

Ar-H₂O雰囲気における Fe-38Ni-13Co-4.7Nb-1.5Ti-0.4Si耐熱合金の高温酸化

草開 清志*・池上 慈郎*²・西本 哲郎*³・大岡 耕之*

High-Temperature Oxidation of Fe-38Ni-13Co-4.7Nb-1.5Ti-0.4Si
Superalloy in Ar-H₂O Atmosphere

Kiyoshi KUSABIRAKI, Jirou IKEGAMI, Tetsurou NISHIMOTO and Takayuki OOKA

Synopsis : The oxidation of an Fe-38Ni-13Co-4.7Nb-1.5Ti-0.4Si alloy, (Incoloy 909 type alloy (alloy 909), has been investigated in the temperature range of 1000K to 1400K in Ar-(1, 10%)H₂O atmosphere using metallographic, electron probe microanalysis and X-ray diffraction techniques.

The oxide scales consisted of an external scale and an internal scale which had an intergranular scale (>1200K) and an intragranular scale. The oxide phases in each scale were identified as α -Fe₂O₃(<1200K) or FeO (>1300K) and CoO·Fe₂O₃ and FeO·Nb₂O₅, respectively.

The morphologies, the oxide phases and the oxidation rates did not depend on the partial pressure of H₂O in the range between 1 and 10 percent in Ar gas. The rate constants for the intergranular scale formation in alloy 909 were about one-tenth as large as those in Fe-36%Ni alloy reported previously.

At all the temperatures the scales grew according to a parabolic rate law and the apparent activation energies for the processes were estimated.

Key words : oxidation ; Incoloy 909 ; superalloy ; scale ; high temperature.

1. 緒言

Fe-38Ni-13Co-4.7Nb-1.5Ti-0.4Si合金は比較的近年に開発された低熱膨張性耐熱合金である。主な析出強化相はγ相(Ni₃(Ti, Nb))である。この合金は920K程度まで使用可能であり、高温でも厳しいクリアランスの要求されるガスタービンエンジン用材料として注目されている¹⁾。

本合金には0.4%のSiが添加されており、高温の応力加速粒界酸化(Stress Accelerated Grain Boundary Oxidation: SAGBO)脆性に対してある程度抵抗性があるとされている²⁾³⁾、Crをほとんど含まないため、耐酸化性に対してはまだ解決すべき点が多く残されている。本合金の高温酸化挙動に関しては、これまで報告がほとんど無く、わずかにBricknellとWoodfordによる本合金に組成の近いFe-38Ni-14Co-5(Nb+Ta)-1.6Ti合金の大気酸化によるSAGBOに関する報告⁴⁾があるのみである。

一般にFe-Ni基合金は高温酸化によって表層に外部スケールを形成する他に、合金内部に粒界選択酸化によって内部スケールを形成する特徴がある^{5)~7)}。内部スケールは材料を高温で使用する際に脆化の原因となるだけでなく、製造過

程で熱間加工する際にも生じ、その後の製品の製造時に傷を発生させる原因として、また、これを防止あるいは除去する必要性から製造費を上昇させる原因として、合金製造の上からも生成挙動が重要視されている。

本研究では、標記合金の高温酸化挙動を基礎的に解明する目的で、報告のない水蒸気を含む雰囲気中の高温酸化挙動について詳しく調査し、Fe-36%Ni合金⁷⁾の結果と比較した。

2. 実験方法

供試材はTable 1に示す化学組成をもつ厚さ5mmの熱延板を素材とした。以後、本合金を909合金と呼ぶ。909合金

Table 1. Chemical composition of specimen (mass%).

Fe	Ni	Co	Cr	Nb	Ti	Mn
40.72	38.70	13.53	0.04	4.70	1.54	0.04
Si	C	B	P	S	N	O
0.36	0.013	0.0027	0.004	0.0008	0.0011	0.0018

平成5年12月20日受付 平成6年4月8日受理(Received on Dec. 20, 1993; Accepted on Apr. 8, 1994)

* 富山大学工学部(Faculty of Engineering, Toyama University, 3190 Gofuku Toyama 930)

* 2 富山大学工学部学生(現:(株)富山富士通)(Student, Faculty of Engineering, Toyama University, now Toyama Fujitsu Ltd.)

