

メタルハニカム触媒担体用ステンレス鋼箔の 高温酸化にともなう異常伸び現象

田中 浩司*・斎藤 卓*

Anomalous Expansion of Stainless Steel Foil for Metal Honeycomb Catalytic Converter Induced by High-Temperature Oxidation

Kouji TANAKA and Takashi SAITO

Synopsis : High-temperature oxidation behavior of γ -Al₂O₃ slurry coated Fe-20Cr-5Al based thin foil (50 μ m in thickness) for a catalytic converter has been investigated. An anomalous foil expansion during high-temperature oxidation was observed in a case that the γ -Al₂O₃ slurry contains Ce³⁺ or La³⁺ or Y³⁺. The expansion was accelerated by minor additives to the stainless steel foil such as Nb, Ti, Ta, or Mo. On the other hand, the expansion was effectively suppressed by a small addition of rare-earth elements or yttrium to the stainless steel foil. It has been concluded that the foil expansion was resulted from a creep deformation by a compressive stress which is accumulated in the course of lateral growth of α -Al₂O₃ scale formed between the foil and the coated layer.

Key words : high-temperature oxidation ; stainless steel foil ; catalytic converter ; γ -Al₂O₃ ; slurry ; α -Al₂O₃ ; scale ; Y ; Ce ; La ; Ti ; Nb.

1. 緒言

自動車の排ガス浄化用触媒担体は従来、コーディエライト製セラミックス担体が主流であったが、現在ではフェライト系ステンレス鋼箔を用いたメタル担体が、多くの市販車に搭載されている^{1)~4)}。セラミックス担体の壁厚に比べて、厚さ1/3以下のステンレス鋼箔をハニカム状に成形したメタル担体は、開口率ならびに比表面積がはるかに大きいため、セラミックス担体に対して小型化が可能であり、また排ガス圧力の損失低減に有効⁵⁾である。さらに、メタル担体は、高温かつ振動をともなうエキゾーストマニホールド直下へ設置することにより、エンジン始動時に優れた浄化性能を発揮するため、今後の触媒担体の主流として定着するものと考えられている。しかしながら近年、排ガス温度はますます上昇する傾向にあり、メタル担体にもいっそうの高耐熱化が求められている。

Fig. 1は、通常の使用条件よりも苛酷な熱サイクル試験におけるメタル担体の断面を、試験前後で比較したものである。このような試験では、図のようにハニカム内部が大きく膨張して突出することがある。変形量の大きさを考慮すると、この現象を熱応力のみで説明することは難しく、担体材料であるステンレス鋼箔（以下、SUS箔）そのものの劣化が示唆される。

本SUS箔は、Fe-Cr-Al系耐熱性ステンレスであり、メタ

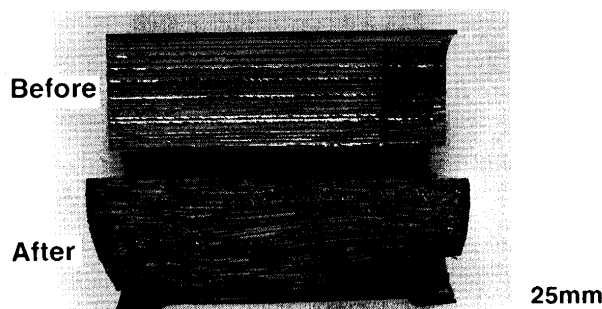


Fig. 1. Vertical cross section of metal honeycomb catalytic converter before and after thermal cyclic test.

ル担体用材料として、その高温酸化特性に関する多くの報告がある⁶⁾が、いずれも素材そのものの挙動を調査したものである。しかし、実際の使用環境を考慮した場合、触媒物質をコーティングした状態での酸化挙動を明らかにしておくことが重要と考えられる。そこで本研究では、触媒コートによるメタル担体用SUS箔の高温酸化挙動の変化に注目し、上記の異常変形の現象解析を行うとともに、変形におよぼす材料側の諸因子について検討した。

2. 実験方法

2・1 供試ステンレス鋼箔と触媒層をコートした箔サンプルの作製

平成7年3月16日受付 平成7年5月26日受理 (Received on Mar. 16, 1995; Accepted on May 26, 1995)

* (株)豊田中央研究所 (Toyota Central Research and Development Laboratories Inc., 41-1 Aza Yokomichi Oaza Nagakute Nagakute-cho Aichi-gun Aichi-ken 480-11)

