

厚板の高温酸化スケール性状に及ぼす 加熱雰囲気中の O_2 , H_2O 濃度の影響

中村 峻之*・佐藤 始夫*²

Effects of O_2 and H_2O Content in Heating Atmosphere
on Scale Properties of Steel Plate at High Temperature

Takayuki NAKAMURA and Motoo SATO

Synopsis: The effects of heating atmosphere on oxidation behaviour at high temperature of steels with various Si content (0.06 ~ 0.4%Si), but constant in other elements, have been investigated. The results obtained are summarized as follows.

Fayalite, Fe_2SiO_4 , formed at the interface of scale/matrix affected the oxidation behaviour. Therefore, solid Fe_2SiO_4 formed at oxidation temperatures up to 1170°C, which was the eutectic point of Fe_2SiO_4 and FeO phase, raised heat resistance, but liquid phase of Fe_2SiO_4 at oxidation temperatures exceeding 1170°C accelerated the oxidation. The change of oxidation behaviour occurred at the Si content between 0.1% and 0.2%. Increasing Si content in steel, Fe_2SiO_4 formed at the interface of scale/matrix increased gradually. When the whole interface was covered with Fe_2SiO_4 , the oxidation behaviour should be affected by the change of diffusion rate on Fe^{++} ion from iron matrix to scale. H_2O and O_2 content in heating atmosphere promoted the oxidation of iron, but the effect of H_2O was much more than O_2 . The mean diameter of pores in scale was in proportion to oxidation weight gain, and therefore Si content and oxidation condition affected on mean diameter of pores in scale through the oxidation weight gain.

Key words: oxidation atmosphere; H_2O content in atmosphere; O_2 content in atmosphere; Si content in steel; fayalite; Fe_2SiO_4 ; scale/matrix interface; mean pore diameter in scale; oxidation weight gain.

1. 緒言

鋼板製造はスラブを高温の酸化雰囲気炉中で加熱して熱間圧延されるが¹, 加熱時に生成したスラブ表面の酸化スケールは圧延に先立って高圧水を吹き付けて除去される。このスケール除去が不十分であると圧延製品の表面にスケール押し込み疵が発生するため、スケール剥離性の改善は工業的に重要な問題である。著者らは実操業でのスケール剥離性と酸化実験によるスケール性状との関係を調査し、スケール中の気孔生成状態がスケール剥離性に大きく影響する¹⁾ことを明らかにした。スケール性状に与える鋼成分や酸化条件の影響については多くの研究^{2)~6)}があるが、これらは酸化雰囲気が大気、 O_2 または CO_2 が多く、これらの結果から実操業での燃焼ガス雰囲気中の酸化挙動を推測することはできない。燃焼ガス雰囲気中の鋼の酸化についてもいくつかの報告^{7)~10)}があるが個々のガス成分が酸化挙動に与える影響については十分には明らかになっていない。そこで、著者らは厚板用鋼がブタン燃焼ガス雰囲気中で生成する高温スケール性状について酸化温度と酸化時間の影響を調べ、前報¹¹⁾に報告した。本報告は酸化雰囲気中のガス成分と鋼中Si

量がスケール性状に及ぼす影響について調べた結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

厚板用鋼で抗張力が490N/mm²級のA1キルド鋼を基本成分とし、Si量のみを0.06~0.4%の範囲で変化させた6鋼種を真空溶解した。この溶製材を熱間の鍛造と圧延により厚さが8mmの板とした後、厚さ6mm、幅15mm、長さ150mmの試験片形状に機械加工し、これを脱脂後に秤量して供試材とした。供試材の化学成分をTable 1に示す。

Table 1. Chemical composition of steels. (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Al
V-1	0.15	0.06	1.05	0.004	0.007	0.025
V-2	0.14	0.11	0.95	0.004	0.006	0.029
V-3	0.16	0.14	0.96	0.009	0.007	0.024
V-4	0.14	0.19	1.04	0.005	0.009	0.040
V-5	0.14	0.22	0.94	0.005	0.008	0.038
V-6	0.14	0.40	0.95	0.005	0.008	0.039

平成4年8月17日受付 平成5年1月8日受理 (Received on Aug. 17, 1992; Accepted on Jan. 8, 1993)

* (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd., 2222-1 Ikeda Onoe-cho Kakogawa 675)

* 2 (株)神戸製鋼所加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.)

Table 2. Relations between air ratio and gas composition from burned butane.

Air ratio	(calculated vol.%)			
	CO_2	H_2O	O_2	N_2
1.0	12.0	15.0	0	bal.
1.1	10.9	13.6	1.7	bal.
1.2	10.0	12.6	3.2	bal.
1.3	9.3	11.7	4.5	bal.
1.4	8.7	10.9	5.6	bal.
1.5	8.1	10.2	6.6	bal.

