Fe-0.5 および 5 mass%Ni 合金の 1273 K, 空気酸化に対する水蒸気の影響

福本 倫久^{1,*} 林 重成¹ 前田 滋² 成田 敏夫¹

¹北海道大学大学院工学研究科界面制御工学講座

²新日本製鐵株式会社鉄鋼研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 5 (2002), pp. 513-520

© 2002 The Japan Institute of Metals

Effect of Water Vapor on the Oxidation Behavior of Fe-0.5 and 5 mass%Ni Alloys in Air at 1273 K

Michihisa Fukumoto^{1,*}, Shigenari Hayashi¹, Shigeru Maeda² and Toshio Narita¹

¹Research Group of Interface Control Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

²Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., Futaba 293-0011

Oxidation behavior of Fe-0.5 and 5 mass%Ni alloys (0.5Ni, 5Ni) as well as Fe for comparison, was investigated at 1273 K for up to 7.2 ks in air and air containing 10.5 vol% H₂O (air-10.5H₂O). In the air-10.5H₂O, the 0.5Ni and 5Ni were oxidized faster than in air. The scale was composed of a duplex structure, an outer Fe-oxides layer and an inner FeO + Ni layer containing voids. Marker experiments with a small Pt wire were carried out for the 5Ni oxidized in air and the Pt-marker was located between the inner and outer layers, suggesting that the inner layer grows due to inward migration of oxygen and the outer layer due to outward iron diffusion. A similar scale structure was observed for the 5Ni oxidized in air but the inner layer thickness of the 5Ni oxidized in air-10.5H₂O was thicker than in air. Oxygen in the inner FeO + Ni layer formed in air was supplied by the dissociation of outer Fe-oxides, leaving voids there, probably by the perforating dissociation mechanism. Both oxygen and water molecules could be diffusing species through the void in the atmosphere containing water vapor. Concentration profiles of each element indicated that concentration of Ni was increased at the scale/alloy interface. The Ni-concentration of the 0.5Ni oxidized in air was lower than that in air-10.5H₂O, but the Ni-concentration of the 5Ni oxidized in air was higher than that in air-10.5H₂O.

(Received December 18, 2001; Accepted March 22, 2002)

Keywords: iron-nickel alloy, high temperature oxidation, effect of water vapor, oxidation kinetics, inner layer, dissociation

1. 緒 言

著者ら¹⁻³⁾は、純 Fe および Fe-1.5 mass%Si 合金を 1073 ~ 1473 K, 空気および空気-水蒸気 (air-H₂O) 雰囲気中で酸化し、純 Fe では、酸化量および組織のいずれに対しても水蒸気の影響は見られないのに対して、Fe-1.5 mass%Si 合金では、水蒸気を添加することによって酸化量が初期の停滞期から加速酸化に移行し、再び停滞する S 字型の酸化曲線を示すことを報告した。初期の停滞期におけるスケール構造は、合金側に SiO₂ 保護皮膜が生成し、雰囲気側には Fe₂O₃ および Fe₃O₄ の鉄酸化物からなる 2 層構造であるのに対して、加速酸化になると SiO₂ は消失し、Fe₂SiO₄ と FeO の混合相からなる内層と外層 (FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃) の鉄酸化物が厚く生成した。内層スケールは多孔質であり、外層スケールには比較的大きな空隙が存在し、その空隙は FeO からさらに Fe₃O₄ 層の内部にまで到達していることを組織観察から

明らかにした。一方、FeO と Fe₂SiO₄ が共晶融体を形成する温度域 (≧ 1443 K) では内層は消失し、Fe-1.5 mass%Si の酸化に対する水蒸気の影響は酸化量および組織観察からほとんど見られなかった。

Fe-1.5 mass%Si 合金では、内部酸化によって合金中に SiO₂ が形成し、それが内層スケールの形成要因となると考えられることから、著者ら³⁾はあらかじめ合金中に SiO₂ を添加した合金 (Fe-3 mass%SiO₂ 焼結体) を用いて酸化実験を行った。その結果、air 中の酸化においても、時間の経過とともに内層スケールが成長し、それに伴い、外層スケール中にはボイドチャンネルが形成することを示した。一方、水蒸気含有雰囲気では、酸化の初期段階から内層スケールが厚く成長し、空気中に比較すると酸化量は増加した。これらの結果から、内層スケールを通る酸化種は、外層スケールの解離による酸素と水蒸気の両方が考えられることを示した。合金元素として Cr^{4,5)} と Al^{6,7)} を含む Fe 基合金の水蒸気酸化についても多くの報告が見られる。