Table 1. Chemical analysis of stainless steel foils. (mass%)

No.	Cr	Al	La/Ce	Y	Nb	Ti	Mo	Ta	Fe
1	20.03	5.19	—	—	—	—	—	—	Bal.
2	20.11	5.12	0.053	—	—	—	—	—	Bal.
3	19.59	5.33	0.138	—	—	—	—	—	Bal.
4	20.00	5.44	0.141	—	—	—	—	—	Bal.
5	20.85	5.22	0.040	—	0.15	—	—	—	Bal.
6	21.33	5.39	0.052	—	—	0.09	—	—	Bal.
7	20.91	5.21	0.089	—	—	0.05	—	—	Bal.
8	20.71	5.17	0.111	—	—	0.10	—	—	Bal.
9	20.32	5.16	0.086	—	—	—	2.48	—	Bal.
10	20.03	5.36	—	0.04	—	—	—	—	Bal.
11	20.30	5.56	—	0.08	—	—	—	—	Bal.
12	19.97	5.20	—	0.11	—	—	—	—	Bal.
13	20.41	5.42	—	0.06	—	0.07	—	—	Bal.
14	19.27	5.20	—	0.076	—	—	—	1.18	Bal.

本実験で用いたSUS箔No. 1~14 (厚さ $50\mu\text{m}$)の化学組成をTable 1に示す。いずれも基本組成はFe-20Cr-5Al(合金組成は全てmass%で表記)であり、微量元素としてLa/Ce(ミッシュメタル)、あるいはYが添加されている。これらはFe-Cr-Al系に限らず、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 皮膜を形成する耐熱合金の耐酸化性を向上させる元素として古くから知られている⁷⁾。また、冷延性あるいは高温強度を確保するため、多くのSUS箔にはNb, Ti, Zr, Mo, Ta等が複合添加されている。

高温加熱試験に供した触媒コート箔は、以下のようにして作製した。まず、 $10\text{mm}\times 40\text{mm}$ に切断したSUS箔に、触媒用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ベースのスラリーを約 $20\mu\text{m}$ 厚さにコーティングして乾燥させた。この後、助触媒Ceおよび貴金属Pt, Rhをそれぞれの硝酸塩水溶液により、逐次含浸担持した。以下、SUS箔の素材に対して、これらコート過程の各箔サンプルをそれぞれ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ コート材、Ce担持材、Pt担持材と呼ぶ。

また、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 純粉末に種々の酸化物、硝酸塩、炭酸塩などをそれぞれ10mass%混合したスラリーを個別に調整して、触媒層を構成する各物質の作用についても調査した。

2・2 高温加熱試験と酸化挙動の検討

各箔サンプルを、電気炉により静止大気中1373Kまたは1473Kにて最長360ksまで加熱保持し空冷した。冷却後の箔サンプルについて寸法変化測定、ならびにEPMAによる断面Al濃度分析を実施した。また、加熱後の箔サンプルについて、触媒層を超音波洗浄により脱落させた後、液体窒素中で機械的に破断させ、断面近傍に注目して酸化皮膜の表面および断面形態をSEM観察した。さらに、一部のサンプルについては、希塩酸中でメタル部分を電解して酸化皮膜を抽出し、メタルとの界面側(裏側)からも観察を行った。このとき、皮膜中の介在物についてEDAXにより分析した。

2・3 ^{18}O トレーサによる2段階酸化実験

Fe-Cr-Al合金⁸⁾⁹⁾およびNi-Al合金¹⁰⁾など、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 皮膜を形成する耐熱合金においては、 ^{18}O トレーサを用いた2段階酸化実験により、酸化物の形成に関わる酸素の挙動が解析

され、皮膜の成長機構が議論されている。本実験でも同様な手段により、触媒層の有無に対する酸化物形成・皮膜成長機構の変化について検討した。すなわち、SUS箔の素材およびPt担持材を、大気中で1373K \times 10.8ks加熱しいったん冷却した後、石英管中に25KPaの $^{18}\text{O}_2$ とともに封入して、さらに1373K \times 25.2ksの加熱を行った。このような2段階酸化により形成された酸化皮膜について、 ^{16}O 、 ^{18}O 各イオンの厚さ方向強度分布をSIMSにて分析し、皮膜中で新旧酸化物が形成される位置関係を把握することにより、皮膜の成長機構を推定した。

