

オーステナイト系耐熱鋳鋼酸化皮膜の観察

Observation of Oxide Film of Austenitic Heat-Resistant Cast Steel

山根 英也 *
Hideya Yamane

川畠 将秀 *
Masahide Kawabata

自動車の排気系部品等に使用される耐熱材料に求められる重要な特性のひとつは高温酸化であるが、耐熱鋳鋼の高温酸化のメカニズム、例えば酸化皮膜の生成や構成は明らかになっていない。そこで、オーステナイト系耐熱鋳鋼の酸化メカニズムを明らかにすることを目的に、ミクロ解析技術を用いて1,000 °C下でオーステナイト系耐熱鋳鋼に生成する酸化皮膜の成長過程を観察し、成分と酸化メカニズムの関連性について検討した。その結果、CrやNi含有量が増えることにより表面に保護性酸化皮膜のCr₂O₃からなるCr単層の緻密な酸化皮膜が安定して生成され、かつ複数層からなる多層酸化皮膜の成長が遅くなることを明らかにした。また、表面に露出しているNbCは初期酸化において優先的に酸化をするが、100時間以降の酸化では、多層酸化皮膜に取り込まれ耐酸化性には大きな影響を与えていないことがわかった。

As exhaust gas temperature for automotive engine becomes higher, the higher heat resistance material is increasingly required. The material for exhaust system was modified from the ductile iron to the heat resistance cast steel. The anti-oxidation is one of important properties of the heat resistance cast steel. However, the mechanism based on oxidation in terms of the structure and the element of oxidation layer was not investigated.

The author observed the growth process of the oxide film generated at 1,000 °C of the austenitic heat-resistant cast steel by using microanalysis technology to clarify the oxidation mechanism and examined the relationship between the components of the cast steel and the oxidation mechanism.

As a result, it has been clarified that a dense Cr oxide single film generates on the surface and the growth rate of the multilayered oxide film becomes slow in case of high content Cr and Ni cast steel. Although NbC exposed on the surface was oxidized in the beginning, it was taken into the multilayered oxide film after 100 hours oxidation, and it has been understood that NbC doesn't play a significant role in the anti-oxidation property.

●Key Word : 耐熱鋳鋼、酸化皮膜、ミクロ解析

●R&D Stage : Research

1. 緒 言

欧州の自動車メーカーの多くは、燃費向上のためにエンジンをダウンサイ징することで、フリクションロスの低減と軽量化を図り、不足した出力を過給器で補う方式を採用している¹⁾。そのため、この方式では筒内燃焼圧上昇により排出ガス温度が950～1,000 °Cになる場合がある。このような高温環境下で使用されるエキゾーストマニホールドやタービンハウジングなどの排気系部品には、従来のダクトイル鉄では耐熱性が不足するため、耐熱鋳鋼が用いられている。耐熱特性の中で耐酸化性は耐熱変形性や耐熱き裂性とともに、重要な特性である。図1に主なオーステナイト系耐熱鋳鋼材の200時間酸化試験を行った際の温

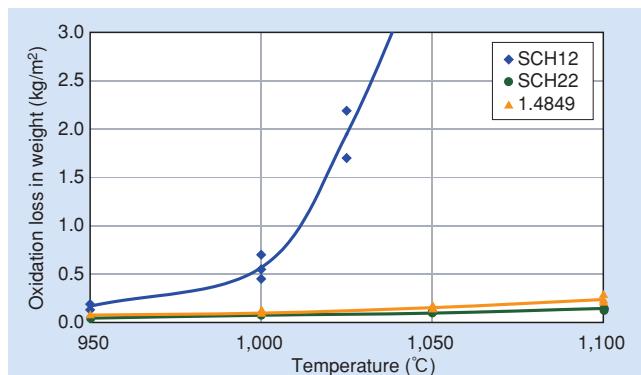


図1 オーステナイト系耐熱鋳鋼材の200時間での酸化減量試験結果
Fig. 1 Oxidation loss in weight examination result in 200 hours of austenite heat-resistant cast steel materials

