

論 文

UDC 669.15'26'71-194.3 : 620.193.5 : 539.52 : 669.784 : 669.295

Fe-Cr-Al 合金の高温耐酸化性におよぼす C, Ti 量の影響*

庄司 雄次**・秋山俊一郎**・私市 優**

永利 匡輔**・星 弘充**

Effect of Carbon and Titanium Contents on the Oxidation Resistance of Fe-Cr-Al Alloys at High Temperatures

Yūji SHŌJI, Shun-ichirō AKIYAMA, Masaru KISAICHI,

Kyōsuke NAGATOSHI, and Hironobu HOSHI

Synopsis:

The oxidation behavior of Fe-18Cr-3Al alloys containing 0.015~0.12% carbon and 0~1.0% titanium has been investigated in air at 1 000°C and 1 200°C.

At 1 200°C carbon and titanium contents have remarkable effects on the oxidation resistance of Fe-Cr-Al alloys, but little effect at 1 000°C. Weight gain increases and the formation of unusual oxide scales is accelerated, with increasing carbon content. Though it increases weight gain, the addition of titanium has a tendency to prevent exfoliation of scales by formation of titanium oxide in scales, and consequently suppresses unusual oxidation.

Stable oxidation is achieved by continuous formation of α -Al₂O₃, a small amount of TiO₂, and Al-Ti oxide. An appearance of iron oxides causes unusual oxidation. The excellent oxidation resistance of Fe-18Cr-3Al alloy is obtained with a carbon content less than 0.03% and titanium content of 0.2 to 0.4%.

1. 緒 言

Fe-Cr-Al 合金は電熱線材料として開発された合金でその研究^{1)~3)}も古くから行なわれている。本合金は Ni などの高価な元素を含まずに高温の耐酸化性が著しくすぐれた特長を有する。最近では自動車排ガス浄化装置であるサーマル・リアクターへの利用も試みられ、その観点からの報告^{4)~8)}も多いが、さらに、すぐれた耐酸化性を利用して高温炉用部品など種々の用途が予想される。

Fe-Cr-Al 合金の耐酸化性に及ぼす第三元素添加の影響に関する研究は、従来多数みられる。たとえば、Y も含めて La, Ce のような稀土類元素^{9)~12)}、Ti, Nb, Zr などの強力な炭化物生成元素¹³⁾、あるいはまた Li, Be, Mg, Ca のごとくアルカリ金属、アルカリ土類金属元素¹⁴⁾の添加などについて報告されている。しかし、C および Ti をとりあげた研究¹⁵⁾¹⁶⁾は少なく、その耐酸化性に及ぼす影響の詳しいことはまだ明らかでない。

Boggs¹⁷⁾は Fe-Al 合金の C 含有量を増すと、耐酸化性が劣化することを報告しているが、その理由として、Al₂O₃ スケール中に存在する C が直接酸化して void を生ずること、また Al₂O₃ 直下の地金属中の C が酸化して高圧の CO ガスを生成し、これが酸化被膜を破壊するという二点をあげて説明している。Fe 中でも同様な現象が報告¹⁸⁾されている。Fe-Cr-Al 合金における C 量の影響については、Kornilov¹⁵⁾が Fe-25Cr-5Al について、また、Hessenbruch¹⁹⁾が Fe-30Cr-5Al について報告しているが、いずれも C 量の増加につれて酸化抵抗性が低下することを認めている。

また、Ti は従来これら耐熱鋼に対しては、主として結晶粒粗大化を防止し、熱間加工性を向上させる効果を利用されてきたのであり、耐酸化性に及ぼす影響に関する報告は少ない。Kornilov¹⁵⁾は 2% までの添加であれば Ti が空気中の N を吸収し安定な窒化物を生成して、わずかに酸化抵抗性を高めると報告しているが、一方、伊藤

* 昭和 48 年 10 月 19 日本会講演会にて発表 昭和 49 年 12 月 26 日受付 (Received Dec. 26, 1974)

** 日本ステンレス(株)直江津製造所 (Naoetsu Works, Nippon Stainless Steel Co., Ltd., 2-12-1 Minato-machi Joetsu-city 942)

ら¹⁶⁾は Fe-Cr-Al 合金に Ti を 2% 添加すると, Fe₂Ti を形成するために耐酸化性が劣化すると報告している。

本研究は今まで明確ではなかつた Fe-Cr-Al 合金の耐酸化性に及ぼす C と Ti の影響を明らかにしたものである。

2. 供試材と試験方法

Fe-Cr-Al 合金の基本元素である Cr および Al 量については, すでに古くから電熱線材料としての観点より, その高温耐酸化性に及ぼす影響が研究²⁰⁾²¹⁾されている。しかし, これらは Cr, Al 量あるいは試験温度について必ずしも系統的に報告されていないので, あらためて本試験に先立つて適正添加量を検討した。予備試験において, Cr 量を 15~24%, Al 量を 1~5% と変えた Fe-Cr-Al 合金 (C と Ti 添加量はそれぞれ C=0.015%, Ti=0.4% とした) を別に製造し, 酸化試験と機械試験によって延性を損わずに耐酸化性を維持し得る Cr, Al 量を決定した。この予備試験材は本試験と同様に 10 kg の真空溶解インゴットから 1.5 mm 厚の板に仕上げたものを使用している。

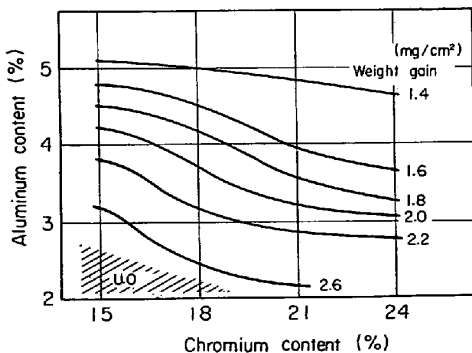


Fig. 1. Effect of aluminum and chromium contents on weight gain of Fe-Cr-Al alloys oxidized in air at 1200°C for 200hr. (U.O : unusual oxidation)

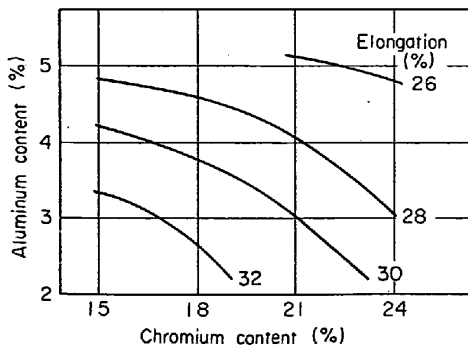


Fig. 2. Effect of aluminum and chromium contents on tensile elongation of Fe-Cr-Al alloys.

Fig. 1 は 1200°C × 200hr 大気中連続酸化試験結果より酸化増量値で Cr, Al 量の影響を整理したものである。Cr, Al はともに耐酸化性の向上には有効な元素であるが, 特に Al 量の増加は耐酸化性の改善に効果が著しく, Al が 5% まで添加されると, 酸化増量は Cr 量に無関係にほぼ一定値を示している。Al が 3% でも Cr が 18% 以上であれば酸化増量は 2mg/cm² 前後で, 良好な結果が得られている。Fig. 2 に引張伸び値に及ぼす Cr, Al 量の影響を示す。Cr, Al 量が増加すると伸び値はいずれも減少するが, その程度は大きくない。

以上の予備試験結果より, 延性と耐酸化性がともにすぐれた組成として, Cr 18%, Al 3% を選び, Fe-18Cr-3Al 合金について C および Ti 量の検討を試みた。

Table 1 に示すように C 含有量を 0.015~0.12%, Ti 含有量を 0~1.0% と変えた 25 種類の供試材を用いた。不純物元素は極力減らし, 特に窒素については, Al を固定して耐酸化性に寄与する固溶 Al 量を減少させる影響が予想されたので, ここでは真空溶解によって各供試材の窒素量を 0.01% 以下のほぼ同レベルに抑えた。これらの各供試材は真空溶解による 10 kg の小型インゴットから, 熱間鍛造, 冷間圧延を経て 1.5 mm 厚さの板としたものである。用いた供試板はいずれも結晶粒度 6~7

Table 1. Chemical composition of alloys used (%).

Specimen	C	Si	Mn	Cr	Al	Ti
0Ti-0.015C	0.016	0.59	0.51	18.01	2.96	—
0Ti-0.03C	0.027	0.53	0.50	17.91	2.95	—
0Ti-0.055C	0.046	0.57	0.51	18.01	2.92	—
0Ti-0.08C	0.066	0.53	0.52	17.90	2.95	—
0Ti-0.12C	0.11	0.49	0.46	17.93	3.09	—
0.2Ti-0.015C	0.021	0.51	0.50	17.96	3.07	0.20
0.2Ti-0.03C	0.029	0.51	0.50	17.82	2.95	0.19
0.2Ti-0.055C	0.059	0.52	0.50	18.00	3.10	0.20
0.2Ti-0.08C	0.083	0.50	0.51	18.17	3.10	0.21
0.2Ti-0.12C	0.12	0.52	0.51	18.22	3.10	0.22
0.4Ti-0.015C	0.017	0.52	0.51	17.92	3.05	0.40
0.4Ti-0.03C	0.034	0.51	0.43	17.98	2.86	0.42
0.4Ti-0.055C	0.056	0.50	0.48	17.98	2.94	0.45
0.4Ti-0.08C	0.094	0.48	0.49	17.92	2.92	0.40
0.4Ti-0.12C	0.12	0.45	0.51	17.88	3.14	0.39
0.6Ti-0.015C	0.009	0.60	0.53	18.14	2.95	0.62
0.6Ti-0.03C	0.023	0.55	0.53	18.16	2.96	0.62
0.6Ti-0.055C	0.051	0.62	0.54	18.12	2.91	0.62
0.6Ti-0.08C	0.074	0.54	0.52	18.46	2.71	0.60
0.6Ti-0.12C	0.12	0.38	0.39	18.47	2.81	0.57
1.0Ti-0.015C	0.019	0.52	0.52	18.11	3.03	0.98
1.0Ti-0.03C	0.036	0.52	0.53	18.02	3.04	1.02
1.0Ti-0.055C	0.057	0.50	0.50	17.94	2.94	0.99
1.0Ti-0.08C	0.079	0.52	0.48	18.12	3.08	1.00
1.0Ti-0.12C	0.12	0.52	0.48	18.20	2.90	0.95

Others; Ni, P, S, N<0.01

程度のフェライト組織に調製した。

供試板より $1.5 \times 30 \times 40$ mm の試験片をきりだし、表面と端面を 400 番エメリー紙研磨後、アルコール洗滌して、酸化試験に供した。酸化試験は横型電気管状炉を使用して、すべて静止大気中で行なつた。はじめに 1000°C および 1200°C で 200hr 連続加熱し、C と Ti 量が高温酸化に及ぼす影響の大略を得た後、さらに 1200°C において酸化時間を種々変えて酸化挙動の検討を行なつた。この場合同一試料を各時間ごとに炉外冷却したが、冷却時に発生する剝離スケールはほぼ完全に捕集した。

