

コールドクルーシブル浮揚溶解による 極低リンステンレス鋼の溶製

岩崎 智*・櫻谷 和之*・福澤 章*

Production of Super-low Phosphorus Stainless Steel by Cold Crucible Levitation Melting

Satoshi IWASAKI, Kazuyuki SAKURAYA and Akira FUKUZAWA

Synopsis : For the purpose of creating super-low phosphorus stainless steel with high corrosion resistance, dephosphorization behavior of SUS316L stainless steel was experimentally studied by using Ca-CaF₂ flux in a cold crucible levitation melting process.

Dephosphorization, which proceeded immediately after flux addition, was more effective in lower temperature and depended upon the amount of Ca in Ca-CaF₂ flux. And also rephosphorization phenomena were observed when the Ca concentration in molten metal decreased by vaporization of Ca in both molten metal and flux.

In this reductional dephosphorization process, the relation between P and Ca concentrations in molten stainless steel just after dephosphorizing treatment by Ca-CaF₂ flux addition, is described as following equation,

$$[\%P]^2[\%Ca]^3 = 6.6 \times 10^{-11}.$$

The mechanism of dephosphorization and rephosphorization were discussed based on the analyzed P and Ca contents in molten metals.

As a result, by the present dephosphorization process for a commercial stainless steel with 0.025% P, the super-low phosphorus stainless steel with phosphorus concentration below 0.0002% P was attained.

Key words: dephosphorization; stainless steel; cold crucible; levitation melting; calcium.

1. 緒言

ステンレス鋼にPが不純物として混入すると、諸性質が大きく劣化する¹⁻⁵⁾ことが知られている。しかし、従来のステンレス鋼の精錬法では、主要成分のCrの原料となるフェロクロムからのPの混入が避けられない。また、一般的な鋼の脱リン法である酸化脱リン精錬ではPよりもCrが優先的に酸化されるため、P濃度の低いステンレス鋼を製造することは技術的に困難であった。

ステンレス鋼中のPを除去する方法として、中村ら⁶⁻⁸⁾によってCa-CaF₂系フラックスを用いたESR法による還元脱リン法が開発され、ステンレス鋼中のP濃度が0.03%から0.003%に低下している。また、金属Ca、CaC₂を添加して高Cr溶鋼の脱リンを行った報告^{9,10)}があるが、耐火物との反応もあり、0.01%以下の低Pステンレス鋼を得るのは難しかった。

コールドクルーシブル浮揚溶解法は金属を浮揚し非接触の状態均一に溶解できるため、高純度・高潔淨材料の溶製法として非常に優れた方法である。また、るつぼ材を必要としないことから、るつぼ材とスラグあるいはフラックスの反応がなく、自由な成分・組成のスラグやフラックスを使用した新しい精錬法の可能性を併せ持っている。

そこで本研究では、完全浮揚型のコールドクルーシブル浮揚溶解法を用いて、種々の条件下でCa-CaF₂フラックスによりSUS316Lステンレス鋼中のP濃度を低下させる実験を行い、脱リン挙動について検討を行った。さらに、これらの結果を基に、極低Pステンレス鋼の溶製を行った。

2. 装置および実験方法

2.1 装置

Fig. 1に実験装置の概略を示す。実験に使用したコールドクルーシブルは内径84mmφ、深さ154mm、内容積500cm³、スリット数20である。上コイルは10mm角8巻、下コイルは8mm角6巻で、上コイルには50kHz、下コイルには9.5kHzの異なる周波数を使用する2電源方式による加熱方式¹¹⁾を採用した。

溶解はすべて雰囲気容器(900mmφ×1700mm)内で6.7×10⁴PaのAr雰囲気下で行った。脱リン用フラックス中のCaの酸化を防止するため、容器内の雰囲気ガスへの置換は油回転ポンプ、メカニカルブースターポンプ、油拡散ポンプで6.7×10⁻²Pa以下に減圧後、6.7×10⁴PaまでArを封入する操作を3回繰り返した。この方法により、容器内の酸素を十分に低下させた。

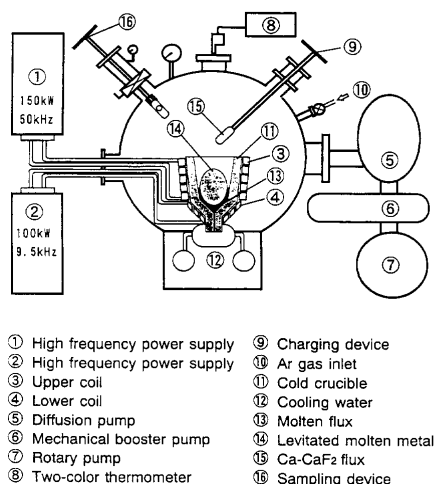


Fig. 1. Schematic drawing of the cold crucible levitation melting apparatus.

