

Ar-10% H_2O 雰囲気における Fe-Cr 合金の
高温酸化草開 清志*・土岐 浩之*²・朝見 浩治*³
石黒 隆義*・大岡 耕之*High Temperature Oxidation of Fe-Cr Alloys in Ar-10% H_2O AtmosphereKiyoshi KUSABIRAKI, Hiroyuki TOKI, Koji ASAMI,
Takayoshi ISHIGURO and Takayuki OOKA

Synopsis:

In order to elucidate the phenomena and mechanisms of oxidation of Fe-(9,17%)Cr alloys in Ar-10% H_2O atmosphere at 1 000-1 400 K, the thickness and the morphology of scales formed were investigated.

The scales usually consisted of the outer scale and the subscale. The oxide phases of these scales were identified as FeO and the mixtures of FeO and $FeCr_2O_4$, respectively. With the increase in Cr content in the alloys the rate of the total oxidation decreased, but the rate of the subscale formation increased.

At all the temperatures parabolic kinetics was observed in the subscale formation, and its apparent activation energies were estimated to be 141 kJ/mol for Fe-9%Cr alloy at temperature above 1 100 K and 214 kJ/mol for Fe-17%Cr alloy at temperature above 1 000 K, respectively. The rate determining diffusion elements were considered to be Fe in FeO for the former alloy and Fe and Cr in α phase for the latter alloy.

As for the subscale configurations, in Fe-17%Cr alloy only a continuous subscale formation was observed, whereas in Fe-9%Cr alloy the characteristic subscale was observed to form periodically. The periodic growth of FeO and $FeCr_2O_4$ can be explained by a Liesegang phenomenon, because the kinetics of the subscale formation is parabolic and the subscale formed periodically obeys JABLZYNSKI's relationship.

Key words: oxidation; Fe-Cr alloy; subscale; outer scale; kinetics; activation energy; high temperature; liesegang.

1. 緒 言

Fe-Cr 合金の高温酸化については多くの研究がある^{1)~4)}。これらの大部分は大気中、乾燥酸素中での酸化に関するものである。Fe あるいは Fe-Cr 合金の水蒸気中もしくは水蒸気を含む雰囲気での酸化についてはいくつかの有用な報告⁵⁾がある。水蒸気を含む雰囲気中での合金の高温酸化に関するこれまでの研究によると、たとえ微量でも水は合金の酸化を助長する効果が大きいといわれている^{6)~8)}。FUJII と MEUSSNER⁹⁾ は Fe-(1~15%) Cr 合金を Ar- H_2O 雰囲気中、1 073~1 373 K で酸化した結果について報告している。彼らによると、表層スケールはウスタイト、サブスケールはウスタイトとスピネル

から構成されており、これら2層の間にはき裂と多量の空隙があることを述べている。そして、酸化速度が直線則に従ったことから、スケールの成長速度を説明するためにき裂あるいは空隙中のガス、特に酸素のキャリアーとしての水素の役割が重要であることを述べている。

本研究では Fe-9, 17% Cr 合金について、Ar-10% H_2O 雰囲気中、1 000~1 400 K の温度域の酸化挙動を詳細に検討したところ、従来の報告とはいくつかの点で著しく異なる結果が見出された。すなわち、サブスケールの成長はいずれも放物線則に従い、また Fe-9% Cr 合金ではサブスケールは Liesegang 現象で知られる特徴ある周期的多層構造をとって成長することが確認された。以下に詳細を報告する。

昭和 61 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 5 月 19 日受付 (Received May 19, 1987)

* 富山大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Toyama University, 3190 Gofuku Toyama 930)

*² 富山大学大学院 (現: 愛知製鋼(株)) (Graduate School, Toyama University, Now Aichi Steel Works, Ltd.)

*³ 富山大学大学院 (Graduate School, Toyama University)

2. 実験方法

2.1 実験装置

本研究に使用した装置を Fig. 1 に示す。本装置はガス洗浄系、水蒸気飽和装置、酸化処理炉から構成され、相互にガラス管で連結されている。

ガス洗浄系は Ar ガス中の微量不純物を除去するための装置である。洗浄された Ar ガスは水蒸気飽和装置で水蒸気を飽和させられ、流量を調整されて酸化処理炉へ送られる。

水蒸気飽和装置は Ar ガス中に 10% の水蒸気を発生させる装置で、予備飽和器、飽和器から構成されている。各飽和器内には純水が入っており、各水温を 323 K および 319 K に保持してある。洗浄された Ar ガスに予備飽和器で水蒸気を十分含ませた後、飽和器で水蒸気圧 1.01×10^4 Pa (0.1 atm) に飽和させる。なお、水蒸気の結露を防ぐために、水蒸気を含んだ Ar ガスの通路のガラス管はレーキングヒーターで約 333 K に保温してある。

酸化処理炉は試料を酸化処理する反応管本体と可動式の電気炉から構成されている。試料は石英反応管内の先端近くまで伸びたガス導入管に懸垂された磁製または Pt 製の支持台に載せられている。酸化処理はいつたん反応管内を真空排気した後、酸化性雰囲気となる混合ガスで置換し、所定の温度に加熱した電気炉を移動させて反応管を加熱することにより行われる。温度は試料近傍に設置した Pt/Pt-13% Rh 熱電対で測定され、設定温度の ± 5 K 以内に制御されている。

