

Cr 含有鋼への Cr 拡散浸透処理層の組成と耐食性に及ぼす鋼中の Cr と固溶 C の影響

安 楽 敏 朗*・寺 西 洋 志*2

Effects of Cr and Free C on the Structure and the Corrosion Resistance of Chromium Diffusion Coatings on Cr Alloy Steels

Toshiro ANRAKU and Hiroshi TERANISHI

Synopsis:

The effects of C and Cr on the chromium diffusion layer formation by pack cementation process on Cr alloy steels (Cr: 2.25 mass%-12 mass%) were examined. The following results were obtained.

(1) The structure of chromium diffusion coating on alloys which contained free C consisted of two layers independent of Cr content on alloys. The outer layer was chromium carbide film consisting of Cr_{23}C_6 and Cr_7C_3 . The inner layer was Cr diffusion layer whose Cr content ranged from 25 mass% to 13 mass%.

(2) The thickness of Cr diffusion coating significantly depended on the free C and Cr content in alloy. The thickness of chromium carbide film, increased with increasing C content in alloy. On the other hand, the thickness of Cr diffusion layer increased with decreasing C content and increasing Cr content in alloy.

(3) The outer chromium carbide film and inner Cr diffusion layer exhibited good oxidation resistance in super heated steam environment due to the formation of Cr_2O_3 scale on both layers.

Key words: chromium diffusion coating; Cr alloy steel; corrosion; oxidation.

1. 緒 言

Cr 拡散浸透処理は鉄鋼材料の耐食性、耐酸化性、耐焼付け性を向上させる目的で古くから検討されている。Cr 拡散浸透処理の場合、鋼中の成分元素が処理層の性状および耐食性に影響を及ぼすことが知られているが、研究対象は主に耐酸化性の向上を目的とした炭素鋼¹⁾、あるいは近年ではタービンプレート用の Ni 基合金²⁾、ボイラーチューブ用のオーステナイトステンレス鋼³⁾の耐高温腐食を向上させるためであり、系統だった研究は、炭素鋼⁴⁾、18%Cr 鋼中⁵⁾の C の影響についていくつかの報告が認められる程度であり、他の元素については見あたらない。また 18%Cr 以下の低 Cr 合金鋼については、素材成分と形成された処理層についての系統だった検討はほとんど認められない。

一方、近年低合金鋼のボイラーチューブでは、内面の耐水蒸気酸化性を向上させる目的で Cr 拡散浸透処理が検討されている⁶⁾。

そこで本報では、2.25 mass% Cr 鋼から 12 mass% Cr 鋼までの低 Cr フェライト鋼への Cr 拡散浸透処理を検討し、素材中の Cr および C 量が形成される被膜組成に及ぼす影響、また被膜構造が耐水蒸気酸化特性に及ぼす影響について検討した。

2. 実 験 方 法

本研究に用いた供試材の化学成分を、Table 1 に示す。固溶 C 量は形成されるカーバイドがすべて NbC と VC と仮定し、固定 C 量 = $\text{Nb}/7.8 + \text{V}/4.3$ として算出した。A~D は、2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼をベースとした材料であり、Nb の添加により素材中の固溶 C 量を変化させた。試験材は真空誘導炉で 17 kg のピレットを作成後、熱間鍛造、熱間圧延、冷間圧延を行い t 11 mm・ w 70 mm・ l 200 mm の板を作成した。そして、920°C (1193 K) で 10 min 加熱後空冷し、その後 720°C (993 K) で 1 min 加熱後空冷する熱処理を行った後、試験片を切り出した。E~G は、9Cr-1Mo 鋼をベースとした材料であり、

平成 2 年 11 月 13 日受付 (Received Nov. 13, 1990)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

*2 住友金属工業(株)研究開発本部 工博 (Research & Development Division, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

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

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	V	N	W	Free C
A	0.075	0.35	0.42	0.011	0.008	2.10	0.92					0.075
B	0.067	0.29	0.45	0.003	0.004	2.45	0.98	0.18				0.04
C	0.074	0.30	0.46	0.003	0.005	2.26	1.00	0.39				0.02
D	0.069	0.30	0.45	0.003	0.004	2.24	0.98	0.51				0.004
E	0.123	0.39	0.40	0.001	0.002	9.02	1.01	0.05	0.19	0.054		0.07
F	0.116	0.38	0.39	0.014	0.001	8.43	0.98	0.083	0.205	0.054		0.05
G	0.132	0.39	0.40	0.002	0.003	9.09	1.04	0.61	0.20	0.050		0.006
H	0.106	0.20	0.51	0.023	0.001	11.99	0.78	0.053	0.251	0.026	0.99	0.04