2・2 酸化実験

実験に用いた雰囲気はブタンの完全燃焼ガス組成¹²⁾の12% CO_2 -15% H_2O -bal. N_2 に通常の実炉雰囲気中に含まれる余剰酸素を5%添加した12% CO_2 -15% H_2O -5% O_2 -bal. N_2 のガス組成を基準雰囲気とした。実操業では一般に燃料を完全燃焼させるための理論空気量より余剰の空気を燃料と混合して燃焼させる。燃料が完全燃焼するのに必要な理論空気量を1として、(空気吹き込み量)/(理論空気量)を空燃比と呼ぶ。空燃比が変化したときの燃焼ガスの計算組成をTable 2に示す。空燃比の大きい燃焼では生成した燃焼ガスは余剰の空気により希釈される。また、吹き込み空気の露点の変動によってもガス組成が変化する。

燃焼ガス成分の中で CO_2 、 H_2O と O_2 が酸化に関与するが、本実験では CO_2 濃度を12%に固定して H_2O と O_2 の濃度をそれぞれ14.1~18%、0~7.5%の範囲で個別に変化させ、加熱雰囲気中の H_2O と O_2 の酸化挙動に及ぼす影響を調べた。

酸化実験は前報¹¹⁾と同じ実験装置を用い、加熱条件は1150℃と1250℃で1~5hで行った。酸化後の試料は秤量して増量を求めた後、樹脂に埋め込んで試料中央部から検鏡用試料を切り出し、スケール厚さ、残存鉄の形状およびスケール中の気孔数の測定を行った。酸化増量やスケール中の気孔率と気孔径の求め方は前報¹¹⁾と同じなのでそれを参照されたい。

3. 実験結果

3・1 酸化時間とスケール性状

雰囲気組成が12% CO_2 -15% H_2O -5% O_2 -bal. N_2 で加熱温度が1250℃での保持時間に対する酸化増量とスケール厚さの関係をFig. 1に示す。酸化増量は保持時間に対して放物線則に従い、酸化が拡散律則であることを示唆している。試料V-1~5での酸化時間に対する酸化増量やスケール厚さは鋼種間で大きな差はないが、試料V-6はこれらに比べて酸化増量もスケール厚さも大きい。これは鋼中Si量の影響と考えられ、Si量に対する酸化増量の変化を時間毎に整理した結果をFig. 2に示す。この図からSi量が0.14%から0.19%の間で酸化増量の減少が認められ、この減少量は酸化時間とともに大きくなる。この変化は鋼中Siが酸化してスケール/地鉄の界面近傍に生成するファイヤライト(Fe_2SiO_4)¹³⁾量の影響

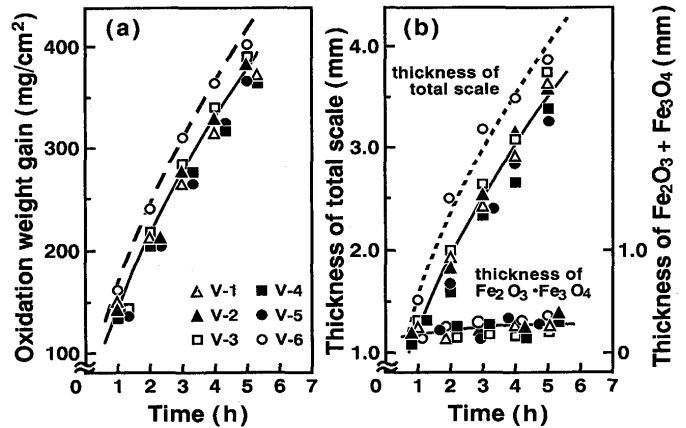


Fig. 1. Changes of (a) weight increase and (b) scale thickness as a function of time for samples with various Si contents during isothermal oxidation at 1250°C in 12% CO_2 -15% H_2O -5% O_2 -bal. N_2 .

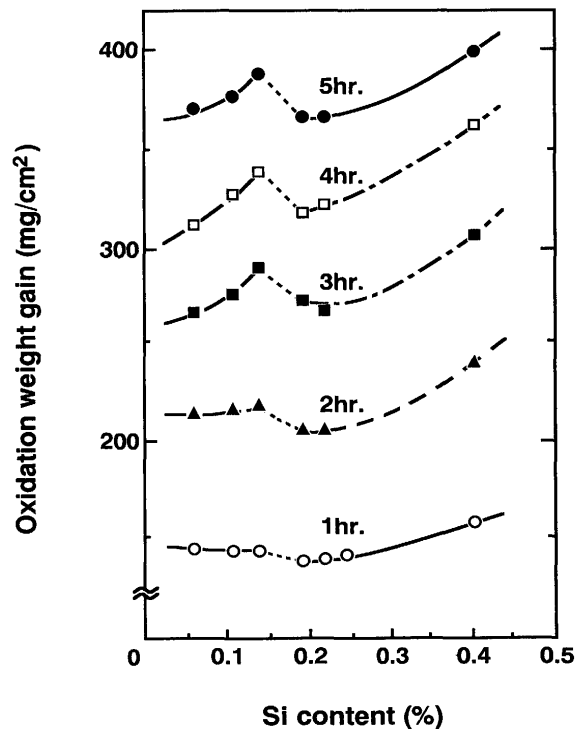


Fig. 2. Change of weight gain as a function of time for samples of various Si contents during isothermal oxidation at 1250°C in 12% CO_2 -15% H_2O -5% O_2 -bal. N_2 .