熔融ステンレス鋼の温度は、雰囲気容器上部窓より、高周波誘導の影響を受けにくいファイバー式2色温度計を使用し、脱リン用フラックス添加によって雰囲気容器内の視界が低下するまで連続的に測定した。

2.2 実験試料

市販材のSUS316L丸棒(55mmφ)から1600gになるように切り出したものを実験試料とした。その化学分析値をTable 1(1)に示す。

2.3 脱リン用フラックスの調整

Caは沸点が1484°C¹²⁾と比較的低く、熔融ステンレス鋼と接触すればただちに蒸発して反応の効率が低下すると考えられる。そこで、鉄るつぼ中に金属Ca(純度99.5%)と試薬CaF₂を所定の濃度となるよう配合し、真空封入の後、マッフル炉で均質化のため1350°C、6h保持してから冷却し、固化したものを切り出して脱リン用フラックスとした。切り出した脱リン用フラックスは、大気中に放置すると表面から大気による酸化・水和反応が進行するため、使用する直前に表面を切削し、ただちに実験に供した。

2.4 実験方法

脱リン生成物の吸収を目的として試薬CaF₂(純度99.99%)60g(以下ベースフラックスと呼ぶ)をコールドクルーシブル内に入れ、その上にSUS316L供試材(1600g)を置き、これらを浮揚溶解した。粒状の試薬CaF₂は、供試材が加熱されるにつれ供試材からの伝熱により融解し、Fig. 1に示すように、浮揚した熔融ステンレス鋼とコールドクルーシブル壁との間隙を埋めるように、熔融かつ溶湯の動きに伴って流動した状態で存在する。溶け落ち後、熔融ステンレス鋼の温度を1600°Cに保持した時点にて、挿入装置の先端に固定した脱リン用フラックスをステンレス鋼溶湯表面に直接押し込んで添加し、脱リンを行わせた。添加に要した時間は、フラックス添加量にもよるが、10~30sであった。

脱リン用フラックス添加後のメタル中成分濃度の経時変

化を調べる実験では、添加終了時を0minとして所定時間ごとに石英サンプラーにて浮揚溶湯を採取し、分析に供した。

また、脱リン用フラックス添加量の影響および溶湯温度の影響を調べる実験では、溶湯が所定温度になった時点で所定量のフラックスを添加し、添加終了後1min間保持した後、電源を切り、コールドクルーシブル内で凝固させた。脱リン用フラックスの添加を開始するとただちにCaの蒸気が発生し、测温不能となる。そのため、高周波電源出力を添加開始時の値に保持することで溶湯温度の変動は少ないと仮定し、添加開始時の温度を実験温度とした。

脱リン処理後のSUS316Lインゴットを切り出し、Pおよび他の元素の分析に供した。

3. 実験結果および考察

3.1 脱リン用フラックス添加による各元素の濃度変化

はじめに、母材をそのまま浮揚溶解した場合とベースフラックスを使用して浮揚溶解した場合の各元素濃度の変化を調べた。このときの溶解温度は1600°C、保持時間は30minである。Table 1は、(1)母材、(2)母材をそのまま浮揚溶解した実験、および(3)ベースフラックスとしてCaF₂60g用いて母材を浮揚溶解した実験における各元素の分析値である。単に浮揚溶解した場合であっても、ベースフラックスを用いて浮揚溶解した場合であっても、主要金属元素のCr, Ni, Mo, Si, Mnおよび非金属元素のP, Sの濃度変化は見られなかった。Nは弱減圧Ar下で雰囲気中に放出されたため、わずかに低下した。母材中に懸濁していた酸化物系介在物が浮揚溶解時の強い攪拌作用のため溶湯表面に移行し¹³⁾、そのまま固化したか、あるいは熔融したベースフラックスに吸収されたため、全O濃度は低下した。このとき、市販材中には20~30μm程度のA系介在物が見られるが、ベースフラックスを使用した浮揚溶解後では1μm程度のC系介在物がわずかに点在する¹⁴⁾だけである。

