



フェライトステンレス鋼の高温酸化

富士川 尚 男*

High Temperature Oxidation of Ferritic Stainless Steels

Hisao FUJIKAWA

1. 緒 言

耐熱ステンレス鋼の中でフェライト鋼はオーステナイト鋼に比較して高温強度が低いため、耐酸化性からの使用限界よりも低い温度にその使用限界があつた。そのため厨房用、装飾用、耐食用などの用途がほとんどであつた。しかし約 10 年前から自動車の排気ガス浄化装置用の薄鋼板への用途拡大によつて耐熱フェライトステンレス鋼が大きく発展し、多くの耐熱鋼が開発された。その後暖房用などの用途への拡販はあるが、新たな用途への発展が期待される段階にある。

高温の使用環境としては各種燃焼ガス中で使用された場合の酸化性雰囲気 (O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O , SO_2 , ハロゲン化合物などの共存の場合が多い) と化学工業などの原料ガス中で使用された場合に多い還元性雰囲気 (H_2 , C_nH_{2m} , H_2O , CO , CO_2 , H_2S , ハロゲン化合物などの共存の場合が多い) での腐食、またそれら雰囲気ガスに加えて低融点付着物などによる溶融塩腐食の環境もある。したがつて高温腐食現象も酸化、硫化、浸炭、窒化など複数の現象が生ずる例が多いが、これらの基本となる酸化現象について述べる。その中でも高温酸化機構についてはすでに多くの参考書、解説などにまとまつた報告があるので^{1)~7)}、実用のフェライトステンレス鋼の大半である 11~25%Cr 鋼を中心に、その耐酸化性限界、酸化挙動、成分元素効果および最近の開発鋼の紹介を中心に概括する。

2. 耐酸化性限界

鋼の耐酸化性限界は使用雰囲気あるいは腐食代の考え方によつて異なる。通常よく検討されている大気中での高温酸化を例に述べるが、一定の酸化量をもとに鋼の耐酸化性を Cr 量によつて求めたのが Fig. 1 である⁸⁾。フェライトステンレス鋼の範疇の Cr 量になると 800°~1050°C の耐酸化性を有するようになる。FONTANA らの現用鋼の結果もこの図に示す⁹⁾ とおり同様の範囲であることがわかる。これら鋼の耐酸化性を向上させるた

めに Si, Al など耐酸化性に有効な元素が添加されているが、後述する。

3. 酸化挙動

3.1 酸化スケールの成長速度

合金が高温で加熱された場合、雰囲気中の酸素分圧に応じた酸化スケールが生成する。その酸化の進行は Fig. 2 のような過程を示す¹⁰⁾。すなわち大気酸化の場合、初期にはほぼ合金組成に応じた酸化物の核生成が起こり、急速に横方向に発展し合金表面を全面覆つた酸化スケールが生成する¹¹⁾。この酸化スケールは金属と酸素の直接反応を阻止する。その後酸化スケール中の金属イオンと酸素イオンの拡散によつて酸化スケールが成長する。したがつて放物線則に従つてスケールが成長するが、その場合合金元素はスケールと地金界面の酸素分圧に応じて選択的に酸化される。しかし酸化スケールが破壊した場合、破壊部に選択酸化元素からなる酸化スケールを速やかに形成させるほど合金表面に選択酸化する元素の濃度が不足していると急激に酸化量が増大する (Fig. 2 第 3 段階)。したがつてこの第 3 段階を使用寿命以降とす

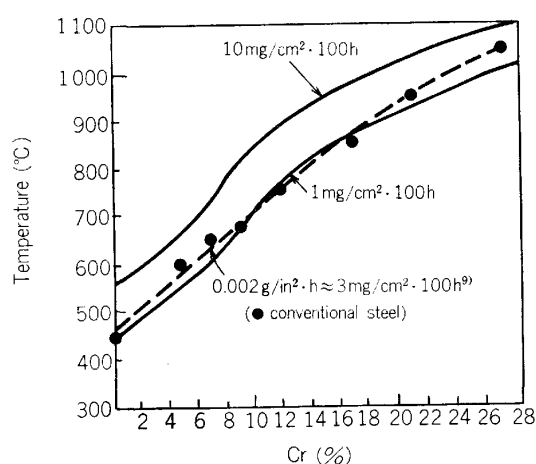
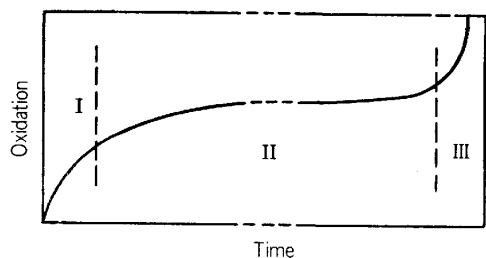


Fig. 1. Summary of scaling temperature of Cr steel in air⁸⁾⁹⁾.

昭和 59 年 3 月 8 日受付 (Received Mar. 8, 1984) (依頼解説)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagashondori Amagasaki 660)



- I. Transient stage: Ratio of cations in scale approximately same as that in alloy.
- II. Steady state: Oxide morphology and composition determined by diffusion and thermodynamics of oxide/alloy system.
- III. Breakaway: Initiated by mechanical factors: eventually scale contains alloying components in original alloy ratio.

Fig. 2. Schematic alloy oxidation kinetics showing different stages in alloy oxidation¹⁰⁾.

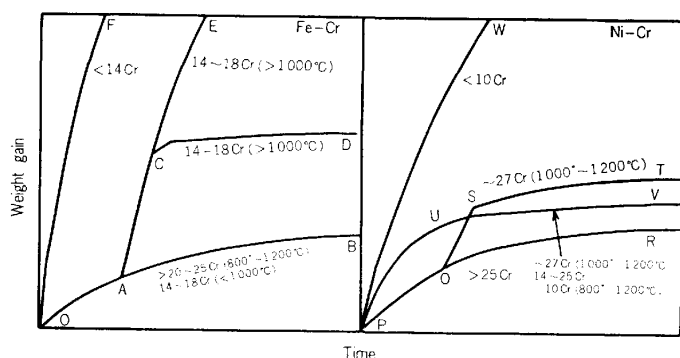


Fig. 3. Schematic growth curves for the oxidation of pure Fe-Cr and Ni-Cr alloys¹²⁾.

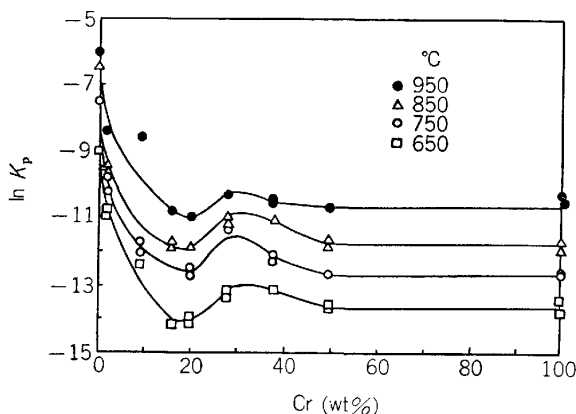


Fig. 4. Parabolic oxidation rate constants for iron-chromium alloys at various temperatures¹³⁾.