酸化試験後の試料は重量増加および断面の最大浸食深さを測定し、X線回折によつて生成スケールの同定を行なつた。X線回折は Cu-K α 線を用い、電圧 40 kVp、電流 15mA を選んだ。回折用試料は主として酸化試験後の板試験片本体を直接使用したが、一部の組成については 3% 塩酸 + 10% クエン酸 + 10% グリセリン + 残部エチルアルコール溶液による電解法でスケールを剝離させ、これによつて得たスケール粉末を用い、化学分析を併用して同定した。また断面のマイクロ組織については、ダイヤモンドペーストによる研磨の後、研磨のまま、あるいは 30% 王水 + 70% グリセリン溶液を用いてエッチングし、観察した。

3. 試験結果

3.1 1000°C および 1200°C における大気中 200hr 連続酸化試験

1000°C 試験においては全く異常なスケールは発生せず、いずれも良好な酸化を示したが、 1200°C では一部に異常酸化が認められた。Fe-Cr-Al 系合金の異常酸化現象は、 Al_2O_3 を主体とする強固な保護スケールが局部的に破れて、地金属中の Fe, Cr の直接酸化が急速に進んだもので、その特徴ある外観より scale nodule あるいは warts と称せられている^{22)~24)}。 1200°C 試験後に発生した異常酸化は Ti 量が 0.4% 以下の合金では、いずれの C 量についても発生せず、良好な酸化状況を示したが、Ti 量が 0.6% になると、0.08% C 合金に典型的な warts が発生した。また、さらに Ti 量が 1.0% になると、0.055~0.12% C 合金には黒色の厚いスケールが発生した。後述のごとく、これらは warts の前段階と推察される。

Fig. 3 には酸化増量値に及ぼす C 量の影響を種々の Ti 量に対して示す。 1000°C における変化がわずかであるのに対して、 1200°C においては顕著に変化する。その影響は Ti 量が 0 かあるいは 0.2% と少量の場合には、C 量の増加に応じて酸化増量は微増する程度であ

るが、Ti 量が 0.4% 以上になると特異な変化を示している。すなわち 0.4% Ti 合金では C 量が 0.055% まで、0.6% Ti 合金では C 量が 0.08% まで急激な上昇を示すが、さらに C 量の高いところではむしろ低下し、酸化増量のピーク現象が認められる。1.0% Ti 合金ではこのようなピーク現象は認められないが、C 量の増加に応じて急激に上昇する。

C, Ti 量に対する酸化増量と同様な関係が酸化による地金属へのスケール浸食量についても比較的良好に成立する。Fig. 4 は C 量および Ti 量によるスケール浸食深さの変化を 1200°C の結果について示した。酸化増量の傾向と同様に、C, Ti 量の増加に対応してスケール浸食深さも増大し、0.4% Ti 合金では 0.055% C のところで

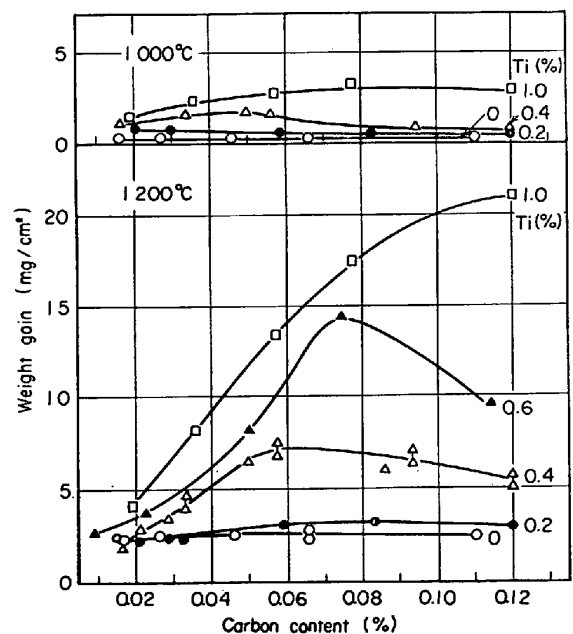


Fig. 3. Relation between carbon content and weight gain for the oxidation of Fe-18Cr-3Al alloys in air at 1000°C and 1200°C for 200hr.

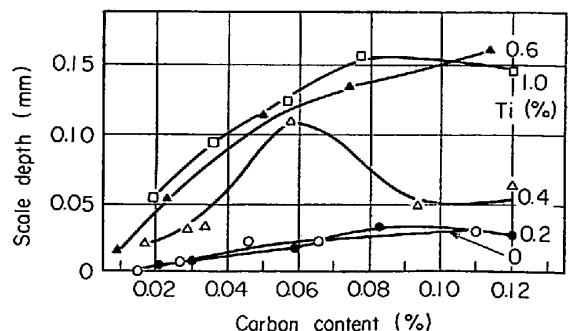


Fig. 4. Relation between carbon content and scale depth for the oxidation of Fe-18Cr-3Al alloys in air at 1200°C for 200hr.

ピークを示している。

Photo. 1~3 は前述の異常酸化材の断面組織である。通常 Fe-Cr-Al 合金に生成する異常酸化の下部の地金属中には Al 窒化物が生成することが認められている²⁵⁾²⁶⁾。warts が発生した 0.6% Ti-0.08% C 合金は、Photo. 1 に示すごとく地金属が著しく消費され、地金属中に棒状あるいは塊状の粗大析出物が生成している。この析

出物は電解抽出残渣の X 線回折によつて AlN と確認されたが、また角状の Ti (C, N) も多量に存在する。厚い黒色スケールが生成した 1.0% Ti-高 C 合金は、試料中央部においては何ら異常組織を呈していなかつたが、エッジ部においては Photo. 2, 3 に示すごとく、同様な窒化物の存在が明らかである。したがつてこれらは酸化時間を延長することによつて、典型的な warts に発展

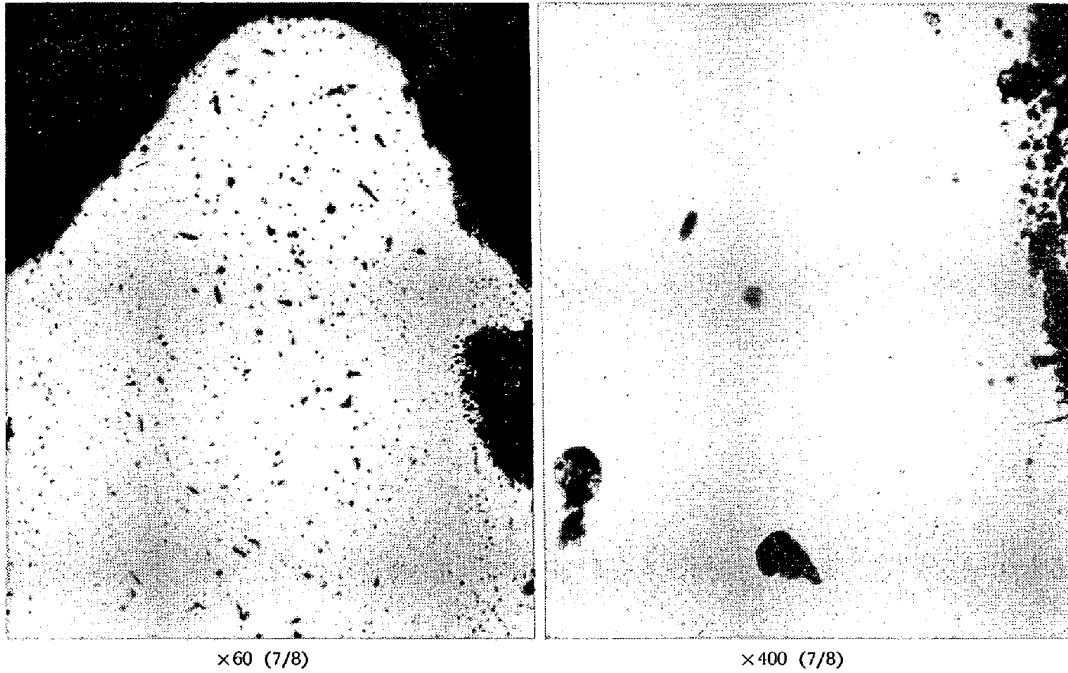


Photo. 1. Microstructures of the underside of warts formed on 0.6Ti-0.08C alloy oxidized in air at 1200°C for 200 hr.

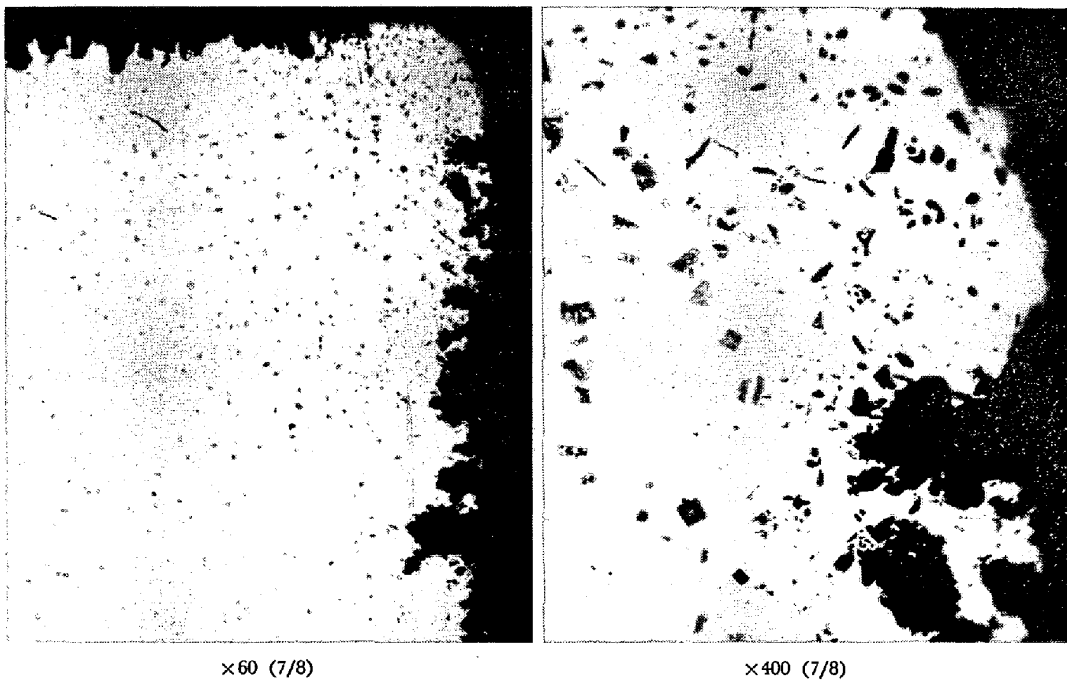


Photo. 2. Microstructures of the underside of unusual scales formed on 1.0Ti-0.055C alloy oxidized in air at 1200°C for 200 hr.

