論 文

強磁場中示差熱分析による Fe-C のα→γ変態に対する 強磁場効果

三井 好古^a,池原 佑基^a,高橋 弘紀^a,渡辺 和雄^a,小山 佳一^b ^a東北大学 金属材料研究所 ^b鹿児島大学 理工学研究科

(受取日:2013年12月4日,受理日:2014年1月31日)

Magnetic Field Effect on $\alpha \rightarrow \gamma$ Transformation of Fe-C Alloys by Differential Thermal Analysis under High Magnetic Fields

Yoshifuru Mitsui^a, Yuki Ikehara^a, Kohki Takahashi^a, Kazuo Watanabe^a, and Keiichi Koyama^b ^a Institute for Materials Research, Tohoku University ^b Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University

(Received Dec. 4, 2013; Accepted Jan. 31, 2014)

The magnetic field effect on the $\alpha-\gamma$ transformation of hypoeutectoid steels (Fe-0.1wt.%C, Fe-0.23wt.%C, and Fe-0.47wt.%C) were investigated by differential thermal analysis under high magnetic fields *B* up to 26 T. The magnetic field effects for the transformation temperatures A₁ (α -Fe + Fe₃C $\rightarrow \alpha$ -Fe + γ -Fe) and A₃ (α -Fe + γ -Fe $\rightarrow \gamma$ -Fe) were different from each other. The increment of A₁ induced by the magnetic field was independent from the carbon concentration. A₁ increased linearly for the magnetic field for *B* < 10 T, whereas A₁ increased quadratically for *B* > 20 T. A₃ for Fe-0.23 wt.%C increased quadratically against *B*. When the magnetic field of 26 T was applied, A₁ and A₃ for Fe-0.47wt.%C increased 35 K and 53 K, respectively. The magnetic field effects for the A₁ and A₃ are discussed on the basis of the gain of Zeeman energy for α -Fe.

Keywords: Fe-C, high magnetic fields, differential thermal analysis, Zeeman energy

三井 好古 Yoshifuru Mitsui E-mail: mitsui@sci.kagoshima-u.ac.jp 現在: 鹿児島大学 理工学研究科 高橋 弘紀 Kohki Takahashi E-mail: kohki@imr.tohoku.ac.jp 小山 佳一 Keiichi Koyama E-mail: koyama@sci.kagoshima-u.ac.jp

池原 佑基 Yuki Ikehara 東北大学 金属材料研究所(院生) 渡辺 和雄 Kazuo Watanabe E-mail: kwata@imr.tohoku.ac.jp

1. はじめに

強磁場は材料の相平衡に作用する重要なパラメータの一 つである。¹⁾ 低融点合金の融点に対する強磁場効果²⁾や, 最近ではBi-Mn系の相平衡が磁場によって大きく変化する ことが明らかにされた。³⁻⁵⁾ 強磁場中平衡状態図は磁場中熱 処理によって材料開発を行う上で重要な指針となる。これ までに,Bi-Mn系やNd-Fe-B系などで磁場中熱処理が行わ れている。⁶⁻⁷⁾ そして,炭素鋼 Fe-C においても磁場中熱処 理が盛んに行われてきた。

Fe-Fe₃C 二元系の状態図を Fig.1 に示す。⁸⁾ 炭素組成が共 晶組成以下の領域、すなわち炭素量が 0.02~0.76 wt.%の領 域は亜共析領域と呼ばれる。この組成領域では A1 線以下に おいて,フェライト相α-FeとセメンタイトCmの2相が共 存する。 $A_1 < T < A_3$ では、 α -Fe とオーステナイト相 γ -Fe の2相共存となり、T>A3でオーステナイト単相となる。 α-Fe は体心立方構造をとる強磁性体であり、炭素は面心位 置である八面体間隙サイトに侵入する。α-Feのキュリー温 度 T_Cは1043 K,磁気モーメントは0Kへの外挿値で2.2 µB であると報告されている。⁹ γ -Fe 相は、この α -Fe から γ -Fe への変態温度領域では常磁性体であるが、100 K 以下にネ ール温度を有する反強磁性体である。¹⁰⁾また、γ相の結晶 構造は面心立方で、炭素原子は格子の体心の位置に侵入す る。セメンタイト Cm は, Fe₃C で表され, 斜方晶である。¹¹⁾ セメンタイトは強磁性体であり、磁気モーメントは最近、 計算によって 1.44 µB, キュリー温度は 483 K と報告されて いる。12)