るためにはある程度の量 (使用環境による) 以上の選択酸化元素を含有させることによつて耐高温酸化材料として成り立たせることになる。

Fe-Cr 合金において Fig. 3 のように¹²⁾Cr は耐酸化性に有効であり, Cr 量の増加によつて異常酸化の起こる温度域が高くなり, (20~25)%Cr 鋼になると耐酸化性限界温度が 1000°C を超えることがわかる. Fig. 4 は Fe-Cr 合金の酸化速度常数 (K_p) に及ぼす Cr 量の影響を示す¹³⁾. (18~20)%Cr 鋼までは Cr 量の増加

とともに K_p は減少するが, それ以上に Cr 量が増加すると若干酸化速度が増加している. しかしこの増加の程度は小さく耐酸化性のすぐれた範囲内と考えられ, Fig. 1 あるいは Fig. 3 に示したように耐酸化性限界温度は Cr 量の多い方が高い.

酸化速度常数から見掛けの活性化エネルギーを求めた報告は多い^{14)~23)}. これらの結果をまとめたのが Fig. 5 である²⁴⁾. きわめてばらつきが大きく活性化エネルギーは 36~65 kcal/mol の範囲で報告されている. これは材料あるいは酸化条件の相違で酸化を律速しているのが Cr の拡散であつたり Fe の拡散であつたりしているためと思える.

つぎに Cr_2O_3 中の Cr, Fe および酸素の拡散係数について Fig. 6 に示す³¹⁾が, Cr の拡散がもつとも速いことがわかる. Fe-Cr 合金中の相互拡散係数も Fig. 7 に示す³⁷⁾が, 20%Cr 付近に最大値を示す. 20%Cr 付近で酸化速度がもつとも遅くなる Fig. 4 の結果はこのことと関連して説明される.

3.2 酸化スケールと地金表面の組成

Fe-Cr-O 三元平衡状態図のうち 1000°C の例を Fig. 8 に示す³⁸⁾. 大気酸化のように外方に酸化スケールが発達する場合の酸化スケールについて考える. Fe-Cr 合金を 950°C で加熱した場合の生成酸化スケール中の Fe 濃度を Fig. 9 に示す¹³⁾. 20%Cr 付近まで急速に Fe 濃度が減少し, それ以上の Cr 量では緩やかに減少する. 18%Cr 付近で酸化スケールは P 型から n 型に転換し, その部分でもつともすぐれた耐酸化性を示すと報告されている. この結果は Fig. 4 と一致する.

Fe-Cr 合金においてすぐれた耐酸化性を維持するためには一様な Cr_2O_3 保護層の生成, 保持が条件となる. Fig. 2 に一般的な酸化スケールの生成過程につい

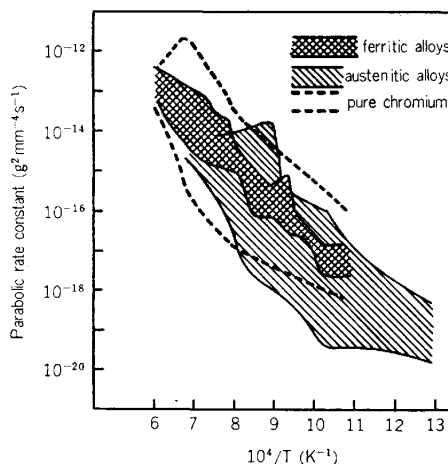


Fig. 5. Comparison of parabolic rate constants for the oxidation of ferritic^{14)~16)} and austenitic^{14)17)~22)} stainless steels and of pure chromium²³⁾²⁴⁾.

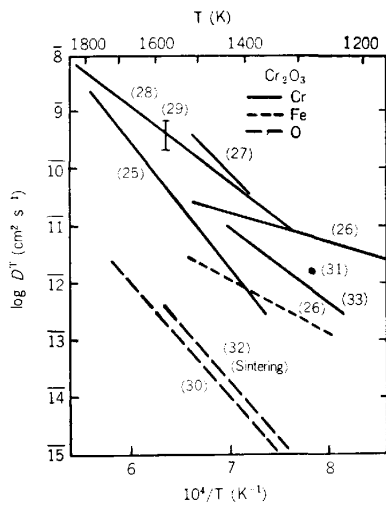


Fig. 6. Comparison of diffusion coefficients in Cr_2O_3 ; all are from tracer determinations except (33) from thermogravimetric measurement and (32) for the slower moving species from the sintering rate³¹⁾.

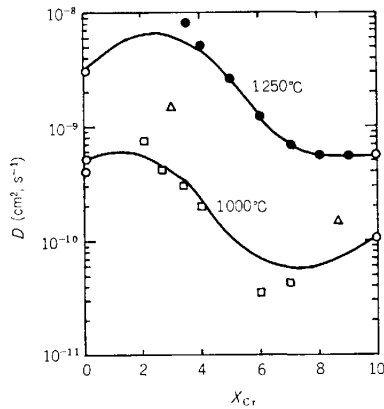


Fig. 7. Interdiffusion data for Fe-Cr system at temperatures indicated. ● Ref. (33); □ ref. (34); △ Gorbunov et al. [taken from ref. (34)]; ○ calculated from ref. (35) and (36)³⁷⁾.

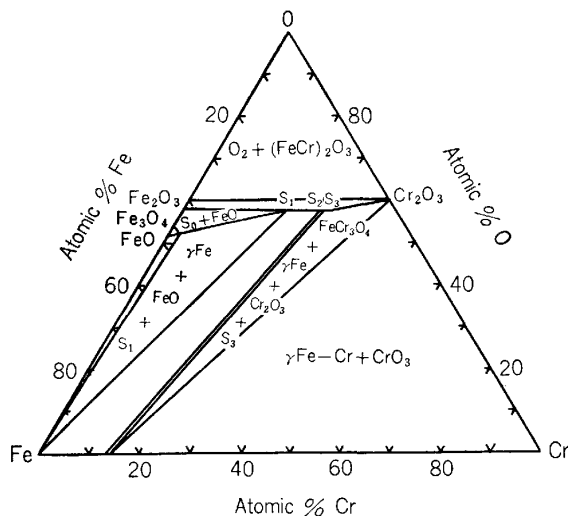


Fig. 8. The modified 1000°C isothermal section of the iron-chromium-oxygen phase diagram³⁸⁾.