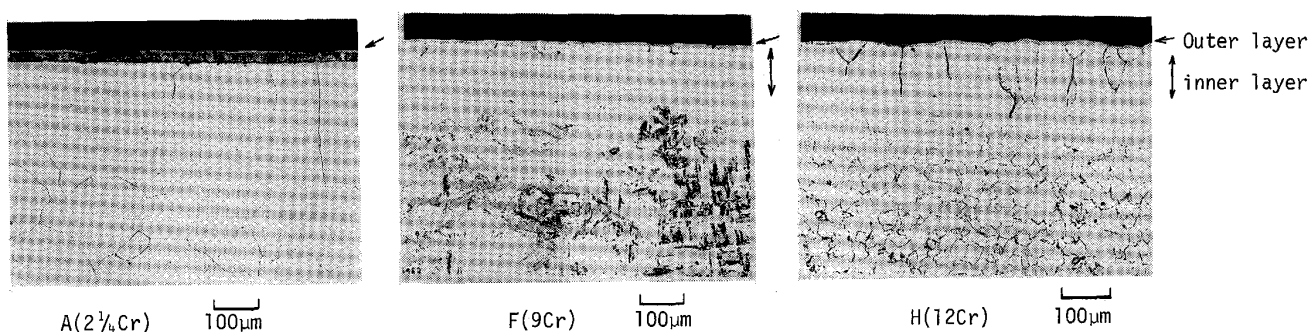


Photo. 1. Cross-sectional photographs of Cr diffused coating for 10 h at 1 050°C (1 323 K).

同様に Nb 及び V の添加により固溶 C 量を変化させた。H 鋼は、12Cr-1Mo 鋼である。E~H 鋼は上記と同様の行程で板を作成した後、1 045°C (1 318 K) で 1 h 加熱後空冷し、その後 780°C (1 053 K) で 10 min 加熱後空冷する熱処理を行った後、試験片を切り出した。

切り出した試験片は、600 番のエミリー研磨紙で研磨し、アセトン脱脂、熱風乾燥後 Cr 拡散浸透処理を行った。Cr 拡散浸透処理は、金属クロム、アルミナ、塩化アンモニウムからなる浸透剤中に試験片を埋設し、1 000°C (1 273 K) から 1 100°C (1 373 K) の温度範囲で、2 h から 10 h、Ar 気流中で加熱して行った。形成された被膜は断面の光学顕微鏡観察、EPMA による組成分析また Co をターゲットとした、X 線回折による結晶学的調査を行った。

一部の試料については水蒸気酸化試験を実施した。水蒸気酸化試験は常圧高温式水蒸気酸化試験装置を用い、600°C (873 K) から 700°C (973 K) の過熱水蒸気中で最大 3 000 h まで行った。腐食量の評価は、光学顕微鏡を用いたスケールの平均厚みの測定により行った。

3. 実験結果

3.1 Cr の影響

Photo. 1 に Cr 量を変化させた A (2 1/4Cr)、F (9Cr)、H 鋼 (12Cr) に形成された被膜の代表的な光学顕微鏡写真を示す。いずれの鋼種も薄い外層と比較的厚い内層の 2 層構造を示している。Fig. 1 に素材中の Cr が外層および内層の厚みに及ぼす影響を示す。外層厚みに及ぼ

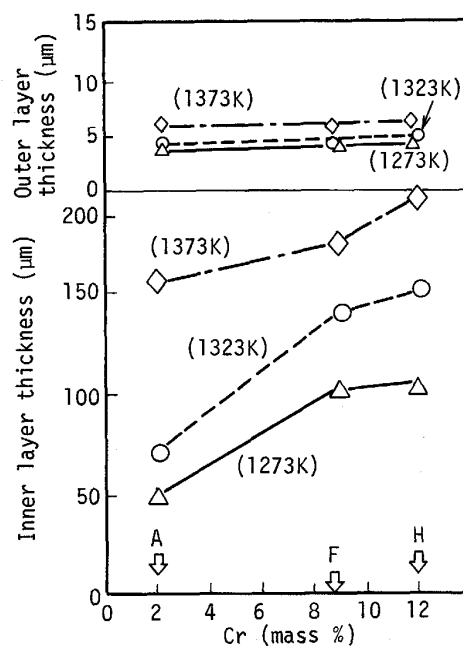


Fig. 1. Effect of Cr contents on Cr diffused coating for 10 h.

す Cr の影響はほとんど認められない。ただし Cr 拡散浸透処理温度が高くなるにつれてわずかに増加する。一方、内層の厚みは素材の Cr 量の増加とともに厚くなる。形成された処理層の組成を明らかにするため EPMA による Cr の分析を行った。結果を Fig. 2 に示す。薄い外層の Cr 濃度は、素材の Cr 量にかかわらず厚み方向について一定でほぼ 60~70% である。この外層の構造を調べるために表面の X 線回折による測定を

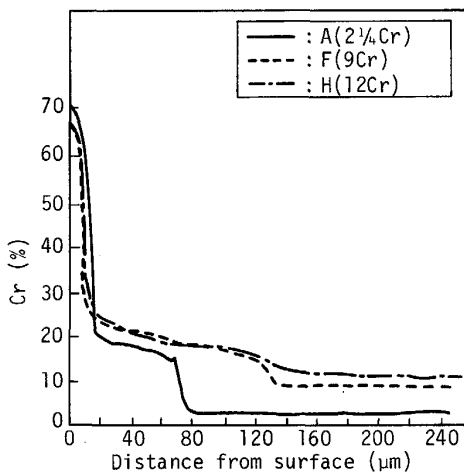


Fig. 2. Cr concentration profile for Cr diffused coating for 10 h at 1 050°C (1 323 K).