と考えられる。

酸化時間に対する気孔率と気孔径の変化をFig. 3に示す。酸化初期ではSi量の増加とともに気孔率は増加しており、鋼中Siはスケール中に気孔の発生を助長するものと考えられる。しかし、気孔率の時間に対する増加はSi量が少ないV-1が最も大きく、Si量の増加とともに減少してSi量が0.22%以上のV-5, 6では時間とともに気孔率は減少する。鋼中Si量の増加はファイヤライト(Fe_2SiO_4)¹³⁾生成量を増やし、1250℃ではこれが液相であるために空孔の吸収源となって気孔の発

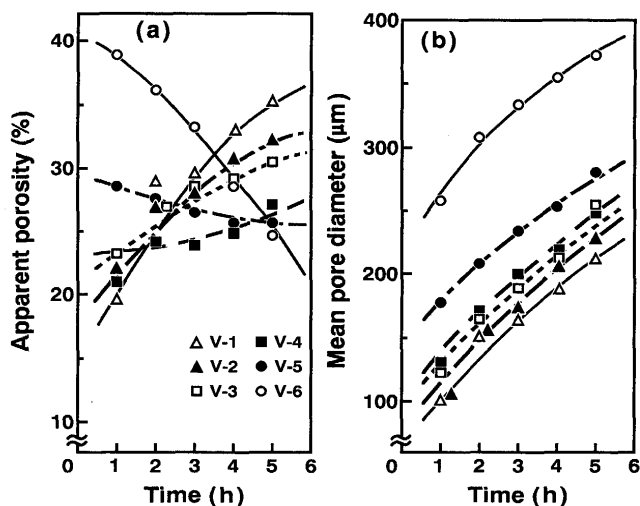


Fig. 3. Change of (a) apparent porosity of scale and (b) mean pore diameter in scale as a function of time for samples with varying Si contents during isothermal oxidation at 1250°C in 12%CO₂-15%H₂O-5%O₂-bal.N₂.

生を抑えると考えればこの変化を説明できる。気孔径はSi量と酸化時間の増加とともに単調に増大する。

3・2 酸化雰囲気とスケール性状

加熱条件を1250°C・5hとし、雰囲気中のH₂OとO₂の分圧を変化させたときのスケール性状におよぼす影響を調べた。H₂OとO₂分圧が酸化増量に与える影響をFig. 4に示す。雰囲気中のH₂O分圧の上昇により酸化増量は増加し、その増加の割合はSi量が0.22%以下のV-1~5ではほぼ一定であるがSi量が0.4%のV-6ではH₂O分圧の影響が大きい。雰囲気中のO₂分圧の有無により酸化増量は大きく異なり¹⁴⁾、余剰酸素がある場合はO₂分圧の増加により酸化増量も漸増する。雰囲気中に余剰酸素が無いときのスケールは特徴的であり、余剰酸素がある場合に生成する平滑なスケール表面とは異

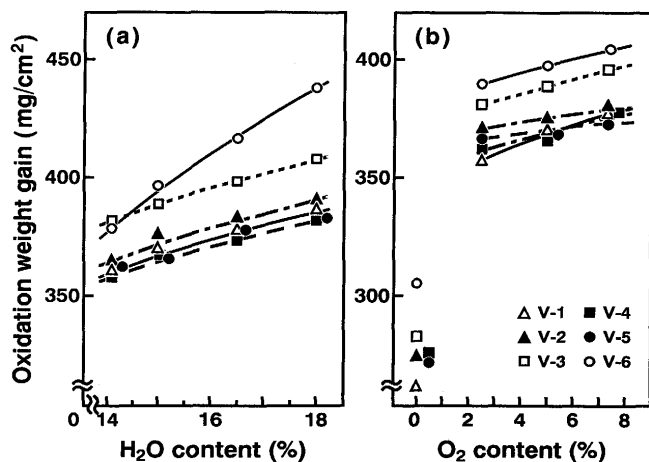


Fig. 4. Weight increase as a function of H₂O and O₂ content in atmosphere for samples during isothermal oxidation at 1250°C for 5h in (a) 12%CO₂-var.H₂O-5%O₂-bal.N₂ and (b) 12%CO₂-15%H₂O-var.O₂-bal.N₂.

なり表面が凹凸の激しいスケール⁸⁾¹⁵⁾が生成する。このスケールをX線解析するとFeOの単相であり、これは雰囲気中のCO₂とH₂Oの解離による平衡酸素分圧がFeO生成の酸素分圧(5.3×10⁻¹²atm)よりも高く、Fe₃O₄生成の酸素分圧(4.5×10⁻⁹atm)よりも低いと推測される。

雰囲気中のH₂OとO₂分圧が気孔率に与える影響をFig. 5に示す。H₂O分圧が上昇すると気孔率は増加し、酸化増量と同様に他の鋼種に比べてV-6では増加の割合が大きい。これはSi量が多いV-6が他の鋼種よりスケールの成長速度が速いことに関係があると考えられる。O₂分圧の増加は気孔率を減少させる。雰囲気中のH₂OとO₂分圧の気孔率への影響を鋼中のSi量との関係について整理するとFig. 6になる。雰囲気中のH₂O分圧が15%以下ではSi量の増加により気孔率は減少するが、H₂O分圧が16.5%以上ではV-6の気孔率が高くなるために下に凸の変化となる。雰囲気中のO₂分圧が変化してもSi量の増加にともない気孔率は減少し、雰囲気中の