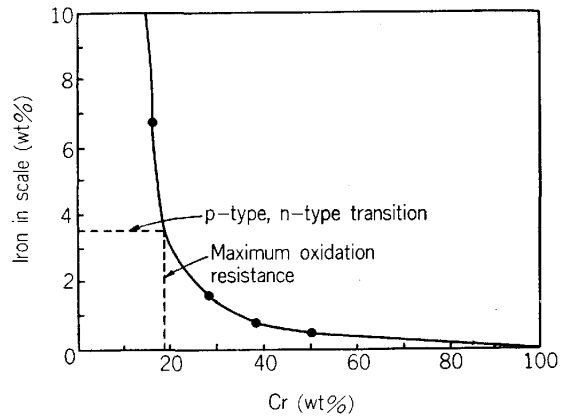


Fig. 9. Iron content of scales in iron-chromium alloys oxidized for 6-18h at 950°C¹³⁾.

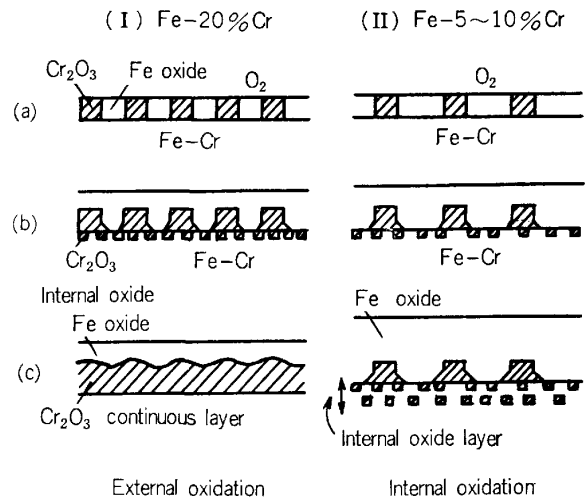


Fig. 10. Formation process of oxide scale on Fe-Cr alloys⁶⁾.

Table 1. Selfdiffusion coefficient of metallic ion in oxide (1 000°C)^{40)~42)}.

Oxide	Selfdiffusion coefficient
FeO	9×10^{-8}
Fe ₃ O ₄	2×10^{-9}
α -Fe ₂ O ₃	2×10^{-15}
CoO	3×10^{-9}
NiO	1×10^{-11}
Cr ₂ O ₃	3×10^{-14}
α -Al ₂ O ₃	3×10^{-17}
CoCr ₂ O ₄	Co: 1.7×10^{-12} , Cr: 1.9×10^{-12}
NiCr ₂ O ₄	Ni: 1.4×10^{-13} , Cr: 2.8×10^{-13}
NiAl ₂ O ₄	Ni: 1×10^{-13}
SiO ₂	O: 1.3×10^{-18} , Si < O
MnO	1×10^{-10} (Po ₂ = 10^{-16} atm)

て述べたが、Fe-Cr合金については Fig. 10 の酸化モデルが提案されている。酸化初期には合金組成とほぼ対応した Fe および Cr の酸化物が生成するが、酸素と親和力の強い Cr (酸化物生成自由エネルギーより理解される³⁹⁾) が酸素分圧の低い酸化スケール内層ないしは地金界面近傍の合金中で内部酸化され Cr_2O_3 として析出する。合金の Cr 濃度が十分高いとこの Cr_2O_3 が連続し

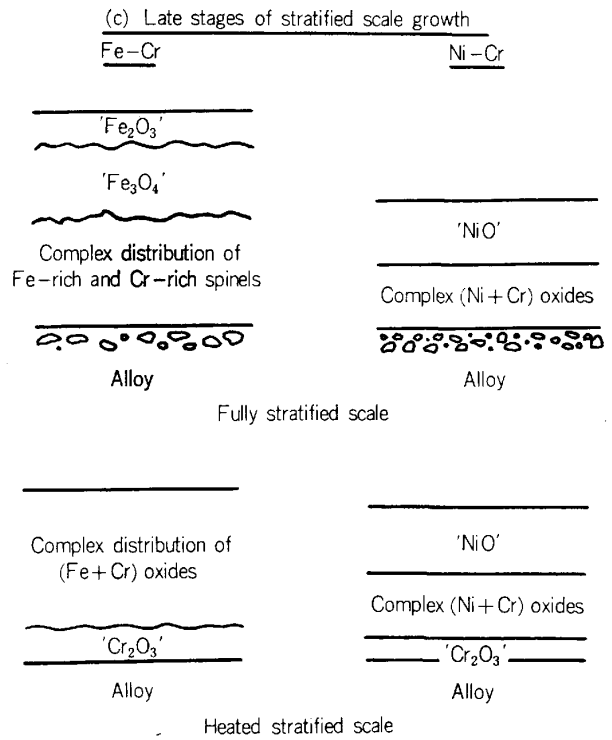
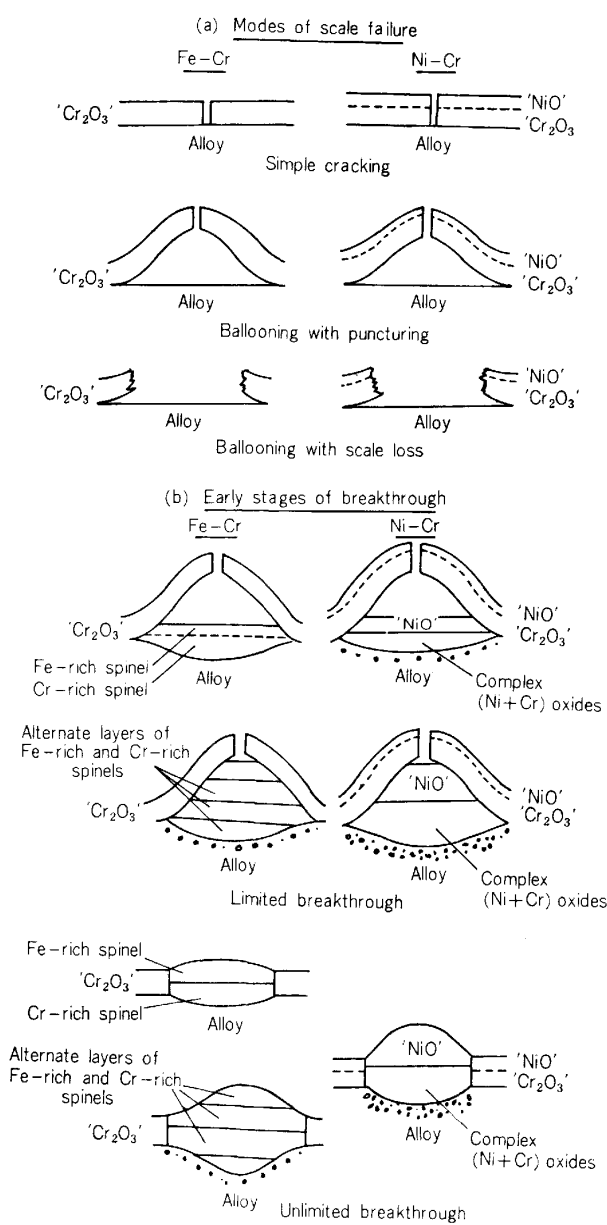


Fig. 11. Schematic diagrams of the development of stratified scales¹²⁾.