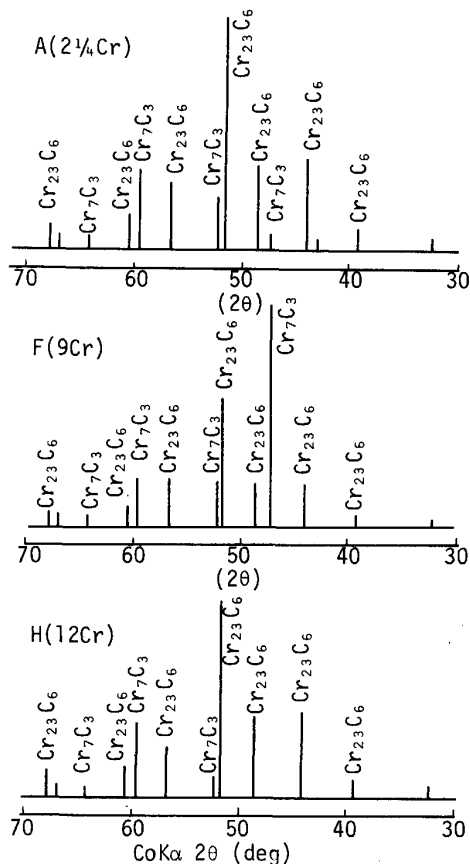


Fig. 3. Diffraction intensities of outer layer on Cr diffused coating for 10 h at 1 050°C (1 323 K).

行った。結果を Fig. 3 に示す。外層に形成された被膜は素材の Cr 量の違いにかかわらず、Cr₂₃C₆ と Cr₇C₃ を主体とするクロムカーバイドである。一方厚い内層の Cr 濃度は、いずれの鋼種も表面側が 20～25% で、内方に進むにつれてゆるやかに濃度低下が生じ 13～15%

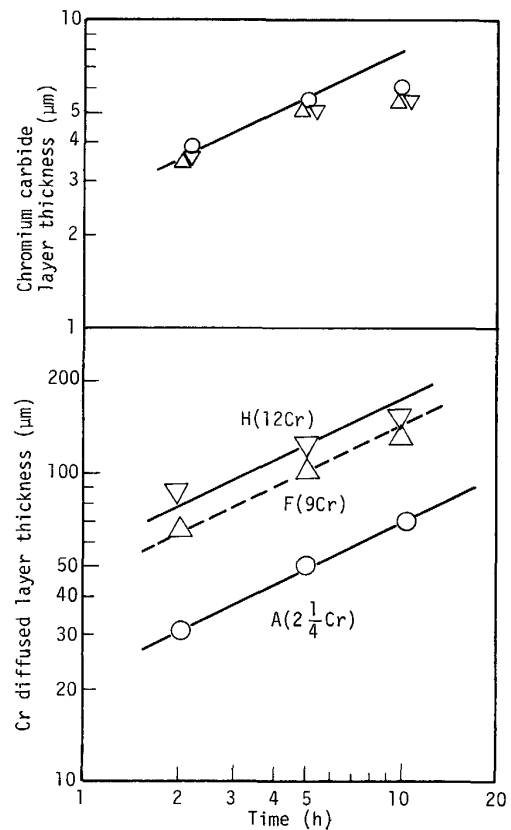


Fig. 4. Growth of Cr diffused coating on alloy steels at 1 050°C (1 323 K).

になる。そしてそれ以降では Cr 濃度の急激な低下が生じ素材の Cr 濃度となっている。

このことから内層は Cr の拡散層であることがわかる。以上のように Cr 拡散浸透処理により形成される被膜はいずれの鋼種でも外層は、クロムカーバイド層、内層は Cr 拡散層である。そしてこの Cr 拡散層は素材中の Cr の増加と共に厚くなる。

そこで Cr 拡散浸透処理層の形成機構を検討するため、クロムカーバイド層厚み及び Cr 拡散層厚みに及ぼす処理時間の影響を調べた。結果を Fig. 4 に示す。クロムカーバイド層厚みは、初期には、処理時間に対して、ほぼ 1/2 乗に比例して増加している。一方 Cr 拡散層厚みも処理時間の 1/2 乗に比例して増加している。従って外層のクロムカーバイド層および内層の Cr 拡散層ともにその成長においては拡散が律速となると考えられる。

3.2 C の影響

Nb および V を添加することにより素材中の固溶 C 量を変化させた材料の固溶 C 量が外層のクロムカーバイド被膜厚み及び内層の Cr 拡散層厚みに及ぼす影響を Fig. 5 に示す。2 1/4Cr 鋼および 9Cr 鋼いずれについてもクロムカーバイド被膜厚みは素材中の固溶 C 量の減

少と供に著しく薄くなる。

一方、内層の Cr 拡散層厚みはいずれの鋼種についても素材中の固溶 C の減少にともなって厚くなる。そこで固溶 C 量による被膜組成の変化を明らかにするため、断面の EPMA による Cr の濃度を測定した。結果を Fig. 6 に示す。2 $\frac{1}{4}$ Cr 鋼および 9Cr 鋼いずれも素材中の固溶 C 量の減少に従って、外層のクロムカーバイド

