

蒸着アルミニウムめっきFe-Cr-Al合金箔上に形成したアルミナ皮膜のTEM観察

安藤 敦司*・谷口 滋次*²・柴田 俊夫*²

TEM Observation of Al₂O₃ Scales Formed on Al-deposited Fe-Cr-Al Alloy Foil

Atsushi ANDOH, Shigeji TANIGUCHI and Toshio SHIBATA

Synopsis : The development and phase transformations of Al₂O₃ scales formed on Al-deposited Fe-Cr-Al foil and Fe-20Cr-5Al foil have been studied during the oxidation at 1173K in air using TEM, SEM and XRD. The both kinds of foils had very similar chemical compositions, however the oxidation started on a surface of high Al content for the Al-deposited foil. The scale formed on it has a two-layer structure during the initial oxidation period : the outer layer consists of γ -Al₂O₃ and the inner layer of mainly fine-grain θ -Al₂O₃. The phase transformation from γ to θ takes place at the scale / substrate interface. As oxidation proceeds needle-like crystals start to grow at the interface of the two layers, pass through the outer layer, and extended out from the scale surface. They consist of twin crystals of γ -Al₂O₃, some of which transform to θ -Al₂O₃, with twin boundaries parallel to their growth directions. It is proposed that the twin boundaries provide fast diffusion paths for Al cations. During the growth of needle-like crystals, the inner layer consists of fine-grain θ -Al₂O₃. After about 180ks oxidation α -Al₂O₃ grains nucleate at the scale / substrate interface and after about 360ks the major part of the scale transform to α -Al₂O₃. Its grain size is 1 to 2 μ m and thus one or two grains occupy the scale thickness. Small voids are formed within α -Al₂O₃ grains. This is attributable to volume decrease by about 12% accompanying the θ to α transformation. Contrary to the Al-deposited foil, scales formed on the Fe-20Cr-5Al foil transform to α -Al₂O₃ in short periods.

Key words : oxidation ; aluminum deposition ; Al₂O₃ scale ; phase transformation ; needle-like crystal ; TEM cross sections.

1. 緒言

自動車の排ガス浄化触媒担体用のメタルハニカム材は板厚約50 μ mと薄く、高温で使用されることから、優れた耐高温酸化性や高温強度、触媒を担持するウォッシュコート層の密着性等が必要とされる。近年、この材料として高温酸化性雰囲気中で表面にAl₂O₃皮膜を形成し、優れた耐高温酸化性を有するFe-20Cr-5Al合金箔が使用されている^{1,2)}。

これまでに、耐高温酸化性やウォッシュコート層の密着性を改善する研究が報告されており、池上ら³⁾は、Alめっき後真空中加熱処理してAlを富化すると、耐高温酸化性が向上するとともに針状の θ -Al₂O₃が生成し易くなると述べている。さらに、合金箔表面にAl₂O₃の針状結晶を形成させるとウォッシュコート層との密着性改善に効果的であるという報告もある⁴⁾。

筆者らは蒸着AlめっきFe-Cr-Al合金箔(以下、Alめっき箔)の大気中1073~1423Kにおける酸化挙動を調査してきた。

そして、Alめっき箔はほぼ同じ組成のFe-20Cr-5Al合金箔に比べて、長時間優れた耐高温酸化性を有することやAlめっきを施すと酸化初期に γ -Al₂O₃皮膜が生成し、合金箔に比べて遷移Al₂O₃(γ , θ)が長時間安定に成長することを報告した^{5,6)}。とくに、1173Kでは2段階の放物線則にしたがって酸化し、酸化速度の大きい遷移Al₂O₃が安定な第一段階では針状結晶が成長すること、第二段階では α -Al₂O₃主体の皮膜となり、酸化速度が第一段階の約1/30に低下し、針状結晶は丸みを帯びてくることを明らかにした⁷⁾。

しかし、これらの報告ではAlめっきを施した場合のAl₂O₃皮膜の相転移に伴う皮膜構造や形態の変化については明確になっていない。

そこで、本研究では、Fe-20Cr-5Al合金箔とほぼ同じ組成を有するAlめっき箔を用いて、大気中1173Kで生成したAl₂O₃皮膜の構造と相転移との関係を断面の透過型電子顕微鏡(TEM)観察により検討した。また、皮膜の観察、分析結果から遷移酸化過程におけるAl₂O₃皮膜の成長機構について

平成9年9月17日受付 平成9年11月18日受理 (Received on Sep. 17, 1997; Accepted on Nov. 18, 1997)