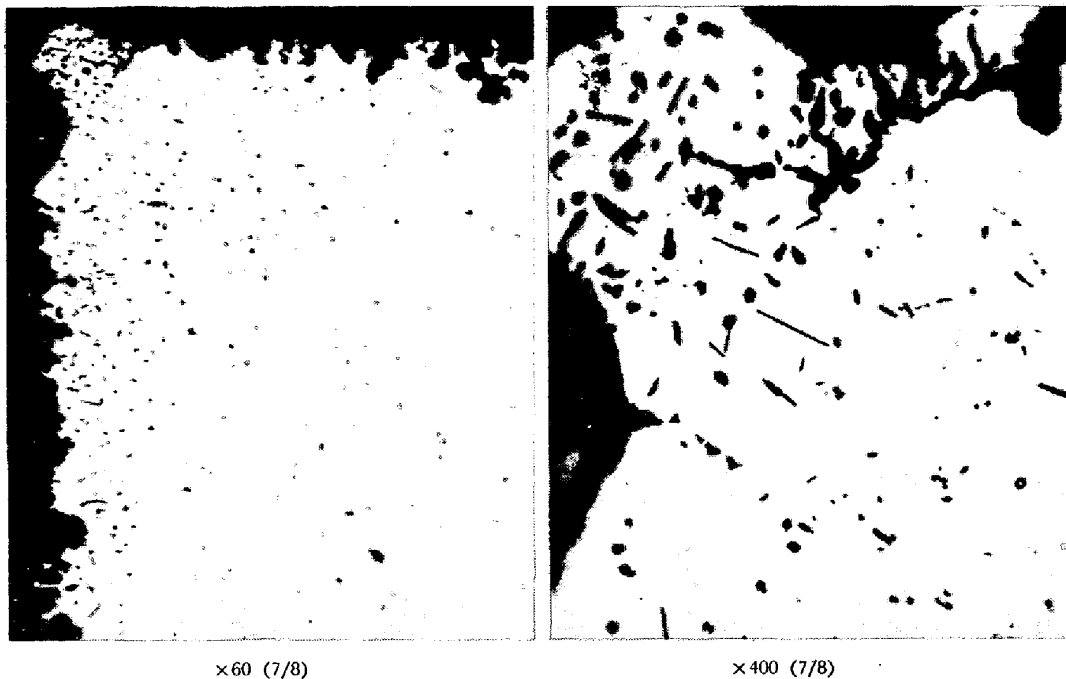


Photo. 3. Microstructures of the underside of unusual scales formed on 1.0 Ti-0.12C alloy oxidized in air at 1200°C for 200 hr.

すると推定される。

3.2 大気中 1200°C の酸化におよぼす酸化時間の影響

試験温度を 1200°C として酸化時間を種々変え、最大 740 hr までの挙動を調べた。この場合酸化時間は対数的にはほぼ等間隔になるように設定して、同一試料を各時間ごとに炉外冷却し、740 hr まで 11 回の冷却を行なつたが、この加熱冷却のくり返しによるスケール剝離の影響のため、連続試験の場合にくらべて加速される傾向にあった。Photo. 4 は 740 hr 試験後の試料外観である。試験中に warts が発生した場合はその時間で中止し、Photo. 4 中には warts 発生時間も示した。warts 発生時間から明らかなように、Ti 添加合金においては C 量が 0.03% 以下であれば、740 hr まで全く異常なく、正常な酸化が進行するのに対し、0% Ti 合金においては C 量が 0.12% では 54 hr という短時間で warts が発生し、0.015% という低 C 量でも 740 hr で warts に至る。Ti が 0.2% 添加されると warts 発生に対する抵抗性は著しく改善されるが、一方 Ti が多量になると逆に低下し、C 量が増加するとさらに低下が著しい傾向にある。

Fig. 5~7 には 0, 0.4 および 1.0% Ti 合金について酸化増量の時間変化を示した。Fig. 5 の 0% Ti 合金は酸化時間が 10 hr を越えると増量値が上昇し、この傾向は C 量が増すほど著しい。後述のごとく Ti の添加はスケールの密着性を高める効果があるが、0% Ti 合金においては試料冷却時にスケールが剝離し、これが増

量値を大にする主因となつている。Fig. 6 は 0.4% Ti 合金の増量変化である。0.03% 以下の低 C 合金の緩慢

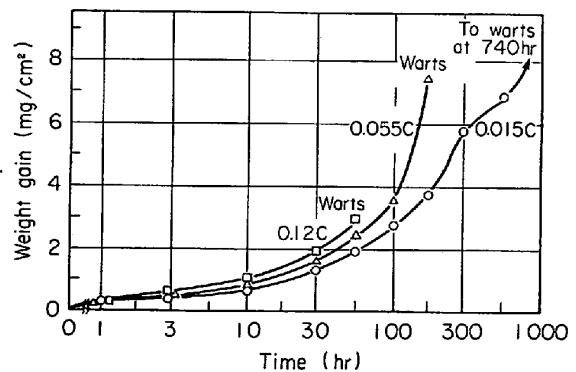


Fig. 5. Weight gain-time curves for the oxidation of 0% Ti alloys in air at 1200°C.

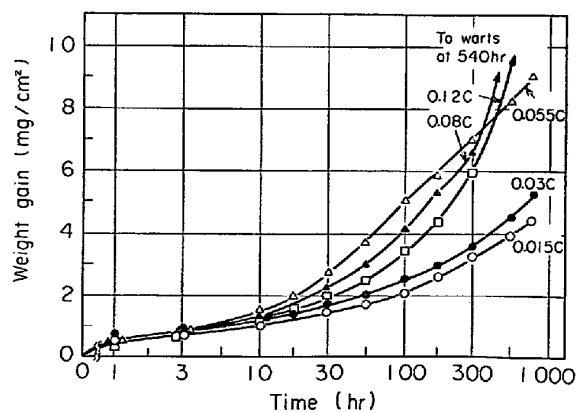



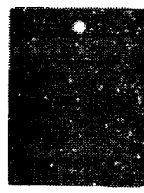
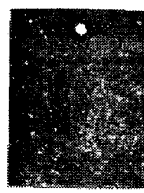
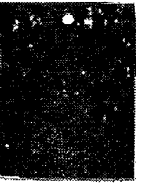
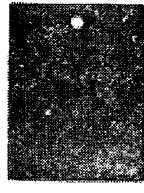



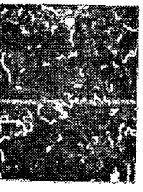
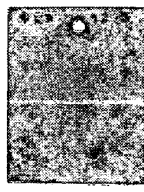
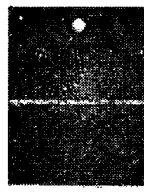





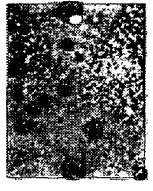






Fig. 6. Weight gain-time curves for the oxidation of 0.4% Ti alloys in air at 1200°C.

Ti C	0	0.2	0.4	0.6	1.0
0.015	 740 hr*	 740 hr	 740 hr	 740 hr	 740 hr
0.03	—	 740 hr	 740 hr	 740 hr	 740 hr
0.055	 170 hr*	 740 hr	 740 hr	 740 hr*	 300 hr*
0.08	—	 740 hr	 540 hr*	 170 hr*	 540 hr*
0.12	 54 hr*	 300 hr*	 540 hr*	 410 hr*	 170 hr*

* warts

Photo. 4. Appearance of alloys oxidized intermittently in air at 1200°C.

な変化にくらべて、0.055% 以上では増量値の上昇程度が大きく、しかも 200 hr 連続試験でピークを示した 0.055% C 合金で最も著しい。ここには示していないが、0.6% Ti 合金についても同様な傾向で、0.055% C 合金の増量は最も大きな変化を示す。Fig. 7 の 1.0% Ti 合金は全体に曲線の勾配が大きいが、短時間側の増量値が 0.055% C 合金で最も著しいのは同様である。これらの結果からわかるように、Ti 添加合金では 0.03% 以下の低 C 量であれば増量は緩慢な変化を示し、warts 発生もみられずに安定な全面酸化が進行するのに対し、

C 量が 0.055% 以上になると 10~30 hr 以後増量の上昇は大となり、しかも 0.055% C 合金の増量のたちあがり最も著しい。0.12% の高 C 合金は、短時間側では 0.055% C 合金にくらべてやや低値にあるが、時間が経過するにつれて曲線の勾配は大となり 0.055% C 合金との逆転が生ずる。したがって連続 200 hr 試験に認められた 0.4% および 0.6% Ti 合金のピーク現象は 200 hr と時間を切断した結果にすぎず、短時間側であれば 1.0% Ti 合金においても C 量によつて増量値のピークを示すことが明白である。

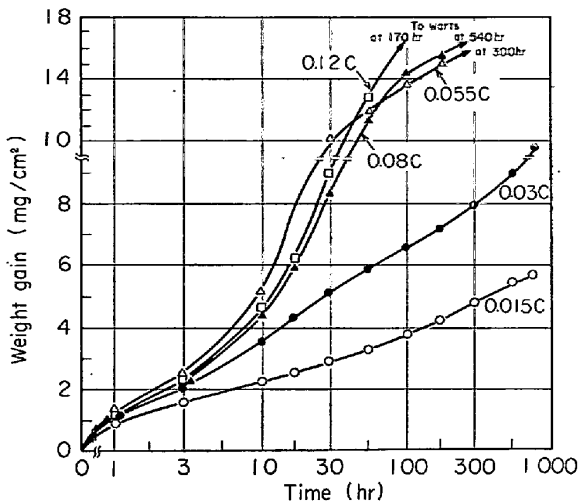


Fig. 7. Weight gain-time curves for the oxidation of 1.0% Ti alloys in air at 1200°C.

Table 2. Results of X-ray diffraction analysis for the alloy surface oxidized at 1200°C for 200 hr.

C \ Ti	0	0.2	0.4	0.6	1.0
0.015	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃ TiO ₂	α -Al ₂ O ₃ TiO ₂ Al-Ti Oxide	α -Al ₂ O ₃ TiO ₂
0.03	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃ TiO ₂ Al-Ti Oxide	α -Al ₂ O ₃ TiO ₂	α -Al ₂ O ₃ TiO ₂ Al-Ti Oxide	α -Al ₂ O ₃ TiO ₂ Al-Ti Oxide
0.055	—	α -Al ₂ O ₃ TiO ₂ Al-Ti Oxide	α -Al ₂ O ₃ TiO ₂	α -Al ₂ O ₃ TiO ₂ Al-Ti Oxide	α -Al ₂ O ₃ * TiO ₂ Fe-Ti Oxide
0.08	—	α -Al ₂ O ₃ TiO ₂ Al-Ti Oxide	α -Al ₂ O ₃ TiO ₂ Al-Ti Oxide	α -Al ₂ O ₃ * TiO ₂ Al-Ti Oxide α -Fe ₂ O ₃ Fe-Ti Oxide Fe-Cr Oxide	Fe-Ti Oxide*
0.12	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃ TiO ₂ Al-Ti Oxide	α -Al ₂ O ₃ TiO ₂	α -Al ₂ O ₃ TiO ₂ Al-Ti Oxide	α -Fe ₂ O ₃ * Fe-Ti Oxide

* Unusual scales
 TiO₂ : Rutile-type
 Al-Ti Oxide : Oxide estimated to Al₂TiO₅
 Fe-Ti Oxide : " Fe₂TiO₅
 Fe-Cr Oxide : " FeO·Cr₂O₃

