

V₂O₅ および V₂O₅-Na₂SO₄ 混合融液による鋼の

70559

腐食に及ぼすクロム, 珪素の影響*

室井 新一郎**・染野 檀***

The Effects of Chromium and Silicon on the Corrosion of Steels by V₂O₅ and V₂O₅-Na₂SO₄ Mixtures

Shin-ichiro MUROI and Mayumi SOMENO

Synopsis:

In order to make clear the effects of alloying elements, especially chromium and silicon, on the corrosion of steels by V₂O₅ and V₂O₅-Na₂SO₄ mixtures, the corrosion resistance of Cr steels, Cr-Ni steel, Cr-Si steel and Cr-Ni-Si steel was examined by weight loss, metallography, X-ray diffraction and electron beam X-ray microanalysis. The main results obtained are as follows:

1. The corrosion resistance of the steels against molten V₂O₅ at 850°C was increased by the addition of more than 18% Cr, but less improved by the addition of 12% Cr. This was explained to be due to the differences in properties and constitutions of the scales. The corrosion resistance of Cr steels was increased by the addition of 3% Si. This effect was considered to be due to the formation of SiO₂ layers in the scales. The enrichment of Ni was observed at the base metal-scale interface of corroded 18% Cr-8% Ni steel, which showed a fairly good corrosion resistance. The existence of Cr_xFe_{1-x}VO₄ solid solution in Fe₂O₃-Cr₂O₃-V₂O₅ ternary system was suggested by X-ray diffraction. This solid solution was found in the corrosion products of Cr-Si steels and 18% Cr-8% Ni steel.

2. The corrosion resistance of steels against molten V₂O₅-Na₂SO₄ mixture (10:1 by weight ratio) at 850°C was less improved by the addition of 18~21% Cr, but increased by the addition of about 60% Cr. The resistance of Cr steels was improved by the addition of about 3% Si. The effect was considered to be due to the formation of SiO₂ layers in the scales.

8% Cr-3% Si steel, which showed a fairly good resistance against the molten mixtures containing 0~30 mol% Na₂SO₄, showed less resistance against the mixtures more than 40 mol% Na₂SO₄. This difference was considered to be due to the lack of protective SiO₂ layers.

(Received Sept. 5, 1969)

1. 緒 言

著者はさきに鋼材のバナジウム・アタックに及ぼす合金元素の影響を調べるため, Cr 鋼, Cr-Ni 鋼, Cr-Si 鋼などの実用鋼および Fe-Si 合金の V₂O₅ 融液に対する耐食性を比較検討し, Si は 3% 以上の添加により鉄の V₂O₅ 融液に対する耐食性を増大し, 実用鋼についても 8% Cr-3% Si 鋼は耐食性が比較的良好であることを認め報告した¹⁾. 一方多量の Cr の添加は鋼の耐食性を向上するとの報告もある²⁾. Cr 鋼, Cr-Ni 鋼は機械的性質がすぐれており, これに 3% 程度の Si を添加しても機械的性質はさほど低下しないと考えられるので, 数種の Cr 鋼, Cr-Ni 鋼およびこれに 3% 程度の Si を添加した鋼の V₂O₅ 融液に対する耐食性について検討を加えた.

V₂O₅ 融液に Na₂SO₄ を添加した場合鋼材の腐食は一

層促進され, 鋼種および温度により幾分異なるが, 混合融液中の Na₂SO₄ が 5~30% のとき特に著しいとされている³⁾. 著者らも 18% Cr-8% Ni 鋼を用いて予備実験を行なったところ同様の傾向が認められたので, 上記の鋼種について V₂O₅-Na₂SO₄ 混合融液による腐食試験を行なった.

V₂O₅ 融液および V₂O₅-Na₂SO₄ 混合融液による鋼の腐食生成物がいかなる酸化物よりなるか解明することは鋼の耐食性を検討する上で重要であるが, これに関する報告はきわめて少ない⁴⁾. 著者らが Cr 鋼, Cr-Si 鋼, Cr-Ni 鋼などの腐食生成物の X 線回折を行なったところ Fe, Cr, V などを含む酸化物に基づくと考えられる回折線が認められたが同定できなかつた. それで

* 昭和44年9月5日受付

** 山梨大学教育学部

*** 東京工業大学工学部 工博

Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 などスケール中に含まれる成分元素の酸化物について2元 ($Fe_2O_3-V_2O_5$, $Cr_2O_3-V_2O_5$) および3元 ($Fe_2O_3-Cr_2O_3-V_2O_5$) の混合粉末を大気中 $850^\circ C$ で反応させ、合成酸化物についてX線回折を行ない、その結果を純鉄, Cr 鋼, Cr-Si 鋼などの腐食生成物と比較検討した。

2. 実験方法

2.1 腐食試験

試料としてつぎのものを用いた。

(1) 実用鋼のうちから 12%Cr 鋼, 8%Cr-3%Si 鋼 および 18%Cr-8%Ni 鋼を選び使用した。化学組成を Table 1 に示す。

(2) Table 2 に示す組成の鉄基合金。これらの合金は電解鉄に Cr, 金属 Si, Ni をそれぞれ配合, 高周波炉で溶解, 金型鑄造した丸棒で, Ar 雰囲気中で焼鈍後炉冷した。

試験片はいずれも $10.5\text{ mm } \phi \times 5.0\text{ mm}$ の円盤とし, 表面をエメリー紙 03 まで研磨しベンゼンで脱脂洗浄して使用した。試験方法としては, V_2O_5 3g またはこれに Na_2SO_4 を添加した Table 3 の組成の混合物を容量 15cc の石英るつぽに充填し, これを堅型管状電気炉で加

熱溶融し試験片を浸漬した。試験片は融液で完全に蔽われた。静止空気中 $750^\circ C$ で 24, 96, 192hr, $850^\circ C$ で 8, 24, 48, 96hr の加熱を行なったのち, 試験片をとり出し, ただちに水中に投入冷却し, 脱スケールして減量を測定した*。

2.2 組織検査と濃度分布

前記腐食試験片断面について光学顕微鏡による組織検査とX線マイクロアナライザーによる成分元素の濃度分布の測定を行なった。

2.3 X線回折

腐食生成物, 合成2元および3元系酸化物について Cr- K_α 線を用い粉末法で行なった。

(1) 腐食生成物

腐食試験片をるつぽから取り出して融液の付着したまま空冷した。溶融付着物は物理的な力を加えて剝離し, 粉末にしてX線回折を行なった。溶融付着物を剝離したあと試験片には反応生成物がかなり付着しており, これについては表面よりエメリー紙で研磨しながら試験片に付着したままでX線回折を行なった。

* 試験片を水中に投入すると融液など付着物に割れが入り剝離しやすい。試験片に固着しているスケールを除くには NaOH 融液 (約 1 wt% の $KMnO_4$ を含む) に 5min 浸漬後水洗し, さらに 5% 塩酸に 2~3 min 浸漬した。

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

| Steel | JIS No | C | Si | Mn | P | S | Cu | Ni | Cr | Mo |
|------------|--------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|------|
| 12%Cr | SUS 50 | 0.15 | 0.55 | 0.80 | 0.025 | 0.016 | 0.11 | 0.22 | 11.81 | — |
| 8%Cr-3%Si | SUH 1 | 0.44 | 3.15 | 0.40 | 0.021 | 0.011 | 0.07 | 0.11 | 7.99 | — |
| 18%Cr-8%Ni | SUS 27 | 0.07 | 0.64 | 1.46 | 0.028 | 0.021 | 0.09 | 9.25 | 19.35 | 0.07 |

Table 2. Chemical composition of ferrous alloys (wt%).

| Alloy | Cr | Si | Ni |
|--------------------|-------|------|------|
| 2%Si-Fe | — | 1.92 | — |
| 3%Si-Fe | — | 3.50 | — |
| 4%Si-Fe | — | 4.35 | — |
| 9%Si-Fe | — | 8.96 | — |
| 18%Cr-Fe | 17.70 | — | — |
| 21%Cr-Fe | 21.04 | — | — |
| 12%Cr-3%Si-Fe | 11.53 | 3.80 | — |
| 18%Cr-3%Si-Fe | 18.18 | 3.34 | — |
| 18%Cr-8%Ni-3%Si-Fe | 17.65 | 2.96 | 9.75 |

(2) 合成試料

市販の特級試薬の Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 をめのう乳鉢で十分すりつぶして用いた。混合組成は $Fe_2O_3-V_2O_5$, $Cr_2O_3-V_2O_5$, 2元系ではモル比を 4:1, 2:1, 1:1, 2:3, また $Fe_2O_3-Cr_2O_3-V_2O_5$, 3元系ではモル比をつぎのようにした。

- (A1) 0.9:0.1:1.0 (B1) 0.9:0.1:0.5
 (A2) 0.8:0.2:1.0 (B2) 0.8:0.2:0.5
 (A3) 0.5:0.5:1.0 (B3) 0.5:0.5:0.5
 (A4) 0.2:0.8:1.0 (B4) 0.2:0.8:0.5
 (A5) 0.1:0.9:1.0 (B5) 0.1:0.9:0.5

Table 3. $V_2O_5-Na_2SO_4$ mixtures prepared for corrosion test.

| No | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------------|------|------|------|------|-------|
| $V_2O_5 : Na_2SO_4$ (wt ratio) | 10:1 | 10:2 | 3:1 | 10:5 | 3:2:3 |
| Mol% Na_2SO_4 in mixture | 11.3 | 20.3 | 29.9 | 39.1 | 49.6 |

- (C1) 0.9 : 0.1 : 1.5
- (C2) 0.8 : 0.2 : 1.5
- (C3) 0.5 : 0.5 : 1.5
- (C3) 0.2 : 0.8 : 1.5
- (C5) 0.1 : 0.9 : 1.5

これらの混合粉末を錠剤とし石英るつぼに入れて大気中 850°C で 48hr 加熱したものについて X 線回折を行なった。

3. 実験結果

3.1 V₂O₅ 融液による腐食減量

12%Cr 鋼の V₂O₅ 融液に対する耐食性は 750°~820°C では比較的良好であるが、850°C ではきわめて低下する¹⁾。一方 18% 以上 Cr を添加した場合、鋼の V₂O₅ 融液に対する耐食性が向上するとの報告もある²⁾ので Cr 添加の影響について調べた。

Fig. 1(a) は 850°C における純鉄、12%Cr 鋼、18%Cr-Fe、21% Cr-Fe および 18%Cr-8%Ni 鋼の V₂O₅ 融液による腐食減量を示す。Cr 18% 以上の添加で鋼の V₂O₅ 融液に対する耐食性は良好と考えられる。

Fig. 1(b) は 12% Cr 鋼、18%Cr-Fe および 18%

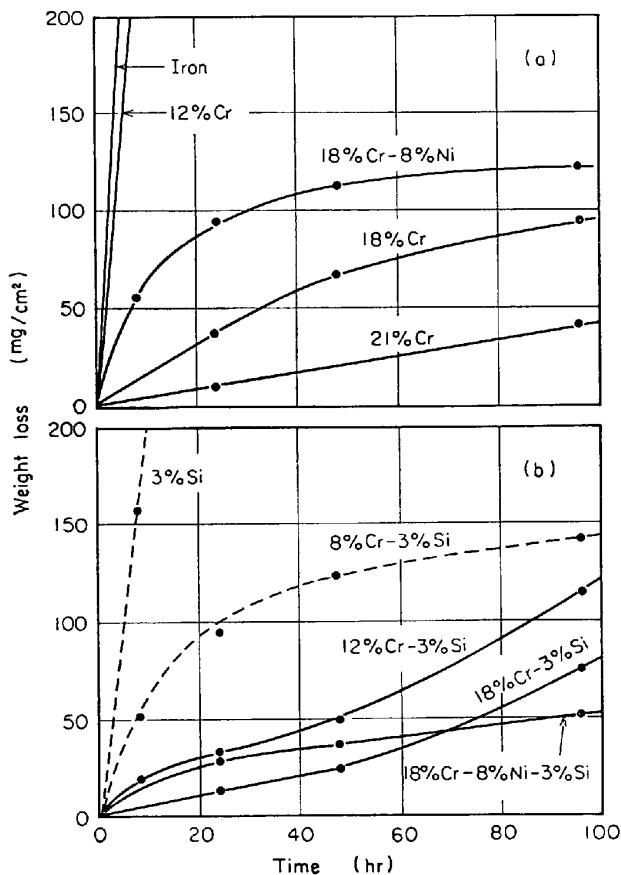


Fig. 1. Effect of Cr and Si on the corrosion of steels due to V₂O₅ at 850°C.