* 日新製鋼(株)技術研究所 (Steel & Technology Development Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 5 Ishizunishimachi Sakai 592-8332)

* 2 大阪大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Osaka University)

考察した。

2. 実験方法

2.1 供試材

板厚0.05mmの冷延合金箔は前報⁷⁾と同じものを用いた。その化学分析値をTable 1に示す。蒸着Alめっきは、Table 1の合金箔Aに連続真空蒸着めっきシミュレーター⁸⁾にて片面当たり1.1 μ mずつ両面に施した。本実験で用いたAlめっき箔ではめっき層および合金中のAl量を加え合わせたトータルのAl含有率が4.8mass%であり、Table 1の合金箔Bとほぼ同一の組成を有している。

2.2 高温酸化試験と酸化皮膜の性状調査

供試材から50 \times 60mmの試験片を切り出し、アセトンで脱脂して酸化試験に供した。酸化試験は、1173Kに設定した大気雰囲気横型管状炉に試験片を挿入し、その温度を熱電対で測定しながら所定時間加熱した後、炉外で空冷する方法で行った。

酸化皮膜の表面は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。TEMによる断面観察は次の手順で行った。ワイヤーソーで1 μ m \times 2 μ mに切り出した酸化試験片をSi板で挟み、2液混

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

| alloy | Cr | Al | Ti | La | Ce |
|-------|------|-----|------|-------|-------|
| A | 19.1 | 3.2 | 0.16 | 0.006 | 0.036 |
| B | 20.2 | 5.1 | 0.12 | 0.017 | 0.043 |

C < 0.01, Si < 0.30, Mn < 0.30

合型エポキシ樹脂系接着剤で固定後、機械研磨で約50 μ mの厚みまで両面を鏡面に仕上げた。次に、試料中央部に穴があくまでイオン研磨を行い、穴のあいた周辺を日立H-9000NA, H-9000UHRを用いて加速電圧300kVで観察した。酸化物の組成はTEM-EDXを用いて調査した。酸化物の同定はTEMによる制限視野回折(SAD)とナノディフラクション(ND)およびCuK α 線の入射角を1 $^\circ$ に設定したX線回折装置(XRD)にて行った。

3. 実験結果

3.1 酸化皮膜の表面形態

Fig. 1に1173KでAlめっき箔上に形成した酸化皮膜表面の

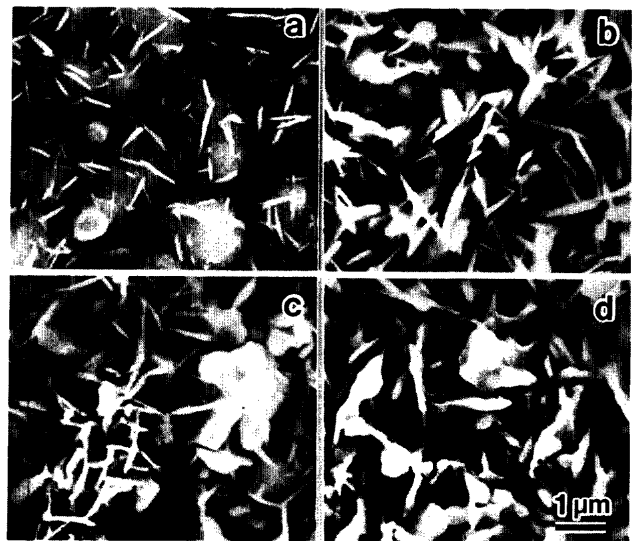


Fig. 1. Outer surfaces of Al-deposited foils oxidized at 1173K in air. a) 3.6ks, b) 180ks, c) 360ks, and d) 1080ks

