。

不純ヘリウム中で、耐熱合金が脱炭するか、あるいは浸炭するかについては、ヘリウム中に含まれる不純物濃度の差 (雰囲気中の炭素活量)、耐熱合金中の元素濃度の差 (合金中の炭素活量) および、それらの温度による変化の三つのパラメータによつて支配されることが既に報告されている^{1)~4)}。しかし、脱・浸炭におよぼす酸化皮膜の効果についての報告は少ない。不純ヘリウム中で生ずる酸化皮膜、例えば MnCr₂O₄, Cr₂O₃ は、この環境では、蒸発するかあるいは非常に多孔質となるため、雰囲気と材料界面で生ずる脱・浸炭反応に対し障壁になりえない。しかし、Cr₂O₃ より低酸素分圧で安定な SiO₂ あるいは Al₂O₃ が表面酸化皮膜として生成した場合の、耐熱合金の脱・浸炭挙動は興味深いところである。

本報告では、酸化あるいは浸炭抑制に有効であると報告されている⁵⁾⁶⁾ Si の濃度の違う 3 種類のオーステナイト系耐熱鋼について、HTGR 近似ヘリウム中での脱・浸炭挙動を調べ、不純ヘリウム腐食における Si の役割を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

試料の化学成分を Table 1 に示す。F-1 は SUS 304 相当合金、F-2 は Incoloy 800 相当合金、F-3 は SUSX M15J1 相当合金であり、それぞれ Si を 0.59, 0.55, 3.38 wt% 含む。各合金とも 1 150°C, 1 h の固溶化熱処理材である。試験片寸法は 20×10×6 mm で、試料表面をエメリー紙で研磨後アセトン中で超音波洗浄し真空乾燥した後、腐食試験に供した。

2.2 腐食試験

腐食試験は、大型プロジェクト研究「高温還元ガス利用」
Table 1. Chemical composition of alloys. (wt%)

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Ti	Al	Fe
F-1	0.063	0.59	0.98	8.69	18.00	0.04	—	—	Bal
F-2	0.061	0.55	0.94	31.27	20.76	0.03	0.43	—	Bal
F-3	0.049	3.38	0.48	13.13	18.84	0.07	—	—	Bal

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 10 月 30 日受付 (Received Oct. 30, 1984)

* 金属材料技術研究所筑波支所 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen Sakuramura Niihari-gun Ibaraki pref. 305)

*² 金属材料技術研究所筑波支所 工博 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals)

Table 2. Impurity levels of helium environment. (ppm)

H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	O ₂	N ₂
3	300	1	100	4	N. D.*	<5

*N. D.: Not Detected

用による直接製鉄技術に関する研究」で提案された数種類の材料試験用高温ガス炉近似ヘリウムの一つである He-2 中で行った。これは高温ガス炉正常運転時の炉出口におけるガス組成を近似した不純ヘリウムである。Table 2 に He-2 中に含まれる不純物公称組成を示す。試験温度は 800, 850, 900, 950, 1000°C で、試験時間は各温度でそれぞれ 500 h である。ガス流量は 50 cc/min·cm² で、圧力はゲージ圧で 0.4 kgf/cm² である。試験中の温度変動は ±1°C 以内であつた。ガスの供給には循環式のヘリウム雰囲気調整装置 (He-loop) を用いた。試験を開始する際には試験機を 5×10⁻⁶Torr まで真空排気し、ガスを導入する操作を数回繰り返した後、試験温度に昇温した。

腐食試験後、試料の炭素濃度を炭素分析器 (IR12 型, LECO 社製) で分析した。また酸化挙動を調べるために表面酸化物の同定を X 線回折で行い、その元素濃度分析をエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDAX, 9100/60 型, 日本フィリップ社製) で行った。表面酸化物の形態観察は走査型電子顕微鏡 (SEM, X550 型, 日立製) で行った。表面酸化物は、腐食表面側および裏面側の両面から観察した。裏面側の観察は、Fig. 1 (a) に示すように表面皮膜を鋭利なけがき針で剝離させ、その剝離させた皮膜を Fig. 1 (b) のように粘着テープに接着させて行った。さらに試料の断面について、光学顕微鏡観察によつて組織変化を調べるとともに、X 線マイクロアナライザ (EPMA, EMX-SM7 型, 島津製) により酸化物中の元素分布を調べた。

3. 実験結果

3.1 脱炭及び浸炭

3.1.1 炭素濃度変化

Fig. 2 に示すように、試料の中央部から 10×10×6mm を炭素分析片として切り出した。その炭素分析片の表面から、0.8~1mm の間隔で短冊状の試片を数枚切り出し、それぞれの短冊片について炭素濃度を測定した。

Fig. 3 に試料表面から 1mm の部分の炭素濃度変化を温度の関数として示す。縦軸は腐食後の炭素濃度から腐食前の炭素濃度を差し引いた値である。本研究で使した試験環境では、F-1 合金は 800 および 850°C では炭素濃度の変化はほとんど認められないが、900 および

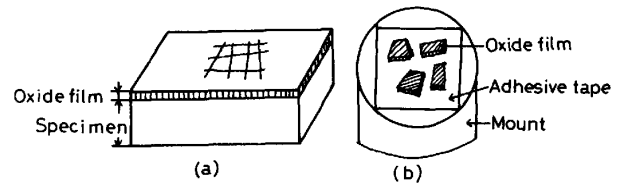


Fig. 1. Stripping method of oxide scale.