Cr-8%Ni 鋼に Si 3% を添加した場合で、Fig. 1 (a) と比較して Si の添加によりさらに耐食性が向上することが認められる。

3.2 V₂O₅-Na₂SO₄ 混合融液による腐食減量

3.2.1 Fe-Cr 合金の腐食減量

Fig. 2 は重量比 10 : 1 の混合融液による Fe-Cr 合金の腐食減量を示したもので、750°C では Cr の増加とともに腐食減量は小さくなり、Cr の添加は有効と考えられるが、850°C では顕著な効果は認められなかつた。しかしこれは Cr の添加量 21% までの結果であり、Cr 40% 以上の高 Cr 合金では V₂O₅-Na₂SO₄ 混合融液に

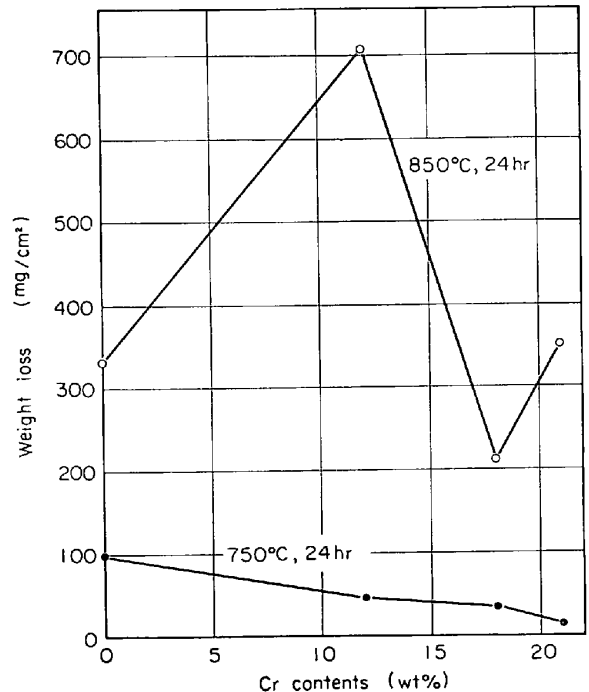


Fig. 2. Weight loss of Fe-Cr alloys corroded with V₂O₅-Na₂SO₄ (10 : 1) mixture.

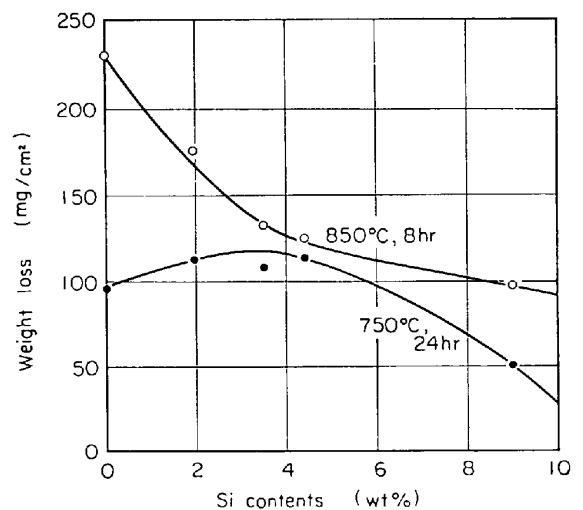


Fig. 3. Weight loss of Fe-Si alloys corroded with V₂O₅-Na₂SO₄ (10 : 1) mixture.

対する耐食性が良好との報告⁵⁾もあるのでフェロクロム (63.54%Cr) について調べたところ、850°C、24hr の腐食減量は約 80mg/cm² とかなり小さかった。したがって多量の Cr を添加した場合、鋼の耐食性は増大する

ものと考えられる。

3.2.2 鋼材の腐食減量と Si 添加の影響

Fig. 3 は Fe-Si 合金の重量比 10 : 1 混合融液による腐食減量を示したもので、約 3%以上の Si 添加により耐食性が向上するものと考えられる。

Fig. 4 は 12% Cr 鋼, 18%Cr-Fe, 18%Cr-8%Ni 鋼およびそれらに Si 3% を添加した鋼の腐食減量を示したもので、いずれも Si の添加により耐食性は向上している。

3.2.3 実用鋼の腐食減量

Fig. 5 に 12% Cr 鋼, 8%Cr-3%Si 鋼, 17%Cr-13%Ni 鋼および 18%Cr-8%Ni 鋼の 750°C, 850°C における腐食減量を示した。V₂O₅ 融液の場合りと比較して一般に腐食減量は大きく、850°C では 12%Cr 鋼, 17%Cr-13%Ni 鋼, 18%Cr-8%Ni 鋼についてこの傾向が特に顕著で耐食性はきわめて悪い。一方 8%Cr-3%Si 鋼の腐食減量は 850°C では V₂O₅ 単独の場合と比較してほとんど差はなく耐食性は比較的良好であつた。これは V₂O₅ 融液の場合と同様 Si の存在に基づくものと考えられるが、これについては後に述べる。

3.2.4 8%Cr-3%Si 鋼の腐食におよぼす Na₂SO₄ 添加量の影響

供試した実用鋼のうちでは 8%Cr-3%Si 鋼が V₂O₅-

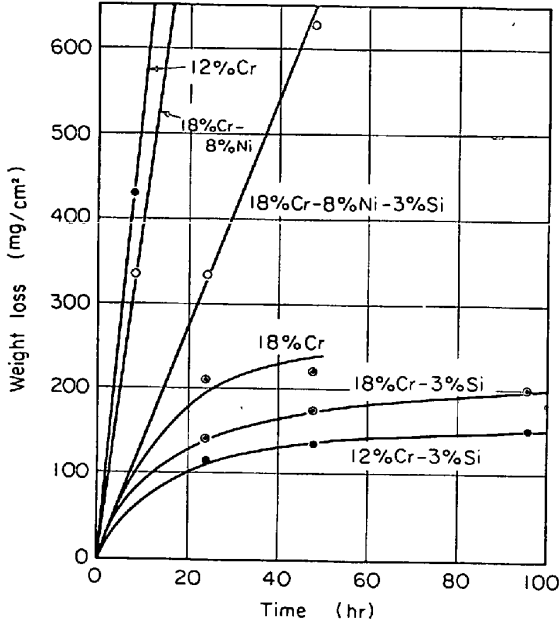


Fig. 4. Effect of Si on the corrosion of Cr steel and Cr-Ni steel due to V₂O₅-Na₂SO₄ (10 : 1) mixture at 850°C.

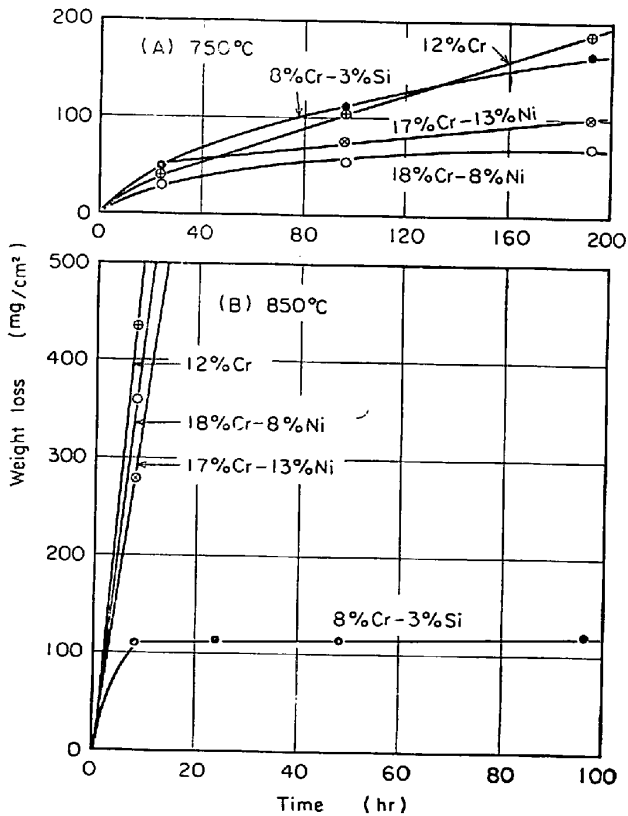


Fig. 5. Weight loss of steels corroded with V₂O₅-Na₂SO₄ (10 : 1) mixture.

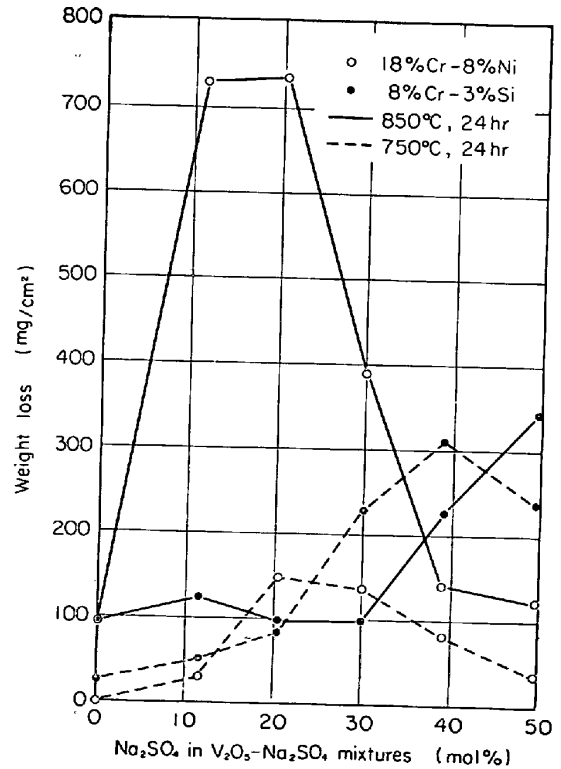


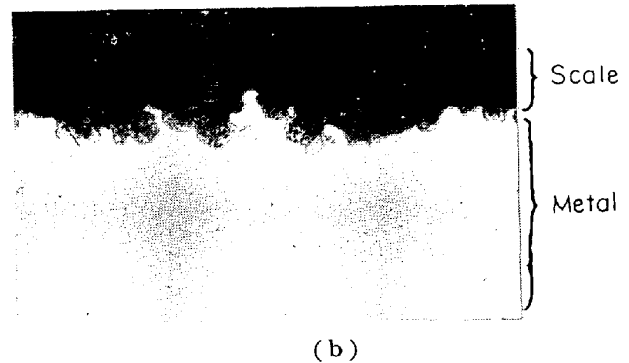
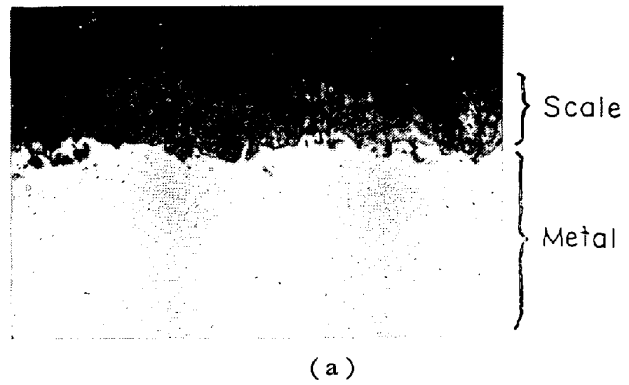
Fig. 6. Effect of V₂O₅-Na₂SO₄ composition on the corrosion of 8%Cr-3%Si and 18%Cr-8%Ni steel.

