Y₂O₃ の液体金属ランタンによる高温腐食

米岡俊明・寺井隆幸*・高橋洋一**

東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻, 113 東京都文京区本郷 7-3-1

*東京大学工学部総合試験所, 113 東京都文京区弥生 2-11-16

**中央大学理工学部応用化学科, 112 東京都文京区春日 1-13-27

High Temperature Corrosion of Y₂O₃ by Molten Lanthanum Metal

Toshiaki YONEOKA, Takayuki TERAJ* and Yoichi TAKAHASHI**

Department of Quantum Engineering and Systems Science, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

*Engineering Research Institute, School of Engineering, The University of Tokyo, 2-11-6, Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113

**Department of Applied Chemistry, Chuo University, 1-13-27, Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112

A compatibility test of Y₂O₃ against molten reactive lanthanum metal was performed. Several pieces of sintered Y₂O₃ were immersed into molten lanthanum at 1513 and 1273 K from 86.4 ks (1 d) to 5 Ms (60 d). It was observed that Y₂O₃ was corroded under these conditions, and that the maximum corrosion depth after 5 Ms was about 160 μm. The corrosion is considered to proceed through the dissolution of Y₂O₃ into molten lanthanum.

[Received August 16, 1996; Accepted November 12, 1996]

Key-words : Y₂O₃, Uranium enrichment using atomic vapor, Compatibility with molten lanthanum, Corrosion, LaYO₃

1. はじめに

原子法レーザー濃縮は次世代のウラン(U)濃縮方法として開発が急がれているが, その使用部材の中でUを回収する回収電極板は高温の液体金属Uに直接曝され腐食される可能性があるために, その寿命が分離コストを左右する重要な部品である。U溶解用するつばあるいはU鑄造の鑄型材料として, 種々のセラミックス及び液体U耐食性物質をコーティングした金属材料等が広汎に調べられ, Uに対する濡れ性, 安定性からイトリタ(以後, Y₂O₃と表す)が最も優れた材料であると報告されている^{1)~4)}。Y₂O₃に関して, 著者らは既に原子法レーザー濃縮装置中の使用環境を模擬した雰囲気下の電気伝導度等を調べてきた⁵⁾。その結果, 高温の強還元性雰囲気下ではY₂O₃は黒色の亜定比酸化物(Y₂O_{3-x})へと還元され, 真性半導体のゲルマニウムに匹敵する電子伝導性を示すことが明らかとなった。

本研究は, これを更にすすめて, Y₂O₃の溶融金属Uとの両立性を定量的に調べ, 腐食速度と腐食機構を明らかにすること, 更にその結果をもとに, Y₂O₃が回収電極板等に要求される性質を満足し得るか, 腐食の抑制が可能であるか等についての検討を行うことを目的とする。

2. 試料及び実験方法

2.1 腐食剤の選択

Y₂O₃は回収電極板として液体金属Uあるいはその蒸気中で使用される。したがって, 腐食もこの環境下で調べることが望ましいが, Uは核燃料であり放射性同位元素(RI)であるために, 汚染防止の観点からUに似た金属元素によって模擬的に実験を行うことにした。

Uと化学的に良く似たものとしてランタニド元素の中から選択することにし, (a)模擬元素の酸化物の解離圧が二酸化ウラン(UO₂)のそれに近い, (b)融点が金属Uの融点(1406±2 K)より低い, (c)腐食実験中の腐食剤の蒸発防止のために蒸気圧が極力低い, 等の観点⁶⁾からランタン(La)を用いることにした。実験温度に近い1500 KにおけるUO₂, La₂O₃及びY₂O₃についての酸素1 mol当たりの標準生成自由

エネルギーはそれぞれ, -826 kJ, -911 kJ及び-984 kJであり, La₂O₃はUに対して熱力学的に安定ではあるが, Y₂O₃ほどではない。逆に, この模擬物質はUよりもより活性であるので本実験は加速試験的なものといえよう。

2.2 試料

主に用いたY₂O₃セラミックスは, 三菱重工・広島製作所製の15×15×4 mmの角板から厚さ1 mmに切り出した15×15×1 mmの試料である。この試料は, 表1に示すように純度99.9%のY₂O₃粉末をホットプレスして作られたもので, かさ密度は理論密度の約98.5%, 結晶粒径は走査電子顕微鏡(SEM)観察結果から, 約1~4 μmである。原料粉末の不純物はランタニド元素が主体であり, 三二酸化物としてY₂O₃中に固溶するために, 不純物として悪影響を与えるものとは考えられない。