* 3 元富山大学工学部学生(Formerly Student, Faculty of Engineering, Toyama University)

をAr気流中、1400Kで1.8ks加熱保持して、結晶粒径を約160 μm に調整した後、5 mm \times 15mm \times 15mmの大きさに切断し、エメリー紙およびバフ研磨で鏡面に仕上げ、アセトンで脱脂、洗浄して実験に供した。酸化実験はAr-1% H₂Oおよび10% H₂O雰囲気、1000-1400K、無荷重の状態で3.6-72ks実施した。使用した実験装置はこれまでに使用した装置と同様である⁷⁻¹⁰⁾。得られた試料の表面および断面を光学顕微鏡、EPMAならびにX線回折を用いて観察と分析を行ない、また、生成した外部、粒界および粒内の各スケールの厚さを測定して成長速度を解析した。

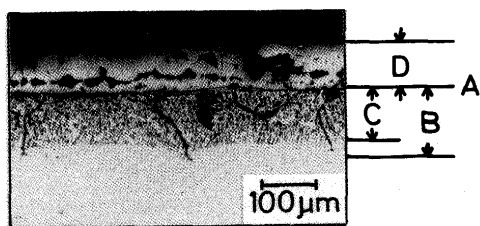
3. 実験結果および考察

3.1 スケールの名称

Fig. 1は909合金をAr-10% H₂O雰囲気、1300Kで36ks酸化処理した後の試料断面の光顕組織である。Aは酸化後も金属部分が残る最も外側の面であり、B、CおよびDはそれぞれ粒界酸化部、粒内酸化部および外部スケールである。粒界酸化部は粒界に沿って酸化物が先行して生成した領域であり、粒内酸化部は結晶粒内に斑点状に酸化物が生成した領域である。粒界酸化部では酸化物は連続していることを示し、粒内酸化部では酸化物は孤立しているように観察される。以後、前者の酸化物を粒界スケール、後者のそれを粒内スケール、両者をまとめて内部スケールと呼ぶ。Bより内側は未酸化の合金である。内部スケールは酸化の進行に伴い、Oの内方拡散により合金内部に向かって成長し、外部スケールは金属元素の外方拡散により、雰囲気側に向かって成長したものである。このようなスケールの生成形態は、従来のNi基合金で得られている知見⁵⁾⁻⁷⁾と一致している。

3.2 スケールの構成相

Fig. 2は909合金をAr-10% H₂O、1000Kで72ks酸化処理した際に生成した外部スケール(A)と内部スケール(B)のX線回折結果である。(A)は酸化した試料から外部スケールを剥離後、めこの乳鉢で微粉碎して測定したものであり、(B)は試料表面をエメリー紙で内部スケールの中心部に達するまで研磨して、研磨面を測定したものである。同定は後述



A : Surface of a sample before oxidation
B : Intergranular oxidation zone
C : Intragranular oxidation zone
D : External scale

Fig. 1. Cross section of alloy 909 oxidized in Ar-10% H₂O at 1300K for 36ks.

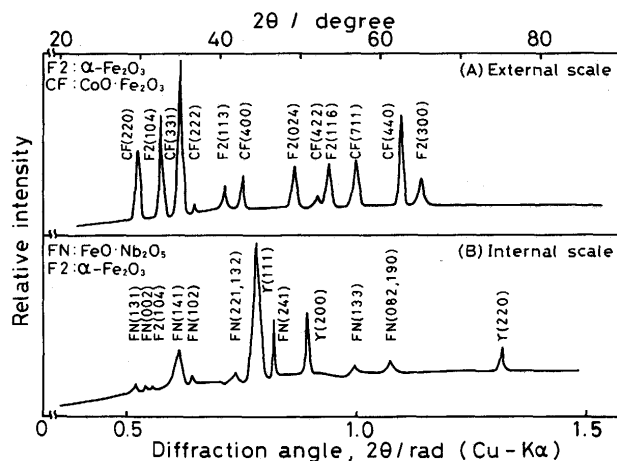


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of external: A and internal scale: B on alloy 909 oxidized at 1000K for 72ks in Ar-10% H₂O.