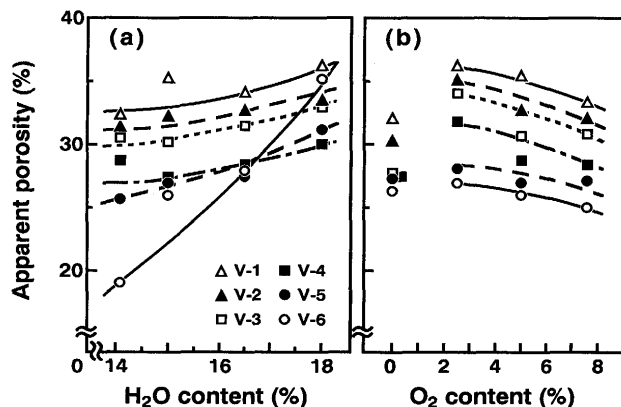


Fig. 5. Apparent porosity as a function of H₂O and O₂ content in atmosphere for samples during isothermal oxidation at 1250°C for 5h in (a) 12%CO₂-var.H₂O-5%O₂-bal.N₂ and (b) 12%CO₂-15%H₂O-var.O₂-bal.N₂.

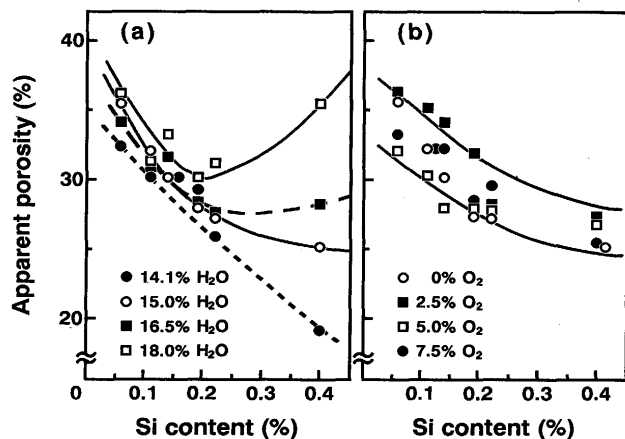


Fig. 6. Relations between the apparent porosity in scale and Si content in steels oxidized at 1250°C for 5h in (a) 12%CO₂-var.H₂O-5%O₂-bal.N₂ and (b) 12%CO₂-15%H₂O-var.O₂-bal.N₂.

H_2O と O_2 のスケール性状に与える影響が異なることを示している。

雰囲気中の H_2O と O_2 分圧の平均気孔径への影響をFig. 7に示す。平均気孔径の雰囲気依存性は気孔率と同じ傾向を示し、 H_2O 分圧が増えると平均気孔径が増大し、 O_2 分圧が増えると減少する。鋼中Si量と雰囲気中の H_2O 分圧、 O_2 分圧の平均気孔径への影響はFig. 8の通りである。Si量が増加すると平均気孔径は増大するが、雰囲気中の H_2O と O_2 分圧が平均気孔径に与える影響は異なる。Fig. 9はSi量の異なる試料を12% CO_2 -18% H_2O -5% O_2 -bal. N_2 の雰囲気中で1250

°C・5hの酸化により生成したスケールの断面組織を示す。FeO中の気孔は地鉄側から Fe_3O_4 側に向かって大きくなり、気孔の平均径はSi量の増加とともに大きくなる。

酸化条件を1150°C・5hとし、雰囲気中の H_2O と O_2 分圧を変化させたときの鋼中Si量の増加にともなう酸化増量とスケール中の気孔率および気孔径の変化をFig. 10, 11, 12に示す。大気中酸化において固相の Fe_2SiO_4 の生成は Fe^{++} の外方拡散を抑制して耐酸化性を向上させる¹⁰⁾ことは知られているが、燃焼ガス雰囲気中の酸化ではFig. 10に示すように酸化増量のSi量への依存性は複雑な挙動を示す。Si量が0.11%と0.14%の間で酸化増量に不連続な変化が見られ、これは1250°Cで不

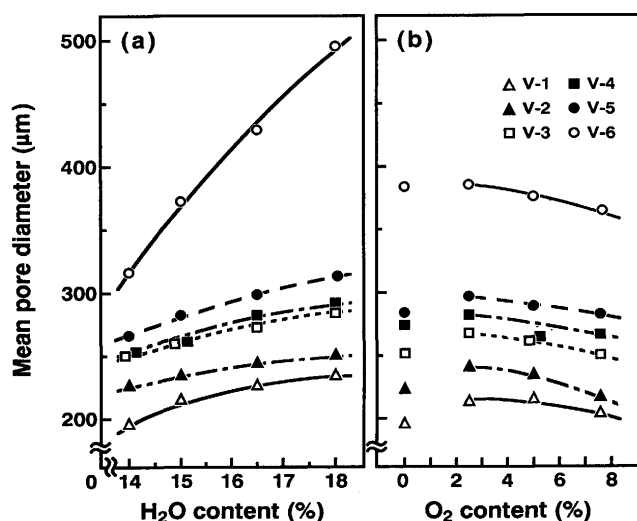


Fig. 7. Mean pore diameter as a function of H_2O and O_2 content in atmosphere for samples during isothermal oxidation at 1250°C for 5h in (a) 12% CO_2 -var. H_2O -5% O_2 -bal. N_2 and (b) 12% CO_2 -15% H_2O -var. O_2 -bal. N_2 .