3. 実験結果および考察

3・1 触媒層をコートしたステンレス鋼箔の伸び現象

Fig. 2に、Fe-20Cr-5Al-0.15Nb-0.04La/Ce箔(No. 5)のCe担持材を、1373K \times 360ks加熱したときの外観変化を示す。図から明らかのように、加熱後のサンプルに著しい寸法増加が認められる。すなわち、触媒層をコートしたメタル担体用SUS箔は、外的拘束による熱応力や繰返し加熱を受けない状態であっても、高温保持のみにより異常な伸び現象を起こすのであって、これがFig. 1に示したメタル担体の高温異常変形の主要原因のひとつと考えることができる。

Fig. 3に、No. 5箔の素材、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ コート材、Ce担持材、Pt担持材の1373K加熱による寸法変化を加熱時間に対して示

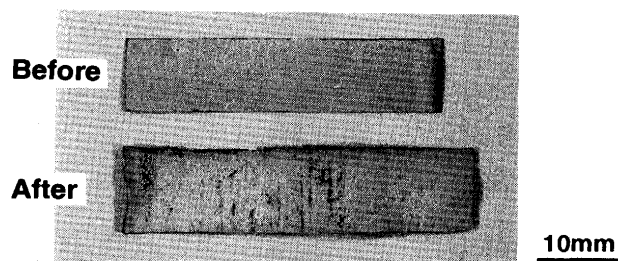


Fig. 2. Appearance of Ce-containing $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ slurry coated foil (No.5) before and after exposure in Air at 1373K for 360ks.

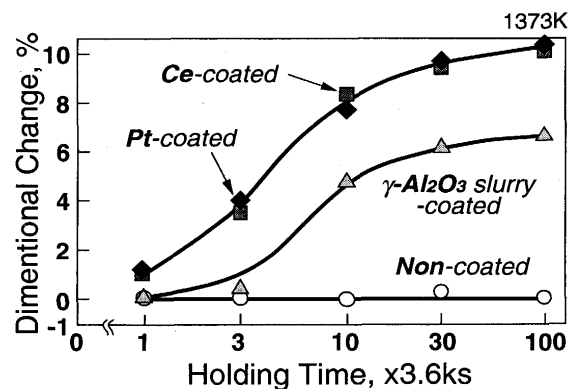


Fig. 3. Dimensional change of non-coated and coated foils (No.5) with holding time.

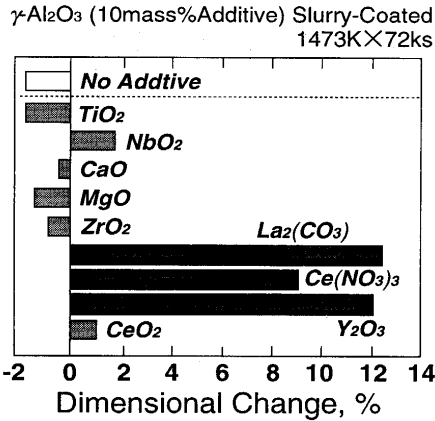


Fig. 4. Effect of additives to γ - Al_2O_3 slurry on dimensional change of coated foil (No.5).

す。これより、No. 5箔素材は、360ksまで加熱してもほとんど寸法変化が見られないのに対し、 γ - Al_2O_3 コート材では36ks加熱後、またCe担持材、Pt担持材ではさらに短時間間から寸法増加が認められるようになり、伸び量は加熱時間とともに増加することが分かる。

Fig. 4は、伸び現象に対する、触媒層中の成分の影響を詳細に調査するため、 γ - Al_2O_3 純粉末ベースとして添加物質を変化させた10種類のスラリーをコートしたNo. 5箔について、1473K \times 72ks加熱後の寸法変化を比較したものである。まず、純 γ - Al_2O_3 ベーススラリーをコートしたNo. 5箔は、加熱によりわずかに収縮する傾向を示し、また種々の酸化物を添加した場合にも、ほとんどのコート材は伸びを示さない。しかし、 Y_2O_3 、 $\text{La}_2(\text{CO}_2)_3$ 、および $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ を含むスラリーの場合には、いずれも10%以上の著しい伸びが発生することが分かる。 $\text{La}_2(\text{CO}_2)_3$ ならびに $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ は、それぞれ γ - Al_2O_3 の高耐熱化(相転移抑制)成分および助触媒として不可欠な物質である。したがって、この両成分が、触媒コート箔の伸び現象を発現させる本質的な原因物質であると考えられる。