3.3 生成スケールの同定結果

Table 2 に 1200°C×200 hr 連続酸化試験後に生成した表面スケールの X 線回折同定結果を示す。0% Ti 合

金に生成するスケールは C 量にかかわらずすべて α -Al₂O₃ のみから成るが, Ti 添加合金で異常酸化が発生しないものは α -Al₂O₃ のほかに rutile-TiO₂ と Al-Ti 複合酸化物が検出された。この Al-Ti 酸化物は Al₂TiO₅ であり, Al₂O₃ と TiO₂ が固溶体化した複合酸化物と思われるが, 量的には微量であつて, 存在が推定されても 0.4% Ti 合金のごとく検出されない場合もあつた。異常酸化が発生した 0.6% Ti-0.08% C 合金および 1.0% Ti-0.055~0.12% C 合金にはさらに Fe 系酸化物, すなわち α -Fe₂O₃ あるいは TiO₂ と Fe₂O₃ の固溶体化したと思われる Fe₂TiO₅ 酸化物が生成している。これら Fe 系酸化物はスケールの黒色化と対応している。

酸化温度が 1000°C と低下した場合は, 1200°C 試験のような Fe 系スケールの生成はいずれの試料にも認められず, α -Al₂O₃ および TiO₂ のみの安定な酸化状況を示している。

なお試料本体の X 線回折のみでは X 線の透過能力に限界があるので, 1200°C×200 hr 試験材の一部については塩酸-クエン酸-グリセリン-アルコール溶液を用いる電解によつて地金属を溶解させてスケールのみ剝離させ, このスケール粉末を使用して X 線回折と化学分析を行なつた。Table 3 にその分析結果を示したが, スケール粉末の X 線回折によれば, 試料本体の場合には Fe 系スケールしか検出されなかつた 1.0% Ti-0.12% C 合金にも α -Al₂O₃ が検出され, Fe 系スケールの内層には α -Al₂O₃ が存在することがわかる。また化学分析によると, いずれの試料にも Al, Ti のほかに Cr と Fe の存在が認められる。一般に Fe-Cr-Al 合金を 1000°C

Table 3. Results of X-ray diffraction analysis and chemical analysis of scales formed after oxidizing in air at 1200°C for 200 hr.

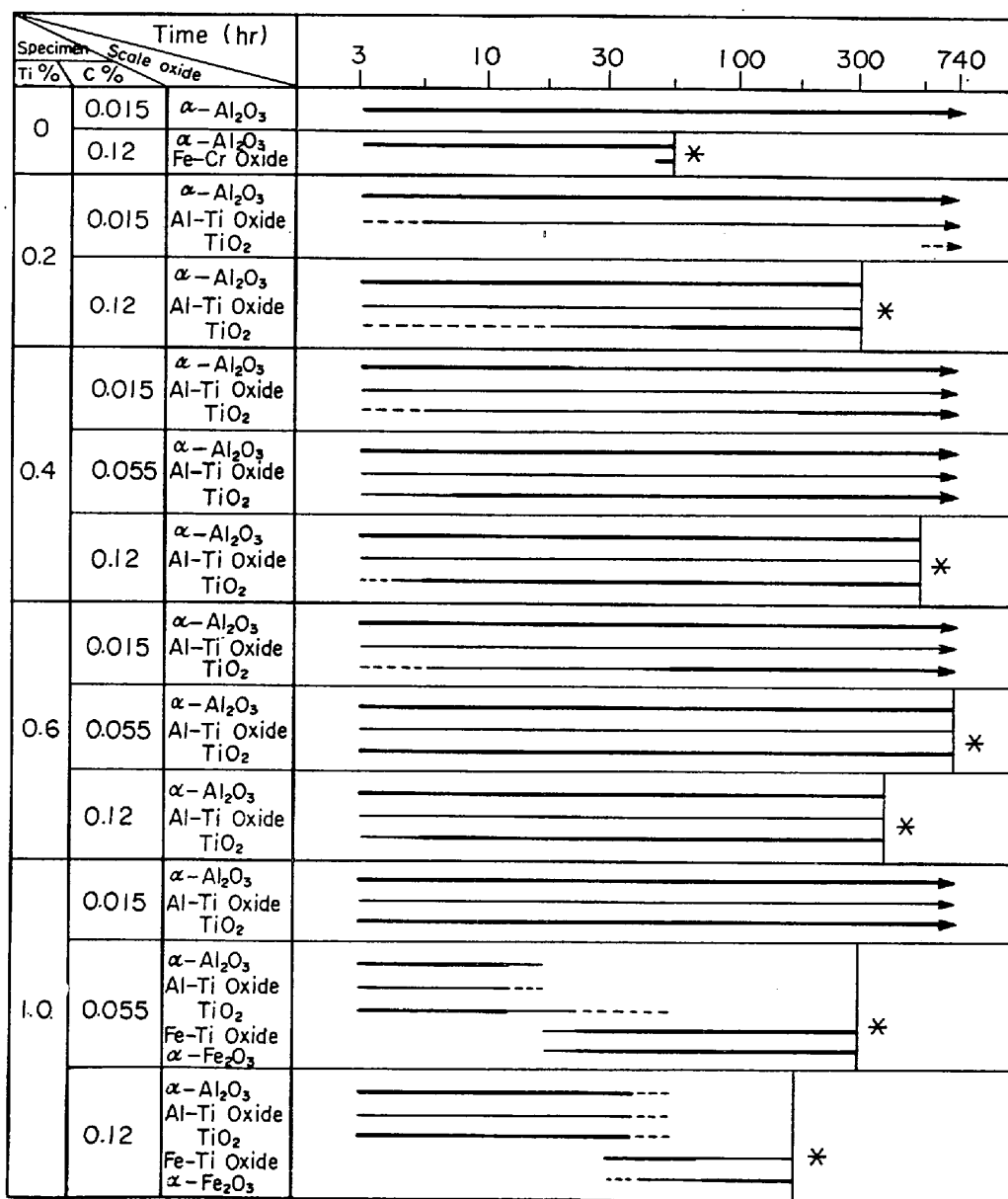
Specimen	Structure	Chemical composition(%)			
		Al	Ti	Cr	Fe
0Ti-0.12C	α -Al ₂ O ₃ *	26.7	—	23.5	9.7
0.2Ti-0.12C	α -Al ₂ O ₃ TiO ₂ Al-Ti Oxide*	34.2	11.5	11.2	4.6
1.0Ti-0.015C	α -Al ₂ O ₃ TiO ₂ Al-Ti Oxide	45.1	8.5	0.7	1.0
1.0Ti-0.12C	α -Al ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃ Fe-Ti Oxide	26.6	11.5	7.9	17.5

* A very small quantity of α -Fe was detected.

以上で高温酸化した場合、Cr, Al 量が本合金程度の組成であれば、 Al_2O_3 とともに Cr_2O_3 の存在も認められている²⁷⁾²⁸⁾。したがって生成スケール中には、X線回折では検出されなかつた Cr_2O_3 あるいは Fe が固溶した $(Cr, Fe)_2O_3$ が存在していると思われる。また 0% Ti-0.12% C 合金については Cr が Al とほぼ同程度定量され、Fe もやや多量であり、この Cr, Fe は電解剝離による試料採取時に混入した地金属中に含まれた Cr, Fe 量、あるいは X 線検出感度以下の Cr, Fe 酸化物だけでは量的に説明できないほど多量である。この理由に

ついては明らかではないが、KORNILOV¹⁵⁾ が述べているように、Cr および Fe の酸化物が Al と置換して、 Cr_2O_3 (または Fe_2O_3) + 2Al → Al_2O_3 + 2Cr (または 2Fe) の反応を行ない、 Al_2O_3 中に Cr および Al が固溶すること、あるいは拡散浮上した Cr, Fe が Al_2O_3 中に直接固溶することなどが考えられる。

次に、1200°C において酸化時間を種々変えた試料本体を使用して X 線回折を行ない、酸化時間による生成スケールの変化を調べた。その結果を Fig. 8 に示したが、この場合、測定は試料中央部にて行ない、異常酸化



- * Warning
- a very small quantity
- a small quantity
- a large quantity

Fig. 8. Changes in oxides formed on the alloy surface during oxidizing in air at 1200°C.

の前兆の場所となる試料エッジ部の変化はとらえていない。0% Ti 合金は短時間で $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成し、 Al_2O_3 スケールが剝離修復をくり返して warts に至る過程をとるが、0.12% C 合金の warts 発生時には、スケール中に $\text{FeO} \cdot (\text{Fe} \cdot \text{Cr})_2\text{O}_3$ と思われる Fe-Cr 酸化物の混在が認められる。0.2~0.6% の Ti 添加合金は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のほかに Al-Ti 酸化物および rutile- TiO_2 が生成するが、 TiO_2 は合金中の C, Ti 量が少なくなると生成が遅れる傾向にある。また、C 量が 0.055% では、0.12% にくらべて TiO_2 の生成がやや早く、これは重量増加曲線において 0.055% C 合金の短時間側の重量増加が最も大きかったことに対応している。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al-Ti 酸化物および TiO_2 からなるスケールは warts 発生まで新たな酸化物を加えずに経過するが、前述の化学分析で明らかになったように、X 線回折では検出困難な Cr-Fe 酸化物の生成や、あるいはスケール中への Cr, Fe の混入が考えられ、warts 発生直前には試料エッジ部が黒く着色する現象が認められた。これは明らかに Fe 系スケールの発生を示すものである。1.0% Ti 添加合金は 0.03% 以下の低 C 量であれば、上記と同様に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al-Ti 酸化物および TiO_2 が安定して生成するが、0.055% 以上の高 C 量になると特異な変化を示す。すなわち酸化の初期には Al_2O_3 , Al-Ti 酸化物、 TiO_2 が生成するが、時間の経過につれて Fe 系スケールが試料全面に生成し、その厚みを増すにつれて Al 系スケールは検出されなくなり、warts に至っている。しかしこの場合も、Fe 系スケールの下層には Al 系スケールが存在していると思われる。

また、冷却時に剝離したスケールは比較的スケールの表面側のものと思われるが、この剝離スケール粉末の分

Table 4. Results of X-ray diffraction analysis and chemical analysis of scales flaked off during oxidizing intermittently at 1200°C.

Specimen	Structure	Chemical composition (%)			
		Al	Ti	Cr	Fe
0Ti-0.12C (for 54hr)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Fe-Cr Oxide	38.0	—	6.5	3.7
0.2Ti-0.08C (for 740hr)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ TiO_2	45.6	*	0.4	1.4
0.4Ti-0.08C (for 540hr)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ TiO_2	*	*	*	*
1.0Ti-0.055C (for 310hr)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Fe-Cr Oxide	*	*	*	*

* Not analyzed.

