

技術報告

UDC 620.193.28 : 546.11 : 546.29 : 620.178.3 : 621.039.53

高温還元ガス中材料試験の問題点とその対策*

四竈 樹男**・田辺 龍彦**・藤塚 正和***
吉田平太郎**・渡辺 亮治**Some Problems on Materials Tests in High Temperature Hydrogen
Base Gas MixtureTatsuo SHIKAMA, Tatsuhiko TANABE, Masakazu FUJITSUKA,
Heitaro YOSHIDA, and Ryoji WATANABE

Synopsis:

Some problems have been examined on materials tests (creep rupture tests and corrosion tests) in high temperature mixture gas of hydrogen ($80\%H_2 + 15\%CO + 5\%CO_2$) simulating the reducing gas for direct steel making.

H_2 , CO , CO_2 and CH_4 in the reducing gas interact with each other at elevated temperature and produce water vapor (H_2O) and carbon (soot). Carbon deposited on the walls of retorts and the water condensed at pipings of the lower temperature gas outlet causes blocking of gas flow.

The gas reactions have been found to be catalyzed by the retort walls, and appropriate selection of the materials for retorts has been found to mitigate the problems caused by water condensation and carbon deposition. Quartz has been recognized to be one of the most promising materials for minimizing the gas reactions. And ceramic coating, namely, BN (boron nitride) on the heat resistant superalloy, MO-RE II, has reduced the amounts of water vapor and deposited carbon (sooting) produced by gas reactions and has kept dew points of outlet gas below room temperature.

The well known emf (thermo-electromotive force) deterioration of Alumel-Chromel thermocouples in the reducing gases at elevated temperatures has been also found to be prevented by the ceramic (BN) coating.

1. 緒 言

石油資源の長期慢性的な供給不足に伴い、原子力エネルギーの利用が工業国の間で、重要な課題となつてきている。発電用エネルギーとしての原子力の利用は、1940年代以降、米国を主導として一応の成功を見ているといえる。しかし、原子力エネルギーが真に石油エネルギーに置き換わり、第一義的な意味で産業基盤エネルギーとなるためには、原子力エネルギーのプロセスヒート (Process Heat) への応用が重要な課題となる。

これを受けて、世界主要先進国の間では、高温ガス原子炉 (HTGR) をさらに高温化した VHTR (Very High Temperature Gas-cooled Reactor) からの高温ガスの熱を、プロセスヒートに利用しようとする研究が進んでいる^{1)~4)}。日本においても、日本原子力研究所を中心に、

ヘリウム (He) ガスを冷却材とする VHTR の開発が進行中であり、また、熱利用系の開発としては、通商産業省工業技術院のもとに、原子力製鉄組合を中心として、VHTR からの熱を利用した直接還元製鉄技術の開発が進行中である^{5)~8)}。

科学技術庁金属材料技術研究所筑波支所において、上記、直接還元製鉄システム開発の一環として、熱交換器用耐熱合金の候補材料の確性試験が行われている⁸⁾。熱交換器は、システム中、金属材料にとって、その使用条件が一番過酷となる部分である。

試験は大きく二つに分けられ、その一つは熱交換器一次側雰囲気を近似した不純物を含む He ガス中での腐食試験^{9)~11)}、及びクリープ試験である。他方は二次側の、鉄鉱石の直接還元を使用されるガス近似の、水素基混合ガス中での腐食試験、クリープ試験である。

* 昭和 54 年 5 月 23 日受付 (Received May 23, 1979)

** 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen Sakura-mura Niihari 305)

*** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals)

高温の還元性ガス雰囲気中での耐熱金属材料の挙動は、近年、化学工業を中心に注目を浴びつつある¹²⁾¹³⁾²¹⁾。しかし、高温還元性ガス雰囲気中の金属材料の挙動の、詳細な検討のための系統的な研究は、日本においては、まだ緒についたばかりといえる。

ここでは VHTR を利用した直接製鉄システムにおいて使用される予定の、水素基混合ガス中での、材料の挙動を調べるにあたつて生ずる、安全上、試験技術上の問題点の検討、及びその解決策の一端を報告する。