この結果から、ベースフラックスのCaF₂は酸化物系介在物を吸収して全O濃度を低下させるが、他の元素濃度には影響を及ぼさないことが確認された。

Fig. 2, 3は、それぞれ脱リン用フラックスCa-CaF₂の添加量による金属元素、非金属元素の挙動を示したものである。溶解温度1600°C、フラックス組成は70mol%Ca-CaF₂、フラックス添加後の保持時間1minである。

Fig. 2において、SUS316Lを構成するCr, Ni, Mo, Si, Mnの金属元素は脱リン用フラックスの添加量によらず母材と同じ濃度を示し、フラックス添加による影響は認められなかった。

Fig. 3に示すように、Ca濃度はフラックス添加量の増加にほぼ比例して0.002%から0.023%まで増加した。PとNはばらつきがあるものの同じような減少傾向を示し、フ

Table 1. Chemical composition (mass%) of SUS316L stainless steel. (1) Raw material, (2) after levitation melting without CaF₂, and (3) after levitation melting with CaF₂.

	(1)	(2)	(3)
C	0.013	0.013	0.013
Si	0.51	0.51	0.49
Mn	0.65	0.66	0.65
P	0.025	0.025	0.024
S	0.0011	0.0011	0.0010
Ni	13.8	13.9	13.7
Cr	16.8	16.9	16.8
Mo	2.01	2.09	2.07
O	0.0030	0.0019	0.0008
N	0.0258	0.0233	0.0230

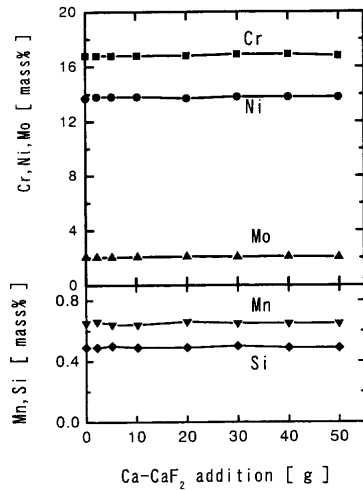


Fig. 2. Influence of Ca-CaF₂ flux addition on metallic elements of SUS316L stainless steel.

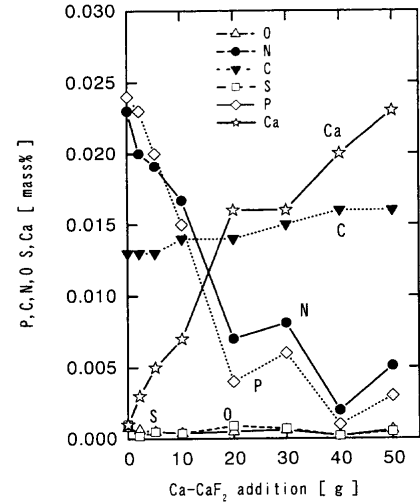


Fig. 3. Effect of Ca-CaF₂ flux addition on non-metallic elements of SUS316L stainless steel.

ラックス添加量の増加にほぼ比例してそれぞれ0.024%から0.001%, 0.023%から0.002%まで低下した。

Sは0.0010%から0.0002%まで、Oは0.0008%から0.0002%まで減少した。S、Oともに非常に低い値まで除去されるが、この理由として、脱リン用フラックスから溶湯中に移行したCaがS、Oと反応してCaS、CaOといった安定生成物を形成し、これがベースフラックス中に移行するためと考えられる。

Cは、フラックス添加量に応じて0.013%から0.016%まで漸増した。これは、脱リン用フラックス中のCを分析したところ、0.1%含まれていたためである。このCは、脱リン用フラックス製造時に使用する金属Ca中に含まれる不純物Cに起因するものと考えられる。

3.2 脱リン温度の影響

Fig. 4は、脱リン用フラックス添加時の溶湯温度が脱リン挙動に及ぼす影響を示したものである。このときのフラックス組成は70mol%Ca-CaF₂である。脱リン用フラックス添加量が少ないときには、溶湯温度が低い方が脱リンに関しては有利であることがわかる。しかし添加量が多い場合には、この傾向が逆転している。この原因としては、以下のようなことが考えられる。実験条件としてフラックス添加開始時の電源出力を一定に保持して溶湯温度を制御しているため、添加開始時の溶湯温度が低く添加量が多い場合、溶湯の一部に一時的に半溶融状態が見られた。これは多量の脱リン用フラックスを添加するとそれ自体による温度低下およびCaの蒸発潜熱による温度低下のため、SUS316Lの融解温度1398°C¹⁵⁾以下に一時的に低下するためである。この際、溶湯の攪拌が低下するため脱リン生成物のベースフラックスへの移行も減速し、脱リン反応が進行しにくくなったものと考えられる。