度と酸化減量の関係を示す。この図から、25Cr-20Ni系のJIS規格材であるSCH22材は20Cr-10Ni系のSCH12材よりも耐酸化性が高く、歐州規格である18Cr-37Ni系でNbを1.5%含有している1.4849材と同程度の耐酸化性を有していることがわかる。このようにオーステナイト系耐熱鍛鋼においても成分によって耐酸化性に大きな差がある。しかし、鉄鋼材料での高温酸化の調査結果²⁾⁻⁷⁾はあるが、耐熱鍛鋼の長時間の高温酸化環境における酸化皮膜の生成メカニズムについて調査された例は少ない。そこで、SCH12材、SCH22材と、欧州で耐熱鍛鋼材として使用されている1.4849材の3種類の材料を、耐酸化性に有意差が生じる温度である1,000°Cに加熱し、その初期酸化から酸化皮膜の成長・剥離までの過程についてミクロ解析技術を用いて観察を行ったので、その結果について報告する。

2. 観察方法

2.1 供試材

供試材は高周波溶解炉を用いて溶解を行い、各材料の規格成分範囲に入るよう成分調整を行い、JIS G 5502 B号Y形供試材用鋳型に鋳造した。

図2に各供試材の光学顕微鏡およびFE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope : 電界放射型走査電子顕微鏡)によるミクロ組織を示す。

SCH12材およびSCH22材は、オーステナイト基地中に

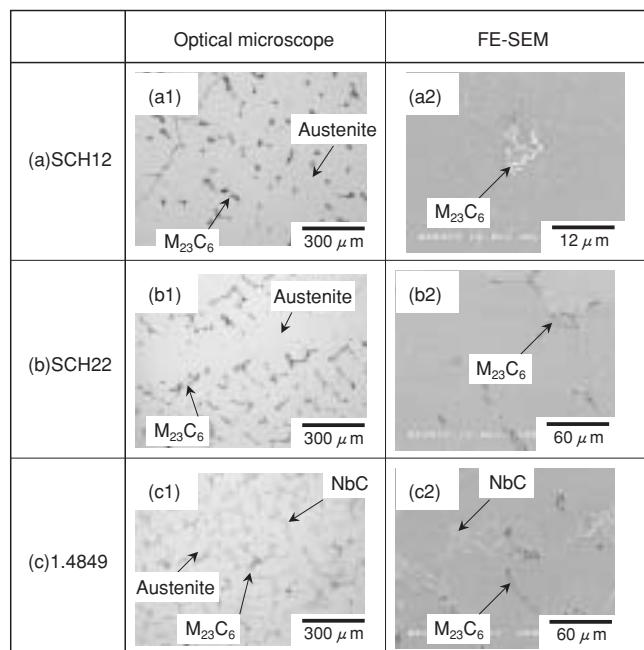


図2 供試材のミクロ組織

- (a1) SCH12 光学顕微鏡像 (a2) SCH12 FE-SEM像
- (b1) SCH22 光学顕微鏡像 (b2) SCH22 FE-SEM像
- (c1) 1.4849 光学顕微鏡像 (c2) 1.4849 FE-SEM像

Fig. 2 Microstructure of materials

- (a1) SCH12 optical microscope image (a2) SCH12 FE-SEM image
- (b1) SCH22 optical microscope image (b2) SCH22 FE-SEM image
- (c1) 1.4849 optical microscope image (c2) 1.4849 FE-SEM image

M₂₃C₆の共晶組織が存在している。これらの組織に対し、Nbを含有している1.4849材は、オーステナイト基地中にNbCを主体とし、一部にM₂₃C₆を含む2種類の炭化物の共晶組織が認められる。

2.2 観察手順

各供試材を10×10×5 mmに切り出し、この試料をSiC研磨紙とダイヤモンドペーストを用いて10×10 mmの面に鏡面研磨を施したのち、これらを高速昇温炉を用い室温から1,000°Cまで昇温して、1,000°Cでの保持時間を10分間、10, 100, 200時間の4条件で大気中にて強制酸化させ、酸化皮膜観察用試料とした。

次に、これらの試料をSiC研磨紙とダイヤモンドペーストを用い鏡面研磨を施し断面組織観察用試料とし、FE-SEMとEDX (Energy Dispersive X-ray Flurescence Spectrometer : エネルギー分散型蛍光X線分析装置)により観察および元素分析を行った。