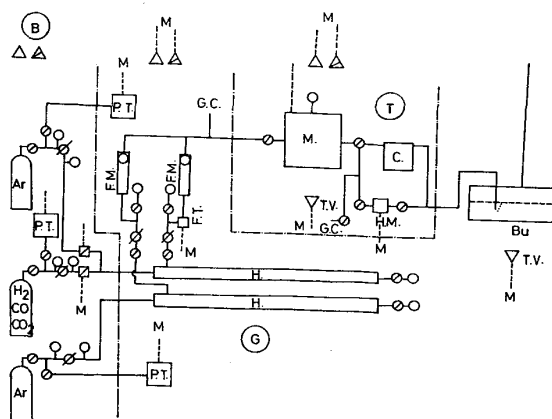
2. 試験ガス・試験システム

現在、日本で開発の進む原子力直接製鉄法に使用される還元ガスは、高温水蒸気と減圧残渣油との反応から作られ、主成分は水素 (H_2) で、若干の一酸化炭素 (CO) 二酸化炭素 (CO_2)、及びメタン (CH_4) を含む。

今回使用した還元ガスは、基本組成、 H_2 ; 80%, CO ; 15%, CO_2 ; 5%, であり、これは原子力製鉄組合、還元ガス圧力組成特別分科会で検討された結果を参照して、決定されたものである。(以後、試験還元ガスと略称。) 使用した還元ガスのボンベ組成、及び TCD 型ガスクロマトグラフによる試験機入口での分析結果を、Table 1 に示す。

H_2 、及び CO は大気中において、低濃度でも爆発するため¹⁴⁾、これらガスを大量に使用する部屋は、通常デッドスペース (Dead Space) をなるべくなくし、換気を十分にとる構造となつている。また、 CO の場合は、その空中濃度が 50~100 ppm の低レベルでも、人体に影響があるとされ¹⁴⁾、その換気には十分な配慮が要請される。

Fig. 1 に使用した試験システムを示す。試験システムは、ボンベ小屋 (B)、ガス集合供給室 (G)、試験室 (T) 測定監視室 (M) よりなり、試験室、及びガス集合供給室は常に大容量の換気扇により、十分な換気がなされる (約 800 m³ の試験室に対し、毎時 18 600 m³ の排気能力) と同時に、装置は可能なかぎり防爆構造を採用している。さらに試験室上部 4ヶ所ガス集合供給室、ボンベ小屋各 1ヶ所に、 H_2 、及び CO の検知器があり、一定水準のガス濃度の検知で、警報発生とともに電磁弁によ



notes; B : Gas reservoir G : Gas controll room
T : Testing room M : Monitor room
P.T. : Gas pressure transducer
F.T. : Gas flow-rate transducer
F.M. : Gas flow meter
G.C. : Gas chromatograph
H.M. : Hygrometer
G : Water vapor condenser
H : Gas header
Bu : Gas bubbler
T.V. : Television camera

Fig. 1. Schematic diagram of the test system.

り試験還元ガス流路は遮断され、システムは不活性アルゴン (Ar) ガスにより置換される。

ガスは屋外のボンベ小屋よりゲージ圧力 3 kg/cm² に減圧されガス集合供給室に送られ、ゲージ圧力 0.5 kg/cm²、流量 300 cc/min に調整された後、試験機に送られる。ガス成分は試験機出入口において TCD 型ガスクロマトグラフ (柳本迅速ガス分析計 G-101 型) により監視され、ガス露点は出入口で SHAW 露点計により連続計測される。ガス露点、流量、一次圧力、試験機温度、冷却水流量、試験室、ガス集合供給室内の、 H_2 、 CO ガス濃度は、電気信号により測定監視室において遠隔監視される。同時に試験室内部、及びガス流路出口側のガス—大気シールであるバブラー (Fig. 1 中 Bu ; Bubbler) はテレビジョンにより測定監視室で監視される。これら自動化により、試験中は試験室への作業員の立入りはほとんど不用となり、きわめて安全に試験が遂行できる。

3. 試験上の問題点

H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 を含む混合ガスは、高温におい

Table 1. Composition of the hydrogen base mixture (%) (reducing gas)