Fe-Ni 合金の高温酸化について、松野ら⁸⁾は Fe-(5 ~ 50)%Ni を大気中、1073 K では表層スケールとして α-Fe₂O₃, Fe₃O₄ からなる層状スケールが生成し、1173 K 以上

* 北海道大学大学院生、現在：秋田大学工学資源学部 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Present address: Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University)

ではさらに FeO も生成することを示した。また、合金中の Ni 濃度が高くなるほど FeO は生成しにくくなり、表層スケールも薄くなると報告している。

一方、深川ら⁹⁾は、鉄鋼材料の赤スケールの形成に及ぼす Si と Ni 量の影響について、デスケリング装置付きの圧延機で赤スケール再現実験を行った。その結果、1.5%Si では 0.004%Ni で赤スケールは発生せず、かつ共晶化合物/鋼界面は滑らかであるのに対して、0.010%Ni 以上になると、0.5%Si で赤スケールが発生した。これは Ni 量の増加と共に共晶化合物/鋼界面が凹凸化する事に対応していると報告している。

水蒸気含有雰囲気中での Fe-Ni 合金の高温酸化に関する研究として、Brown ら¹⁰⁾および草開ら¹¹⁾による報告がある。Brown ら¹⁰⁾は、Fe-0.14%C-3%Ni を 1073 K から 1373 K で純酸素、および、H₂-75%H₂O 雰囲気中で酸化した。その結果、合金と酸化物が混在する内層は、H₂-75%H₂O 雰囲気中の方が純酸素中で酸化した試料よりも厚く形成することを認め、この内層の成長は、内層中に存在する空隙を通る酸素ガスに依存すると報告している。また、草開ら¹¹⁾は、Fe-9 および -36%Ni 合金を 1000 K から 1400 K で酸化した。雰囲気は Ar-(1, -5, -10%)H₂O である。その結果、合金中の Ni 含有量が多いほど、酸化は抑制されることを示した。また、Ar ガス中の水蒸気分圧を 1~10%の間で変化しても、酸化速度にはほとんど影響はみられないと報告している。

しかし、これら従来の研究では、スケールの時間変化および、特に合金/スケール界面の組織と形態、および Ni の濃度分布について不明な点が残されている。従って、本研究では、Fe-Ni 合金の高温酸化に対する水蒸気と Ni 濃度の影響を明らかにし、内層の成長機構について検討した。腐食量の時間変化とスケール構造を詳細に調査し、EPMA 分析から各元素の濃度分布と合金/スケール界面の Ni 濃度を測定した。Pt マーカー実験からスケールの成長機構を推定した。

Fig. 1 Schematic drawing of the oxidation apparatus.

2. 実験方法

Fe-0.5 および 5 mass%Ni 合金(ここでは、0.5Ni, 5Ni と呼ぶ)は、再電解鉄(99.98 mass%)と純 Ni(99.95 mass%)を

Fig. 2 Mass gains per unit area with time for Fe, Fe-0.5Ni and Fe-5Ni alloys oxidized at 1273 K in air and in air-H₂O.

Fig. 3 BEI (Backscattered Electrons Image) cross-sectional microstructure of Fe-0.5Ni alloy oxidized at 1273 K in air for (a) 1.8 ks and (b) 7.2 ks. ■ alloy ▲ FeO ● Fe₃O₄ ★ Fe₂O₃

出発原料として, Ar アーク溶解炉で約 40 g のインゴットを溶製した. 比較のため, 純鉄(Fe)も同様に作製した. 石英真空アンプル中, Fe は 1173 K ; 172.8 ks および Fe-Ni 合金は 1373 K ; 86.4 ks でそれぞれ均質化熱処理を行った.

Fig. 4 Enlargement of a subscale zone of Fe-0.5Ni alloy oxidized at 1273 K in air for 7.2 ks.

■ alloy ▲ FeO ● Fe₃O₄ ★ Fe₂O₃

Fig. 5 Concentration profiles of Fe, Ni, and O across an Fe-0.5Ni alloy oxidized at 1273 K in air for 7.2 ks.

酸化用試験片は $\phi 1.5$ mm の孔を機械加工により開けた後, 耐水研磨紙 #1500 まで, 続いて表裏面を $0.05 \mu\text{m}$ のアルミナで鏡面研磨し, メタノール・ベンゼン(容量比 1:1)混合溶液で超音波洗浄を行って酸化実験に供した. 試料の表面積は約 $2 \times 10^{-4} \text{m}^2$, 厚さ 1 mm である.