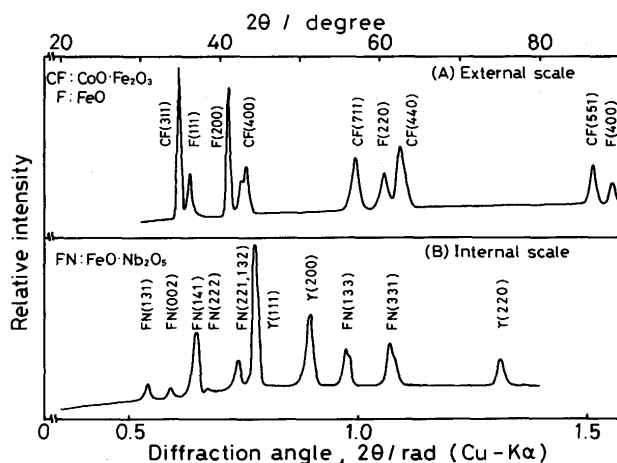


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of external: A and internal scale: B on alloy 909 oxidized at 1400K for 18ks in Ar-10% H₂O.

のEPMAの結果も考慮に入れた。Fig. 2によると、外部スケールは α -Fe₂O₃とCoO \cdot Fe₂O₃から構成され、内部スケールは大部分がFeO \cdot Nb₂O₅から構成されることを示した。内部スケールからは少量の α -Fe₂O₃も検出されたが、これは、試料の凹部に生成した外部スケールを検出した可能性がある。1200K以下の酸化ではスケールはいずれもFig. 2に類似した結果を示した。

Fig. 3はAr-10% H₂O雰囲気、1400Kで18ks酸化処理した場合の外部スケール(A)と内部スケール(B)のX線回折結果である。1400Kの酸化では、 α -Fe₂O₃は検出されず、外部スケールはFeOとCoO \cdot Fe₂O₃から構成され、内部スケールはFeO \cdot Nb₂O₅から成ることを示した。1300K以上の酸化では生成したスケールはいずれもFig. 3と類似した結果を示した。

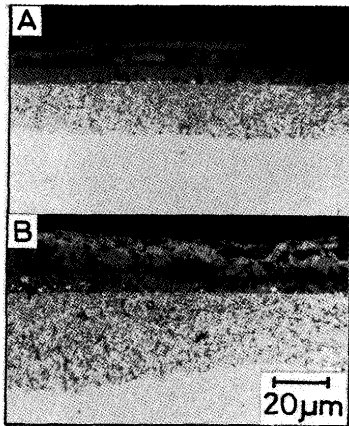
Ni-Nb合金¹¹⁾の1023K、P_{O₂}=40Paの酸化ではT-Nb₂O₅、NiO等の生成が報告されているが、本実験条件下の909合金ではこれらの酸化物の生成は認められなかった。

Ar-1% H₂O雰囲気についても同様の測定を行なったが、スケールの構成相には大差はなかった。

3・3 スケールの形態

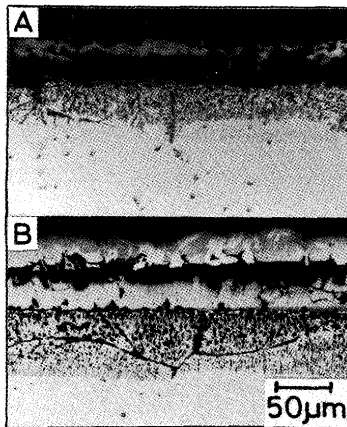
Fig. 4はAr-10% H_2O 雰囲気, 1000Kでそれぞれ18(A), 72ks(B)酸化した際の試料断面の光顕組織である。18ks酸化した場合, 元の試料面の外側には外部スケールが生成し, 外部スケールの中央には試料の冷却の際に生じたき裂が認められる。元の試料面の内側には粒内スケールが認められる。この温度(<1100K)ではFe-36%Ni合金⁷⁾の場合と同じく, 粒界酸化は明瞭に現われない傾向があった。72ks(B)酸化した場合には18ks酸化したものに比べて, 各スケールの厚みは増加した。写真では外部スケールには多くの空隙があり, 組織は2相から成り, 雰囲気側には灰白色の酸化物相が多く, 合金側には灰色の酸化物相が多く認められる。色調と生成位置から判断すると, 各酸化物相はそれぞれX線回折で存在が確認された α - Fe_2O_3 と $CoO \cdot Fe_2O_3$ であると考えられる。粒内酸化物は外部スケール中の内側の酸化物相($CoO \cdot Fe_2O_3$)と類似した灰色の色調であるが, X線回折の結果を考慮すると $FeO \cdot Nb_2O_5$ と考えられる。