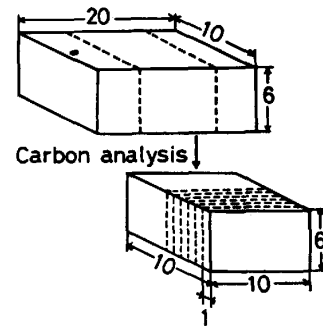


Fig. 2. Position of the samples for carbon analysis.

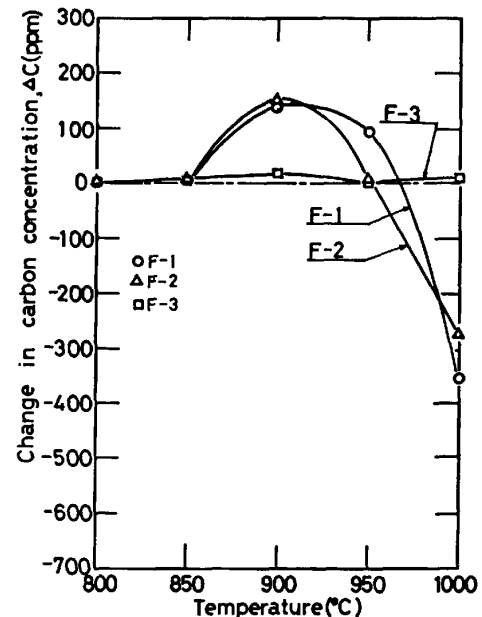


Fig. 3. Temperature dependence of change in carbon concentration at the depth of 1mm from surface of alloys corroded for 500 h in He-2.

950°C では浸炭し、1000°C では脱炭している。浸炭から脱炭へ遷移する温度は 970°C 付近である。F-2 合金も F-1 合金と同様な傾向であるが、浸炭から脱炭への遷移温度が F-1 合金と比較して、やや低く 950°C 付近である。F-3 合金は 900°C で若干炭素濃度の上昇が認められる以外は、ほぼ全試験温度範囲で炭素濃度の変化は認められなかつた。各合金の、試料の厚さ方向の炭素濃度の変化を Fig. 4, 5 及び 6 に示す。腐食前の試料の炭素含有量は図中に一点鎖線で示す。F-1 合金 (Fig. 4)

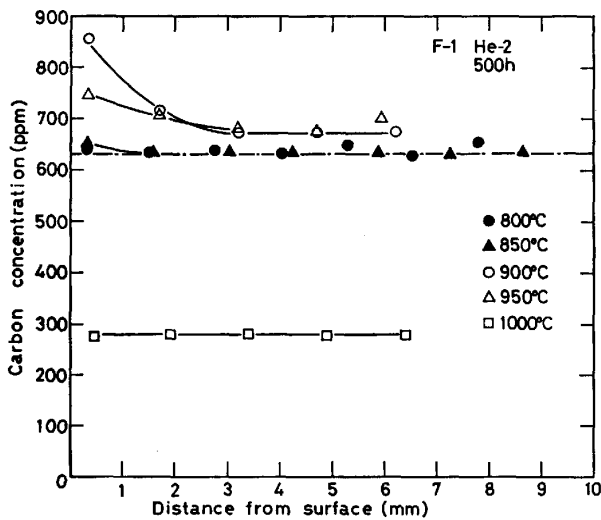


Fig. 4. Carbon concentration profiles of alloy F-1 corroded for 500 h in He-2.

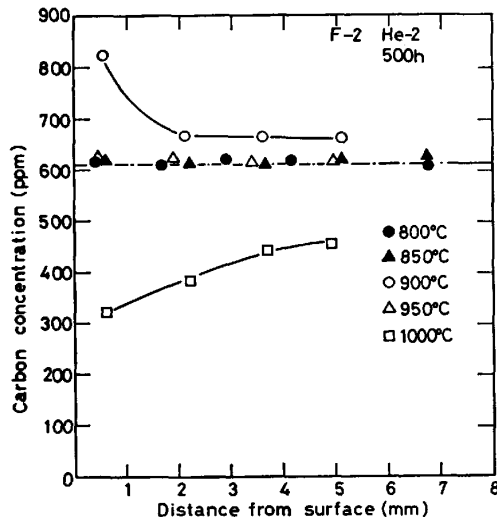


Fig. 5. Carbon concentration profiles of alloy F-2 corroded for 500 h in He-2.

では 900 および 950°C で、表面から約 3 mm の範囲で顕著な炭素濃度の上昇が認められる。浸炭量が最大となる 900°C での表面近傍の炭素量は 230 ppm 程度増加している。また中央付近でも 50 ppm 程度増加している。一方 1000°C では著しく炭素濃度が低下し、その範囲は試料全域に及んでいる。表面近傍の炭素量と中央付近のそれと、ほぼ同一の値で腐食前の炭素量と比較すると、360 ppm 程度減少している。F-2 合金 (Fig. 5) は、F-1 合金とはほぼ同様の脱浸炭傾向を示すが、F-1 合金と比較して 1000°C での脱炭の内部への進行が遅い。Fig. 6 は F-3 合金の各温度での炭素濃度曲線である。図から明らかのように、F-3 合金の場合は、全試験温度範囲で炭素濃度の変化は認められなかった。