3. 観察結果

3.1 SEM観察結果

3.1.1 SCH12材

図3は1,000°Cの温度で保持時間を変えて酸化試験を施したSCH12材の断面組織観察結果である。

10分間酸化した試料では、1μm以下の薄い酸化皮膜と表面から盛り上がりコロニー状に生成した厚さ約5μmの複数層からなる多層酸化皮膜の2種類が観察された。

10時間酸化した試料では、上記2種類の酸化皮膜はおののの厚さが約5μmと約40μmに成長している。この薄い酸化皮膜を後述するEDX分析した結果、緻密なCr単層酸化皮膜であることが判明した。

100時間酸化した試料では、緻密なCr単層酸化皮膜は観察されず、全面に厚さ40~70μmの多層酸化皮膜が観察された。

200時間酸化した試料では、試料全面で剥離を生じており、残っている酸化皮膜の厚さは20~60μmであった。

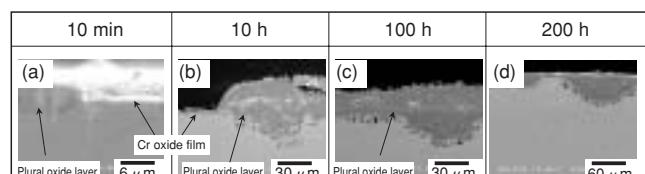


図3 1,000°Cで酸化試験を行ったときのSCH12断面組織

(a) 10分間保持 (b) 10時間保持 (c) 100時間保持 (d) 200時間保持
Fig. 3 Cross-sectional structure of heat-resistant austenite cast steel SCH12 after forced oxidation at 1,000 °C kept for (a) 10 min, (b) 10 h, (c) 100 h, and (d) 200 h

3.1.2 SCH22材

図4は1,000°Cの温度で保持時間を変えて酸化試験を施したSCH22材の断面組織観察結果である。

10分間酸化した試料は、表面全体が厚さ1μm以下の緻密なCr単層酸化皮膜に覆われている。

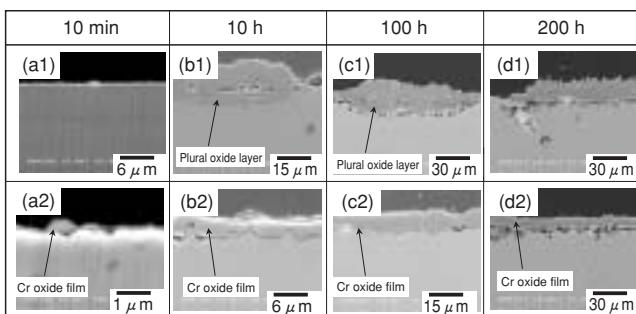


図4 1,000 °Cで酸化試験を行ったときのSHC22断面組織

(a1) 10分間保持の酸化皮膜 (a2) (a1) 拡大 (b1) 10時間保持の多層酸化皮膜 (b2) 10時間保持のCr単層酸化皮膜 (c1) 100時間保持の多層酸化皮膜 (c2) 100時間保持のCr単層酸化皮膜 (d1) 200時間保持の多層酸化皮膜 (d2) 200時間保持のCr単層酸化皮膜

Fig. 4 Cross-sectional structure of heat-resistant austenite cast steel SCH22 after forced oxidation at 1,000 °C kept for (a1) oxide layer for 10 min, (a2) an enlargement of (a1), (b1) plural oxide layer for 10 h, (b2) Cr oxide film for 10 h, (c1) plural oxide layer for 100 h, (c2) Cr oxide film for 100 h, (d1) plural oxide layer for 200 h, and (d2) Cr oxide film for 200 h

10時間酸化した試料は、厚さ約5 μmの緻密なCr単層酸化皮膜と厚さ約15 μmでコロニー状の多層酸化皮膜の2種類が観察された。

100時間酸化した試料は、厚さ約10 μmの緻密なCr単層酸化皮膜と厚さ約30 μmでコロニー状の多層酸化皮膜の2種類が観察された。

200時間酸化した試料は、母相内に粒状酸化物がある厚さ約15 μmの緻密なCr単層酸化皮膜と厚さ約30 μmでコロニー状の多層酸化皮膜の2種類が観察された。多層酸化皮膜の一部では母相との界面で剥離が起きており、酸化皮

