

ラマン散乱分光法による SUS410Ti鋼の低酸素雰囲気中酸化皮膜の解析

松田 恭司*・日野谷 重晴*²・山中 和夫*³

Characterization of Oxide Layers on SUS410Ti Stainless Steel
Grown in Low Oxygen Pressures by Raman Spectroscopy

Yasushi MATSUDA, Shigeharu HINOTANI and Kazuo YAMANAKA

Synopsis : Raman spectroscopy was applied to the study on the transient oxidation of the Fe-14Cr-0.4Mn-0.6Ti ferritic stainless steel in Ar gases at 1123K. It was found that in the thermal oxidation under low oxygen pressure, the minor alloying constitution of manganese and titanium resulted in the formation of thin oxide layers. During the early stage of oxidation, the double layer structure, which the outer and the inner were identified as $MnCr_2O_4$ and silicon oxide respectively, was formed on the grain of the substrate and Ti_2O_3 at the grain boundary. As a result of outer diffusion of titanium with reduction of Cr, Mn and Si oxides, the oxide layer produced for more than 600s showed mainly Ti_2O_3 . In addition, the frequency shifts of Raman spectra showed that the compressive and tensile stresses existed in the oxide layers, $MnCr_2O_4$ and Ti_2O_3 , respectively. These residual stresses in the oxide layers were released by the increase of porosity with oxidation time. It is shown that the frequency shifts of Raman spectra induced by residual stresses in the oxide layers reflect the low porosity of the oxide layers which results in the decrease of the metal dissolution in high temperature deaerated pure water at 488K.

Key words : Raman spectroscopy ; secondary ion mass spectrometry ; ferritic stainless steel ; $MnCr_2O_4$; Ti_2O_3 ; silicon oxide ; oxidation.

1. 緒言

ステンレス鋼の腐食抑制効果の向上を目的とし、あらかじめその表面に酸化皮膜を生成させるプレフィルミング処理技術の研究が進められている^{1,2)}。著者らは、湿分分離加熱器管用ステンレス鋼の高温水中での金属溶出抑制を目的としたプレフィルミング処理に対し、乾式、湿式などの種々の酸化処理を試み、生成した皮膜の組成、構造および膜厚などと、腐食環境下での金属抑制効果との関係について調査してきた³⁻⁵⁾。SUS410Ti鋼では、高純度Arガス雰囲気下での短時間熱処理時に生成する酸化皮膜が、高温純水中において最も良い腐食抑制効果を有することを示した⁴⁾。しかし、この皮膜処理条件は、酸化処理時間に伴う皮膜性状(結晶構造、密度など)の変化が早い遷移酸化領域であり、プレフィルミング処理条件の最適化およびその制御のためには低酸素雰囲気中での酸化機構を明確にする必要がある。

従来、酸化皮膜や腐食生成物の構造解析法としては、お

もに、X線回折や電子線回折法などが用いられているが、これらの補完的手法として、最近、ラマン散乱分光法も適用されてきている⁶⁻⁸⁾。この手法では、試料形状の制限が小さく、厚さ10nm程度の酸化膜の同定や、空間分解能1 μ mでの局所分析が可能であり、さらに、結晶構造が同じで構成元素の異なる酸化物の同定が容易である。前報⁹⁾では、SUS304L鋼の二層構造の酸化皮膜の解析や、高温酸化で生成した皮膜の熱膨張係数差による応力の状態も解析できることを報告した。

本報告では、高温水中で最も良い腐食抑制効果を示した酸化条件である高純度Arガス雰囲気下でのSUS410Ti鋼の初期酸化過程の解析を目的とし、ラマン散乱分光法により酸化皮膜構造の熱処理時間による変化を調査した。さらに、ラマンスペクトルのピークシフト量の変化が、生成した皮膜の熱膨張係数差による応力の状態を示し、皮膜の成長に伴う膜質の多孔質化による応力状態の緩和挙動を反映することを示した。

平成7年10月16日受付 平成7年11月29日受理 (Received on Oct. 16, 1995; Accepted on Nov. 29, 1995)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research and Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

* 2 住友金属工業(株)未来技術研究所 (Advanced Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

* 3 住友金属テクノロジー(株) (Sumitomo Metal Technology)

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材として、Table 1 に示す化学成分を有するSUS410 Ti鋼を用いた。

