Si 添加鋼の初期酸化に及ぼす温度と雰囲気酸素濃度の影響

宮田 麻衣^{1)*}・鈴木 善継¹⁾・長滝 康伸¹⁾・杉本 芳春¹⁾

Influence of Temperature and Oxygen Content of Oxidation Atmosphere on Initial Oxidation of Si Containing Steels

Mai MIYATA, Yoshitsugu SUZUKI, Yasunobu NAGATAKI and Yoshiharu SUGIMOTO

Synopsis : Oxidation behavior of Si containing steels in relatively low temperature was investigated. Oxidation rate of 1.5%Si-steel was determined by Si oxide formed at steel/scale interface. Two kinds of Si oxide formed in investigated oxidation condition; SiO_2 and Fe_2SiO_4 . In the case that SiO_2 formed, the oxidation rate of the steel was suppressed and growth rate of Si inner oxide was also suppressed. SiO_2 transformed into Fe_2SiO_4 at higher temperature and the oxidation rate became larger. The transformation temperature of Si oxide was influenced by oxygen content of the atmosphere. SiO_2 is more stable than Fe_2SiO_4 at higher temperature in higher oxygen content. This transformation behavior is well explained by thermodynamic calculation.

Key words: Si containing steel; oxidation behavior; Si oxide.

1. 諸言

近年、自動車の燃費向上および衝突安全性能向上を目的として、車体軽量化のため自動車用鋼板の高強度化が進められている。中でも防錆性および耐久性に優れた高強度溶融亜鉛めっき鋼板の開発が求められている¹⁾。鋼板強度を向上させる添加元素の中でもSiは鋼板の加工性を損なうことなく高強度化を可能とするため、高強度鋼板に添加されることが多い²⁾。しかし、現状の連続式溶融亜鉛めっき鋼板製造工程ではSiの添加は好ましいものではない。SiはFeよりも平衡酸素分圧が低いため、Feに対して還元性である雰囲気中で実施される再結晶焼鈍において鋼板表面で選択外部酸化する^{3,4)}。その結果、鋼板と溶融亜鉛の濡れ性が著しく低下し、鋼板表面に亜鉛の付着しない領域、すなわち不めっきと呼ばれる欠陥が形成する^{5,6)}。

再結晶焼鈍中の鋼板表面におけるSiの選択外部酸化を抑制し、欠陥のない溶融亜鉛めっき鋼板を製造するための手段の一つが酸化還元法である^{7,8)}。これは冷延鋼板の再結晶焼鈍に先立ち鋼板をFeにとって酸化雰囲気中で加熱し、鋼板表面に酸化鉄層を形成するものである。酸化鉄層は続く焼鈍工程で還元され、同時に鋼板表層に固溶しているSiは酸化鉄から供給される酸素によって鋼板内部で酸化物を形成する^{9,10)}。このため、めっき直前の鋼板表面は還元鉄で覆われ、欠陥のない溶融亜鉛めっき鋼板を製造することができる。ここで、酸化鉄層が薄い場合には還元終

了後に還元鉄上でSiの選択外部酸化が生じる。したがって酸化還元法においては、鋼板表面に十分な量の酸化鉄層を形成することが重要である。

Si添加鋼の酸化挙動はこれまでもよく研究されており、Si添加により鋼板と酸化鉄の界面にSi酸化物が形成するため、鋼板の酸化は抑制されることが知られている^{11,12)}。しかしながら、Si添加鋼の酸化に関する研究のほとんどはスラブ加熱を想定した1000℃以上の高温かつ長時間の酸化挙動が対象である¹³⁻¹⁵⁾。これに対し、酸化還元法で用いられる比較的低温かつ短時間の初期酸化挙動はほとんど調べられていない。そこで、本研究ではSi添加鋼の初期酸化挙動に着目し、種々の酸化条件の影響を調査することで、Si添加鋼の酸化影響因子を特定することを目的とした。

2. 実験方法

供試材はSi添加量が0mass%および1.5mass%の鋼板を用いた。以下ではこれらを0Si鋼、および1.5Si鋼と称する。これら鋼板を1.0mmに冷間圧延し、70mm×180mmのサイズに加工した。加工後の鋼板をアルコール脱脂後に3mass%NaOH水溶液中で電解脱脂し、さらに5mass% HCl水溶液で洗浄して酸化原板とした。