膜の厚さが100時間酸化した試料と変わらないことから、酸化皮膜内で剥離が生じているものと考えられる。

3.1.3 1.4849材

図5は1,000 °Cの温度で保持時間を変えて酸化試験を施した1.4849材の断面組織観察結果である。

10分間酸化した試料は、初晶部分が厚さ1 μm以下の緻密なCr単層酸化皮膜に覆われている。また、表面に露出している共晶部のNbCが約5 μm内方酸化している。

10時間酸化した試料では、約5 μmの緻密なCr単層酸化皮膜と共に見られる厚さ約10 μmでコロニー状の多層酸化皮膜の2種類が観察された。

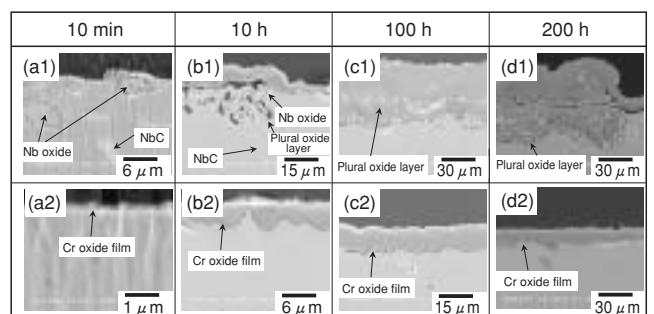


図5 1,000 °Cで酸化試験を行ったときの1.4849材の断面組織

(a1) 10分間保持の多層酸化皮膜 (a2) 10分間保持のCr単層酸化皮膜 (b1) 10時間保持の多層酸化皮膜 (b2) 10時間保持のCr単層酸化皮膜 (c1) 100時間保持の多層酸化皮膜 (c2) 100時間保持のCr単層酸化皮膜 (d1) 200時間保持の多層酸化皮膜 (d2) 200時間保持のCr単層酸化皮膜

Fig. 5 Cross-sectional structure of heat-resistant austenite cast steel 1.4849 after forced oxidation at 1,000 °C kept for (a1) plural oxide layer for 10 min, (a2) Cr oxide film for 10 min, (b1) plural oxide layer for 10 h, (b2) Cr oxide film for 10h, (c1) plural oxide layer for 100 h, (c2) Cr oxide film for 100 h, (d1) plural oxide layer for 200 h, and (d2) Cr oxide film for 200 h