Na₂SO₄ (10 : 1) 混合融液に対して耐食性が比較的良好であることがわかった。しかし Na₂SO₄ の添加量によって鋼の耐食性が異なることが考えられる。Fig. 6 は Table 3 に示す混合融液による 8%Cr-3%Si 鋼の腐食減量を示したもので、比較のため 18%Cr-8%Ni 鋼の腐食減量をも示した。850°C の場合についてみると 18%Cr-8%Ni 鋼の腐食減量は Na₂SO₄ 10~20 mol% のとき著しく大きく、従来の実験結果とほぼ一致した傾向を示している。一方 8%Cr-3%Si 鋼は Na₂SO₄ 0~30 mol% では耐食性良好であるが、40 mol% 以上では低下が認められた。

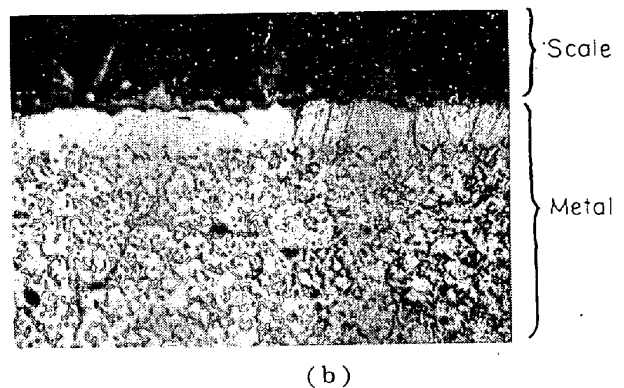
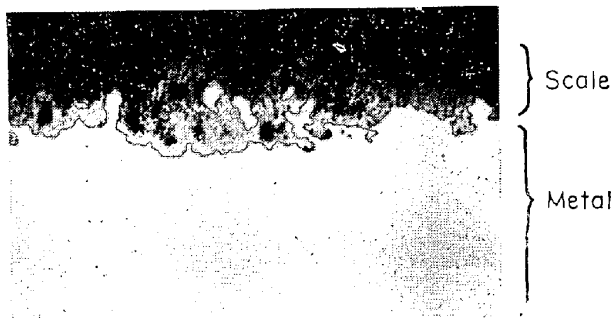
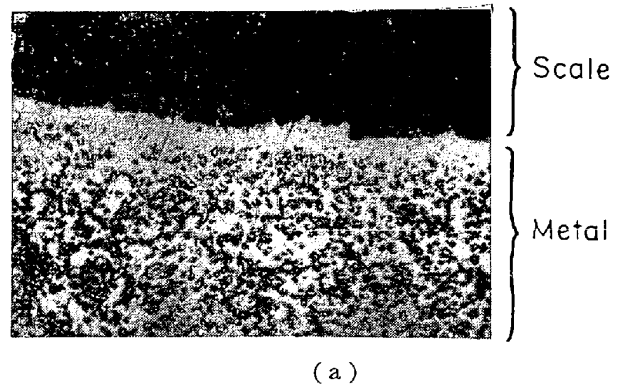
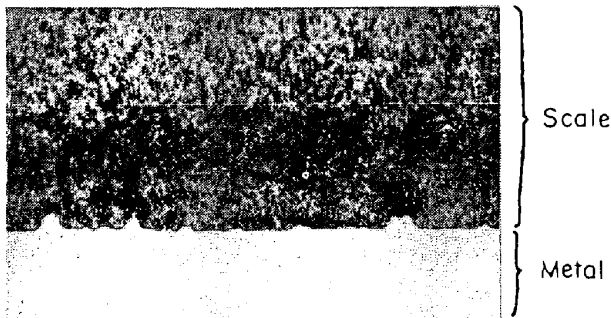
3.3 組織検査

上述のように実用鋼の腐食減量を比較したところ、特に 850°C でその差異が顕著に認められた。これらの差異を調べるため組織検査を行なった。

Photo. 1~3 に 850°C における腐食試験片断面の金属・スケール界面付近の顕微鏡組織を示した。このうち (a) は V₂O₅ 融液による腐食の場合で、いずれも金属表面は多少の出入はあるが、外側からほぼ均一に侵食されている。ただ 18%Cr-8%Ni 鋼の場合 Photo. 4(a) に示すように他の部分とくらべ酸化が著しく進行している個所が 2, 3 認められた。Photo. 1~3 のうち (b) は V₂O₅-Na₂SO₄ (10 : 1) 混合融液による腐食の場合で、12%Cr 鋼, 18%Cr-8%Ni 鋼では V₂O₅ 融液の場合と



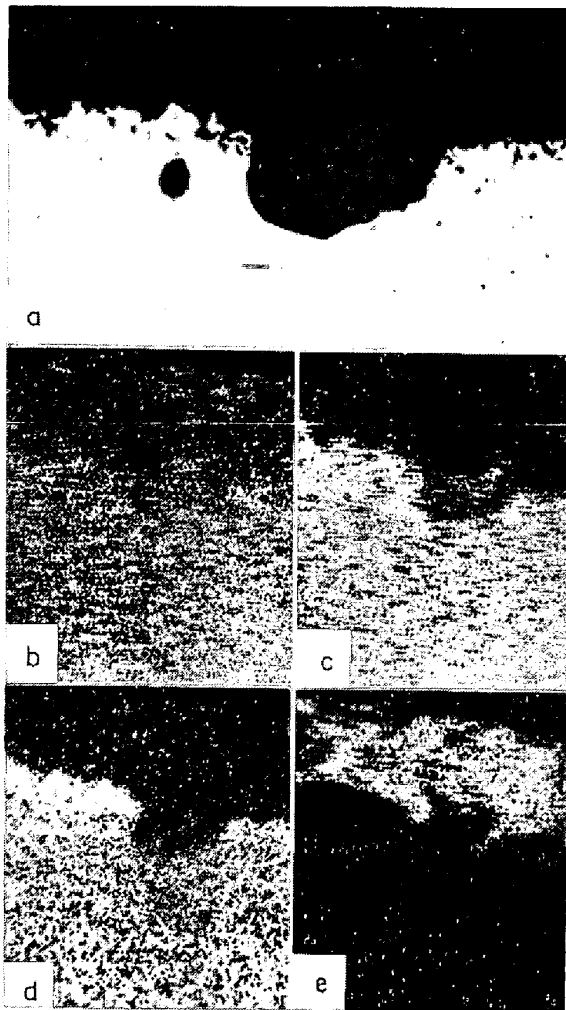
(a) V₂O₅ for 24hr ×400
 (b) V₂O₅-Na₂SO₄ (10 : 1) for 4hr ×100
 Photo. 2. Microstructure of 18%Cr-8% Ni steel corroded at 850°C. (unetched)



(a) V₂O₅, (b) V₂O₅-Na₂SO₄ (10 : 1) Unetched ×100
 Photo. 1. Microstructure of 12%Cr steel corroded at 850°C for 4hr.

(a) V₂O₅ for 48hr
 (b) V₂O₅-Na₂SO₄ (10 : 1) for 24hr
 Etched with picric and hydrochloric alcohol solution.
 ×400

Photo. 3. Microstructure of 8%Cr-3%Si steel corroded at 850°C.

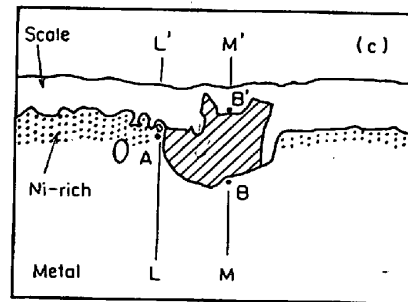
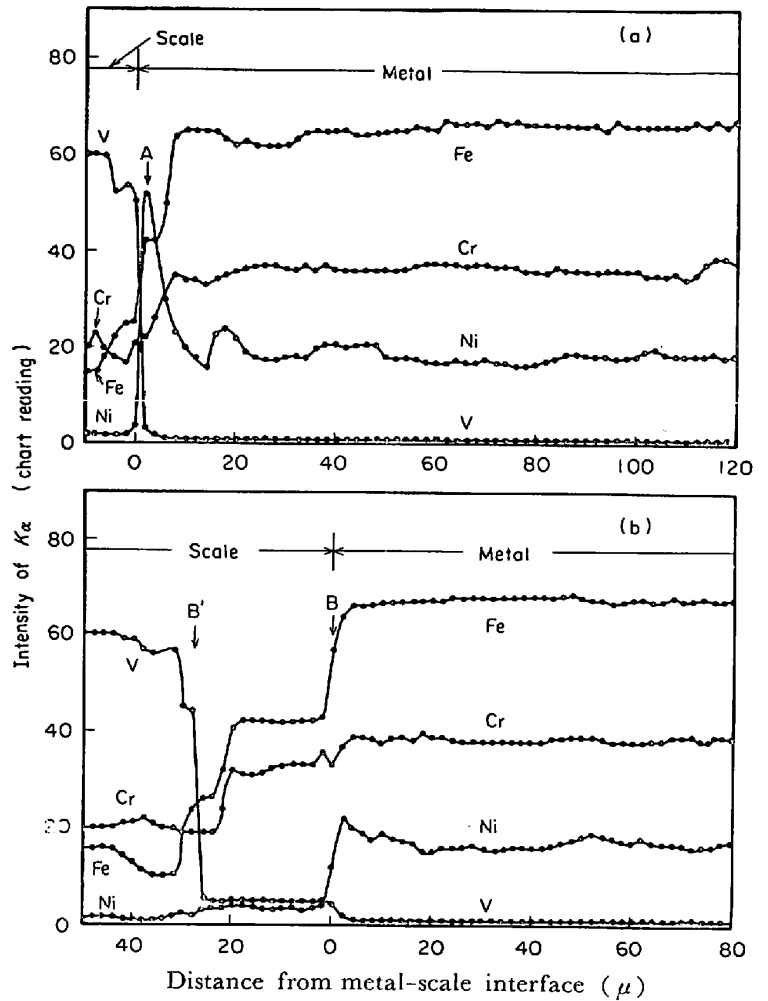


a. Microstructure $\times 400$ (9/10)
 b. Cr- $K\alpha$ image c. Fe- $K\alpha$ image
 d. Ni- $K\alpha$ image e. V- $K\alpha$ image

Photo. 4. Microstructure and X-ray image of 18%Cr-8%Ni steel corroded with V_2O_5 at 850°C for 24hr.