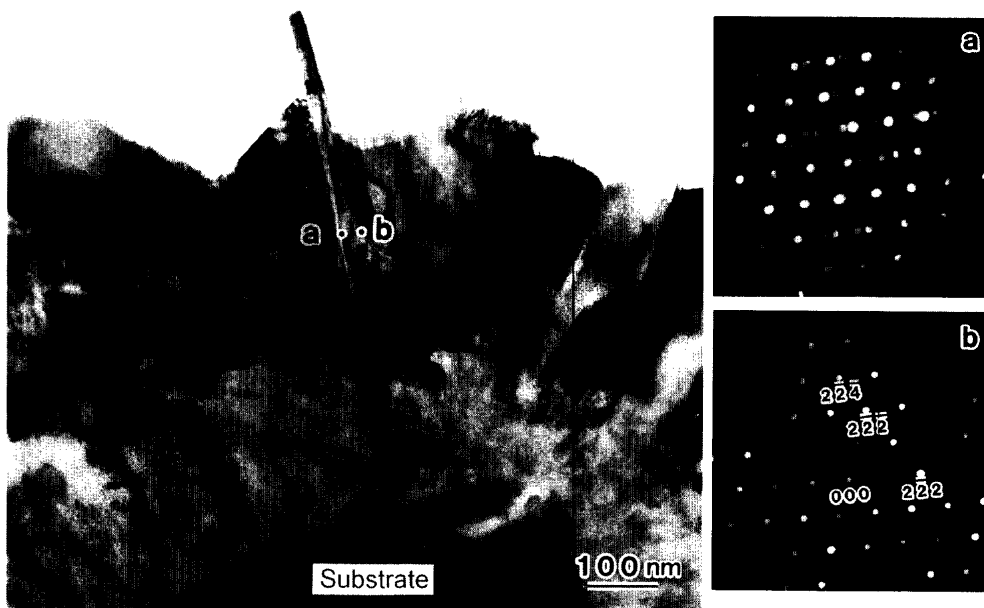


Fig. 2. TEM micrograph and diffraction patterns of Al-deposited foil oxidized at 1173K for 3.6ks in air, showing two-layer scale structure and growth of needle-like crystal. a) γ -Al₂O₃ twin, and b) γ -Al₂O₃

SEM観察結果を示す。3.6ks後では粒状酸化物表面に針状結晶の核が生成している(a)。遷移 Al_2O_3 主体の皮膜が形成されている180ks後では、針状結晶がAlめっき箔の全面に成長している(b)。しかし、遷移 Al_2O_3 が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に転移する360ks以降になると針状結晶の成長は認められず、その形態は徐々に丸みを帯びてくる(c), (d)。

3・2 酸化初期の皮膜構造

Fig. 2に3.6ks後のAlめっき箔に生成した酸化皮膜断面の明視野像と針状結晶(a)および隣接層(b)のND像を示す。皮膜は $0.6\sim 0.7\mu\text{m}$ の厚みを有し、結晶性の高い外層と結晶性の低い内層の2層構造となっている。針状結晶は外層皮膜と内層皮膜の界面近傍を起点とし、外層を突き抜けて成長している。針状結晶(a)、隣接外層皮膜(b)ともにND像は欠陥スピネル構造の立方晶 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と一致する。(a)の回折像には $\langle 111 \rangle$ 方向にダブルディフラクションが認められることから、針状結晶はすべり面 $\{111\}$ すべり方向 $\langle 112 \rangle$ の双晶結晶と考えられる。そして、Fig. 3に示すように針状結晶先端の格子像観察の結果、 $\{111\}$ 面の双晶境界が針状結晶の成長方向に平行に存在していることが確認できた。内層皮膜のSAD像はデバイシェラーリングパターンを示すことから、微細構造を調べるために格子像観察を行った。Fig. 4に示すように内層は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子を含む粒径 20nm 程度の $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微結晶で構成されていることがわかった。

Fig. 5に3.6ks後の合金箔の皮膜断面の明視野像を示す。合金箔上の皮膜は、Alめっき箔に比べて厚みは薄いものの、約 $0.2\mu\text{m}$ の凹凸が認められる。皮膜凸部において外層は面欠陥を有する $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶、内層は θ および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の微結晶から成っている。さらに、この微結晶層と鋼素地の界面

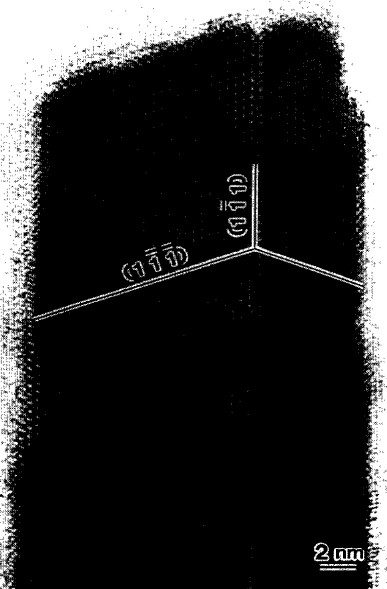


Fig. 3. High magnification micrograph of top of needle-like crystal shown in Fig.2, and twin relationship.