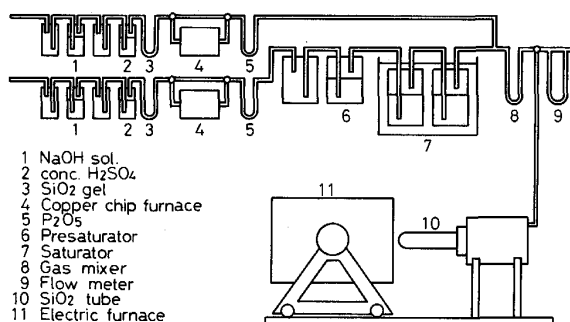


Fig. 1. Apparatus for the high temperature oxidation of Fe-Cr alloys in Ar-H₂O mixed gas.

2.2 試料と酸化条件

使用した合金は Fe-9, 17%Cr 合金である。Table 1 に各合金の化学組成を示す。いずれも厚さ 3 mm の熱延板を素材とした。これらを Ar ガス中、1500 K で 10.8 ks 保持して、結晶粒度を粒度番号 3 (ASTM) に調整した後、所定の寸法に切断した。表面をエメリー紙およびバフ研磨で鏡面に仕上げた後、脱脂、洗浄して実験に供した。

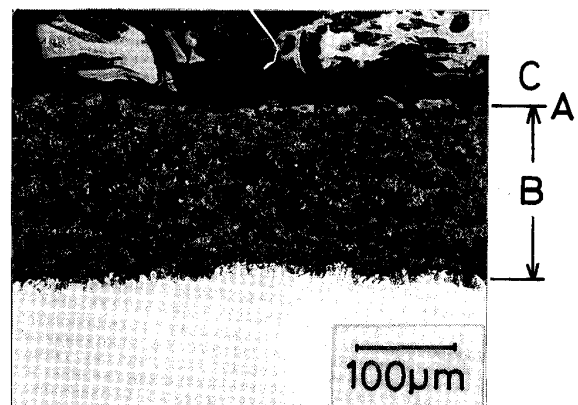
酸化実験は Fe-Cr 合金 ($3 \times 10 \times 10$ mm³) を流量 1.67 cm³/s の Ar-10% H₂O 雰囲気、1000~1400 K の温度で 1.8~180 ks について実施した。得られた試料の断面を光学顕微鏡および EPMA を用いて観察、分析し、また生成したスケールの厚さを測定した。ただし、本研究では表層スケールについては酸化物層に破壊と剝離があつたため、詳細な解析は行わず、おもに挙動の安定したサブスケールに着目して解析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 スケールの形態と名称

Photo. 1 は 1 例として、Fe-17%Cr 合金を 1400 K で 10.8 ks 酸化処理した際に生成したスケールの顕微鏡写真を示したものである。ここでスケールの名称およびその厚さの定義と形態を簡単に述べる。

A はもとの試料面、B はサブスケール、C は表層スケールであり、内側から合金、サブスケール、表層スケール

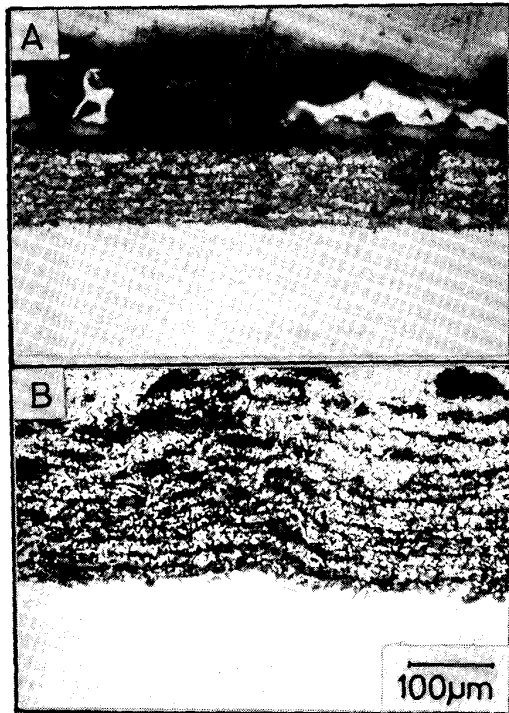


A: Surface of sample before oxidation
B: Subscale C: Outer scale

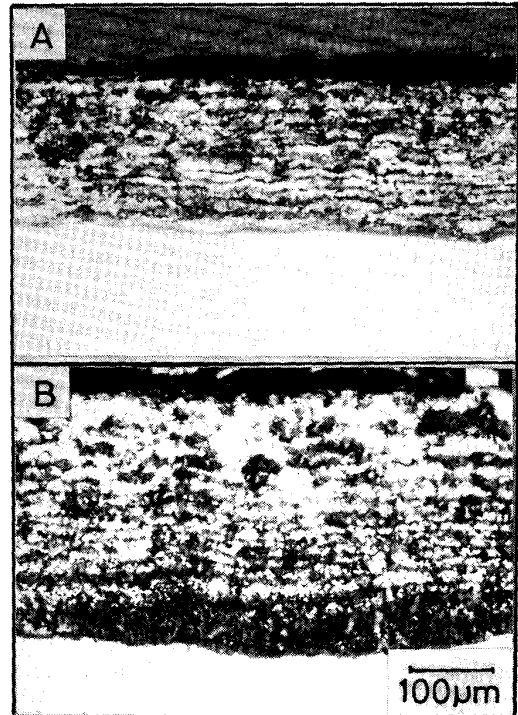
Photo. 1. Cross section of the Fe-17%Cr alloy oxidized in Ar-10% H₂O at 1400 K for 10.8 ks.