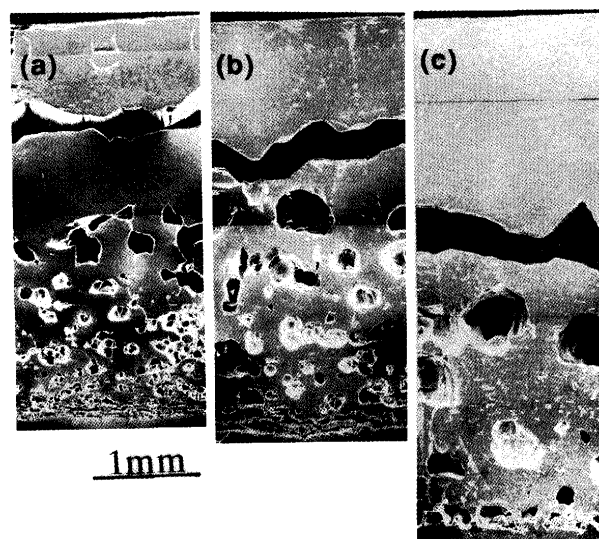


Fig. 9. Photomicrographs of the oxide scale formed on samples with varying Si contents after 5h oxidation at 1250°C in 12% CO_2 -15% H_2O -5% O_2 -bal. N_2 . (a) V-2 (b) V-4 (c) V-6

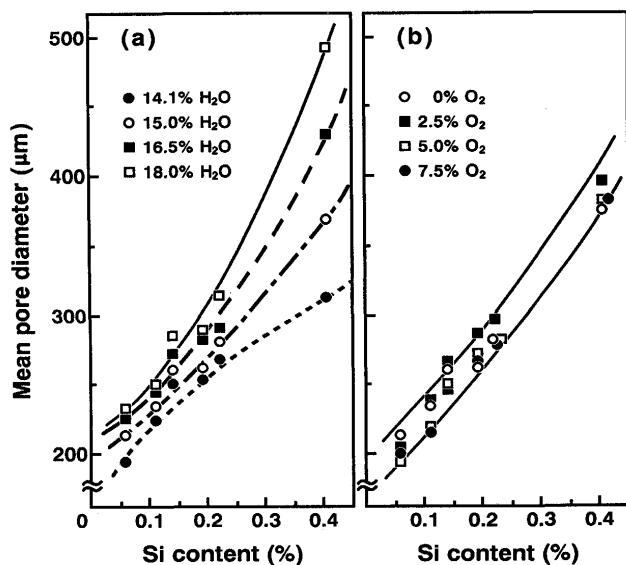


Fig. 8. Relations between the mean pore diameter in scale and Si content in steels oxidized at 1250°C for 5h in (a) 12% CO_2 -var. H_2O -5% O_2 -bal. N_2 and (b) 12% CO_2 -15% H_2O -var. O_2 -bal. N_2 .

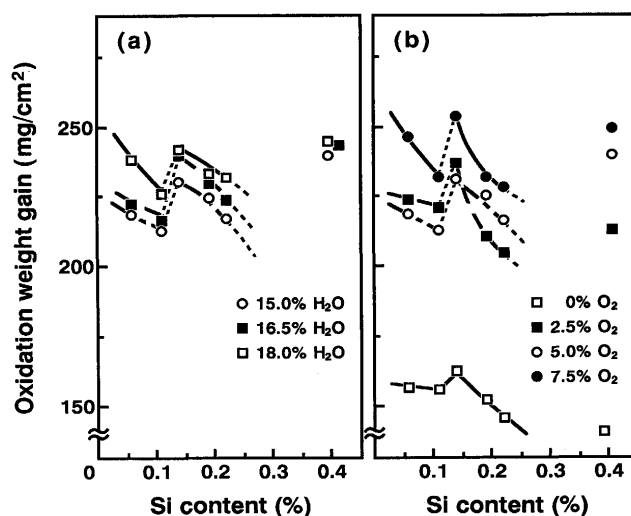


Fig. 10. Relations between the oxidation weight gain and Si content in steels oxidized at 1150°C for 5h in (a) 12% CO_2 -var. H_2O -5% O_2 -bal. N_2 and (b) 12% CO_2 -15% H_2O -var. O_2 -bal. N_2 .

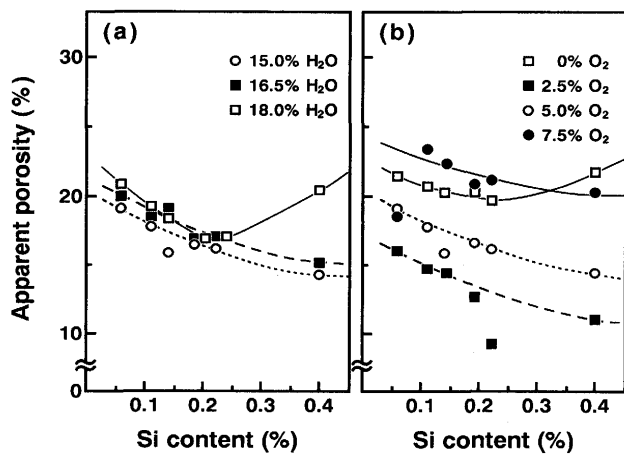


Fig. 11. Relations between the apparent porosity in scale and Si content in steels oxidized at 1150°C for 5h in (a) 12%CO₂-var.H₂O-5%O₂-bal.N₂ and (b) 12%CO₂-15%H₂O-var.O₂-bal.N₂.