3・2 酸化挙動

箔伸び現象とSUS箔の高温酸化挙動との関連を検討するため、箔断面において高温加熱にともなう固溶Al濃度変化を測定した。Fig. 5 (a)は、No. 5箔の素材、 γ - Al_2O_3 コート材、Ce担持材についての測定結果である。No. 5箔素材では、1373K \times 3.6ksの加熱によって直ちに酸化皮膜が形成され、その後安定な酸化挙動を示すが、これを反映して固溶Al濃度は約1%減少した後、ゆるやかに減少している。一方、触媒コート箔では固溶Al濃度の減少がより速く進行し、中でもCe担持材、Pt担持材では、 γ - Al_2O_3 コート材よりいっそう減少が著しい。

Fig. 5 (b)は、各時点における固溶Al濃度減少量、すなわち酸化により消費されたAl量に対して、それぞれの寸法変化を整理したものである。これから、触媒コート箔における箔伸びは、酸化皮膜が形成された直後のAl減少量1~2%

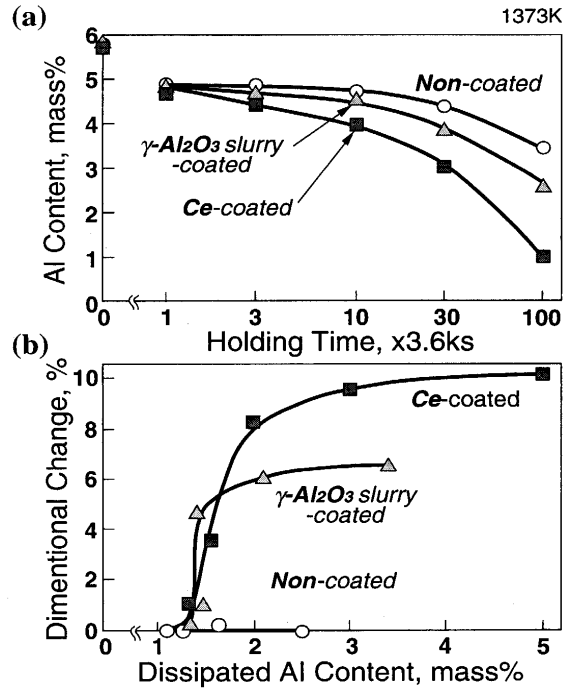


Fig. 5. (a) Change in Al content in non-coated and coated foils (No.5) with holding time. (b) Dimensional Change of non-coated and coated foils (No.5) with dissipated Al content.

の時点で急激に発生している。箔伸びに関しては、Fe-20Cr-5Al-Ce-La箔の1373Kでの酸化において、固溶Alがほぼ枯渇した酸化増量8g/m²時点で、最大2%の寸法増加が報告されている¹¹⁾。これに対して、本触媒コート箔の伸びは、はるかに初期段階で発生しており、上記のようなSUS箔そのものの異常酸化にともなう伸びとは全く異なる現象であると考えられる。

3・3 酸化皮膜の形態と伸び現象の発生メカニズム

伸び現象と酸化皮膜の形成・成長挙動との関連を検討するため、まず、触媒層の有無による皮膜形態の変化を検討した。Fig. 6 (a)~(f)は、1373K \times 108ks加熱後のNo. 5箔サンプルの酸化皮膜について、表面ならびに断面をSEM観察したものであり、寸法変化を生じていないNo. 5箔素材(a~c)と約10%の伸びを生じたCe担持材(d~f)とを比較して示した。No. 5箔素材の酸化皮膜は、表面(a)から分かるように、きわめて微細な α - Al_2O_3 からなり、緻密かつ平滑である。また、断面(b), (c)は柱状結晶で構成されている。これに対し、Ce担持材の皮膜表面(d)はしわ状に波打っており、比較的粗い結晶粒が認められる。低倍率断面(e)を見ると、下地のメタルが皮膜の波打ちにそって変形しており、界面に顕著な空洞は認められない。さらに、高倍率断面(f)では、等軸結晶が多く見られることが分かる。

Golightlyら¹²⁾¹³⁾は、Fe-Cr-Al(-Y)系合金の酸化挙動に関する報告において、①Yを含まないFe-Cr-Al合金の酸化皮膜では、新しい α - Al_2O_3 が既存の皮膜内部に形成され易いた