2.2 酸化処理条件

外径19.05mmφ、肉厚1.90mm管材から、長さ40mmの試験片を切り出し、内外面をエメリー紙(800番)で研磨しアセトンで脱脂した後、次に示す酸化処理を施した。

酸化処理は、通常のニクロム線ヒーターを用いた管状加熱炉で行った。酸化手順としては、まず、真空度 1×10^{-4} Paの雰囲気中で、試料を加熱し、所定の温度に達した後、Arガス(純度99.999%)を導入した。この時、加熱炉の真空度は、 5×10^2 PaのArガス雰囲気に制御した。また、熱処理温度は1123K、保持時間は30~6000sにした。

2.3 測定方法

2.3.1 ラマン散乱分光法

入射光源としてAr⁺レーザー($\lambda = 514.5$ nm)を用いた。マクロ測定では、ビーム径は $100 \mu\text{m}$ φ、照射出力は試料表面で30mW以下に設定した。顕微ラマン分光測定では、ビーム径は $2 \mu\text{m}$ φ、照射出力は、照射による試料の温度上昇を考慮し試料表面で0.3mW以下に設定した。分光測定は、ゼロ分散配置のフィルター分光器を装備したラマン分光光度計(日本分光工業(株)製 NR-1100型)で行った。測定配置は、180°後方散乱配置であった。

ラマンスペクトルの解析では、前報^{3,4)}で示した各種酸化物の粉末試料のスペクトルを参照した。

2.3.2 電子顕微鏡観察

酸化皮膜の微視的構造の観察と局所元素分析は、酸化皮膜を抽出した後分析電顕(AEM:(株)日立製 HU-700H)で行った。酸化皮膜の抽出は、まず皮膜強化のため表面にカーボン蒸着をした後、エタノール+5%Br液に浸漬しマトリックスを溶かすことにより行った。

2.3.3 SIMS分析

皮膜の深さ方向の元素分析には、二次イオン質量分析法(SIMS:(株)日立製 IMA 3型)を用いた。一次イオンとして、N₂⁺イオンを用い、加速電圧は15kV、電流値は100nAに設定した。定量方法は、Murayamaらの方法¹⁰⁾を用い、酸素以外の金属元素については相対濃度(mol%)で表示した。また、酸素についてはイオン強度で示した。

二次イオン像の観察では、一次イオン源としてGa⁺イオンプローブを装備した二次イオン質量分析装置((株)日立製

IMA3000)を用いた。一次Ga⁺イオンの加速電圧を20kV、試料電圧4.5kVとし、実効加速電圧15.5kVに設定した。一次イオンの電流値は0.08nAで、ビームの直径は、 $0.2 \mu\text{m}$ φとした。また、二次イオン強度への試料表面荒さの影響を補正するため、各元素の二次イオン強度を全二次イオン(TIM)強度で割った値で二次イオン像を示した。

3. 実験結果

3.1 ラマン散乱分光測定結果

SUS410Ti鋼をArガス雰囲気、温度1123Kで熱処理した際に生成した酸化皮膜の構造をラマン分光法で調べた。酸化皮膜のラマンスペクトルの熱処理時間による変化をFig. 1に示す。60sの熱処理で生成した皮膜では、207、252、330、560と 685cm^{-1} の付近に5本のピークが観測された。スペクトルパターンから207、252と 330cm^{-1} 付近のピークはTi₂O₃¹¹⁾、560と 685cm^{-1} 付近のピークは、スピネル型酸化物MnCr₂O₄⁸⁾を示している。したがって、Ti₂O₃とMnCr₂O₄からなる皮膜が形成されていたといえる。熱処理時間600sまでは、処理時間に伴い、Ti₂O₃のピーク強度はMnCr₂O₄のピーク強度に対し相対的に大きくなった。1200s以上の熱処理では、209、260、300、340、450、510と 560cm^{-1} の付近の7本のピークが観測された。これらは、いずれもTi₂O₃を示すピークであり、スペクトル形状も標準スペクトル¹¹⁾と良い一致を示している。

次に、熱処理時間による皮膜性状の変化を示す光学顕微鏡写真と顕微ラマンスペクトルをFig. 2に示す。酸化時間60sの皮膜の光学顕微鏡写真では青色と赤色の二種類の相が観察され、青色部は $10 \mu\text{m}$ 程度の集合体として、赤色部はそれを囲む網目状に分布している。これらの相を顕微ラマン分光法により調べると、青色部ではMnCr₂O₄、赤色部ではTi₂O₃