な耐酸化性を有するが、熱歪み、熱応力、空孔の溜りなどによつて酸化スケールが破壊する場合がある^{43)~47)}。そのさいに破壊した部分の Cr₂O₃ スケールの修復が速やかに行われれば問題ないが、露出した合金表面は Cr 濃度が低下しているため、保護性の十分な酸化スケールが直ちに生成するとは限らない。この場合層状のスケール構造を示すが、層状スケールの形成の過程を模型的に Fig. 11 に示す。

酸化スケールが生成する過程で合金表面には Cr の濃度勾配が形成されており、この濃度勾配を介して Cr は表面に供給される。この Cr の濃度勾配が酸化スケールの構造ないし組成に決定的な影響を与える大きな要因であるのでこの節で述べる。

一般に生成する濃度勾配のプロファイルを模型的に Fig. 12 に示す¹²⁾。時間の経過とともに濃度勾配を形成する

た層を形成し、合金内の酸素分圧は Cr₂O₃ の解離平衡圧以下に低下し、Fe の酸化を阻止する。Cr₂O₃ 中の拡散は Table 1^{40)~42)} に示すように遅いので酸化速度は減少し、すぐれた耐酸化性を示す。もしも合金中の Cr 濃度が低く、酸化温度で十分均一な Cr₂O₃ 層が形成されない場合には界面の酸素分圧は高く、内部へと酸化が進行する。しかし酸化スケールが割れるため内部酸化層は Fe, Cr 酸化物の混合物層ないしはスピネル層となっている場合が多い。

酸化物中のイオンの拡散速度が遅いほど酸化速度は減少することから、Table 1 中の Si, Al なども耐酸化性に有効なことがわかる。酸化物中のイオンの拡散のしやすさについては電導度⁹⁾、電気抵抗⁹⁾¹³⁾ などの測定によつても報告されている。

Cr₂O₃ からなる健全な保護層が存在する場合には十分

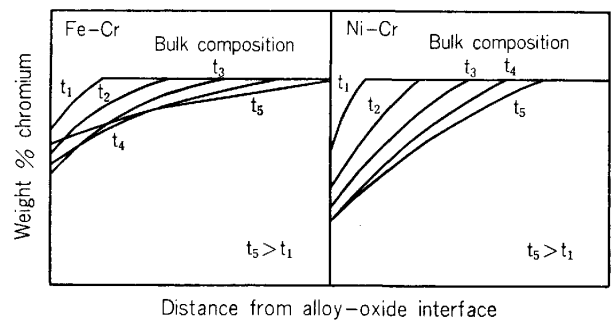


Fig. 12. Typical chromium concentration profiles in the underlying alloy behind protective scales¹²⁾.

距離は界面から長くなるが、ある時間後に表面濃度は回復の方向に向かう。Fig. 13 に Fe-27.4%Cr 合金の 1000°C 酸化後のスケールおよび界面近傍の Cr の濃度分布を示す⁴⁸⁾。合金表面に顕著な Cr の濃度勾配が認められる。さらに Fig. 14 に時間の経過ごとに調べた結果を示すが⁴⁹⁾、Fig. 13 と同様の傾向が認められる。な

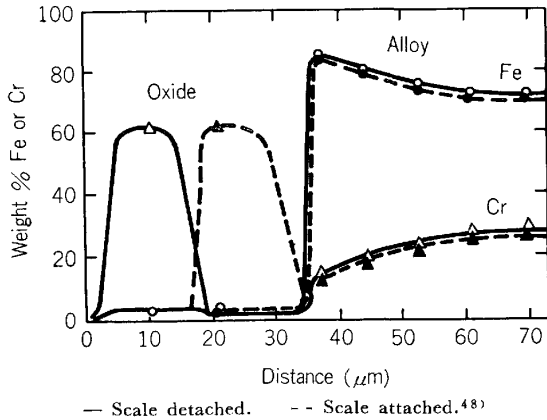


Fig. 13. Concentration profiles across alloy and scale.

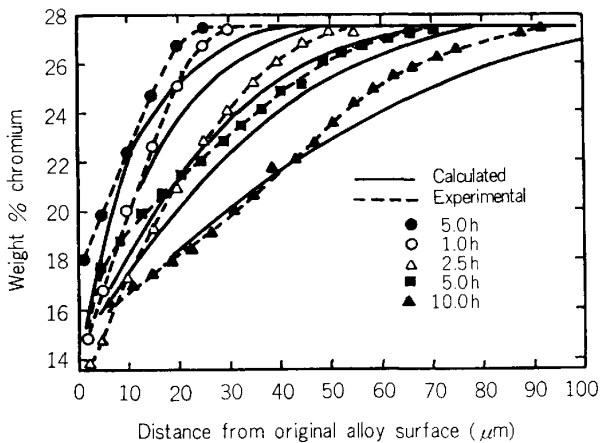


Fig. 14. Chromium concentration profiles in the alloy under the scale formed on Fe-27.4% Cr oxidized for various times in 1 atm O₂ at 1000°C (1273K)⁴⁹⁾.

お濃度勾配形成の距離は当然拡散律速であるので距離を時間の平方根で割った値は一定となる⁵⁰⁾⁵¹⁾。

4. 主な合金元素および他の要因効果

(1) Al^{47)52)~55)}

耐酸化性に対しては Cr 以外に Al および Si がフェライト鋼、オーステナイト鋼共通に有効な元素であることは知られている。その効果については上述の点からも理解できる。

まず Al であるが、Fe-Cr-Al 三元合金の場合に生成する酸化スケールについて、Fig. 15 の例が報告されている⁵⁴⁾。Cr 量の多い鋼ほど、Al₂O₃ の酸化スケールを一樣に形成する Al 量は少なくともよい結果となつていますが、4% 以上は必要と考えられる。Al の効果に関する報告は多いが、一例を Fig. 16 に示す⁵⁴⁾。4% 以上の Al を添加し、一樣な Al₂O₃ スケールを生成させれば 1000°C 以上でもすぐれた耐酸化性が確保されるが、スケールが破壊した場合には大気中で使用されるような用途では AlN の生成により異常腐食を起こすことがあるので、この点で使用上の注意が必要である。

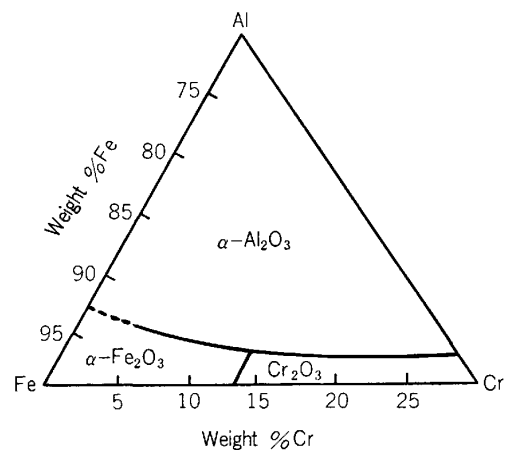


Fig. 15. An oxide map for ternary Fe-Cr-Al alloys at 1000 and 1200°C⁵⁵⁾.