酸化処理は赤外線加熱炉で行った。サンプルを昇温速度10℃/sで加熱し所定の温度に到達後、冷却速度10~20℃/sでN₂ガス冷却を行った。酸化温度は400~900℃の間で変

平成24年7月30日受付 平成24年10月10日受理 (Received on Jul. 30, 2012; Accepted on Oct. 10, 2012)

1) JFEスチール(株)スチール研究所 (Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, 1 Kokan-cho Fukuyama Hiroshima 721-8510)

* Corresponding author : E-mail : ma-miyata@jfe-steel.co.jp

DOI : <http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.99.214>

化させた。均熱時間は基本的に0秒とし、一部の実験では0～25秒の間で変化させた。酸化処理中は加熱炉内に露点20℃に調節したO₂-N₂ガスを40L/minで導入した。酸化雰囲気は酸素濃度の影響を調査するため0.001～20vol%O₂-N₂の間で変化させた。また、酸化界面の状態が鋼板酸化に与える影響を調査するため、一部のサンプルについては再酸化実験を行った。

鋼板の酸化量は溶融赤外線吸収法で測定した。測定サンプルに含まれる酸素量を定量し鋼板の片面単位面積あたりの酸素量に換算したものを酸化量とした。ここで、鋼板の外部酸化と内部酸化をそれぞれ評価するため、酸化まおよび酸洗でスケール除去したサンプルの酸素量を測定し、その差を外部酸化量、スケール除去サンプルの酸素量を内部酸化量とした。

表面に形成した酸化物種はX線回折法(XRD)で同定した。また、鋼板と酸化鉄界面に形成するSi酸化物はフーリエ変換赤外分光(FT-IR)反射法で同定した。酸化物の表面形態は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。酸化物の断面は樹脂に埋め込んだ試料を研磨し、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。さらに、エネルギー分散形X線分析(EDS)による元素分析を行った。また、酸化後の鋼板を電気化学的に溶解しSi酸化物を抽出して、鋼板側からSi酸化物の形態を観察した。また、Si酸化物をレプリカ抽出し、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察を行った。

3. 結果

3・1 Si鋼の酸化挙動

Fig.1に0Si鋼および1.5Si鋼を0.1vol%O₂-N₂雰囲気中において温度500～900℃で酸化した結果を示す。酸化温度によらずSi添加量の増加に伴い酸化量は減少した。また、いずれの鋼種においても酸化温度の上昇に伴い酸化量は増加

Fig. 1. Influence of oxidation temperature on oxidation of 0% and 1.5%Si-steel oxidized in 0.1vol%O₂-N₂ atmosphere at a dew point of 20℃.

したが、Siの添加により異なる温度依存性を示した。0Si鋼では500℃～800℃の範囲で酸化量は酸化温度の上昇に伴い増加し、その増加幅は温度の上昇に伴い大きくなった。一方、1.5Si鋼では酸化量は温度に対して直線的に増加したが、700℃を超えると酸化量が急激に増加した。Fig.2に酸化量が急激に変化する前後の700℃および800℃で酸化した試料の表面形態を示す。酸化量の変化と同時に酸化物の形態が網目状から塊状に変化した。これらの試料の断面BSE像およびEDSによる元素マッピング結果をFig.3に示す。どちらの試料でも鋼板と酸化鉄の界面にSiとOが検出される領域が存在し、Si酸化物が形成していることが分かる。Si酸化物は鋼板内部にも形成し、その量は800℃で増加した。鋼板界面および内部に形成したSi酸化物の形態観察結果をFig.4およびFig.5に示す。Fig.4 (a) および (b) は700℃で形成したSi酸化物を鋼板側からSEM観察した結果、Fig.4 (c) はレプリカ抽出したSi酸化物をTEMで観察した結果である。これらの観察結果から、薄膜状およびデンドライト状のSi酸化物が形成していることが分かる。一方、Fig.5は800℃で形成したSi酸化物を鋼板側からSEM観察した結果である。Si酸化物は膜状、デンドライト状および粒状であり、膜状の酸化物が鋼板内部にネットワーク状に形成した。

次に、酸素濃度が酸化挙動に与える影響を調査するため、0Siおよび1.5Si鋼について酸素濃度を0.001vol%～20vol%まで変化させて酸化処理を行った。結果をFig.6に示す。0Si鋼では酸素濃度の上昇に伴い酸化量が増加し、酸

Fig. 2. SEM images of Fe oxide formed on 1.5%Si-steel oxidized in 0.1vol%O₂-N₂ atmosphere at a dew point of 20℃. The oxidation temperature was 700℃ (a) and 800℃ (b).