ちがつて、金属表面は不均一に侵食され、特に結晶粒界に沿って侵食が著しく、スケール中に金属がとり残されている形のところが多く認められる。一方 8%Cr-3%Si 鋼では V_2O_5 融液の場合とくらべ大差はなかつた。

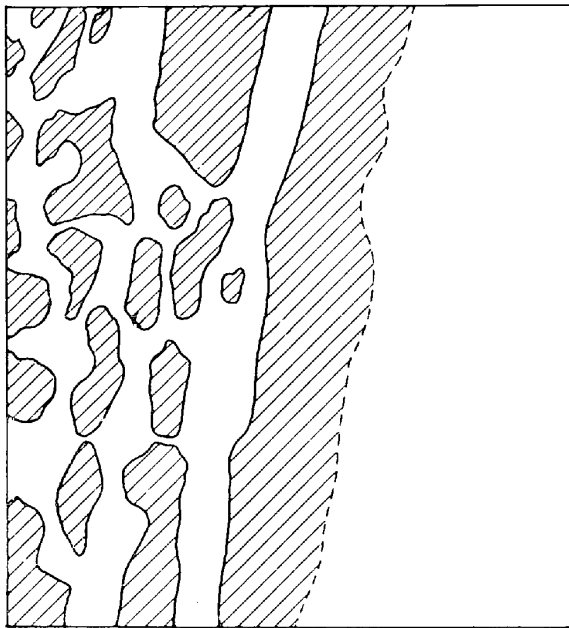
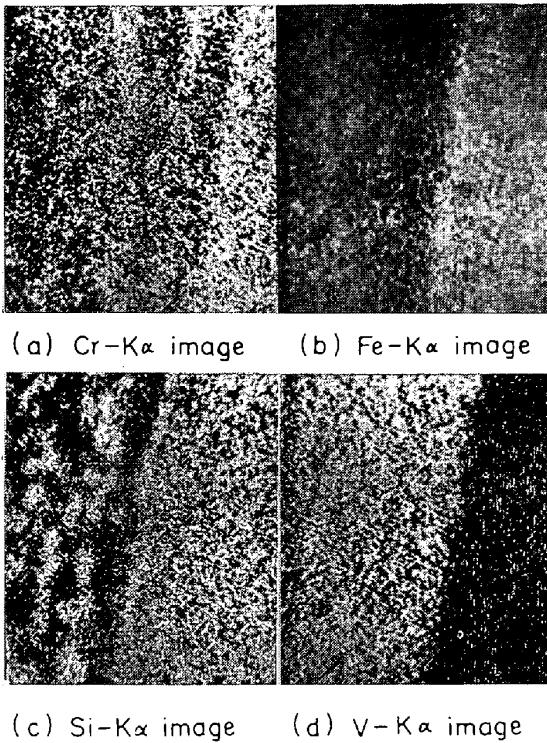
Photo. 4 (a)についてはすでに述べたが、この部分を X線マイクロアナライザーにより調べた。結果を Photo. 4 (b)~(e) および Fig. 7 に示した。Photo. 4 の $K\alpha$ 像によると、スケールのうちこぶ状の部分 (Fig. 7 (c) の斜線の部分) はそれ以外のスケールの部分と比較して V 含有量は小さく、Fe, Cr 含有量は大である。この部分を除いてスケールと接して金属中に Ni rich の層が認められる。線分析の結果 (Fig. 7) によると、こぶ状の部分をはずれた LL' ではスケールに接して金属中に Ni rich の部分 (図(a)のA) が認められるが、こぶ状の部分を通る MM' ではスケールに接して Ni 含有量は幾



(a): Along LL' in (c) (b): Along MM' in (c)

Fig. 7. Line analysis for Fe, Ni, Cr and V in 18%Cr-8%Ni steel corroded with V_2O_5 at 850°C for 24hr.

分大きい程度 (図(b)のB) でAのように顕著な部分は認められなかつた。BB' はこぶ状の部分に相当するが、V, Fe, Cr の分布について $K\alpha$ 像の場合と一致した傾向が認められる。18%Cr-8%Ni 鋼ではスケールに接近して下地金属中に Ni rich の層を生じ、これが耐食性に寄与していると考えられるが、一方酸化が著しく進行している部分があり、ここでは Ni rich の層は認められなかつた。



(e) Schematic distribution of Si

Photo. 5. X-ray image of 8%Cr-3%Si steel corroded with V₂O₅ at 850°C for 48hr.

8%Cr-3%Si 鋼を V₂O₅ 融液で 850°C, 48hr 腐食した後試験片断面についてX線マイクロアナライザーで調べた結果を Photo. 5 および Fig. 8 に示した. Photo. 5 (a)~(d) は Cr, Fe, Si, V の K α 像, (e) は Si の分布を図示したものである. 図中の点線は V の分布の

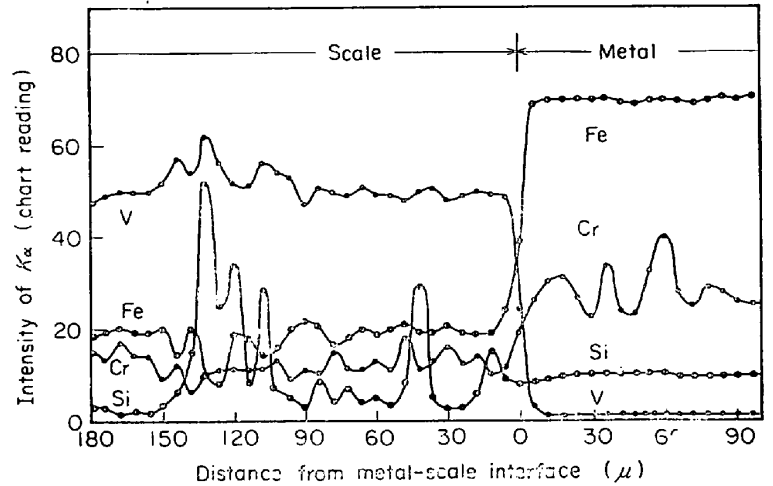


Fig. 8. Line analysis for Fe, Cr, Si and V in 8%Cr-3%Si steel corroded with V₂O₅ at 850°C for 48hr.

限界を示すが, これを金属とスケールとの界面をあらわすものとする (Fe-K α 像とも一致している), 下地金属に接してスケール中に Si rich の層があり (斜線はスケール中の Si rich の部分を示す), その外側にも layer by layer に Si rich の層が存在することがわかる. スケール中での Si の濃度分布は Fig. 8 の線分析の結果とも一致している. またスケール中の Cr の濃度分布をみると Si 濃度の小さいところで Cr 濃度が比較的大きいことがわかる.

はじめ 8%Cr-3%Si 鋼の腐食試験片をるつぽから取り出したとき, 融液がかなり付着しており, 冷却後付着物は大部分がスケールとともに形をくずさずに試験片か

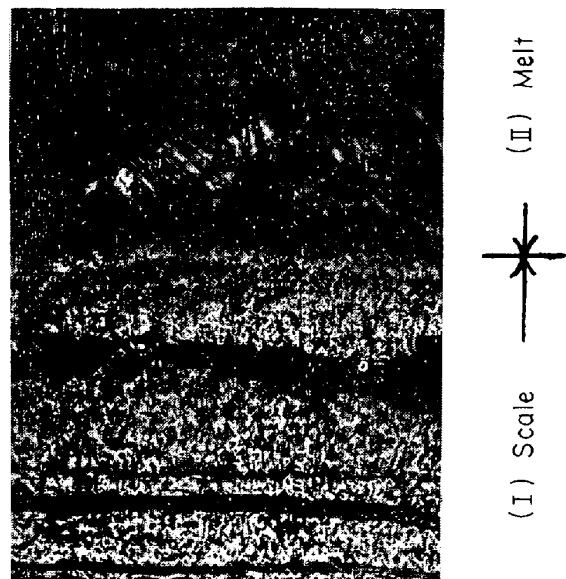


Photo. 6. Corrosion product on 8%Cr-3%Si steel heated with V₂O₅ at 850°C for 48hr. $\times 60$ (9/10)

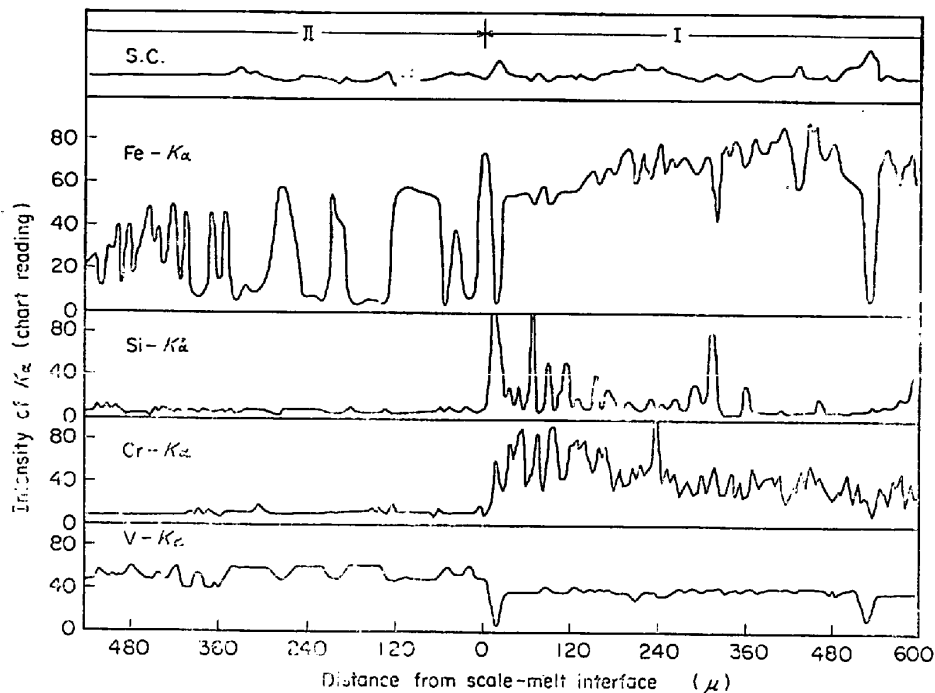


Fig. 9. Line analysis for Fe, Si, Cr and V in the scale formed on 8%Cr-3%Si steel.

ら剝離することができた。しかし金属表面にはち密なスケールがなおわずかばかり付着しており、Photo. 3および5のスケールの部分がこれである。剝離したスケール層の顕微鏡組織をPhoto. 6に示した。Iの部分がスケール層で、IIの部分は樹状組織を示しており、試験温度では熔融状態にあつた部分と考えられる。IからIIにかけて線分析を行ない、Fe, Si, Cr, Vの濃度分布を調べた結果をFig. 9に示した。試料電流(S.C.)からも明らかなように測定箇所はvoidおよび凹凸が多く正確なことはいえないが、Feの濃度は金属表面から遠ざかるにつれて徐々に低くなるが付着物全体にわたつてなお相当高い。一方Si, Crの濃度はIIではきわめて小さくIではIIとの界面に近い部分で特に大きいことがわかつた。

3.4 X線回折結果

3.4.1 V_2O_5 融液による腐食生成物

(1) 純鉄

750°C, 24hr および 850°C, 4hr 腐食した場合18%Cr-Feなどでみられるち密なスケール層は認められなかつた。熔融付着物についてX線回折を行なつたところ V_2O_5 および 後述の $FeVO_4$ のほか Fe_3O_4 ⁹⁾, FeO ¹⁰⁾も認められた。付着物剝離後も試験片には少しばかり反応生成物が付着しており、X線回折の結果FeOと認められた。

(2) 12%Cr 鋼, 18%Cr-Fe, 21%Cr-Fe

(i) 熔融付着物について

12%Cr 鋼では V_2O_5 のほか後述の $Cr_xFe_{1-x}O_4$ に該当する回折線が認められた。18%Cr-Fe の場合を Fig. 10(a) に示したが、 V_2O_5 以外の回折線も認められたが同定できなかつた。21%Cr-Fe の場合ほとんど V_2O_5 のみと考えられる。

(ii) スケール層について

熔融付着物を剝離したあとの試験片には反応生成物がなお付着しており、12%Cr 鋼の場合比較的多孔質であつた(Photo. 1(a))が、18%Cr-Fe, 21%Cr-Fe の場合比較的厚くてち密なスケールが認められた。

12%Cr 鋼の場合、スケールの外側の部分では V_2O_5 のほか $Cr_xFe_{1-x}VO_4$ が認められたが、内部では V_2O_5 の回折線は徐々に弱くなり、下地金属に接して $Cr_xFe_{1-x}VO_4$ のほか $(Cr, Fe)_2O_3$ ⁹⁾, $FeO \cdot Cr_2O_3$ ¹⁰⁾ の回折線が認められた。

18%Cr-Fe のスケールのX線回折結果を Fig. 10(b) ~ (e) に示した。スケールの外側の部分では V_2O_5 のほかに×印の回折線に該当する酸化物があり、 $d = 1.71 \text{ \AA}$ に相当する強い回折線が認められるが、内部では V_2O_5 の線が消滅するとともに×印の回折強度が強くなつていく。×印の回折線の強度については酸化物生成のさいの方向性も考えられるので、 V_2O_5 のほとんど認められない内側のスケール層を粉末にしてX線回折を行なつたところ後述の Fig. 12 の A4 とほとんど一致する。

