解 説

メタル担体触媒について

三田裕弘*

Development of Metal-Supported Catalyst

Yasuhiro Mita

Synopsis

Ceramic (cordierite) supports are now used for automotive catalyst. In recent years metal supports are getting to attract strong attention. With 1/3 thinner wall thickness (50 micron), 45 % more geometrical surface, 20 % more open frontal area compared to ceramic ones, we have achieved less back pressure, higher emission performance, and compactness.

Here we describe mainly from the standpoints of material, support structure and fixing technology.

1. 結 言

最近の地球規模での環境問題、エネルギー問題を捉えると、自動車の排気規制強化、規制域の拡大や省エネルギー（燃費向上）とその技術開発方向は排気ガス浄化技術、燃費向上技術（軽量化技術）に二分されて加速されることが予測される。排気ガス浄化技術の主役はPt, Pd, Rhによる貴金属触媒技術であり、近い将来これに替る技術が生まれ実用化されることは考えにくい。この貴金属触媒種を担持するハニカム担体材料はセラミックス（コーゼライト）が100%占めてきたが、近年耐熱ステンレス箔によるメタルハニカム担体が登場し、触媒の小型化、通気抵抗の低減、形状の自由度が大きいなど、時世の要求によりマッチする触媒担体として期待されるようになってきている。我々もここに着目し、より付加価値の高い低排圧、小型高性能触媒の実現を目指したメタル担

体触媒の開発を進めた結果、量産主触媒としては世界に先駆けて実用化し、'88年から'89年にかけて3車種に搭載した。ここでは、メタル担体触媒の実用化開発における材料関連技術を主体に担体の構造、成型技術や評価内容について述べる。

2. 自動車用触媒担体の概要と特徴

一般に自動車用触媒は図1に示すようにコーゼライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) のハニカム状担体にアルミナを主成分とするコーティングを施し、Pt, Pd, Rhの貴金属を単独、または、複合して担持したものが主流である。コーゼライト材ハニカム担体は高温の排気ガスに晒されるため酸化劣化がなく、熱膨張の小さいこと、そして、熱衝撃、ヒートサイクル、加振強度などの使用条件を満たす担体として開発されたもので、適度の気孔率を持つため良好な触媒コーティング性を有している。なおコーゼライトハニカム担体は14~15年の市場実績を持ちその地位は確固たるものを築いて来た。

一方メタル担体は排気ガスのウォームアップ用

1990年1月30日受付

*日産自動車中央研究所材料研究所

表1 メタル担体とセラミックス担体の特性比較

		メ タ ル 担 体	セラミックス担体
形 状 特 性	セ ル 形 状	(400セル/in ²)	(400セル/in ²)
	幾何学的表面積	38.8 (cm ² /cm ³)	26.8 (cm ² /cm ³)
	開 口 率	90.3 (%)	75.0 (%)
材 料 特 性	材 質	フェライト系ステンレス	コーゼライト
	熱 伝 導 率	4×10^{-2} (cal/s・cm・℃)	3×10^{-3} (cal/s・cm・℃)
	熱 膨 張 係 数	11.0×10^{-6} (1/℃)	0.6×10^{-6} (1/℃)
	比 熱	0.12 (cal/g・℃)	0.2 (cal/g・℃)

図1 自動車用ハニカム触媒

写真1 メタル担体の外観

小型触媒として、欧州市場で一部実用化されているいどでコーゼライト担体に比べその実績ははるかに小さい。しかし、メタル担体は表1に示すようにコーゼライト担体に比べて約1/3と薄壁である基本特性により担体として、次ぎのメリットが考えられる。

(1) 幾何学的表面積が45%向上し排気ガスの接触する壁面積が大きくなるため、触媒反応的に有利になり触媒の小型化が可能である＝車室スペースの向上など。

(2) 開口率が30%向上するため通気抵抗が低減

され、エンジン性能への影響を小さくできる。

(3) 担体の熱伝導が良く触媒の熱劣化抑制に期待でき性能向上代として小型化が可能である。

3. メタル担体触媒の特性

我々が開発したメタル担体の外観を写真1に、コーゼライト担体とメタル担体のハニカムセルの比較を写真2に示す。また、メタル担体触媒の特性を図2～4に示す。同一転換率性能（触媒性能）における触媒容量は、メタル担体触媒にすることでコーゼライト担体触媒に比べ、25%の低