には3.6ks後の段階ですでに $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶粒の生成が認められる。一方、皮膜凹部には θ や $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は存在せず、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶粒が表面まで成長している。これらのことから、合金箔はAlめっき箔に比べて早期に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が鋼素地界面で核生成し、粒成長することが明らかになった。

3・3 針状結晶成長段階の皮膜構造

針状結晶の成長最終段階である180ks後の皮膜断面の明視野像と回折像(a~c)をFig. 6に示す。皮膜は外層の針状結晶と内層の結晶性の低い酸化物から成る2層構造となっている。また、部分的に内層皮膜と鋼素地界面に結晶粒が生成した3層構造の箇所が存在し、この結晶粒と内層皮膜の界面には図中に矢印で示すように微小なボイドが認められる。針状結晶の回折図形(a)は山口ら⁹⁾の $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末の電子線回折結果およびFe-Cr-Al合金⁴⁾やNiAl合金¹⁰⁾で報告されている $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 針状結晶と合致しており、すべり面 $\{100\}$ すべり方向 $\langle 102 \rangle$ の単斜晶 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ から成る双晶結晶と考えられ

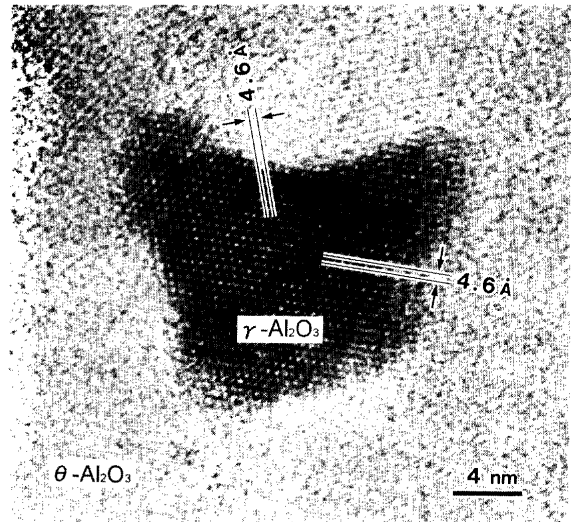


Fig. 4. High magnification micrograph of area in inner scale layer in Fig.2, showing $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fine crystals.

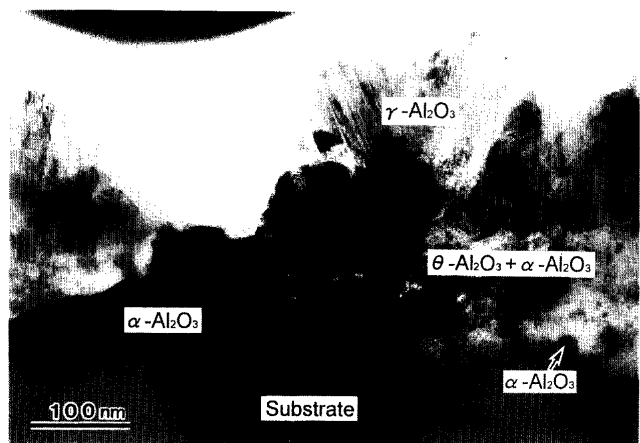


Fig. 5. TEM micrograph of alloy foil oxidized at 1173K for 3.6ks in air, showing $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