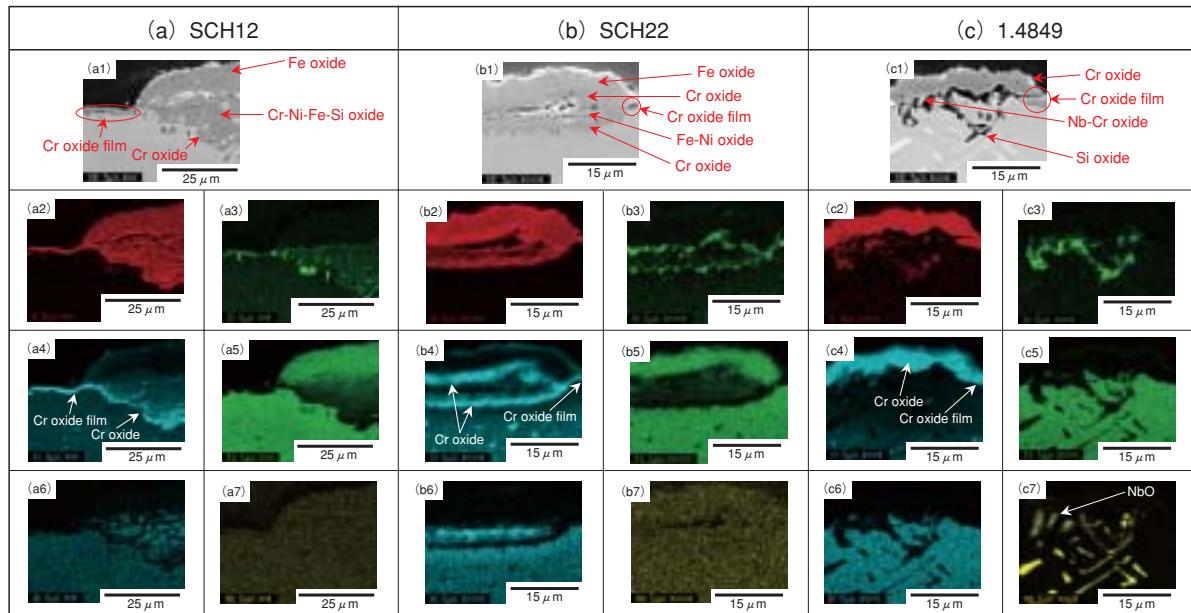


図6 強制酸化試験（1,000 °C×10 h）後のオーステナイト耐熱鉄鋼表層での組成成分分布（EDX分析による）

(a1) SCH12 SEM (a2) SCH12 O (a3) SCH12 Si (a4) SCH12 Cr (a5) SCH12 Fe (a6) SCH12 Ni (a7) SCH12 Nb
 (b1) SCH22 SEM (b2) SCH22 O (b3) SCH22 Si (b4) SCH22 Cr (b5) SCH22 Fe (b6) SCH22 Ni (b7) SCH22 Nb
 (c1) 1.4849 SEM (c2) 1.4849 O (c3) 1.4849 Si (c4) 1.4849 Cr (c5) 1.4849 Fe (c6) 1.4849 Ni (c7) 1.4849 Nb

Fig. 6 Compositional distribution of heat-resistant austenite cast steels after forced oxidation at 1,000 °C 10 h (by EDX analysis)

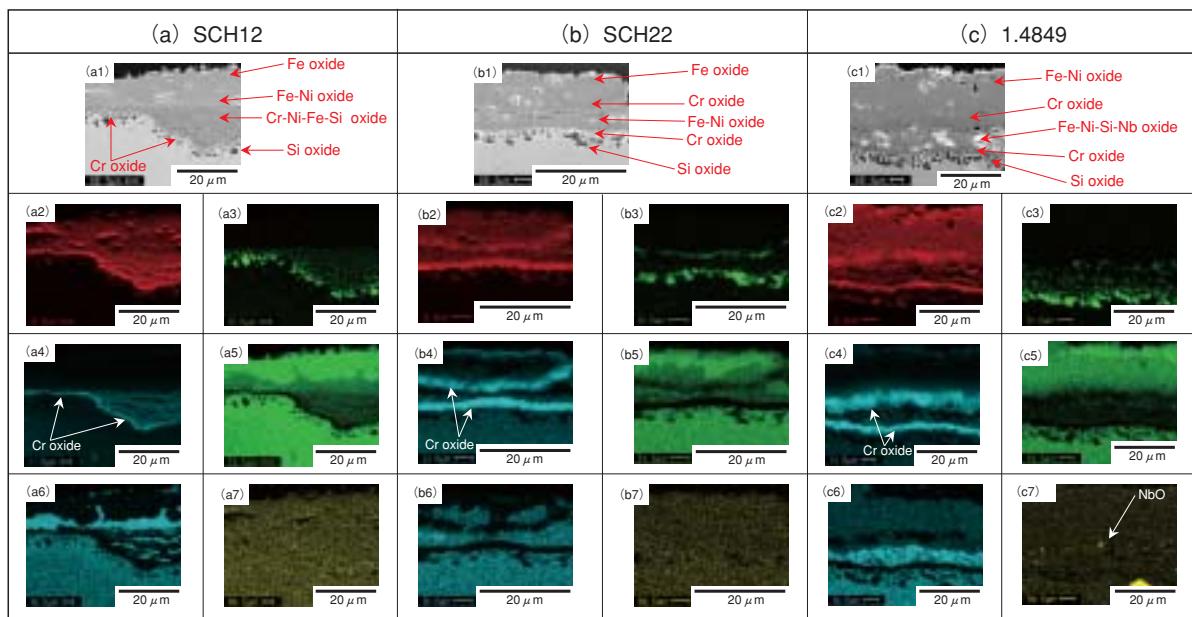


図7 強制酸化試験 ($1,000^{\circ}\text{C} \times 100\text{ h}$) 後のオーステナイト耐熱鍛鋼表層での多層酸化皮膜組成分布 (EDX分析による)
(a1) SCH12 SEM (a2) SCH12 O (a3) SCH12 Si (a4) SCH12 Cr (a5) SCH12 Fe (a6) SCH12 Ni (a7) SCH12 Nb
(b1) SCH22 SEM (b2) SCH22 O (b3) SCH22 Si (b4) SCH22 Cr (b5) SCH22 Fe (b6) SCH22 Ni (b7) SCH22 Nb
(c1) 1.4849 SEM (c2) 1.4849 O (c3) 1.4849 Si (c4) 1.4849 Cr (c5) 1.4849 Fe (c6) 1.4849 Ni (c7) 1.4849 Nb