このように、He-2 中で 500 h 腐食後の炭素分析の結

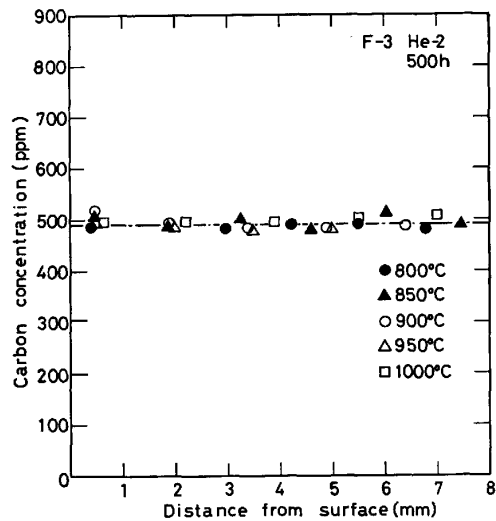


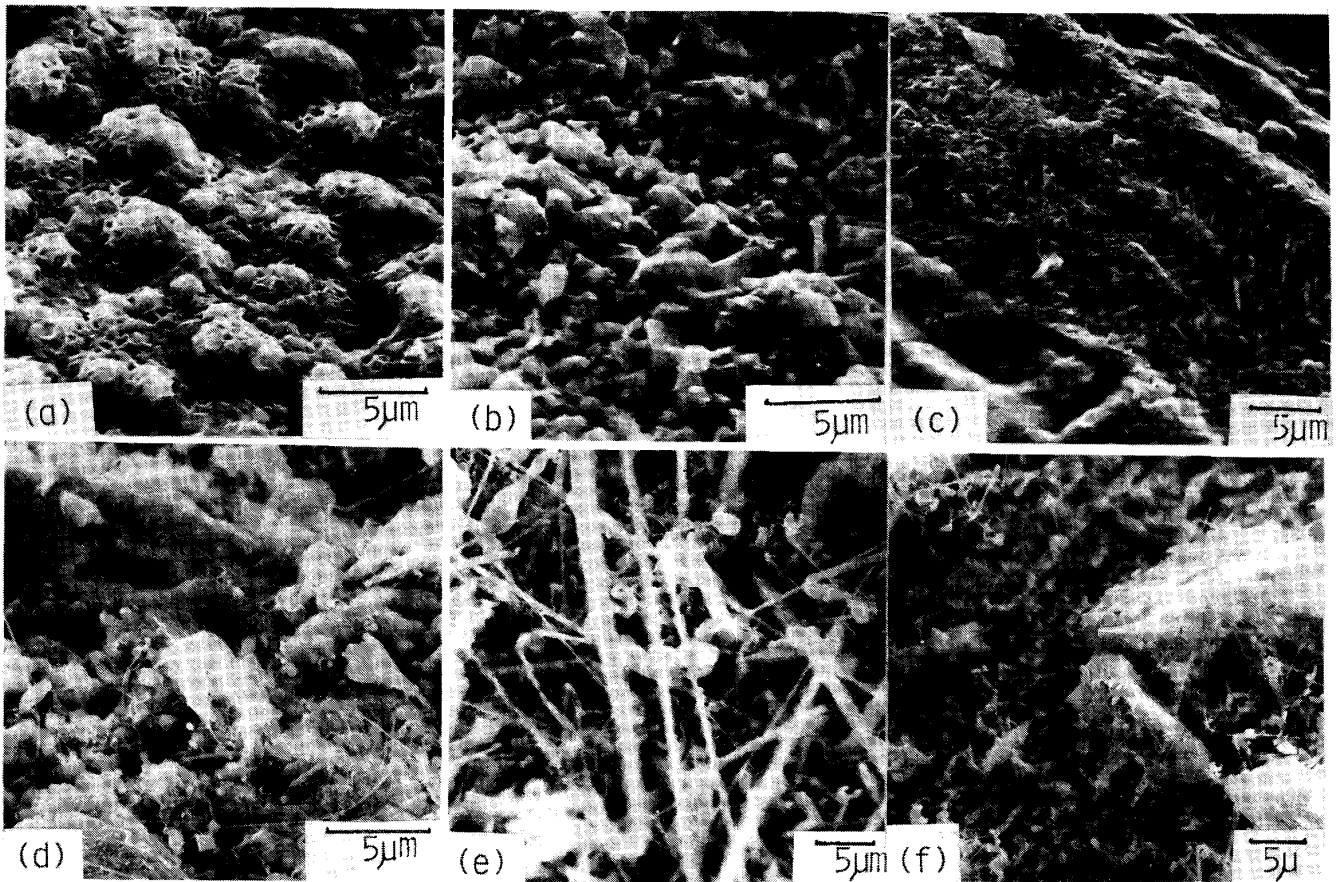
Fig. 6. Carbon concentration profiles of alloy F-3 corroded for 500 h in He-2.