Fe-C の磁場中熱処理では、γ→α変態過程で、結晶粒が磁 場方向に配列して析出する効果や、γ→α変態が促進するこ とが報告されている。¹³⁾ この磁場効果は、磁場中では A_1 及び A_3 温度が上昇し、Fe-C 平衡状態図が変化したことに よると予想された。¹⁴⁾

Fe-C のα-γ変態に関して、Choi らや Zhang らによる磁場 中状態図の計算^{14,15)} によれば、Fe-Fe₃C 状態図は磁場で変 化し、A₁および A₃ 温度が上昇する。最近では、Garcin ら による磁場中熱膨張率測定によるα→γ変態への強磁場効 果の観測¹⁶⁾ など、炭素鋼の磁場中熱処理が盛んに行われて いる。これらの現象はゼーマンエネルギーによってA₁及び A₃ 温度が上昇したためと考えられた。しかしながら、実際 に強磁場中で系統的な実験を行い、α-γ相変態に対する磁 場効果を確認した報告^{16,17)} は少なく、また計算による A₁(α→α+γ)温度の磁場効果の見積値^{14,15)} も散逸している。 そのため、A₁ 温度や A₃ 温度など相変態に対する磁場効果 について不明な点が多い。

一方,分解や合成,相変態温度を明らかにする手段として熱分析は有用な手段の一つである。磁場中での合成や相 平衡に対する情報を得るために,磁場中示差熱分析が行わ れてきた。これまでに,強磁性体 MnBi や高温超伝導体の 分解温度や合成過程への磁場効果が明らかにされた。^{3-5,18)} 近年では,強磁場示差熱分析によって Al-Cu 合金の溶融, 反磁性体ビスマスの凝固に対する磁場効果が報告されてい る。^{19,20)}

磁場中熱処理プロセスによって,鉄鋼材料高機能化の研 究開発を効率的に行うためには,磁場中状態図に基づいた 材料合成が必要である。炭素鋼 Fe-C 系においては,磁場に よって大きく相平衡が変化すると予測されている α - γ 変態 温度に対する強磁場効果を定量的に明らかにする必要があ る。本研究では、いくつかの炭素組成を有する亜共析鋼に ついて磁場中示差熱分析を室温から 1273 K までの温度範 囲,26 T までの定常強磁場中で行い、炭素鋼の α - γ 変態へ の強磁場効果を定量的に評価した。また、これらの磁場効



Fig.1 Schematic phase diagram of Fe-Fe₃C.⁸⁾

Table 1The composition of Si and Mn in the samples.

Sample	Si (wt%)	Mn (wt%)
Fe-0.1wt%C	0.205	0.415
Fe-0.23wt%C	0.211	0.542
Fe-0.47wt%C	0.197	0.796

果について, α-Fe に加わるゼーマンエネルギーを用いて考 察を行った。

2. 実験方法

Fe-C 試料は市販の炭素鋼(JFE スチール製)である, Fe-0.1 wt.%C, Fe-0.23 wt.%C, Fe-0.47 wt.%C の亜共析鋼を用いた。 Table 1 に, それぞれの試料中に含まれる不純物元素の分率 を示す。すべての試料で, Si 及び Mn が 1 wt.%未満含まれ ていた。

強磁場中示差熱分析には、示差熱分析用プローブ及び磁 場中熱処理用電気炉を使用した。21)示差熱分析プローブと して、 φ14 mm 石英管にシース型 Pt-PtRh (R)熱電対を 2 対 挿入したプローブを製作した。熱電対を磁場中で使用する 場合,磁性体を含む材質では実際の試料温度と検出される 温度がずれてしまうことが考えられる。そこで本研究では, 強磁性体を含まない Pt-PtRh (R)熱電対を使用した。本測定 システムでは、JIS 規格の R 熱電対を使用し、氷点を基準 接点とし、測定を行った。装置の性能評価として、ビスマ スの融点を測定し,測定誤差が1K程度であり,磁場効果 を明らかにするために十分な精度であることを確認した。 熱分析用試料は棒状炭素鋼からチップ状(一辺 1-2 mm,厚 さ約 0.2 mm) に切り出し、白金箔に包み熱電対の先端に熱 接触を十分に採れるように固定した。参照試料にはα-Al₂O₃ を使用した。試料空間は、ロータリーポンプで排気し、真 空中(~1 Pa)で測定を行った。試料温度は10 K/min.で昇 温し、昇温過程について磁場中示差熱分析を行った。磁場 発生には、東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料 研究センターのマグネットを使用した。磁場(B) 20 T 以 上の測定では、52mmの室温実験ボアを持つ25T-無冷媒ハ イブリッドマグネット²²⁾及び28 T-ハイブリッドマグネッ ト²³⁾を使用し, B≤18 T の測定では無冷媒超伝導マグネッ ト²⁴⁾を使用した。