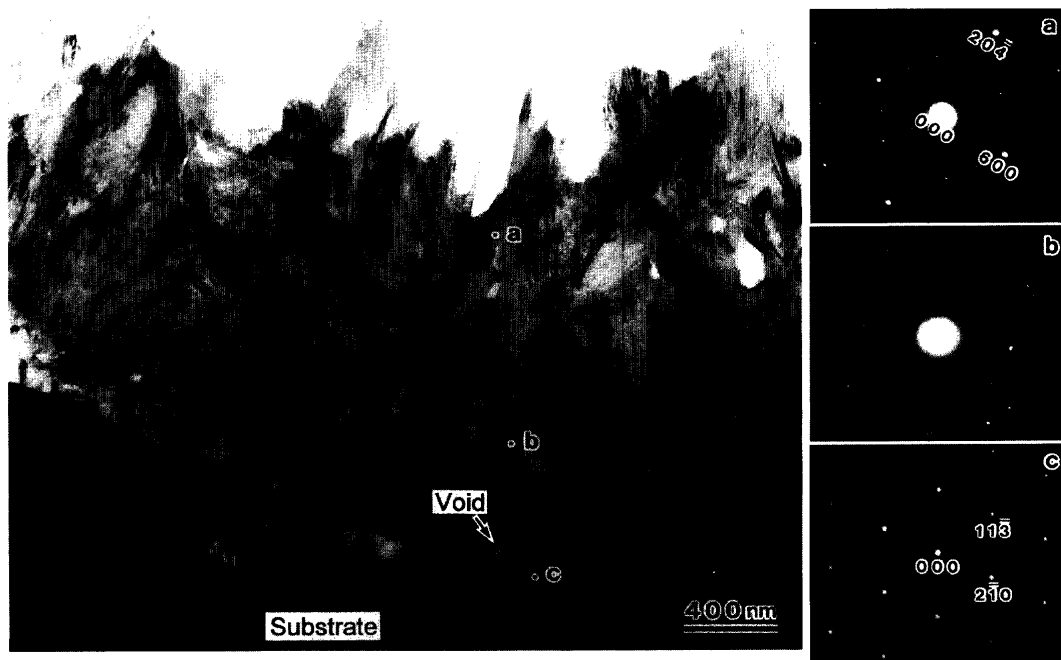


Fig. 6. TEM micrograph and diffraction patterns of Al-deposited foil oxidized at 1173K for 180ks in air. a) θ - Al_2O_3 , b) fine-grain θ - Al_2O_3 and γ - Al_2O_3 , and c) α - Al_2O_3

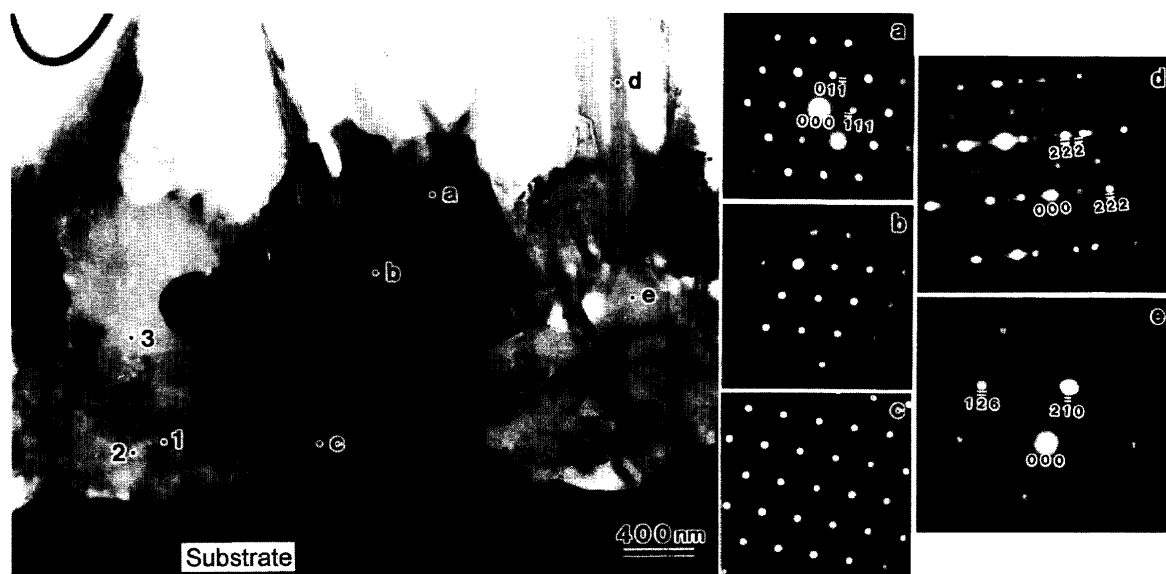


Fig. 7. TEM micrograph and diffraction patterns of Al-deposited foil oxidized at 1173K for 360ks in air. a) \sim c) α - Al_2O_3 , d) γ - Al_2O_3 twin, and e) α - Al_2O_3 . Relatively large α - Al_2O_3 grain is identified (a \sim c) and needle-like γ - Al_2O_3 crystals are still remaining (d). 1) \sim 3) show analysis position of TEM-EDX. 1), 2) particle precipitated in α - Al_2O_3 , and 3) α - Al_2O_3 .