Table 1. Chemical composition of specimens (mass %).

| | C | Si | Mn | P | S | Al | N | Cr |
|----------|-------|-------|------|--------|--------|-------|--------|-------|
| Fe-9%Cr | 0.048 | <0.05 | 0.10 | 0.0024 | 0.0031 | 0.002 | 0.0072 | 8.70 |
| Fe-17%Cr | 0.067 | <0.05 | 0.10 | 0.0031 | 0.0041 | 0.006 | 0.0040 | 17.20 |



A: 18 ks B: 54 ks

Photo. 2. Cross sections of the Fe-9%Cr alloy oxidized in Ar-10% H_2O at 1400 K.

A: 1200 K B: 1300 K

Photo. 3. Cross sections of the Fe-9%Cr alloy oxidized in Ar-10% H_2O for 72 ks.

の順に構成されている。Aは表層スケールとサブスケールの界面でもあり、酸化前よりも酸化後はわずかに外側へ移動する傾向がある。Fe-Cr合金のサブスケールはAから合金内部へ均等に成長し、サブスケール内に金属部分は観察されない特徴がある。X線回折によると Fujiiらの報告⁹⁾と同じく、1200 K以上の酸化で生成したサブスケールはFeOとスピネル型酸化物 $FeCr_2O_4$ の混合物から成り、表層スケールはFeOから構成されていた。これらはFe-9%Cr合金の場合でも同様であった。1100 K以下で生成した表層スケールにはほかに少量の Fe_3O_4 と場合によっては Fe_2O_3 の存在が認められるものがあつた。

3.2 Fe-9%Cr合金のサブスケールの影響

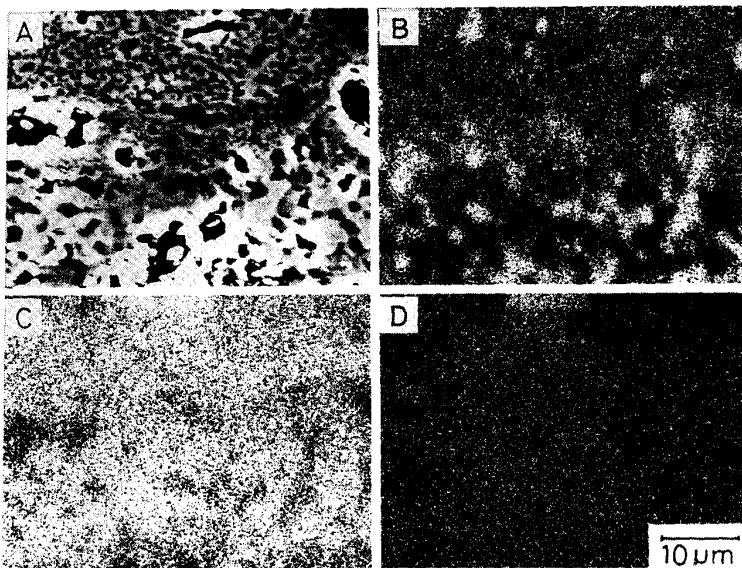
Fe-9%Cr合金のサブスケールの例をPhoto. 2に示す。これは1400 Kで18, 54 ks酸化した際の結果である。サブスケールは時間の経過と共に厚さが増加している。このFe-9%Cr合金では、サブスケールは周期的多層構造を取つて成長することが観察された。この周期的多層構造を持つサブスケールは時間の経過と共に層数が増加する傾向が認められた。ただし、50~60 ks以上の長時間にわたつて酸化を継続するとかえつて表層の成長初期の領域からしだいに不鮮明になる傾向が認められた。これはサブスケール相中の結晶粒の成長粗

大化に起因したものと考えられる。

Photo. 3は酸化温度の影響を調べるために、1200, 1300 Kの温度で72 ks酸化した際の結果を示したものである。酸化温度の低い1000 K以下で酸化したものは後述のFe-17%Cr合金の場合と同様に、極めて薄い酸化層のみで、その成長は顕著ではなかつた。1100 Kではサブスケールは周期的な多層構造を示さなかつたが、1200 K以上では明瞭な周期的多層構造になることを示した。

ところで、本研究でFe-9%Cr合金に認められた周期的層状のサブスケールの成長形態については、これまで報告、指摘された例はない。

サブスケール近傍のEPMAによるX線分析の結果をPhoto. 4に示す。これは1400 Kで酸化処理したサブスケールの先端付近を観察したものである。各像の上部が試料表面側、下部が合金側である。反射電子像において、やや白色の酸化物がFeO、黒みを帯びた酸化物が $FeCr_2O_4$ である。これらは光学顕微鏡写真でそれぞれ灰白色および灰黒色に見える酸化物相に相当する。CrおよびFeの特性X線像によると、Cr濃度の高い領域でFe濃度が低くなつており、良好な対応がある。なお、Photo. 4では高倍率のため明確ではないが、低倍率の像では $FeCr_2O_4$ は周期的層状に、しかも外側に向かつ



A: Reflective electron image B: Cr-K α X-ray image
C: Fe-K α X-ray image D: O-K α X-ray image

Photo. 4. Distributions of Fe, Cr and O observed by EPMA on the cross section of Fe-9%Cr alloy oxidized in Ar-10% H₂O at 1400 K for 36 ks.