3. 実験結果

Figs.2-4 に Fe-0.1 wt%C, Fe-0.23 wt%C 及び Fe-0.47 wt.%C の磁場中示差熱分析曲線をそれぞれ示す。また, **Figs.5.6** には,それぞれ,Fe-0.23 wt%C の場合について A₁ 及び A₃ 温度の決定方法について図示した。20 T 以上の実 験では水冷マグネットと超伝導マグネットで構成されたハ イブリッドマグネットを使用した。 $B \ge 20$ T の示差熱分析 では水冷マグネットの機械的振動によって,DTA シグナル に対してノイズが増大した。すべての示差熱分析曲線にお いて,A₁ 温度における α +Cm から α + γ ~の相変態に伴う吸 熱ピークが観測された。この吸熱ピークは磁場強度の上昇 とともに高温側にシフトした。これらの示差熱分析曲線か ら,A₁ 温度の磁場変化を **Fig.5** に示すように,吸熱ピーク のオンセットから見積もった。

次に, DTA 曲線から得られる A₃温度の決定方法を示す。 共晶系のように, 固相から固相と液相の2相共存状態を経 て液相単相へと相変化する過程の DTA 曲線は, 吸熱ピーク



Fig.2 DTA curves for Fe-0.1 wt.%C in magnetic fields up to 26 T. The vertical arrows indicate the defined A_1 temperatures.



Fig.3 DTA curves for Fe-0.23 wt.%C at 0, 5, and 10 T. The vertical arrows indicate the defined transformation temperature A_1 and A_3 .



Fig.4 DTA curves for Fe-0.47 wt.%C in magnetic fields up to 26 T. The vertical arrows indicate the defined transformation temperatures A_1 and A_3 .



Fig.5 The enlarged view of DTA curves for Fe-0.23 wt.%C around A_1 temperature. A_1 temperature is defined by the intersections of the base line and the tangent line of the largest slope of the peaks.



Fig.6 The enlarged view of DTA curves for Fe-0.23wt.%C around A_3 . A_3 are defined by the intersections of the solid lines.

Netsu Sokutei 41 (2) 2014



Fig.7 Magnetic field dependence of A₁ temperatures for Fe-0.1 wt.%C, Fe-0.23 wt.%C and Fe-0.47 wt.%C. The broken line indicates the extrapolation calculated by the least-squares method for A₁ temperatures using the data for $B \le 10$ T.



Fig.8 Magnetic field dependence of A_3 temperatures for Fe-0.23 wt.%C and Fe-0.47 wt.%C.

が観測された後、ベースラインがずれ、溶解が終了し単相 になるとベースラインが戻る。25) 一方,本実験のような 共析系の $Fe-Fe_3C$ 系については、 A_1 温度において α -Fe と Cmから γ-Fe相が生じることによる吸熱ピークが観測され る。そして、 $A_1 < T < A_3$ では、温度上昇とともに、 α 相から y相への変態が進行するため、α-Fe 相から y-Fe 相への変態 に伴い吸熱する。そして、A3 温度以上で γ-Fe 単相になる ため, 吸熱が終了する。そのため, 吸熱ピークが生じた後 に生じた緩やかな吸熱が終了し、 ベースラインの傾きが弱 い発熱に転じる点を A₃ 温度と定義した。A₃ 温度は, Fig.6 に示すように、ベースラインが変化する交点から見積もっ た。しかしながら、A₁温度以上の DTA 曲線において安定 したベースラインが観測されなかった。そのため、上記の 方法で求めた A3 温度は大きく誤差を含むことが考えられ る。これは、試料と試料ホルダーである白金箔及びシース 熱電対の熱接触によるものと考えられる。決定した A3 温度 は誤差が大きいが、磁場に対して上昇する傾向が観測され た。



Fig.9 Magnetic field dependence of the calculated Zeeman energy for α -Fe at 1000 K, 1040 K and 1200 K.