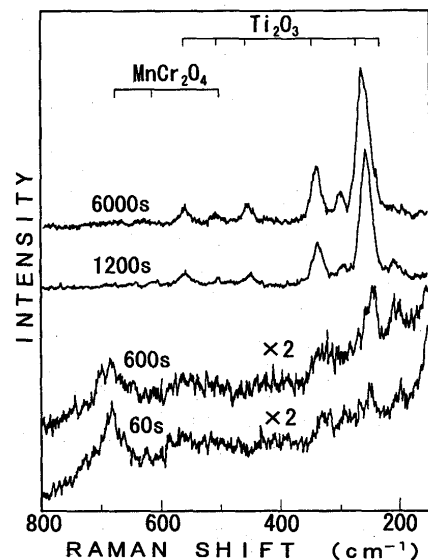


Fig. 1. Raman spectra of oxide layers formed on the ferritic stainless steel in Ar gases at 1123K.

Table 1. Chemical compositions of the ferritic stainless steel(mass%).

	Fe	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	N
SUS410Ti	balance	0.006	0.46	0.41	0.026	0.001	0.17	13.08	0.56	0.0095

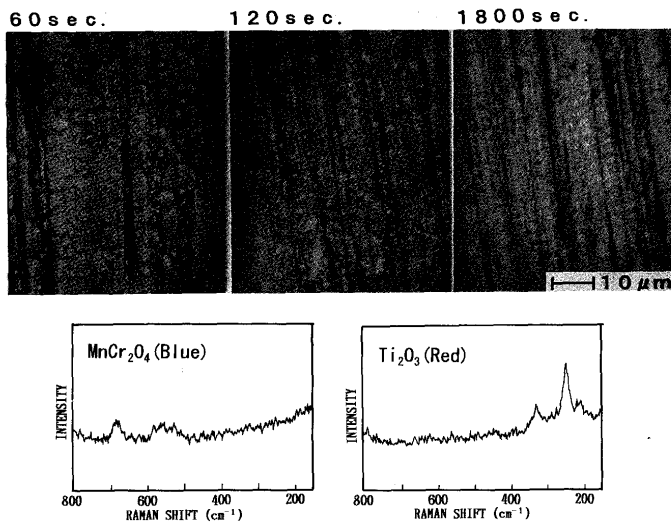


Fig. 2. Photographs and Micro Raman spectra of oxide layers formed on the ferritic stainless steels in Ar gases at 1123K.

を示すスペクトルが得られた。したがって、マクロ測定で得られたスペクトルは、二次元的に分布した $MnCr_2O_4$ と Ti_2O_3 の2相のスペクトルが重畳したものである。さらに、熱処理時間の増加に伴い Ti_2O_3 を示す赤色部の占める面積が増加した。

3・2 電子顕微鏡観察

酸化皮膜の構成元素の組成を得るため皮膜を抽出し、分析電顕で調べた。酸化時間120sの処理材から抽出した酸化皮膜の明視野像をFig. 3に示す。光顕観察と同様に50nmの酸化物結晶粒からなる約 $10\mu m$ 程度の集合体と、これを囲む様に網目状に黒い粒が観察された。また、網目状の酸化物は粒内の酸化物に比べてより黒く観察され、電子ビームの透過を考えると、網目状の酸化物の方がより厚いことを意味している。この皮膜の集合体と網目状の黒い粒の分析値をTable 2に示す。集合体はMn, Cr, Si, Tiからなる酸化物で構成され、網目状の黒い粒はおもにTiの酸化物であった。

次に、酸化時間に伴う酸化物結晶粒径と皮膜組成の変化を調べるため、酸化時間60sと1800sの処理材の酸化皮膜の集合体部を分析電顕で調べた。抽出した酸化皮膜の明視野像をFig. 4、分析値をTable 3に示す。それぞれの皮膜を形成する酸化物結晶粒の直径は、酸化時間60sで30~50nm, 1800sで100~200nmであり、酸化時間に伴う成長が見られる。皮膜を構成する元素として酸化時間60sでは、Mn, Cr, Si, Ti, 1800sではおもにTiが検出された。

3・3 二次イオン質量分析測定

3・3・1 深さ方向分析結果

酸化皮膜の構成元素の熱処理時間による変化をSIMSによる深さ方向分析により調べた。熱処理時間60s, 1800sの酸化皮膜のSIMSによるFe, Cr, Mn, Si, Ti, Oの各元素の深さ方向分析結果をFig. 5に示す。