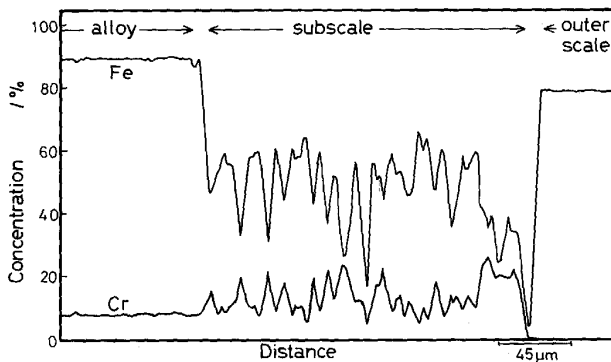


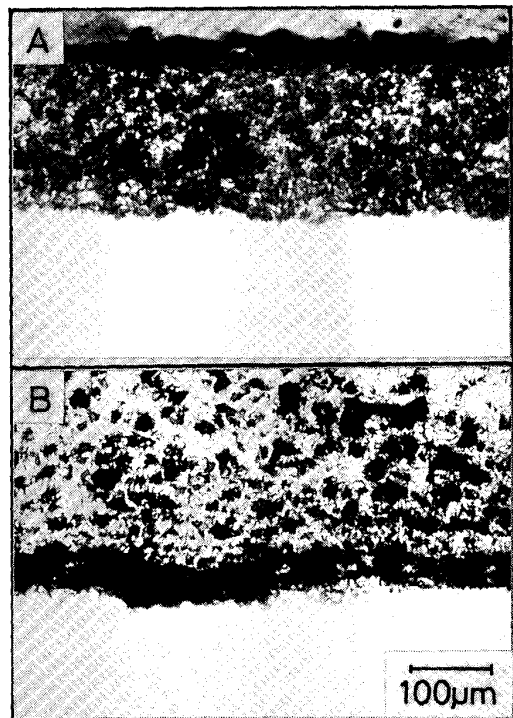
Fig. 2. Concentration profiles across the scale of Fe-9%Cr alloy oxidized in Ar-10%H₂O at 1400 K for 36 ks.

てしだいに層が厚くなる傾向を有し、その層間を FeO が埋める構造を取っていることが確認されている。

同一試料を線分析した結果を Fig. 2 に示す。サブスケール内では Fe 濃度が低下する位置で Cr 濃度が増加し、Fe 濃度が比較的高い位置で Cr 濃度は減少しており、これが交互に周期的に繰り返されている。前者は FeCr₂O₄、後者は FeO に相当する位置である。サブスケール中の Fe, Cr 濃度が共に低下した領域はき裂ないしは空洞である。合金中の Fe あるいは Cr 濃度はほぼ均一に分布しており、また表層スケール中には Cr は全く検出されない傾向がある。

3.3 Fe-17%Cr 合金のサブスケールの形態

Fe-17%Cr 合金のサブスケールの例を Photo. 5 に示す。これは Fe-17%Cr 合金を Photo. 2 と同様に 1400 K で 18, 54 ks 酸化した時の結果である。時間の経過と共にサブスケールが厚く成長することは同様である。た



A: 18 ks B: 54 ks

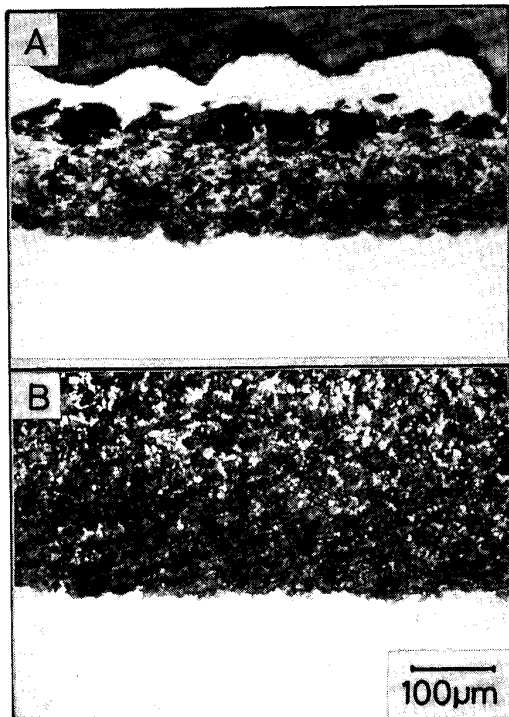
Photo. 5. Cross sections of the Fe-17%Cr alloy oxidized in Ar-10%H₂O at 1400 K.