写真2 ハニカムセルの比較

図2 メタル触媒の容量効果

図3 メタル触媒の高温耐久性

図4 昇温特性の比較

減小型化ができた(図2)。また、触媒の耐久転換性能(COの残存率)を見ると、メタル担体触媒とコーゼライト担体触媒の差は触媒耐久温度が高い程メタル触媒の優位性が顕著になり、排気ガス温度が高い程メタル担体触媒のメリットが拡大することを示している。すなわち、メタル担体触媒

は耐熱性能に優れている。この理由についてはまだ十分に解明されていないが、メタル担体の熱伝導性が良いためにミクロ的に見ると、触媒種の過熱シンタリングの抑制効果として現われていることが考えられる(図3)。さらに触媒の昇温効果について見ると、メタル担体触媒はコーゼライト担体触媒と同等の性能である。これはメタル担体が薄肉であっても、その熱容量がコーゼライト担体とほぼ同等のためと考えられる(図4)。通気抵抗の低減効果は実験値が計算値より小さく出ているが、同一担体容量で見ると12%の低減効果であり、メタル担体による触媒性能向上効果による25%の触媒容量低減を加味すると約30%の通気抵抗低減効果がある(図5)。

図5 通気抵抗比較

4. メタル担体触媒開発における主な設定課題

メタル担体触媒実用化のための解決すべき技術課題を次のように設定し開発に着手した。

(1) 耐酸化性に優れた箔材の開発

触媒の使用条件より材料開発の要求特性を大気、 $1150^{\circ}\text{C} \times 96\text{h}$ で酸化増量を $1.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下に目標設定し、かつ、熱膨張の小さいフェライト系材料であること、さらに、引張強度は $50\text{kgf}/\text{mm}^2$ にハニカムのコルゲイト成型性より破断伸びを20%以上に設定した。

(2) 耐久信頼性、コストパフォーマンスの高い担体成型技術の開発

担体の受ける熱歪み、熱応力による熱変形や破損、また、フィルムアウト（テレスコーピング現象）などを起こさない耐久信頼性が高く、コスト競争力のある担体構造、成型法を開発する。

(3) 触媒コーティング性が良く、触媒層の耐剥離

性の良い担体表面処理の開発

メタル担体はコーゼライト担体のように吸水性のある気孔体ではないため、触媒層の密着性が心配される。また、ヒートサイクルや加振など使用条件下における触媒層の剥離による触媒成分の損失も考えられる。そこで、触媒層の主成分であるアルミナとのぬれ性の良いアルミナ質表面被膜を形成させる材料と改質処理技術を開発する。

5. 総合的コスト低減と耐久信頼性の優れた、触媒コンバーター・キャンニング技術の開発

触媒、担体個々のコスト、信頼性はもちろんであるが、最終商品として触媒コンバーター・トータルでの低コスト化、信頼性が確立したコンバーター・キャンニング技術を開発する。

6. 材料技術

6.1 耐酸化性ステンレス箔材の開発

材料開発に当たっては小型ウオームアップ触媒ではあるが、先発で実用化している欧州の製品調査、特許調査を、また、米国の特許調査を行い開発の方向を検討した。調査の結果、材料組成はいずれもFe-Cr-Al-Yのフェライト系ステンレスで、板厚 $40 \sim 60\mu\text{m}$ の箔材であった。これは、欧州でFecralloyと呼ばれる材料で、基本組成は20Cr-5Alと15Cr-4Alの2系統であり、それにY添加による耐酸化性改良がポイントである。

調査結果を表2に示す。種々の検討の結果、前記4項の開発目標基準を設定し、材料組成は20Cr材を基本にAlの適正添加量とYに代るRem成分、添加量を実験的に求めた。その上で、箔の板厚は耐酸化寿命との関係および担体性能を勘案して $50\mu\text{m}$ とした。20Crをベースにした耐酸化性の影響を図6、7と写真3に示す。Alの場合耐酸化

表2 欧州品の材料組成—成分分析結果—

(wt %)

		C	Si	Cr	Ni	Al	Y	Ce	Fe
A 品	波板	0.04	0.30	20.33	0.26	4.64	<0.010	<0.010	残
	平板	0.03	0.28	19.99	0.26	5.24	<0.010	<0.010	残
B 品	波板	0.07	0.27	15.60	0.40	3.47	<0.001	<0.001	残
	平板	<0.01	0.24	15.60	0.22	4.40	<0.001	<0.001	残