熱処理時間60sで生成した酸化皮膜では、表面に、Ti, Mn,

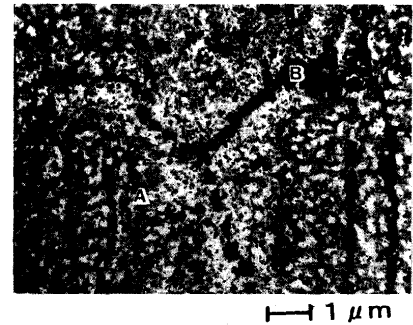


Fig. 3. TEM image of oxide layer formed on the ferritic stainless steel. [1123K×120s]

Table 2. Concentrations of oxide layer on the ferritic stainless steel by AEM (mol%). [1123K×120s]

Element	A	B
Si	11.1	3.6
Ti	27.5	83.3
Cr	38.7	9.8
Mn	22.0	3.2
Fe	0.7	0.0

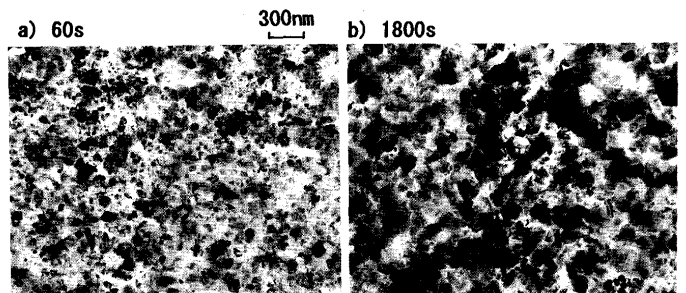


Fig. 4. TEM images of oxide layer formed on the ferritic stainless steel. [1123K×60, 1800s]

Table 3. Concentrations of oxide layers on the ferritic stainless steel by AEM (mol%). [1123K×60, 1800s]

Element	60s	1800s
Si	12.2	2.0
Ti	47.6	86.5
Cr	24.8	6.3
Mn	14.7	4.4
Fe	0.4	0.5

Crからなる酸化層、その下層にTiとSiの酸化層が観察された。分析電顕による結果(Table 2)と照合すると、集合体は上層Mn, Cr, 下層Siからなる酸化物で構成され、網目状の黒い粒はTiの酸化物であるといえる。酸化処理時間1800sでは、表面にTiが濃化しその内層にMn, CrおよびSiが検出されたが、Tiに対する相対濃度は酸化時間60sの場合に比べ著しく小さくなっている。この結果は、熱処理1800sで生成した皮膜はおもにTiの酸化物で形成され、内層には、Mn, Cr, Siの酸化物が残存していることを示している。また、熱処理

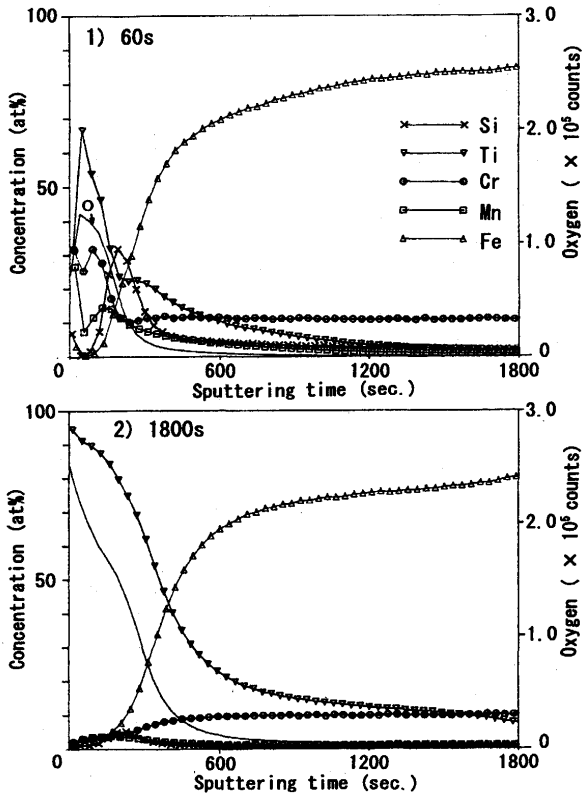


Fig. 5. Depth profiles by SIMS of oxide layer formed on the ferritic stainless steel at 1123K for 60s and 1800s.