析結果を Table 4 に示した。Table 4 の分析試料は、warts 発生材については、warts 発生時の剝離スケールも含むため、その場合、warts の一部とみられる Fe-Cr 酸化物が検出された。この結果から冷却時に剝離する表層スケール中には、Al-Ti 酸化物が含まれていないので、Al-Ti 酸化物はスケールと地金属の界面側に生成すると思われる。また、固溶した Cr, Fe 量については、warts の一部である Fe-Cr 酸化物の分を考えると、Table 3 の本体スケールにくらべて非常に少なく、 Al_2O_3 中に固溶していると考えられる Cr, Fe もスケール内層部にあると推定される。したがって、スケールの表面側は、比較的純粋な Al_2O_3 や TiO_2 に富んだものであることが予想される。

4. 考 察

4-1 耐スケールリング性に及ぼす C, Ti 量の影響

耐スケールリング性は合金の耐酸化性に影響する重要な因子であり、スケール自身の破壊しがたさと、スケールと地金属の密着性によつて決まるが、Fe-Cr-Al 合金は主として生成する Al_2O_3 スケールが欠陥の少ない緻密な構造を有するため、その耐スケールリング性は比較的良好といわれる。合金中の C, Ti 量はそれぞれ耐スケールリング性に影響するが、1200°C の断続酸化試験において各冷却時に発生する剝離スケールを捕集して、スケール剝離量に及ぼす C, Ti 量の影響を示すと、Fig. 9 および Fig. 10 のようになる。Fig. 9 はスケール剝離が比較的大きい 0 および 0.2% Ti 合金について C 量の影響を表わした。C 量の高い合金はスケール剝離量が

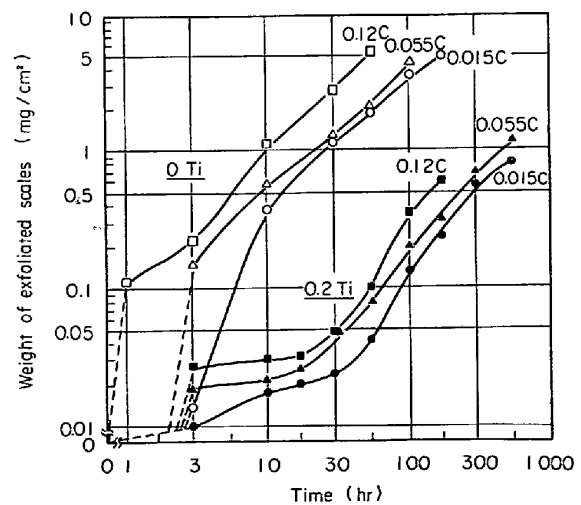


Fig. 9. Effect of carbon content on the amount of scale exfoliation in the intermittent oxidation of 0% Ti and 0.2% Ti alloys in air at 1200°C.

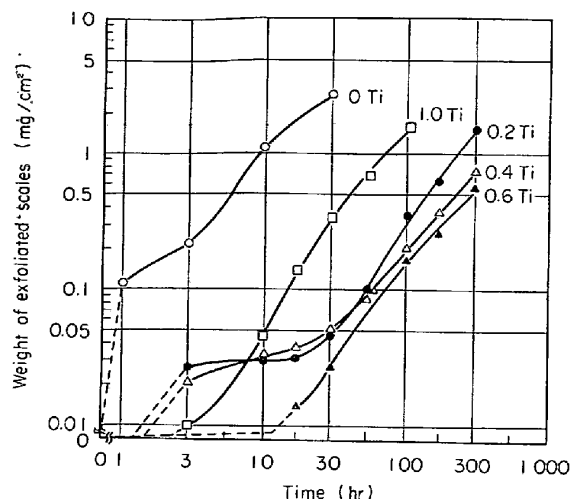


Fig. 10. Effect of titanium content on the amount of scale exfoliation in the intermittent oxidation of 0.12% C alloys in air at 1200°C.

きいことがわかる。その理由として、たとえば Boggs¹⁷⁾が Fe-Al 合金で述べているように、合金中の C が選択酸化する結果 CO あるいは CO₂ を生成し、これらの高圧ガス分子がスケール中に内在し、あるいはまたスケールと地金属の界面に浮上して、スケール膜を破壊する作用が考えられる。一般に C のこのような作用は他の金属においても認められている²⁹⁾。

一方、合金中の Ti は酸化して TiO₂ となり、一部は Al₂TiO₅ となるが、この TiO₂ および Al₂TiO₅ 生成が耐スケリング性に及ぼす影響について従来明確ではなかった。Fig. 10 には 0.12% C 合金について Ti 添加量の影響を示した。Ti 量が 0% では剝離量は著しく大であるが、0.2% と少量添加されることによつて急激に改善され、さらに Ti 量が増加するにつれてその効果を高める。ただし 1.0% と多量になると試料エッジ部に黒色の Fe 系スケールが生成し、これが剝離するため剝離スケール量は大となつている。したがつて Ti の添加は合金の耐スケリング性の向上に著しい効果を示すことが明らかである。その理由は Ti を添加すると Al₂O₃ 中あるいはスケール最表面に TiO₂ が生成することによつてスケールの厚みを増し、しかもスケールを緊密にすることが主因と思われる。

以上のごとく耐スケリング性の観点から C 量の増加は合金の耐酸化性を劣化させ、逆に Ti の添加は耐酸化性の向上に寄与するといえる。

4.2 酸化増量に及ぼす C, Ti 量の影響

すでに Fig. 5~7 に示したように増量曲線は C, Ti 量によつて特異な変化を示し、Ti 添加合金では C 量が

0.055% のところで短時間側の増量値が最も大きいことを述べた。この現象に対し、Fe-Cr-Al 合金の酸化挙動に及ぼす C と Ti の影響は次のように考えることができる。合金中の C は CO あるいは CO₂ を生成して直接スケールを破壊すると同時に、スケールと地金属の界面に gas pocket として存在し、またスケール中にも内在してスケールの緻密性を低下させる結果、酸素の path として作用する。C 量が多いほど CO, CO₂ の生成は活発になるので、酸化増量値は上昇する。合金中の Ti は、その酸化反応の自由エネルギー³⁰⁾から考えて、Fe や Cr よりも優先酸化しやすく、Fe の耐酸化性を向上させる効果が予想されるが、Fe-Cr-Al 合金に複合添加するとむしろ酸化増量値を上昇させている。これは Al₂O₃ にくらべ TiO₂ は酸素の侵入や金属元素の拡散を抑制する効果が劣つているためであり、その一原因として酸化物結晶の電気伝導度が考えられる。電気伝導度は金属イオンを考えた場合、金属元素の拡散のしやすさの尺度となるが、TiO₂ の電気伝導度³¹⁾はたとえば 1000°C においては Al₂O₃ の 10⁻⁷Ω⁻¹・cm⁻¹ にくらべて 10⁻⁴Ω⁻¹・cm⁻¹ と大きく、TiO₂ 生成によつて Al₂O₃ 中の金属イオンの拡散を抑制する効果を減少させ、1.0% と多量の Ti を添加し TiO₂ の生成が活発になると、Fe 系スケールが表面に生成するようになる。また酸素の path に影響するスケールの緻密性についても、TiO₂ 結晶は Al₂O₃ 結晶よりも劣つていると思われる。

以上のことから C, Ti はいずれもその添加量に比例して酸化増量値を上昇させることが予想されたが、実際には C 量および Ti 量に比例して重量増加せず、C と Ti の相対的な量によつて変化している。その原因は炭化物について考えることが妥当と思われる。素材中の C, Ti は Cr 炭化物および Ti 炭化物として固定されるが、1200°C という高温ではこれらの炭化物のかなりの量が固溶すると思われ、濃度勾配にしたがつて表面側へ拡散する。Photo. 5 に 1.0% Ti-0.12% C 合金の例で示したように、素材中に存在する炭化物は 10 hr ですでに表面側では分解し、脱炭が認められ、さらに時間の経過とともに板厚全体に進行し、炭化物が減少している。このように、1200°C においては、炭化物として固定されている Ti も固溶、拡散して酸化増量値に影響する。しかしながら炭化物を形成している Ti が、完全に固溶、拡散して酸化増量値に影響を及ぼすのは酸化がかなり進行してからであり、酸化の初期にはむしろ、C と Ti の相対量によつて決まる炭化物として固定されない free な Ti 量を考慮する必要がある。Ti 添加合金の増量曲線において、短時間側の高 C 合金の増量値が低

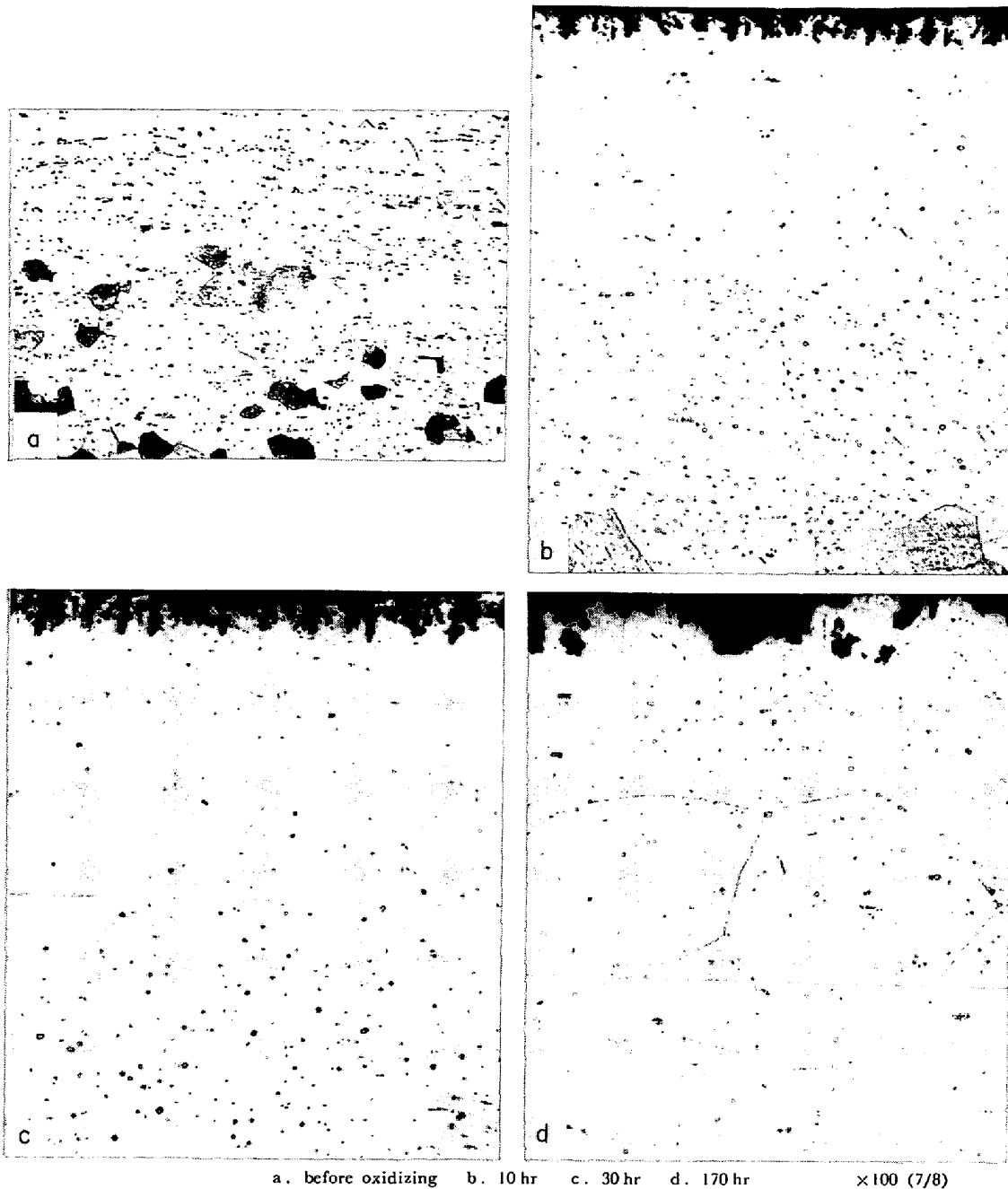


Photo. 5. Changes in microstructure of 1.0 Ti-0.12C alloy during oxidizing at 1200°C.