Fig. 3. Cross sectional BSE images and EDS mappings of 1.5%Si-steel oxidized in 0.1vol%O₂-N₂ atmosphere at a dew point of 20°C. The oxidation temperature was 700°C (a) and 800°C (b).

Fig. 4. SEM and TEM images of Si inner scale oxidized at 700°C in 0.1vol%O₂-N₂ atmosphere at a dew point of 20°C. (a) and (b) are SEM images and (c) is TEM images.

素濃度が1vol%以上で酸化量は一定となった。これは温度によらず同じ傾向を示した。一方、1.5Si鋼では酸化温度が700°Cの場合は酸素濃度の増加に伴い酸化量は増加した。これに対し酸化温度が800°Cの場合は酸素濃度が0.5vol%までは酸化量が増加し、0.5vol%を越えると酸化量は一度減少した後に増加した。

Fig. 5. SEM images of Si inner scale oxidized at 800°C in 0.1vol%O₂-N₂ atmosphere at a dew point of 20°C. Magnification was 10k (a) and 40k (b).

Fig. 6. Influence of oxygen content in atmosphere on oxidation of steel. The Si content of the steel was 0.0mass% (a) and 1.5mass% (b).

3・2 Fe酸化物およびSi酸化物の構造

1.5Si鋼では酸化温度および酸素濃度に対して特異な酸化挙動が認められたため、酸化挙動が大きく変化する酸素濃度0.1vol%および2.0vol%において600°C～800°Cで酸化した試料について、XRDおよびFT-IR反射法により表面酸化物の同定を行った。XRDの測定結果をFig.7に示

Fig. 7. X-ray diffraction spectra of 1.5%Si-steel oxidized at 600°C~800°C. The oxidation atmosphere was 0.1vol%O₂-N₂ (a) and 2.0vol%O₂-N₂ (b) at a dew point of 20°C.

す。0.1%volO₂で酸化した試料では600°Cおよび700°CではFe₂O₃およびFe₃O₄のピークが認められた。酸化量が増加した800°Cで酸化した試料ではFe₂O₃およびFe₃O₄のピークは認められず、FeOおよびFe₂SiO₄のピークが認められた。一方、2.0vol%O₂で酸化した試料では600°CではFe₂O₃のみ、700°Cと800°CではFe₂O₃およびFe₃O₄のピークが認められた。次にFT-IR反射スペクトルをFig.8に示す。0.1vol%O₂で酸化した試料では600°Cおよび700°Cでは1230cm⁻¹付近にSiO₂の吸収ピークが認められた。酸化量が増加した800°CではSiO₂の反射ピークは消滅し、1000cm⁻¹付近にFe₂SiO₄の吸収ピークが認められた¹⁶⁾。一方、2.0vol%O₂で酸化した試料ではいずれの酸化温度においてもSiO₂の吸収ピークのみが観察され、Fe₂SiO₄のピークは認められなかった。酸素濃度0.1vol%および2.0vol%において800°Cで酸化した試料の断面BSE像をFig.9に示す。0.1% O₂-N₂雰囲気中で酸化した試料では鋼板の最表面および鋼板内部にSi酸化物が形成していた。これに対し、2.0% O₂-N₂雰囲気中で酸化した試料ではSi酸化物は鋼板と酸化鉄界面にのみ存在し、鋼板内部にはほとんど形成していなかった。

3・3 界面のSi酸化物が鋼板酸化速度に与える影響

前項までの結果から、鋼板と酸化鉄界面に形成するSi酸化物がSiO₂の場合には酸化が抑制され、Fe₂SiO₄の場合には酸化が増加する傾向が認められた。このため、界面のSi

Fig. 8. FT-IR reflection spectra of scale on 1.5%Si-steel oxidized at 600°C~800°C. The oxidation atmosphere was 0.1vol%O₂-N₂ (a) and 2.0vol%O₂-N₂ (b) at a dew point of 20°C.