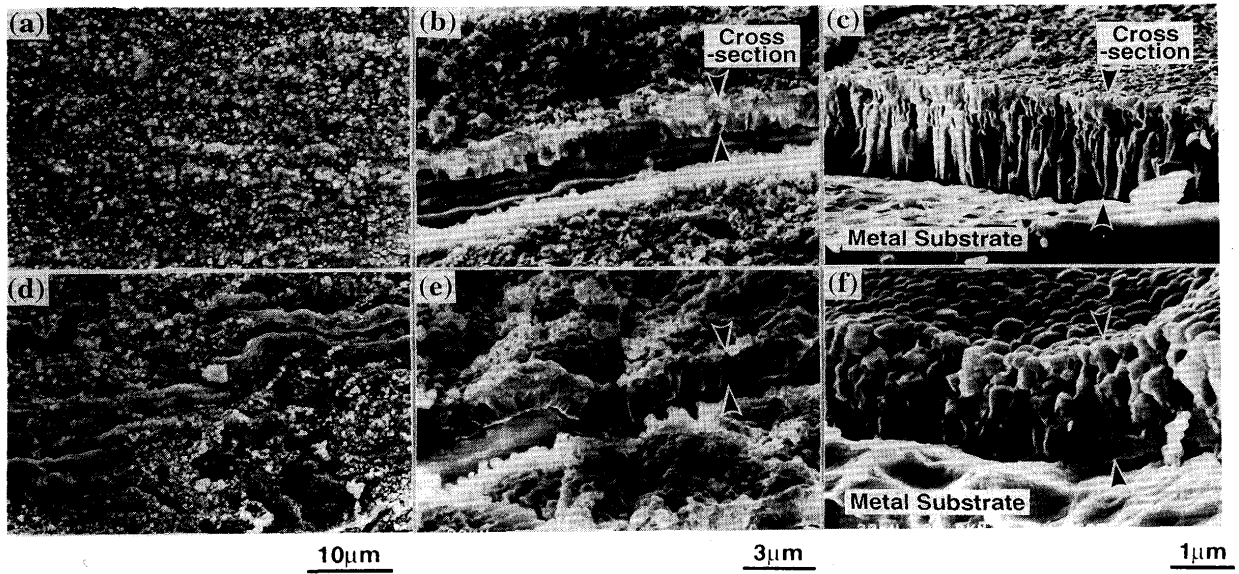


Fig. 6. Outer surface and cross-sectional morphologies of oxide scale fomed on (a), (b), (c) non-coated and (d), (e), (f) Ce-containing γ - Al_2O_3 slurry coated foil (No.5).

めに等軸的な結晶からなり、成長にともなって皮膜内に圧縮応力を生じるため波打った形態を呈すること、および、②Y添加合金の酸化皮膜は、無添加合金に比べはるかに優れた密着性を有し、柱状結晶が発達し易いことを述べている。また、Yや希土類元素を添加した合金の酸化皮膜の密着機構¹⁴⁾¹⁵⁾については、pegging効果やvoid消滅sinkとしての効果などにより説明されている。そこで、上記の皮膜形態から、触媒コート箔の伸び現象の発生メカニズムをFig. 7のように推察した。すなわち、微量元素としてLa, Ceを含むNo. 5箔の酸化皮膜は、他の希土類元素やYを含むFe-Cr-Al系合金と同様、本質的に密着性に優れ、また一般に知られているように、皮膜中を通過する酸素の内方拡散により、主にメタルとの界面において α - Al_2O_3 を形成して、メタル内部に向かって成長するものと考えられる。ところが、 La^{3+} や Ce^{3+} を含む触媒層がコートされると、 α - Al_2O_3 が酸化皮膜内部で形成され、膜面に平行な方向への成長が支配的にな

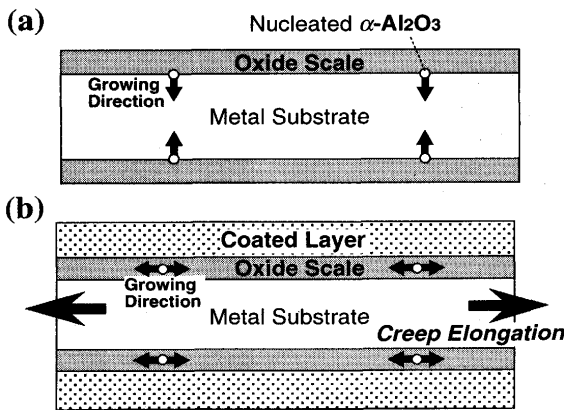


Fig. 7. Schematic illustration of oxide scale growth in (a) non-coated foil and in (b) coated foil with creep elongation.