値であるのは、Ti が炭化物として固定されているためであり、時間が経過して拡散する Ti が十分に効いてくると、高 C 合金の酸化増量値は大きくなる。したがって、素材中の free Ti 量は増量曲線の短時間側のたちあがり寄りに寄与し、同 Ti 量では C 量が少ないほど、同 C 量では Ti 量が多いほど、free Ti が多量となるので、短時間酸化では高 C 合金のたちあがり遅れる。一方、増量値には C 量も影響するので、0.055% C 合金において初期の増量値が最も大きく、30 hr 以後になつて炭化物の固溶が十分になると、高 C 合金の増量値が高くなることを説明できる。

すでに 200 hr 連続試験で述べたように、地金属へのスケール浸食深さは酸化増量値にほぼ比例している。Photo. 6~8 に 0, 0.4 および 1.0% Ti 合金のスケールを含む断面組織を 30 hr と 740 hr について比較して示した。ただし warts 発生材は warts 発生時の正常部の組織である。

0% Ti 合金は C 量にかかわらず類似のスケール組織であつたので、0.055% C について示したが、スケールの浸食はほとんどみられず、表層スケールは大部分が剝離している。0.4% Ti 合金は 0.015 および 0.12% C のスケール浸食が少なく、規則的にその厚みを増していく。

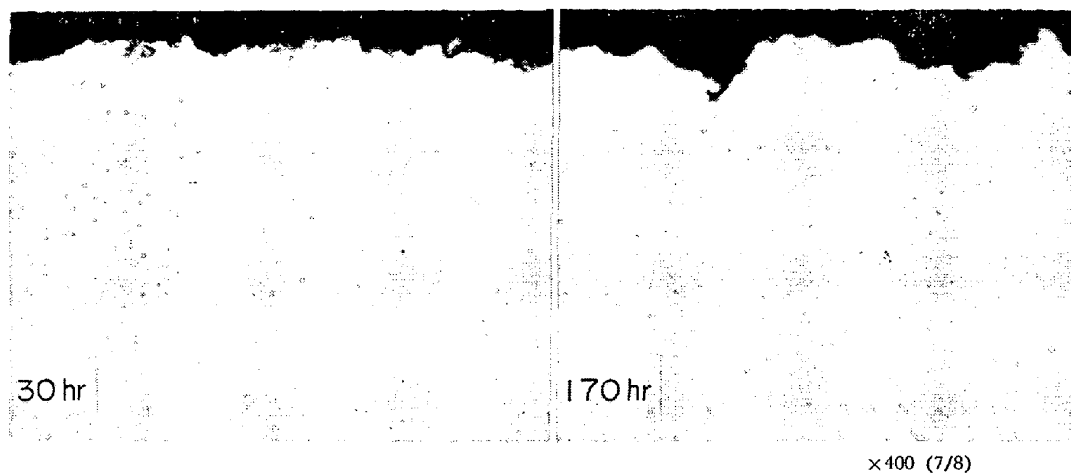


Photo. 6. Cross sections of scales formed on 0Ti-0.055C alloy oxidized at 1200°C.

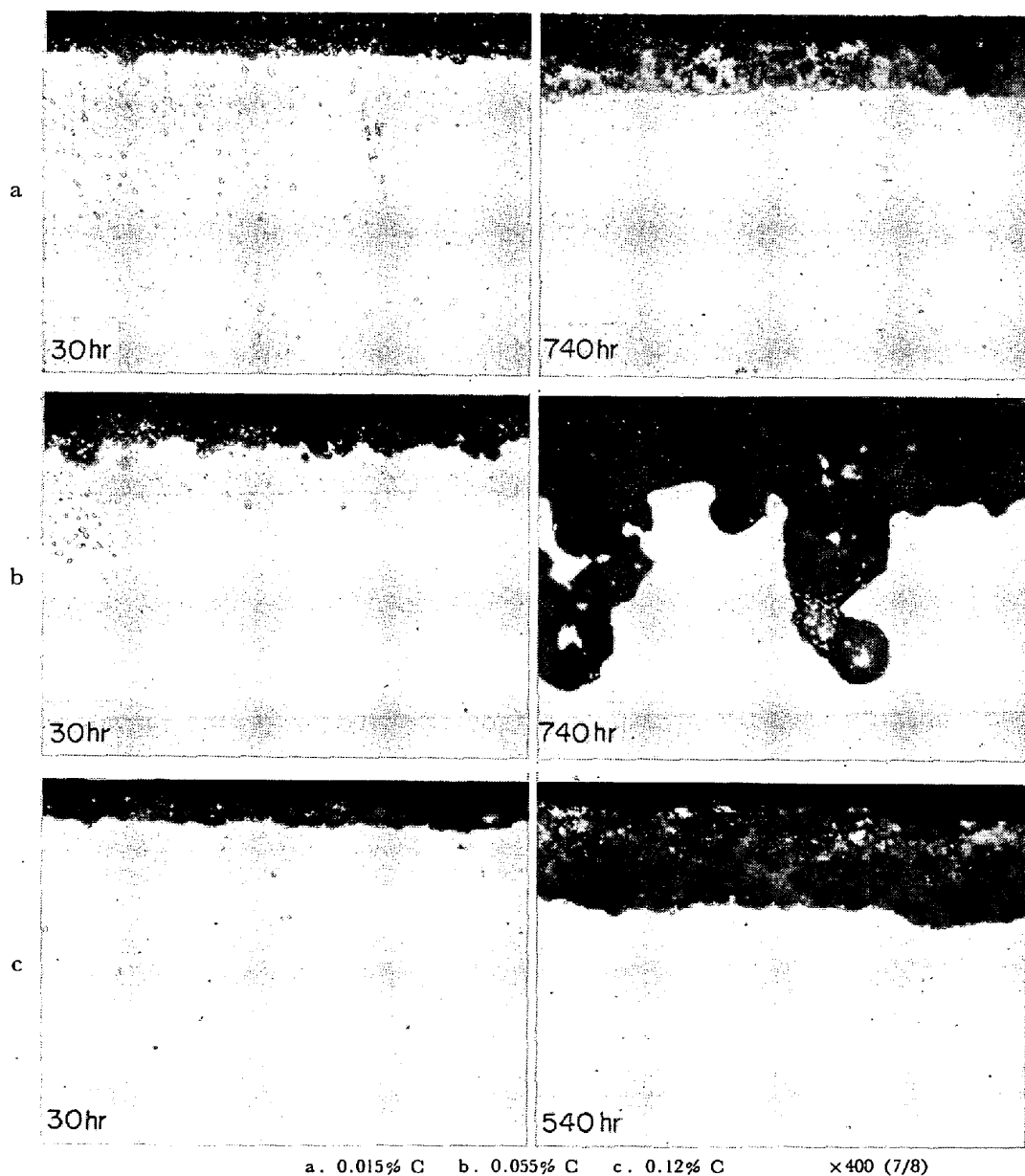


Photo. 7. Cross sections of scales formed on 0.4%Ti alloys oxidized at 1200°C.

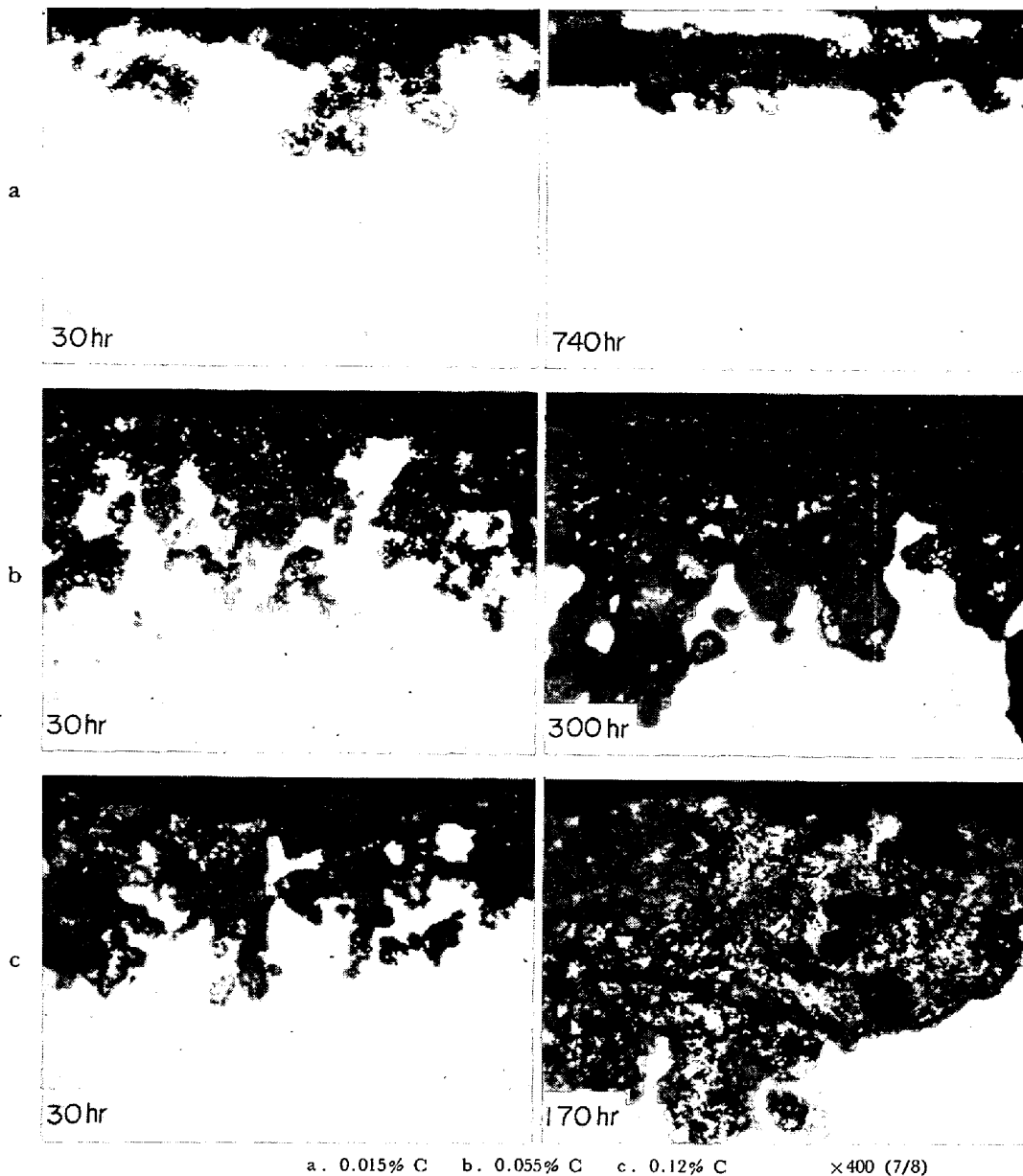


Photo. 8. Cross sections of scales formed on 1.0% Ti alloys oxidized at 1200°C.