Fig. 5はAr-10% H_2O 雰囲気, 1200Kでそれぞれ18(A),



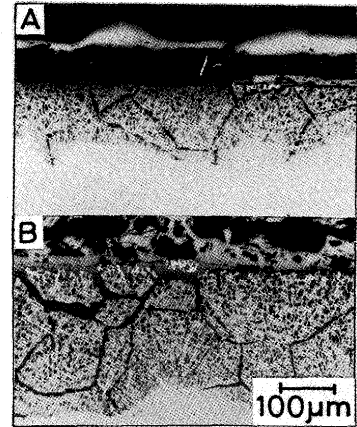
A:18ks B:72ks

Fig. 4. Cross sections of alloy 909 oxidized in Ar-10% H_2O at 1000K.



A:18ks B:72ks

Fig. 5. Cross sections of alloy 909 oxidized in Ar-10% H_2O at 1200K.



A:18ks B:72ks

Fig. 6. Cross sections of alloy 909 oxidized in Ar-10% H_2O at 1400K.

72ks(B)酸化した際の試料断面の光顕組織である。スケールは外部, 粒内, 粒界の各スケールから構成されている。外部スケールは試料研磨の際の応力で, 一部が欠落している。72ks酸化試料(B)では各スケールの成長が進み, 厚い層を形成している。この温度では, 粒界スケールの生成が明瞭である。(A), (B)のいずれも外部スケールはそれぞれ灰白色と灰色の2相の酸化物から成り, 1000K酸化試料よりも高温のため, 酸化物の結晶粒径は大きい。各酸化物相は α - Fe_2O_3 と $CoO \cdot Fe_2O_3$ と考えられる。粒界スケール, 粒内スケールは色調に相違が認められず, いずれも $FeO \cdot Nb_2O_5$ と考えられる。

Fig. 6はAr-10% H_2O 雰囲気, 1400Kでそれぞれ18(A), 72ks(B)酸化した際の試料断面の光顕組織である。高温酸化のため, 各スケールは厚く, 酸化時間の経過と共に漸次成長した。1300K以上の酸化では外部スケールは灰色の酸化物相から成り, $CoO \cdot Fe_2O_3$ と考えられる。X線回折で検出された FeO の存在位置は明瞭ではない。粒界スケールおよび粒内スケールは明確に識別できる。いずれも同じ色調で, $FeO \cdot Nb_2O_5$ と推察される。

スケールを含む試料断面のEPMAによる2次電子像の観察と特性X線による線分析の結果をFig. 7~9に示す。

Fig. 7はAr-10% H_2O 雰囲気, 1000Kで54ks酸化した場合の解析結果である。右側に外部スケールがあり, 左約2/3は合金内部である。外部スケールの中央に大きなき裂がある。Fig. 4の光顕写真ほど鮮明ではないが, 外部スケールは2相から成ることを示している。合金内部の外部スケール側には粒内スケールの生成がある。中央下の水平白線部をFe, Ni, CoおよびNbについて線分析した結果では, 外部スケールはFe濃度が高く, Coは部分的に富化した領域と欠乏した領域から成り, 2相の存在を示す2次電子像とよい対応を示した。いずれの領域もNiは検出されない。前者は $CoO \cdot Fe_2O_3$, 後者は α - Fe_2O_3 と推察される。Nbはいく分検出されるが, X線回折で外部スケールにNbの酸化物が検出されない

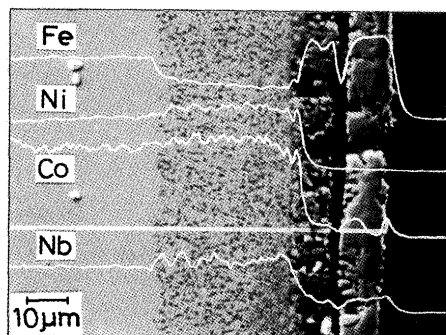


Fig. 7. Concentration profiles of Fe, Ni, Co and Nb across alloy 909 oxidized at 1000K for 54ks in Ar-10% H₂O.