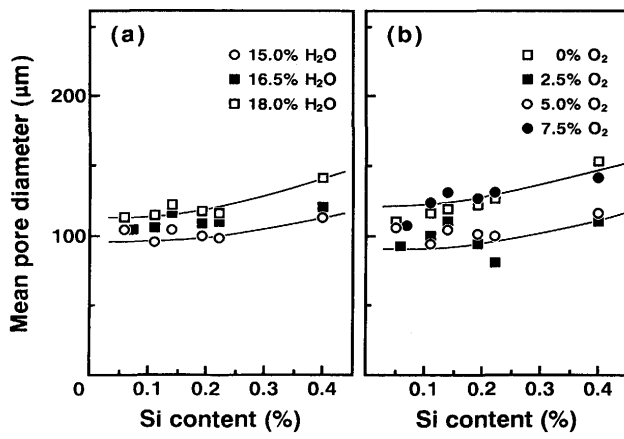


Fig. 12. Relations between the mean pore diameter in scale and Si content in steels oxidized at 1150°C for 5h in (a) 12%CO₂-var.H₂O-5%O₂-bal.N₂ and (b) 12%CO₂-15%H₂O-var.O₂-bal.N₂.

連続な変化がみられた組成と類似であることからスケール／地鉄界面に生成するFe₂SiO₄の状態変化に起因した現象と考えられる。

4. 考察

鋼の高温酸化スケール性状におよぼす鋼中Si量と雰囲気組成の影響を調べ、酸化挙動を以下のように考察した。

スケールの成長はスケール表面でのO²⁻の供給とスケール中のFe²⁺とO²⁻の拡散の関与が考えられるが、これらの素過程の中でFe²⁺の拡散が最も遅いためにこれが酸化速度を律速するとの考えが一般的である。しかし、本実験では酸化挙動が鋼中Si量や雰囲気組成に影響されたことから、スケール中のFe²⁺の拡散だけではこの現象を説明できないためその機構について検討した。

鋼中Si量が0.1%と0.2%の間でみられた酸化増量の不連続な変化(段差)の原因を調査するため、1250°C・5hで酸化させたV-3, 4におけるスケール／地鉄界面での組織を調べた結果をFig.13に示す。V-3のスケール／地鉄界面に生成したFe₂SiO₄は量も少なくまばらであるがV-4ではほぼ連続的に生成しており、この組織変化が段差の起こる組成と一致していることからFe₂SiO₄の生成状況の変化が段差の生成原因と考えられる。地鉄界面はFig.13に示すように気孔やFe₂SiO₄が地鉄と入り組んだ複雑な組織(混合相)となり、Fe²⁺がどの経路でスケールに供給されるかにより酸化挙動が変化すると考えた。そこで、スケール／地鉄界面でのFe²⁺の拡散速度について考える。金属イオンの拡散はMaakらの報告¹⁷⁾から気孔内面の方がスケール中より大きいことは知られているが、液相Fe₂SiO₄中の拡散速度は気孔内面やFeO中比べて拡散速度の順位が不明である。しかし、液相Fe₂SiO₄とFeOでは両者にFeOが共通することから固相中より液相中の方がFe²⁺の拡散は大きいと推測されることから、1250°Cにおけるスケール／地鉄界面におけるFe²⁺の拡散速度を次の順に仮定した。

気孔内面の拡散>液相Fe₂SiO₄中の拡散>FeO中の拡散

この仮定を基に組織との対応で酸化挙動を模式図で表すとFig.14になる。鋼中Si量が少ないときはスケール／地鉄界面にはFeOと多数の気孔が存在し、気孔内面でのFe²⁺の拡散が最も容易なために気孔量の増加とともに酸化増量は増加する。しかし、Si量が増えて気孔と地鉄との間にFe₂SiO₄が生成するようになると界面はFeOとFe₂SiO₄からなり、液相Fe₂SiO₄中でのFe²⁺の拡散が酸化を支配するようになり酸化増量は減少する。さらにSi量が増加すると、界面でのFeOが減少してFe₂SiO₄の占める割合が増加するため酸化は促進される。このように、酸化増量に段差が生じる原因はスケール／地鉄界面でのFe²⁺の拡散速度の仮定が妥当であるとすれば地鉄からスケールへのFe²⁺拡散の経路が変化するため

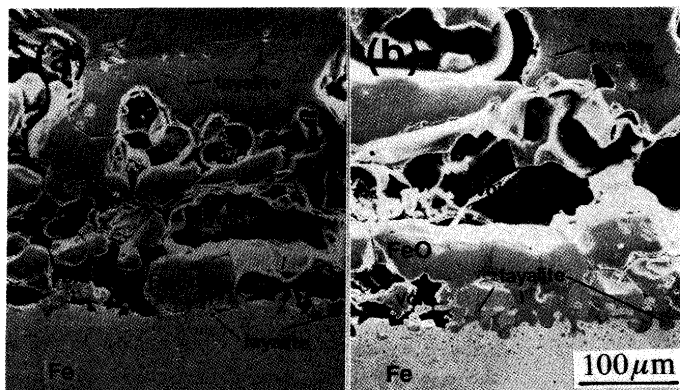


Fig. 13. Subscale structures formed at the interface between scale and base metal after 5h oxidation at 1250°C in 12%CO₂-15%H₂O-5%O₂-bal.N₂. (a) V-3 (b) V-4