時間60sの場合と同様に、Mn, Cr, Siの濃化層より深い層へもTiと酸素の分布が広がっており、さらに母材結晶粒界内部への粒界酸化も進んでいると推察できる。

酸素の二次イオン強度の深さ方向における減衰挙動とスパッタリング速度から酸化皮膜の膜厚を求めると、酸化時間60sで62nm, 1800sで110nmであった。

3・3・2 二次イオン像による観察

初期酸化皮膜の構造と下地のSUS410Ti鋼との関連性を調査するため、酸化処理材表面とスパッタ後の表面を二次イオン像で調べた。スパッタ後の表面の二次イオン像の観察は、Fig. 5で示した深さ方向分析結果をもとに、酸素の強度が $1/e$ となるところまでスパッタした後行った。

酸化時間60sの酸化処理材表面とスパッタ後の表面のCr, Mn, Tiの各二次イオン像をFig. 6に示す。酸化皮膜表面ではCr, Mn, Tiの濃化領域とTiの濃化領域の二種類の相が観察された。Cr, Mn, Tiの濃化領域は $10\mu\text{m}$ 程度の集合体として、Tiは、Cr, Mn, の濃化領域にも存在し、集合体を囲む網目状に濃化している。スパッタした後の表面では、各元素の二次イオン信号は、殆ど得られなかった。このことは、酸化層が取り除かれ下地が露呈したことを示している。しかし、Tiの像では、下地の結晶粒界に網目状に強い二次イオンが検出され、スパッタ前の酸化皮膜表面での濃化領域と対応している。したがって、Tiの酸化物は下地であるSUS410Ti鋼の結晶粒界に、Cr, Mnの酸化物は結晶粒上に

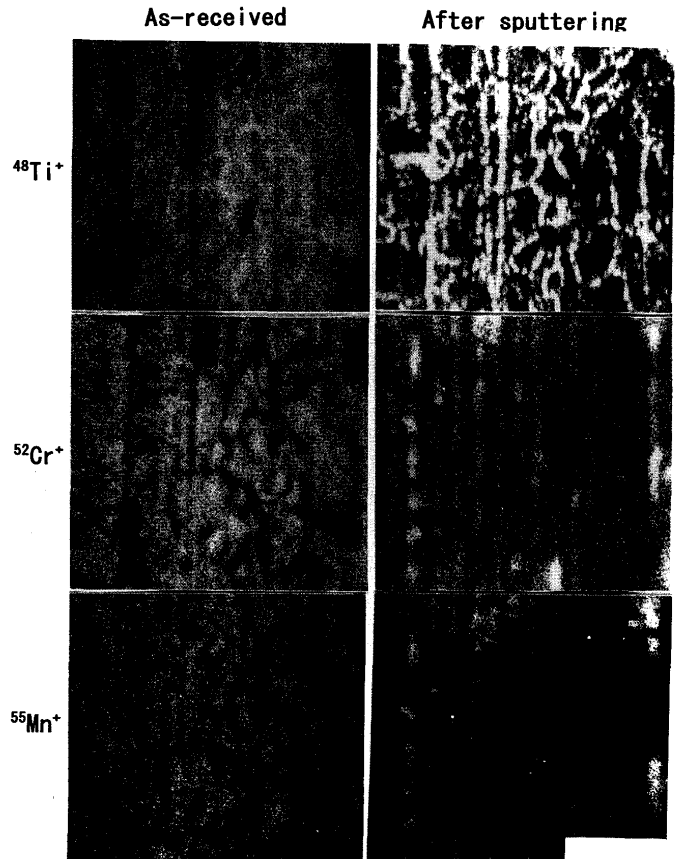


Fig. 6. SIMS images of as-received and sputtered oxide layer formed on the ferritic stainless steels. [1123K×60s]

成長したことを示している。また、深さ方向分析結果(Fig. 5)と照合すると、Tiは粒界に析出し母材内層まで酸化されていることがわかる。

4. 考察

4・1 酸化皮膜構造と形成機構

SUS410Ti鋼を高純度Arガス雰囲気中、温度1123Kで処理し生成した酸化皮膜の構造の熱処理時間による変化をFig. 7に示す。皮膜構造を示すラマンスペクトルパターンは、標準スペクトルとは必ずしも一致してはいなかったため、分析電頭やSIMSによる元素分析結果と照合しスペクトルの解析を行い皮膜構造を決定した。