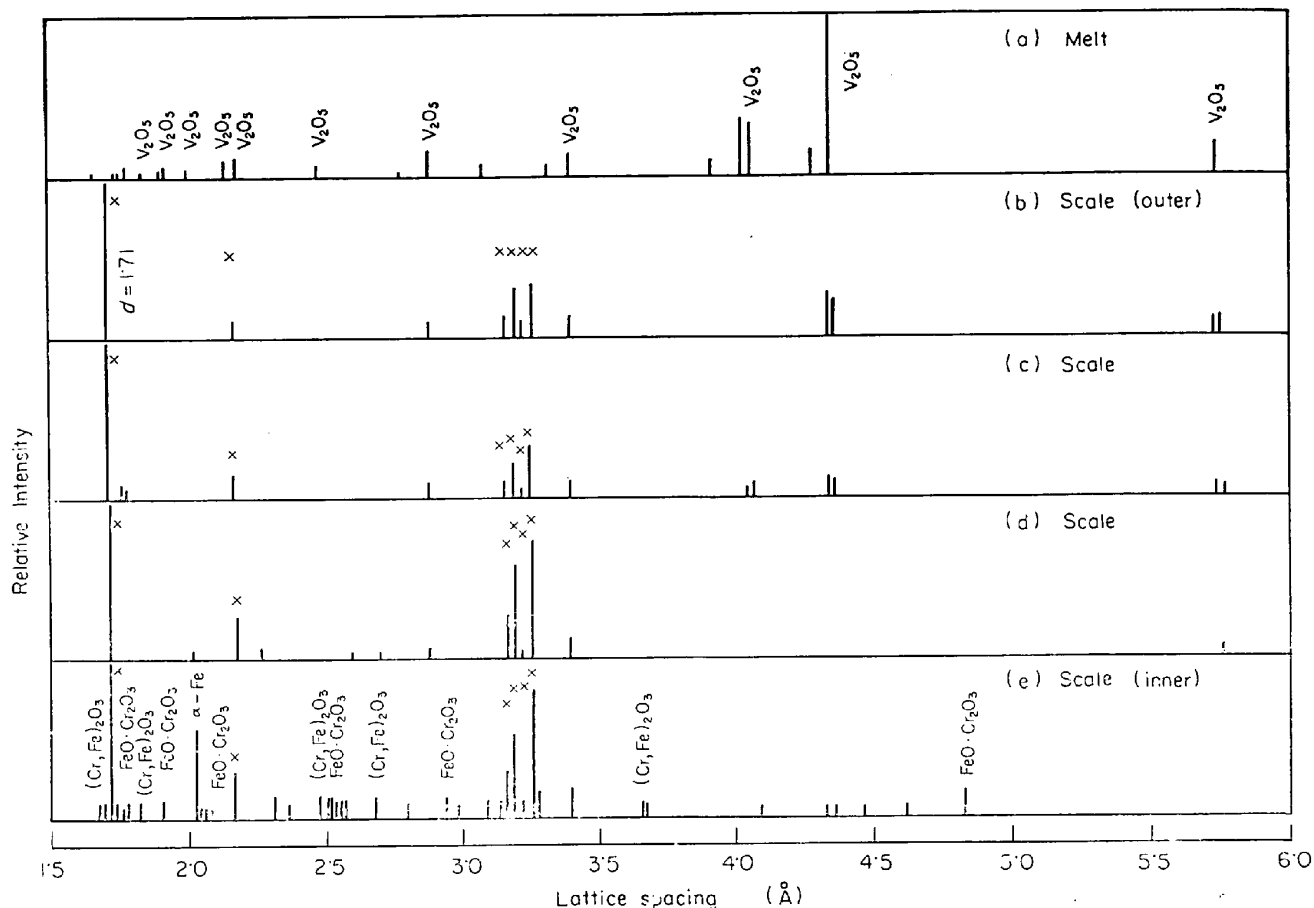


Fig. 10. X-ray diffraction patterns obtained from corrosion products of 18%Cr-Fe due to V₂O₅ at 850°C for 96hr.

Table 4. Observed lattice spacings from corrosion products of 8%Cr-3%Si steels (Cr-K_α).

| In V ₂ O ₅ -50 mol% Na ₂ O ₄ at 850°C, 6hr | | | | | | | | |
|--|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------|
| Observed | | (Cr, Fe) ₂ O ₃ | | Na ₂ Si ₄ O ₉ | | Na ₂ SiO ₃ | | |
| | | ASTM 2-1357 | | ASTM12-102 | | ASTM 16-818 | | |
| <i>d</i> (Å) | <i>I</i> / <i>I</i> ₁ (%) | <i>d</i> (Å) | <i>I</i> / <i>I</i> ₁ | <i>d</i> (Å) | <i>I</i> / <i>I</i> ₁ | <i>d</i> (Å) | <i>I</i> / <i>I</i> ₁ | <i>hkl</i> |
| 9.39 | 26 | | | 9.40 | 80 | | | |
| 5.27 | 18 | | | | | 5.26 | 40 | 100 |
| 5.23 | 26 | | | 5.21 | 100 | | | |
| 4.77 | 26 | | | 4.76 | 20 | | | |
| 3.74 | 15 | | | 3.73 | 80 | | | |
| 3.68 | 41 | 3.68 | 80 | | | | | |
| 3.557 | 20 | | | | | 3.56 | 40 | 101 |
| 3.455 | 21 | | | 3.44 | 70 | | | |
| 3.185 | 21 | | | 3.17 | 40 | | | |
| 3.039 | 21 | | | | | 3.04 | 100 | 110 |
| 3.011 | 26 | | | 3.02 | 60 | | | |
| 2.914 | 18 | | | 2.91 | 40 | | | |
| 2.694 | 100 | 2.69 | 80 | | | | | |
| 2.570 | 18 | | | | | 2.570 | 45 | 111 |
| 2.517 | 74 | 2.50 | 80 | | | | | |
| 2.393 | 22 | | | | | 2.412 | 50 | 002 |
| 2.205 | 36 | 2.19 | 80 | | | | | |
| 2.070 | 23 | 2.06 | 20 | | | | | |
| 1.880 | 15 | | | | | 1.889 | 25 | 112 |
| 1.839 | 33 | 1.83 | 80 | | | 1.840 | 8 | 211 |
| 1.757 | 23 | | | | | 1.756 | 25 | 300 |
| 1.692 | 46 | 1.68 | 100 | | | | | |

回折結果を得た。これより×印の回折線は $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{VO}_4$ によるもので、スケール層と粉末の相違で回折強度に差異を生じたものと考えられる。Fig. 10 (e) は下地金属に近い部分で下地金属 ($\alpha\text{-Fe}$) の回折線も認められるが $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{VO}_4$ のほか、強度の比較的小さい回折線が多く、これらのうちには $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$, $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ などに該当するものが認められた。

21%Cr-Fe のスケールについては 18%Cr-Fe とほとんど一致する結果が得られた。

(3) 8%Cr-3%Si 鋼, 12%Cr-3%Si-Fe, 18%Cr-3%Si-Fe, 18%Cr-8%Ni 鋼

18%Cr-Fe の場合とほとんど一致するもののほか、含 Si 鋼では SiO_2 ¹⁰⁾ の回折像も認められた。

3.4.2 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 混合融液による腐食生成物

重量比 10:1 混合融液により 850°C, 24hr 腐食した場合, 18%Cr-Fe では溶融付着物は主として後述の“NV₆”および $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$, 8%Cr-3%Si 鋼ではそのほかに SiO_2 が認められた。18%Cr-Fe のスケールは多孔質で $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ のほか“NV₆”が内部まで認められた。一方 8%Cr-3%Si 鋼のスケールは比較的ち密で

$(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ のほか SiO_2 が認められたが“NV₆”は外側のみで内部では認められなかった。

8%Cr-3%Si 鋼を Na_2SO_4 50 mol% の混合融液で腐食した場合, スケール層は多孔質であった。X線回折の結果を混合融液にもとづくと考えられるものを除いて Table 4 に示した。 $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$, Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ などが認められたが, SiO_2 は認められなかった。

3.4.3 合成酸化物

供試した Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 は X線回折結果ではそれぞれ従来の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹¹⁾, Cr_2O_3 ¹²⁾, V_2O_5 ¹³⁾ の data とよく一致していた。

(1) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 系

Fig. 11 にモル比 4:1, 2:1, 1:1, 2:3 の Fe_2O_3 と V_2O_5 の合成酸化物の X線回折結果を示した。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 系状態図¹⁴⁾には化合物として FeVO_4 が知られており, その結晶系, 格子常数を Table 5 に示した。Table 6 はモル比 1:1 の合成酸化物の回折結果を MONKMAN et al.⁴⁾ の結果と比較して示したもので, 細部についてはさらに検討の必要があるが, 回折結果はだいたい近似しており, これを FeVO_4 とすれば Fig. 11

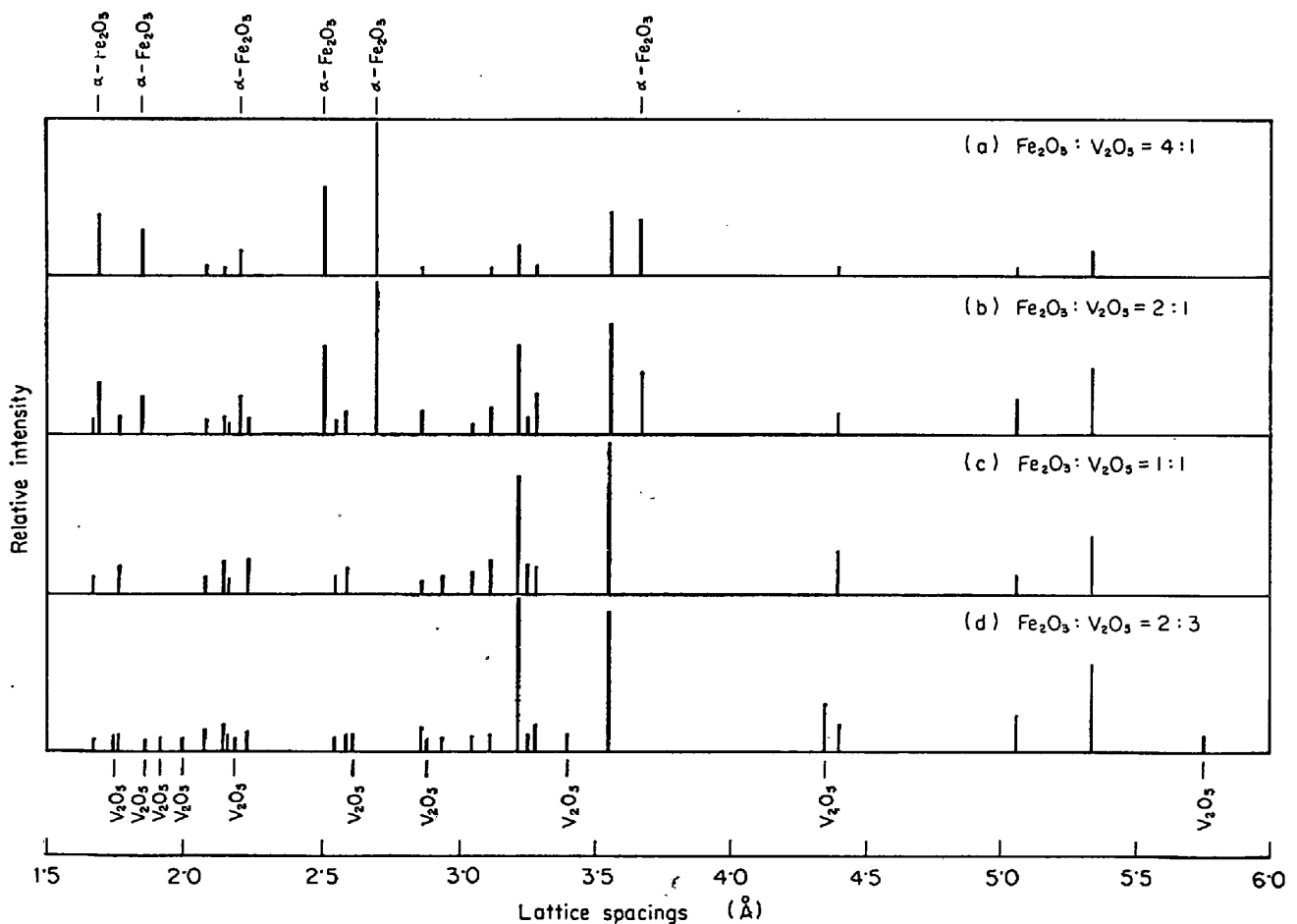


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ mixtures heated at 850°C for 48hr.

