Ti-14Al-21Nb 合金の酸素中における 高温酸化特性†

赤井 誠†† 谷口 滋次 柴田 俊夫

大阪大学工学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 10 (1994), pp. 1169-1176

Oxidation Characteristics of Ti-14Al-21Nb Alloy at High Temperatures in Purified Oxygen

Makoto Akai, Shigeji Taniguchi and Toshio Shibata

Faculty of Engineering, Osaka University, Suita

The oxidation characteristics of Ti-14Al-21Nb (mass%) have been studied over a temperature range 1000~1300 K in a flow of purified oxygen under atmospheric pressure. The mass gain due to oxidation at 1000 K for 100 ks is negligibly small, though a very thin scale is formed. The oxidation at and below 1200 K follows nearly parabolic rate laws. The scale consists mainly of an outer rutile layer and a thin inner layer which is a porous mixture of small grains of rutile, alumina, and niobium oxide. On the other hand, above 1200 K parabolic manner of oxidation is disturbed by the occasional appearance of acceleration periods. This acceleration is attributable to the local fracture of the scale resulting in multilayer scales. A model for the development of scale structure is presented on the basis of the detailed metallographic examinations.

(Received May 10, 1994)

Keywords: titanium-14 mass%aluminum-21 mass%niobium, high-temperature oxidation, pure oxygen, accelerated oxidation, multilayer scale, model for scale growth

I. 緒 言

比強度の高い高温構造材料として Ti-Al 系の金属間化合物が注目されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。しかし、それらは一般に加工性に乏しく、耐酸化性が低い等の欠点があり、そのままでは使用できない。そこで、合金元素添加⁽³⁾⁻⁽⁶⁾や表面処理⁽⁶⁾⁽⁷⁾等を施すことによって、これらの欠点を補おうとする研究が盛んである。

Super α_2 と呼ばれる Ti-14Al-21Nb (mass%) 合金は、Ti₃Al に Nb を添加することによって b.c.c. 構造の β 相を安定化させ、塑性変形能を向上させた Ti₃Al 基合金⁽⁶⁾⁽⁸⁾であり航空機エンジンの静的部材等に使用されている。

この合金の機械的性質に関しては比較的多数の報告⁽⁸⁾⁽⁹⁾がなされているが、酸化挙動に関する研究は少なく、空気中での酸化挙動に関する報告⁽³⁾⁽⁶⁾⁽⁸⁾が数例ある程度である。そこで本研究では標記合金の酸化特性を把握するために、1000から 1300 K の温度域における純酸素中での酸化特性を検討した。

II. 実 験 方 法

1. 試 料

電子ビーム溶解法で直径 50 mm 厚さ 10 mm 程度のボタン状イ

† 1993年3月日本金属学会春期大会において発表

†† 大阪大学大学院生

ンゴットを作製し、1300 K Ar 中で 600 ks (約 7 d) 均質化焼鈍した。このインゴットからマイクロカッターで 10 mm × 5 mm × 1 mm 程度に切り出して酸化試験片とした。試験片は、表面を耐水研磨紙 1200 番まで機械研磨し、アルミナパウダーを用いてバフ鏡面仕上げし、アセトンで超音波洗浄した。

Table 1 に試料の組成を示す。ほぼ目標の組成になっている。X 線回折 (XRD) によって、この試料が主として Ti₃Al (α_2 相) からなることが確認された。

試料表面の光学顕微鏡 (OM) 写真を Fig. 1 に示す。インゴット周辺近傍は、幅 100~200 μ m 長さ 1 mm 程度の柱状晶であり、実験には、粒径 20~200 μ m 程度で比較的等軸晶の多い中央部分 (a) を用いた。

Fig. 1(b) は、より高倍率の試料表面の OM 写真である。この写真では二種類の母相中に、幅 1~2 μ m の紐状の析出物が分散した形態の組織がみられる。状態図⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾よりこの組成の合金は α_2 相 (Ti₃Al) と β 相 (β -Ti) が共存しているので、二種類の母相はこれらに該当すると思われる。荷重 25 g で微小硬さ試験を行ったところ、この写真中の A 相は H_v160 であるのに対して、B 相は H_v238 と比較的硬かった。 α_2 相の硬度は酸

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

Al	Nb	Si	W	C	N	O	Ti
14.2	21.1	0.01	0.06	0.03	0.006	0.08	bal.