酸化物が酸化速度に与える影響を調査した。界面にSiO₂またはFe₂SiO₄が形成した試料を0.1vol% O₂-N₂雰囲気中において700°Cで再度酸化処理し、酸化増加量を定量した。結果をFig.10に示す。界面にSiO₂が形成した試料は再酸化による酸化量の増加はほとんど認められず、700°Cでの保持時間を24秒まで増加させても酸化量はほとんど増加しなかった。これに対し、界面にFe₂SiO₄が形成した試料は再酸化により酸化量が大きく増加し、また酸化時間の増加に伴い酸化量は増加した。

4. 考察

4・1 Si添加による鋼板酸化速度の抑制機構

1.5Si鋼において600°C~800°Cの比較的低温における初期酸化挙動を調べた結果、Fig.1およびFig.6に示されたようにSi添加により鋼板の酸化が大きく抑制されることが分かった。Fig.3に示した酸化後の鋼板断面の観察結果から、鋼板と酸化鉄の界面にはSi酸化物層が形成されていることが分かった。高温酸化においては鋼板に添加されたSiは鋼板と鉄酸化物界面に層状の酸化物を形成し、このSi酸化物が鋼板から酸化鉄へのFeイオンの外方拡散を阻害するため酸化が抑制されることが知られている¹¹⁾。本実験の温度範囲でも、同様に鋼板と酸化鉄界面のSi酸化物が同様

Fig. 9. Cross sectional BSE images of 1.5%Si-steel oxidized at 800°C. The oxidation atmosphere was 0.1vol%O₂-N₂ (a) and 2.0vol%O₂-N₂ (b) at a dew point of 20°C.

に鋼板の酸化を抑制したと考えられる。

本実験の酸化温度および酸素濃度範囲においては界面のSi酸化物はSiO₂とFe₂SiO₄の2種類が形成された。SiO₂およびFe₂SiO₄が鋼板の酸化速度に与える影響を調査した結果、SiO₂はFe₂SiO₄より鋼板の酸化速度を抑制することが分かった (Fig.10)。したがって、1.5Si鋼の酸化速度は鋼板と酸化鉄界面に形成されるSi酸化物の種類によって決定されると言える。以下では1.5Si鋼の酸化挙動について界面のSi酸化物の観点から考察する。

0.1vol%O₂雰囲気中で酸化した場合には、700°C以下では酸化量が抑制され800°C以上で酸化量が増加した (Fig.1)。酸化量の増加と共に酸化鉄の種類も変化し、700°C以下ではFe₂O₃およびFe₃O₄が形成し、800°CではFeOのみが形成した (Fig.7 (a))。この時、界面のSi酸化物は700°C以下ではSiO₂、800°CでFe₂SiO₄であった (Fig.8 (a))。700°C以下では界面に形成したSiO₂が鋼板の酸化を抑制したと考えられる。その結果、酸化鉄へのFeイオン供給量が不足するため、酸化数の高いFe₂O₃またはFe₃O₄が形成したと考えられる。また同時に内部酸化も抑制された (Fig.3 (a))。これはSiO₂がOイオンの内方拡散を抑制したためと推測される。界面のSi酸化物は700°Cから800°Cの間で、SiO₂からFe₂SiO₄に変態した。このため、800°Cでは鋼板から酸化鉄へのFeイオン供給量が増加し、酸化量が増加し、酸化数の低いFeOが形成したと考えられる。また、同時に鋼板へのOイオン供給量が増加したため、内部酸化量が増加したと考えられる。

酸素濃度の増加に伴い700°Cでは酸化量は増加した。一方、800°Cでは0.5vol%O₂までは酸化量は増加したが、2.0vol%O₂で酸化量が減少した (Fig.6)。2.0vol%O₂にお

Fig. 10. Influence of Si oxide formed at steel/scale interface on oxidation rate of 1.5%Si-steel at 700°C in 0.1vol%O₂-N₂ atmosphere at a dew point of 20°C.

いて800°Cで酸化した試料ではFe₂O₃およびFe₃O₄が形成し (Fig.7 (b)), Siの内部酸化はほとんど形成しなかった (Fig.9)。2.0vol%O₂雰囲気中で酸化した試料の界面酸化物は、600°C～800°Cまで全ての試料でSiO₂であり、800°CにおいてもFe₂SiO₄に変態しなかった (Fig.8 (b))。このため、800°CにおいてもFeイオンの外方拡散が抑制され酸化量が増加しなかったと考えられる。