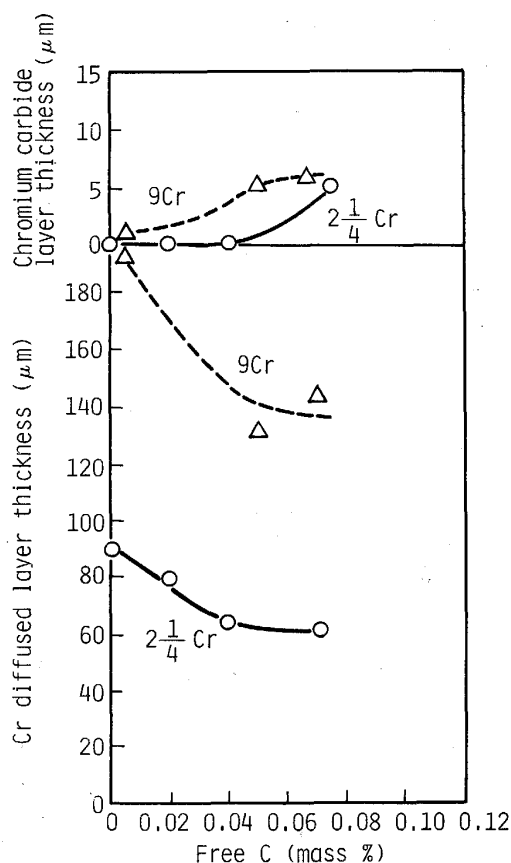


Fig. 5. Effect of free C contents on Cr diffused coating for 10 h at 1050°C (1323 K).

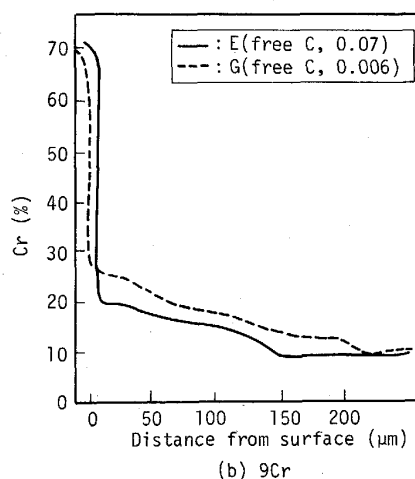
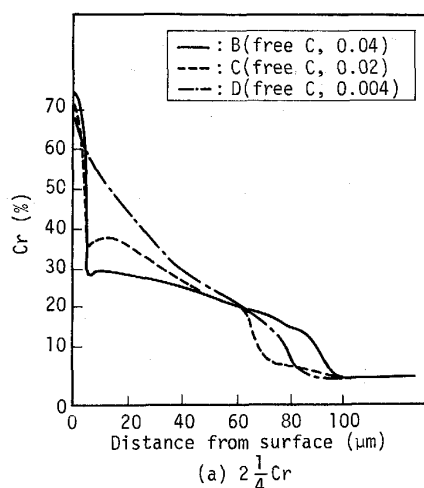


Fig. 6. Cr concentration profile for Cr diffused coating on 2 $\frac{1}{4}$ Cr and 9Cr alloys for 10 h at 1050°C (1323 K).

層が、薄くなり固溶 C 量が 0.004 mass% 以下では、消失している。一方 Cr 拡散層中の Cr の濃度勾配は、固溶 C 量の減少に従って急になり、表面近傍の Cr 量は上昇し組成が変化することが明らかとなった。

3.3 Cr 拡散浸透処理層の水蒸気酸化特性

固溶 C を有する鋼種に Cr 拡散浸透処理を行うことにより 2 層構造を有する処理層が形成されることが明らかとなった。そこで処理層の水蒸気酸化性を明らかにするために、Cr 拡散浸透処理材と比較材として無処理の試料について水蒸気酸化試験を行った。結果を Fig. 7 に示す。無処理材では素材中の Cr 量が増加するに従って形成されるスケール厚みは薄くなる。一方 Cr 拡散浸透処理を行った試験材は、素材の Cr 量の違いにかかわらず形成されたスケール厚みは 2.5 μm 以下であり良好な耐水蒸気酸化性を示す。Fig. 8 には試験時間とスケール厚みとの関係を示す。無処理材は、試験温度が高いほどまた試験時間が長いほどスケールは厚く成長する。一

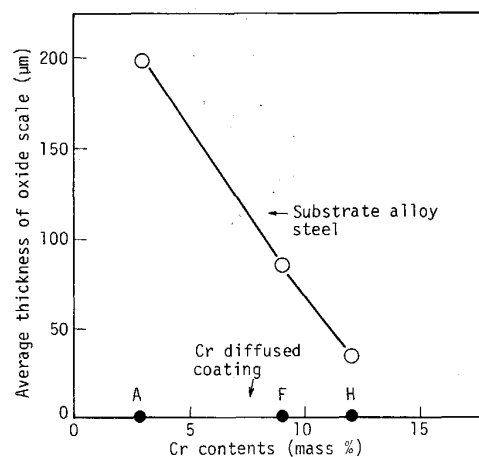


Fig. 7. Effect of Cr content on steam oxidation resistance for 500 h at 650°C (923 K).