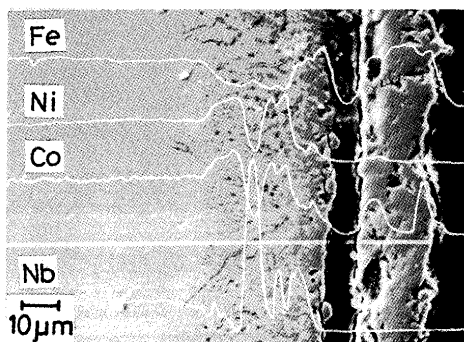


Fig. 8. Concentration profiles of Fe, Ni, Co and Nb across alloy 909 oxidized at 1200K for 10.8ks in Ar-10% H₂O.

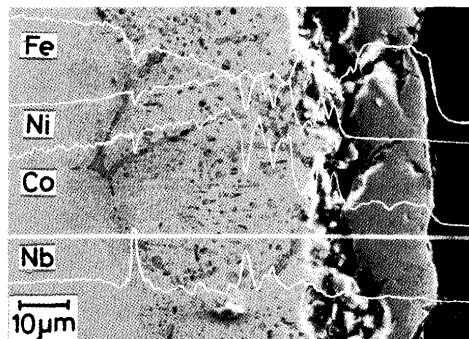


Fig. 9. Concentration profiles of Fe, Ni, Co and Nb across alloy 909 oxidized at 1400K for 3.6ks in Ar-10% H₂O.

ことから、生成量が少ないか、CoO・Fe₂O₃、 α -Fe₂O₃中に固溶している可能性がある。内部スケールではFe濃度は低く、Ni, Co, Nbは富化している。酸化物相はX線回折によりFeO・Nb₂O₅と考えられるが、このEPMAの結果では酸化物相が微細に分散しているため、いずれの元素が酸化物を構成しているのか、また、どの元素が残留合金部に富化しているのかは明確ではない。

Fig. 8はAr-10% H₂O雰囲気、1200Kで10.8ks酸化した場合の解析結果である。Fig. 7と同様に、右端に外部スケールがあり、左約3/4は合金内部である。合金内部の外部スケール側には内部スケールが生成している。各スケールはいず

れも灰色を呈し、顕微鏡組織に認められた3相の酸化物(α -Fe₂O₃, CoO・Fe₂O₃, FeO・Nb₂O₅)は2次電子像では識別できない。水平白線部の線分析によると、外部スケールはFeの濃度が高く、Coは部分的に富化した領域(Fe濃度はやや低い)と欠乏した領域(Fe濃度は高い)から成っている。前者はCoO・Fe₂O₃、後者は α -Fe₂O₃と推察される。この温度では外部スケールにはNiの他にNbもほとんど検出されない。内部スケールではFeとNbの濃度が高く、残留合金部ではNiとCoが富化している。NbはFeと同様、内部スケール中に多く検出され、酸化物(FeO・Nb₂O₅)の形成を示唆している。

Fig. 9は1400Kで3.6ks酸化した場合の解析結果である。右端に外部スケールがあり、左約3/4は合金内部である。合金部には結晶粒界に沿って酸化の進んだ粒界スケールと結晶粒内に斑点状に生成した粒内スケールが認められる。各部のスケールはいずれも灰色の相から成っている。水平白線部の線分析によると、外部スケールはFe, Co濃度が高く、Ni, Nbをほとんど含有していない。粒界スケールおよび粒内スケールではFeとNbの濃度は高く、NiとCoの濃度は低い。未酸化の残留合金中ではNi, Coの富化が認められ、Feは外方拡散して外部スケールを形成し枯渇している。外部スケールはCoO・Fe₂O₃、粒界、粒内スケールはFeO・Nb₂O₅と考えて矛盾はない。ただし、X線回折で確認された外部スケール中のFeOは、顕微鏡組織と同様にEPMA解析でも存在位置は明白ではない。SiとTiについても線分析したが、X線強度が弱く存在位置は特定できなかった。