る。このとき生じる圧縮応力は、密着性に乏しい酸化皮膜に対しては剥離の一因¹⁶⁾¹⁷⁾となるが、密着性の高いNo. 5箔の皮膜においては、メタルとの界面に作用して箔をクリープ変形させる。この結果、伸び現象が発生する。

Fig. 8は、上記の伸びメカニズムにおける酸化皮膜の成長機構の変化について、No. 5箔素材とCe担持材の2段階酸化実験により検証した結果である。図中で ^{16}O イオンは、1段階目の酸化により形成された α - Al_2O_3 に相当し、いずれのサンプルでもスパッタリング時間、すなわち分析深さに対して類似の強度分布を示している。一方、 ^{18}O イオンは2段階目の酸

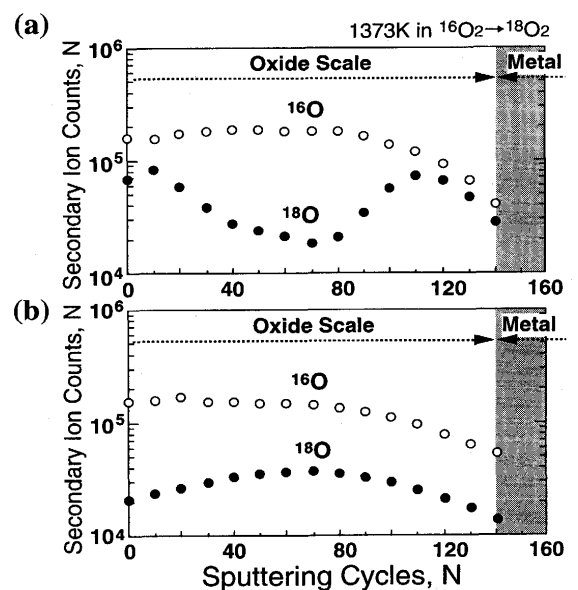


Fig. 8. Depth profiles of ^{18}O and ^{16}O ion intensities in double-oxidized (a) non-coated and (b) Ce-containing γ - Al_2O_3 slurry coated foil (No. 5).

化による α - Al_2O_3 に相当し、既存の皮膜に対してどの位置で新しい酸化物が形成されるかを示すものと見なすことができる。図から分かるように、No. 5箔素材の酸化皮膜における ^{18}O イオンは、皮膜/メタル界面で濃化しており、酸素の内方拡散による界面での酸化物形成を支持している。一方、Ce担持材の ^{18}O イオンは、酸化皮膜の内部で比較的高濃度になっている。すなわちこれは、触媒コート箔では、新しい酸化物の生成位置がメタル界面から皮膜内部に変化したことを示唆しており、膜面に平行な方向への成長が支配的であることを裏付ける結果と考えられる。

以上のように、触媒コート箔の伸び現象は酸化皮膜の成長機構変化によりある程度説明されるが、この原因となる触媒層成分、すなわち $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ や $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の具体的な働きは明らかでない。Ceは助触媒として、排気ガスの酸素分圧に対応して酸素を吸収・放出する、いわゆる酸素ストレージ効果¹⁸⁾を持つことが知られており、皮膜中を拡散する酸素に対して何らかの影響を与えられとされるが、今後さらに詳細な検討が必要である。

3・4 ステンレス鋼箔中の微量添加元素の影響

Fig. 9は、同一のCe担持を行ったTable 1の14種のSUS箔について、1473K×72ks加熱したときの寸法変化を、SUS箔のLa+Ce総量ならびにY添加量に対して示したものである。微量元素としてLa+Ceのみ、あるいはYのみを単独添加したSUS箔について見れば、伸びはLa+CeならびにY添加量とともに減少する傾向にあることが分かる。特にY添加による伸びの抑制効果は著しく、0.1mass%程度の添加により、耐熱性評価としてかなり苛酷な1473Kにおいても、伸びはほとんど認められなくなる。一方、La+Ce、YとともにNb、Ti、もしくはMo、Taを複合添加したSUS箔では、それぞれ同レベルのLa+Ce、あるいはYを単独添加したSUS箔に比べて明らかに伸び量が大きくなる傾向にある。