このほか, 15 mmφあるいは10 mmφの厚さ1 mmの常圧焼結法による円板Y₂O₃(ニッカトー製)を併用した。この試料中にはポアは存在するが孤立していることがSEM観察より明らかになっている。併用した目的は, 前者試料を用いた場合にオープンポアを介しての腐食が観察され, その影響が懸念されたためである。一方, 腐食剤に用いたLaの純度は99.9%以上である。

2.3 実験方法

試料Y₂O₃は, 水酸化ナトリウムを主体とする洗剤, 純水及

Table 1. Chemical Composition of Ytria Raw Powder (mass ppm)

La ₂ O ₃	-	CeO ₂	<10
Pr ₆ O ₁₁	<10	Nd ₂ O ₃	<10
Sm ₂ O ₃	<30	Eu ₂ O ₃	-
Gd ₂ O ₃	-	Tb ₄ O ₇	<50
Dy ₂ O ₃	<50	Ho ₂ O ₃	-
Er ₂ O ₃	-	Tm ₂ O ₃	-
Yb ₂ O ₃	-	Lu ₂ O ₃	-
CaO	<20	Fe ₂ O ₃	<10
Y ₂ O ₃	bal.		

びエタノールで超音波洗浄した後、実験に用いた。腐食用容器のモリブデン (Mo) るつばは外径×内径×高さが20×18×20 mmである。液体 La 中に Mo が数 mol% 溶解する可能性はある⁷⁾が、若干るつばの肉厚が減少するのみと推測されたために、るつば材料として Mo の使用を試みた。実際に腐食後のるつばには異状が発見されなかった。腐食剤である La の蒸発と真空中の残留ガスによる腐食剤の酸化を防ぐために Mo 製の、外径約20 mm, 1.5 mmφ 穴付き上ぶたを準備した。これら部品表面の酸化物によって金属 La が酸化されるのを防ぐために、あらかじめ真空炉中、約1500 K で空焼きして酸化物を蒸発させた。腐食剤に使用した La は棒状のインゴットで5~6 mm 厚に切断して用いた。表面は緑がかった酸化物で覆われていた。

La の酸化を防ぐために、試料及び各部品を Ar ガス置換したグローブボックス中に入れセットすることにした。るつば内に Mo 製の保持具で垂直に Y_2O_3 を保持し、この Y_2O_3 の両側に、表面の酸化物をやすり及びエメリーペーパーにより削り落とした La を入れた。グローブボックス中で運搬用密閉容器に入れ、Ar ガスで満たした状態で運搬したため、実際に La が空気に直接さらされたのは、真空炉中に装荷し、粗引き排気するまでの数分間のごく短時間であった。

試料を真空炉中にセットし、 5×10^{-5} Pa 以下になるまで十分に真空排気した後、所定の温度に保持し、静的な腐食を行わせた。腐食中の試料及びるつば等の配置を図1に示すが、腐食中 Y_2O_3 は液体 La 中に約5 mm, 約1/3 が浸漬していることになる。腐食中の真空度は加熱初期を除き 5×10^{-5} Pa 以下であった。

2.4 実験条件

腐食温度としては、実用的観点から分離後の U が運転条件の変化によって凝固することがないように U の融点より約100 K 高い1513 K, 及び U 原子蒸発の高エネルギー効率化に伴う回収板温度の低下に対処するために、回収後 U の合金化による低融点化が考えられていることを考慮し、U の融点よりも低い1273 K を選択した。腐食時間は1513 K では86.4 ks から5.18 Ms (1~60 d), 1273 K では0.86 Ms から5.18 Ms とした。

真空炉から取り出した試料を断面観察するために、るつばのままダイヤモンドカッターで切断した後、断面のエメリー研磨及びバフ研磨を行い、チャージアップ防止のため極薄くカーボンを蒸着して、日本電子製、JXA-733型電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いて観察及び分析を行った。

Fig. 1. Schematic drawing around the specimen.