Ar-1% H₂O雰囲気高温酸化した場合についても同様の実験と解析を行なったが、スケールの組成、形態等には顕著な相違は認められなかった。

3・4 スケールの成長速度と活性化エネルギー

Fig.10~12はそれぞれ909合金をAr-10% H₂O雰囲気酸化した際に生成した外部、粒界および粒内の各スケールの厚さと酸化時間の平方根の関係を示したものである。

Fig.10によると、外部スケールの成長は高温ほど速いことを示した。いずれの温度でも、厚さと時間の平方根の間には直線関係が成立し、外部スケールの成長が拡散律速を示唆する放物線則に従うことを示した。

Fig.11によると、粒界スケールは1000-1100Kの酸化では生成が確認されなかったため、ここには示していない。1200-1400Kの領域では生成が確認され、高温ほど成長が速いこと、ならびに粒界スケールの成長が拡散律速を示唆する放物線則に従うことを示した。

Fig.12によると、この場合も粒内スケールは高温ほど成長が速く、いずれの温度でも拡散律速を示唆する放物線則が成立することを示した。

各部のスケールの成長が拡散律速を示唆する放物線則に従ったことから、スケールの厚さ ξ が $\xi = (kt)^{1/2} + \text{定数}$ (k : 成長速度定数, t : 酸化時間)で表わされるとし、各直線の勾配から k を求め、Arrheniusプロットしたところ、Fig.13を

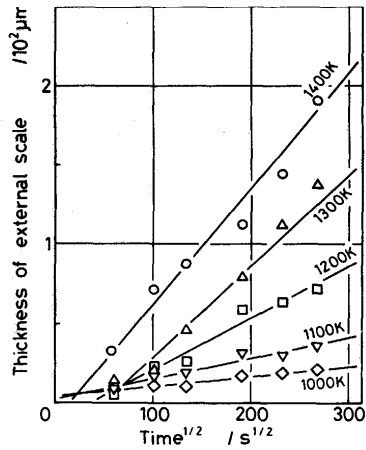


Fig. 10. Effects of temperature on the thickness of external scale on alloy 909 oxidized in Ar-10% H₂O.

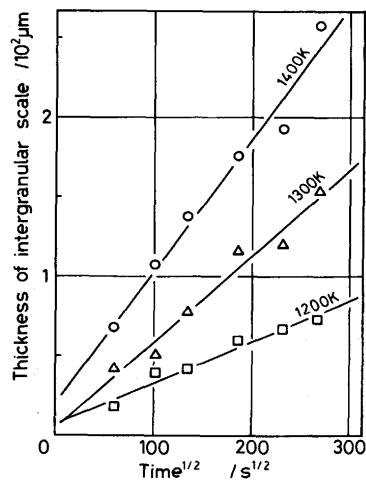


Fig. 11. Effects of temperature on the thickness of intergranular scale in alloy 909 oxidized in Ar-10% H₂O.

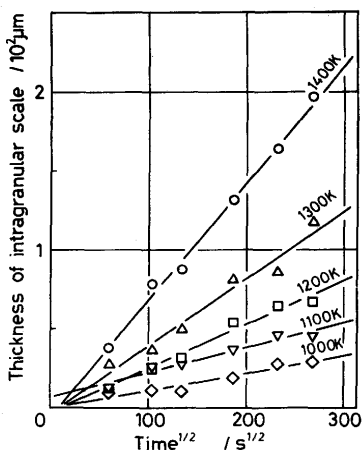


Fig. 12. Effects of temperature on the thickness of intragranular scale in alloy 909 oxidized in Ar-10% H₂O.

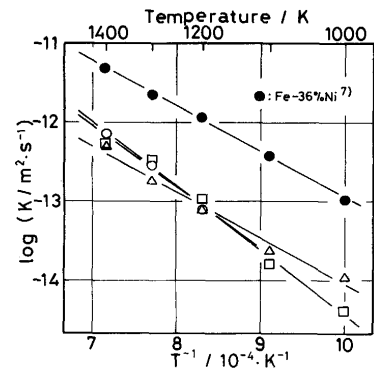


Fig. 13. Arrhenius plots of parabolic rate constants for external (□), intergranular (○, ●) and intragranular (△) scale formation with alloy 909 oxidized in Ar-10% H₂O.

Table 2. Apparent activation energies for the scale growth obtained in alloy 909 oxidized in Ar-1, 10% H₂O.