Fig. 1 は酸化実験に使用した装置の模式図を示す. 雰囲気ガスとして, 空気(air ; 大同ほくさん㈱), または, その空気に水蒸気を添加した air-H₂O を使用した. 温度は 1273 K, 酸化時間は最長 7.2 ks である. 試料を Pt 線で石英フックに取り付け, 反応管内を高純度 Ar ガス(公称 6N 純度)で数回ガス置換した後, Ar ガスを流しながら, まず電気炉を昇温した. 実験温度に到達後, 反応ガスに切り替え, 反応管の均熱部にくるように試料をウインチで上昇させた. 酸化実験中の反応管内のガス流量は約 $3 \times 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ である. 所定時間経過後, 試料を低温部に降ろして冷却した.

水蒸気の添加は次のようにして行った. Fig. 1 に示すように, air を 363 K に保持した温水中を通過させた後, 冷却管を用いて任意の温度に冷却することによってその温度での飽和水蒸気を得た. この飽和水蒸気の凝結を防ぐため, ガス流路はテープヒーターで加温している.

酸化試料の表面スケールと断面組織の観察および元素分析

Fig. 6 BEI(Backscattered Electrons Image) cross-sectional microstructure of Fe-0.5Ni alloy oxidized at 1273 K in air-10.5 vol% H₂O for (a) 1.8 ks and (b) 7.2 ks.

■ alloy ▲ FeO ● Fe₃O₄ ★ Fe₂O₃ □ Ni(Fe)

は SEM-EDX と EPMA で、また腐食生成物の同定は X-RD を用いて行った。EPMA の加速電圧は 15 kV, 吸収電流は 3×10^{-8} A, X-RD には Cu ターゲット, 30 kV, 300 mA, Ni フィルターを使用した。なお, EPMA で分析した箇所は組織写真にそれぞれ矢印で示してある。

3. 結 果

3.1 酸化の動力学

Fig. 2 は 0.5Ni, および 5Ni の 1273 K, air-10.5 vol% H₂O 雰囲気における酸化量の時間依存性を示す。図中に、純 Fe に対する結果も比較のために示してある。これより、純 Fe の酸化は air と air-10.5 vol% H₂O の両者に差はなく、水蒸気の影響は見られない。しかし、0.5Ni では air と air-10.5 vol% H₂O のいずれにおいても、酸化量は酸化の初期に急増した後停滞し、5.4 ks 以降で再び上昇する傾向が見られる。酸化量は air に比較して、air-10.5 vol% H₂O の方がより大きい。一方、5Ni では、air に比較して air-10.5 vol% H₂O での酸化量が多く、7.2 ks では 0.5Ni よりも大きくなっている。しかし、air 中では 0.5Ni と 5Ni は、酸化の初期を除く

とほぼ等しい。

3.2 断面構造

Fig. 3(a) と (b) に 0.5Ni を air 中で 1.8 と 7.2 ks 酸化した試料の断面組織をそれぞれ示す。酸化の初期 (Fig. 3(a) 参照) には、外層スケールとして FeO + Fe₃O₄ 混合相が厚く形成し、時間の経過とともに Fig. 3(b) に示すように、FeO + Fe₃O₄ 混合相が消失した。なお、酸化の初期から合金/スケール界面にはクラックが生じていた。

Fig. 4 は、0.5Ni を air 中で酸化した試料の合金/スケール界面部分 (Fig. 3(b) 参照) の拡大写真を示す。これより、合金/スケール界面には、部分的に FeO が生成していることが分かる。なお、この FeO は全ての酸化時間で観察された。

Fig. 5 は 0.5Ni を air 中で 7.2 ks 酸化した試料 (Fig. 3(b) 参照) の EPMA による元素の分析結果を示す。スケールは合金側から Fe₃O₄, Fe₂O₃ の順に生成している。また、合金/スケール界面近傍の各元素の濃度分布の拡大図から、Ni は合金/スケール界面に濃化しており、その値は少なくとも 1.3 at% に達している。

Fig. 6(a) と (b) に 0.5Ni を air-10.5 vol% H₂O 中で 1.8 ks と 7.2 ks 酸化した試料の断面組織を示す。酸化時間の経過とともに FeO + Fe₃O₄ が薄くなり、それに伴い Fe₃O₄ と Fe₂O₃ が厚くなっている。FeO と FeO + Fe₃O₄ の間に観察

Fig. 7 Concentration profiles of Fe, Ni, and O across an Fe-0.5Ni alloy oxidized at 1273 K in air-10.5 vol% H₂O for 7.2 ks.