以上の結果を模式的にまとめると、Fig.11のように表される。すなわち、比較的低酸素濃度の雰囲気においては低温では鋼板と酸化鉄との界面にSiO₂が形成されるため、鋼板の酸化は抑制される。一方、800°C以上の温度域ではSiO₂がFe₂SiO₄に変態し、鋼板から酸化鉄へのFeイオン供給量が増加するため酸化量が増加する。また、同時に酸化鉄から鋼板へのOイオンの拡散量も増加するため、鋼板内部でSi酸化物が形成される。さらに、酸素濃度の増加に伴い、雰囲気から鋼板表面への酸素供給量が増加するため、酸化量は増加する。しかし、酸素濃度が2.0vol%以上では800°CにおいてもSiO₂がFe₂SiO₄に変態しないため、Feイオンの外方拡散が阻害され、鋼板表面への酸素供給量が増加するにも関わらず酸化量の増加が抑制される。同時にOイオンの内方拡散も阻害されるためSiの内部酸化も抑制されると考えられる。

4・2 酸化条件がSi酸化物の変態に及ぼす影響

4・1項から鋼板と酸化鉄界面におけるSiO₂からFe₂SiO₄への変態は温度と雰囲気酸素濃度の影響を受けることが示唆された。この影響について熱力学的観点から考察する。

Fe₂SiO₄はSiO₂と酸化鉄との反応で形成することが知られている¹⁷⁾。本実験範囲ではSiO₂が形成した場合、FeOは形成せずFe₃O₄およびFe₂O₃が形成していた。このため、酸化鉄内層の鋼板側に形成するFe₃O₄がSiO₂と反応したと考え、Fe₂SiO₄形成の反応式を(1)式と仮定した。

Fig. 11. Schematic diagram of oxidation behavior of 1.5%Si-steel.

この反応の標準自由エネルギー変化は熱力学データから (2) 式のように表される¹⁸⁾。

$$\Delta G_0 = 115640 - 23.3T \quad (2)$$

一方, (1) 式の反応の標準自由エネルギー変化は, 気体定数 R , 温度 T , 化学種 x の活量 a_x , 酸素分圧 P_{O_2} を用いて (3) 式のように表すことができる。

$$\Delta G_0 = -RT \ln \frac{a_{Fe_2SiO_4}^3 \cdot P_{O_2}}{a_{Fe_3O_4}^2 \cdot a_{SiO_2}^3} \quad (3)$$

酸化物の活量を 1 と仮定すると, (2) 式および (3) 式より (1) 式の反応の平衡酸素ポテンシャルは (4) 式と計算される。

$$\log P_{O_2} = -\frac{2.53 \times 10^4}{T} + 10.1 \quad (4)$$

この平衡酸素ポテンシャルを温度に対して図示すると Fig.12 のようになる。Fig.12 には同様にしてもとめた FeO/Fe_3O_4 の平衡酸素ポテンシャルおよび Fe_3O_4/Fe_2O_3 の平衡酸素ポテンシャルも示した。(1) 式は Fe に着目すると, Fe_3O_4 の還元を伴う Fe_2SiO_4 の形成反応と言える。したがって, Fig.12 から低温または高酸素ポテンシャル条件においては (1) 式の左辺すなわち SiO_2 と高酸化数の Fe_3O_4 が安定であり, 高温または低酸素ポテンシャル条件においては (1) 式の右辺すなわち低酸化数の Fe_2SiO_4 が安定であることが分かる。この結果は Fig.11 にまとめた実験結果とも定性的に一致する。

ここで, 雰囲気酸素濃度が 0.1vol% O_2 の場合に 750°C で SiO_2 から Fe_2SiO_4 へ変態したと仮定すると, Fig.12 から反応

Fig. 12. Thermodynamic stability of Si oxide and Fe oxide as a function of oxygen potential and temperature.

界面の酸素分圧は 10^{-15} Pa 程度と見積もることができる。一方, 一般的には鋼板と酸化鉄との界面における酸素ポテンシャルは鋼板と接している酸化鉄の平衡乖離分圧と等しくなると考えられている¹⁹⁾。 Fe_3O_4 と SiO_2 との反応を仮定した場合, 反応界面の酸素ポテンシャルは FeO/Fe_3O_4 平衡分圧である 10^{-21} Pa 程度であると考えられる。これは前述の計算結果から見積もった酸素分圧から 6 桁ほど低い値である。さらに, 平衡分圧は外部雰囲気の影響は受けないため, 実験結果とは矛盾する。

熱力学的平衡論からの計算値と実験結果の解離の原因は以下のように考察することができる。まず, Fig.7 に示した X 線回折の結果から SiO_2 が形成した試料では酸化鉄は Fe_2O_3 が主体で Fe_3O_4 の形成量は少ないと考えられる。更に, 本実験の実験条件で得られる酸化膜は極薄く 0.1~1 μm 程度である。一例として 0.1vol% O_2 雰囲気中において 700°C で酸化した試料の断面 TEM 像を Fig.13 に示す。酸化

Fig. 13. Cross sectional TEM image of 1.5%Si-steel oxidized at 700°C in 0.1vol%O₂-N₂ atmosphere at a dew point of 20°C.