果、800~1000°C の温度範囲で、F-1 及び F-2 合金はほぼ同様な脱・浸炭の温度依存性を示すことが知られた。これに対し、F-3 合金は、ほとんど脱・浸炭を起さない。実験の温度範囲全部にわたって F-3 合金中の炭素活量が He-2 中のそれと常に平衡しているとは考えられず、この結果は F-3 合金表面近傍で脱・浸炭を抑制するものがあることを示唆している。脱・浸炭を抑制するものとして表面酸化皮膜が考えられる。以下に各合金の表面皮膜の分析結果を示す。

3.2 酸化

X線回折、EPMA、EDAX 分析から、各合金とも表面皮膜は、外側のスピネル型マンガン・クロム酸化物 ($MnCr_2O_4$) および内側のコランダム型クロム酸化物 (Cr_2O_3) の 2 層より成る。F-3 合金の場合のように高濃度の Si 添加は珪化物の生成も考えられるが、従来の研究によると珪化物の生成は報告されていない⁷⁾⁸⁾。また本実験においても珪化物の生成は認められなかった。

900 および 1000°C での各合金の表面皮膜の形態の SEM 観察結果を Photo. 1 および 2 に示す。Photo. 1 では表面皮膜を腐食表面側から観察し、Photo. 2 では Fig. 1 に示すように表面皮膜を裏面側から観察した。腐食表面側から観察した各合金の表面皮膜の形態は、900°C では、F-1 合金 (Photo. 1 (a)) は 2~3 μm のノジュール状である。F-2 合金 (Photo. 1 (b)) は 1~4 μm の角ばつた石ころ状である。F-3 合金 (Photo. 1 (c)) は板状である。1000°C では各合金 (Photo. (d) (e) (f)) 共にかんがりの皮膜生成金属 (Mn 及び Cr) の蒸発を示唆する針状形態を示す。Photo. 2 に示す裏面側からの観察では、F-1 および F-2 合金の皮膜裏面の形態



(a) F-1, 900°C (b) F-2, 900°C (c) F-3, 900°C
(d) F-1, 1000°C (e) F-2, 1000°C (f) F-3, 1000°C

Photo. 1. Scanning electron micrographs of the outer surface of oxide scales formed on alloys corroded for 500 h in He-2.

は類似しており、共に全体が凹凸している。また 1~3 µm 程度の径のピットが多数認められる (Photo. 2 (a), (b), (d), (e)). 一方、F-3 合金では皮膜裏面の形態は、900°C では Photo. 2 (c) に示すように非常に滑らかで F-1, F-2 合金で観察されるピットはほとんど認められない。1000°C では F-3 合金の皮膜裏面は F-1, F-2 合金に似た形態を示すようになり、ピットも観察される (Photo. 2 (f)).

次に腐食試料断面での合金元素の分布を EPMA を用いて調べた結果を示す。本研究で用いた試験環境では Mn, Cr, Ti, Si, Al が酸化される。各合金の腐食試料表面近傍での上記元素の分布状況を模式的に Fig. 7 に示す。Mn 及び Cr は前述のように表面酸化皮膜、 $MnCr_2O_4$, Cr_2O_3 を形成する。F-2 合金では γ' (Ni₃Al) 相の析出を目的として若干の Al, Ti が添加されているが、これら Ti, Al が地金中で粒界に沿って内部酸化層を形成する。

合金間で最もその分布に差異が見られるのが Si である。Photo. 3 に EPMA で得られた SiK_{α} 線像を 2 次

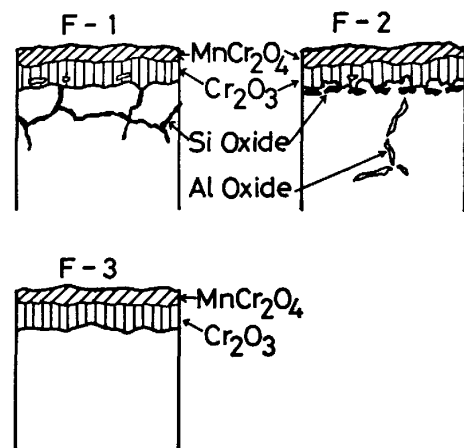
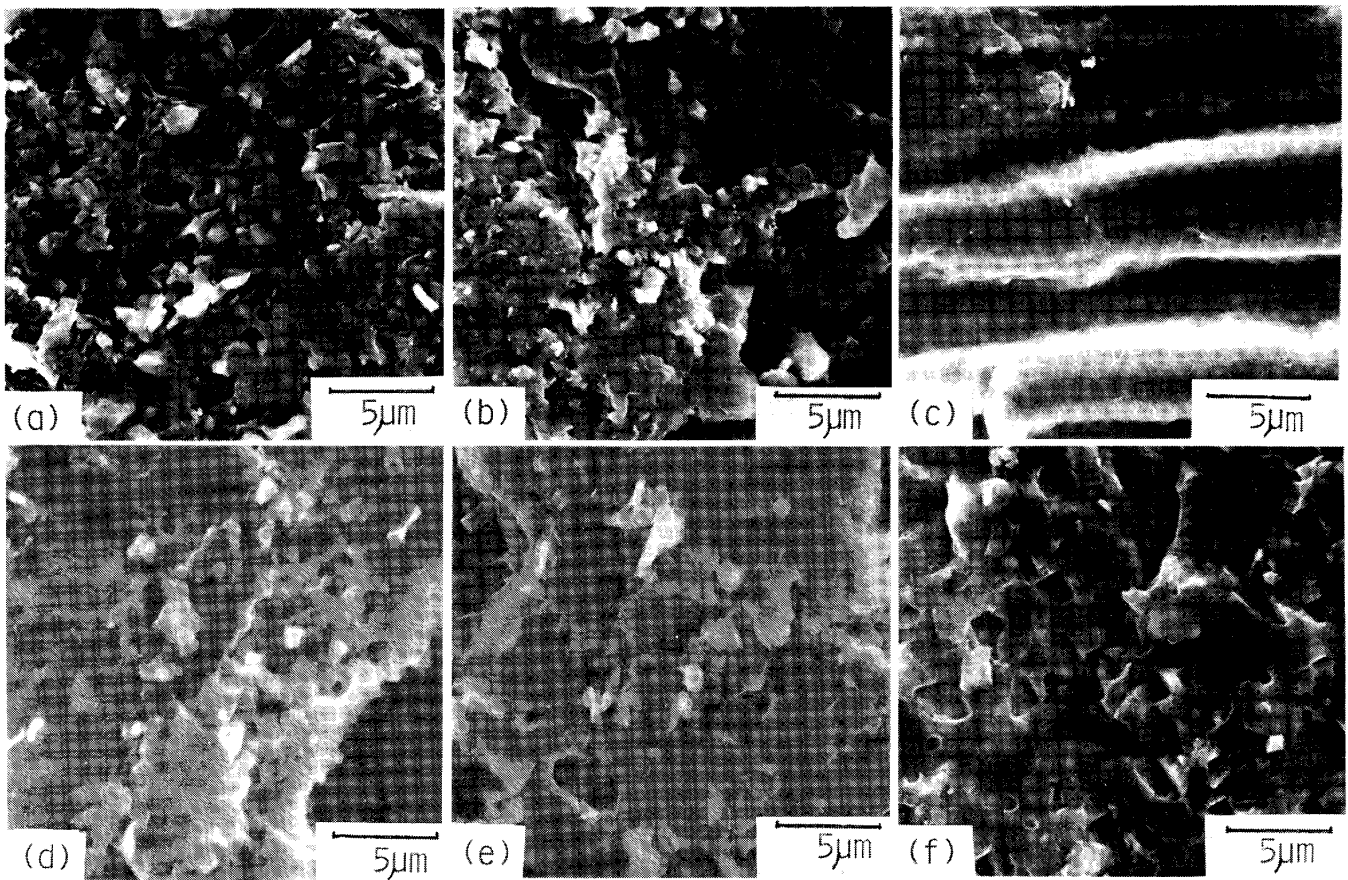