Fig. 8 Enlargement of a subscale zone of Fe-0.5Ni alloy oxidized at 1273 K in air-10.5 vol% H₂O for (a) 1.8 ks and (b) 7.2 ks. ■ alloy ▲ FeO ● Fe₃O₄ ★ Fe₂O₃ □ Ni(Fe)

されるクラックは、酸化の初期から生じていた。

Fig. 7 は, 0.5Ni を air-10.5 vol% H_2O 中で 7.2 ks 酸化した試料 (Fig. 6(b) 参照) の EPMA による元素分析の結果を示す。これより, 合金側から FeO+Ni の混合相, FeO, FeO+ Fe_3O_4 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 の順に形成していた。FeO+Ni の混合相中には, 多くのポイドが観察され, また, FeO と FeO+ Fe_3O_4 の間にクラックが生じていた。さらに, Fe_3O_4 中には縦方向のクラックも観察され, また, 合金/スケール界面の各元素の濃度分布から, 合金/スケール界面の Ni 濃度は少なくとも 2.9 at% に達していることが分かる。

Fig. 9 BEI(Backscattered Electrons Image) cross-sectional microstructure of Fe-5Ni alloy oxidized at 1273 K in air for (a) 1.8 ks, (b) 7.2 ks and (c) enlargement of a subscale zone of Fe-5Ni alloy oxidized at 1273 K in air for 7.2 ks.

■ alloy ▲ FeO ● Fe_3O_4 ★ Fe_2O_3 □ Ni(Fe)

Fig. 8(a) と (b) に 0.5Ni を air-10.5 vol% H_2O 中で酸化した試料の合金/スケール界面部分の拡大写真を示す。酸化の経過とともに FeO+Ni の混合相が厚くなり, また, 多くのポイドが合金/スケール界面に存在し, 7.2 ks になると FeO+Ni 混合相の上に FeO が厚く形成していた。

Fig. 9(a) と (b) に 5Ni を air 中で 1.8 ks と 7.2 ks 酸化した試料の断面組織を示す。酸化時間の経過とともに FeO+ Fe_3O_4 が厚くなっていた。なお, (FeO+Ni)/(FeO+ Fe_3O_4) の界面にクラックはみられなかった。Fig. 9(c) に 5Ni を air 中で 7.2 ks 酸化した試料の合金/スケール界面部分の拡大写真を示す。これより, 多くのポイドが FeO+Ni 混合相中に存在していることが分かる。

Fig. 10 は, 5Ni を air 中で 7.2 ks 酸化した試料 (Fig. 9(b) 参照) の EPMA による元素分析の結果を示す。これより, 合金側から FeO+Ni の混合相, FeO+ Fe_3O_4 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 の順に形成していることが分かる。合金/スケール界面の各元素の濃度分布から Ni が合金/スケール界面に濃化しており, その値は 15 at% であった。

Fig. 11(a)-(d) に 5Ni を air-10.5 vol% H_2O 中で種々の時間酸化した試料の断面組織を示す。酸化初期には FeO+

Fig. 10 Concentration profiles of Fe, Ni, and O across an Fe-5Ni alloy oxidized at 1273 K in air for 7.2 ks.

Fig. 11 BEI(Backscattered Electrons Image) cross-sectional microstructure of Fe-5Ni alloy oxidized at 1273 K in air-10.5 vol% H_2O for (a) 1.8 ks, (b) 3.6 ks, (c) 5.6 ks and (d) 7.2 ks. ■ alloy ▲ FeO ● Fe_3O_4 ★ Fe_2O_3 □ Ni(Fe)

Fe_3O_4 が厚く成長するが Fig. 11 (d) に示すように、7.2 ks では、クラックが生じて、 $FeO + Fe_3O_4$ が薄くなり、逆に Fe_3O_4 が厚くなっていた。

Fig. 12 に、5Ni を air-10.5 vol% H_2O 中で 7.2 ks 酸化した試料 (Fig. 11 (d) 参照) の EPMA による元素分析の結果を示す。これより、合金側から $FeO + Ni$ の混合相、 $FeO + Fe_3O_4$ 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 の順に形成していた。 $FeO + Ni$ の混合相中には、多くのボイドが観察された。また、 $FeO + Ni$ の混合相と $FeO + Fe_3O_4$ の混合相の間にクラックが観察された。合金/スケール界面の各元素の濃度分布から、Ni が合金/スケール界面に濃化しており、その値は 5.9 at% であった。