だし、Fe-17%Cr 合金では Fe-9%Cr 合金で確認されたような鮮明な層状構造は認められない。いずれの場合も、サブスケールは FeO と FeCr₂O₄ が分散した形態を取っている。

Photo. 6 は酸化温度の影響を検討した結果の例で、1200, 1300 K で 72 ks 酸化した際の結果を示したものである。1200 K ではサブスケールは連続して成長しており、1300 K では連続して極めて厚く成長している。

しかしながら、いずれの場合でも Fe-9%Cr 合金で認められた周期的な多層構造のサブスケールは確認できない。Fe-17%Cr 合金のこの傾向はいずれの酸化温度、時間についてもほぼ同様であった。

Fe-17%Cr 合金の EPMA による線分析の結果を Fig. 3 に示す。Fig. 2 の Fe-9%Cr 合金と同様に、サブスケール内では空洞以外で Fe 濃度の低下する位置において Cr 濃度が増加し、Fe 濃度の高い位置で Cr 濃度が低くなっている。ただし、Photo. 5 で示されているように



A: 1200 K B: 1300 K

Photo. 6. Cross sections of the Fe-17%Cr alloy oxidized in Ar-10% H_2O for 72 ks.

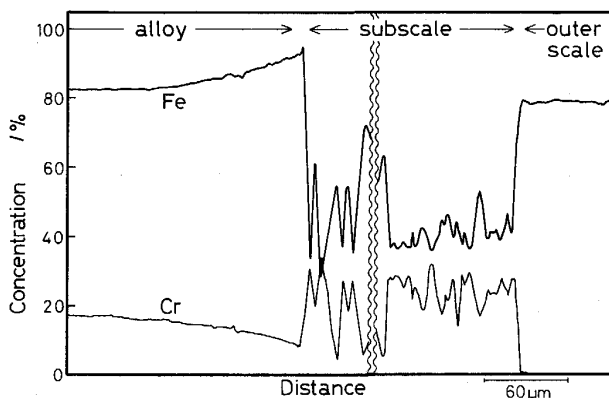


Fig. 3. Concentration profiles across the scale of Fe-17%Cr alloy oxidized in Ar-10% H_2O at 1400 K for 36 ks.

2種類の酸化物は不規則に分布しており、Fig. 3の分布はサブスケール中の Fe, Cr が周期的な濃度分布を示している訳ではない。なお、Fe-17%Cr 合金の場合でも表層スケールには Cr は検出されない。本合金の場合には Fe-9%Cr 合金とは異なり、IKEDA ら¹⁰⁾も報告しているようにサブスケール近傍の合金部では Fe 濃度が徐々に増加し、Cr 濃度が減少する傾向がある。この現象は合金中の Cr がサブスケール先端で優先酸化して、合金領域から酸化物領域へ激しく流出していることを示唆している。

このように Cr 濃度の相違によつてサブスケールの形態に著しい違いが生じると共に、合金中での Fe, Cr の分布にも大きな違いがあり、スケールの生成挙動に明瞭な相違のあることが明白となった。

なお、FUJII らは表層スケールの内側に相当量の空隙やボイドが存在する結果を報告しているが、本研究ではいずれの場合においてもサブスケール中には彼らの報告した程度の空隙やボイドは観察されなかった。

3.4 サブスケールの成長速度と活性化エネルギー

各種の条件で酸化処理した試料のサブスケールの厚さを測定した結果を Fig. 4, Fig. 5 に示す。

Fig. 4 は Fe-9%Cr 合金のサブスケールの厚さと酸化時間の平方根との関係を酸化温度別に示したものである。酸化温度が高いほど、酸化速度は大きくなる傾向がある。いずれの温度においても、サブスケールの厚さと酸化時間の平方根の間には直線関係が成立している。サ

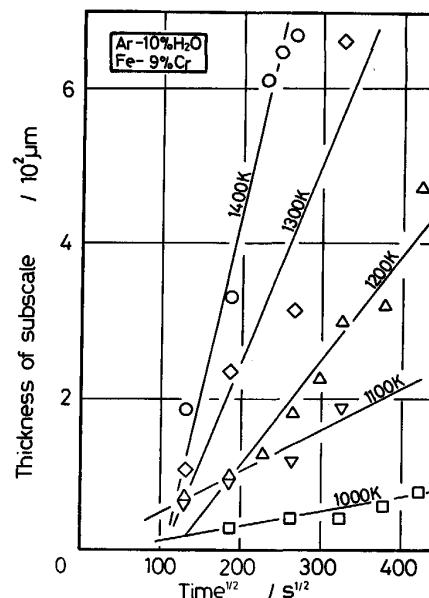


Fig. 4. Effect of temperatures on the thickness of subscale on the Fe-9%Cr alloy.