Fig. 7. Schematic representation of the corrosion products in alloys after exposure to He-2 for 500 h at 900°C.

電子像と合わせて示す。F-1 合金では Si は粒界に沿って深く内部酸化される。F-2 合金では Si は、Mn, Cr 表面酸化皮膜直下に粒状に内部酸化される。一方 F-3 合金では明瞭な Si の表面近傍での濃縮は認められない。



(a) F-1, 900°C (b) F-2, 900°C (c) F-3, 900°C
 (d) F-1, 1000°C (e) F-2, 1000°C (f) F-3, 1000°C

Photo. 2. Scanning electron micrographs of the inner surface of oxide scales formed on alloys corroded for 500 h in He-2.

Table 3. Chemical composition of oxide scales, analyzed by EDAX from the outer surface corroded for 500 h He-2. (at %)

(a) 900°C

	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Ti
F-1	0.52	28.55	63.75	0.44	6.74	
F-2	0.0	27.19	68.88	0.29	1.64	2.02
F-3	0.32	21.06	72.70	0.55	5.37	

(b) 1000°C

	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Ti
F-1	7.44	27.53	60.43	0.25	4.35	
F-2	0.03	27.82	68.98	0.23	1.12	1.86
F-3	0.64	27.70	67.79	0.38	3.51	

Table 4. Chemical composition of the inner surface corroded for 500 h in He-2 of oxide scales, analyzed by EDAX. (at %)

(a) 900°C

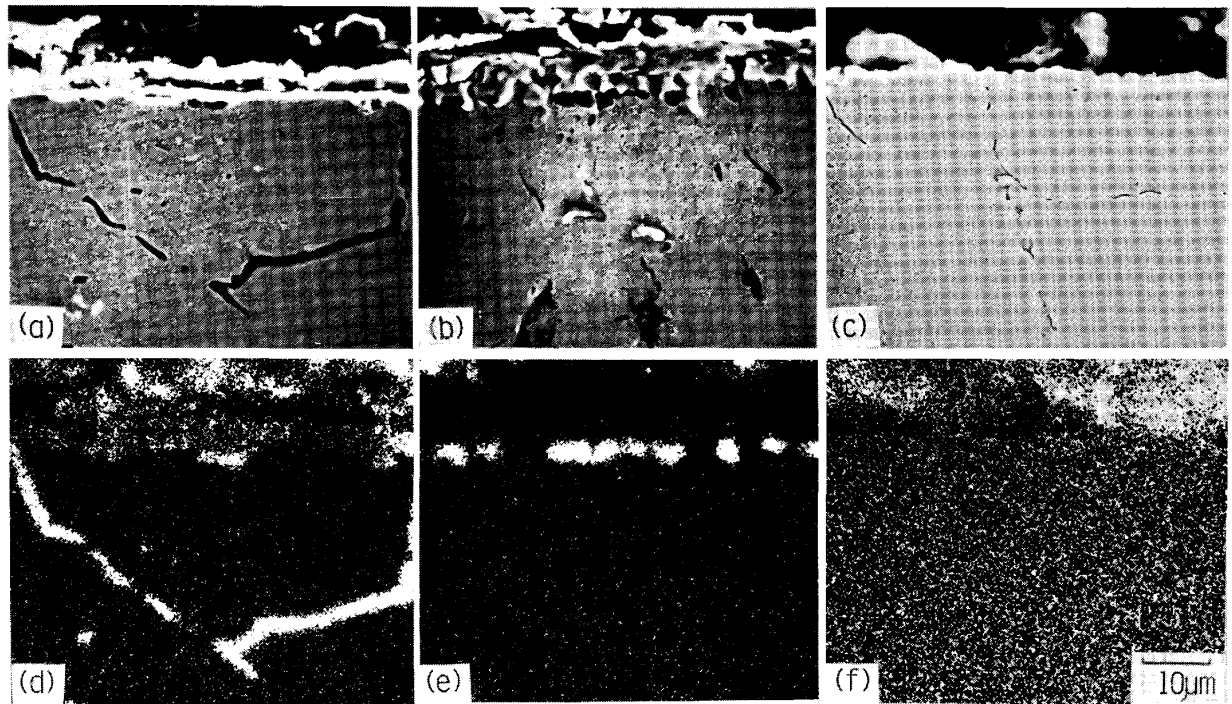
	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Ti
F-1	5.26	13.65	68.18	1.04	11.84	
F-2	1.61	3.14	83.77	1.77	4.72	5.0
F-3	8.94	9.18	81.71	0.0	0.17	