方, Cr 拡散浸透処理材はいずれの試験温度でもスケールは $2\mu\text{m}$ 以下である. Photo. 2 に 650°C で 500 h 試験後の断面の光学顕微鏡写真を示す. 無処理材では外層 Fe_3O_4 , 内層スピネルの 2 層構造を示す厚いスケールが形成されている⁸⁾ のに対し, Cr 拡散浸透処理材は, 外層のクロムカーバイド表面に非常に薄いスケールが認められるにすぎない. 従って外層のクロムカーバイドは極

めて良好な耐水蒸気酸化性を示すと考えられる.

次に内層に形成された Cr 拡散層の耐水蒸気酸化性を調べるため, A 材 ($2\frac{1}{4}\text{Cr}$) について, 機械加工により外層のクロムカーバイド層を切削除去し, 水蒸気酸化試験を実施した. 結果を Fig. 9 に示す. Cr 拡散層に形成される水蒸気酸化スケール厚みは, $5\mu\text{m}$ 程度の薄い

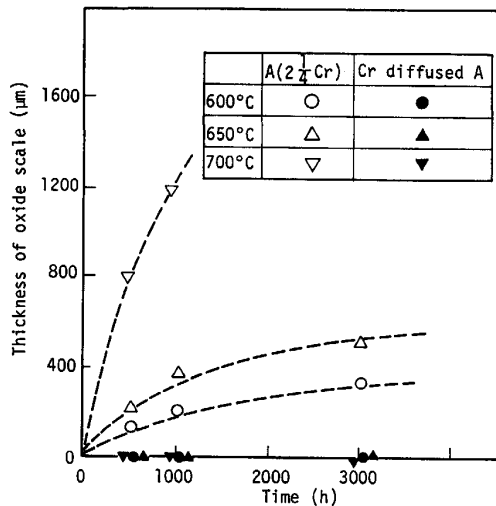


Fig. 8. Growth of oxide scale on alloy A in superheated steam ($2\frac{1}{4}\text{Cr}$).

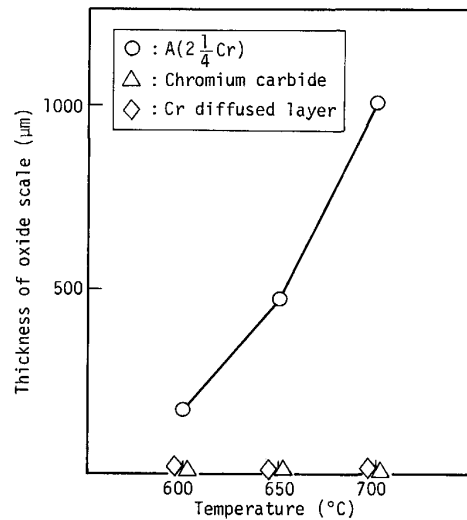
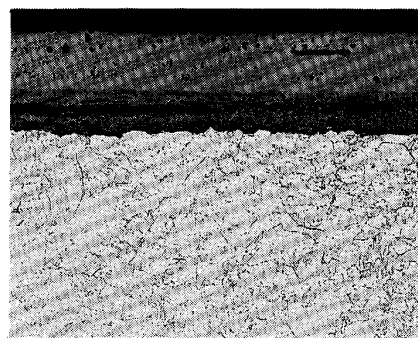
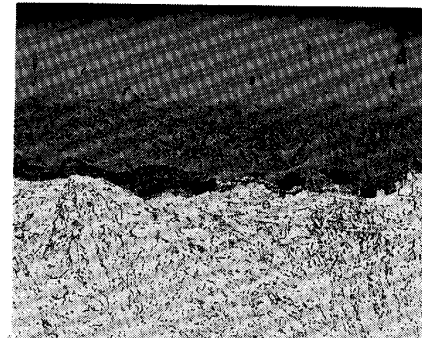


Fig. 9. Growth of oxide scale on chromium carbide film and Cr diffused layer in Cr diffused coating in superheated steam for 500 h.



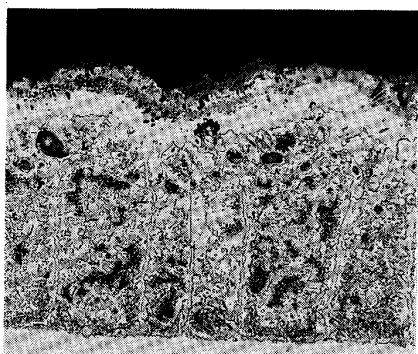
A($2\frac{1}{4}\text{Cr}$)

100μm



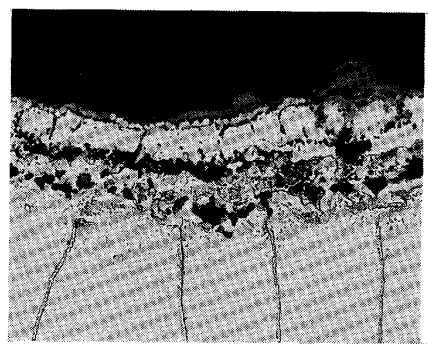
F(9Cr)

20μm



Cr diffused A($2\frac{1}{4}\text{Cr}$)

20μm



Cr diffused F(9Cr)

20μm

Chromium
carbide

Photo. 2. Cross-sections of oxide scale on alloy steel exposed to super heated steam for 500 h at 650°C (923 K).