	CO	CO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂	H ₂	Dew point (°C)
Cylinder ¹⁾	14.9±0.1	4.8±0.15	—	2.3(ppm)	18(ppm)	Bal.	-70
Ent. ²⁾	14.8	4.78	0.12	N. D.	N. D.	Bal.	below -20

1) Gas chromatograph analysis of the cylinder gas

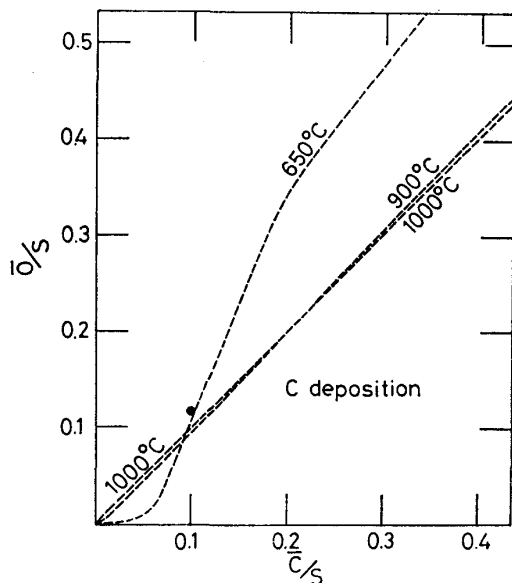
2) Gas chromatograph analysis of the reducing gas at the entrance of retort.

て Table 2 に示すような種々のガス反応, 及び金属との酸化還元, 脱浸炭を引き起す^{9) 11)}. 特に Table 2 中式

Table 2. Chemical reactions of hydrogen base mixture at elevated temperature.

$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$	$k_{p1} = \frac{A_C \cdot P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}}$	(1)
$\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{CO}_2$	$k_{p2} = \frac{A_C \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}$	(2)
$2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$	$k_{p3} = \frac{A_C \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2}$	(3)
$\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$k_{p4} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$	(4)
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$		(5)
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$		(6)
$\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$		(7)
$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$		(8)
$\text{Me} + \frac{x}{2}\text{O}_2 = \text{MeO}_x$		(9)
$\text{Me} + y\text{C} = \text{MeC}_y$		(10)

K_{pn} : Equilibrium constant
 P_x : Partial pressure of X gas
 Me: Metal atom



notes; $\bar{C} = [\text{CO}] + [\text{CO}_2] + [\text{CH}_4]$ ($\bar{C} = 15 + 5 = 20$)
 $\bar{H} = 2[\text{H}_2] + 4[\text{CH}_4] + 2[\text{H}_2\text{O}]$ ($\bar{H} = 2 \times 80 = 160$)
 $\bar{O} = [\text{CO}] + 2[\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{O}] + 2[\text{O}_2]$ ($\bar{O} = 15 + 2 \times 5 = 25$)
 $S = \bar{C} + \bar{H} + \bar{O}$ ($S = 20 + 160 + 25 = 205$)
 $(\bar{O}/S = 25/205 = 0.12195, \bar{C}/S = 20/205 = 0.09756)$
 $[X]$; partial pressure of X
 () ; values of the present reducing gas
 (presented as a black dot in Fig.)

Fig. 2. Carbon deposition line at 650°C, 900°C, and 1000°C. Gas mixtures, whose compositions are below the line, have carbon activity (A_c) more than 1 and have potential of carbon deposition.

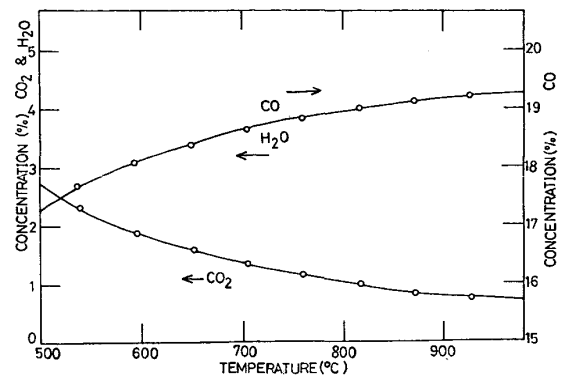


Fig. 3. Equilibrium composition for the mixture 80% H_2 +15% CO +5% CO_2 at elevated temperatures when only water-gas reaction is considered.