Fig.10(a), (b)に、Fig. 9で伸び量のきわめて小さかった0.08Y単独添加箔(No. 11箔)、中レベルの0.05Ti-0.09La/Ce添加箔(No. 7箔)より酸化皮膜を抽出して、それぞれの

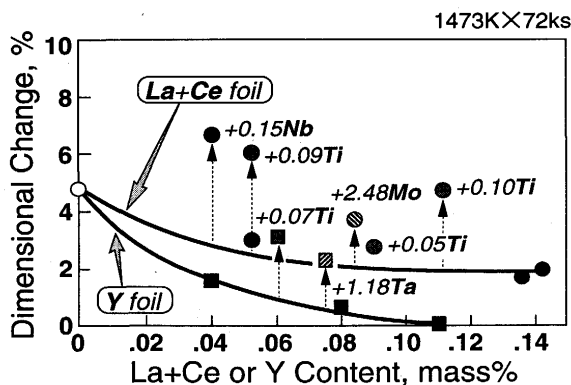


Fig. 9. Effect of minor alloying elements in foil on dimensional change of Ce-containing γ - Al_2O_3 slurry-coated foils.

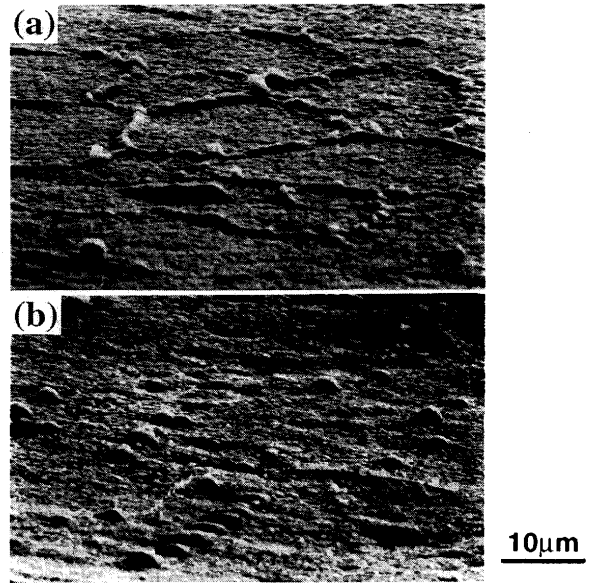


Fig. 10. Inner surface morphologies of oxide scale extracted from Ce-containing γ - Al_2O_3 slurry coated (a) 0.08Y added foil (No.11) and (b) 0.05Ti-0.09La/Ce added foil (No.7).

裏側、すなわちメタルとの界面側を観察した結果を示す。まずY箔(a)では、メタルの結晶粒界に対応するネットワーク状のY-Al系酸化物が認められる。このようなメタル中に突き出す酸化物は、Fe-Cr-Al-Y(Sc)系合金の酸化皮膜に特有であり¹⁹⁾、メタル中のYが α - Al_2O_3 皮膜に取り込まれた $\text{Y}_3\text{Al}_{15}\text{O}_{12}$ ²⁰⁾²¹⁾と考えられている。

Fe-Cr-Al合金の酸化挙動に対するY添加に関しては、上記の酸化物の突き出しによるpegging効果のほか、皮膜内部での α - Al_2O_3 形成・成長の抑制、およびこれにともなう圧縮応力を緩和する効果がいくつか提唱されている。たとえば、 α - Al_2O_3 結晶粒の微細化による変形能付与²²⁾や、Alイオンの外方拡散をブロックして皮膜内部での α - Al_2O_3 形成を抑制する効果¹³⁾²³⁾などである。これらは、主に酸化皮膜の密着性向上についての考察であるが、今回確認されたYの著しい伸び抑制効果も同様に、皮膜内の圧縮応力を緩和する働きによって説明される。

No. 7箔(b)では、メタルとの界面側にTiを含むドーム状の酸化物が認められる。またNo. 5箔では、同様にNbを含んだ酸化物粒子が観察された。Ti、Nbの耐酸化性におよぼす影響について庄司ら²⁴⁾は、Fe-Cr-Al-Ti-C合金に関して、Tiは α - Al_2O_3 皮膜中に TiO_2 あるいは Al_2TiO_5 を形成することにより、皮膜強化と耐剥離性向上に寄与する一方、皮膜の電気伝導性を上昇させ、金属イオンの拡散を容易にするとして報告している。このことから推察すると、SUS箔に添加されたTi、Nbは、Y、La、Ceとは逆に、酸化皮膜中へのAlの外方拡散をある程度可能にするため皮膜内部での酸化物形成を容易にし、触媒コート箔の伸びを促進するものと思われる。