鉄層は結晶粒1個または2個分の厚みであることが分かる。したがって、SiO₂はFe₃O₄のみと接しているのではなく、一部の領域ではFe₂O₃とも接していると考えられる。このため、界面の酸素分圧はFe₃O₄の存在範囲の中でもFe₃O₄/Fe₂O₃の平衡分圧に近い値となると推測される。さらに、界面にSiO₂が形成している場合は酸化鉄はFeイオンの供給不足になるため、界面の酸素分圧はOイオンの供給量つまり雰囲気酸素分圧の影響を受けるものと推測される。

5. 結言

500°C～900°Cにおける1.5mass%Si鋼の酸化挙動を調査した結果、以下の知見を得た。

(1) Si鋼では鋼板と酸化鉄の界面にSi酸化物が形成し、このSi酸化物がFeイオンの外方拡散を抑制するため、酸化が抑制された。

(2) 界面に形成されるSi酸化物はSiO₂またはFe₂SiO₄であり、SiO₂が形成した場合には鋼板の酸化はより抑制される。

(3) 低温ではSiO₂が形成され高温でFe₂SiO₄に変態し、この変態温度は酸素濃度の増加に伴いより高温側へ移動する。

(4) SiO₂からFe₂SiO₄への変態挙動は熱力学的平衡論から説明することができる。

文 献

- 1) 宮坂明博：第186・187回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(2005)，3. GA 開発
- 2) Y.Kawasaki, T.Nakagaito, S.Kaneko, S.Takagi and S.Matsuoka: Proc. of 2nd Int. Symp. Steel Sci., ISIJ, Tokyo, (2009), 241.
- 3) I.Olefjord, W.Leijon and U.Jelvestam: *Appl. Surf. Sci.*, **6** (1980), 241.
- 4) P.Drillet, Z.Zermount, D.Bouleau, J.Mataigne and S.Claessens: Proc. of Galvatech '04, (2004), 1123.
- 5) Y.Hisose, H.Togawa and J.Sumiya: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 665.
- 6) C.Kato, M.Masuda, T.Sekine, S.Umino, T.Yamashita and K.Mochizuki: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1511.
- 7) J.L.Arnold, F.C.Dunbar and C.Flinchum: *Metall. Trans. B*, **8B** (1977), 399.
- 8) Y.Hisose, H.Togawa and J.Sumiya: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2551.
- 9) B.Schuhmacher, T.Heller, M.Steinhorst and W.Warnecke: Proc. of Galvatech '07, (2007), 397.
- 10) Y.Fushiwaki, Y.Suzuki, M.Tada, Y.Tobiyama, S.Makiishi and Y.Sugimoto: *CAMP-ISIJ*, **7** (2009), 1407, CD-ROM.
- 11) I.Svedung and N.G.Vannerberg: *Corros. Sci.*, **14** (1974), 391.
- 12) C.W.Tuck: *Corros. Sci.*, **5** (1965), 631.
- 13) T.Fukagawa, H.Okada and Y.Maehara: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 906.
- 14) M.Fukamoto, S.Hayashi, S.Maeda and T.Narita: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 878.
- 15) T.Nishimoto, K.Honda, Y.Kondo and K.Uemura: Proc. of 3rd Int. Symp. High-Temp. Oxi. Corr 2010, Trans. Tech. Publications, Zurich, (2011), 126.
- 16) N.Morito and T.Ichida: *Corros. Sci.*, **17** (1977), 961.
- 17) 西田恵三，成田敏夫：金属の高温酸化入門，丸善，(1888)，119.
- 18) 大谷正：鉄冶金熱力学，日刊工業新聞社，東京，(1971)，208.
- 19) 金属材料の高温酸化と高温腐食，腐食防食協会編，丸善，東京，(1982)，23.