酸素を 20%含む窒素およびアルゴン雰囲気中における TiAl の高温酸化挙動

梅原 博行*, 越崎 直人*

* 物質工学工業技術研究所

Oxidation Behavior of TiAl at High Temperature in Ar-20%O₂ and in N₂-20%O₂

Hiroyuki Umehara* and Naoto Koshizaki*

* National Institute of Materials and Chemical Research

Although TiAl has a great potential as future high temperature materials because of a good strength-to-weight ratio even at high temperature, it is not highly resistive against oxidation at high temperature. The oxidation behavior of Ti-Al intermetallic compounds (Ti-34%Al and Ti-37%Al) has been studied at 1173 K and 1273 K in Ar-20%O₂ and in N₂-20%O₂ under atmospheric pressure. The microstructures of the specimens were controlled by heat treatment and/or isothermal forging. Mass gain of TiAl by oxidation in Ar-20%O₂ was much smaller than that in N₂-20%O₂ in all cases. XPS analysis also showed the remarkable influence of nitrogen on the structure and composition of oxide layers. Titanium nitride was formed at the interface between oxidized surface and substrate at the initial stage of oxidation under N₂-20%O₂ atmosphere, resulted in the suppression of the formation of the continuous Al₂O₃ layer. Therefore, the oxidation of TiAl in N₂-20%O₂ was accelerated compared with that in Ar-20%O₂. A model of the oxide layer growth is proposed to explain the role of nitrogen in the oxidation process.

Key words : intermetallic compound, TiAl, oxidation, high temperature, nitrogen, oxide layer, XPS, factor analysis

1. はじめに

金属間化合物 TiAl は、自動車用ターボチャージャーや宇宙往還機の構造部材等の軽量耐熱構造材料として近年注目を集めており、その実用化に向けて様々な研究が行われている。特に、TiAl の持つ欠点である常温での延性の欠如と高温での耐酸化性の不足を改善するための研究が盛んに行われている。

常温延性については、第 3 元素の添加や熱処理による組織制御により向上しつつあり、実用化も試みられるようになってきた。また、高温酸化挙動に関する研究では第 3 元素の添加^{1)~3)}、低酸素分圧下熱処理⁴⁾ および種々の表面処理^{5), 6)} により耐酸化性を向上させる試みがなされている。

これまで酸化挙動について多く研究されてきた Fe 基や Ni 基合金では、数%程度の Al の添加によって耐

化性の向上が認められている。それに対し TiAl では、原子比で 50% も Al を含むにもかかわらず、Ti と比較すると耐酸化性は優れているものの、さほど耐酸化性が良くない。その理由としては、Al₂O₃ が形成されても連続な層にならないためであると考えられている。

さらに Ti は化学的に活性であり、酸化物だけでなく水素化物、炭化物、窒化物等の化合物を生成しやすく雰囲気中に含まれる酸素以外の成分が高温酸化挙動に影響を及ぼすことも十分考えられる。例えば、TiAl の酸化特性は純酸素中と窒素を含む大気中では異なり、大気中では純酸素中より酸化速度が大きいとも言われている。また、Al 含有量が比較的少ない Ti-Al (<10 wt%), Ti-Cr (<19 wt%), Ti-Si (<1 wt%) の 2 元合金ではいずれの場合も酸素中 (13.3 kPa) よりも空気中の方が耐酸化性に優れているという報告⁷⁾ もある。しかし、これらの雰囲気中に含まれる酸素以外のガス成分の影響についての報告は少なく、詳細については不明な点

* 〒305 つくば市東 1-1 (1, Higashi, 1-chome, Tsukuba, 305 Japan)

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

	Ti	Al	C	O	N	H
Ti-34Al	bal.	33.34	0.006	0.048	0.0043	0.0006
Ti-37Al	bal.	36.63	0.006	0.045	0.0039	0.0004

が多い。そこで本研究では、TiAl の高温酸化挙動におよぼす窒素ガスの影響についての知見を得る目的で、20%の酸素を含むアルゴンおよび窒素ガス雰囲気中でTiAl の高温酸化試験を行い、雰囲気の違いによる酸化速度や酸化形態等について検討した。