(7) に示される反応から生ずる H_2O , 及び式 (2), (3) に示される反応から生ずる煤 (C) はガス流路閉塞を引き起こし, ガス流量, 圧力の調整を困難にするばかりでなく, 試験の遂行を不可能にする。

Fig. 2 に GURRY 法^{15) 16)}により計算された (Table 2 中反応 (1)~(4) を考慮して), 酸素, 炭素原子分率 ($\bar{O}/S$, $\bar{C}/S$) に対する各温度での炭素析出線 (煤発生) を示す^{9) 11)}. 試験還元ガス (図中の黒丸) は 650°C 付近での炭素析出が予想される. Table 2 中反応式 (7) のみを考慮した場合の各温度での試験還元ガスの水分生成は, Fig. 3 に示すように, 900°C 以上では 4% にも達し, 露点にして 30°C を上まわり出口低温部での結露が十分考えられる。

また, 還元性ガス雰囲気中では, 熱電対は選択酸化, 浸炭, 水素アタックといった腐食をうけ, 熱起電力の劣化が予測される^{18) 19)}.

4. ガス反応に及ぼす恒温槽材料の影響

Table 2 に示すガス間の反応は触媒の存在により, その反応速度が著しく変化することが知られている¹⁷⁾. 試験ガス的高温での主反応となる $\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{C}$, $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$, $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ も反応速度は触媒の有無に敏感であり, 結果として生ずる水分, 煤の生成量は, 恒温槽を構成する材質に依存すると思われる。

Fig. 4 に示すような簡単な反応槽を種々の材料で構成し, 高温 (800°C~1000°C) で 50 h, 試験還元ガスを流したのちの水分, 煤の生成状況を検討した. Fig. 4 に試験後, SUS 304 製レトリットに附着した煤, 及び出口低温部での結露状況を示す. 昇温時, 600°C~700°C になるレトリット部での煤の発生が顕著であり, 同時に出口側低温部での結露による流路閉塞が認められる. このとき

Table 3. Results of carbon deposition and water vapor condensation in various retorts.

Experiment No.	Retort	Temp. (°C)	Dew Point (°C)	Amount of condensed water (ml)	Carbon deposition (amount of deposited carbon)
No. 1	SUS 304 of 25 mmφ	800	—	23	Almost blocked with carbon (~1 g)
No. 2	SUS 304 of 25 mmφ	900	—	26	Blocked with carbon (~10 g)
No. 3	SUS 304 of 25 mmφ	1000	—	36.5	Blocked with carbon (~7 g)
No. 4	Quartz of 25 mmφ	800	-19.8	—	negligible
No. 5	Quartz of 25 mmφ with Cu wire of 1.2 mmφ, 750 mmL	900	+15.2	—	negligible
No. 6	SUS 304 of 32 mmφ with quartz tube of 25 mmφ (3 Cu tubes of 6mmφ)	900	+4.7	—	negligible

の昇温時出口側のガス露点、試験後の結露量、煤の発生状況をレトリートの材質別にまとめたのが、Table 3 である。SUS 304 をレトリートとして使用した場合には、出口側ガス露点の上昇、それに伴う煤、水分の発生が著しいのに対し、石英管を使用した場合には、出口側ガス露点は室温以下に保持され、結露は認められず、煤の発生は抑制される。SUS 304 管に石英管を挿入した二重管の場合にも露点の上昇は十分低く抑えられた。

一方、石英管内に所定温度で、試験還元ガス中 200 h 保持した、鉄基合金及びニッケル基合金 Inconel 617 上への煤の析出状況を Table 4 に示す。650°C においては程度の差はあるが、すべての合金上で煤の析出が認められる。一方、900°C 以上においては、Cr, Mn を含み、表面に Cr_2O_3 ないしは MnCr_2O_4 保護被膜を生成する合金種では、煤の析出は認められなくなる。しかし、試験還元ガス中では緻密な被膜を生成しない合金種(900°C での S20C, SCM21, 1000°C での S20C) に

Table 4. Degree of carbon deposition metal surfaces at elevated temperatures.