Fig. 1 Optical micrographs of specimen before oxidation (a) center and (b) high magnification.

素固溶量に依存して変化し⁽¹²⁾, その値は酸素濃度 11.9 at% のとき H_v442 , 酸素濃度 4.9 at% のとき H_v322 である. 荷重が少なく誤差が比較的大きいことと, 酸素固溶量が少ないであろうことを考え合わせると A 相が β 相であり, B 相が α_2 相であると言える. 析出物相については他の研究者が Ti-24Al-11Nb-3V-1Mo の析出物相が $M_2Al(Nb_2Al)$ の Nb を一部 V や Mo が置換したもの)であると認定⁽⁴⁾しており, このことから Nb_2Al であると考えられる. しかし, EDS による線分析やマッピングを行ったところ, Nb の濃化は確認されたが Al の濃度は逆に低下していた.

2. 実験方法

自動記録熱天秤を用いて, 等温酸化中の試料の質量変化を連続的に記録し, 酸化曲線を求めた. まず始めに, 白金線で反応管内に試料を吊し, ロータリーポンプを用いて雰囲気を Ar ガスに置換する. 次に, 昇温開始と同時に浄化した酸素を大気圧下で, 流量 $1670 \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ で流し始めた. 酸素は, シリカゲル, 五酸化リンおよびアルカリアスベスト中を通して浄化した. 昇温速度は約 $0.3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ で, 昇温終了時からの時間を酸化時間とした. 昇温中の酸化増量は無視できる程度であった. 酸化温度は $1000 \sim 1300 \text{ K}$ で, 時間は主に 100 ks までである.

酸化試料の組織学的性状の調査には, 主に 10 ks および 100 ks 酸化した試料を用いた. この場合の酸化には, 横型電気炉を用いたが, 手順は熱天秤の場合と同様である.

試料の性状調査には, OM, XRD, 走査電子顕微鏡(SEM), およびエネルギー分散分析(EDS)を用いた. XRD 試験では, $\text{CuK}\alpha$ 線を用い, 条件は 40 kV , 30 mA である.

試料断面を観察あるいは EDS による元素分析を行う時は, スケールの損傷を避けるため試料表面をニッケルメッキで覆い, 試料を樹脂に埋め込み, 切断, 研磨した. スケール構造を

観察する場合には, スケールの一部を破断し, 破断面を SEM で観察した. これは研磨によるスケールの損傷を避けるためである. 必要に応じて, Au, Ag あるいは C を蒸着した.

III. 結 果

1. 酸化曲線

Fig. 2 に $1000 \sim 1300 \text{ K}$ の代表的な酸化曲線を示す.

1200 K 以下では, 酸化はほぼ放物線則に従うが, 1300 K では, 酸化曲線に加速部分が見られる.

Fig. 2 Oxidation curves of $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ at 1000 K to 1300 K .

Fig. 3 Oxidation curves plotted in a log-log form.

酸化増量は TiAl のそれ⁽¹³⁾と比較すると、1100 K では約 6 倍であるが、温度が上がるとその差は小さくなり、1300 K では約 30% 多い程度である。

酸化が単純な速度則に従うかどうかを検討するために、酸化曲線の両対数プロットを作成した。それを Fig. 3 に示す。この図で、曲線の勾配が 0.5 の時酸化は放物線則に従い、1 の時は直線則に従うことを示している。

酸化の初期では、曲線の勾配は 1 に近いが、その後 1200 K 以下では、約 0.5 になる。後述するスケールの性状等から考えると、放物線則に近い酸化挙動を示しているといえる。

これに対して、1300 K では、部分的な加速酸化が見られる。この部分での曲線の勾配は 0.8 から 1 程度であることより、スケールに局所的に大きな割れが生じ、それがこの加速酸化をもたらしたと考えられる。このことは、後で示す SEM 観察によるスケールの構造から裏付けられている。

2. スケールの性状

Table 2 に XRD の結果をまとめて示す。酸化前の試料につ

Table 2 Summary of X-ray diffractometry.

	Ti ₃ Al	TiO ₂	Al ₂ O ₃
as received	S	—	—
1000 K 10 ks	S	—	—
1000 K 100 ks	S	W	W
1100 K 10 ks	S	—	W
1100 K 100 ks	S	VS	M
1200 K 10 ks	S	S	W
1200 K 100 ks	S	VS	W
1300 K 10 ks	M	VS	W
1300 K 100 ks	—	VS	W

VS: Very Strong, S: Strong, M: Medium, W: Weak, VW: Very Weak.