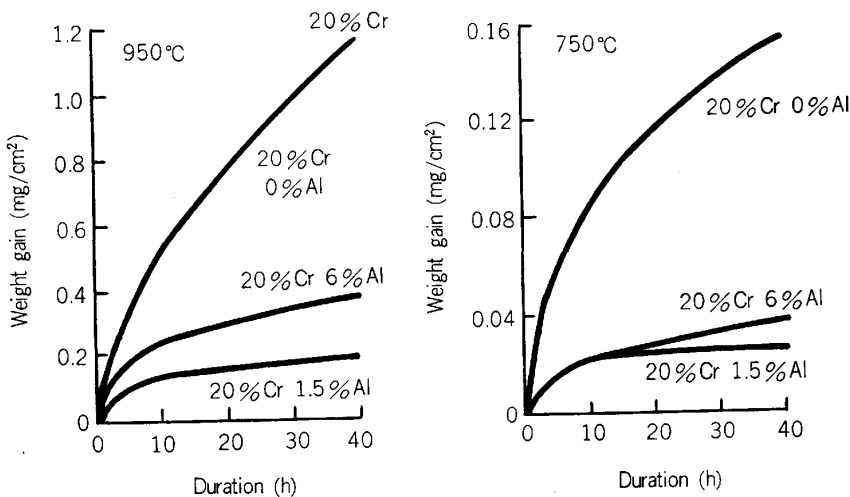


Fig. 16. Effect of aluminium on the oxidation of a 20% Cr-Fe alloy⁵⁴⁾.

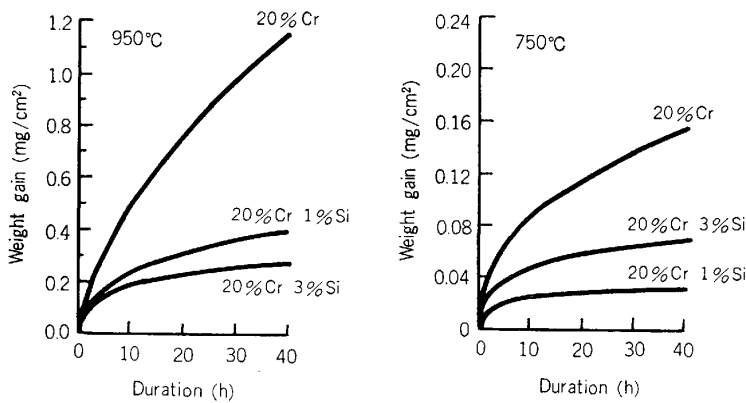


Fig. 17. Effect of silicon on the oxidation of a 20% Cr-Fe alloy⁵⁴.

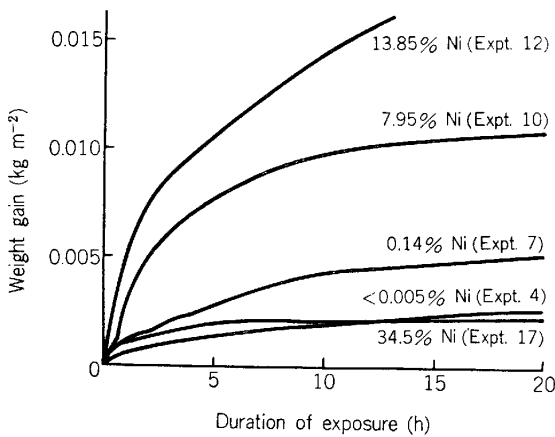


Fig. 18. Effect of Ni additions on the kinetics of oxidation of Fe-18%Cr alloys during the first 20h exposure at 1233K⁶⁵.

(2) Si⁵⁴⁾⁵⁶⁾⁵⁷⁾

Si の有効性も Al と同様によく知られている。Fig. 17 に Si が有効な元素であることを報告した一例を示す⁵⁴。Si の効果は Al と異なり、酸化スケール内層ないしは地金界面近傍に Si 酸化物層を形成し、効果を発揮する。しかし Fe 酸化物とはよく反応し 2·FeO·SiO₂ (ファイアライト) を形成する。この物質は約 1100 °C を超えた温度で熔融し異常酸化を起こす。また Cr₂O₃ と SiO₂ は反応せず Cr₂O₃ よりさらに内層に SiO₂ を形成するので、この場合には合金界面の酸素分圧を低下させ、耐酸化性に効果を示す。

(3) 希土類元素および Y^{16)47)53)58)~64)}

18Cr 鋼に希土類元素を添加した効果については中山らが有効なことを報告している。しかし Cr-Ni 系合金に比較してこの関係の報告はきわめて少ない。希土類元素および Y の効果機構については多くの説があるがここでは省略する。

最近 MCrAlY (M : Fe, Ni, Co など) が石炭ガス化用などの腐食環境の厳しい用途で検討されている。このうち FeCrAlY も Fe-Cr-Al 系に Y を多量に添加したものであり、Y の効果を利用した一例と考えられる。

(4) Ni⁶⁵⁾

Fig. 18 に 18%Cr-Fe 合金への Ni の添加効果を示す⁶⁵。Ni 量の増加とともに耐酸化性は劣化するが、相当量 (約 34.5%) 含有した場合は有効に作用することを示す。この結果は後述する組織の効果ときわめて関係があると思える。

(5) C および N⁵⁷⁾⁶⁶⁾⁶⁷⁾

C の効果については若干報告されているが、N の効果については報告がきわめて少ない。Fig. 19⁵⁷⁾ および

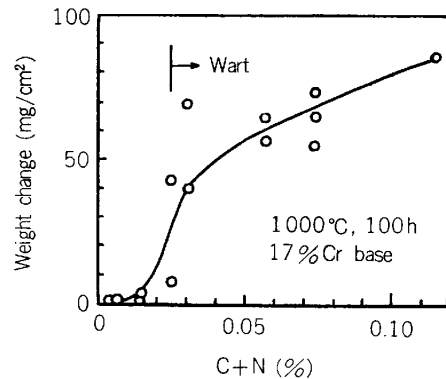


Fig. 19. Effect of (C+N) content on the oxidation resistance of 17%Cr steel heated at 1000°C for 100h in air⁵⁷⁾.

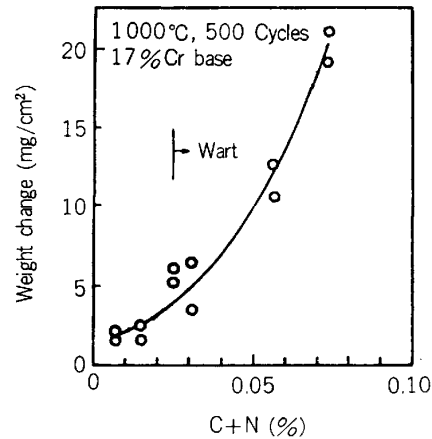


Fig. 20. Effect of (C+N) content on the oxidation resistance of 17%Cr steel heated at 1000°C for 500 thermal cycles in air⁵⁷⁾.