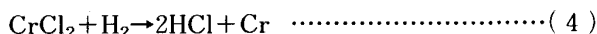
密なスケールであり、外層のクロムカーバイド層と同等の良好な水蒸気酸化性を示す。以上のように形成された処理層は、外層および内層ともに良好な耐水蒸気酸化性を示すことが判明した。

4. 考 察

2¼Cr 鋼から 12Cr 鋼までの低合金鋼に形成される Cr 拡散浸透処理層の構造および組成は、素材中の Cr および C の量により著しく異なることが判明した。そこで被膜の形成機構におよぼす Cr と C の影響および処理層の構造と水蒸気酸化性との関係について考察する。

4.1 Cr 拡散浸透処理層の構造および厚みにおよぼす鋼中の C, Cr の影響

NH₄Cl を活性剤として用いた場合の Cr 析出反応は、以下の式で表される⁹⁾。



本実験は Ar 気流中で処理しているため H₂ による還元反応(4)を考慮する必要はない。また(5)式の熱分解反応による Cr の析出量はたかが 10⁻¹⁰ % にしかすぎないと言われている⁹⁾。従って主反応は(3)式の置換反応であると考えられる。反応初期においては、素材表面上の Fe 原子と CrCl₂ とが置換することにより Cr が鋼表面に析出し表面の Cr 濃度を上昇させる。Fig. 10¹⁰⁾ より明らかなように Cr の上昇にともない形成される α

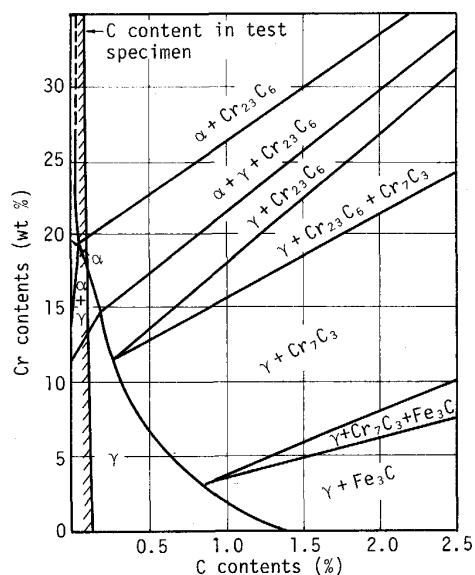


Fig. 10. Fe-Cr-C system at 1000°C.

相中では、本試験に用いた固溶 C 量でも Cr 拡散浸透処理温度域で直接 Cr₂₃C₆ の形成が可能である。しかし Fig. 3 の結果より実際に形成されたクロムカーバイドには、素材中の C 量が 0.25 % 以上の時しか形成されない Cr₇C₃ も認められない。

従って鋼表面に高濃度の C の濃化が予想される。素材表面の C の濃化には C の拡散機構が重要な要因となる。素材中の C の表面層への拡散は粒界拡散であり、Cr 拡散浸透処理温度 (1000°C) よりかはるかに低い温度で生じ始めると思われる。特に表面に Cr が存在すると C は、カーバイドを生成しようとする傾向が強くなり表面に引き寄せられる、いわゆる Uphill-diffusion により拡散は早くなる。従って、素材表面の C 量は著しく上昇し Cr₇C₃ が形成されると思われる。Cr 拡散浸透処理によるクロムカーバイドの形成については、KOMEM が炭素鋼について検討しており、本結果と同様に Cr₂₃C₆ と Cr₇C₃ の形成を認めている⁴⁾。

このクロムカーバイド被膜の成長過程を明らかにするため、浸炭処理を行い、固溶 C 量を著しく増加させ、その後 Cr 拡散浸透処理を行った試験片の断面マイクロ写真を Photo. 3 に示す。元の基板界面を明らかにするために用いた、マーカー (Pt) 試験より、クロムカーバイドは、外方に成長しているのが認められる。クロムカーバイドの成長には、Fig. 4 より拡散が関与している。クロムカーバイド中を外方に拡散する元素は、C と Fe である。従って、Fe と CrCl₂ とがクロムカーバイド最表面上で置換反応を生じ Cr を析出し、C と反応してクロムカーバイドを形成成長していくと考えられる。鋼表面のカーバイドの成長に関しては、溶融塩浸漬法によるバナジウムカーバイド¹¹⁾ あるいはガス法によるチタン

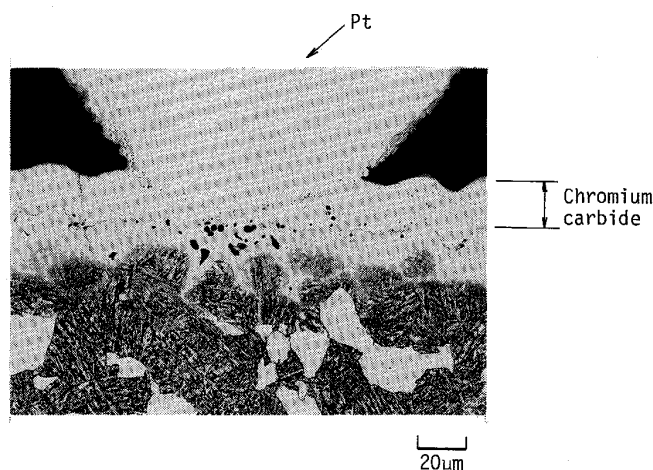


Photo. 3. Cross-section of boundary between chromium carbide film and substrate.