Specimen	650°C	900°C	1000°C
S 20C	V. S.	S.	S.
SCM 21	V. S.	M.	N. D.
13 Cr	M.	N. D.	N. D.
SUS 304	M.	N. D.	N. D.
Incoloy 800	M.	N. D.	N. D.
Inconel 617	M.	N. D.	N. D.

V. S. : Very Strong S. : Strong M. : Medium
N. D. : Not Detected

notes; chemical composition of Inconel 617 and Incoloy 800 (%)
Inconel 617 : Cr (20.31), Mo (8.64), Al (0.72)
Ti (0.57), Fe (1.02), Co (11.71), Si (0.19)
C(0.07), Ni (Bal.)
Incoloy 800 : Cr (20.76), Ni (31.27), Ti (0.43)
Mn (0.94), Si (0.55), Mo (0.03)
Cu (0.06), C (0.06), Fe (Bal.)

関してはかなりの煤析出が認められる。

また、Inconel 617 を、900°C, 200 h, 試験還元ガス中で腐食し、表面に Cr_2O_3 被膜を生成させた場合、その後 650°C の試験還元ガス雰囲気中での煤付着は、機械的に研磨し表面酸化被膜を取り除いた Inconel 617 表面の煤付着と比較して、著しく抑制される。

以上、表面酸化被膜 (Cr_2O_3 , MnCr_2O_4) は煤析出抑制に有効であることが認められる。しかし、600°C ~ 700°C で、長時間試験還元ガス中に保持された場合、表面酸化被膜は、煤の付着とともに破壊され、被膜の破壊とともに煤の析出が増大し、同時に金属素地の選択酸化が著しく進行する。

これらの結果から、強度を要求されない腐食試験装置においては、二重管構造を採用し、外壁には防爆上高温強度に優れる SUS 310 を使用し、内管を透明石英とし、内管と外壁との間に不活性 Ar ガスを流しシールする構造とした (Fig. 5)。強度上、透明石英管を使用するのに

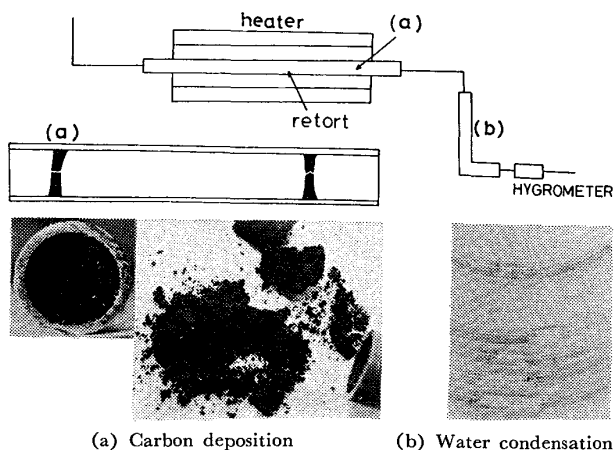


Fig. 4. Carbon deposition and water vapor condensation resulted from gas reactions in SUS 304 retort at elevated temperatures.

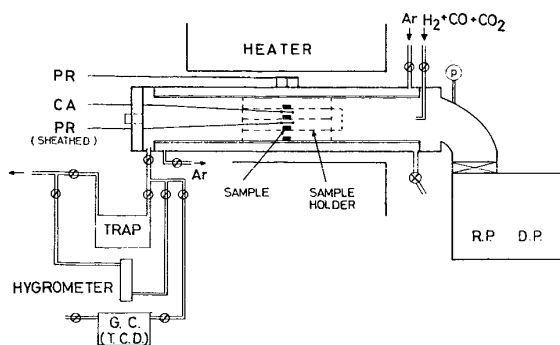


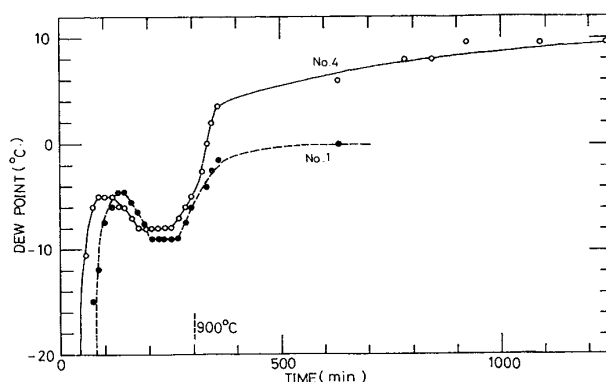
Fig. 5. Schematic of the corrosion test facility.