Environment	Apparent activation energy (kJ/mol)		
	External scale	Intergranular scale	Intragranular scale
Ar-1% H ₂ O	140	148	118
Ar-10% H ₂ O	152	165	112

本研究のP_{H2O}の範囲では、スケールの成長速度はFe-36% Ni合金⁷⁾の場合と同様に、P_{H2O}に依存しないことが明らかとなった。この結果は、スケールの成長が拡散律速を示唆した前述の結果と矛盾しないものである。測定値の比較が可能で、SAGBOに最も関連性のある粒界スケールについて、Fe-36%Ni合金の結果と成長速度定数を比較してみると、Fig.13に示すようにいずれの酸化温度においても、909合金の方が約1/10と小さいことを示した。本結果のみからは0.4% Si添加の効果であるか否かは判断できないが、909合金はFe-36%Ni合金に比べて粒界酸化はある程度抑制されているといえる。

909合金はAr-1%および10% H₂Oのいずれの雰囲気においても、外部、粒界および粒内の各スケールの成長がArrheniusの式($k = k_0 \exp(-E/RT)$, k_0 : 定数, R : 気体定数, T : 絶対温度, E : 活性化エネルギー)に合うものと判断して、直線の勾配からスケールの成長速度に関する見掛けの活性化エネルギー E を求めた。結果をTable 2に示す。

3.5 スケールの生成過程

酸化機構の詳細については不明な点が多いが、各スケールは概ね次のような過程を経て成長するものと考えられる。すなわち、酸化の極く初期には、合金表面の構成成分中のFe, Ni, Co, Nb, Ti, Si等は、Oに対する親和力の違い(親和力は、Ni < Co < Fe < Nb < Si < Tiの順に大きい)から、親和力の大きい元素が優先的に酸化されて、極めて薄い表層スケールを形成する。このため、合金表面では未酸化の元素の富化が生じ、表層スケールの生成とあいまって、酸化はしだいに進行し難くなる。内部スケールはまだ生成して

得た。

Ar-1% H₂O雰囲気での酸化についても同様の解析を行なったが、Ar-10% H₂Oの場合と類似した結果を示した。

いない。しかし、酸化時間の経過と共にOとの親和力の小さい元素の富化した領域でも原子の拡散の容易な結晶粒界や各種の格子欠陥を経て、Oはしだいに合金内部に浸透し始める。浸透したOは主要浸透経路の粒界でOと親和力の強い元素と反応して局所的な酸化を起こし、粒界酸化物を生成し、酸化は漸次内部に進行するようになる。酸化を継続すると、粒内でもO濃度は漸次上昇し、臨界濃度を超えると酸化物の生成が起こり、粒内酸化物として成長し始める。X線回折によると、内部スケール中の酸化物はいずれの条件で酸化した場合でも、FeO・Nb₂O₅と α -Fe₂O₃(<1200K, ただし、後者は前述のように外部スケールの可能性がある)であり、これら以外は検出されないことから、本実験条件下の合金内部ではCoやNiが酸化する程度のOポテンシャルにはなっていないものと考えられる。内部スケールの成長に伴い、残存する合金部では漸次未酸化のNiやCoの富化が起こる。なお、いずれの条件で酸化した場合でも、Fe, Nb以外にOと親和力の強いSiやTiの酸化物はEPMAやX線回折で検出されなかったが、これらは合金中の含有量が少なく、生成量が僅かなためか、非晶質のためか、あるいは酸化物相中に固溶しているためと考えられる。

一方、内部スケール中でFeはFeO・Nb₂O₅となる以外に、合金母相の拡散の容易な粒界や粒界スケールないしは連続した酸化物相を経て、外方へ拡散し、表面で雰囲気中のOと反応し、外部スケールの α -Fe₂O₃(<1200K), FeO(>1300K))を形成する。Coは前述の理由のためであろう、内部スケールを形成することはないが、Feと同様に外方拡散して外部スケール上で雰囲気中のOと反応し、酸化物(CoO・Fe₂O₃)を形成する。Nbも1000K程度ではわずかではあるが、外方拡散していると考えられる。