3. 結果と考察

3.1 腐食試料の外観

すべての試料に共通して、液体 La が母材 Y_2O_3 板と Mo るつば側面にはい上がり、液面は凹んでいた。これは La の Y_2O_3 及び Mo に対する濡れ性が非常に良いためである。1513 K 試料においては、いずれの腐食試料も Y_2O_3 表面、断面ともに黒色であった。実験前の母材 Y_2O_3 が白色であったことを考えると、電気伝導度測定に用いた Ti 還元 Y_2O_{3-x} 試料⁵⁾と同様に、約86 ks でもかなりの重定比組成 (Y_2O_{3-x}) にまで還元されたといえよう。不定比性に関しては、 Y_2O_3 は本実験においては La- La_2O_3 の平衡関係下に、一方電気伝導度測定時には0.238 mass% を含む Ti との平衡酸素圧下におかれたが、この両条件下の酸素圧が比較的近いために、長時間の腐食後には電気伝導度測定時に求めた $x=0.035$ に近いものとなると考えられる。一方、1273 K では0.86 Ms 腐食試料は Y_2O_3 断面が茶色であり、時間の経過とともに黒みを帯び濃い灰色になるが、1513 K 試料に比べると変化は遅く、還元速度が非常に緩やかであることが分かる。

金属 La の液面は、1513 K, 86.4 ks 腐食試料ではほぼ金属光沢のままであり、0.30 Ms 腐食試料ではるつば及び Y_2O_3 の接液部分に黒色の腐食生成物が見られた。この腐食生成物の領域は時間の経過とともに広がり、5.15 Ms 試料では金属光沢の部分は La 液面のくぼんだ一部分のみとなった。一方、1273 K 試料では、5.14 Ms 試料でも La 液面は清浄な金属光沢のままであり、腐食生成物は見られなかった。

3.2 EPMA による腐食速度測定試料断面の観察

1513 K, 86.4 ks~5.15 Ms 試料について、試料断面の Y_2O_3 が液体 La 中に浸漬された領域の EPMA 組成像の低倍率像を図2に、高倍率像を図3に示す。

La と Y_2O_3 の接液領域の La 液面には1513 K 腐食では腐食生成物である酸化物 (図2中5.15 Ms 試料左上に明瞭に見られる) の成長が時間を追って観察され、2.38 Ms ではほぼ飽和する。この酸化物は、1273 K 試料には見られず、したがって真空中の残留ガスによる酸化とは考えられない。La に浸漬されない Y_2O_3 部分から、La と平衡する不定比性にまで還元される過程で、過剰な酸素が拡散によって液体表面と Y_2O_3 が接する辺りに運ばれ、La と反応して三산화物 (以後 La_2O_3 と表す) を形成したと考えられるが、この酸化物の組成は、定量分析から Y_2O_3 と La_2O_3 とのほぼ等モル組成の複合酸化物 $LaYO_3$ となっており、 La_2O_3 が更に Y_2O_3 と反応したものである。この酸化物近傍で Y_2O_3 が特に侵食された形跡はないので、 Y_2O_3 との反応は直接的な固相反応によるものではなく何らかの間接的な反応によるものと考えられる。この $LaYO_3$ は、極薄くカーボンを蒸着しても、試料内部でチャージアップするために白く観察される。

La による腐食層について86.4 ks では、最外層として Y_2O_3 と La の中間の濃さの色の領域があり、この層は約5%の Y_2O_3 を固溶した La_2O_3 (図中、 $La_2(Y)O_3$ と表す) で、不連続でかなり粗雑な構造を示している。この内側には黒色の極薄い不連続な層が形成されていた。黒色の層は定量分析から La_2O_3 を5~6% 固溶した Y_2O_3 (図中、 $Y_2(La)O_3$ と表す) であった。この最外層の内面と黒色の薄い層との境界が、ほぼ La 液面より上部の未腐食の試料表面を外挿した位置にあり、腐食前の Y_2O_3 表面を表すかのように見える。組成像のコントラスト及び分析像から黒色層の内側は、液体 La 中に黒色の微細な結晶が点在しているのが分かる。更に良く見ると、母材の Y_2O_3 に密着して、薄くではあるが黒色の Y_2O_3 が存在している。まだ

Fig. 2. Comparison of corrosion behavior on time dependence by EPMA compositional images. T : 1513 K.