熱処理時間60sの酸化初期において生成した皮膜では、SUS410Ti鋼の結晶粒上には、上層 MnCr_2O_4 、下層Siの酸化物の二層構造が形成し、これを囲む様に結晶粒界で網目状に Ti_2O_3 が生成する。熱処理時間に伴い Ti_2O_3 の占める面積が増加し、しだいに MnCr_2O_4 を覆うようになる。熱処理時間60s以上では、おもに Ti_2O_3 からなり、内層に MnCr_2O_4 とSi酸化物が微量残存した酸化皮膜が形成する。

この酸化膜の形成機構は、次のように説明できる。高純度Arガス雰囲気中では低酸素濃度のため酸化速度は遅く、

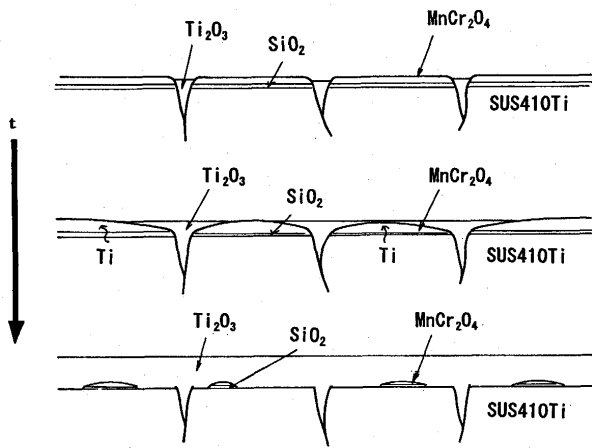


Fig. 7. Schematic structure of oxide layers.

粒内では、Wild¹²⁾が示した様にまず組成比の大きい表面のCrが選択酸化され、加熱により酸化皮膜中での拡散速度の大きいMnがCrの酸化皮膜に拡散し、MnCr₂O₄が形成される。同時に、生成自由エネルギーが低いSiの酸化物も下層に形成された。

一方、ステンレス鋼の真空中での高温熱処理によるTiの表面の濃化は既に報告されている¹³⁾。したがって、さらに酸素濃度が低い酸化速度が遅い粒界では、Fe, Cr, Mnに比べ比較的酸化されやすいTiが酸化されて濃化したと考えられる。また、低酸素雰囲気であるためTiO₂は生成されず、より酸素量の低い酸化物であるTi₂O₃が生成されたと考えられる¹⁴⁾。

Ti₂O₃やスピネル構造では、Tiの自己拡散係数が酸素のそれより大きいため、酸化はTiの外部格子拡散により進行する¹⁴⁾。さらに、Ti₂O₃が生成される雰囲気では、Mn, Cr, Siの酸化物の生成自由エネルギー¹⁴⁾を考慮するとこれらの酸化物は還元される条件である。その結果、熱処理時間とともにTiがMn, Cr, Siの酸化物を還元しつつ酸化物結晶粒内および粒界を外向拡散し、還元されたMn, Cr, Siを覆うように上層にTi₂O₃を形成する。同時に、下地の粒界には内部酸化によりTi酸化物を生成し、時間とともに、より内部へ成長する。

4・2 皮膜中応力

酸化皮膜から得られたMnCr₂O₄とTi₂O₃を示すスペクトルのピーク位置と標準値との比較をTable 4と5にそれぞれ示した。酸化皮膜中のMnCr₂O₄を示すラマンピークの位置は、標準ピーク位置に対し高波数側へシフトしていた。

また、Ti₂O₃を示すピークはいずれも標準ピークに対し低波数側にシフトしており、酸化時間1800sの方が、酸化初期と比べ標準のピーク位置に近い値を示した。

ラマンピークのシフトは、皮膜内の残留応力に起因することは知られている⁹⁾。したがって、これらのラマンピークのシフトは、酸化皮膜中のMnCr₂O₄は圧縮応力、Ti₂O₃は引張応力の状態にあることを示している。それぞれの酸化物

Table 4. Frequencies of Raman-active phonons in MnCr₂O₄ (cm⁻¹).

Symmetry	Standard (Ref. 12)	Oxidation 30sec.	Oxidation 120sec.
A _{1g}	680	684	683

Table 5. Frequencies of Raman-active phonons in Ti₂O₃ (cm⁻¹).