問題のあるクリープ試験機については、材料として高温強度に優れるニッケル基耐熱合金 MO-RE II を使用し、表面被覆をほどこすことを試みた。被覆としては、溶射法によるジルコニア-マグネシア ($\text{ZrO}_2\text{-MgO}$) 被覆、及び簡便な塗付法による窒化ほう素-酸化けい素 (BN-SiO_2) 被覆を検討した。また、上部荷重負荷用ベローズは防爆上二重とし、その間に不活性 Ar ガスを流す構造とした。

クリープ試験機内面、及びプルロッド、チャックに上記被覆を施し、試験還元ガスを流した状態で 900°C まで昇温し、出口ガス露点、出口流路バブラー部でのバブリング状態、試験後、試験機内部での煤析出、水分生成を検討した。Table 5 に結果を示す。

$\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ 被覆 (試験機番号 No. 2) により、出口ガス露点の上昇は被覆しないもの (試験機番号 No. 3) と比較して改善がみられる。しかし、昇温後、数時間で $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ 被覆した試験機でも、露点は室温まで上昇し、出口流路での結露が見られた。昇温後ただちに、被覆していない試験機、および $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ 被覆した試験機では、出口流路バブラーでのバブリングの異常 (不規則バブリング) が認められた。試験後、 $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ 被膜の一部剥離が認められ、剥離部分では煤の析出が著しい。試験機下部には被覆しないものと同様にかなりの水分の溜りが認められる。

一方、 BN-SiO_2 被覆の場合 (試験機番号 No. 1, No. 4) Table 5, Fig. 6 に示すように、出口ガス露点は十分長

Fig. 6. Dew points of outlet gas passed through BN coated retorts at 900°C .

時間にわたって室温 (約 20°C) 以下に保持され、出口側での結露はみられない。また、試験機内部での煤析出、水分の溜りは、 900°C , 60 h までの試験では認められなかった。以上の結果、 BN-SiO_2 被覆は、煤析出、水分生成の抑制に十分有効であると認められる。このことから、クリープ試験機レトリート、プルロッド、チャックはすべて MO-RE II 上に BN-SiO_2 被覆したものを使用した。

しかしながら、 1000°C , 1000 h 以上のクリープ試験において、一部、発生した H_2O と BN との間の反応 ($2\text{BN} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$) によりアンモニア (NH_3) が生成することが認められ、このことは BN-SiO_2 被覆の使用の限界を示唆する。

5. 測温上の問題点と対策

水素を主成分とするガス雰囲気中での、白金-白金ロジウム熱電対の使用は通常問題があるとされており、また、還元性雰囲気中で比較的安定とされるタングステン・レニウム系熱電対は取扱上、脆くて問題がある¹⁸⁾。現在、化学反応装置など還元性雰囲気中での熱計測では、シース型の熱電対を使用し、この問題をある程度解決しているが¹⁸⁾¹⁹⁾、クリープ試験の場合、熱電対と試験片の確実な接触が要求され、シース型熱電対の使用はためらわれる。かつ、クリープ試験においては頻繁に熱電対の検定

Table 5. Effect of coatings on gas reactions at 900°C .

Machine No.	Coating	Bubbling	Carbon Deposition	Dew Point	Condensation
No. 1	BN (SiO_2 binder)	G	G	G	G
No. 2	$\text{ZrO}_2\text{-MgO}$	B	WT	WE	WE
No. 3	No coating	B	WE	WT	WT
No. 4	BN (SiO_2 binder)	B	G	G	G

G : Good, B : Bad, WE : Worse, WT : Worst.