1100K以下で粒界酸化が顕著に現われないのは次のような現象が生じている可能性がある。すなわち、この温度では合金中のOの溶解度が小さく、熱力学的に高温側よりも低い濃度で酸化物を生成し得ることが期待できる。したがって、粒内でのOの供給は高温ほど十分でないものの、酸化物の形成が容易で、しかも微細に生成するために、酸化物近傍の合金中ではNiやCoの富化は高温ほど進行せず、FeやNbの供給が比較的容易なために酸化物は連続して成長し続ける。粒界と粒内のスケールの形態、組成ならびに酸化速度が類似しているために、両者の差が明瞭に現われないものと推察される。松野ら¹²⁾は、Fe-Ni合金の粒内スケールは多数の酸化物が曲がりくねったトンネル状に連なった状態にあると論じている。ただし、この場合の粒内酸化物相が3次元的に連続した構造をしているか否かは明確ではなく、今後の解明が必要である。

本研究は無荷重下の高温酸化挙動を調査したが、SAGBOについては今後の課題である。

4. 結言

Ar-1%および10% H₂O雰囲気におけるFe-38Ni-13Co-4.7Nb-1.5Ti-0.4Si耐熱合金(909合金)の高温酸化挙動を明白にするため、1000-1400Kの酸化で生成するスケールの形態、組成および厚さの観察と測定を行なった。

本研究で得られた結果を要約すると以下のようになる。

(1) 909合金を高温酸化すると、外部スケールと内部スケールが生成し、1200K以上では後者は粒界酸化物と粒内酸化物から構成された。1100K以下の酸化では粒界スケールは顕著に現われなかった。

(2) 外部スケールは1200K以下の酸化ではCoO・Fe₂O₃と α -Fe₂O₃から構成され、1300K以上ではCoO・Fe₂O₃とFeOから構成された。内部スケールはいずれの温度でもFeO・Nb₂O₅から構成されていた。SiやTiの酸化物はEPMAおよびX線回折では検出されなかった。

(3) 雰囲気中の水蒸気分圧が1~10%に変化しても酸化速度ならびにスケールの形態への影響は顕著でなかった。粒界スケールの成長速度定数はFe-36%Ni合金のその約1/10であった。

(4) 外部、粒界および粒内の各スケールの成長は酸化温度や雰囲気が異なっても、いずれも放物線則に従った。成長の見掛けの活性化エネルギーが算出された。

最後に研究試料の溶製と加工に御協力を頂きました新日本製鉄(株)光製鉄所技術研究部に深く感謝致します。本研究の一部がいすゞ自動車(株)からの研究助成金により実施されたことを記し、感謝の意を表します。

文 献

- 1) D.F.Smith and J.S.Smith: Physical Metallurgy of Controlled Expansion Inver-Type Alloy, ed. by K.C.Russell and D.F.Smith, (1990), p.253 [The Minerals, Metals & Materials Society]
- 2) D.F.Smith, J.S.Smith and S.Floreen: Superalloys 1984, (1984), p.591 [Warrandale, PA: The Metallurgical Society of AIME]
- 3) K.A.Heck, D.F.Smith, J.S.Smith, D.A.Wells and M.A.Holderby: Superalloys 1988, (1988), p.151 [The Metallurgical Society of AIME]
- 4) R.H.Bricknell and D.A.Woodford: Metall. Trans. A., **12A** (1981), p.1673
- 5) I.A.Menzies and J.Lubkiewicz: Oxidation of Metals., **3** (1971), p.41
- 6) W.J.Tomlinson and I.A.Menzies: Oxidation of Metals., **12** (1978), p.215
- 7) 草開清志, 土岐浩之, 石黒隆義, 大岡耕之: 鉄と鋼, **74**(1988), p.871
- 8) 草開清志, 土岐浩之, 朝見浩治, 石黒隆義, 大岡耕之: 鉄と鋼, **74**(1988), p.863
- 9) 草開清志, 杉原俊英, 大岡耕之: 鉄と鋼, **77**(1991), p.123
- 10) 草開清志, 杉原俊英, 大岡耕之: 鉄と鋼, **78**(1992), p.829
- 11) 米岡俊明, 山脇道夫, 菅野昌義: 日本金属学会誌, **43**(1979), p.1144
- 12) 松野二三郎, 錦田俊一, 原田武男: 鉄と鋼, **67**(1981), p.2029