Table 5. Crystal structure of FeVO₄.

| Crystal system | Lattice constant (Å) | | | Ref. |
|----------------|----------------------|--------------|--------------|------|
| Orthorhombic | $a_0 = 4.49$ | $b_0 = 4.90$ | $c_0 = 5.53$ | (15) |
| Orthorhombic | $a_0 = 5.51$ | $b_0 = 7.99$ | $c_0 = 5.85$ | (4) |

Table 6. Results of X-ray diffraction for Fe₂O₃-V₂O₅ mixture (mol ratio 1:1) heated at 850°C for 48hr (Cr-K_α).

| This work | | FeVO ₄ ⁽⁴⁾ | | | |
|----------------|----------------|----------------------------------|----------------|----------------|---------|
| d (Å) obs | I/I_1 obs | hkl | d (Å) obs | d (Å) cal | I obs |
| 5.34 | 36 | 100 | 5.46 | 5.51 | W |
| 4.40 | 27 | 110 | 4.48 | 4.54 | W |
| 3.55 | 100 | 111 | 3.59 | 3.59 | S |
| 3.28 | 16 | 021 | 3.30 | 3.30 | M |
| 3.25 | 18 | — | — | — | — |
| 3.22 | 75 | 120 | 3.23 | 3.23 | S |
| 3.12 | 18 | — | — | — | — |
| 2.93 | 11 | 002 | 2.96 | 2.93 | VW |
| 2.86 | 11 | 121 | 2.89 | 2.83 | W |
| — | — | 012 | 2.72 | 2.75 | W |
| 2.59 | 14 | — | — | — | — |
| 2.55 | 9 | 201 | 2.52 | 2.49 | VW |
| — | — | 112 | 2.48 | 2.46 | VW |
| — | — | 031 | 2.45 | 2.42 | VW |
| 2.23 | 21 | — | — | — | — |
| 2.14 | 18 | 122 | 2.15 | 2.17 | M |
| — | — | 221 | 2.10 | 2.11 | VW |
| 2.07 | 11 | 202 | 2.06 | 2.01 | W |

の回折結果は状態図⁽¹⁴⁾とよく一致する。

(2) Cr₂O₃-V₂O₅ 系

モル比 1:1 の Cr₂O₃ と V₂O₅ の合成酸化物の X 線回折結果を Table 7 に示した。Cr₂O₃-V₂O₅ 系状態図⁽¹⁴⁾には化合物として CrVO₄ が知られており、その結晶系、格子常数については Table 8 に示す報告がある。Table 7 によるとモル比 1:1 の合成酸化物の回折結果は CrVO₄ の data⁽¹⁷⁾ と比較的よく一致しており、合成酸化物は CrVO₄ と考えられる。またモル比 1:1 以外の場合合成酸化物は CrVO₄ と V₂O₅ または Cr₂O₃ とからなり、LUCAS et al.⁽¹⁸⁾ の状態図の Cr₂O₃·2V₂O₅ は認められなかった。

(3) Fe₂O₃-Cr₂O₃-V₂O₅ 系

(i) (Fe₂O₃+Cr₂O₃):V₂O₅ の混合比 1:1 の場合

Table 7. Observed lattice spacings from Cr₂O₃-V₂O₅ mixture (mol ratio 1:1) heated at 850°C for 48hr (Cr-K_α).

| hkl | Observed | | CrVO ₄ ⁽¹⁷⁾ | |
|-------|----------|---------|-----------------------------------|---------|
| | d (Å) | I/I_1 | d (Å) | I/I_1 |
| 020 | 4.119 | 34 | 4.116 | 25 |
| 111 | 3.658 | 90 | 3.669 | 75 |
| 021 | 3.392 | 71 | 3.401 | 45 |
| 200 | 2.789 | 49 | 2.795 | 55 |
| 112 | 2.513 | 100 | 2.517 | 100 |
| 130 | 2.463 | 58 | 2.466 | 55 |
| 220 | 2.310 | 9 | 2.309 | 4 |
| 131 | — | — | 2.279 | 2 |
| 221 | 2.154 | 9 | 2.151 | 14 |
| 040 | 2.059 | 20 | 2.057 | 8 |
| 202 | 2.041 | 23 | 2.040 | 14 |
| 041 | — | — | 1.946 | 2 |
| 113 | 1.829 | 21 | 1.829 | 4 |
| 310 | 1.812 | 6 | 1.813 | 2 |
| 023 | 1.797 | 10 | 1.794 | 6 |
| 311 | 1.735 | 8 | 1.736 | 8 |
| 042 | 1.697 | 18 | 1.696 | 16 |

合成酸化物の X 線回折結果を Fig. 12 に示した。A 1 では前述の FeVO₄ と一致する回折線のほか A 2~A 5 と比較的近似した回折線が認められる。A 2~A 5 の回折線を比較すると、Fe₂O₃:Cr₂O₃ の混合比によつて d 値は幾分変化するが、強度比は互によく似ていることからこれらは結晶系は同じで格子常数が少しづつ異なる固溶体で、試料の混合組成から Cr_xFe_{1-x}VO₄ と考えられる。

(ii) (Fe₂O₃+Cr₂O₃):V₂O₅ の混合比 1:0.5 の場合 B 1~B 3 では (Cr, Fe)₂O₃, B 4, B 5 では Cr₂O₃ の回折線のほかに前述の Cr_xFe_{1-x}VO₄ の回折線が認められた。

(iii) (Fe₂O₃+Cr₂O₃):V₂O₅ の混合比 1:1.5 の場合 V₂O₅, Cr_xFe_{1-x}VO₄ のほかに C 1 では FeVO₄ の回折線が認められた。

Fig. 13 に Fe₂O₃-Cr₂O₃-V₂O₅ 系の合成酸化物の混合

Table 8. Crystal structure of CrVO₄.

| Crystal system | Lattice constant (Å) | | | Ref. |
|----------------|----------------------|---------------|---------------|------|
| Tetragonal | $a_0 = 4.551$ | | $c_0 = 2.884$ | (16) |
| Orthorhombic | $a_0 = 5.568$ | $b_0 = 8.208$ | $c_0 = 5.977$ | (17) |

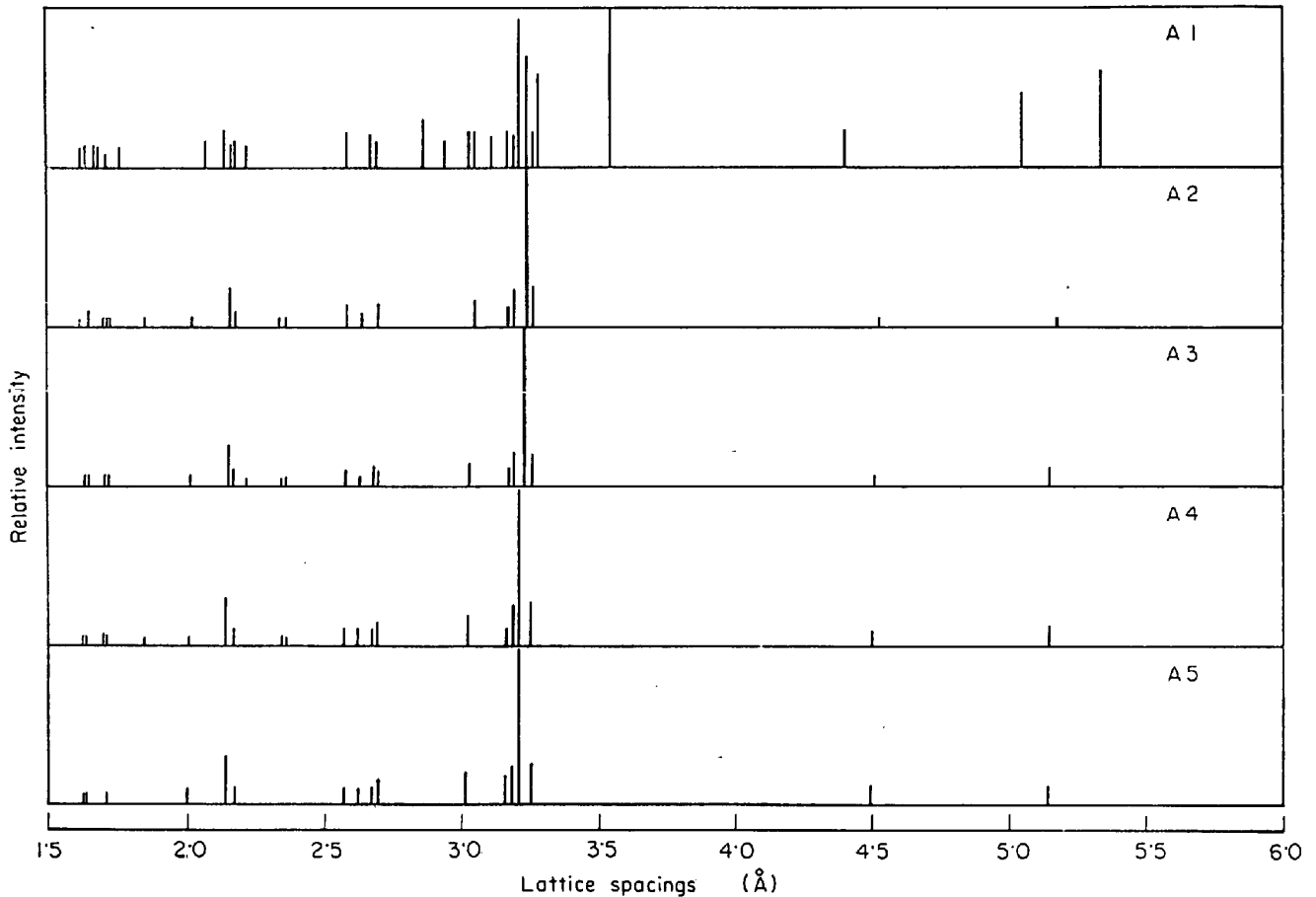


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ mixture at 850°C for 48hr.