写真3 Fe-20Cr-5Al 箔材のヒートサイクルテスト後の酸化皮膜のSEM写真

図6 20Cr 鋼の耐酸化性に及ぼす Al 量の影響 (0.01% REM, 板厚50 μ m, 大気中1150 $^{\circ}$ C) 図7 20Cr-5Al 鋼 50 μ m 箔の耐酸化性に及ぼす La, Ce の影響 (大気中, 1150 $^{\circ}$ C) 図8 20Cr-5Al-REM 材の耐酸化性に及ぼす板厚の影響 (1150 $^{\circ}$ C 大気中)

性基準を満足するためには Al 5%以上が必要であり, 酸化保護被膜の耐剝離性向上のためには Rem 添加が効果的である。また, Rem の場合は La の単独添加が効果的であり, その量は 0.05% が目安となる。担体の耐酸化寿命から見ると箔材の板厚設定は重要な要素であるが, 幾何学的表面積と板厚はトレードオフの関係にあり, その適正值を求めた。板厚と耐酸化性の関係を図8に示す。板厚100 μ m以上だと耐酸化性への影響は小さいが, 100 μ m以下では板厚効果が見られ板厚が厚いほど有利である。そこで, 最終的には実際のエンジンによるヒートサイクル (900—200 $^{\circ}$ C: スケール剝離を加味) 2000h (実車10万 km 相当) 評価で 50 μ m と決定した。なお, その裏付けとして当該開発材の La 単独添加効果が図9に示すように, 板厚との関係で見ても大幅に優れていることがある。当該開発材料の化学組成を表3に示す。基本組成は極低 C+N の 20% Cr-5% Al-Rem (La) である。また, 機械的性質を表4に, 高温強度を図10に, 物理的性質を表5に示す。一つの材料改良の試みとして, 当該材料は高温下において著しい結晶粒の粗大化を生じ, 破断伸びが大きく低下して脆化をする。これ自体触媒担体としての実用

表3 化学組成 (wt %)

	C	Si	Mn	Al	Cr	REM
規 格	<0.060	<1.00	<1.00	4.5~5.5	19~21	>0.06
代表例	0.008	0.40	0.20	5.4	19.8	0.08

表4 機械的性質

板厚 (mm)	降伏強さ (kgf/ mm ²)	引張強さ (kgf/ mm ²)	伸び (%)	ランクフォード値			エリク セン値 (mm)
				L	D	T	
1.0	45	58	26	1.10	0.71	1.87	8.5
0.3	45	59	26	1.51	1.17	2.37	7.6
0.05	—	60	24	—	—	—	—

表5 物理的性質

温度 (℃)	電気抵抗 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	熱膨張率 (%)	熱膨張 係 数 ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	比熱 ($\text{cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$)	熱拡散率 (cm^2/sec)	熱伝導率 ($\text{cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$)
25	143	0	11	0.10	0.036	0.028
300	146	0.34	12	—	—	—
600	154	0.77	13	0.14	0.039	0.040
900	159	1.24	14	0.15	0.048	0.054
1 200	—	1.81	15	0.16	0.055	0.063

図9 耐酸化寿命と板厚の関係
(大気中1150℃)

図10 板材の高温引張強さ(板厚1.2mm)

as roll 加熱
写真4 20Cr-5Al-REM (La) 箔材 (50 μ m) の
結晶粒の粗大化 (大気中900 $^{\circ}$ C $\times$ 96h)

as roll 加熱
写真5 20Cr-5Al-REM (La) 箔材のNb添加に
よる結晶粒の粗大化抑制効果 (大気中900 $^{\circ}$ C $\times$ 96h)

表6 20Cr-5Al-REM (La) 箔材とNb添加箔材の組成と加熱による伸びへの影響
(大気中900 $^{\circ}$ C $\times$ 96h)

	化 学 成 分 (wt %)						as roll		加熱後	
	C	Cr	Al	Ti	Nb	La	伸び%	引張強さ*	伸び%	引張強さ*
現行	0.014	19.5	5.07	0.08	—	0.08	23.1	67.1	4.0	56.2
Nb	0.010	19.6	5.06	0.06	0.05	0.04	20.0	63.0	12.0	63.0
添	0.010	19.6	5.06	0.06	0.05	0.04	23.4	65.3	6.9	57.4
加	0.010	19.6	5.06	0.06	0.05	0.04	21.5	50.4	2.6	52.3