Fig. 13 に 5Ni を air-10.5 vol% H_2O 中で 7.2 ks 酸化した試料の合金/スケール界面部分の拡大写真を示す。これより、多くのボイドがスケール中に存在し、このボイドは合金の粒界に沿って形成する傾向が認められる。

Fig. 14 に 5Ni を air 中で 7.2 ks 酸化した試料の Pt-marker 実験の結果を示す。マーカーは、 $(FeO + Ni) / (FeO + Fe_3O_4)$ 界面に存在した。なお、マーカーは $FeO + Ni$ の混合相内に存在しており、マーカーより離れた部分では $(FeO + Ni) / (FeO + Fe_3O_4)$ 界面が $FeO + Fe_3O_4$ 混合相側に移動して

いることが分かる。マーカーよりも雰囲気側のスケールを外層、合金側のスケールを内層と呼ぶことにする。

Fig. 15 は 5Ni に air-10.5 vol% H_2O で形成した内層の厚さの時間変化を air 中でのそれと比較した。これより、内層の厚さは、水蒸気を含む系の方が厚く形成していることが明らかである。

4. 考 察

大気中の酸化では、Fe-Ni 合金中の Ni 量が増加すると Fig. 2 に示すように、酸化量は減少する傾向にある。この事は、松野ら⁸⁾の報告と一致する。外層スケールは、Fe イオンの拡散によって成長するが、Fig. 9 に示すように、内層には多くの空隙が存在し、また、Ni 相も存在することから、その結果として拡散のための断面積が減少し、酸化量は純鉄よりも減少したと思われる。なお、内層中の空隙は、Fe イオンの外方拡散に伴い空孔が内方に拡散し、その空孔が内層中にトラップされるために形成されたものである。

Fig. 16 に示した状態図¹²⁾から、合金/スケール界面には $FeO + alloy$, $spinel + alloy$ の混合相の存在が予想される。Fe-Ni 合金を air および air-10.5 vol% H_2O 雰囲気中で酸化

Fig. 12 Concentration profiles of Fe, Ni, and O across an Fe-5Ni alloy oxidized at 1273 K in air-10.5 vol% H₂O for 7.2 ks.

Fig. 13 Enlargement of a subscale zone of Fe-5Ni alloy oxidized at 1273 K in air-10.5 vol% H₂O for 7.2 ks. ■ alloy ▲ FeO

した時の合金/スケール界面の diffusion path を Fig. 16 に示す. 図中の (a) は 0.5Ni を air 中で酸化した試料, (b) は 0.5Ni を air-10.5 vol% H₂O 中で酸化した試料, (c) は 5Ni を air 中で酸化した試料, (d) 5Ni を air-10.5 vol% H₂O 中で酸

Fig. 14 Pt-marker positions for an Fe-5Ni alloy oxidized at 1273 K for 7.2 ks in air.

Fig. 15 Comparison of inner layer thickness of an Fe-5Ni alloy oxidized at 1273 K.

化した試料に対する diffusion path をそれぞれ示している. これより, 0.5Ni では air 中よりも air-10.5 vol% H₂O 中で酸化した試料の方が, 合金/スケール界面に Ni が濃化し, 一方, 5Ni では air 中の方が, 合金/スケール界面に Ni が濃化していることが分かる. これは, 0.5Ni を air 中で酸化すると内層は形成せず, また, 7.2 ks では FeO は合金/スケール界面に若干存在している程度である. 一方, 0.5Ni を air-10.5 vol% H₂O 中で酸化した試料では, 合金側から FeO+Ni の混合相/FeO/FeO+Fe₃O₄/Fe₃O₄/Fe₂O₃ の順に形成し, 5Ni では, air-10.5 vol% H₂O 中で酸化した試料の方が内層は厚く形成し, その中に Ni(Fe) 合金相が混在していた. すなわち, 5Ni の水蒸気含有雰囲気での酸化では, Ni は合金/スケール界面に濃化せずに, Ni(Fe) 合金として内層中に取り残されていることが分かる.