2. 実験方法

供試材は真空アーク溶解炉を用いて二重溶解法 (Vacuum Arc Remelting) で溶製した Al をおよそ 34 mass% および 37 mass% 含む合金 (Table 1 参照) である (それぞれ Ti-34Al, Ti-37Al と表す)。酸化試験に用いた試料は、铸込んだままの铸造材 (C 材)、铸造材に 1473 K で 86.4 ks の熱処理を施した均質化材 (S 材) と均質化材に 1423 K で歪速度 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、加工率 80% の恒温鍛造を施した鍛造材 (F 材) の 3 種類である (これらの材料の組織については前報⁸⁾ を参照)。試験片は約 $10 \times 8 \times 4 \text{ mm}$ の大きさに切り出し、800 番までのエメリー紙で研磨し、アセトンで脱脂洗浄した後、寸法および質量を測定し、酸化試験に供した。

酸化試験は熱天秤 (島津 TGA-51) を用いて温度 1173 K および 1273 K で連続酸化を行った。なおこれらの酸化試験は、それぞれ 20% の酸素を含むアルゴンおよび窒素ガスを約 2 ml s^{-1} で流しながら行った。

酸化試験により生成した酸化皮膜および試料の断面組織は試験片を切断後エポキシ樹脂に埋め込み、研磨して光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。また、組成分析や結晶構造解析には EPMA (日本電子製, JXA-8800), X 線回折装置 (リガク製, RAD-C) を用い、初期酸化皮膜の構造解析にはアルゴンスパッタを併用した X 線光電子分光法 (XPS, PHI 製, 5600 ci) を用いた。

3. 結果および考察

3.1 酸化増量

アルゴンと窒素中にそれぞれ 20% の酸素を含む雰囲気中 ($\text{Ar-O}_2, \text{N}_2\text{-O}_2$ と表す) における 1273 K での酸化増量曲線を Fig. 1, 2 に、172 ks 後の酸化増量の比較を Fig. 3 に示す。化学組成の違いによる耐酸化性は、Al 量の多い Ti-37Al の方が酸化増量が少なく耐酸化性に優れていることが分かる。また、耐酸化性に及ぼす

Fig. 1 Mass gain curves of Ti-34Al oxidized in Ar-O_2 (A) and $\text{N}_2\text{-O}_2$ (N) at 1273 K. (C: As cast, S: Homogenizing heat treatment at 1473 K, F: Isothermal forging at 1423 K after homogenizing treatment)

Fig. 2 Mass gain curves of Ti-37Al oxidized in Ar-O_2 (A) and $\text{N}_2\text{-O}_2$ (N) at 1273 K. (C: As cast, S: Homogenizing heat treatment at 1473 K, F: Isothermal forging at 1423 K after homogenizing treatment)

Fig. 3 Mass gain of TiAl oxidized in Ar-O_2 and $\text{N}_2\text{-O}_2$ at 1273 K for 172 ks.

(C: As cast, S: Homogenizing heat treatment at 1473 K, F: Isothermal forging at 1423 K after homogenizing treatment)

TiAl の組織の影響については、 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 中では、前報⁸⁾ で述べたように Ti-37Al のような単相組織では結晶粒

の微細化によって耐酸化性が劣化するが Ti-34Al のように 2 相組織のものでは結晶粒内組織の影響も受けると考えられるため結晶粒の大きさだけで説明することはできない。しかし Ar-O₂ 中では、Ti-34Al, Ti-37Al とともに均質化熱処理を行った結晶粒の大きな試験片 (S 材) の耐酸化性が悪くなっている。この結果から考えると単純に酸素との酸化反応においては結晶粒の大きさにより耐酸化性が評価できるが、窒素を含む雰囲気中では窒素の影響で酸化皮膜の密着性や構造が変化するためにこのような結果になったものと思われる。

酸化雰囲気ガスの影響については、Ar-O₂ と N₂-O₂ ガス中の酸素濃度が等しいにもかかわらず酸化増量に著しい差が見られた。これらの雰囲気中における酸化増量曲線を比較してみると酸化の初期では Ar-O₂ 中での酸化増量が N₂-O₂ 中に比較して非常に小さくなっていることが分かる。すなわち酸化の初期段階において生成する酸化物皮膜の特性がその後の酸化挙動に影響を与えていると考えられる。そこで試験片として Ti-37Al (S) を用いて 1273 K, 172 ks, 7.2 ks の条件で酸化したものについて SEM, X 線回折, EPMA を用い酸化皮膜の構造について解析した。また XPS を用いて 1173 K, 600s 酸化させた試料の表面分析を行い、酸化の初期過程について検討した。これらの結果に基づいてそれぞれの雰囲気中における酸化皮膜の成長プロセスについて考察した。