Fig. 7 Compositional distribution of plural oxide layer on heat-resistant austenite cast steels after forced oxidation at $1,000^{\circ}\text{C} 100\text{ h}$ (by EDX analysis)

ニー状の多層酸化皮膜の2種類が観察された。

100時間および200時間酸化した試料では、ともに緻密なCr単層酸化皮膜とコロニー状の多層酸化皮膜の2種類が観察され、厚さはおのの $10\text{ }\mu\text{m}$ と $15\text{ }\mu\text{m}$ および $40\text{ }\mu\text{m}$ と $70\text{ }\mu\text{m}$ であった。

3.2 EDX分析結果

3.2.1 10時間酸化後の酸化皮膜の構造

酸化の初期の皮膜構造を観察するために、10時間酸化した試料の酸化皮膜をEDXにより元素分析した結果を図6に示す。

SCH12材では、薄い緻密な酸化皮膜はCr単層酸化皮膜からなっており、多層酸化皮膜は3層構造で最表面にFeを主成分とする酸化層、その次にCr-Ni-Fe-Siの酸化層、母相との界面にCrを主とする酸化層が生成している。

SCH22材の緻密な酸化皮膜もCr単層酸化皮膜からなっており、多層酸化皮膜は4層構造で、最表面にFeを主とする酸化層、次にCrを主とする酸化層、次にFeとNi

を主体とする酸化層、そして母相との界面にCrを主体とする酸化層が生成している。

1.4849材の緻密な酸化皮膜もCr単層酸化皮膜からなっている。多層酸化皮膜では、最表面にCr酸化層を形成し、その内側に共晶内のNbCが酸化しNbとCrの混合酸化物を形成し、その周辺にSi酸化物が形成している。

3.2.2 100時間酸化後の酸化皮膜の構造

剥離していない状態で最長酸化時間における皮膜構造を観察するために、100時間酸化した試料の多層酸化皮膜をEDXにより元素分析した結果を図7に示す。

SCH12材では、酸化皮膜は4層構造で、最表面にFeを主とする酸化層、次にFe、Niからなる酸化層、次にCr-Ni-Fe-Siの混在する酸化層、そして母相との界面にCrを主とする酸化層、母相内に粒状のSi酸化物が生成している。

SCH22材の多層酸化皮膜は5層構造で、最表面にFeを主とする酸化層、次にCrを主とする酸化層、次にSiの粒状酸化物を含むFe、Niからなる酸化層、母相との界面にCr

表1 酸化皮膜観察結果

Table 1 Oxide film observation result

材質	形態	酸化試験時間			
		10分	10時間	100時間	200時間
SCH12	緻密な酸化皮膜	1 μm以下	Cr単層 5 μm	なし	なし
	多層酸化皮膜	5 μm	3層 40 μm	4層 40-70 μm	剥離
SCH22	緻密な酸化皮膜	1 μm以下	Cr単層 5 μm	Cr単層 10 μm	Cr単層 15 μm
	多層酸化皮膜	なし	4層 15 μm	5層 30 μm	剥離
1.4849	緻密な酸化皮膜	1 μm以下	Cr単層 5 μm	Cr単層 10 μm	Cr単層 15 μm
	多層酸化皮膜	NbCの酸化	複数層 10 μm	4層 40 μm	複数層 70 μm

の酸化層があり、母相内にはSiの粒状酸化物が確認された。

1.4849材の多層酸化皮膜は4層構造で、最表面にFe, Niを主体とする酸化層、次にCrを主体とする酸化層、次にSiとNbの粒状酸化物を含むFe, Niからなる酸化層、そして母相との界面にCrの酸化層があり、母相内にはSiの粒状酸化物が確認された。

各酸化試験時間における酸化皮膜の観察結果の一覧を表1に示す。これらを比較すると、酸化時間10時間までは3材種とも緻密なCr単層酸化皮膜と多層酸化皮膜の2種類が確認された。

100時間以上酸化した試料では、SCH12材は全面が多層酸化皮膜に覆われていたのに対し、SCH22材と1.4849材では緻密なCr単層酸化皮膜と多層酸化皮膜の2種類が観察された。