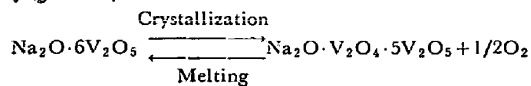
組成と回折結果との関係を示した。

3.4.4 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 混合粉末の溶融後の組成

V_2O_5 と Na_2SO_4 のモル比 6:1, 3:1, 1:1 の混合粉末を白金のつぼに入れ、大気中 850°C で加熱溶融後、空冷した試料を X 線回折により調べた。Table 9 に結果を示した。

$\text{V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 系状態図については ILLARINOV et al.¹⁹⁾ の報告もあるが、混合粉末を加熱したさい Na_2SO_4 は分解し SO_3 など気体を発生する²⁰⁾ので混合融液の組成、X 線回折結果などを検討する場合 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-SO}_3$ 系状態図 (Fig. 14) を考えたほうが妥当であろう。これによると混合比 6:1, 3:1, 1:1 の場合 870°C では $\text{Na}_2\text{O}\cdot 6\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{V}_2\text{O}_5$ (図の “ NV_6 ” “ NV_3 ”, “ NV ”) に相当する vanadate を生じるとしている。X 線回折結果 (Table 9) によると混合比 6:1 では FOSTER et al. の “ NV_6 ” の data と比較的よく一致していた*。しかし混合比 3:1 では “ NV_3 ” のほか

* “ NV_6 ” は $\text{Na}_2\text{O}\cdot 6\text{V}_2\text{O}_5$ の組成に相当するが、融点以下ではつぎの反応により大部分が $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{V}_2\text{O}_4\cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ となるとされている^{22) 23)}。



に微弱ながら “ NV_6 ” も認められた。混合比 1:1 の場合には 2, 3 の回折線を除いて $\alpha\text{-NaVO}_3$ ²¹⁾ の data と比較的よく一致していた。

4. 考 察

重油灰分による腐食反応の機構はきわめて複雑で十分解明されていないが、灰分中の V_2O_5 が主要因と考えられている。 V_2O_5 による腐食機構については²⁴⁾

- (a) V_2O_5 が酸素を運ぶ触媒の作用をする。
- (b) 金属表面の安定な酸化物層に V_2O_5 が混じるために格子欠陥が著しく増加する。
- (c) 低融点の V_2O_5 の slagging action により金属表面に生じた安定な酸化物層を破壊する。

などの説がある。この場合灰分として V_2O_5 を単独で用いるのかどうか、単独の場合でも比較的少量を試験片に付着させるか、あるいは本報のように比較的多量の融液に浸漬するかなど腐食条件によっても反応機構に差異があると思われる。

一般に高温酸化反応ではつぎの系が考えられる。

(i) 金属 | 酸化物層 | 酸素

金属とたとえば酸素とが反応して金属表面に酸化物層

Table 9. Observed lattice spacings from V₂O₅-Na₂SO₄ mixtures heated at 850°C (Cr-K_a).

| This work | | | | FOSTER et al ⁹⁾ | | | | This work | | ASTM 15-51 | |
|-----------|------------------|-------|------------------|----------------------------|------------------|--------------------|------------------|-----------|------------------|---------------------|------------------|
| 6:1* | | 3:1* | | "NV ₆ " | | "NV ₃ " | | 1:1* | | α-NaVO ₃ | |
| d (Å) | I/I ₁ | d (Å) | I/I ₁ | d (Å) | I/I ₁ | d (Å) | I/I ₁ | d (Å) | I/I ₁ | d (Å) | I/I ₁ |
| 9.48 | 32 | 9.47 | 8 | 9.5 | 50 | | | 6.90 | 70 | 6.85 | 20 |
| 7.44 | 5 | | | 7.4 | 30 | | | 5.00 | 89 | 5.00 | 100 |
| 7.24 | 100 | 7.27 | 13 | 7.2 | 90 | 7.2 | 40 | 4.73 | 70 | 4.74 | 80 |
| 6.90 | 7 | 6.94 | 100 | 6.8 | 20 | 6.8 | 100 | 3.61 | 25 | 3.61 | 100 |
| 5.00 | 5 | | | 4.95 | 10 | | | 3.44 | 57 | 3.44 | 80 |
| 4.74 | 23 | 4.74 | 5 | 4.7 | 50 | | | 3.26 | 52 | 3.26 | 100 |
| | | | | 4.05 | 10 | | | 3.19 | 21 | | |
| 3.84 | 5 | 3.85 | 6 | 3.85 | 40 | 3.85 | 20 | 3.18 | 16 | 3.18 | 60 |
| 3.63 | 8 | 3.63 | 3 | 3.60 | 40 | 3.63 | 10 | 3.15 | 100 | 3.15 | 80 |
| 3.47 | 11 | 3.48 | 9 | 3.47 | 30 | | | 2.85 | 13 | 2.85 | 60 |
| | | 3.45 | 5 | | | 3.45 | 50 | 2.80 | 17 | | |
| 3.37 | 7 | | | 3.37 | 70 | | | 2.79 | 24 | 2.79 | 100 |
| 3.20 | 4 | 3.20 | 6 | 3.18 | 10 | 3.18 | 50 | 2.67 | 21 | 2.68 | 100 |
| 3.16 | 4 | | | 3.15 | 10 | | | 2.65 | 13 | | |
| | | 3.09 | 4 | | | 3.08 | 20 | 2.62 | 13 | | |
| 3.06 | 50 | 3.07 | 7 | 3.05 | 100 | | | 2.52 | 13 | 2.52 | 60 |
| | | 3.00 | 12 | | | 3.00 | 70 | 2.45 | 16 | 2.45 | 80 |
| | | | | 2.99 | 10 | | | 2.34 | 16 | | |
| 2.92 | 14 | 2.98 | 4 | 2.92 | 50 | 2.98 | 10 | 2.29 | 24 | | |
| 2.89 | 4 | 2.92 | 4 | 2.89 | 10 | | | 2.18 | 16 | 2.18 | 60 |
| | | | | 2.72 | 40 | | | 2.09 | 10 | 2.09 | 60 |
| 2.72 | 5 | | | 2.72 | 40 | | | | | | |
| 2.61 | 3 | | | 2.62 | 10 | | | | | | |
| 2.60 | 3 | | | 2.60 | 10 | | | | | | |
| 2.52 | 4 | | | 2.52 | 30 | | | | | | |
| | | | | 2.45 | 10 | | | | | | |
| | | | | 2.41 | 10 | | | | | | |
| 2.18 | 19 | 2.31 | 3 | 2.18 | 100 | 2.32 | 20 | | | | |

* Mol ratio (V₂O₅/Na₂SO₄) of mixtures. 6:1, 3:1; 850°C×24hr, 1:1; 850°C×72hr.

をつくり, それ時間がともに成長する.

(ii) 金属 | 融液 | 酸素

本報のように雰囲気酸素分圧が大きく比較的多量の V₂O₅ が存在する場合, V₂O₅ はそれ自身融点が高いばかりでなく, 金属酸化物との間に低融点の化合物を生じるので, V₂O₅ のほか腐食生成物も溶融状態にある場合が考えられる. 酸素イオン, 金属イオンの融液中の拡散速度は酸化物層中より大きいので, (ii) では (i) よりも酸化がすみやかに進行し, いわゆる加速酸化の現象が認められる.

(iii) 金属 | 酸化物層 | 融液 | 酸素

(ii) において腐食生成物の融点が高く固相の酸化物層を生じる場合, 反応速度は (ii) とくらべて低下する. したがって V₂O₅ 融液による腐食反応では生成物の融点がまず考慮されなければならない. また酸化物層が porous な場合には

(イ) 融液が孔の中にしみこんで酸素の移動を助長する (孔が表面からつながっていることを前提とする).

(ロ) 孔がつながっていないくても Fig. 15 のように考えると酸素の拡散ははやくなる.

ことが考えられる.

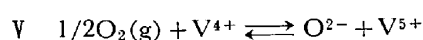
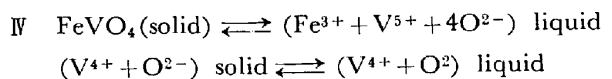
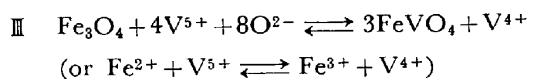
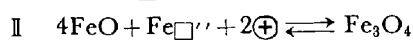
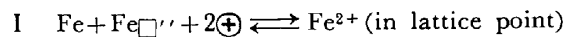
酸化速度は界面反応および拡散過程によつてきまる.

両者について実験結果を説明しよう.

(1) 純鉄の腐食

Fig. 16(a), (b) に 750°, 850°C における純鉄の腐食生成物を示した. 750°C では Fig. 17(a) に示す系が生じ, つぎの界面反応と拡散過程によつて腐食が進行するものと考えられる.

(i) 界面反応



ただし, Fe□'' は鉄イオン空孔, ⊕ は positive hole を示す.

(ii) 拡散過程

Fig. 17(a) の矢印は各相におけるイオンの拡散を示

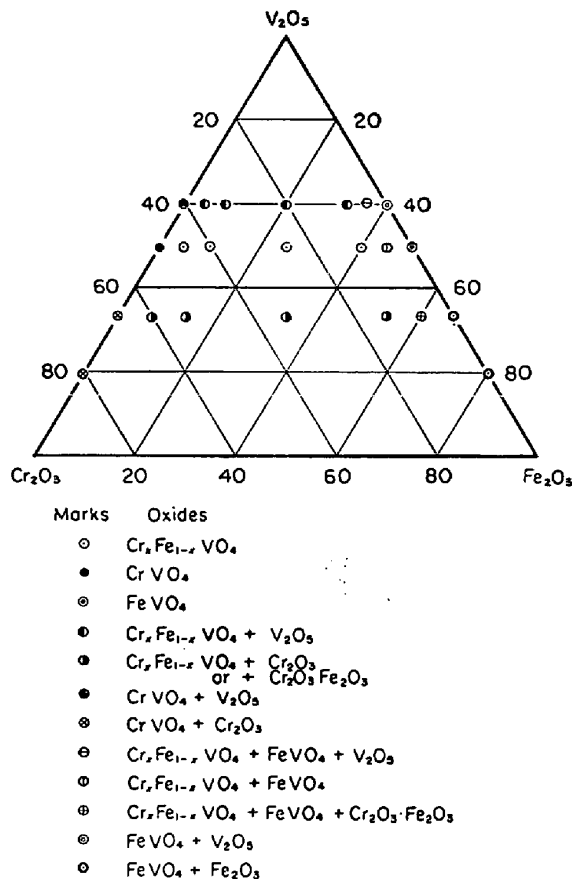


Fig. 13. Constitution of mixtures reacted at 850°C for 48hr.

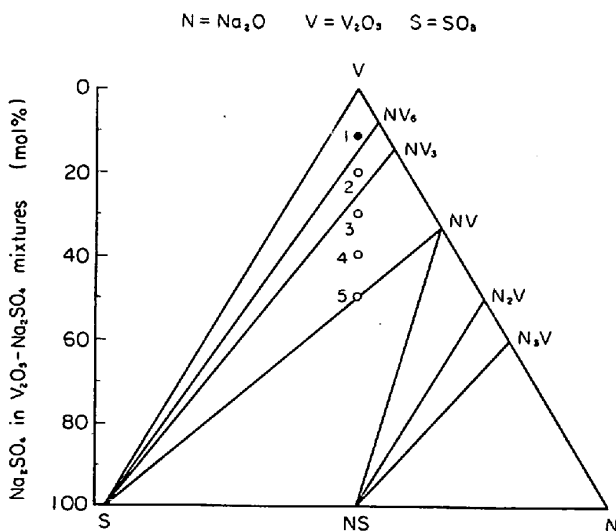


Fig. 14. System $Na_2O-SO_3-V_2O_5$. (FOSTER et al.)
No 1~5: No of mixtures in Table 3.

す。 V_2O_5 融液²⁵⁾および FeO , Fe_2O_3 相²⁶⁾における拡散過程については報告もあるが、 $FeVO_4$ 相については不明である。しかし V^{4+} の外方への拡散があるものとした。

一方、850°Cでは $FeVO_4$ 層(固相)は生ぜず Fig. 17

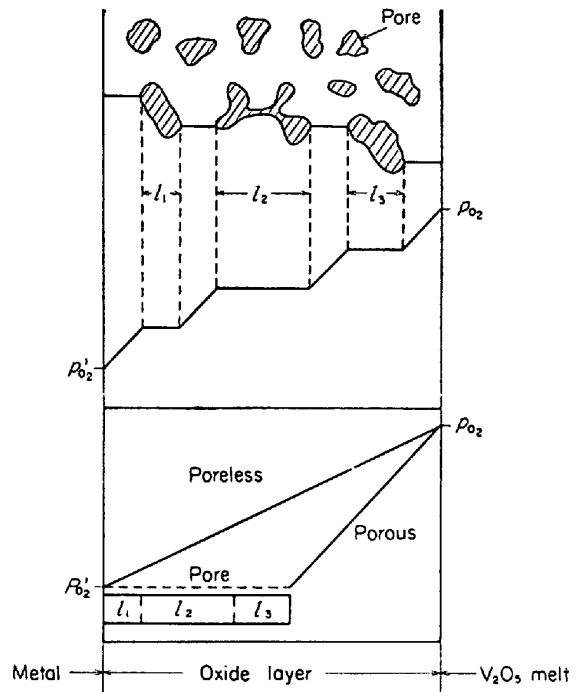
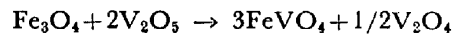


Fig. 15. Schematic concentration gradient of oxygen in porous oxide layer.