3.2 X 線回折による酸化皮膜構造の解析

Fig. 4 に 7.2 ks, 172 ks 酸化後の試料表面の X 線回折を示す。酸化増量の多い長時間酸化した試験片には主に TiO₂ と少量の Al₂O₃ が見られ、酸化雰囲気の違いによる酸化物の組成の違いはあまり明確ではなかった。一方、酸化時間が 7.2 ks と短いものでは雰囲気の違いによって生成する酸化物組成の差が明らかである。すなわち N₂-O₂ 中で生成する酸化物は TiO₂ の割合が多いが、Ar-O₂ 中のそれは Al₂O₃ の割合が相対的に多くなっている。また TiO₂(110) と Al₂O₃(113) のピークを比較したものが Fig. 5 である。これを見ると Ar-O₂ 中で 7.2 ks 酸化で生成する TiO₂ のピークは N₂-O₂ 中で生成するピーク (Fig. 5 中に一点鎖線で示した JCPDS データの TiO₂ のピーク位置と一致する) とやや高角度側のピークが重なっているとも考えられるが、この測定における 2θ の分解能を考えるとピークがやや広がっているとも考えられる。このことは、Ar-O₂ 中で生成する初期酸化物の結晶粒が細かいことを示しており、緻密で保護的な皮膜が形成されている可能性を示している。また Ar-O₂ 中で 7.2 ks 酸化で生成する Al₂O₃ のピークは 172 ks に比べてやや高角度側にずれているのは、2θ で 43.6 付近に現れる TiO のピークと重なっているとも

Fig. 4 X-ray diffractogram of oxide scale formed on Ti-37Al at 1273 K for 7.2 and 172 ks.

Fig. 5 Peak profiles of TiO₂(110) and Al₂O₃(113) in X-ray diffractogram of oxide scale formed on Ti-37Al at 1273K for 7.2 and 172 ks.

Fig. 6 Cross section of oxide layer formed on Ti-37Al in N_2-O_2 at 1273 K for 172 ks. (A: TiO_2 , B: Al_2O_3 , C: $TiO_2+Al_2O_3$)

考えられるが TiO に相当する他のピークが観測されないことから考えるとややブロードな Al_2O_3 のピークが高角度側にシフトしたものと考えられる。さらに低角度側に見られる肩はほぼ Al_2O_3 のピークと一致することから格子定数の少し異なった酸化物が生成している可能性もある（このことは TiO_2 のピークに対しても同様である）。これらの現象については、さらに詳細な検討が必要であろう。

3.3 SEM, EPMA による酸化皮膜構造の解析

長時間の N_2-O_2 中加熱（1273 K, 172 ks）で生成する酸化皮膜の構造は、EPMA による Ti, Al, O の分布状態の観察結果から⁹⁾、これまでに大気中での酸化で報告されているように最外層から $TiO_2/Al_2O_3/TiO_2+Al_2O_3$ 混合層の構造となっていた（Fig. 6 参照）。また母材と酸化皮膜の境界部分には Ti_3Al 層が存在し、その酸化層よりの部分には Al_2O_3 内部酸化物が共存している。一方、 $Ar-O_2$ 中での酸化皮膜は非常に薄く、最表面は TiO_2 でその内層には緻密な Al_2O_3 層が存在していた。また Ti_3Al 層は、 N_2-O_2 中の場合に比べ薄くなっている。これは酸化物層中の Al_2O_3 の量が少ないため酸化によって失われる母材中の Al の量が少ないためであろう。しかし、局部的に存在する表面の TiO_2 の結晶が粗い部分（Fig. 7）の構造は、 N_2-O_2 中のものと同様で皮膜厚さもかなり厚いものであった。この部分には酸化皮膜の薄い部分に見られるような緻密な Al_2O_3 層は見られず、 N_2-O_2 中で最外層の TiO_2 の内層に生成する不連続な Al_2O_3 層しか見られない。この緻密な Al_2O_3 層が酸化皮膜の成長を抑えているものと考えられる。

加熱時間の短い場合（1273 K, 7.2 ks） N_2-O_2 中での酸化皮膜の構造は長時間加熱の場合とほぼ同様であった。 $Ar-O_2$ 中での酸化皮膜は非常に薄く、長時間加熱で見られた最外層の TiO_2 の層が EPMA 観察では見られない（Fig. 8）ため、酸化物層は大部分 Al_2O_3 層で

Fig. 7 Surface morphology of oxide film formed on Ti-37Al in $Ar-O_2$ at 1273 K for 7.2 ks.