これらを比較すると緻密なCr単層酸化皮膜が残っている材質ほど、耐酸化性が高いと考えられる。すなわち、この緻密なCr単層酸化皮膜が100時間以上の長時間の酸化においても多層酸化皮膜に侵食されずに安定して生成していることがSCH22材と1.4849材の耐酸化性が高い要因のひとつになっていると考えられる。

次に図7の100時間の酸化試験の結果より、SCH12材と、SCH22材および1.4849材の多層酸化皮膜を比較すると、以下の違いが認められる。

- (1) SCH12材では母相との界面に生成しているCr層が約3μmであるのに対し、SCH22材および1.4849材では約5μm以上ある。
- (2) Cr層の外側に生成するFe, Ni, Crからなる多層酸化皮膜がSCH12材では約20~30μmと厚く、空隙やき裂を生じていたのに対し、SCH22材および1.4849材では厚さが約10~20μmであり、空隙やき裂が少ない。

4. 考 察

4.1 酸化皮膜の構成に及ぼすCrの影響

試験に用いたオーステナイト系耐熱鉄鋼は熱力学的に安定なCr₂O₃を形成し、保護皮膜とし耐酸化性を向上させた合金と考えられる。

緻密なCr単層酸化皮膜の安定した生成についてSCH12材とSCH22材を比較して考えると、SCH22材においてはCr量が多いため、母材よりCrが多く供給され優先的にCrが酸化し、Cr₂O₃からなる緻密なCr単層酸化皮膜を生成すると考えられる。

これに対し1.4849材においてはCr量がSCH12材より少ないが、以下に示す理由で緻密なCr₂O₃酸化皮膜が生成したと考えられる。

安定的に保護性酸化皮膜が保持されるには、

- (1) 細密で均一な保護性酸化皮膜を生成し、生成した保護性酸化皮膜の成長が遅い。
- (2) 合金中の相互拡散係数が大きく、内部からの添加元素の供給が多い。
- (3) 保護性酸化皮膜を形成する元素の添加量が多い。

ということが考えられる⁸⁾。

この中で、(1)については1.4849材もSCH22材も同じCr₂O₃の酸化皮膜を形成しているため変わらない。(3)については1.4849材の方が保護皮膜を形成しているCr量が少ないので該当しない。したがって、安定的に保護性酸化皮膜が保持される理由は、合金中の相互拡散係数が大きくなり、内部からの添加元素の供給が多くなるためであると考えた。

表2にγFe中のCrの相互拡散係数とNi中のCrの相互拡散係数を示す⁹⁾。表より、Crの相互拡散係数は、γFe中よりはNi中の方が速いことが明らかであることから、オーステナイト系合金中のNi濃度が高くなるとNi濃度が低い合金材よりは相対的にCrの相互拡散係数が大きくなると考えられる。したがって、Ni濃度が高いと母相内部からのCrの拡散が多くなり、表層に緻密なCr単層酸化皮膜を生成しやすくなると考えられる。

4.2 酸化皮膜の構成に及ぼすNiの影響

多層酸化皮膜において、SCH22材と1.4849材の酸化皮膜がSCH12材より成長が遅い原因として、FeとNiの放物線速度定数の違いが考えられる⁸⁾。

酸素中における1,000℃でのFeとNiの放物線速度定数を表3に示す。表より、合金中のNi量が多くなることで母材の放物線速度定数は小さくなり、多層酸化皮膜の成長が遅くなると考えられる。

上記理由により、CrとNiの影響から、SCH12材は10時間以下の酸化では緻密なCr単層酸化皮膜が生成するものの、Cr含有量がSCH22材と比較して少ないために、この層の成長が遅くなる。また、Ni量が少ないと多層酸化皮膜の生成が速い。このため酸化時間100時間以降では緻密なCr単層酸化皮膜が、生成速度の速い多層酸化皮膜に取り込まれ、全面が多層酸化皮膜に覆われてしまうと考えられる。

これに対しSCH22材は100時間以上の長時間の酸化でもCr含有量が多いことから安定して緻密なCr単層酸化皮膜が成長すると考えられる。

また、1.4849材ではCr含有量は少ないが、Ni含有量が多いためにCrの相互拡散係数が大きくなり緻密なCr単層酸化皮膜が成長し、放物線速度定数が小さくなることで多層酸化皮膜の成長が遅くなると考えられる。

表2 γFe中のCrとNi中のCrの相互拡散係数

Table 2 Mutual diffusion coefficients of Cr in γFe and Cr in Ni

	Crの相互拡散係数
γFe中	$1.69 \times 10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (1,173~1,618 K)
Ni中	$11.0 \times 10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (1,373~1,541 K)