(b) 1000°C

	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Ti
F-1	9.3	19.12	60.58	0.91	10.08	
F-2	1.61	6.25	74.71	5.47	8.77	3.18
F-3	18.81	12.27	65.66	0.31	2.95	

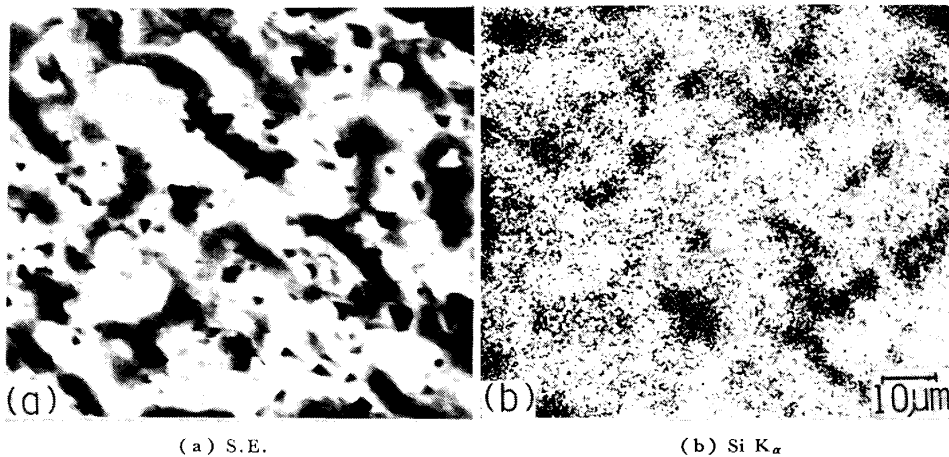
次に表面酸化皮膜中の合金元素の割合を EDAX を用いて、腐食表面側及び裏面側から面分析を行った。酸素については測定不能なので酸化物中に含まれる合金元素

を 100% として計算し、腐食表面側と裏面側より測定した Si の値に注目した。結果を Table 3, 4 に示す。腐食表面側からの分析 (Table 3) では、Mn, Cr 酸化物



(a) F-1, S.E. (b) F-2, S.E. (c) F-3, S.E.
(d) F-1, Si K_{α} (e) F-2, Si K_{α} (f) F-3, Si K_{α}

Photo. 3. Characteristic X-ray images of cross-section of alloys corroded for 500 h in He-2 at 900°C.

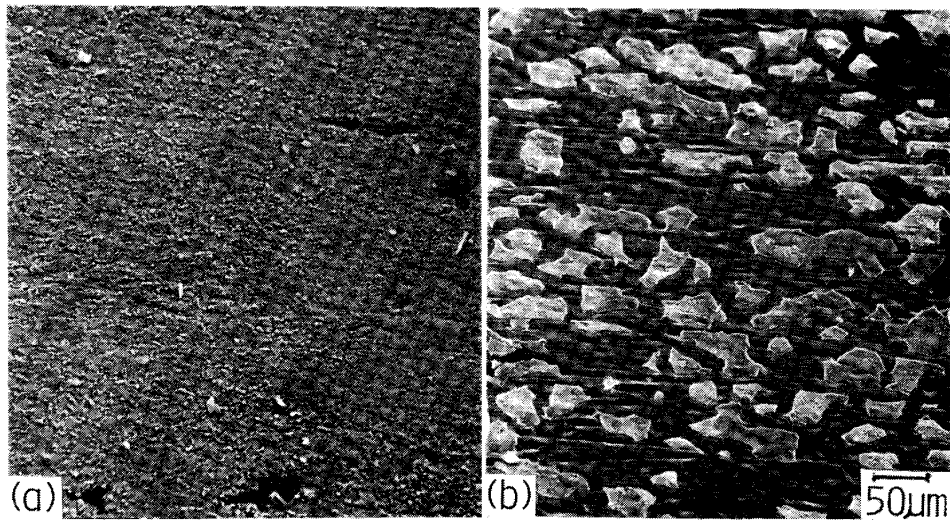


(a) S.E. (b) Si K_{α}

Photo. 4. Characteristic X-ray images of the inner surface of oxide scales formed on alloy F-3 corroded for 500 h in He-2 at 1000°C.