傾向であるが、酸化増量値のたがりの大きい 0.055% C は、30 hr ですでに局所的なスケールの発達が認められ、740 hr では著しい浸食となつている。さらに 1.0% Ti 合金は、0.4% Ti 合金にくらべて局所的なスケールの発達が著しく、30 hr においてすでに深い浸食となつている。740 hr と比較すると明らかなように、0.015% C のスケール浸食は短時間で停止し、その後全面から規則的なスケールの成長が生じているのに対し、0.055 および 0.12% C では局所的なスケールの発達が続行している。

0% Ti ではスケールの浸食がほとんど認められず、Ti 量が多いほど著しい傾向があることから、局所的なスケールの発達は Ti に関係していることが考えられる。

つまり局所的な発達は、スケールと地金属との界面の酸化反応による内部酸化の一種と考えれば、 Al_2O_3 スケール中を通つて侵入した酸素が界面に存在する free Ti と反応したものといえる。しかしこれらについては、ごく短時間側のスケール層の変化、あるいは界面の Ti の濃度分布などを明らかにする必要がある、明確なことは不明である。

4.3 warts の発生について

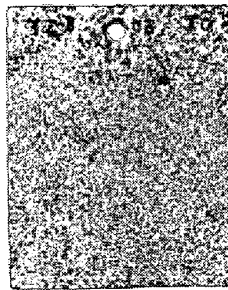
一般に Fe-Cr-Al 合金の耐酸化性は $\alpha-Al_2O_3$ を主体とするスケールの強力な保護性によるが、この Al_2O_3 スケールが Al の連続的な補給のもとで生成されると良好な酸化状況を示し、長時間の使用に耐える。一方スケールが破壊され、Al の補給が不足して、新しいスケール

ルが生成されずに地金属中の Fe の酸化が生じたり、また、生成した Al_2O_3 の保護性が低下して Al_2O_3 中の欠陥を通つて Fe の拡散が進み、スケールの表面に Fe の酸化物が生ずるようになると、安定した酸化が行なわれずに急速な Fe, Cr の酸化が起こつて、いわゆる warts と呼称されるガラス状スケールが発生する。

1200°C 酸化によつて発生する warts は、C 量と Ti 量のおのおのによつて影響される。warts の発生状況は Photo. 9 に示すように三つの形に大別される。(A) に 0% Ti 合金の例を示したが、この場合、白ないしは白桃色の Al_2O_3 スケールが剝離、修復をくり返し、warts

発生の前には試料全面から茶色スケールが滲出する。この茶色スケールは構造的には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であるが、化学分析によると Fe, Cr の混入量はかなり多くなつていたので、 Al_2O_3 スケールが剝離、修復をくり返す間に Al_2O_3 の保護性が低下して、地金属から Fe や Cr の拡散が行なわれる結果、さらに Al_2O_3 の緻密さが低下して、warts に至つたものと思われる。C, Ti 量の多い Ti 添加合金は、(C) に示すように、warts 発生に先だつて試料全面から黒色の Fe 系スケールが滲出する。C 量が低く、Ti 量が適当であれば、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Al-Ti}$ 酸化物のスケールが安定して生成するが、C, Ti と

(A) 0 Ti-0.12C

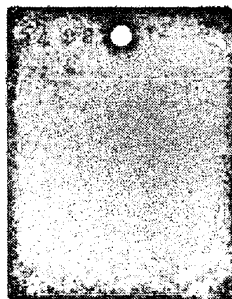


30hr

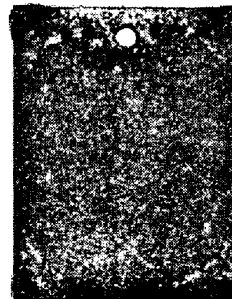


54hr *

(B) 0.6Ti-0.08C

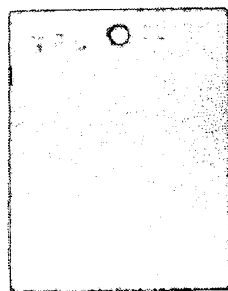


100hr

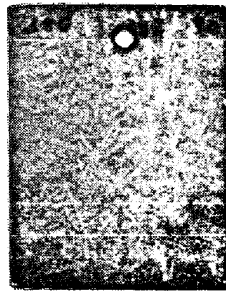


170hr *

(C) 1.0Ti-0.12C



10hr



30hr



170hr *

* warts

Photo. 9. Appearance of alloys oxidized in air at 1200°C for various times.

も多量の場合には TiO_2 が多量に生成し、これが Al_2O_3 スケールの保護性を低下させる。その結果、地金属から Fe, Cr の拡散を促し、同時に酸素の path も増加して、スケール表面に Fe 系スケールを生成するようになり、warts に導く。また、全面から Fe 系スケールを生ずることなしに warts に至る場合は、その前に試料エッジ部が黒く着色するが、これを (B) に示す。この黒色スケールは Fe 系スケールの生成を示すものであり、一般にエッジ部は反応面積が大きく、かつ Al の補給が不足する傾向にあるため、酸化反応が加速される傾向にあることによる。

このように発生した warts は Cr を含む Fe の酸化物から成ることが一般的に認められている²⁵⁾²⁶⁾。たとえば 0% Ti-0.015% C 合金、1.0% Ti-0.12% C 合金に発生した warts 部のスケールを粉末化して、分析すると、Table 5 に示すごとくである。この結果から warts 部を構成する酸化物は $\alpha-Fe_2O_3$ と $FeO \cdot Cr_2O_3$ であることが確認された。この Cr のスピネル酸化物が多量に生成することが warts 部に特徴的である。しかも warts の成長は著しく大きく、その外観が溶融したごとくガラス状を呈することから考えて、いわゆる catastrophic oxidation³²⁾³³⁾ と類似と思われる。

また、warts 直下の地金属中には Al の窒化物が生成することも認められているが、Photo. 10~12 は warts 発生材の断面組織の代表例を示した。warts 下部の地金属中には、0% Ti 合金に Al 窒化物が、Ti 添加合金に

Table 5. Results of X-ray diffraction analysis and chemical analysis of warts.

Specimen	Structure	Chemical composition (%)				
		Al	Ti	Cr	Fe	C
0Ti-0.015C	$\alpha-Fe_2O_3$ Fe-Cr Oxide	1.51	—	18.12	54.51	0.03
1.0Ti-0.12C	$\alpha-Fe_2O_3$ Fe-Cr Oxide	2.37	0.05	17.95	53.84	0.15

Al 窒化物と Ti 窒化物が生成している。Al 窒化物は針状あるいは塊状の粗大粒に成長しているが、Ti 添加量が増すほど Al 窒化物は減少し、Ti 窒化物が増加する。これは窒化反応の自由エネルギー³⁴⁾を考えると、Al よりも Ti の方が大きく、したがって窒素に対する親和力は Ti のほうが大きいため、Ti 窒化物が先行して析出し、Al 窒化物の析出量が減少しているものと思われる。この窒化物は warts 発生と関連づけて、窒化物が生成して Al を消費するため warts 発生の原因になるという考え方²⁶⁾と、warts 発生の結果窒化物が附随的に生成するという考え方²⁵⁾とがあり、異常酸化において窒化物が生成する機構についてはいまだ定説がない。窒化物は Photo. 2 に前掲したように、warts 発生の前兆として試料エッジ側にすでに認められる場合もあるが、明らかに厚い Fe 系スケールが生じて黒色を呈しても、その下

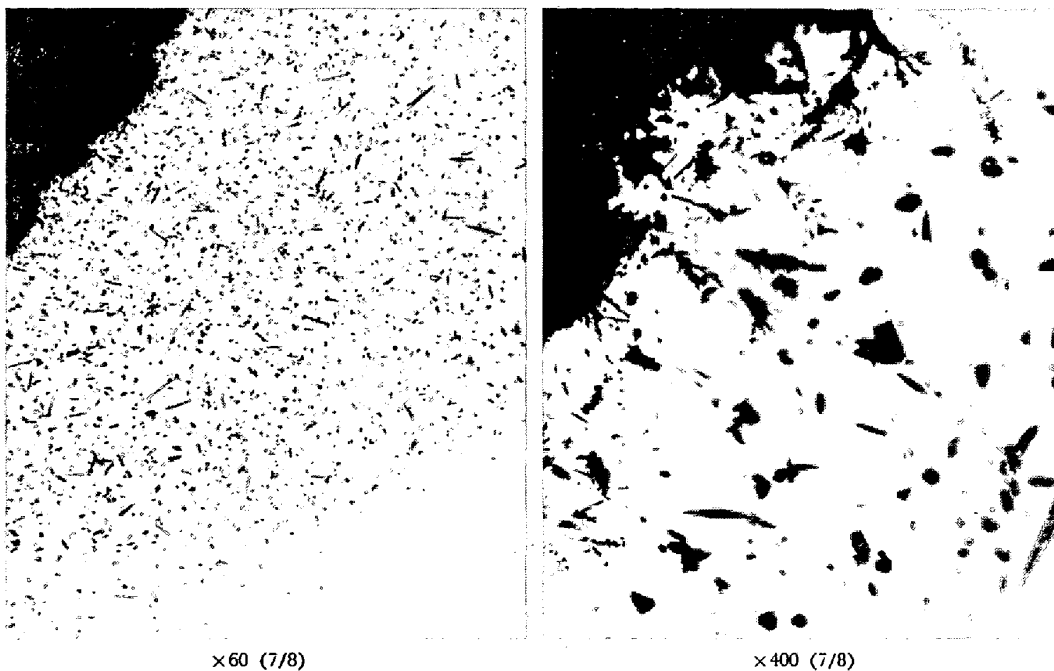


Photo. 10. Microstructures of the underside of warts formed on 0 Ti-0.12 C alloy oxidized at 1200°C for 54 hr.

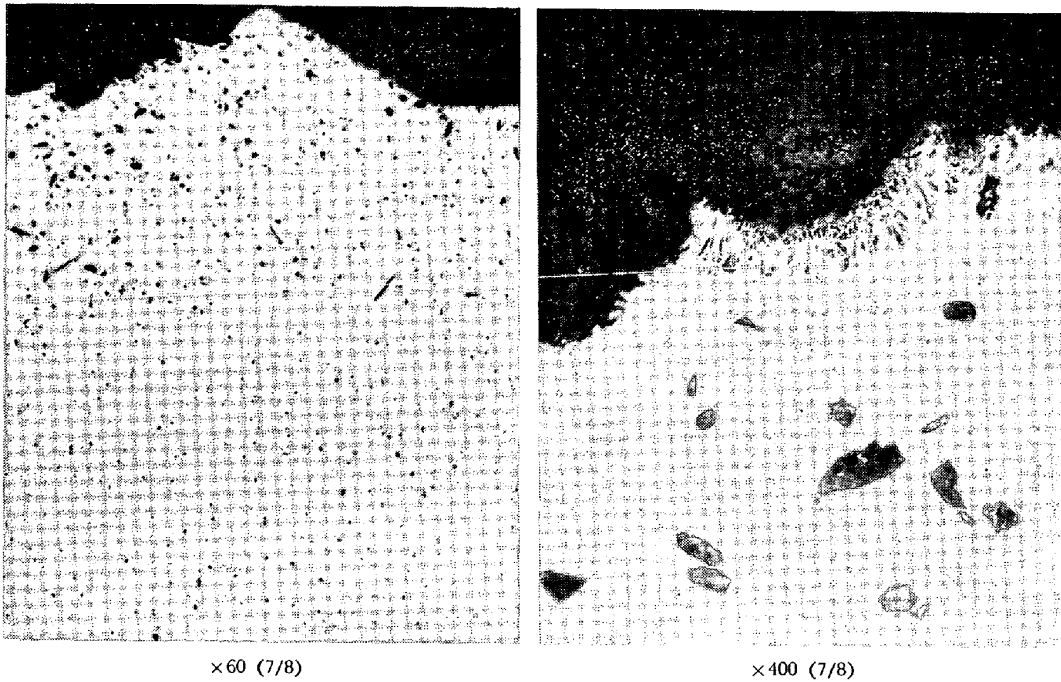


Photo. 11. Microstructures of the underside of warts formed on 0.4 Ti-0.12 C alloy oxidized at 1200°C for 540 hr.