* kg/mm 2

性になんら問題になっていないが、材料のよりあるべき姿を求める意味でこの改良を手掛けてみた。当該箔材の断面顕微鏡組織をas roll状態と900 $^{\circ}$ C $\times$ 96h加熱後の比較で写真4に示す。加熱により50 μ mの板厚を貫通するまでの、結晶粒の成長粗大化を起こしているのがわかる。材料の改良手段として、Nb, Ti添加による結晶の粒粗大化抑制を狙った。その実験結果は写真5に示すように、

結晶粒の粗大化はかなり抑制されるが、破断伸びの低下抑制効果は表6に示すようにバラツキが大きく、安定した脆性回復に至らなかった。このバラツキ要因の解明まで至っていないが、多分、圧延条件などの製造条件まで踏み込んだ解明が必要と思われる。

6.2 表面改質処理の開発

先に説明したように金属表面はぬれ性が悪く、

$\times 8\,000 \times \frac{8}{10}$

写真6 メタル担体表面改質処理後の酸化皮膜SEM像

図11 触媒コート層の耐剥離性に及ぼすAl蒸着の効果(加振ヒートサイクルによる加速試験結果)

メタル担体上への直接触媒層コートはその密着性能、耐剥離性の面から好ましくない。従って、メタル担体表面にぬれ性富化の改質処理が必要になる。基本的には当該材料自体が持っているAl成

図12 20Cr-5Al-REM (La) 箔材の表面酸化皮膜のAES分析結果

(a) Al蒸着材, 大気中加熱 900°C×10min

(b) Al蒸着なし材, 還元前処理→大気中加熱 900°C×10min

分による表面へのアルミナ被膜形成処理であるが、被膜形成の信頼性、安定性から表面のAl富化としてAl蒸着も併せて検討した。触媒層の密着性に関しては、触媒層自体の物質組成、構造などにもかかわりがあり、その技術も含めた対応をしている。写真6にはメタル担体の表面改質処理をした酸化被膜のSEM像を示す。また、所定の触媒加工をしたものの加振バーナーヒートサイクル試験した結果を図11に示した。触媒層の剥離率から判断すると、Al蒸着を施した方が密着性が数倍良いため、今回は品質安定性を重視してAl蒸着処理を採用した。図12にAl蒸着品の表面改質処理後とnon Al蒸着品を還元前処理してから改質処理した両者の表面 Auger Electron Spectroscopy (AES) 分析結果を示す。担体表面のアルミ酸化被膜の形成状況はAl蒸着品もnon Al蒸着品も基本的に変わりないが、Al蒸着品は前処理なしの大気中直接加熱で均質なAl酸化被膜が形成される。また、担体表面全体の形成均一性を見

ると、Al 蒸着品がはるかに優れており、触媒層の密着性の差はこの面積的な酸化被膜形成の均一性に起因している。具体的表面改質処理は as roll 材（箔）—Al 蒸着処理—コルゲート加工—ハニカム成形（コルゲート材と平板材を所定の形状に巻き取る）—表面改質処理（約900℃×2～4 h 大気中加熱）と最終成形体の状態で行う。成形体加熱処

図13 熱サイクリック試験条件

理でハニカムの内部表面全体に均質な酸化被膜を形成させるには技術ノウハウがいる。なお、加振バーナーヒートサイクルの試験条件を図13に示す。当試験のポイントは実車の悪路走行時にコンバーターが受ける最大加速度と同じ20Gを付加しながら加熱—冷却サイクルを加え、総合的耐久信頼性（変形、破損、剝離など）評価の加速試験として行うものである。なお、多くは省略するが、担体の成形体がある条件のもとで当表面改質処理すると、波板と平板の間が酸化物形成によって適度に固着接合されるため、担体強度面でも寄与している。

7. 担体成形とキャンニング技術開発

ウォームアップ用小型触媒が主流である欧州型のメタル担体は一般にコルゲート加工した波板と平板を重ねて同時に巻き上げ、波板と平板は真空中でNiロー付けされている。また、キャンニングは成形接合された担体をシエルと呼ばれる外筒に（SUS 310材など）担体同様真空ロー付けされ、外筒の両端面を排気管にかさね溶接接合されているものが多い。写真7にその外観および波板と平板のロー付け部の顕微鏡写真を示す。