Fig. 8 BSE image and X-ray image of oxide film formed on Ti-37Al in $Ar-O_2$ at 1273 K for 7.2 ks.

あると思われる（先に述べた X 線回折の結果から考えて、皮膜が非常に薄いため EPMA の空間分解能を考えると Ti の酸化物層が確認されなかったのもであろう）。また母材と酸化層界面の部分には Ti_3Al 層の存在が認められた。また長時間加熱で見られた局部的に存在する N_2-O_2 中のものと同様の皮膜構造を持つ皮膜の厚い部分に成長すると思われる箇所も見られた。この部分に特徴的なことは、母材部分に板状の Ti リッチな相（ α_2 相）が少し見られること（Ti-37Al 材は、 γ 単相であるが少量の α_2 相が存在していたか、あるいは加熱によって生成したものと考えられる⁹⁾）、この比較的厚い酸化物層中には Ti の酸化物が存在することである。すなわち Ti リッチな相の部分は、保護性の Al_2O_3 層を生成しにくい酸化が進むものと考えられる。

3.4 XPS による初期酸化皮膜の解析

これまで見たように N_2-O_2 中と $Ar-O_2$ 中での酸化皮膜の構造が異なってくる原因を調べるため酸化初期

Fig. 9 XPS depth profiles of oxide film formed on Ti-37Al in Ar-O₂ and N₂-O₂ at 1173 K for 600 s.

(1173 K で 600 s 酸化) の皮膜の構造について XPS で分析した。Fig. 9 に N₂-O₂ 中と Ar-O₂ 中で生成した酸化皮膜の深さ方向の Ti, Al, O, N の濃度分布の分析結果を示す。これらの皮膜構造で大きく異なっているのは N₂-O₂ 中のものの酸化皮膜の母材近傍に窒素が存在することである。さらに Ar-O₂ 中での酸化皮膜中では皮膜の内層に Al の量が N₂-O₂ の皮膜に比べ多く、Al の酸化物を多く含む皮膜であることが分かる。

これらのプロファイルデータからさらに詳細な情報を得る目的で、因子分析法 (Target Factor Analysis) による解析¹⁰⁾を行った。この方法はあらかじめ構成成分の数を仮定する必要がなく、複雑な形状のスペクトルの解析にはカーブフィット法より適した方法である。O, Al, Ti を因子分析法を用いていくつかの成分に分離したときの各成分の深さ方向分布を Fig. 10, 11 に示す。また、それぞれの成分のスペクトルを Fig. 12 に示す。

これらの図から総合的に判断するとそれぞれのスペクトル (O(1)-O(3), Al(1)-Al(3), Ti(1)-Ti(3)) は次のように考えることができる。O(1) のスペクトルが酸化物の最表面に存在することと Al(1) の分布とはほぼ一致することからこれらは Al₂O₃ からのスペクトルと考えられ、結合エネルギーが最も高い Al(3) および Ti(3) のスペクトルは、これまでに知られている結合エネルギーから判断するとそれぞれ金属状態の Al と Ti と考えられる。チタンのスペクトルについては、Ti(1) はスパッタに対して不安定な TiO₂ から得られるスペクトルであろう。また N₂-O₂ 中での Ti(2) は深さ方向の分布が N の分布とはほぼ一致することから Ti の窒化物によるスペクトルであり、Ar-O₂ 中での Ti(2) は結合エネルギーが金属状態の Ti に近いこと、さらに深さ方向の

Fig. 10 XPS depth profiles of oxide film formed on Ti-37Al in Ar-O₂ at 1173 K for 600 s. (O(1), O(2), O(3), Ti(1), Ti(2), Ti(3), Al(1), Al(2), Al(3) are obtained from target factor analysis.)

Fig. 11 XPS depth profiles of oxide film formed on Ti-37Al in N₂-O₂ at 1173 K for 600 s.

分布を見ると酸化物の内層に存在することから判断して Ti の低級酸化物からのスペクトルと思われる。これらのことから初期酸化皮膜の構造は以下のように考えられ

Fig. 12 Factor XPS spectra obtained by target factor analysis.