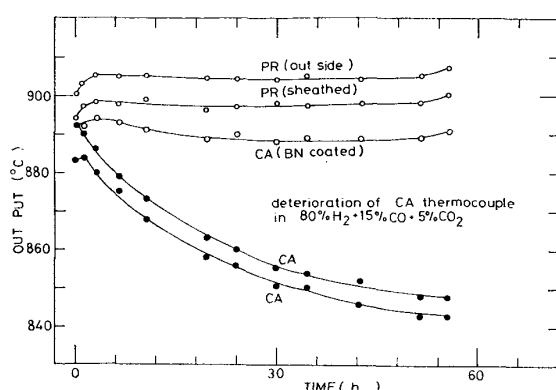


Fig. 7. Deterioration of thermo-electromotive force (emf) of Alumel-Chromel thermocouple, and improvement of the deterioration by BN coating in the test with the present reducing gas at 900°C.

補正, 交換が要求される。

このため, 本試験では, 安価で取り扱いの簡単なアルメルクロメル (CA) 熱電対の使用を検討した。CA 熱電対は, 還元性雰囲気中での著しい起電力劣化が報告されており, また, 化学工業において CA 熱電対起電力劣化に伴う事故例が報告されている¹⁹⁾²⁰⁾。Fig. 7 に, CA 熱電対の 900°C, 試験還元ガス中における起電力劣化の状況を示す。起電力は 900°C に到達後, 1 h ほどで約 2mV (50°C) 余り劣化する。このとき, 熱電対低温部 (600°C~700°C) のクロメル足での煤析出, それに伴うクロメル中 Cr の選択内部酸化が著しい (Photo. 1)。

一方, BN-SiO₂ を表面塗付した CA 熱電対において

は, 低温部での煤析出は抑制されて, 起電力劣化はかなり抑制される (Fig. 7)。

6. 総 括

原子力直接製鉄に使用されるガスの近似還元ガス, 80% H₂ + 15% CO + 5% CO₂ (試験還元ガス) 中での, 材料試験に伴う問題点を検討した。試験還元ガスの高温でのガス反応に伴う煤及び水分の発生には, 金属表面が触媒として重要な働きをしており, 恒温槽に石英を使用することは, 煤, 水分発生の抑制に有効である。

また, ニッケル基耐熱鑄造合金 MO-RE II 上に, BN-SiO₂ を塗付することにより, 煤, 水分の発生は十分に抑制される。

試験還元ガス中での CA 熱電対の劣化に対しても, BN-SiO₂ の塗付は有効であることが認められる。

しかしながら, 1000°C, 1000 h 以上のクリープ試験に対し, 発生した H₂O と BN との間での反応により, NH₃ の生成が認められ, このことは BN-SiO₂ 被覆の使用の限界を示唆する。

試験は, ここに示したシステムを使用し, 900°C, 2900 h までの連続運転が, 安全に遂行されている。

本試験の遂行にあたって, 鈴木正氏, 平野敏幸氏を始めとする金属材料技術研究所原子炉材料研究部の皆様に, 御助力を仰いだことをここに感謝する。試験還元ガスのガス反応計算にあたっては, 野田哲二氏の労をわずらわした。