4. 結論

メタル担体の高温異常変形に関連して、触媒層をコートしたメタル担体用SUS箔の酸化挙動と、その特異な異常伸び現象におよぼす担体材料の諸因子について検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 熱サイクル試験におけるメタル担体異常変形の主要原因として、 γ - Al_2O_3 ベースの触媒層をコートした担体用Fe-Cr-Al系ステンレス箔が、高温加熱により連続的に伸びを起す現象を見いだした。

(2) 伸びは、La, Ce, Yを含む触媒層をコートした場合にのみ、顕著に発生した。

(3) 伸びの大きさは、ステンレス鋼箔中の微量添加元素にも強く依存した。すなわち、耐酸化性改善に有効なY, La, Ceの添加は伸びを抑制するが、一方、冷延性あるいは高温強度を向上させるNb, Ti, Mo, Taなどの複合添加は伸びを促進する傾向があった。

(4) 触媒層をコートしたステンレス鋼箔の伸びは、箔表面に形成される酸化皮膜が膜面に平行な方向へ成長し、このとき生じる圧縮応力がメタルとの界面に作用することにより、クリープ変形を引き起こす現象と推察された。

文 献

- 1) M.Nonnenmann : SAE Transactions, **86** (1985) Section 1, p.1.814
- 2) S.Pelters, F.W.Kaiser and W.Maus : SAE Transactions, **98** (1989) Section 4, p.254
- 3) C.A.Dulieu, W.D.J.Evans, R.J.Larbey, A.M.Verrall, J.J.Wilkins and J.H.Povey : SAE Technical Paper Series, No. 770299 (1977)
- 4) 浅野益美, 吉村国政, 安川雅夫, 高田登志広, 大西明渡 : トヨタ技術, **40** (1990), p. 95
- 5) 日経ニューマテリアル, (1988)11月28日号, p.24
- 6) たとえば, 石井和秀, 川崎龍夫 : 日本金属学会誌, **56** (1992), p.854
- 7) L.B.Pfeil : UK Patent No. 459848, p.1937
- 8) W.J.Quadackers and M.J.Bennett : Material Science and Technology, **10** (1994), p.126
- 9) B.A.Pint, J.R.Martin and L.W.Hobbs : Oxidation of Metals, **36** (1933), p.167
- 10) P.A.van Manen, E.W.A.Young, D.Schalkoord, C.J.van der Wekken and J.H.W.de Wit : Surface and Interface Analysis, **12** (1988), p.391
- 11) 大村圭一, 山中幹雄, 深谷益啓, 荒川基彦, 柴田新次 : 材料とプロセス, **3** (1990), p.1843
- 12) F.A.Golightly, F.H.Scott and G.C.Wood : Journal of Electrochemical Society, **126** (1979), p.1035
- 13) F.A.Golightly, G.C.Wood and F.H.Scott : Oxidation of Metals, **14** (1980), p.217
- 14) 永井 宏 : 鉄と鋼, **70** (1984), p.1523
- 15) D.R.Sigler : Oxidation of Metals, **40** (1993), p.555
- 16) F.A.Golightly, F.H.Scott and G.C.Wood : Oxidation of Metals, **10** (1976), p.163
- 17) A.G.Evans and R.M.Cannon : Materials Science Forum, **43** (1989), p.243
- 18) H.C.Yao and Y.F.Yu Yao : Journal of Catalysis, **86** (1984), p.254
- 19) J.K.Tien and F.S.Pettit : Metallurgical Transactions, **3** (1972), p.1587
- 20) T.A.Ramanarayanan, M. Raghavan and R. Petkovic-Luton : Oxidation of Metals, **22** (1984), p.83
- 21) P.T.Moseley, K.R.Hyde, B.A.Bellamy and G. Tappin : Corrosion Science, **24** (1984), p.547
- 22) K. D. Vernon-Parry, C. R. M. Grovenor, N. Needham and T. English : Materials Science and Technology, **4** (1988), p.461
- 23) M.K.Loudjani, J.Roy and A.M.Huntz : Journal of the American Ceramic Society, **68** (1985), p.559
- 24) 庄司雄次, 秋山俊一郎, 私市 優, 永利匡輔, 星 弘充 : 鉄と鋼, **62** (1976), p.108