カーバイド¹²⁾について報告されており素材中の C 量が多いほど厚くなるとされている。しかし本試験に用いた固溶 C 量は、たかだか 0.1% でありクロムカーバイドを安定に成長させる量とはいいがたい、Photo. 1 から明らかなように Cr 拡散層の下層には、いずれの鋼種にも脱炭層すなわち C の枯渇が認められる。従って、初期に基板表面に CrCl_2 より析出した Cr は、鋼中の C と反応しクロムカーバイドを形成する。その後鋼中に十分な C が存在すれば、析出した Cr はすべてクロムカーバイドとなり外方に向かって成長するが、本試験に用いた鋼種では、表面に析出した Cr 量が基板内方より拡散してくる C より十分多いため、早い段階でクロムカーバイドと Cr 拡散層とが同時に成長していくと考えられる。

この Cr 拡散層の Cr 濃度は、Fig. 2 に示すように 13% 付近で急激な濃度減少が認められる。Fe-Cr の状態図によると¹³⁾、Cr 拡散処理温度では、素材は γ 相となる。しかし素材の表面は Cr の析出により、Cr 量は増加し 13%Cr 以上では α 相となる。従って表面 α 相、内層 γ 相の 2 相構造を有するようになる。Cr の拡散速度は α 相中の方が γ 相中より速い、従ってこの拡散速度の違いにより Cr 濃度 13% の近傍に急激な濃度低下が生じると考えられる。このことから素材の Cr 量が 13% 以下で、かつ Cr 拡散処理温度域で γ 相となる材料は素材の Cr 量の違いにかかわらず、Cr 濃度 13% 付近の位置に Cr の濃度の減少が生じることになる。

固溶 C 量が 0.04% 以上の素材では、クロムカーバイド被膜直下の拡散層の Cr 濃度は、素材の Cr 量にかかわらず最大 25% である。これは Fig. 10 より明らかなように鋼中の Cr 量が 20% 以上では、Cr は常にクロムカーバイドとして存在するからである。従って 13% までの Cr 量の異なる材料でかつ素材中に十分な固溶 C を含有している材料に Cr 拡散浸透処理を行っても、形成される Cr 拡散層の Cr 濃度範囲はいずれも 13~25% である。

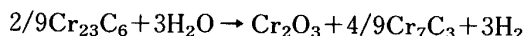
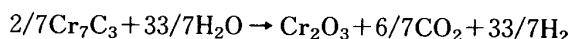
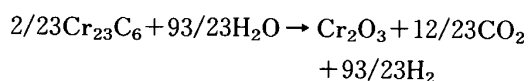
この Cr 拡散層厚みは、鋼中の Cr 量の増加と共に厚くなる。しかし、Cr 拡散処理において形成される Cr 拡散層は、ほぼ同一 Cr 濃度の α 相となっている。従って、Cr 拡散層厚みが、 α 相中の Cr の拡散のみで決まるなら鋼中の Cr 量による厚みの差は、生じないはずである。一方、素材の γ 相中の Cr の自己拡散係数の濃度依存性については、20%Cr までは、Cr 量とともに増加するとされている¹⁴⁾。Cr 拡散処理ではいずれの鋼種も表面の Cr 濃度が 13% (α 相) になるまでは、 γ 相であり、反応初期には γ 相中の Cr の拡散が生じてい

る。また Cr 拡散処理層 (α 相) の形成後も、内層では γ 相中での Cr の拡散が生じている。これら γ 相中の Cr の拡散が被膜形成に影響を及ぼしていると思われる。

また Fig. 6 に示すように、Cr 拡散層中の Cr の濃度は、素材中の固溶 C 量の減少にともない急激に上昇している。反応により表面に析出した Cr は、固溶 C 量の減少にともない表面にクロムカーバイドを形成しにくくなり、金属 Cr 量が増加する。従って、Cr の供給量が増加し拡散層中の Cr 濃度が増加すると考えられる。

4.2 水蒸気酸化特性

Fig. 7 により、Cr 拡散浸透処理により形成されたクロムカーバイドは、素材の鋼種にかかわらず良好な耐水蒸気酸化性を示す。これは Cr_{23}C_6 及び Cr_7C_3 のクロムカーバイドが素材の鋼種にかかわらず表面に形成されるためと考えられる。クロムカーバイドの高温水蒸気中での耐食性に関する報告はほとんど見あたらないが、窒化物あるいは炭化物のセラミックの耐酸化性の向上とはほぼ同様の働きをしていると考えられる¹⁵⁾。すなわちクロムカーバイドの酸化反応を