る。

N_2-O_2 中での皮膜構造としては外層から (1) Al_2O_3 , (2) TiO_2 (Al_2O_3 を含む), (3) $TiO_2 + Al_2O_3$, (4) Tiの低級酸化物 + Al_2O_3 , (5) Tiの窒化物 + 酸化物, となっていると思われる。皮膜の最表面の非常に薄い Al_2O_3 層は, 酸化の初期 (昇温過程も含めて) に生成したと思われる。その内層には TiO_2 層および TiO_2 と Al_2O_3 の混合層が存在しており, 空気中における長時間酸化の皮膜構造に似ているが, TiO_2 と Al_2O_3 の混合層と母材の間に長時間の酸化では認められない Tiの窒化物層が存在しているのが特徴的である。金属-酸化物界面に窒化物が見られる現象は, Ti-Cr, Ti-Si, Ti-Al-Nb等の合金に対しては報告されている^{5), 11), 12)}が TiAl に対しての報告は見られない。酸化物中での窒素の拡散が酸素の拡散より速く, 母材中の窒素の拡散が酸素の拡散より遅い⁷⁾とすれば酸化物-母材界面における窒素の濃度が酸素に比べて高くなり窒化物を形成する可能性は十分あると考えられる。

一方, $Ar-O_2$ 中での皮膜構造としては外層から (1) Al_2O_3 , (2) TiO_2 (Al_2O_3 を含む), (3) Al_2O_3 , (4) Tiの低級酸化物 + Al (母材中に含まれる), となっていると思われる。皮膜の最表面の非常に薄い Al_2O_3 層は, N_2-O_2 中と同様に酸化の初期 (昇温過程も含めて) に生成したと思われる。その内層には TiO_2 層および TiO_2 と Al_2O_3 の混合層が存在しており, その内層は非常に Al リッチな酸化物層であるのが特徴的である。この層が緻密な場合には, 酸化に対して保護層として働き

内層からの Ti イオンの拡散を妨害し, 成長速度の大きい TiO_2 層の成長を抑制するため初期の酸化速度が小さくなると考えられる。

3.5 酸化皮膜の形成過程について

大気中における酸化皮膜の成長過程は, これまでの研究で以下のように考えられている^{13)~15)}。

(1) 酸化の初期には Ti も Al も酸化する。

(2) 酸化速度の大きい TiO_2 が優先的に成長し, 連続した最外層を形成する。この層の下に取り残された空間は気孔として残る。

(3) TiO_2 層の内側は Ti の酸化により Al の濃度が高くなるので, Al_2O_3 リッチな層が形成される。

(4) 酸化層がある程度厚くなり, 酸化が遅くなると Ti も Al もほぼ同じ割合で酸化し, TiO_2 と Al_2O_3 の混合層が内層に成長する。また酸化層の最内層には Al_2O_3 の内部酸化層が認められる。

このようなこれまでの研究の結果と今回の初期酸化皮膜構造の分析結果から N_2-O_2 中と $Ar-O_2$ 中での酸化皮膜の形成過程について考察した。

TiAl 相は, 酸化雰囲気がある $Ar-O_2$ の場合には酸化初期において結晶粒が微細で緻密な Al_2O_3 層を生成し, それが保護層として働き, 酸化反応を抑制する。しかし長時間の酸化において, 局部的にこの保護酸化皮膜が破壊し, 表面に TiO_2 が形成されると保護皮膜としての緻密な Al_2O_3 は再生されず, 酸化物はこの部分から成長していく。この酸化物の破壊が起こる部分は, 前にも述べたように酸化物の表面と断面の観察から γ 相中に生成し

た α_2 相の部分であると思われる。その部分は母材からの Al の供給量が少なくなるため保護性のある緻密な Al_2O_3 層を生成しにくく、 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 中での酸化と良く似た形態をとる。このため TiAl 中に存在する少量の Ti_3Al 相は、 TiAl の耐酸化性を悪くすると言える。一方、酸化雰囲気が $\text{N}_2\text{-O}_2$ の場合には酸化初期において酸化皮膜と母材の界面近傍に Ti の窒化物が生成し、それにより保護性のある緻密な Al_2O_3 層の形成を抑制するため、反応速度の大きい Ti の酸化物が成長し、Ti 窒化物を含む酸化物層を形成する。しかし長時間の酸化においてはこれまで知られているように母材の酸化物側には Al の内部酸化による Ti_3Al が形成され、さらにその部分は Ti リッチなため酸化されやすくなり、酸化物の内層は TiO_2 と Al_2O_3 の混合したポーラスな構造となる。このような皮膜の構造では雰囲気ガスが酸化物層の気孔中を容易に通過することができるため酸化物-母材界面における酸素や窒素の濃度が雰囲気とあまり変わらなくなる。そのため、このような状況においては、もはや窒化物は生成しないものと考えられる。また、酸化初期において窒化物が存在したとしても TiN は大気中ではおよそ 850 K 以上で酸化が急激に進む¹⁶⁾ ので、酸化皮膜の構造がポーラスに変化にするとほとんどの窒化物が酸化されるものと考えられる。このため長時間酸化した皮膜からは Ti の窒化物が見い出されないであろう。実際、長時間酸化した試験片の酸化物層と母材の界面の XPS による分析でも窒素が検出されなかった。