を主成分とする表面酸化皮膜中への Si の濃縮は各合金において特に認められなかった。1000°C 腐食の F-1 合金において観測される見かけの Si の濃縮は、Si の内部酸化層 (Fig. 7, 及び Photo. 3 (d)) からの Si K_{α} X 線の寄与によると考えられる。一方、皮膜裏面側からの分析 (Table 4) ではいずれの合金においても明瞭な Si の濃縮が認められる。F-1, F-2 合金では、この Si の酸化皮膜裏面側での濃縮は、試料断面の EPMA 分析で認められた Si の内部酸化層の生成に対応していると思

われる。F-3 合金で観測される皮膜裏面側での Si の濃縮は非常に顕著である。しかし前述のように試料断面の EPMA 分析では全く検出されなかった。オーステナイト系耐熱鋼に Si を添加した場合、高 Si 添加では Si の内部酸化が観測されないという報告がある⁷⁾⁸⁾。EPMA 分析に使用したプローブ電子線の径は $\sim 1 \mu\text{m}$ であることを考えると、この皮膜裏面への Si の濃縮は $1 \mu\text{m}$ 以下の非常に薄い領域で生じていると考えられる。また、Photo. 4 に示す皮膜裏面の EPMA 面分析から、Si は



(a) F-1

(b) F-3

Photo. 5. Scanning electron micrographs of surface of oxide scales formed on alloys corroded for 500 h in He-2 at 850°C.

皮膜裏面にはほぼ均一に分布していることがわかる。以上の結果は、F-3 合金において Mn, Cr からなる表面酸化皮膜の直下に $1\ \mu\text{m}$ 以下の薄い SiO_2 皮膜が均一に存在することを示唆している。

3.3 表面酸化皮膜の剥離

Fig. 8 に 500 h 腐食後の重量変化を温度の関数として示す。F-3 合金は F-1, F-2 合金と異なり全試験温度で重量減を示す。これは試験終了後、炉内で冷却する際に表面酸化皮膜が剥離するためである。Photo. 5 に試験終了後の F-1 および F-3 合金の表面酸化皮膜の剥離状況を示す。F-1, F-2 合金も冷却時に剥離は若干認められるが、その剥離した部分を観察すると、F-3 合金の場合と異なる。すなわち F-1, F-2 合金の場合は表面酸化皮膜の MnCr_2O_4 と Cr_2O_3 の界面で剥離が生じている。一方 F-3 合金は、表面酸化皮膜と合金界面で剥離が生じている。

4. 考 察

Ni-Cr 系あるいは、Fe-Cr 系などの合金に Si を添加すると、高温における耐酸化性が向上することはよく知られているが、この Si の効果としては一般に次の二とおりの理由が考えられている。すなわち

(イ) 主たるスケールである Cr_2O_3 皮膜の欠陥を減少させ、より純粋で強固な Cr_2O_3 に改善する^{9)~11)}。

(ロ) Cr_2O_3 皮膜と地金界面に、 SiO_2 がごく薄い濃縮層として、地金表面に一樣に生成し、これが保護壁として金属イオンの外方拡散と酸素の内方拡散を防止する¹²⁾¹³⁾。

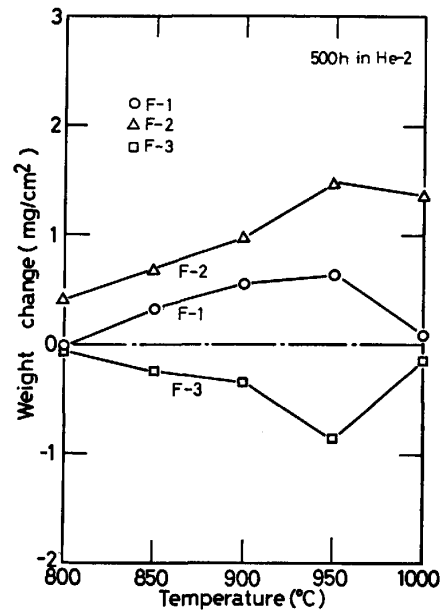


Fig. 8. Weight change as a function of corrosion temperatures.

そこで本研究の場合の Si の効果について考える。EPMA の観察結果と対応して、900°C, 500 h 腐食後の酸化状況を図示すると Fig. 7 のようになる。ここで注目したいのは Si の内部酸化の状況が各合金において異なることである。すなわち、F-1, F-2 合金においては Si が合金表面の粒界上、あるいは表面酸化物と合金の界面にそれぞれ内部酸化物として観察される。一方 F-3 合金では表面 MnCr_2O_4 , Cr_2O_3 皮膜と地金界面に $\sim 1\ \mu\text{m}$ 以下の薄さで、かなり均一に SiO_2 層が生成してい

ると考えられる。

DOUGLASS¹⁴⁾ らによると Ni-20Cr 合金への Si の添加は 1% では、SiO₂ の連続層を形成しにくく、塊状のものが存在して耐酸化性への効果は少ないが、3% 添加すると連続層が形成されるためには、1200°C 以上の高温かあるいは長時間の加熱が必要であるが、一方それによつて外層酸化物 Cr₂O₃ は熱衝撃に敏感となり冷却時に剥離すると報告している。この剥離は SiO₂ の高温での安定形である β-クリストバライトの冷却中 200~270°C で α-クリストバライトに変態するとき生ずる大きな体積変化に起因していると考えられる。