いては、板状および粉末の両試料で試験したが、両者のピークはほぼ一致した。Ti₃Al の強いピークが見られたが、もう一つの相であると考えられる⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ β 相については、完全には同定できず、一部に不明なピークが残った。この点はさらに検討する必要がある。

1300 K で 100 ks 酸化した試料では、スケールが剥離したので、剥離したスケールのみを調べたが、他の試料ではスケールの剥離がわずかであったので、スケールがついたままの状態 で測定した。

検出できた主なピークは、Ti₃Al、ルチルおよび α-アルミナ (以下アルミナと表記する) のもののみである。他に、Nb 酸化物や Nb と Al の複酸化物の形成が予想されるが確認されなかった。

酸化の進行に伴ってルチルのピークは非常に強くなっており、スケールは主にルチルから成っていることがわかる。

アルミナのピークは全体的に弱く、アルミナの保護的スケールは形成されていないが、破面および断面の EDS の結果より、ルチル層の下にアルミナ濃化層とルチル、アルミナおよび Nb 酸化物が混合した層が確認された。

Fig. 4 に 10 ks 酸化後の試料表面の SEM 写真を示す。1000 K(a) では、析出物上での酸化物の優先的な成長がはっきりとわかる。さらに、結晶粒ごとにも酸化速度の相違がみられるが、これは、α₂ 相と β 相の違いに基づくと思われる(a)。析出物上の優先酸化の傾向は、1100 K(b) および 1200 K(c) においてもわずかに残っている。この析出物を横切ると行った EDS 線分析では、若干の Nb の濃化が見られたが、析出物相中へ濃化している Nb の影響を除去して考えると、組成上の極端な変化は見られず、SEM 写真の形態からはルチルと考えられる。

1300 K(d) では、10 ks の時点ですでに初期酸化は終了しており、ルチルを主体としたスケールが成長していた。この写真の上半分がスケールの表面、中央部がスケールの破面で、下半分がスケールの剥離で露出した下地表面近傍である。そこは多孔質で小さい粒子から成っている。

Fig. 5 は 1000 K および 1100 K で 100 ks 酸化した試料の SEM 写真である。1000 K(a) においては、スケールは薄く、酸化初期と同様に下地の形態の影響が残っているが、1100 K(b) ではルチルを主体とするスケールの成長が見られ、下地の形態の影響は全く残っていない。このスケールは TiAl の酸化の場合⁽¹³⁾と同様に表面近傍では粒が粗大化しており(c)、下地に近づくにしたがって小さな粒になっている(d)。

Fig. 6 は 1100 K 以上で 100 ks 酸化した試料の SEM 写真である。1100 K(a)、1200 K(b) では、ともにスケールはルチルを主体とする一層構造を示しているが、1300 K(c) では、多層構造となっている。これはスケールが局所的に割れを生じ、その割れを通る酸素の速い拡散によってスケールの下に新たなスケールが成長するためであると思われる、酸化曲線の部分的加速と対応していると思われる。

また、1300 K の酸化で剥離したスケールを裏側から見ると多数のボイド(黒い斑点)が存在している(d)。これによってスケールの密着性が低下していることが予想される。

Fig. 7 に 1200 K で 100 ks 酸化した試料の断面の SEM 写

Fig. 4 SEM photographs of the specimens oxidized for 10 ks in purified oxygen at (a) 1000 K, (b) 1100 K, (c) 1200 K and (d) 1300 K.

真と EDS 元素分布を示す。Ti のマップでは、スケール表面 (写真中の I) で Ti が濃化しており、スケール表面で行った EDS 面分析では、Ti のみが検出された。これらのことから、スケール表面の粗大化層はほぼ純粋なルチルから形成されていることが分かる。SEM 観察でも特徴的なルチルの角張った粒のみが見られ、丸みを帯びたアルミナの粒は見られない。その下 (写真中の II) では Ti の欠乏がおきている。Al マップでは、この Ti 欠乏部に対応する II の位置で Al の濃化がおきているが、TiAl の場合と比較すると薄く不連続な層である。このアルミナ層の連続性の違いによって酸化速度の違いが生じたと考えられ、1300 K では、TiAl のアルミナ層も保護性を失うので、酸化速度の差が小さくなったといえる。Nb のマップを見ると II のアルミナ濃化層よりも内側 (写真中の III) のみから検出されている。例えば Fe-Cr 合金や Ni-Cr 合金の硫化の場合には、平衡解離圧の高い層が外側にでき、解離圧の低い層が内側