また、ゼロ磁場下では、 α -Fe の強磁性から常磁性への二 次の磁気相転移に伴う示差熱分析曲線の観測が予測される α -Fe のキュリー温度は A₁温度付近であるため、 α - γ 変態に 伴う吸熱ピークとオーバーラップする。Fe-0.1 wt.%C では、 ノイズが大きく、キュリー温度は観測できなかった。 Fe-0.23 wt.%C の DTA 曲線では、A₁温度における吸熱ピー クとオーバーラップしており判別は困難であるが、1040 K 付近にキュリー温度と考えられる二次相変態曲線が観測さ れた。また、Fe-0.47 wt.%C では、ゼロ磁場の A₃温度は 1030 K となり、 α -Fe のキュリー温度 1040 K 付近では γ -Fe 単相 となる。そのため、 α -Fe のキュリー温度は観測されなかっ たと考えられる。A₃温度は、Fe-0.23 wt.%C と Fe-0.47 wt.%C について観測され、ともに磁場によって上昇した。

ゼロ磁場中の A_1 温度は、炭素組成によらず、1008 K と なった。 A_3 温度は Fe-0.23 wt%C で 1110 K, Fe-0.47 wt%C で 1035 K と見積もられた。本実験によって得られたゼロ磁 場中の A_1 及び A_3 温度は、Okamoto らによる Fe-Fe₃C 状態 図⁸⁾ と相違ない。Fig.7 にそれぞれの組成における A_1 温度 の磁場依存性を示す。 A_1 温度は磁場に対して単調増加し、 その上昇値は炭素組成によらない。26 T を印加することに よって、 A_1 温度は 35 K 上昇し、1043 K に到達した。また、 Fig.8 に A_3 温度の磁場依存性を示す。 A_3 温度も A_1 温度と 同様に、磁場に対し増加する。Fe-0.47 wt%C の A_3 温度は 26 T を印加することで 53 K 上昇し、1085 K に到達すると いう大きな磁場効果を観測した。以上のように、 A_3 温度に 対する磁場効果は A_1 温度に対する磁場効果より大きくな った。

4. 考察

α-γ変態に対する磁場効果を明らかにするために、磁場 中におけるα-Fe相のギブスエネルギーを考える。相の磁場 中のギブスエネルギーは、ゼロ磁場のギブスエネルギーに 対し、

$$E_{\rm M} = \int_{0}^{B} M_{\alpha} \,\mathrm{d}B \tag{1}$$

で表されるゼーマンエネルギー $E_{\rm M}$ が加わる。ここで、 M_{α} は α 相の磁化、Bは磁場強度である。磁場中における α -γ変



Fig.10 A₁ temperatures in the function of B^2 for Fe-0.1 wt.%C, Fe-0.23 wt.%C and Fe-0.47 wt.%C. The broken line indicates the extrapolation calculated by the least-squares method for A₁ temperatures using the data for $B \ge 20$ T.

態では、強磁性 α -Fe 相と常磁性 γ -Fe 相にゼーマンエネル ギーが加わる。この温度領域では、 α 相の強磁性磁化に対 して γ 相の常磁性磁化は無視できるほど小さいため、 α -Fe のゼーマンエネルギーによって α - γ 変態に対する強磁場効 果を議論する。

ー般に、 α -Feの磁化の温度変化を理論的に示すことは難しい。本研究では、最もシンプルに α -Feの磁化を分子場近似によって計算し、 A_1 温度と A_3 温度の磁場に対する振る舞いを議論する。温度*T*、印加磁場*B*における磁気モーメント $M_\alpha(T,B)$ は次のように表される:

$$M_{\alpha}(T,B) = Nm$$

= 2NS\mu_B B_J(\alpha), (2)

$$\alpha = \frac{2S\mu_B(\lambda M_a + B)}{k_p T} \tag{3}$$

で $B_{J}(\alpha)$ は Brillouin function, N は単位体積あたりの磁性 原子数, m は磁性原子あたりの磁気モーメント, S は全角 運動量, $k_{\rm B}$ はボルツマン定数, $\mu_{\rm B}$ はボーア磁子, λ は平 均場定数である。 α -Fe の飽和磁化は0Kへの外挿値で2.2 $\mu_{\rm B}$ と報告されている。⁹⁾ そのため,ここではS=1とし,キュ リー温度を $T_{\rm C}$ =1043 K となるように平均場定数 λ を 1563 K と決定した。ここで得られた M_{α} を(1) 式に代入してゼー マンエネルギーの磁場変化を見積もった。