4. おわりに

TiAl の高温酸化挙動におよぼす窒素ガスの影響についての知見を得るため、20%の酸素を含むアルゴンおよび窒素ガス雰囲気中で加工および熱処理によって組織調整した TiAl の高温酸化試験を行った結果、以下のことが分かった。

1. Al 量の多い Ti-37Al の方が酸化増量が少なく耐酸化性に優れている。また、耐酸化性に及ばず TiAl の組織の影響については、 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 中では明らかではないが、酸化増量が少ない Ar-O_2 中では均質化熱処理を行った試験片が耐酸化性が悪かった。

2. 酸化雰囲気ガスの影響については、 Ar-O_2 と $\text{N}_2\text{-O}_2$ ガス中の酸素濃度が等しいにもかかわらず酸化増量は $\text{N}_2\text{-O}_2$ ガス中の方が非常に多い。

3. Ar-O_2 中での酸化皮膜は非常に薄く、最表面は

TiO_2 でその内層には緻密な Al_2O_3 層が存在する。

4. $\text{N}_2\text{-O}_2$ 中での初期酸化皮膜の母材近傍には Ti の窒化物が存在する。また Ar-O_2 中での初期酸化皮膜は皮膜の内層に Al の量が $\text{N}_2\text{-O}_2$ の皮膜に比べ多く、非常に Al リッチな酸化物層であるのが特徴的である。

5. 酸化雰囲気が Ar-O_2 の場合には、酸化初期において結晶粒が微細で緻密な Al_2O_3 層を生成し、それが保護層として働き、酸化を抑制する。一方、酸化雰囲気が $\text{N}_2\text{-O}_2$ の場合には、酸化初期において酸化皮膜と母材の界面近傍に生成する Ti の窒化物が緻密な Al_2O_3 層の形成を抑制するため耐酸化性が悪くなる。

(Manuscript received February 27, 1997 ;
in final form April 22, 1997)

参 考 文 献

- 笠原和男, 橋本建紀, 土肥春夫, 辻本得蔵: 日本金属学会誌, **54**, 984 (1990).
- 花村年裕, 池松陽一, 森川博文, 谷野 満, 高村 仁一: 「日本金属学会春期講演概要」, p. 186 (1991).
- Y. Shida and H. Anada: *Corr. Sci.*, **35**, 945 (1993).
- 小林郁夫, 吉原美知子, 田中良平: 日本金属学会誌, **53**, 251 (1989).
- 武井 厚, 石田 章: 「第 86 回腐食防食シンポジウム資料」, p. 44 (1991).
- 谷口滋次, 柴田俊夫, 加藤直樹: 日本金属学会誌, **57**, 666 (1993).
- A. M. Chaze and C. Coddet: *J. Less-Common Met.*, **124**, 73 (1986).
- 梅原博行, 外川靖人: 材料と環境, **41**, 684 (1992).
- 吉原美知子, 田中良平: 日本金属学会報, **30**, 61 (1991).
- E. R. Malinowski and D. G. Howerly: "Factor Analysis in Chemistry", Wiley, New York (1980).
- T. A. Wallace, R. K. Clark and K. E. Wiedemann: *Oxidation of Metals*, **42**, 451 (1994).
- 赤井 誠, 谷口滋次, 柴田俊夫: 日本金属学会誌, **58**, 1169 (1994).
- Y. Umakoshi, M. Yamaguchi, T. Sakagami and T. Yamane: *J. Mater. Sci.*, **24**, 1599 (1989).
- 志田善明, 穴田博之: 日本金属学会誌, **55**, 690 (1991).
- 谷口滋次: 日本金属学会会報, **31**, 497 (1992).
- W. D. Munz: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**, 2717 (1986).