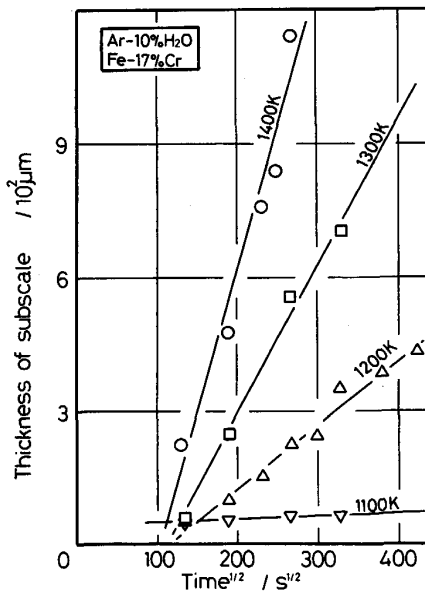


Fig. 5. Effect of temperatures on the thickness of subscale on the Fe-17%Cr alloy.

ブスケールの成長が拡散律速を示唆する放物線則に従っていることがわかる。なお、昇温過程で既に合金内部への酸素の浸透あるいは酸化の進行があることや、従来の報告¹¹⁾でも見られるように、潜伏期を経た後にスケールの成長が始まる場合もあるため、図中に示した直線は必ずしも原点を通るとは限らない。

Fig. 5 は Fe-17%Cr 合金のついで同様に解析した結果を示したものである。Fe-9%Cr 合金と類似の傾向が認められる。

Fig. 4, 5 の結果からサブスケールの成長が $\xi = \sqrt{kt}$ + 定数 (ξ : サブスケールの厚さ, k : 成長速度定数, t : 酸化時間) で表されるとし、直線の勾配から k を求め、ARRHENIUS プロットすると Fig. 6 の結果が得られた。これによると、いずれの合金についてもサブスケールの成長速度は ARRHENIUS の式 ($k = k_0 \exp(-E/RT)$, (k_0 : 定数, R : 気体定数, T : 絶対温度, E : 活性化エネルギー)) によく合うことがわかる。一般に 1200 K 以上の高温では Fe-17%Cr 合金の方が Fe-9%Cr 合金に比較して酸化速度が大きく、Cr 量の増加はサブスケールの成長を助長する傾向のあることを示している。1100 K 以下の温度では生成するスケールが薄く、傾向を明確にすることはできなかった。

サブスケールの成長がいずれも ARRHENIUS の式に従うものと判断して、Fig. 6 の直線の勾配から求めたサブスケールの成長速度に関する見掛けの活性化エネルギー E の値を Table 2 に示す。

既述のように、Fe-Cr 合金のサブスケールの厚さと

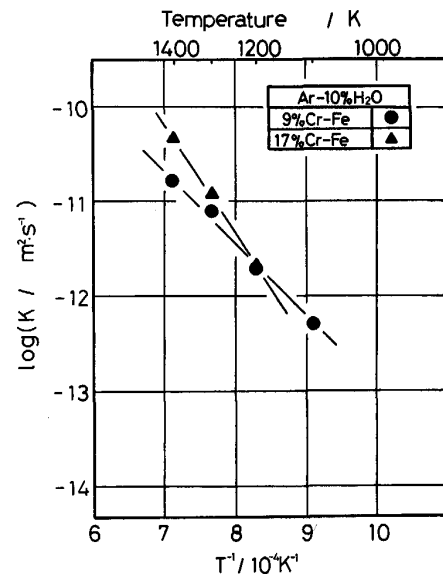


Fig. 6. Arrhenius plots of parabolic rate constants for subscale formation.

Table 2. Apparent activation energies of the subscale growth obtained in Fe-9, 17%Cr alloys.

| Alloy | Apparent activation energy (kJ/mol) | |
|----------|-------------------------------------|----------|
| | < 1100 K | > 1100 K |
| Fe-9%Cr | — | 141 |
| Fe-17%Cr | 214 | |

酸化時間の間にはいずれも拡散律速を示唆する放物線則が成立している。そこで、既に報告されている Fe, Fe-Cr 合金および FeO 中の主要元素の拡散に関するデータ^{12)~14)}と比較することによつて、サブスケールの成長速度を律速する拡散種を推定してみることにする。Table 2 によると、Fe-9%Cr 合金の 1100 K 以上における E は 141 kJ/mol であるが、FeO 中の Fe の拡散の活性化エネルギー (124 kJ/mol) に近いことから、FeO 中の Fe の拡散が律速している可能性が高い。一方、Fe-17%Cr 合金の場合の E は 214 kJ/mol であるが、この値は α 相中の Cr あるいは Fe の拡散の活性化エネルギー (210~255 kJ/mol)¹³⁾¹⁴⁾に近いことから、この場合には α 相中の Fe, Cr の化学拡散が律速しているものと推定される。これらの推論は先に述べた組織観察の結果とも矛盾しない。すなわち、前者の場合には FeO は成長が放物線則を示すサブスケールの構成成分の一つであることと一致しており、後者の場合には Fig. 3 で示したように、サブスケール近傍の合金部分で Fe 濃度の増加と Cr 濃度の減少する現象が確認されていることと、よい対応がある。