Fig.9に代表的な例として、温度 1000 K (< $T_{\rm C}$), 1040 K (~ $T_{\rm C}$) 及び 1200 K (> $T_{\rm C}$) におけるゼーマンエネルギーの 磁場依存性を示す。キュリー温度以下では、自発磁化が存 在することから、近似的に $E_{\rm M} ~ M_{\alpha}B$ と表すことができ、 ゼーマンエネルギーは磁場に対し小さな曲率の変化を示し、 低磁場側で直線的に見える。一方で、キュリー温度以上で は自発磁化は無く M_{α} は磁場強度 B により誘起される。こ の誘起される磁化は常磁性磁化率 $\chi(T)$ を用いて $\chi(T)B$ で表 される。このときゼーマンエネルギーは $E_{\rm M} ~ (1/2)\chi(T)B^2$ となり、磁場の 2 乗に比例する。つまり、 $T_{\rm C}$ より十分低い 領域から $T_{\rm C}$ 以上まで温度を上昇させた場合,ある温度のゼーマンエネルギーを磁場の関数で表すと,直線的な磁場依存性から放物線的な磁場依存性に変化すると考えられる。

Fig.7の破線は10 T 以下の A₁ 温度データについて1 次の 最小自乗法でフィッティングした結果である。10 T 以上の 高磁場で A₁ 温度は破線より高い。一方, **Fig.10** に磁場の二 乗に対する A₁ 温度の変化を示す。図中の破線は20 T 以上 の A₁ 温度について直線で最小自乗法フィッティングした 結果である。20 T 以上の磁場で A₁ 温度は B^2 によく比例す ることがわかる。これは、A₁ 温度が磁場によって上昇し、 キュリー温度に接近したことで、自発磁化の成分 ($E_M \propto B$) が減少した一方、磁場によって誘起された磁化の成分 ($E_M \propto B^2$) の寄与がゼーマンエネルギーの主要になったためと 考えられる。

A₃ 温度もまた, $\alpha + \gamma \rightarrow \gamma$ という相変化であることから, α -Fe と γ -Fe のゼーマンエネルギーの利得の差によって説 明が可能であると考えられる。そのため, A₃ 温度に対する 磁場効果も A₁ 温度と同様に議論できると考えられる。つま り, Fe-0.23 wt.%C の A₃ 温度の磁場依存性は, 2 次関数的 に上昇することが予測される。これは, Fe-0.23 wt.%C の A₃ 温度が 1100 K 付近であり, α -Fe のキュリー温度より高 いことでゼーマンエネルギーに対して磁場誘起の磁気モー メントの寄与が大きいためである。一方で, Fe-0.47 wt.%C の場合, ゼロ磁場での A₃ 温度はキュリー温度付近にある。 磁場印加により A₃ 温度はキュリー温度以上に上昇し, 常磁 性領域になる。そのため, Fe-0.47 wt.%C の場合, 20 T 以上 の高磁場領域になるにつれ, 磁場依存性は, 磁場の 2 乗に 比例するようになると考えられる。

5. まとめ

市販の亜共析鋼について強磁場中示差熱分析を行い, α-γ相変態温度に対する強磁場効果を明らかにした。A1温 度は炭素組成によらず磁場に対して増加する。このとき, A1 点がα-Feのキュリー温度より低い 20 T 以下の磁場に対 して A₁ 点は直線的に上昇するが, A₁ 点が α-Fe のキュリー 温度付近になる20T以上では磁場の2乗で増加するように 振る舞う。一方, α-Feのキュリー温度より十分高い Fe-0.23 wt.%CのA3点は磁場に対して近似的に2乗で上昇する。 A3 温度は A1 温度とは異なる磁場依存性が観測された。こ れらの磁場効果は、α-Feのゼーマンエネルギーによって説 明できる。α-Feのキュリー温度より十分に相変態温度が低 い場合、ゼーマンエネルギーが磁場に対して線形で上昇す るのに対して、キュリー温度付近以上では、磁場の2乗に 比例して上昇する。そのため、A1 温度は 10 T までは、磁 場に対して線形で上昇し、20T以上では、磁場の2乗に比 例して上昇することが明らかとなった。また、A3 温度につ いては、キュリー温度より十分高い組成では、磁場の2乗 に比例して上昇することが分かった。