十分には不定比となっていない母材 Y₂O₃ との界面で La が酸化され、Y₂O₃ 中に固溶したのがこの層であり、恐らくこの層はく離して La 中に入ったのが微細な黒色の Y₂O₃ であろう。後に示すことになるが、このはく離による腐食は 86.4 ks の初期段階で、最大の 5.15 Ms の腐食深さのすでに 1/2 以上に達しており極めて急速な現象である。外側の La₂(Y)O₃ は、定比に近い Y₂O₃ が La によって還元されると同時に La 自身が酸化され形成されたものと考えられ、腐食前の Y₂O₃ の形状そのままに形成され、あたかも鋳型のような役割を果たしている。

いずれの試料も La 部分及び母材 Y₂O₃ 中にそれぞれ Y 及び La 成分は検出限界以下、すなわち 10^{-4} 以下である。

0.93 Ms 試料では、最外層の層はほぼ消失し、その内層の黒色層は連続し厚く成長、表面の凹凸が激しくなっている。黒色層は 86.4 ks 試料で見られた La 中に分散した Y₂O₃ が集合したものであろう。また、黒色層の内側はやや白い緻密な LaYO₃ が黒色層と母材の Y₂O₃ の間をほとんど埋めるように成長し、その中に微細な黒色のものが点在している。この LaYO₃ 層は 0.3 Ms 試料から観察された。また、高倍率の組成像及び分析像からこの中間層中に液体 La が浸入し、母材の Y₂O₃ 表面に達して 86.4 ks 試料と同様に母材の Y₂O₃ に密着した黒色 Y₂O₃ の形成が観察される。

5.15 Ms 試料では、0.93 Ms 試料とあまり違いはないが、腐食層と母材との界面は更に凹凸が激しい。腐食部分は、外から順に、黒色層、La、黒色層、LaYO₃ 層そして母材の Y₂O₃ のようになっている。高倍率像から中間層に多量の La が浸入し

Fig. 3. Comparison of microstructure change of corrosion zones. T : 1513 K.

ており、特に La が母材 Y₂O₃ 表面に浸入した辺りで母材 Y₂O₃ 表面が大きく凹むのが観察される。また、高倍率の組成像において LaYO₃ 層中と母材 Y₂O₃ に接する La 中に Y₂O₃ の破片が分散しているように見えるが、更に良く観察すると母材と同濃度の領域とやや薄く白っぽい領域がある。分析像でやや白い領域は黒色の Y₂O₃ と似ており、明瞭ではないが母材と同濃度の領域は母材そのものの組成であるように思われる。

1273 K 試料について腐食層の構造は 1513 K 試料とはほぼ同様である。いずれの試料も 1513 K 試料に比べて腐食層の厚さは薄い。図 4 に約 5 Ms 試料断面を比較のため 1513 K 試料とともに示すが、腐食が大幅に軽減されたことを示している。液面と母材の接液部、液面に 1513 K 試料では La に接しない試料上部から酸素が拡散し酸化物の成長がみられたが、1273 K 試料ではこの挙動は全く見られなかった。これは La 中に浸漬されない部分からの酸素の拡散が極めて遅いことによるものであろう。1273 K 試料では液体 La 中に浸漬された部位でどの試料にも亀裂が入っており、2.47 Ms までの 2 試料には試料中心部にまで La が浸入しまだに見えた。また、1513 K, 0.26

Fig. 4. Comparison of corrosion behavior on temperature dependence by EPMA images. t : 5.1 Ms.

Ms の追試験腐食試料においても、ほとんど液体に浸漬されていない部位で液体 La の試料中心部への浸入と、更に亀裂が入り、La がこの亀裂に入り込んだ部分も観察された。これらの挙動はパイプ状に連なったポアを介して La が試料中に浸入した結果と考えられる。

このポアの効果を調べるために、ポアは存在しても孤立している常圧焼結体による 1273 K, 0.86 Ms の腐食を行わせた。基本的にはホットプレス材と腐食層の構造及び腐食深さに違いはみられないが、素地中深くまでの液体金属の浸入は見られない。即ち、長時間の腐食の後、ホットプレス材で見られた浸入箇所がえぐられたように大きく腐食されることは防止されると言えよう。

3.3 腐食深さ

以上を示した試料断面の EPMA 組成像から、最大腐食深さ、平均腐食深さを測定した。方法は腐食深さを腐食前の母材 Y_2O_3 の厚さと腐食後の母材 Y_2O_3 の厚さの差の 1/2 として平均腐食深さを測定し、最大腐食深さについては未腐食領域の試料表面を元の試料厚さを考慮しながら外挿し、測定の基準とした。測定に際して、1273 K 腐食で観察された母材中へのまだらな液体の浸入箇所は除外した。測定誤差は試料厚さの場所による違いの誤差が $\pm 5 \mu m$ 、また写真上の読みとり誤差が $\pm 2 \mu m$ 、計最大 $\pm 7 \mu m$ 程度と考えられる。

腐食深さの経時変化を図 5 に示す。1513 K 試料については平均の腐食深さ、最大腐食深さともに約 0.3 Ms までは急激に増加し、その後は極めて緩やかに、ほぼ時間に比例して増大す

Fig. 5. Relation of corrosion depth and time.