にできるという報告⁽¹⁴⁾があるが、Ti₃Al-Nb の酸化においては、Nb 酸化物のほうがルチルやアルミナよりも平衡解離圧が高いので、熱力学的な平衡論から説明することはできない。したがって、I の粗大化したルチル層と II のアルミナ濃化層はカチオンの外方拡散によって形成した層であり、Nb の外方拡散が Ti や Al よりも遅いためこのような構造になったといえる。

IV. 考 察

1. Nb の効果

Ti-Al 系の金属間化合物に対する Nb の適切な量の添加が耐酸化性を向上させることは広く知られている⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾。

耐酸化性を向上させる機構として、(1) Nb⁵⁺ のドーピング効果、(2) 複合酸化物形成による密着性の向上、(3) Ti と Al の活量比への影響、(4) 合金中の Al の拡散速度の上昇等が提案され

Fig. 5 SEM photographs of the specimens oxidized for 100 ks in purified oxygen at (a) 1000 K, (b), (c) and (d) 1100 K. (c) outer scale surface of (b) and (d) spalled face of (b).

ている。

まず、(1)ドーピング効果について説明する。Fig. 7 から分かるように、Nb はⅢのスケール下地より濃化しており、スケール表面直下のⅡのアルミナ濃化層およびスケール表面のⅠの粗大化したルチル層中にはほとんど存在しない。そこで、スケール表面の数 μm をダイヤモンドペーストを用いたパフ研磨によって削り取り、X 線光電子分光分析(XPS)を行った結果、 Nb_2O_5 の位置にシフトしたピークが見られた。このことから、Nb は 5 価の電荷を持ったイオンとして存在していることは分かったが、 Nb_2O_5 と TiO_2 の二相共存状態なのか、互いに固溶しているのかは分からない。しかし、状態図⁽¹⁸⁾から考えて Nb_2O_5 と TiO_2 の相互固溶度が比較的大きいこと、XRD では Nb_2O_5 のピークが検出されていないことから考えて、大部分の Nb は 5 価のイオンとしてルチル中に固溶しているといえる。吉原⁽¹⁵⁾によると、TiAl-Nb の場合にはスケール中の

Nb は 5 価のイオンで存在することが、EDS 薄膜法によって確認されており、このことから考えても妥当である。剝離面における EDS 面分析では、15~25 mol% の Nb が検出されており、合金組成よりも濃化している。ただし、計算上では十分な量の 5 価の Nb がスケール中に固溶していることは分かったが、酸素イオン空孔濃度の低下が実際に起こっているのかどうかは分からなかった。

次に、(2)密着性の向上について説明する。ルチルとアルミナは互いにほとんど固溶せず、スケール中では、微細な粒の二相共存状態である。Welsch と Kahveci⁽¹⁶⁾は、Nb の酸化物はルチル、アルミナの両方と互いに固溶するので、アルミナとルチルを接着する結合剤の役割を果たし、スケールの密着性を向上させると報告している。Fig. 7 に示した断面の元素分布等から、このスケールは表面から順に、Ⅰ粗大化したほぼ純粋なルチル層/Ⅱアルミナ濃化層/Ⅲ 5 価の Nb を含んだルチルとアル

Fig. 6 SEM photographs of the specimens oxidized for 100 ks in purified oxygen at (a) 1100 K, (b) 1200 K, (c) 1300 K and (d) 1300 K, inner surface of a spalled scale.

ミナの微細な粒の混合層という構造になっていることが分かる。本研究の予備実験として、 Ti_3Al の純酸素中、1200 Kにおける酸化試験を行ったところ、 $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ よりも剝離が激しかった。Welschらの考えに従うと、アルミナとルチルの混合層中に濃化しているNbがアルミナとルチルの固溶を助けスケールの剝離を抑えたと説明できる。

EDSによると、スケール/メタル界面近傍のスケール中でのTiとAlの比は4:3から3:4である。スケール/メタル界面近傍は、スケールの内向き成長部であるから、本来ならば合金中の組成比65:24に近い値となるはずであり、この値と比較するとTi濃度がかなり低いことが分かる。スケール/メタル界面は反応界面であり、反応生成物、つまりスケール中のTiとAlの比だけから考えると、Alの優先的な酸化が起きているといえる。酸化曲線から考えて、酸化反応全体の律速段階はスケール中の物質移動であり、界面反応はほぼ平衡論的に進行し