謝 辞

本研究は日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興助成及び日本学術振 興会科学研究補助金基盤研究 B(22360285)を受けて行い ました。本研究で用いた試料は(株)ケーヒンより提供い ただきました。

文 献

- M. Yamaguchi and Y. Tanimoto, Magneto-Science, Kodansha-Springer, Tokyo, (2006).
- 2) M. Minohara, K. Tozaki, H. Hayashi, and H. Inaba, J. Therm. Anal. Cal. 86, 833 (2006).
- K. Koyama, T. Onogi, Y. Mitsui, Y. Nakamori, S. Orimo, and K. Watanabe, *Mater. Trans.* 48, 2414 (2007).
- K. Koyama, Y. Mitsui, E. S. Choi, Y. Ikehara, E. Palm, and K. Watanabe, J. Alloy. Compd. 509, L78 (2011).
- 5) Y. Mitsui, K. Koyama, and K. Watanabe, *Mater. Trans.* **54** 242 (2013).
- H. Morikawa, K. Sassa, and S. Asai, *Mater. Trans.* **39** 814 (1998).
- 7) H. Kato, T. Miyazaki, M. Sagawa, and K. Koyama, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4230 (2004).
- 8) H. Okamoto, J. Phase Equilib., 13, 543 (1992).
- 9) 安達健五, 化合物磁性 遍歴電子系 裳華房 (1996).
- 10) Y. Endo and Y. Ishikawa, J. Phys. Soc. Jpn. 30, 1614 (1971).
- 11)藤田英一,金属物理-材料科学の基礎-アグネ (1996).
- 12) Z. Q. Lv, W. T. Fu, S. H. Sun, Z. H. Wang, W. Fan, and M. G. Qv, Solid State Sci. 12, 404 (2010).
- 13) M. Shimotomai and K. Maruta, Scr. Mater. 42, 499 (2000).
- J-K. Choi, H. Ohtsuka, Y. Xu, and W-Y. Choo, Scr. Mater. 43, 221 (2000).
- 15) Y. D. Zhang, C. S. He, X. Zhao, Y. D. Wang, L. Zuo, and C. Esling, *Solid State Phen.* 105, 187 (2005).
- 16) T. Garcin, S. Rivoirard, C. Elgoyhen, and E. Beaugnon, Acta Mater. 58, 2026 (2010).
- 17) X. Hao and H. Ohtsuka, *ISIJ International*, **46**, 1271 (2006).
- 18) S. Awaji, K. Watanabe, and M. Motokawa, J. Cryst. Growth, 226, 83 (2001).
- 19) C. Li, Z. Ren, W. Ren, K. Deng, G. Cao, Y. Zhong, and Y. Wu, *Rev. Sci. Instr.* 80, 073907 (2009).
- 20) C. Li, Z. Ren, and W. Ren, Mater. Lett. 63, 269 (2009).
- K. Watanabe, S. Awaji, and K. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, L673-L675 (1997).
- 22) K. Watanabe, G. Nishijima, S. Awaji, K. Takahashi, K. Koyama, N. Kobayashi, M. Ishizuka, T. Itou, T. Tsurudome, and J. Sakuraba, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 16, 934-939 (2006).
- 23) Y. Muto, Y. Nakagawa, K. Noto, S. Miura, A. Hoshi, K. Watanabe, G. Kido, H. Ichikawa, T. Fujioka, Y. Sato, O. Osaki, and H. Takano, *Sci. Rep. RITU* A33, 221-237 (1986).
- 24) G. Nishijima, S. Awaji, S. Hanai, and K. Watanabe: Fusion Engineering and Design 81, 2425-2432 (2006).
- 25) 小澤丈夫, 吉田博久編「最新 熱分析」 (2005) pp.85.