る。内層皮膜のSAD像(b)は3.6ks後と同様にデバイシェラーリングパターンを示し、180ks後も内層は θ - Al_2O_3 主体の微結晶構造を有している。そして、皮膜と銅素地界面には六方晶の α - Al_2O_3 結晶粒が生成していることがわかった(c)。

3・4 α - Al_2O_3 皮膜成長段階の皮膜構造

XRD結果から360ks後の皮膜は α - Al_2O_3 主体でFe(Cr, Al) $_2$ O $_4$ や θ - Al_2O_3 をわずかに含んでいることがわかった。しかし、Fig. 1に示したように、その表面形態には180ks後の遷移 Al_2O_3 主体の皮膜と大きな違いは認められない。

Fig. 7は薄膜試料を傾斜させ、皮膜中央部の結晶粒に回折条件を合わせて撮影した360ks後の皮膜断面の明視野像である。図中のa \sim eは回折像撮影位置、1 \sim 3はEDX分析位置を示している。360ks後になると θ 、 γ - Al_2O_3 の微結晶層は認められず、針状結晶の根元まで結晶粒が成長している。回折条件を合わせた中央の結晶粒は透過波が弱いため、黒いコントラストとして現れており、粗大粒のように見える。そこで、粒内の3カ所(a \sim c)でND像を撮影した。いずれの回折図形も α - Al_2O_3 (211)の面方位で一致しており、(c)は面

Table 2. TEM-EDX peak to peak ratio of Fe/Al, Cr/Al and O/Al in α -Al₂O₃ scale formed on Al-deposited foil oxidized at 1173K for 360ks in air.

| analysis position | Fe/Al | Cr/Al | O/Al |
|--|-------|-------|------|
| 1 (particle) | 1.43 | 0.37 | 0.19 |
| 2 (particle) | 0.39 | 0.10 | 0.25 |
| 3 (α -Al ₂ O ₃) | 0.03 | — | 0.19 |

内で約8°回転しているものの、黒いコントラストの部分は単結晶に近い粒径約2 μ mの粗大粒と考えられる。この方法で結晶粒を調査した結果、皮膜は粒径約1.0~2.0 μ mで厚み方向に1~2個の α -Al₂O₃粒で構成されていることがわかった。

α -Al₂O₃粒(e)に接している針状結晶(d)は酸化初期と同じ γ -Al₂O₃の{111}<112>双晶結晶であることがわかった。さらに、この回折像には<111>方向に強いストリークが認められることから、Fig. 2に示した酸化初期の γ -Al₂O₃針状結晶に比べて双晶結晶がかなり微細になっていると考えられる。

また、Fig. 7において粒内には20~100nm径のボイドや微細な析出物が分布しているのがわかる。Table 2に析出物および α -Al₂O₃粒内のTEM-EDX分析結果を示す。ここでは、検出された元素のピーク強度とAlのピーク強度の比で表している。析出物中のFe/Al, Cr/Al強度比が α -Al₂O₃粒内に比べて著しく高いこと、およびXRDでFe(Al, Cr)₂O₄が認められたことから、析出物はFe(Cr, Al)₂O₄等のスピネル酸化物と考える。

4. 考察

1173KにおいてAlめっき箔上に形成した酸化皮膜断面のTEM観察の結果、針状結晶成長段階の皮膜は2層構造を有し、 θ -Al₂O₃主体の微結晶層上に γ および θ -Al₂O₃の針状結晶が生成することがわかった。さらに、これらの層から転移した α -Al₂O₃結晶は粗大粒に成長することが明らかになった。そこで、Alめっき箔上に形成する針状結晶および α -Al₂O₃結晶粒の成長機構について考察する。

4.1 針状結晶の成長

Alめっき箔上の皮膜は酸化の極初期の γ -Al₂O₃単層⁷⁾から γ -Al₂O₃層と θ -Al₂O₃主体微結晶層の2層構造に変化することから、 θ -Al₂O₃は γ -Al₂O₃皮膜と鋼素地界面で核生成することがわかった。Fig. 4に示したように微結晶層は γ -Al₂O₃粒子を含む θ -Al₂O₃微結晶で構成されており、この層は γ から θ -Al₂O₃への転移によって生成すると推察される。Daugerら¹¹⁾は、遷移Al₂O₃は酸素アニオンが<111>方向に最密充填し、Alカチオンが四面体サイト、八面体サイトを部分的に占有した欠陥スピネル構造をとり、 γ から θ -Al₂O₃への転移ではAlカチオンの占有サイトが変化し、カチオン空孔の規

則化が生ずると報告している。Hornstra¹²⁾はスピネル酸化物の場合、酸素最密充填層である(111)面上のバーガスベクトルを持った部分転位の運動によって変形双晶を形成すると報告している。また、 γ から θ -Al₂O₃への転移によって体積が約1.7%収縮する^{13,14)}。したがって、針状結晶の核形成については、 γ から θ -Al₂O₃への転移界面近傍の γ -Al₂O₃粒内に発生した圧縮応力を緩和するために γ -Al₂O₃の酸素最密充填層である{111}面が<112>方向にずれて双晶を形成する機構が考えられる。