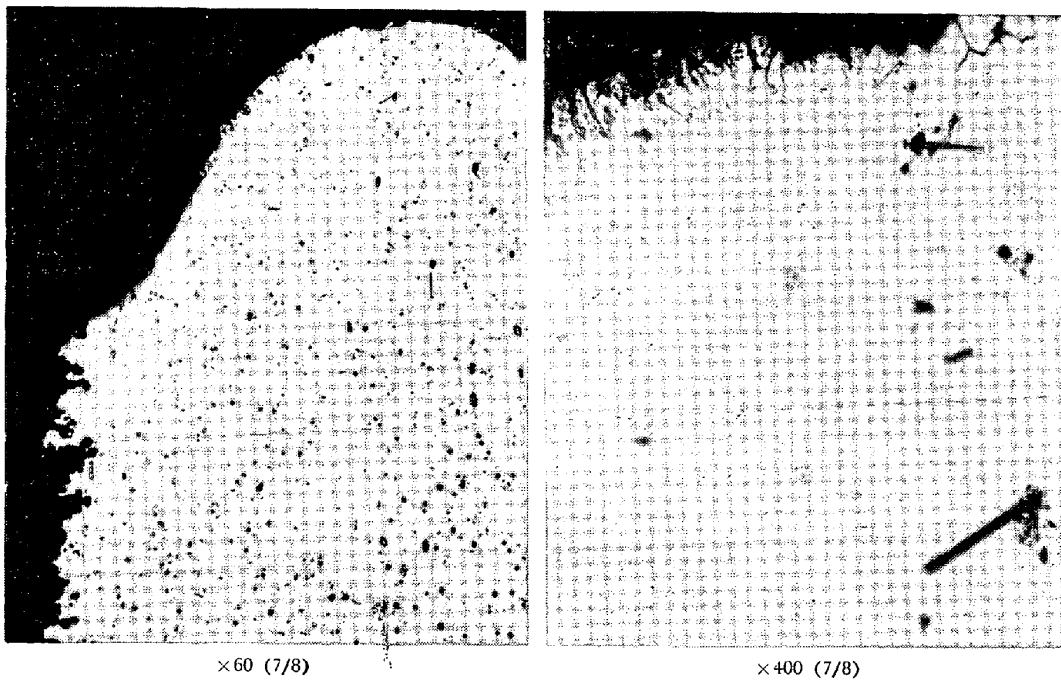


Photo. 12. Microstructures of the underside of warts formed on 1.0 Ti-0.12 C alloy oxidized at 1200°C for 170 hr.

部組織中には何ら窒化物が認められない場合も多い。また、純酸素雰囲気中で Fe-Al 合金を酸化させても異常酸化が発生するという報告³⁵⁾もある。したがって、warts 発生には必ずしも窒化物の先行生成が必要条件とはいえず、次のごとく考えられる。酸化の進行によつて Fe 系スケールが生成して異常の兆候が現れると、このスケールは Al あるいは Ti の酸化物にくらべて著しく緻密性

が劣り、しかも反応速度も大きいため、酸素だけでなく窒素の侵入も開始される。窒素が侵入するようになると、地金属中の Ti, Al が窒化反応を起こす結果、Al, Ti が消費され、急速に warts に至るものと思われる。

以上のことから考えると、warts 発生に至る過程は次のようになる。Ti 無添加合金は Al_2O_3 スケールが剝離、修復をくり返すことによつて酸化が進行するが、Al

の補給が不足してスケールの修復がとどこおつたり、 Al_2O_3 の緻密性が低下して Fe や Cr の混入が多くなつたりすると、warts が発生しやすくなる。C は CO あるいは CO_2 を生成することによつてスケールを直接破壊し、かつ酸素の path となることによつて、warts 発生を加速する。また、Ti 添加合金では、 TiO_2 の生成が Al_2O_3 スケール膜の強化に寄与するが、 TiO_2 が多量に生成すると Al_2O_3 の保護性を低下させ、酸素の path および Fe, Cr の拡散が増加し、表面に Fe 系スケールの生成をひき起こすことによつて warts 発生に至る。したがつて、Al が連続的に補給され、生成する Al_2O_3 膜が酸素の侵入および Fe, Cr の拡散を抑えている間は良好な酸化を示すが、その保護性が低下して Fe や Cr の酸化が多くなると、もはやその保護性を保てなくなり、急速に warts に発展する。

5. 結 論

Fe-18% Cr-3% Al 合金の C 含有量を 0.015~0.12%, Ti 添加量を 0~1.0% の範囲で変えて、大気中 1000°C および 1200°C の耐酸化性に及ぼす C と Ti の影響を検討した結果、以下のことが明らかになつた。

1) 1000°C においては、C, Ti 量を変えてもその効果はあまり認められないが、1200°C では、酸化増量値と異常酸化の発生に著しい影響を及ぼす。1200°C の酸化増量値は、C, Ti 量が多くなるほど増大する傾向にあるが、増量曲線の短時間側では C 量が 0.055% の合金が最も高値を示し、高 C 合金は初めむしろ低値にある。

2) C はスケールを剝離させると同時に、酸素の path として作用して、異常酸化の発生を加速し、酸化増量値を上昇させる。C 量が 0.055% 以上で著しく、特にくり返し加熱冷却の条件下では影響が促進される。

3) Ti はスケール中に Ti 酸化物を形成することによつて、スケールを強化してスケールの剝離を防止し、耐酸化性を向上させるが、逆に酸化増量値も増加させる。

4) 安定な酸化は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + (\text{Al-Ti 酸化物})$ がスケールの主体をなして連続的に生成することにより行なわれ、Fe 系スケールが生成すると異常酸化に進む。異常酸化部の地金属中には Al および Ti の窒化物が多量に生成する。

5) このような安定な酸化を維持するためには、Fe-18Cr-3Al に対して $C < 0.03\%$, $\text{Ti} = 0.2 \sim 0.4\%$ の添加が望ましく、この組成の合金は 1200°C のくり返し加熱冷却の条件においても、長時間の酸化抵抗性を示す

ことが予想される。

文 献

- 1) E. SCHEIL and E. H. SCHULZ: Arch. Eisenhüttenw., 6 (1932/1933), p. 155
- 2) 三島, 川勝, 難波: 鉄と鋼, 28 (1942) 5, p. 563
- 3) W. HESSENBRUCH: Metalle und Legierungen für hohe Temperaturen, Erster Teil, (1940), [Julius Springer]
- 4) 門, 山崎, 山中, 吉田: 鉄と鋼, 58 (1972) 11, p. 314
- 5) J. E. HAUCK: Materials Engineering, 76 (1972) 3, p. 52
- 6) J. W. SJOBERG and A. I. ROZMANITH: Materials Protection and Performance, 10 (1971) 9, p. 31
- 7) R. E. Oldrieve: NASA TMX-67984, (1971)
- 8) J. K. TIEN, M. K. MALU, J. M. DAVIDSON, and N. A. GJOSTEIN: SAE 740090, (1974)
- 9) J. M. FRANCIS and W. H. WHITLOW: Corrosion Sci., 5 (1965), p. 701
- 10) H. PFEIFFER: Werkstoffe Korrosion, 8 (1957), p. 574
- 11) J. E. ANTILL and K. A. PEAKALL: JISI, 205 (1967), p. 1136
- 12) J. M. FRANCIS and J. A. JUTSON: Corros. Sci., 8 (1968), p. 445
- 13) 池田, 大橋, 伊藤: 日本金属学会誌, 34 (1970), p. 1140
- 14) W. HESSENBRUCH: Metalle und Legierungen für hohe Temperaturen, Erster Teil, (1940), p. 112 [Julius Springer]
- 15) I. I. KORNILOV: Alloys of Iron-Chromium-Aluminum, Poligrafkniga, (1945), Moscow
- 16) 池田, 大橋, 伊藤: 日本金属学会誌, 36 (1972), p. 144
- 17) W. E. BOGGS: J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 6, p. 906
- 18) 例えば C. R. AUSTIN: Trans. ASM, 22 (1934), p. 31
- 19) W. HESSENBRUCH: Metalle und Legierungen für hohe Temperaturen, Erster Teil, (1940), p. 118 [Julius Springer]
- 20) 三島, 川勝, 難波: 鉄と鋼, 28 (1942), p. 61
- 21) W. HESSENBRUCH: Metalle und Legierungen für hohe Temperaturen, Erster Teil, (1940), p. 98 [Julius Springer]
- 22) E. N. CANTWELL, I. T. ROSEN LUND, W. J. BARTH, F. L. KINNER, and S. W. ROSS: SAE 690139, (1969), p. 55
- 23) J. K. TIEN and F. S. PETTIT: Met. Trans., 3 (1972), p. 1596
- 24) G. C. WOOD: Werkstoffe Korrosion, 22 (1971) 6, p. 498
- 25) H. PFEIFFER and H. THOMAS: Zunderfeste Legierungen, (1963), p. 314, p. 360 [Springer-

- Verlag]
- 26) 門, 山崎, 山中, 吉田: 鉄と鋼, 58 (1972) 11, p. 315
- 27) W. C. HAGEL: Corrosion, 21 (1965), p. 319
- 28) O. KUBASCHEWSKI and B. E. HOPKINS: Oxidation of Metals and Alloys, (1962), p. 237 [Butterworths]
- 29) M. J. GRAHAM and D. CAPLAN: J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 6, p. 769
- 30) L. L. SHREIR: Corrosion, 1 (1963), p. 7. 122 [George Newnes]
- 31) L. E. PRICE and G. J. THOMAS: J. Inst. Metals, 63 (1938), p. 21, p. 29
- 32) C. E. BIRTHENALL: Oxidation of Metals and Alloys, ed. by D. L. Douglass, Seminar of ASM, (1971), p. 197 [ASM]
- 33) K. HAUFFE: Oxidation of Metals, (1965), p. 250 [Plenum Press]
- 34) L. L. SHREIR: Corrosion, 1 (1963), p. 7. 126 [George Newnes]
- 35) F. SAEGUSA and L. LEE: Corrosion, 22 (1966), p. 168
-