る。また、平均腐食深さ進行速度と最大腐食深さの進行速度はほぼ平行であり局部腐食の影響は顕著ではない。5.15 Ms 試料では最大腐食深さは 0.162 mm、及び平均腐食深さは 0.119 mm であった。1273 K 試料についても 1513 K 試料と同様に、腐食の初期段階 (0.9 Ms 位まで) における腐食が急速であり、その後緩やかに増大していく。5.14 Ms 試料では最大腐食深さ、平均腐食深さともに 1513 K 試料の 1/3 程度であった。腐食が緩やかになって以後の腐食の勾配が 1513 K 腐食に比べて、特に最大腐食深さが大きいのは母材の Y_2O_3 中にポアを介して液体が浸入した領域にまで腐食が進行し、見掛け上局部腐食が進行したように見えたためであり、ポアのない試料では勾配は減少すると考えられる。これらの測定から、温度の腐食に与える影響が非常に大きいことが明らかとなった。

3.4 腐食機構

腐食のプロセスを模式的に示したのが図 6 である。受け入れたままの Y_2O_3 は、ほぼ大気と平衡しており、若干過剰比側にある。 Y_2O_3 を金属 La に接触させると、La の強い還元性のために亜定比組成へ還元され、同時に La も酸化され La_2O_3 となる。還元に関して、不連続で粗雑な La_2O_3 被膜は還元の際の障害とならず、1513 K, 86.4 ks で既に試料中心部まで黒色となり速やかに還元される。腐食初期に形成されたこの La_2O_3 層は、 Y_2O_3 と接する部分で Y_2O_3 中へ取り込まれ固溶するようになる。 Y_2O_3 に固溶した La イオンは Y イオン半径よりも大きいので、固溶層中の濃度勾配に応じた応力を発生させる。その結果、La 成分を固溶した Y_2O_3 試料表面領域は割れて La 中

Fig. 6. Schematic drawing of corrosion process of yttria by molten lanthanum.

に分散する。再びLaに直接Y₂O₃表面が曝され、表面に接したLaは再び酸化され、Y₂O₃に固溶し、前述の過程を繰り返す。母材Y₂O₃近傍では、酸化が緩やかになると、Laを固溶した微細なY₂O₃とLa₂O₃の入り交じったものとなる。また、La中に飛散したY₂O₃は初期に鋳型のように形成されたLa₂O₃層にその外側への飛散が止められ、その近傍で互いに集合成長し、黒色のY₂O₃層を形成するようになる。この層があたかも腐食前のY₂O₃界面を示すかのように見えるのはこのためであり、したがって腐食層中のY₂O₃層は腐食の直接的結果ではなく2次的に形成されたものであろう。以上の挙動は初期の腐食速度が急激な段階(86.4 ks)のものである。

中間段階(0.9 Ms)として、母材のY₂O₃近傍の微細なY₂O₃とLa₂O₃の入り交じった領域では、時間の経過とともに、これらが互いに反応し緻密で母材に完全に密着したLaYO₃を形成する。両酸化物の共存下、この段階までLaYO₃が形成されないのは、試料内部からの酸素供給が活発でLa₂O₃の成長が速く、相互の拡散の必要なLaYO₃成長が遅いためであろう。一方、外側のLa₂O₃層はLa中に溶解して減少し、接液部近傍でLaYO₃成長のために消費されられると思われる。緻密なLaYO₃の連続被膜が形成された後、試料内部から酸素が供給される間はこのLaYO₃が成長を続け腐食を抑制する。もちろん、LaYO₃層の成長中もY₂O₃中にLa₂O₃が固溶しはく離してLaYO₃中に取り込まれる。この過程を繰り返しながら中間層は成長するが、試料内部がLaと平衡するまで十分に還元されると成長は停止する。

最終段階(5 Ms)として、LaYO₃層を含む腐食層はLa中に溶出するのみとなるが、これら被膜中の隙間あるいは割れを介してLaが入り込み、両側の酸化物を溶解、隙間を広げ、母材Y₂O₃に達する。母材に達したLaはY₂O₃を溶解し腐食領域を拡大して行くが、このLaが入り込む亀裂は少なく、結果として腐食は局部的なものとなる。この結果はY₂O₃がLaYO₃よりもはるかにLaに溶解しやすいことを物語っている。酸化と溶出の結果として、腐食層と金属Laとの界面が見掛け上腐食前のY₂O₃表面の位置からほとんど動くことなく、その内部が腐食されたと考えられる。なお1273 K腐食試料は1513 K腐食試料と同様の挙動を示した。