また 梶山¹⁵⁾ の 18-8 オーステナイト耐熱鋼に Si を 2.45 wt% 添加した場合の初期酸化膜の電子回折の研究によると大気中で、700~900°C 酸化初期にすでに合金表面に接して非晶質ながら SiO₂ の薄膜が形成され、この低伝導度の皮膜を通してわずかに外面に拡散した Cr がさらに選択的に緻密な Cr₂O₃ 皮膜を形成し、しかもこの酸化膜の欠陥を SiO₂ 皮膜が補填して耐酸化性に寄与していると報告している。

本研究における EPMA による酸化物の表面及び断面の観察結果では、Si の内部酸化物は認められなかつたが、表面酸化皮膜の裏側からの観察結果によると、Si の濃縮が認められた。また F-3 合金の表面酸化皮膜の冷却時の剥離などから考えると、F-3 合金においても、DOUGLASS あるいは梶山らの結果と同様に SiO₂ の薄い膜が表面酸化物と地金界面に一樣に生成していると思われる。この SiO₂ の薄い膜が、雰囲気と合金の間で起こる、脱・浸炭反応に対し障壁となり、Fig. 6 に示すように脱・浸炭を起りにくくしていると推察される。これらの知見から著者らは耐熱鋼に前もって SiO₂ 被覆を施すことにより、不純ヘリウム中での耐浸炭性及び耐酸化性が著しく向上することを明らかにした¹⁶⁾¹⁷⁾。

また、F-1, F-2 合金間での脱・浸炭及び酸化挙動の差異を比較検討すると、F-2 合金の方が、同一炭素濃度での炭素活量が大きいと考えられる。これは、F-2 合金の方が Ni 濃度が高いことによると考えられる。

また、脱・浸炭時の炭素濃度の深さ方向の変化から、同一温度での炭素の拡散速度は F-2 合金中の方が F-1 合金中より遅いと推察される。また、Si 内部酸化層が F-1 合金では F-2 合金より深い所に生じることも、F-1 合金中でのより速い酸素の拡散を示唆している。以上のことは、F-2 合金より Fe 濃度が高く Ni 濃度が低い F-1 合金中では、酸素、炭素などの侵入型原子の拡散速度が F-2 合金中のそれより速いことを示唆している。

5. 結 言

HTGR 近似ヘリウム中、800~1000°C の温度範囲で、オーステナイト系耐熱鋼の腐食試験を行い、その脱・浸炭挙動を酸化挙動と対応させて調べた。特に添加元素 Si の酸化挙動に着目して検討した結果次のような結論をえた。すなわち、本研究で使用した試験環境では、Si を 0.5~0.6 wt% 含む F-1, F-2 合金は雰囲気を持つ炭素活量と各合金中での炭素活量との差に対応して、900°C 以上で激しい脱炭あるいは浸炭を受ける。一方、F-3 合金では、800~1000°C の温度範囲での脱・浸炭は無視し得る程度しか生じなかつた。これは、F-3 合金中に 3.4 wt% 含まれる Si が、表面 Mn, Cr 酸化皮膜直下に均質な薄い SiO₂ 皮膜を生成し、これが強い防食効果を持つためと考えられる。しかし、一方この薄い SiO₂ 皮膜は降温時に、表面 Mn, Cr 酸化皮膜を剥離させてしまう。

終わりに臨み、本研究に関して有益な御教示、御助力を賜りました原子炉材料研究部、四竈樹男博士ならびに EPMA による分析に御協力をいただいた荒木弘技官に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 坂井義和, 田辺龍彦, 鈴木 正, 吉田平太郎: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1006
- 2) T. HIRANO, M. OKADA, H. ARAKI, T. NODA, H. YOSHIDA and R. WATANABE: Metall. Trans., 12A (1981), p. 451
- 3) T. HIRANO, H. ARAKI and H. YOSHIDA: J. Nucl. Mat., 97 (1981), p. 272
- 4) 行俊照夫, 榎木義淳, 吉川州彦: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 994
- 5) 新藤雅美, 近藤達男: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 20 (1979) 3, p. 313
- 6) R. H. KANE: Corrosion, 37 (1981), p. 187
- 7) 武井 厚, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 40 (1976), p. 32
- 8) 深瀬幸重, 根本力男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 688
- 9) J. M. FRANCIS: JISI, 204 (1966), p. 910
- 10) H. J. YEARIAN, H. E. BOREN, Jr. and R. E. WARR: Corrosion, 12 (1956), p. 561 t
- 11) J. E. RADAVICH: Corrosion, 15 (1959), p. 613 t
- 12) D. CAPLAN and M. COHEN: J. Met., 4(1952), p. 1057
- 13) 中山忠行, 押田良機: 日本金属学会誌, 35(1971), p. 358
- 14) D. L. DOUGLASS and J. S. ARMijo: Oxid. Met., 2 (1970) 2, p. 207
- 15) 相山正孝, 中山忠行: 日本金属学会誌, 24(1960), p. 541
- 16) 坂井義和, 四竈樹男, 田辺龍彦, 鈴木 正: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1375
- 17) Y. SAKAI, T. SHIKAMA and M. OKADA: Trans. ISIJ, 25 (1985), B28