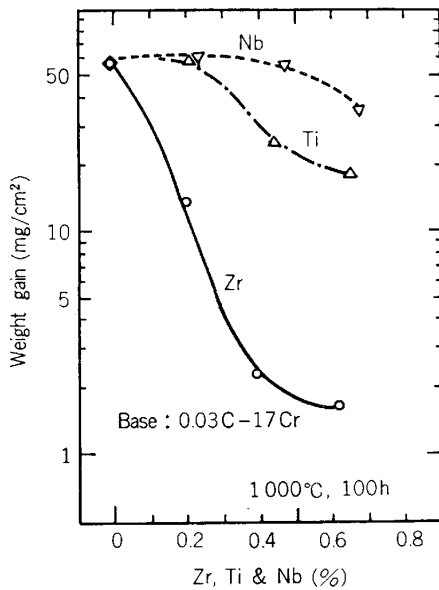


Fig. 21. Effect of Zr, Ti, and Nb contents on weight gain of steels heated at 1000°C for 100h⁷⁰⁾.

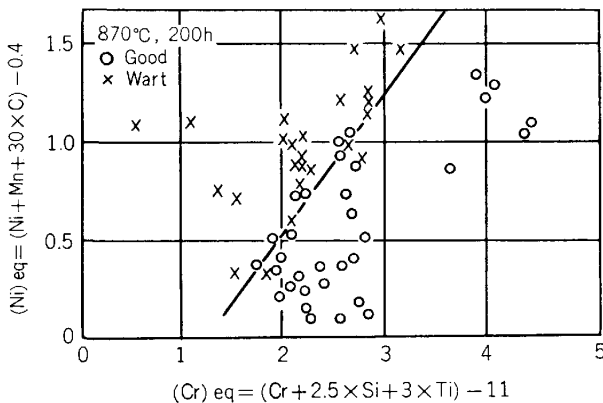


Fig. 22. Effect of Cr eq. and Ni eq. on the oxidation resistance of 11Cr steel⁷⁸⁾.

20⁵⁷⁾に (C+N) の悪影響を示す。従来Cは CO₂ となり酸化スケールを破壊するとかあるいは表面の脱炭による組織変化による応力によつてスケールを破壊することで耐酸化性を劣化させると述べられている。しかし (C+N) の効果はむしろ後述する組織との関係でよく説明できる。

(6) Zr, Ti および Nb^{53)68)~70)}

Fig. 21 に C および N の安定化元素である Zr, Ti および Nb の影響を示す⁷⁰⁾。さきに述べた C および N を固定する効果の相違によつてこれらの元素の効果は異なり、Zr ≫ Ti > Nb の順に有効となつている。なお Zr および Nb は酸化スケール中にほとんど認められないが、Ti は多量にスケール中に含まれる。Zr については Fe-Cr-Al 系鋼に添加した場合の 1200°C という高温下での悪影響も報告されているが⁵³⁾、少なくとも 18Cr 鋼の 1000°C までの耐酸化性に対しては有効に作用する。

(7) 他の要因効果

耐酸化性に影響を及ぼす材料側の他の要因としては組織、粒度、加工度などが挙げられる。細粒化^{71)~73)} および冷間加工⁷⁴⁾⁷⁵⁾ はボイラ鋼管用オーステナイトステンレス鋼の水蒸気酸化に対してきわめて有効なことが知られている。本文ではこれらの効果についての説明は省略する⁷⁶⁾⁷⁷⁾。

組織についてはオーステナイト鋼とフェライト鋼では鋼中の Cr の拡散速度が異なることが影響する。Fig. 22⁷⁸⁾ は 11%Cr 鋼について Cr 当量と Ni 当量との関係で耐酸化性をまとめると、Cr 当量の高い側で耐酸化性がよいことを示す。また Fig. 23⁵⁷⁾ は Cr 量を 25% と一定として Ni 量によつて γ 相を析出させ α/γ 相変態

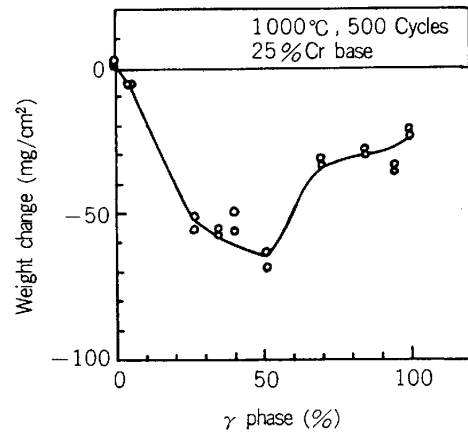


Fig. 23. Effect of austenitic phase on the oxidation resistance of low C-25%Cr steels heated at 1000°C for 500 thermal cycles in air⁵⁷⁾.

Table 2. Chemical composition of representative new oxidation resisting Cr steel sheets and plates.⁷⁹⁾

Alloy	Chemical composition
R410L	12.5Cr-L.C
R410UL	12.5Cr-UL.C
R409SR	11Cr-1.5Si-Ti-L.C
ALT18	18Cr-3Al-Ti-Nb-UL.C.N
YUS410W	12Cr-L.C
YUS409D	11Cr-Ti-L.C
NSS409M1	11Cr-Ti-L.C
NSS410M1	12.5Cr-L.C
NCA1	18Cr-3Al-UL.C
NTK410L	12Cr-L.C
NTK430UT	17Cr-Ti-L.C
NTK430UC	17Cr-Nb-L.C
NTKN _{0.4} L	18Cr-3Al-Ti
NAR410L	12Cr-L.C
NAR409	11.5Cr-Ti-L.C
NAR160	16.5Cr-Cu-Nb-L.C
NARSN-9	11Cr-2Si-L.C
NARSN-10	17Cr-0.3Zr-L.C (430Zr)
NARFH-11	18Cr-2.5Si-Nb-L.C
NAS410L	13Cr-L.C
NAS409L	11Cr-Ti-L.C

と耐酸化性の関係を調べた結果で α/γ 共存している方が耐酸化性が劣り、 α 単相の方がもつとも耐酸化性のよいことがわかる。またさきの (C+N) の効果も酸化温度が α/γ 変態温度以上だと (C+N) 量の多い場合に γ 相を析出し、この部分から異常酸化が発達することも述べられている⁵⁷⁾。

5. 最近の耐酸化用フェライトステンレス鋼板

最近開発されたフェライトステンレス鋼板について、ステンレス協会ですとめたものの中から耐酸化性の用途を目的としていると思われる鋼のみを選び、それらの化学組成を示したのが Table 2 である⁷⁹⁾。この表から、もつとも実用的で低価格の 11%Cr 鋼が多く開発されて

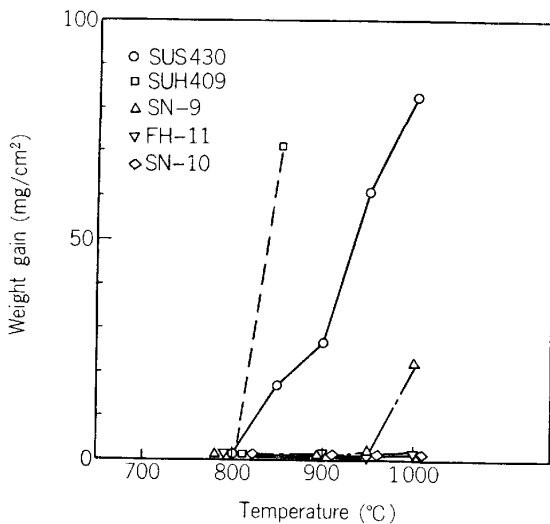


Fig. 24. Comparison of the oxidation resistance of new and conventional ferritic steels in air (200h)⁸⁰⁾.