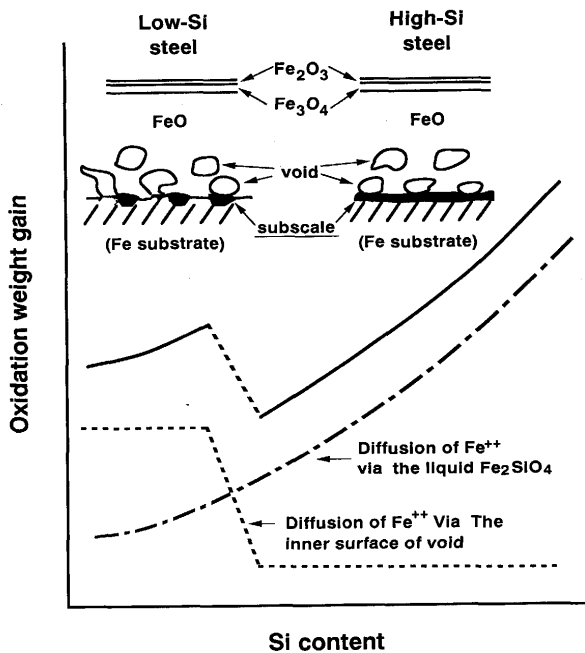


Fig. 14. Schematic figure of the change in the oxidation behavior.

と考えられる。つぎに、1150°C酸化での段差について同様の考察をする。固相 Fe_2SiO_4 での Fe^{++} の拡散は FeO に比べてはるかに遅い¹⁶⁾ことから、 Fe^{++} の拡散は次の順位になる。

気孔内面の拡散 > FeO の拡散 > 固相 Fe_2SiO_4 中の拡散

1150°C・5hのスケール組織を観察して、スケール/地鉄界面から0.1mmのスケール中に含まれる気孔の平均径を求めた結果をTable 3に示す。鋼中Si量の増加により気孔量は不連続な変化を示し、これは気孔の大きさが気孔の生成速度と凝集速度のバランスにより決まるためと考えられる。この気孔径の変化が酸化増量の変化と一致することから、小さな気孔が多数あると大きな気孔が少数の場合に比べて地鉄からスケールへの Fe^{++} の拡散経路が長くなり酸化速度が遅くなるためと考えられる。

スケール内の気孔は酸化とともに外方移動する¹⁸⁾ため、スケール中の気孔率は気孔の生成量と逸脱量のバランスで決まる。スケール/地鉄界面での Fe_2SiO_4 の生成量は鋼中Si量とともに増加し、 FeO との共晶温度の1170°C以上では溶融する。液相は空孔濃度が高いため、スケール/地鉄界面で生成する空孔は液相 Fe_2SiO_4 に吸収されるか合体して気孔を形成する。また、一部の気孔は空孔として FeO 粒界に生成した液相 Fe_2SiO_4 に吸収され、これを経路に外方移動してスケール

Table 3. Mean pore diameter in scale within 0.1mm from interface of scale and base metal for samples oxidized at 1150°C for 5h in 12% CO_2 -15% H_2O -5% O_2 -bal. N_2 . (μm)

Sample	V-1	V-2	V-3	V-4	V-5	V-6
Pore diameter	~25	~10	~40	~20	<~10	~50

ルから逸脱すると考えられる。Fig. 3において気孔率の酸化時間に対する増加率はSi量の増加とともに減少し、V-5、6では気孔率が負の勾配になるのは液相 Fe_2SiO_4 量の増加により空孔の液相への吸収量と気孔の逸脱量が増加するためと考えられる。

鋼の酸化において雰囲気中の H_2O は酸化を加速¹⁹⁾したりスケール中に気孔を生成させる²⁰⁾など、酸化挙動に影響することは周知である。本実験でもFig. 4(a)、5(a)に示したように雰囲気中の H_2O 濃度によりスケール性状が変化した。1250°Cでの H_2O の平衡酸素分圧は15% H_2O と18% H_2O でそれぞれ $1.22 \times 10^{-12} atm$ 、 $1.47 \times 10^{-12} atm$ と5% O_2 を含む雰囲気中でのその変化は無視できるため、 H_2O の濃度による酸素分圧の変化が酸化挙動に影響したとは考えられない。したがって、雰囲気中の H_2O 分圧がスケール性状に影響する機構はFujiiらが提唱している H_2O の解離機構²¹⁾によると考えられる。

スケール中の気孔の生成は鋼中Si量や酸化雰囲気中の H_2O 分圧に影響されることは前述の通りである。そこで、本実験と前報¹¹⁾の実用鋼での結果からSi量を0.19%以上含む鋼について酸化増量と平均気孔径の関係を整理するとFig.15になる。酸化温度が Fe_2SiO_4 - FeO の共晶温度である1170°Cを境にして勾配が変化するが、いずれの領域でも酸化増量と平均気孔径の間に直線関係がみられる。真空溶解材と実用鋼の結果を比較すると実用鋼の方が気孔径が大きく、そのばらつきも大きい。これは真空溶解材ではSi以外の成分が