針状結晶は γ あるいは θ -Al₂O₃の双晶結晶から成り、いずれも成長方向に平行に双晶境界が存在している。Fig. 1に示したように針状結晶は急速に成長することから、双晶境界がAlカチオンの外方への短回路拡散経路として作用し、針状結晶先端とガス界面で酸化が進行するものと推察される。また、粒径20nm程度の微結晶から成る内層皮膜は粒界が非常に多く、鋼素地からのAlカチオンの拡散が速いと考えられる。Alめっき箔の場合、1173Kでは180ks後まで針状結晶と微結晶層の2層構造を有し、かつ酸化の進行とともに双晶結晶が微細になることから、長時間にわたってAlカチオンの外方拡散経路が安定に作用し、針状結晶の成長が維持されるものとする。

針状結晶の成長は180ks以降ほとんど認められなくなる。これに対応して、微結晶層と鋼素地の界面から α -Al₂O₃結晶粒が成長し始める。一般にコランダム構造の α -Al₂O₃皮膜の成長は粒界を介した酸素アニオンの内方拡散が支配的で、カチオンの拡散は γ , θ -Al₂O₃に比べて著しく遅いとされる。したがって、皮膜と鋼素地界面に形成された α -Al₂O₃層がAlカチオンの外方拡散を阻害するために、針状結晶の成長が停止すると考えられる。この現象は、Fig. 5に示した合金箔の酸化挙動とも合致する。合金箔の場合も、面欠陥を有する γ -Al₂O₃結晶は θ , α -Al₂O₃微結晶層上に成長しており、鋼素地界面から α -Al₂O₃粒が成長した箇所には γ や θ -Al₂O₃の生成は認められない。

4.2 α -Al₂O₃結晶粒の成長

Alめっき箔では高Al濃度の表面で酸化が始まる⁷⁾ので、Al₂O₃の割合の高い酸化皮膜が形成される。これに対して、Fe-Cr-Al合金では酸化初期にAl₂O₃とともに生成したCr₂O₃, Fe₂O₃が α -Al₂O₃への転移を促進し、初期から α -Al₂O₃が成長する¹⁵⁾。このため、 θ -Al₂O₃主体微結晶層と鋼素地界面での α -Al₂O₃の核形成、成長についての報告例はない。皮膜と鋼素地界面の酸素分圧はAl₂O₃の平衡解離圧に近いとみなせることから、界面でのFe, Cr酸化物の生成は考えられない。林ら¹⁶⁾は粉末試料の場合、 θ -Al₂O₃の粒径が30nm以上になるとsynchro-shear機構により α -Al₂O₃に転移すると報告している。おそらく、微結晶層を構成する粒径20nm程度の θ -Al₂O₃が皮膜成長による界面での応力を緩和するために粒成長し、臨界粒径を越えたものが α -Al₂O₃に転移したと推察される。

界面で核形成した α - Al_2O_3 は粗大な結晶粒に成長する。双晶境界を有する針状結晶や微結晶層から構成された皮膜は、非常に高い界面エネルギーを有しているため、このエネルギーが駆動力となって粒成長すると考えられる。また、皮膜中に粒界や面欠陥が多く存在し、イオンが比較的容易に移動することも粒成長を促進していると考えられる。Fig. 7で回折条件を合わせた皮膜中央部の結晶粒以外の粒内には黒いコントラストとして歪みが認められ、歪エネルギーが溜まった状態で α - Al_2O_3 が成長していることが示唆される。

Fe-25Cr-4Al合金に生成する α - Al_2O_3 皮膜の平均粒径は1373K, 86.4ks酸化後で約 $0.5\mu\text{m}$ ¹⁷⁾, 1373KにおけるNi-15Cr-13Al合金上の α - Al_2O_3 粒径は $0.3\sim 0.6\mu\text{m}$ ¹⁸⁾と報告されている。これらのことから、Alめっきを施すことにより、1173Kという比較的低温域の酸化でも粗大な α - Al_2O_3 結晶粒が成長するといえる。

NiAl合金の酸化では θ から α - Al_2O_3 への転移時の約12.3%の体積減少により皮膜に亀裂が生じ、これを埋めながら α - Al_2O_3 が成長するためにネットワーク状の表面形態となり、耐高温酸化性が低下するといわれている¹⁹⁾。ところが、Fig. 1に示したように、Alめっき箔では α - Al_2O_3 転移後も皮膜に割れは認められず、良好な耐高温酸化性を示す。Fig. 6で θ と α - Al_2O_3 の界面に認められたポイドが、Fig. 7では α - Al_2O_3 粒内に多数分布していることから、転移に伴う体積減少をポイドとして取り込みながら粒成長したものと考えられる。また、Fe-Cr-Al合金はNiAl合金に比べて塑性変形能が大きく、とくに箔材の場合は鋼素地の変形により皮膜の応力が緩和された可能性もある。