緻密なLaYO₃層は腐食を抑制し、Laに対する溶解速度がY₂O₃に比べて緩やかと考えられる。このLaYO₃相の安定性をY₂O₃-La₂O₃系に関する報告⁸⁾をもとに考察する。格子定数から計算されるLaYO₃の密度は、モル比で各1:1のポアのない緻密な混合物に比べ約2.5%増大しているため、Y₂O₃とLa₂O₃がそれぞれ単独で存在するよりも複合酸化物となることによって化学的に安定化される。すなわちY₂O₃とLa₂O₃の活量が低下し、分解酸素圧及びLa中への溶解度がともに減少することを暗示する。また、Y₂O_{3-x}はSEM観察に際して導電性であるために異常を生じないが、LaYO₃は導電性の物質の蒸着なくしてはチャージアップし観察が困難となる。このこと

はO/(La+Y)の比が1.5に極めて近く、Y₂O₃におけるほどの不定比性を示さないことを暗示する。複合化によって化学的安定性の増大と酸化物としての不定比性が小さくなることは、Uを酸化させにくくするために、初期の急激な腐食を防止する可能性が考えられる。La₂O₃のU中への溶解度についてもY₂O₃と同程度であるとすれば活量の減少に伴い減少するので複合化によって腐食が軽減される可能性がある。したがって、LaYO₃単独、あるいはこのLaYO₃とY₂O₃の共存した混合物が、Y₂O₃単独よりも有力な溶融Uあるいはより活性な金属に対する耐食性候補材料となり得よう。

4. 結 論

溶融Uを模擬した溶融金属LaによるY₂O₃の高温下での腐食挙動を調べ、その腐食速度と腐食機構を検討した。その結果は次のようにまとめられる。

(1) 1513 Kの腐食温度では、腐食の初期段階に極めて速い均一腐食が見られ、緻密なLaYO₃層が形成された後には緩やかとなり局部腐食もみられた。腐食深さは5.15 Ms(60 d)で最大0.162 mmに達した。1273 Kでは腐食深さは1513 Kの1/3程度に減少した。

(2) 腐食機構については初期の均一腐食時はY₂O₃がはく離し腐食剤のLa中に分散すると考えられ、LaYO₃層が形成された後の緩やかな腐食は、この層のLa中への溶解及び腐食層の亀裂を介してY₂O₃がLa中に直接局部的に溶解することによると推定された。

(3) 腐食を抑制すると考えられるLaYO₃は、溶融Uに対する耐食性材料として有力な候補材料と考えられる。

謝 辞 本研究の一部は東京電力(株)からの委託研究として実施された。記して謝意を表します。

文 献

- 1) J. B. Condon and C. E. Holcombe, Jr., *Report Y-2084*, Oak Ridge Y-12 Plant (1977); N. C. Jessen, Jr., C. E. Holcombe, Jr. and A. B. Townsend, *Report Y/DA-8225*, Oak Ridge Y-12 Plant (1979).
- 2) P. S. Chen, W. C. Stevens and C. L. Trybus, *Surface Modification Technologies VI*, Proc. Int. Conf., 6th, 1992, The Metallurgical Society (1993) pp. 217-28.
- 3) C. E. Holcombe, Jr., N. L. Dykes, R. H. Reiner and L. R. Walker, *Report Y-2396*, Oak Ridge Y-12 Plant (1988).
- 4) 高橋雅士, 原口正博, 明珍宗孝, 小松田 宰, 矢戸弓雄, 第9回日本熱物性シンポジウム講演論文集, 96-98 (1988).
- 5) 米岡俊明, 寺井隆幸, 高橋洋一, *日本金属学会誌*, 60, 1-8 (1996).
- 6) 例えば, 熱測定学会・熱力学データベース作業グループ編, "MALT (Material-Oriented Little Thermodynamic Data Base for Personal Computers)", 科学技術社 (1985).
- 7) L. Brewer, *Atomic Energy Review Special Issue No. 7*, Ed. by O. Kubaschewski, International Atomic Energy Agency, Vienna (1980) p. 266.
- 8) M. Mizuno, A. Rouanet, T. Yamada and T. Noguchi, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 84, 342-48 (1976).