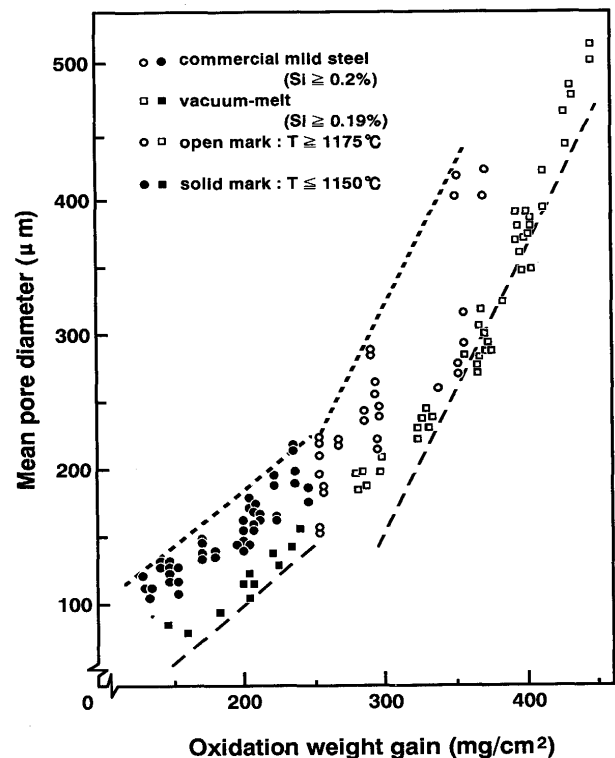


Fig. 15. Relation between the mean pore diameter in scale and the oxidation weight gain.

一定であるが、実用鋼ではSi以外の種々の成分が変化しており、特に気孔径に影響するC量が変化しているためと考えられる。以上の結果から、スケール中の気孔径は酸化増量に依存して増加し、種々の因子が酸化を促進するとその結果として気孔径が大きくなると考えられる。

5. 結言

鋼中のSi量を変化させた真空溶解材についてSi量と酸化条件のスケール性状に及ぼす影響を調べ、以下の結果が得られた。

(1) $\text{Fe}_2\text{SiO}_4\text{-FeO}$ が溶融する温度域($\geq 1170^\circ\text{C}$)の酸化において鋼中のSiは酸化を促進すると共にスケール中での気孔の発生頻度を高め、気孔径を大きくする。

(2) Si量が $0.1 < \text{Si} < 0.2\%$ で酸化挙動に変化が生じる。これはスケール/地鉄界面に生成する Fe_2SiO_4 の形態に原因し、 Fe_2SiO_4 の生成量が増加して地鉄界面を覆うようになると、地鉄からスケールへの Fe^{++} の拡散速度が変化するためと考えられる。

(3) 雰囲気中の H_2O は酸化を促進し、気孔径を大きくする。これは H_2O の解離機構による酸化のためと考えられる。

(4) 雰囲気中の余剰酸素の有無によりスケール性状は大きく異なるが、余剰酸素があると酸素量が変化してもスケール性状への影響は小さい。

(5) スケール中の気孔径は酸化増量に比例することから、鋼中のSiや雰囲気中の H_2O 分圧が増えると気孔が大きくなるのはこれらの因子が酸化を促進するためである。

文 献

- 1) 福塚淑郎, 中村峻之, 佐藤始夫, 小久保一郎, 石田隆一: 鉄と鋼, **66** (1980), p.1512
- 2) I. Svedung and N. G. Vannerberg: Corros. Sci., **14** (1974), p.391
- 3) M. Kurn and F. Oeters: Arch. Eisenhüttenwes., **46** (1975), p.515
- 4) H. Draska and H. Trenkler: Berg-und Huttenmannische Monatshefte, **114** (1969), p.57
- 5) M. P. Revun, B. A. Bondarenko and B. I. Kornienko: stal, (1976), p.1057
- 6) S. Modin and E. Tholander: Metal Treatment and Drop Forging, **28** (1961), p.261
- 7) 大竹 正, 青木宏一, 藤島敏行: 日本金属学会誌, **24** (1960), p.92
- 8) H. Draska and H. Trenkler: Berg-und Huttenmannische Monatshefte, **113** (1968), p.313
- 9) G. Schonbauer and H. Trenkler: Arch. Eisenhüttenwes., **41** (1970), p.757
- 10) C. W. Tuck and J. Barlow: Iron Steel, **45** (1972), p.31
- 11) 中村峻之, 佐藤始夫: 鉄と鋼, **79** (1993), p.597
- 12) 石川政吉: ボイラ研究, (1977)164, p.1
- 13) P. Kofstad: High Temperature Oxidation Metals, (1966), p.282 [John Wiley & Sons]
- 14) A. K. Ghosh and R. Rolls: Iron Steel, **42** (1969), p.151
- 15) H. Trenkler: Werkst. Korros., **23** (1972), p.870
- 16) 三吉康彦, 門 智, 生明忠雄: 日本金属学会誌, **36** (1972), p.841
- 17) F. Maak and C. Wagner: Werkst. Korros., **12** (1961), p.273
- 18) K. Hauffe: Oxidation of Metals, (1965), p.142 [Plenum Press, New York]
- 19) A. Rahmel and J. Tobolski: Werkst. Korros., **16** (1965), p.662
- 20) 金属材料の高温酸化と高温腐食 (腐食防食協会編), (1982), p.144 [丸善]
- 21) C. T. Fujii and R. A. Meussner: J. Electrochem. Soc., **111** (1964), p.1215