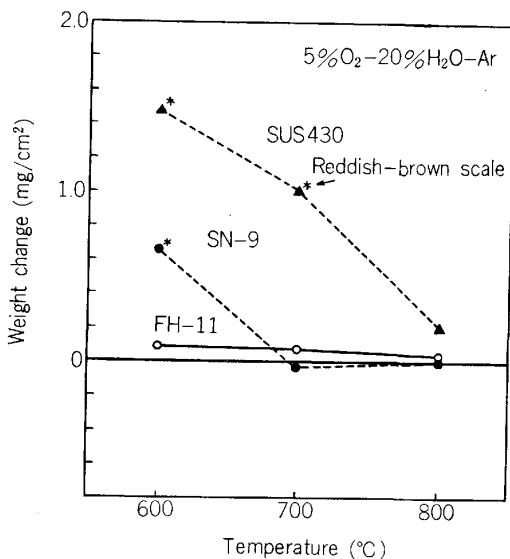


Fig. 25. High temperature oxidation test results of new Si containing ferritic steels in the humidified atmosphere (20h)⁸⁰⁾.

いることがわかる。また Si ないしは Al を数%含有した鋼の開発も認められる。さらには Zr, Ti, Nb 添加ないしは低炭素化などを特徴とした鋼も認められる。これらはフェライト相の安定化によつて耐酸化性を 900~1000°C まで向上させることを目的として開発されたものと考えられるが、その他に成形性、溶接性、靱性などの面も向上させるのに役立つている。

これら開発鋼の耐酸化性の一例を以下に示す。Fig. 24 は各種鋼の耐酸化性限界温度を示している⁸⁰⁾⁸¹⁾。すなわち 1000°C でもすぐれた耐酸化性を有する鋼としては 18%Cr 鋼に Si ないしは Zr を添加したものが挙げられる。つぎに使用環境の中には湿分を含む場合がほとんどである。そのような環境においても Si を含有した鋼が有効であることが Fig. 25 からわかる。これらの鋼種の用途としては暖房用などが挙げられる⁸¹⁾。

6. 結 言

フェライトステンレス鋼の耐酸化性について大気中での酸化を例に紹介した。実際の環境は複雑で、別の要因をも十分考慮して説明されねばならないが、紙面の都合上概要に留めた。今後、エネルギー源の多様化、省エネ、高効率化などに伴い、耐熱鋼の使用環境はさらに厳しくなると考えられる⁸²⁾。そのような情勢の中でフェライトステンレス鋼の用途を切り開き、さらに発展させる必要がある。そのような見地から本稿は耐酸化鋼の現状まで含めた全般的な解説となつているが、個々の問題の詳細については最初に述べた参考書などによつてご理解いただくことを期待する。

文 献

- 1) 金属材料の高温酸化と高温腐食(腐食防食協会編)(1982) [丸善]
- 2) 梶山正孝: 金属材料の加熱と酸化 (1958), [誠文堂新光社]
- 3) O. KUBASCHEWSKI and B. E. HOPKINS: Oxidation of Metals and Alloys, 2nd Ed. (1962) [Butlerworths]
- 4) K. HAUFFE: Oxidation of Metals (1965) [Plenum Press]
- 5) P. KOFSTAD: High Temperature Oxidation of Metals (1966) [John Wiley & Sons, Inc, New York]
- 6) G. C. WOOD: Oxid. Met., 2 (1970), p. 11
- 7) G. R. WALLWORK: The Oxidation of Alloys, Rep. Prog. Phys., 39 (1976), p. 401
- 8) L. COLOMBIWI and J. HOCHMAN: Stainless and Heat Resisting Steels (1967) [Edward Arnold, London], p. 326
- 9) M. G. FONTANA and N. D. GREENE: Corrosion Engineering (1967) [McGraw-Hill]
- 10) D. P. WHITTLE: "High Temperature Corrosion" NACE-6 ed. by R. A. RAPP (1981), p. 171 [NACE]
- 11) D. P. WHITTLE and G. C. WOOD: J. Inst. Met., 96 (1968), p. 115