7.1 担体成形法と接合法の開発

欧州型の担体成形、接合法は我々の開発目標から見て問題があった。一つはコストである。コーゼライト担体との対比において最大の課題はコストにあり、いかにコストパフォーマンスのある担体とするか、この担体成形における低コスト化技術が重要であった。そこで、成形コスト上大

写真7 欧州の小型メタル担体触媒

い比重を占めると考えられた真空Niロー付けをせずに担体を成形、接合する技術開発が第一の課題であった。また、我々の種々の担体仕様と耐久性の先行開発実験から、主触媒のように大型触媒（大容量触媒）では欧州型担体のように、全面溶接でリジッドな成形体では熱応力の緩和、吸収が難しく、担体の大きな変形やハニカムのセル潰れ、セル切れが生じ易いことを見いだした。すなわち、低コストで熱応力の緩和、吸収能力の高い担体構造、成形技術の開発を目的とした。もちろん、この場合フィルムアウトと呼ばれるテレスコーピング現象も配慮している。そこで、担体の構造、成形法として二つの技術を開発し実用化した。

(1) 部分スポット溶接構造

これは図14に示すように、コルゲート加工した波板と平板を別々に供給し交互に巻き上げることによってスポットを可能にした。スポットは波板の頂点と平板を180°回転ごとに（担体円周上180°の位相で二箇所）担体長手方向に十数点のスポット溶接を同時に行うものである。この場合、溶接強度に最も影響するのはスポット溶接チップが確実に波板の頂点位置を捉えて適正な溶接ナゲットが形成されているかであるが、適正位置のセンシングを含めた諸条件の制御など製造技術に多くのノウハウ開発がある。もちろん、担体強度面とコストは溶接箇所、点数と溶接間隔などと関係が深く構造的に多くの検討がされた。

(2) 端面レーザー溶接構造

部分スポット溶接構造を開発実用化したが、より苛酷な条件下を含めた使用拡大を図るため耐久信頼性の向上とコスト低減を狙いに、改良技術開発をさらに進めて来た。その結果、写真8に示すように前記スポット溶接に代って担体の端面をレーザーにてスキャンし、ヘリ溶接用に溶接する技術を開発し実用化した。これにより溶接速度は数倍に向上したばかりでなく、総合的に担体成形の効率化が図れた。また、当溶接技術の他に、写真8でもわかるように担体の構造として、従来の平板に規則的な小さいウェーブ（波板に対して小波と呼ぶ）を設けた構造を適用した。この小波状平板を用いた構造より、担体の熱応力緩和効果や熱応力吸収能力が向上し、ヒートサイクル試験での耐久性と熱変形、および、熱破損までの限界温度を高めるなど相当に改良された。なお、メタ

図14 スポット溶接を可能にした巻き上げ成形法

写真8 レーザー溶接した担体の端面
（平板が小さな波状となっている）

ル担体の端面はシャリング切断面と同じようにロール面の平滑さは比べるもなく粗面である。このことは、端面にはきれいな酸化保護膜ができにくいことを意味し、耐酸化性能に劣っていることになる。事実厳しい酸化、腐食条件下では端面から酸化、腐食が進行することを確認している。この面でも端面のレーザー溶接は粗面の平滑化に役立ち耐酸化性、耐食性の向上につながっている。もちろん、シャリング面が現状の使用条件で害害になっていないが、今後の示唆にしている。

7.2 キャンニング技術

先に説明したように欧州型のウオームアップ用小型メタル担体は、担体と外筒容器をロー付けしそのまま排気管と結合されているが、我々が開発した床下用の主触媒は担体容量も数倍と大きく、

同様の方法では熱変形、熱破損で種々の問題がある。そこで、種々の実験検討を繰り返した結果、ルーズフィットと称するキャンニング方式を開発し実用化した。当方式は熱応力に対する緩和、吸収能力の高い担体特性を損うことなく触媒容器にアッセンブリーするもので、箔材だけで構成されているメタル担体と板厚1.2mmのステンレス材をプレス成形した触媒容器を別々に用意し、高温下において担体外周と容器内面とが接触することで担体に熱応力が負荷されるのを避けるためである。つまり担体は担体支持リングを介して触媒容器に溶接保持されるようになっている。そして、担体と容器のクリアランスは、排気ガスの触媒外バイパス（ハニカム内を通過しないで出る排気ガス）を規制するために一定値になるよう設計されている。そして、高温下のクリアランス保持のため触媒容器材料は従来のフェライトステンレスから熱膨張の大きいオーステナイトステンレスに変更している。なお、当キャンニング方式にしたため、コージェライト担体で用いていた断熱シール材や保持緩衝材が不要となり触媒コンバータ・トータルのコスト低減が図れている。