終わりにこの試験は, 通商産業省工業技術院の大型プ

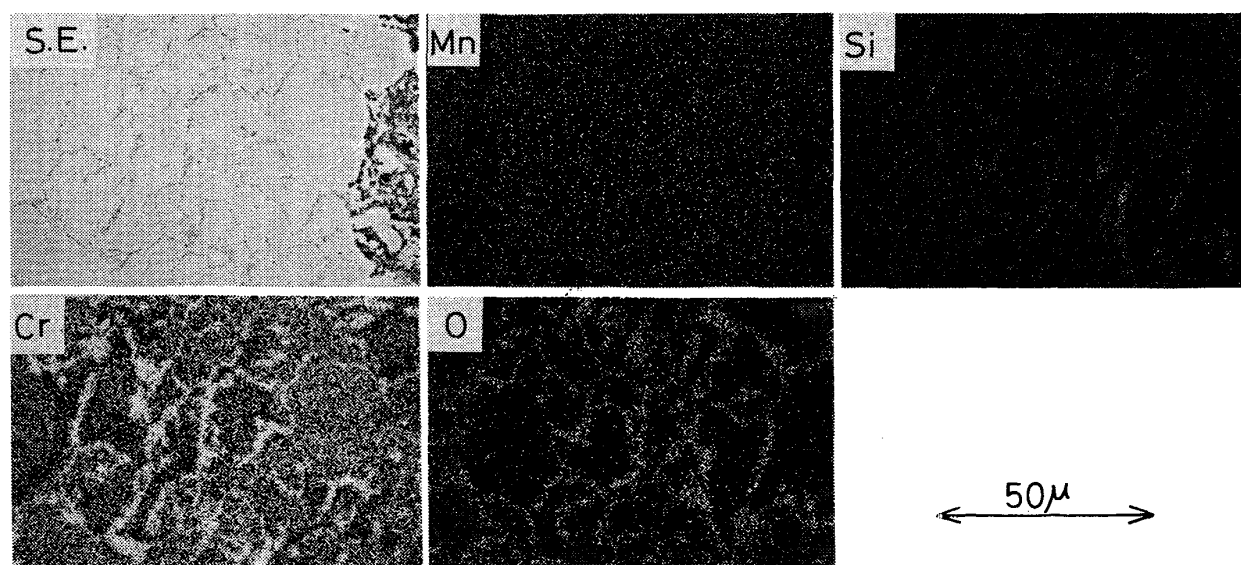


Photo. 1. Internal oxidation of Chromel leg where carbon deposition has occurred.

Notes ; S.E. : Secondary electron image
Mn : Characteristic X-ray (MnKα) image
S : SiKα image
Cr : CrKα image
O : OKα image

プロジェクト研究の一環として行われたものであることを付記する。

文 献

- 1) 武谷清昭: 第 17 回原子力総合シンポジウム予稿集 (1979), p. 21
- 2) 日本鉄鋼協会, 高温ガス炉用熱交換器および耐熱材料に関する調査団: 欧米における高温ガス炉用高温熱交換器および耐熱材料の研究開発の現状について —調査報告—
- 3) Proc. of The Second U. S.—Japan Seminar on HTGR Safety Technology (1978)
- 4) Proc. of The First Japan—U. S. Seminar on HTGR Safety Technology (1977)
- 5) 日本原子力研究所: 多目的高温ガス炉研究開発の現状 (1978)
- 6) 原 昌雄: 第 17 回原子力総合シンポジウム予稿集 (1979), p. 24
- 7) 学振 122-123 合同委員会: 高温ガス炉耐熱材料研究会調査報告書 第 1 集 (1972), 第 2 集 (1974)
- 8) 吉田平太郎, 田辺龍彦, 平野敏幸: 日本原子力学会誌, 19 (1974), p. 210
- 9) T. NODA, M. OKADA, T. HIRANO, H. YOSHIDA, and R. WATANABE: Proc. of The Second U.S.—Japan Seminar on HTGR Safety Technology (1978), III, p. 3
- 10) T. HIRANO, M. OKADA, H. ARAKI, H. YOSHIDA, and R. WATANABE: 同上, p. 7
- 11) T. NODA, M. OKADA, T. HIRANO, and R. WATANABE: Boshoku Gijutsu, 28 (1979), p. 3
- 12) 腐食防食協会: 第 20 回腐食防食シンポジウム資料, (1978), p. 1
- 13) K. MILLER: Nickel-Berichite, 21 (1968), p. 121
- 14) 柳本昭三: ガスおよび蒸気の爆発限界, (1977), p. 6 [安全工学協会]
- 15) R. W. GURRY: Trans. AIME, 188 ((1950), p. 671
- 16) R. LITTLEWOOD: JISI, 202 (1964), p. 143
- 17) 鍵谷 勤: 化学反応の速度論的研究法, (1976), p. 457 [化学同人]
- 18) 河野 充: 日本金属学会会報, 14 (1975), p. 881
- 19) 助川電気工業(株)技術部: 使用雰囲気によるクロメル—アルメル熱電対の劣化とその対策, (1974)
- 20) N. F. SPOONER and J. M. THOMAS: Metal Prog, 68 (1955), p. 781
- 21) J. C. BOKROS, H. E. SHOEMAKER: Martime Gas-Cooled Reactor Program, (1961) [General Dynamics]