以上の結果は FUJII らが報告した酸化速度は気相中の

水蒸気分圧に依存し、気相と酸化物界面での反応過程が律速するとする結果、また見掛けの活性化エネルギーが 92.0 kJ/mol を示した結果とは一致しない。これは既述のように、本研究では Fe-9, 17%Cr 合金のいずれの場合においても、サブスケールがポイドの極めて少ない緻密な構造であつたことと密接な関連があると思われる。すなわち, Fujii らの場合には空隙やポイドの多いスケール構造であつたため、気相と酸化物界面での O のやり取りが酸化速度を支配し、空隙やポイド中の H_2 や H_2O が O の供給に重要な役割を果たしたためであろう。しかし、本研究の場合にはサブスケールが緻密であるために、この過程は重要ではなかつたものと解釈される。

なお、サブスケールの成長に関する拡散種の挙動を明らかにすることは、形態に現れる相違の生因を解明する上で極めて重要であり、これは今後に残された課題である。

3.5 Fe-9%Cr 合金のサブスケールの周期的層状構造

既述したように、Fe-9%Cr 合金を高温で長時間酸化すると、サブスケールは周期的層状の成長形態をとる。

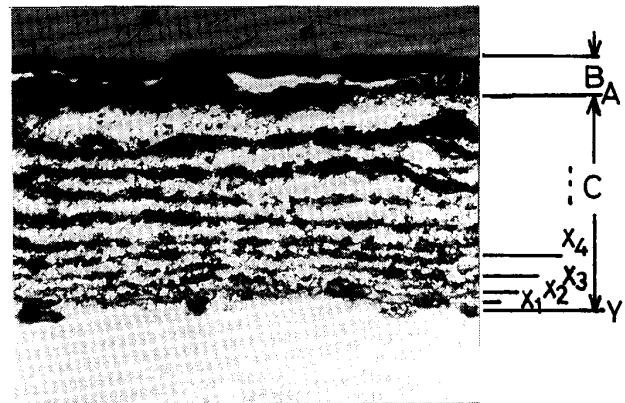
本研究で認められた Fe-9%Cr 合金のサブスケールの周期的層状構造は、層間隔が試料表面から内部に向かって狭くなる傾向がある。この形態は通常、Liesegang 現象として知られる現象を強く暗示している。

一般に Liesegang 現象はゲル状溶媒中で、反応物質の拡散と核生成によつて層状に析出する現象で良く知られている。この現象は拡散と析出を含む反応過程で、条件さえ整えば液体、固体を問わず起こり得ることが知られている。金属の分野においては、ROOIJEN ら¹⁵⁾ は Ag-9 at% Cd 合金に O を表面から拡散させた際の CdO の析出状況を、また、KLUKH と MULLINS¹⁶⁾ は O の飽和した Ag 中に H を拡散させた際の水蒸気の気孔の形成状況をこの現象で説明している。

Liesegang 現象の特徴は周期的な析出層間に式(1)の

$$(X_{n+1} - X_n) / X_n = K \quad (=一定) \dots\dots\dots (1)$$

JABLZYNSKI¹⁷⁾ の関係があることである。ここで X_n , X_{n+1} は初期界面からそれぞれ n および $n+1$ 番目の析出層までの距離である。Fe-9%Cr 合金に認められるサブスケールの周期的層状構造の例を Photo. 7 に示す。A はもとの試料面、B は表層スケール、C はサブスケールであり、合金側から X_1, X_2, \dots, X_n の層状の酸化物相が確認できる。通常の Liesegang 現象の拡散界面は試料表面であるが、Fe-9%Cr 合金のサブスケールでは Y が拡散界面であることを暗示して形態が逆になつていことから、本解析ではサブスケールの先端 Y を拡散界面



A: Surface of sample before oxidation
B: Outer scale C: Subscale X_n : Band number
Y: Oxide front of subscale

Photo. 7. Cross section of the Fe-9%Cr alloy oxidized in Ar-10% H_2O at 1400 K for 36 ks.

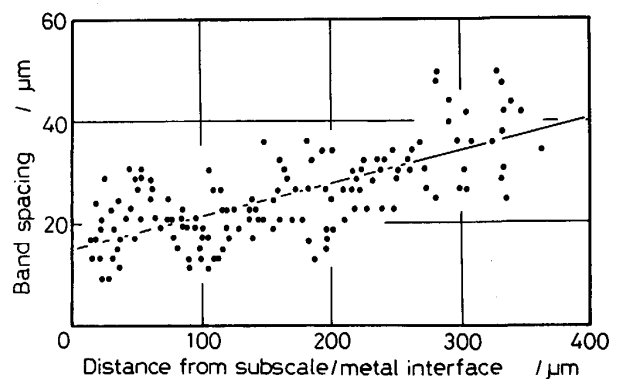


Fig. 7. Relation between band spacing and distance from subscale/metal interface in Fe-9%Cr alloy oxidized for 54 ks in Ar-10% H_2O at 1400 K.