Symmetry	Standard (Ref. 11)	Oxidation 120sec.	Oxidation 1800sec.
E _g	228	207	209
A _{1g}	269	252	262
E _g	302	-	300
E _g	347	335	340
E _g	452	-	452
A _{1g}	530	-	510
E _g	564	-	563

の残留応力の状態の要因としては、前報⁹⁾で示したように熱膨張係数差による応力に起因すると推察できる。

酸化皮膜生成時の温度と室温との温度差がΔTで、酸化物と金属の熱膨張係数がそれぞれα₀とα_Mであるとき、熱膨張係数差により酸化皮膜に生じる応力値σ₀は、次式のように示される。

$$\sigma_0 = E_0 \cdot (\alpha_0 - \alpha_M) \cdot \Delta T \dots \dots \dots (1)$$

ここで、E₀は酸化物の弾性定数である。

SUS410Ti鋼および酸化物の線膨張係数は、それぞれ、9.9×10⁻⁶/K、Cr₂O₃の場合で、8.7×10⁻⁶/K¹⁶⁾である。Ti₂O₃は、433K~473Kの間で格子定数の大きな変動があり、室温と623Kの間での線膨張係数は、11.4×10⁻⁶/Kとなる¹⁵⁾。したがって、酸化処理温度と室温との差ΔTは825℃であるため、残留応力はMnCr₂O₄で圧縮となり、Ti₂O₃では引張の状態となる。したがって、SUS410Ti鋼を熱処理し表面に生成したそれぞれの酸化物のラマンスペクトルのピーク位置のシフトは、下地のSUS410Ti鋼と皮膜を構成する酸化物との線膨張係数差による残留応力に起因するといえる。

また、これらの応力状態は、熱処理時間増加に伴い減少した。この原因として、酸化皮膜の成長に伴う膜質の多孔質化による応力状態の緩和が考えられる。そこで、皮膜の密度との関係を調べるために皮膜の腐食抑制効果と比較した。酸化皮膜のTi₂O₃を示すピークの中で、散乱強度の最も強い振動モードであるE_gモード(粉末試料275cm⁻¹)のピーク位置およびその皮膜の488K脱気純水中で1800ks浸漬した際の腐食抑制効果の熱処理時間による変化をそれぞれFig. 8(a)と(b)に示す。ここで、Fig.8(b)の縦軸は、研磨のままの無処理材の金属溶出量に対する酸化皮膜処理材の金属溶出量の比率⁹⁾である。

まず、Fig. 8(a)では、酸化皮膜のTi₂O₃を示すピークの標準ピーク位置に対するシフト量は酸化時間600sで最も大き

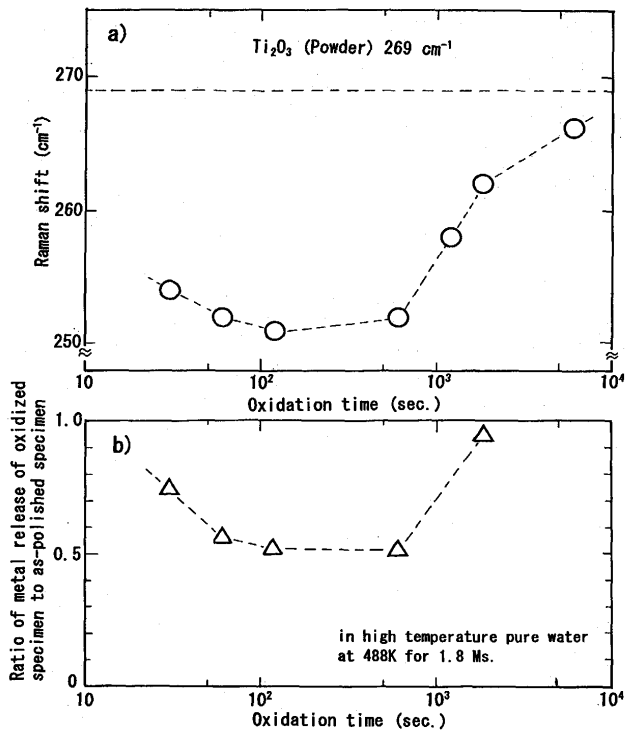


Fig. 8. Comparison of oxidation time dependency of (a) frequency shift of Eg Raman mode in Ti_2O_3 and (b) corrosion resistance in high temperature deaerated pure water at 488K for 1800ks of the oxide layers formed on the ferritic stainless steel in Ar gas at 1123K.