- 12) G. C. WOOD, T. HODGKISS and D. P. WHITTLE: *Corros. Sci.*, **6** (1966), p. 129
- 13) D. K. FOOTNER, D. R. HOLMES and D. MORTIMER: *Nature*, **216** (1967), p. 54
- 14) H. E. EVANS, D. A. HILTON and R. A. HOLM: *Oxid. Met.*, **10** (1976), p. 149
- 15) G. C. WOOD, I. G. WRIGHT, T. HODGKIES and D. P. WHITTLE: *Werkst. u. Korros.*, **21** (1970), p. 900
- 16) Y. NAKAMURA: *Metall. Trans.*, **5** (1974), p. 909
- 17) W. B. A. SHARP: *Corros. Sci.*, **10**(1970), p. 283
- 18) E. A. GULBRANSEN and K. F. ANDREW: *J. Electrochem. Soc.*, **109** (1962), p. 560
- 19) D. CISMARU: *Corros. Sci.*, **5** (1965), p. 47
- 20) J. M. FRANCIS and W. H. WHITLOW: *JISI*, **204** (1966), p. 355
- 21) R. K. WILD: *Corros. Sci.*, **17** (1977), p. 87
- 22) S. K. RHEE and A. P. SPENCER: *Metall. Trans.*, **1** (1970), p. 2021
- 23) D. CAPLAN and G. I. SPROULE: *Oxid. Met.*, **9** (1975), p. 459
- 24) B. D. BASTOW, D. P. WHITTLE and G. C. WOOD: *Oxid. Met.*, **12** (1978), p. 413
- 25) R. LINDNER and A. AKERSTRÖM: *Z. Phys. Chem.*, **6** (1956), p. 162
- 26) D. V. IGNATOV, I. N. BELOKUROVA and I. N. BELYANIN: U.S.A.E.C. Report NP-TR-448 (1961)
- 27) J. M. FEDORCHENKO and Y. B. YERMOLOVICH: *Ukrain. Chim. Zhur.*, **26** (1960), p. 429
- 28) W. C. HAGEL and A. U. SEYBOLT: *J. Electrochem. Soc.*, **108** (1961), p. 1146
- 29) L. C. WALTERS and R. E. GRACE: *J. Appl. Phys.*, **36** (1965), p. 2331
- 30) W. C. HAGEL: *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** (1965), p. 70
- 31) K. A. HAY, F. G. HICKS and D. R. HOLMES: *Werkst. u. Korros.*, **21** (1970), p. 917
- 32) W. C. HAGEL, P. J. JORGENSEN and D. S. TOMALIN: *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** (1966), p. 23
- 33) H. W. PAXTON and E. J. PASIERB: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **218** (1960), p. 1002
- 34) D. M. POOLE and P. M. THOMAS: *J. Inst. Met.*, **90** (1962), p. 228
- 35) J. PHILIBERT: in "Third Int. Symp. on X-ray Optics and X-ray Microanalysis", ed. by H. H. PATTEE, V. E. COSSLETT and A. ENGSTROM (1962) [Academic Press, New York], p. 379
- 36) M. GREEN: in "Third International Symposium on X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis", ed. by H. H. PATTEE, V. E. COSSLETT and A. ENGSTROM (1962), p. 319
- 37) C. S. TEDMON, Jr.: *J. Electrochem. Soc.*, **114** (1967), p. 788
- 38) J. CROLL and G. R. WALLWORK: *Oxid. Met.*, **1** (1969), p. 55
- 39) O. KUBASCHEWSKI and E. LL. EVANS: *Metallurgical Thermochemistry* (1958) [Pergamon, London]
- 40) F. H. WÖHLBIER: "Diffusion and Diffect Data" (1973) [Trans. Tech. S. A., Switzerland]
- 41) P. KOFSTAD: *Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides* (1972) [Wiley Interscience]
- 42) 新居和嘉: *防食技術*, **26** (1977), p. 389
- 43) J. STRINGER: *Corros. Sci.*, **10** (1970), p. 513
- 44) 本間禎一: *防食技術*, **25** (1976), p. 251
- 45) M. G. COX, B. McENANEY and V. D. SCOTT: *Phil. Mag.*, **3** (1975), p. 331
- 46) F. A. GOLIGHTLY, G. C. WOOD and F. H. STOTT: *Oxid. Met.*, **14** (1980), p. 217
- 47) G. C. WOOD and F. H. STOTT: in "High Temperature Corrosion" NACE-6 ed. by R. A. RAPP (1981), p. 227 [NACE]
- 48) G. C. WOOD and D. P. WHITTLE: *J. Electrochem. Soc.*, **115** (1968), p. 126
- 49) D. P. WHITTLE, G. C. WOOD, D. J. EVANS and D. B. SCULLY: *Acta Metall.*, **15** (1967), p. 1747
- 50) D. P. WHITTLE and G. C. WOOD: *J. Electrochem. Soc.*, **115** (1968), p. 133
- 51) G. C. WOOD: *Oxidation of Metals and Alloys*, ed. by D. L. DOUGLASS (1970) [ASM]
- 52) S. MROWEC and M. WEDRYCHOWSKA: *Oxid. Met.*, **13** (1979), p. 481
- 53) A. GALA and W. SCHENDLER: *Werkst. u. Korros.*, **32** (1981), p. 528
- 54) D. MORTIMER, W. B. A. SHARP and D. R. HOLMES: *Proc. IIIrd International Conf. on Metallic Corrosion IV* (1969), p. 382
- 55) P. TOMASZEWICZ and G. R. WALLWORK: *Rev. High Temperature Materials*, **4** (1978), p. 75
- 56) G. C. WOOD, J. A. RICHARDSON, M. G. HOBBY and J. BOUSTEAD: *Corros. Sci.*, **9** (1969), p. 659
- 57) 富士川尚男, 村山順一郎, 藤野允克: *鉄と鋼*, **69** (1983), p. 678
- 58) E. TSUJI: *Metall. Trans.*, **11A** (1980), p. 1965
- 59) E. J. FELTEN: *J. Electrochem. Soc.*, **108** (1961), p. 490
- 60) T. NAKAYAMA and Y. WATANABE: *Trans. ISIJ*, **8** (1968), p. 259
- 61) 永井 宏, 村井照幸, 三谷裕康: *日本金属学会誌*, **42** (1978), p. 756
- 62) 永井 宏, 村井照幸, 三谷裕康: *日本金属学会誌*, **42** (1978), p. 1138
- 63) 永井 宏, 村井照幸, 岡林 真, 三谷裕康: *日本金属学会誌*, **43** (1979), p. 479
- 64) U. BERNABAL, M. CAVALLINI and G. BOMBARA: *Corros. Sci.*, **20** (1980), p. 19
- 65) W. B. SHARP: *Corros. Sci.*, **10** (1970), p. 283
- 66) W. E. BOGGS: *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971), p. 906
- 67) 川崎龍夫, 佐藤信二, 小野 寛, 大橋延夫: *川崎製鉄技報*, **8** (1976), p. 437
- 68) I. G. WRIGHT and B. A. WILCOX: *Oxid. Met.*, **8** (1974), p. 283
- 69) 諸石大司, 富士川尚男, 牧浦宏文: *鉄と鋼*, **63** (1977), p. 674
- 70) T. MOROISHI, H. FUJIKAWA and H. MAKIURA: *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979), p. 2173
- 71) 小若正倫, 永田三郎: *日本金属学会誌*, **36** (1972), p. 486
- 72) 諸石大司: *防食技術*, **25** (1976), p. 97
- 73) 富士川尚男, 牧浦宏文, 吉川州彦, 三浦 実, 八木基雄, 湯沢 浩: *火力原子力発電*, **31** (1980),

- p. 761
- 74) *M. WARZEE, J. HENNAUT, M. MAURICE, C. SONNEN and J. WATY: J. Electrochem. Soc., 112 (1965), p. 670*
- 75) 耳野 亨, 木下和久, 柴田正宣: 火力原子力発電, 25 (1972), p. 486
- 76) 中山忠行, 堀部 進: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 1313
- 77) *J. C. LANGEVOORT, T. FRANSEN and P. J. GELLINGS: Werkst. u. Korros., 34 (1983), p. 500*
- 78) 牧浦宏文, 富士川尚男, 松野二三朗, 諸石大司: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 21 (1980) 1, p. 83
- 79) ステンレス協会: 鋼板 6 社の推奨するステンレスの新鋼種 (1982)
- 80) 諸石大司, 富士川尚男, 牧浦宏文, 小泉 勇, 庄司雄次: 住友金属, 29 (1977) 2, p. 262
- 81) 斉藤喜一, 小林未子夫, 秋山俊一郎, 小川一利: 日本ステンレス技報, No. 18 (1983), p. 83
- 82) 田中良平: 日本機械学会誌, 83 (1980) 734, p. 83