Fig. 15 に 5Ni, air-10.5 vol% H₂O で形成した内層の厚さの時間変化を air 中でのそれと比較した結果を示す. これより, 内層の厚さは, 水蒸気を含む系の方が厚く形成していた. なお, 草開ら¹¹⁾は, 内層の成長に対する水蒸気量の影響は少なく, その成長は放物線則に従うことから, FeO 中の Fe の拡散が律速していると報告している. 本実験においても, Fig. 15 に示すように内層の成長は近似的に放物線則に従っているように見られることもできる. しかし, 組織観察か

Fig. 16 Phase diagram for an Fe-Ni-O system at 1273 K and composition paths for oxidation process of Fe-Ni alloy. (a) Fe-0.5 mass% Ni oxidized in air, (b) Fe-0.5 mass% Ni oxidized in air-H₂O, (c) Fe-5 mass% Ni oxidized in air, (d) Fe-5 mass% Ni oxidized in air-H₂O.

らカラスロフィー的な挙動の繰り返しも否定することは出来ない。しかし、測定点が少ないため、これらの詳細についてはさらなる検討が必要である。Fig. 14 に示した Pt マーカー (直径 20 μm) は、内層 (FeO + Ni) と外層の底 (FeO + Fe₃O₄) の界面に存在する。しかし、Pt 線より離れた場所では、この界面はより外層側に移動し、内層の厚さがより大きくなっていることが分かる。すなわち、外層スケールの解離反応が Pt 線の部分では抑制されていることが分かる。また、酸化後、Pt 線の直径が約 40 μm と太っていることが明らかとなった。これは、酸化によって Pt 線が Ni と反応して Pt-Ni 合金になっているためである。

(FeO + Ni) / (FeO + Fe₃O₄) の界面にみられる白い相は EPMA 分析の結果より Ni が検出された。Fig. 16 の状態図より、Ni(Fe) 合金相と結論した。なお、EPMA による測定

ではビーム径が大きく Ni(Fe) 合金相中の Fe 濃度を正確に測定することは出来なかった。

5. 結 論

Fe, Fe-0.5Ni および 5Ni 合金の 1273 K, air および air-H₂O における高温酸化挙動を調査した。得られた結果は以下のように要約される。

- (1) Fe-Ni 合金では水蒸気の添加により酸化量が増加し、内層スケールが厚く生成し、高 Ni 合金でより顕著であった。
- (2) 空気中では Ni 量を増やすことによって酸化量は減少した。
- (3) 5Ni を air および air-H₂O 雰囲気中で酸化すると、内層スケール中に多くのポイドが観察された。
- (4) スケール/合金界面には Ni が濃化し、0.5Ni では air 中で酸化した試料よりも air-H₂O 中で酸化した試料の方が濃化していた。一方、5Ni では air 中で酸化した試料の方が Ni は濃化した。
- (5) 内層は、酸化種の内方拡散によって成長することが Pt マーカー実験より明らかとなった。

文 献

- 1) M. Fukumoto, S. Maeda, S. Hayashi and T. Narita: Tetsu-to-Hagane **86** (2000) 526-533.
- 2) M. Fukumoto, S. Maeda, S. Hayashi and T. Narita: Oxid. Met. **55** (2001) 403-424.
- 3) M. Fukumoto, S. Hayashi, S. Maeda and T. Narita: J. Japan Inst. Metals **65** (2001) 115-121.
- 4) C. T. Fujii and R. A. Meussner: J. Electrochem. Soc. **110** (1963) 1195-1204.
- 5) C. T. Fujii and R. A. Meussner: J. Electrochem. Soc. **111** (1964) 1215-1221.
- 6) H. K. Ahmed and W. W. Smeltzer: Proc. High Temp. Mater. Chem. **3** (1986) 192-197.
- 7) S. Hayashi and T. Narita: Proceedings of HTCP2000 in Rusutsu (2000) pp. 79-86.
- 8) F. Matuno, S. Nishikida and T. Harada: Tetsu-to-Hagane **67** (1981) 2029-2038.
- 9) T. Fukagawa, H. Okada, Y. Maehara and H. Fujikawa: Tetsu-to-Hagane **82** (1996) 63-68.
- 10) G. G. Brown and K. G. Wold: J. Iron Steel Inst. **11** (1969) 1457-1461.
- 11) K. Kusabiraki, H. Toki, T. Ishiguro and T. Ooka: Tetsu-to-Hagane **74** (1988) 63-68.
- 12) Haydn Davies and W. W. Smeltzer: J. Electrochem. Soc. **119** (1972) 1362-1367.