(b)の系が考えられる。この場合 III' における界面反応



の速度が大きいので FeO , Fe_3O_4 はきわめて少量となるものと考えられる。

(2) Cr鋼の腐食

850°CにおけるCr鋼の腐食生成物を Fig. 16(c), (d)に示した。Cr鋼の空气中酸化については Fig. 18(a)²⁷⁾, V_2O_5 融液による腐食については Fig. 18(b)に示す系が考えられる。(b)において合金のCr含有量が多いと(たとえば18%以上)固体の $Cr_xFe_{1-x}VO_4$ が生じるが、一方Cr含有量が少なくなるとたとえば12%Crでは $Cr_xFe_{1-x}VO_4$ のCr含有量が低く容易に融液に溶けていくので固体の $Cr_xFe_{1-x}VO_4$ が形成されず酸化がすみやかに進行するものと考えられる。

(3) 8%Cr-3%Si鋼の腐食

V_2O_5 融液による腐食生成物を Fig. 16(e)に示した。スケール中に SiO_2 が layer by layer に生じており、これが融液への Cr^{3+} の拡散を妨げるためスケールはCr rich となり固体の $Cr_xFe_{1-x}VO_4$ 層を生じる。重量比10:1の混合融液による腐食についてもスケール中に生成した SiO_2 が耐食性に寄与しているものと考えられる。一方 Na_2SO_4 50 mol% の混合融液の場合は SiO_2 の生成が認められなかつた。 Na_2SO_4 40 mol% 以上の混合融液に対し8%Cr-3%Si鋼の耐食性が低下するのは保護作用のある SiO_2 層の生成が妨げられるためと考え

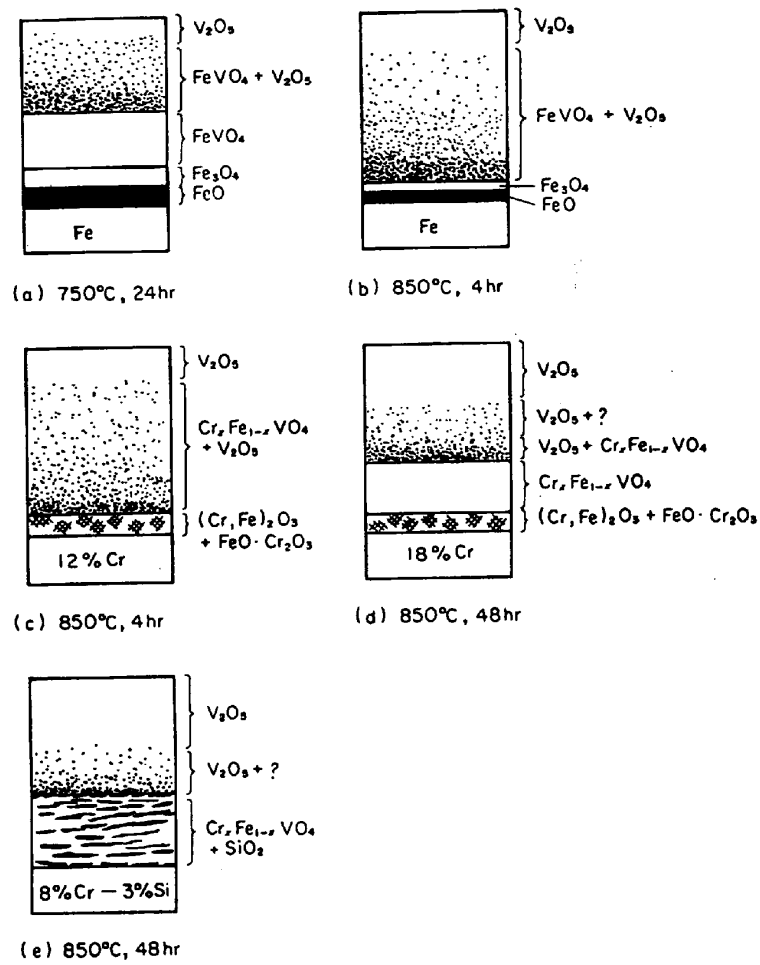


Fig. 16. Schematic representation of corrosion products of steels formed with V₂O₅.

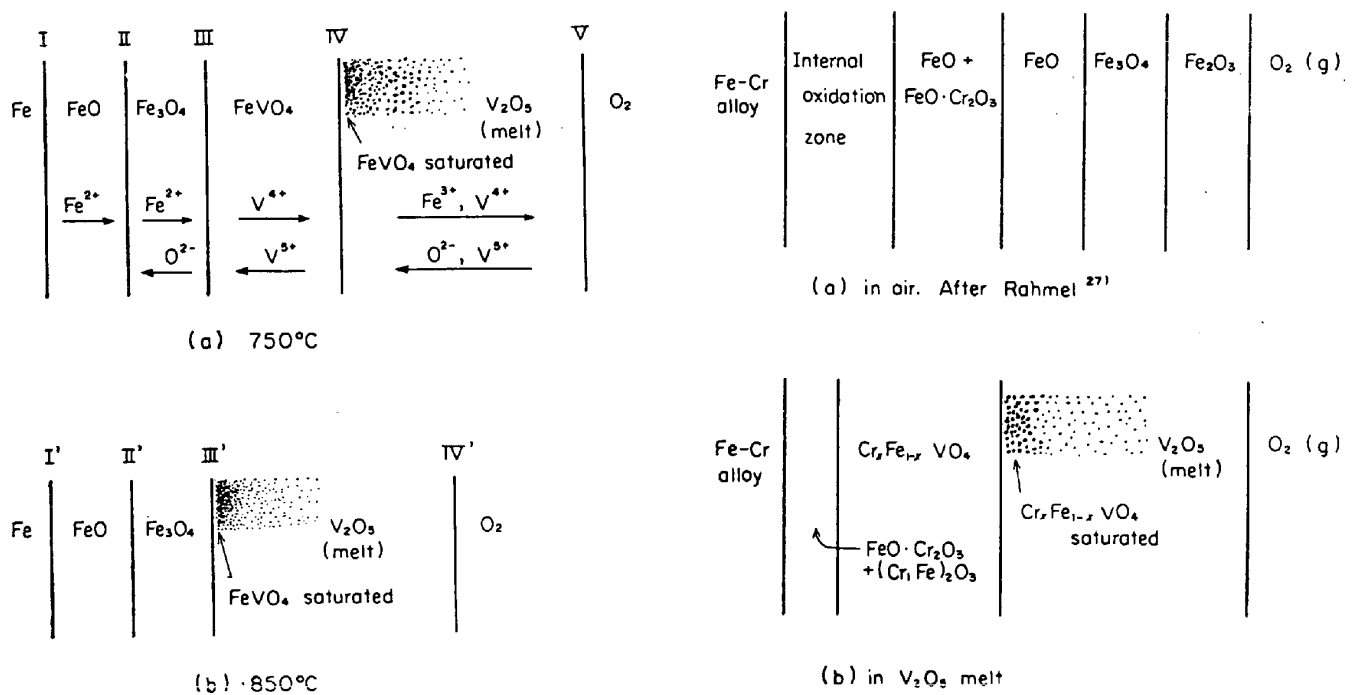


Fig. 17. Schematic illustration of mechanism for corrosion of Fe.

Fig. 18. Schematic illustration of oxidation of Fe-Cr alloy.

られる。

5. 結 言

V_2O_5 および $V_2O_5-Na_2SO_4$ 混合融液による鋼の腐食に及ぼす合金元素とくに Cr, Si の影響を明らかにするため, Cr 鋼, Cr-Ni 鋼, Cr-Si 鋼, Cr-Ni-Si 鋼の耐食性を調べつぎの結果を得た。

1. 850°C における V_2O_5 融液に対する鋼の耐食性は Cr18% 以上の添加により向上するが, 12% の添加では効果はそれほど認められなかつた。これはスケールの性状, 組織の相違に基づくものと考えられる。Cr 鋼の耐食性は Si 3% の添加により向上する。スケール層に生じた SiO_2 被膜が寄与していると考えられる。18% Cr-8%Ni 鋼は耐食性が比較的良好であるが, 下地金属表面に Ni rich の層が認められた。X線回折の結果, $Fe_2O_3-Cr_2O_3-V_2O_5$ 3 元系には $Cr_xFe_{1-x}VO_4$ なる組成の固溶体が存在するものと思われる。この固溶体が Cr 鋼, Cr-Si 鋼, 18%Cr-8%Ni 鋼の V_2O_5 融液による腐食生成物中に認められた。

2. 850°C における $V_2O_5-Na_2SO_4$ (重量比 10:1) 混合融液に対する鋼の耐食性は Cr 18~21% の添加ではそれほど改善されないが, 60%程度添加した場合効果が認められた。Cr 鋼の耐食性は約 3% の Si の添加により増大する。スケール中に生じた SiO_2 が寄与しているものと考えられる。

8%Cr-3%Si 鋼は Na_2SO_4 0~30 mol% の混合融液に対して耐食性良好であるが, 40 mol% 以上ではやや低下する。これは保護作用のある SiO_2 層の生成が妨げられるためと考えられる。

文 献

- 1) 室井・染野: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 276~282
- 2) W. J. GREENERT: Corrosion, 18(1962), p. 57t

- ~67 t, p. 91 t~95 t, p. 95 t~102 t
- 3) G. W. CUNNINGHAM et al.: Corrosion, 12(1956) p. 389 t~405 t
- 4) F. C. MONKMAN et al.: Corrosion, 9 (1953), p. 460~466
- 5) High chromium, high nickel alloys for high temperature corrosion resistance, (1967) [International Nickel Company]
- 6) ASTM Card No 11~614
- 7) ASTM Card No 6~0615
- 8) ASTM Card No 2~1357
- 9) ASTM Card No 4~0759
- 10) ASTM Card No 11~695
- 11) ASTM Card No 6~0502
- 12) ASTM Card No 6~0504
- 13) ASTM Card No 9~387
- 14) E. M. LEVIN et al.: Phase Diagrams for Ceramists, (1964), p. 64, p. 130 [The American Ceramic Soc., inc.]
- 15) ASTM Card No 15~294 原報 Young and Schwartz: Acta Cryst., 15 (1962), p. 1305
- 16) ASTM Card No 15~296 原報 (15) と同じ
- 17) ASTM Card No 16~256
- 18) G. LUCAS et al.: J. Iron and Steel Inst., 179 (1955), p. 342~347
- 19) 14) と同じ, p. 351
- 20) W. R. FOSTER et al.: Corrosion, 12 (1956), p. 539 t~548 t
- 21) ASTM Card No 15~51
- 22) D. A. PANTONY and K. I. VASU: J. Inorg. Nucl. Chem., 30 (1968), p. 755~779
- 23) 14) と同じ, p. 68
- 24) E. FITZER et al.: Corrosion, 12(1956), p. 459t~464t
- 25) 22) と同じ, p. 423~432, p. 433~455
- 26) 梶山: 金属材料の加熱と酸化, (1960), p. 71 [誠文堂新光社]
- 27) A. RAHMEL: Z. Elektrochem., 66 (1962), p. 363~367