ているとすれば、Alの優先的酸化は(3) Alの活量がTiに対して相対的に高くなっていることを意味する。ただし、スケール表面にルチル層およびアルミナ濃化層を形成していることから明らかなように、実際にはTiイオンおよびAlイオンの外方拡散が起っており、ルチル層とアルミナ濃化層の厚さの違いから考えて、Tiイオンの流束はAlイオンの流束よりも大きく、TiはAlよりも消費量が多いことは考慮する必要がある。

$\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ は、 α_2 相と β 相の二相共存合金である。 β 相はb.c.c.構造であるから、原子配列が粗く、原子ジャンプの活性化体積が小さいために、すべてのTi合金の中で最も拡散が速い相である。したがって、(4) Alの拡散速度の上昇という点では、有利であるが、同時に酸素の拡散速度も大きくなる。しかし、TiAlの場合と異なり、 $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ の場合には内部酸化物ができないので、Wagnerの式⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾を適用する対象にはならず、耐酸化性の向上に対する(4) Alの拡散速度の上昇の寄与は

Fig. 7 Cross section of the specimen oxidized for 100 ks in purified oxygen at 1200 K. (a) SEM image, (b) Ti map, (c) Al map and (d) Nb map.

小さいといえる。

2. スケールの成長過程

観察結果をまとめて、Fig. 8に示すような、スケールの成長過程の概略図を作成した。(A)～(C)は酸化初期で、(D)および(E)は長時間酸化後に関する図である。酸化初期には温度によるスケール形態上の大きな違いはなく、単に酸化速度のみが変化する。以下、順を追って説明する

(A) 酸化の初期には、析出物上での優先的な酸化が見られた。EDSによると、析出物中ではNbの濃化とAlの欠乏が見られるが、SEMで観察したこの酸化物の形態は、ルチルに似ている。このような析出物上での優先的な酸化が起こった理由として、母相との組成や結晶構造等の違いのほかにも、曲率が大きくしたがって界面エネルギーが大きな析出物上での反応が優先的に起こった可能性がある。また、各結晶粒ごとにも成長

速度の差異が見られたが、これは α_2 相と β 相の違いによるものと考えられる。

(B) 次の段階では、酸化の初期に生じた表面の凹凸をなぞるように一様な厚みのルチルを主体としたスケールが成長していく。

(C) 成長の速いルチルが局所的に成長する場合もある。これは、析出物の周辺部に比較的多く見られる。このことから、析出物と母相が酸化物に変わるときに、体積変化率の違い等によって、その界面に拡散の容易な経路ができたと考えられる。EDSによると、このような成長の速い部分での組成の極端な片寄りは無かった。

一方、長時間酸化後では、1200 Kを境に大きな違いが見られた。

(D) 1200 K以下ではスケールは一層のみであった。そのスケールは表面近傍ではルチル粒が粗大化しており、成長方向の

Fig. 8 Schematic drawing for the development of scale structure. (A), (B) and (C) after short oxidation (initial stage of oxidation), at every temperature, (D) after long oxidation (parabolic stage of oxidation), under 1200 K. (E) after long oxidation (accelerated stage of oxidation), upper 1250 K.

違い等によって生じたと思われる気孔⁽¹³⁾が多数存在している。ルチル層(a) (Fig. 7のIに対応する層)の下には、粒状のルチルとアルミナとNb酸化物が混在した層(b) (IIIに対応する層)が形成されており、(a)と(b)の間にはアルミナ濃化層(IIに対応する層)がある。しかし、アルミナとNb酸化物の濃化の度合いは低いので、酸化速度にはほとんど影響しない。

(E) 1250 K以上では、スケールは多層構造となっており、スケールの部分的破壊と再生を繰り返していることを示している。スケールの各層は(D)とはほぼ同じ構造となっている。