表3 酸素中における1,000℃でのFeとNiの放物線速度定数

Table 3 Parabolic rate constant of Fe and Ni in oxygen at 1,000℃

元素	放物線速度定数
Fe	$4.8 \times 10^{-5} \text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$
Ni	$2.9 \times 10^{-6} \text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$

4.3 酸化皮膜の構成に及ぼすNbの影響

耐熱鍛鋼では高温強度を改善するためにW, Mo, Nbなどの炭化物を形成しやすい元素を添加することが多い¹⁰⁾。しかし、Nbは一般に耐酸化性を悪化させると言われている^{6), 11)}。

そこで、図6, 図7に示すように異なる酸化時間の1.4849材のEDX分析を行い、基地中のNbの挙動を調査した。

図より、酸化時間10時間以下の試料においてNbCの優先酸化が認められ、その酸化したNbの表面にCr酸化物が生成していることが確認された。

酸化時間100時間以降ではNbCが酸化した部位には多層酸化皮膜が生成し、100時間酸化した試料で約40 μm, 200時間酸化した試料で約70 μmの酸化皮膜が生成している。この結果を25Cr-20Ni系のSCH22材と比較すると酸化時間100時間以降ではほとんど差が見られないことから、酸化時間10時間以下の初期酸化においてNbは表面に露出しているNbCが優先的に酸化するが、100時間以降の長時間の酸化では多層酸化皮膜に取り込まれるため、耐酸化性への影響は少ないと考えられる。

5. 結 言

大気雰囲気において1,000 °Cで保持時間を変えてオーステナイト系耐熱鍛鋼に酸化皮膜を形成し、その生成・成長過程を観察するとともに、組織と構造および局部組成を分析して明らかにすることで、以下の知見を得た。

- (1) 20Cr-10Ni系のSCH12材は、10時間酸化した試料では緻密なCr単層の酸化皮膜と多層酸化皮膜の2種類が生成したが、100時間以上酸化した試料では多層酸化皮膜に全面が覆われた。これに対し、25Cr-20Ni系のSCH22材と18Cr-37Ni系の1.4849材では100時間以上の酸化試験でも多層酸化皮膜と緻密なCr単層の酸化皮膜が共存している。
- (2) 100時間以上の酸化試験を行った試料では、表面に緻密なCr単層が安定して形成されるメカニズムとして、25Cr-20Ni系のSCH22材においてはCr量が多いため、母材よりCrが多く供給され優先的にCrが酸化し、Cr₂O₃からなる緻密なCr単層の酸化皮膜を生成すると考えられる。
- 一方、18Cr-37Ni系の1.4849材ではCr量が少ないが、Ni量が多いことで母相内のCrの相互拡散係数が大きくなることと、かつ母相の放物線速度定数が小さくなり多層酸化皮膜の生成が遅くなるために緻密なCr単層が安定して成長すると考えられる。
- (3) Nbは、10時間以下の初期酸化には影響を与えるが、酸化時間が100時間以上になると、酸化したNbCが多層酸化皮膜に取り込まれるため、耐酸化性への影響は少ないと考えられる。

引用文献

- 1) AutomotiveTechnology2007.7
- 2) 谷口滋次: ふえらむVol.12 2007 No.13
- 3) 深瀬ら: 鉄と鋼 63 (1977年) p688
- 4) 庄司ら: 鉄と鋼 63 (1977年) p700
- 5) 庄司ら: 鉄と鋼 66 (1980年) p1333
- 6) 福田ら: 鉄と鋼 84 (1998年) p345
- 7) 松橋ら: 鉄と鋼 90 (2004年) p487
- 8) 腐食防食協会編: 金属材料の高温酸化と高温腐食, 丸善, 1982, p64
- 9) 日本金属協会編: 金属データブック 改訂2版, 丸善, 1982, p26
- 10) 伊藤ら: 日立金属技報 22 (2006年) p51-56
- 11) 蓮野ら: 川崎製鉄技報 23 (1991年) p29-35



山根 英也

Hideya Yamane

日立金属株式会社
自動車機器カンパニー
素材研究所



川畑 將秀

Masahide Kawabata

日立金属株式会社
自動車機器カンパニー
素材研究所