遷移 Al_2O_3 層から転移した α - Al_2O_3 皮膜を有するAlめっき箔の高温酸化特性については、次報で詳しく報告する。

5. 結言

大気中1173KにおいてAlめっき箔上に生成した Al_2O_3 皮膜の断面TEM観察を行い、皮膜構造に及ぼす相転移の影響を検討した。得られた結果は以下の通りである。

(1) 酸化初期の皮膜は2層構造を示し、外層は γ - Al_2O_3 、内層は θ - Al_2O_3 主体の微結晶で構成されている。

(2) γ から θ - Al_2O_3 への転移は皮膜と鋼素地界面から始まり、ある程度転移が進むと γ - Al_2O_3 層と θ - Al_2O_3 主体微結晶

層の界面から γ - Al_2O_3 双晶結晶が針状に成長し、皮膜の外側へ伸びる。

(3) 針状結晶は γ あるいは θ - Al_2O_3 双晶結晶から成り、いずれも成長方向に平行に双晶境界が存在している。また、針状結晶の成長過程では、内層に θ - Al_2O_3 主体の微結晶層が存在する。

(4) 180ks後になると α - Al_2O_3 が皮膜と鋼素地界面から成長し始め、360ks後では皮膜の大部分が α - Al_2O_3 に転移する。

(5) θ - Al_2O_3 主体の微結晶から転移した α - Al_2O_3 結晶は粒径約 $1\sim 2\mu\text{m}$ で、皮膜厚み方向に $1\sim 2$ 個の大きさに粗大成長する。

(6) α - Al_2O_3 粒内のポイドは θ 、 γ からの転移時の体積減少により生成した空隙を取り込みながら α - Al_2O_3 が粒成長したためと推察する。

本研究をまとめるにあたり、有益な御助言をいただきました大阪大学大学院工学研究科角田直人助教授、掛下知行助教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) M. Nonnenmann: SAE Tech. Pap. Ser. 850131, (1985).
- 2) P.N. Hawker, C. Jaffray and A.J.J. Wilkins: SAE Tech. Pap. Ser. 880317, (1988).
- 3) 池上雄二, 神谷剛志, 堀岡勝彦, 峠 竹弥: 材料とプロセス, 4 (1991), 1780.
- 4) P.T. Moseley, K.R. Hyde, B.A. Bellamy and G. Tappin: Corros. Sci., 24 (1984), 547.
- 5) 安藤敦司, 斎藤 実, 内田幸夫, 橋高敏晴: 材料とプロセス, 4 (1991), 1776.
- 6) A. Andoh, S. Taniguchi and T. Shibata: Oxid. Met., 46 (1996), 481.
- 7) 安藤敦司, 谷口滋次, 柴田俊夫: 鉄と鋼, 83 (1997), 205.
- 8) 正木克彦, 三宅日出夫, 惣田正彦, 橋高敏晴, 吉井紹泰: 日新製鋼技報, 65 (1992), 61.
- 9) G. Yamaguchi, I. Yasui and W.-C. Chiu: Bull. Chem. Soc. Japan, 43 (1970), 2487.
- 10) G.C. Rybicki and J.L. Smialek: Oxid. Met., 31 (1989), 275.
- 11) A. Daurer and D. Fargeot: Radiat. Eff., 74 (1983), 279.
- 12) J. Hornstra: J. Phys. Chem. Solids, 15 (1960), 311.
- 13) 柴田雄次, 木村健二郎: 無機化学全書 アルミニウム, 丸善, 東京, (1975), 189.
- 14) 金原幹夫: 軽金属, 33 (1983), 221.
- 15) W.C. Hagel: Corrosion, 21 (1965), 316.
- 16) 林 浩一, 豊田誠司, 武部博倫, 森永健次: 日本セラミックス協会学術論文誌, 99 (1991), 550.
- 17) T.A. Ramanarayanan, R. Ayer, R. Petkovic-Luton and D.P. Leta: Oxid. Met., 29 (1988), 445.
- 18) J.L. Smialek and R. Gibara: High Temp. Corros. NACE, 6 (1983), 274.
- 19) J.L. Smialek, J. Doychak and D.J. Gaydos: Oxid. Met., 34 (1990), 259.