ここでスケールの成長方向を検討する。高温ではルチル中をTiも酸素も拡散する⁽²¹⁾ので、スケールが薄い間は格子間カチオンによるTiの外方拡散と酸素イオン空孔による酸素の内方拡散の両方がその成長に寄与する。したがって、Fig. 6, 7に見られるように、スケールはTiの外方拡散による外向き成長部と酸素の内方拡散による内向き成長部からなっている。粗大化したほぼ純粋なルチル層(a) (外向き成長部)とNbを含んだルチルとアルミナの微細な粒の混合層(b) (内向き成長部)の厚さをFig. 7で比較すると、外向き成長部は2~3 μm 、内向き成長部は7~8 μm である。したがって、スケールが厚くなると、酸素の内方拡散の寄与の方が大きくなるといえる。

V. 結 論

Ti-14Al-21Nb(mass%)を1000~1300 Kで、大気圧下の純

酸素中で酸化し次の結論を得た。

- (1) 1000 Kで100 ks酸化後の酸化増量は極めて小さい。
- (2) すべての酸化温度で、酸化初期には組織の影響を受けるが、酸化が進行するとそれはなくなる。
- (3) 1100~1200 Kでは、酸化はほぼ放物線則に従う。形成されるスケールはルチルが主体であるが、薄いアルミナ濃化層がスケール表面直下に形成される。Nbは5価のイオンとしてルチルとアルミナの混合層中に濃化する。
- (4) 1300 K以上では、スケールの局所的な破壊と再生が繰り返されるので、酸化は放物線則に近い酸化と直線則に近い酸化を繰り返す。スケールは多層構造を示し、個々の層の構造は1200 K以下で形成されるスケールの構造と似ている。

試料を作製して下さいました住友金属工業㈱にこの場を借りまして篤くお礼申し上げます。本研究の一部には、文部省科学研究費補助金の援助を受けました。記して謝意を表します。

文 献

- (1) 谷口滋次：日本金属学会会報，**32**(1992)，497。
- (2) 山口正治，馬越祐吉：金属間化合物，日刊工業新聞社，(1984)，39。
- (3) M. Khobaib and F. W. Vahldiek: Space Age Metals Technology: 2nd Intern. SAMPE Met. Conf., (1988)，262。
- (4) T. A. Wallace, R. K. Clark, K. E. Wiedemann and S. N. Sankaran: Oxid. Met., **37**(1991)，111。
- (5) D. W. McKee and S. C. Huang: Corr. Sci., **33**(1992)，1899。
- (6) K. E. Wiedemann, S. N. Sankaran, R. K. Clark and T. A. Wallace: TMS Proc. Oxid. High Temp. Intermet., (1989)，195。
- (7) 谷口滋次，柴田俊夫，加藤直樹：日本金属学会誌，**57**(1993)，666。
- (8) R. G. Rowe: TMS Proc. High Temp. Aluminides and Intermet., The Minerals, Metals & Materials Society, (1990)，375。
- (9) S. J. Balsone: TMS Proc. Oxid. High Temp. Intermet., The Minerals, Metals & Materials Society, (1989)，219。
- (10) J. H. Perepezko, Y. A. Chang, L. E. Seitzman, J. C. Lin, N. R. Bonda, T. J. Jewett and J. C. Mishurda: TMS Proc. High Temp. Aluminides and Intermet., The Minerals, Metals & Materials Society, (1990)，19。
- (11) 美馬源次郎監修：チタン合金状態図集，東レ経営研，(1986)，72。
- (12) S. Becker, A. Rahmel, M. Schorr and M. Schutze: Oxid. Met., **38**(1992)，425。
- (13) S. Taniguchi, T. Shibata, and S. Itoh: Mater. Trans. JIM., **32**(1991)，151。
- (14) P. Kofstad: High Temperature Corrosion, Elsevier App. Sci., (1988)，431。
- (15) 吉原美智子，今村尚近，小林郁夫，三浦憲司，三島良直，鈴木朝夫，田中良平：日本金属学会誌，**57**(1993)，574。
- (16) G. Welsch and A. I. Kahveci: TMS Proc. Oxid. High Temp. Intermet., The Minerals, Metals & Materials Society, (1989)，207。
- (17) G. Chen, Z. Sun and X. Zhou: Corrosion, **48**(1992)，939。
- (18) R. S. Roth and L. W. Coughanour: J. Res. Nat. Bur. Standards, **55**(1955)，209。
- (19) C. Wagner: J. Electrochem. Soc., **103**(1956)，571。
- (20) C. Wagner: Corr. Sci., **5**(1965)，751。
- (21) P. Kofstad: Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, R. E. Krieger Pub. Comp., Florida, (1983)，139。