く、酸化時間とともに小さくなっている。このことは、引張応力の状態が、熱処理時間に伴い緩和していることを示している。

次に、Fig. 8 (b) に示した腐食抑制効果は、熱処理時間600 s 処理材で無処理材のほぼ1/2の金属溶出量となり最も良い腐食抑制効果を示している。しかし、処理時間とともに、皮膜が厚くなるにもかかわらず腐食抑制効果は逆に悪くなった。これは、生成した皮膜を構成している酸化物の Ti_2O_3 と $MnCr_2O_4$ は高温水(488K)中では安定であり⁵⁾、さらに膜厚は酸化時間が長いほど大きくなることから、腐食抑制効果の低下は皮膜の多孔質化に起因すると考えられる。

この腐食抑制効果の皮膜処理時間による変化は、Fig. 8 (a) に示した酸化皮膜内の残留応力による Ti_2O_3 のラマンピークのシフト量の皮膜処理時間による変化と良く対応している。したがって、分析電顕で観察された酸化物結晶粒の熱処理時間増加に伴う肥大化(Fig. 4)を考慮すると、酸化皮膜の成長に伴う膜質の多孔質化により酸化初期の応力状態が緩和されると考えられる。以上のことは、酸化皮膜内の残留応力がプレフィルミング処理皮膜の保護皮膜としての緻密さと密接な関係があり、その結果ラマンピークのシフ

ト量に反映されることを示す。

5. 結言

高純度Arガス雰囲気下でのSUS410Ti鋼の初期酸化過程の解析を目的とし、ラマン散乱分光法により酸化皮膜構造と性状の熱処理時間による変化および酸化皮膜と下地のSUS410Ti鋼との関連性を調査し以下の結果を得た。

(1) 酸化初期において生成した皮膜は、SUS410Ti鋼の結晶粒上では、上層 $MnCr_2O_4$ 、下層Si酸化物の二層であり、これを囲む様に結晶粒界で網目状に Ti_2O_3 が生成する。

(2) 酸化時間とともに、Tiの外向拡散により初期に生成した $MnCr_2O_4$ とSi酸化物は還元され、表面では Ti_2O_3 の主体の酸化皮膜が形成され、同時に、下地の粒界の内部へもTiの酸化物が形成された。

(3) 酸化皮膜中の $MnCr_2O_4$ を示すラマンピークの位置は、標準ピーク位置に対し高波数側へ、一方、 Ti_2O_3 を示すピークの位置は、低波数側へシフトしていた。このことは、皮膜を構成する酸化物が、熱応力によりそれぞれ圧縮、引張の残留応力の状態にあることを示している。

(4) Ti_2O_3 のピークの標準ピーク位置に対するシフト量の酸化処理時間に伴う減少は、皮膜の腐食抑制効果の酸化処理時間に伴う低下と良く対応していた。このことは、酸化皮膜の成長に伴う膜質の多孔質化による応力状態の緩和を示している。

文 献

- 1) G.Hultquist and C.Leygraf: Corro. Sci., **22** (1982), 331.
- 2) 山中和夫: 日本金属学会会報, **30** (1991), 140.
- 3) 山中和夫, 松田恭司: 防食技術, **39** (1990), 254.
- 4) 山中和夫, 松田恭司: 防食技術, **39** (1990), 614.
- 5) K.Yamanaka and Y.Matsuda: Mater. Trans. JIM, **32** (1991), 360.
- 6) 大塚俊明: 防食技術, **35** (1986), 352.
- 7) 三沢俊平, 山下正人, 松田恭司, 幸 英昭, 長野博夫: 鉄と鋼, **79** (1993), 69.
- 8) R.L.Farrow, R.E.Benner, A.S.Nagelberg and P.L.Matter: Thin Solid Films, **73** (1980), 353.
- 9) 松田恭司, 日野谷重晴, 山中和夫: 鉄と鋼, **79** (1993), 48.
- 10) J.Murayama, N.Usuki and N.Fujino: Secondary Ion Mass Spectrometry(SIMS IV), ed. by A.Benninghoven et al., Springer-Verlag, Berlin, (1985), 95.
- 11) A.Mooradian and P.M.Racah: Phys. Rev.B, **3** (1971), 425.
- 12) R.K.Wild: Corros. Sci., **17** (1977), 87.
- 13) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **46** (1982), 963.
- 14) Kofstad: High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science Publishers, (1988), 289.
- 15) A.D.Pearson: J.Phys. Chem. Solids, **5** (1958), 316.
- 16) G.V.Samsonov: The Oxide Handbook., IFI/PLENUM Press, (1973), 126.