8. メタル担体触媒の将来的技術開発について

現在では他社でも自動車用主触媒としてのメタル担体触媒の採用が出はじめているが、コージェライト担体に比べれば微々たるものである。そこで、メタル担体触媒の今後の使用拡大要素としての技術開発には二つのケースが考えられる。

(1) 付加価値を進化させた触媒

付加価値の高い低排圧、小型高性能触媒としてさらなる高度化、先進化した技術の創出と共に、形状の自由度追求による使い方技術の革新化など、これからの新しい自動車開発のニーズ（自動車の進化）と社会環境に合致した革新的技術開発にかかっているといえる。つまりは、自動車側からのニーズとしての高性能化、高品位化と社会環境側からのクリーン化、省燃費化により合致したメタル担体触媒の良さ、メリットを追求し創造して行くことにあると思われる。この場合、どちらかというコストを越えた高い付加価値やメリットの創出が重要になろう。

(2) 低コスト触媒、または、他のシステム、ユニットなどに低コスト波及効果のある触媒

何といたってもメタル担体触媒の使用拡大を阻む最大の要因はコストにあるといえる。いい換えれば、今後の重要課題は低コスト化にある。担体自体の低コスト化はもちろんのこと触媒として、触媒コンバータ・トータルとして、また、排気浄化システム・トータルとして、さらには、車トータルとしてというように、総合的観点からの低コスト化へのアプローチが重要ではないかと考えられる。担体自体の低コスト化にもまだ技術開発の余地は残っていると考えられる。例えば、耐酸化ステンレス箔材にしても、その要求値の適正化を追求すれば、また、表面被膜処理との複合化技術を追求すれば材料組成面、冷延加工性の面など低廉化の可能性はあると思われる。また、今後の材料技術の革新化から見れば、急冷箔帯技術（本来は急冷薄帯である）も多くの期待が持たれる。その他、担体の構造と成形法、コンバータ容器の構造とキャンニング法にも技術的追求の余地はあると思われるし、触媒技術との融合をも追求することにより、軽量化や（材料コストの影響大）触媒性能の向上とか機能性の向上で触媒自体の低コスト化にも可能性を秘めていると思われる。

いずれにしても、これからは担体とか触媒とかいう小さい単位で見るのではなく、より大きい単位に拡大した指向、取り組みが重要となろう。技術分野においても材料技術、表面処理技術、成形加工技術、溶接技術、触媒技術、さらにはエンジン技術、排気システム技術等々広い関わり合いや融合した総合的な取り組みが求められると思われる。

9. あ と が き

以上、メタル担体触媒の実用化開発における開発技術の概要を説明してきたが、コージェライト担体触媒の歴史と実績から見るとその技術的実績はほんの入口に過ぎない。むしろ生き残るにはこれからの技術開発に負うところが大きいといえよう。コージェライト担体も一層の性能向上とコスト低減の技術開発に取り組んでおり、メタル担体としての生き方を見定めながら今後の技術開発に取り組むことが重要と考えられる。終わりにあたり、御協力いただいた共同開発関係会社の各位に深く感謝いたします。

(文 献) (全般)

- P.N.Hawker 他 : SAE Technical Paper Series, 880317 (1985)
- M.Nonnenmann : SAE Technical Paper Series, 850131 (1985)
- Dipl.lig.Polat.Oser : SAE Technical Paper Series, 880319 (1988)
- K.Nisizawa 他 : SAE Technical Paper Series, 890188 (1989)
- 荻原博之 : 日経ニューマテリアル, 54 (1988)
- 増田剛司 他 : 日産技報, 24 (1988)
- アルム出版社 : レアメタルニュース (1986), No. 1363
- 特殊鋼倶楽部 : 特殊鋼, 37 (1988), 11
- 素形材センター : 素形材, 30 (1989), 1
- ジェネラルモータ (G.M) : 公開特許公報 昭56-152965
- ジェネラルモータ (G.M) : 公開特許公報 昭57-71898
- ジェネラルモータ (G.M) : 公開特許公報 昭56-96726
- ベール (BEHR) : 公開特許公報 昭56-4373
- ベール (BEHR) : 公開特許公報 昭55-87815