とすると、 ΔG は Fig. 11 に示すように水蒸気酸化試験温度で負¹⁶⁾ となり、 Cr_2O_3 の表面酸化被膜が形成されることになる。実際、水蒸気酸化試験後の試料表面は灰色から Cr_2O_3 の形成を示す緑色に変化しており、また

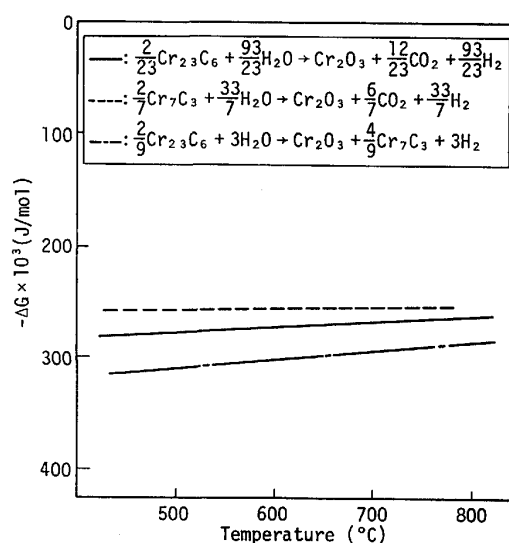


Fig. 11. ΔG of Cr_2O_3 formation of steam oxidation test temperature.

X線回折からも Cr_2O_3 が認められていた。一般に Cr_2O_3 被膜は高温水蒸気中できわめて有効な耐食被膜であることが知られている¹⁷⁾。Cr 拡散浸透処理で形成されたクロムカーバイドは、Cr濃度で換算すると 60% 以上であり、またクロムカーバイド中の Fe の固溶量もわずかであるため、高温水蒸気中では表面がち密な Cr_2O_3 に変化し、それ以後のクロムカーバイドの酸化を防止しているものと考えられる。一方 Fig. 9 に示すように Cr 拡散層が良好な耐水蒸気酸化性を示すのも、拡散層中の Cr 濃度が約 25% の高濃度であるため、容易に Cr_2O_3 を形成するためと考えられる。以上より、素材の Cr 量を変化させても、外層はクロムカーバイド、内層は Cr 拡散層となり、被膜の形態、組成が同じであるため、耐水蒸気酸化性能はいずれの鋼種でも同等となると考えられる。

5. 結 言

低 Cr 合金鋼への Cr 拡散浸透処理を実施し素材中の Cr 及び C 量が被膜の構造に及ぼす影響、また蒸気酸化性能に及ぼす影響について検討し、以下の結論を得た。

(1) 固溶 C を含む鋼種に形成される Cr 拡散浸透処理被膜は、素材の Cr 量の違いにかかわらず外層は Cr_{23}C_6 および Cr_7C_3 からなるクロムカーバイド層、内層は Cr 濃度 25% から 13% までの Cr 拡散層である。

(2) クロムカーバイド層は素材中の固溶 C 量の増加とともに厚くなる。一方 Cr 拡散層は、Cr 量が高いほど素材中の Cr の拡散速度が早いいため厚くなる。また、

固溶 C 量が少ないほど、鋼表面に高 Cr の合金相が形成されるため、Cr 拡散層中の Cr 濃度は増加する。

(3) 外層のクロムカーバイド被膜および内層の Cr 拡散層は、表面に保護性のよい Cr_2O_3 が形成するため良好な耐水蒸気酸化性能を示す。

文 献

- 1) R. M. WILLSON: Metal Progress Journal (1967), p. 103
- 2) 帆足 純, 吉元三則, 勝田 実, 吉田 宏: 鉄と鋼, **14** (1970), p. 1880
- 3) 牧浦宏文, 富士川尚男, 湯沢 浩: 鉄と鋼, **11** (1986), p. 1714
- 4) Y. KOMEM, B. ZEIS: J. Iron Steel Inst, May, (1968), p. 487
- 5) 上田重朋, 光田章一: 金属表面技術, **12** (1973), p. 645
- 6) P. L. DANIEL: NACE Corrosion-8 (1987), PGPT-80-1
- 7) N. OTSUKA, Y. SHIDA, H. FUJIKAWA: Oxidation of Metals, **32** (1989), p. 13
- 8) 鈴木勝美, 湊 昭, 浅井 浩, 岩田 浩, 神林 剛: 火力原子力発電, **32** (1981), p. 377
- 9) 原田良夫, 根来正明, 大前 寛: 金属表面技術 **22** (1971), p. 12
- 10) V. K. BUNGARD, E. KUNZE and E. HORN: Archive fur das Eisenhuttenwesen, **29** (1958), p. 193
- 11) 新井 透, 藤田浩紀, 水谷正義, 小松 登: 日本金属学会誌, **40** (1976), p. 925
- 12) W. G. SLOOF, R. DELHES: J. Mater. Sci., **23** (1988), p. 1660
- 13) T. B. MASELSKI: Binary Alloy Phase Diagram (ASM), (1986), p. 822
- 14) 那武立郎: 日本金属学会誌, **25** (1961), p. 698
- 15) 米屋勝利, 西田勝利: 防食技術, **35** (1986), p. 646
- 16) 熱力学データベース MALT
- 17) 諸石大司: 防食技術, **25** (1976), p. 97