とした。界面からの距離と層の間隔との関係を調査した例を Fig. 7 に示す。これは 1400 K で 54 ks 酸化処理した時のサブスケールの解析結果である。JABLZYNSKI の関係が成立していることが確認できる。ただし、酸化処理時間の相違によつて、 K の値は一定ではなく、酸化時間の増加に伴い減少する傾向があつた。これは一般の Liesegang 現象では拡散界面は試料表面で移動がないのに対して、Fe-9%Cr 合金ではサブスケールの成長に伴い、拡散界面は常に移動するためと考えられる。

ところで、Liesegang 現象では n 番目の層の形成されるまでの時間を t_n とすると、 $X_n^2/t_n = K'$ (一定) という関係がある。1400 K で酸化した場合のサブスケールの解析結果を Fig. 8 に示すが、明らかに上述の関係が成立している。

以上、Fe-9%Cr 合金を Ar-10% H_2O 雰囲気、1200 K 以上の高温で酸化処理したもののサブスケールは、

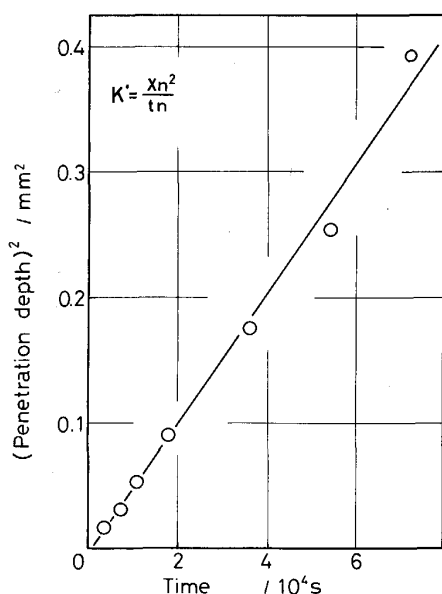


Fig. 8. Relation between square of penetration depth of subscale and oxidation time of Fe-9%Cr alloy oxidized in Ar-10% H_2O at 1 400 K.

Liesegang 現象として知られる成長形態を取つていてと考えてよい。ただし、拡散界面が移動するために、一般の Liesegang 現象よりも幾分複雑な機構となつていといえる。

4. 結 言

Fe-9, 17%Cr 合金の Ar-10% H_2O 雰囲気における高温酸化挙動を明らかにするために、1 000~1 400 K で酸化を行い、主にサブスケールの形態、厚さの観察、測定を行つた。本研究で得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) Fe-Cr 合金を高温で長時間酸化すると、表層スケールとサブスケールからなる2層構造のスケールが形成される。その際、サブスケールは拡散律速を示唆する放物線則に従つて成長する。

(2) Cr 含有量が高いと全体的な酸化を抑制する反面、サブスケールの成長を促進する。

(3) Fe-9, 17%Cr 合金はいずれも主として表層ス

ケールは FeO, サブスケールは FeO と $FeCr_2O_4$ が混在した構造を取る。

(4) Fe-9%Cr 合金のサブスケールの成長速度は FeO 中の Fe の拡散が律速し、Fe-17%Cr 合金のサブスケールは α 相中の Fe と Cr の化学拡散が律速していると考えられる。

(5) Fe-9%Cr 合金を 1 100 K 以下で、あるいは Fe-17%Cr 合金を酸化させると、サブスケールを構成する FeO と $FeCr_2O_4$ は不規則、微細に分散した形態をとる。しかし、Fe-9%Cr 合金を 1 200 K 以上で酸化させると、サブスケールは特徴ある周期的な層状構造をとり、Liesegang 現象を呈する。

文 献

- 1) E. A. GULBRANSEN and K. F. ANDREW: J. Electrochem. Soc., **106** (1959), p. 294
- 2) D. CAPLAN and M. COHEN: J. Electrochem. Soc., **112** (1965), p. 471
- 3) 庄司雄次, 秋山俊一郎, 私市 優, 永利匡輔, 星 弘充: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 108
- 4) 天野忠昭, 矢島聖使, 斎藤安俊: 日本金属学会誌, **41** (1977), p. 1074
- 5) 金属材料の高温酸化と高温腐食(腐食防食協会編) (1982) [丸善]
- 6) D. CAPLAN and M. COHEN: J. Met., **4** (1952), p. 1057
- 7) S. MROWEC and T. WEBER: Gas Corrosion of Metals, National Bureau of Standards and the National Science Foundation, Washington, D. C., The Foreign Scientific Publications Department of the National Center for Scientific Technical and Economical Information, Warsaw, Poland (1979), p. 417
- 8) I. KVERNES, M. OLIVEIR and P. KOFSTAD: Corros. Sci., **17** (1977), p. 237
- 9) C. T. FUJII and R. A. MEUSSNER: J. Electrochem. Soc., **111** (1964), p. 1215
- 10) Y. IKEDA and K. NII: Trans. Jpn. Inst. Met., **18** (1977), p. 471
- 11) 松野二三郎, 錦田俊一, 原田武男: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 163
- 12) 金属データブック(日本金属学会編) (1974), p. 25 [丸善]
- 13) 鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 349, 586 [丸善]
- 14) 邦武立郎: 日本金属学会誌, **25** (1961), p. 698
- 15) V. A. Van ROOIJEN, E. W. Van ROYEN, J. VRIJEN and S. RADELAAR: Acta Metall., **23** (1975), p. 987
- 16) R. L. KLUEH and W. W. MULLINS: Acta Metall., **17** (1969), p. 59
- 17) K. JABLONCZYNSKI: Kolloidzeitschrift, **40** (1926), p. 22