したがって、脱リンにはCa量が多く、溶湯温度が低い方が有利であるが、フラックス添加による溶湯温度の低下

を考慮して操作を行う必要がある。

3.3 P濃度の経時変化

Fig. 5は、脱リン用フラックスを添加したときのP濃度の経時変化を示したものである。溶湯温度は1600°C、フラックス組成は70mol%Ca-CaF₂であり、所定時間ごとに石英管でサンプリングした。ベースフラックスのみの場合には、P濃度は変化しないが、脱リン用フラックスを30g添加した場合には、P濃度は、初期に0.024%であったのが添加直後に0.012%まで低下し、さらに1min後には0.003%まで低下する。しかし、これ以後は時間とともに増加する傾向を示し、30min後には0.015%まで増加し、いわゆる復リン現象が現れている。

3.4 フラックス組成の脱リンへの影響

フラックス組成の脱リンに及ぼす影響を見るために、溶湯温度1600°Cについて脱リン用フラックスの組成を変えた実験を行った。

はじめに、脱リン用フラックスと金属Caのみによる脱リンの比較を行った。Fig. 6に、金属Caだけの添加、CaF₂ベースフラックスを使用して金属Caを添加、および合成した脱リン用フラックスを添加した場合の結果を示す。この図では、添加した脱リン用フラックス中のCa量に換算して比較している。金属Caだけの添加よりもベースフラックスを併用することにより、あるいはあらかじめ合成した脱リン用フラックスを用いることにより、脱リンをより効果的に行える結果が得られた。これは、金属Caのみを添加するとCaの沸点よりも溶湯温度の方が高く、溶湯に接触すると同時に爆発的に蒸発するので、脱リンの効率が低下するためである。また、ベースフラックスを使用すると金属Caは激しく蒸発するものの一部は溶湯に溶け込んでPと反応し、脱リン生成物が溶湯の攪拌作用で溶融CaF₂にただちに移行するため、金属Caのみの場合より脱リンの効率が改善されたと考えられる。これに対し、合成

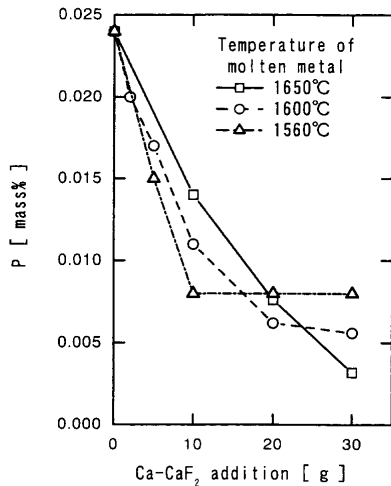


Fig. 4. Influence of temperatures of molten metal on dephosphorization (70mol%Ca-CaF₂).

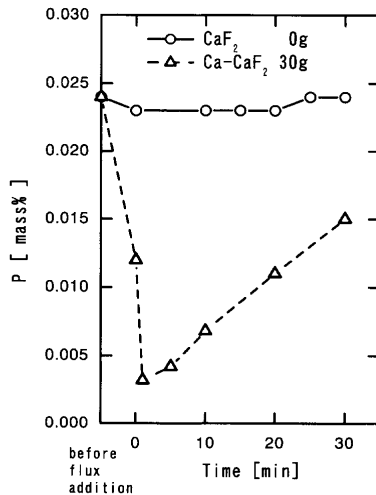


Fig. 5. P concentration change by Ca-CaF₂ flux addition (1600°C, 70mol%Ca-CaF₂).

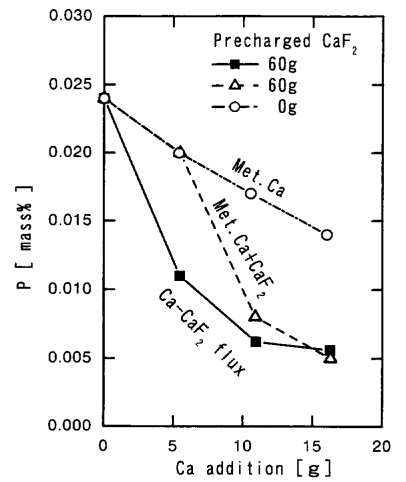


Fig. 6. Comparison of dephosphorization behavior by metallic Ca and Ca-CaF₂ flux (1600°C).

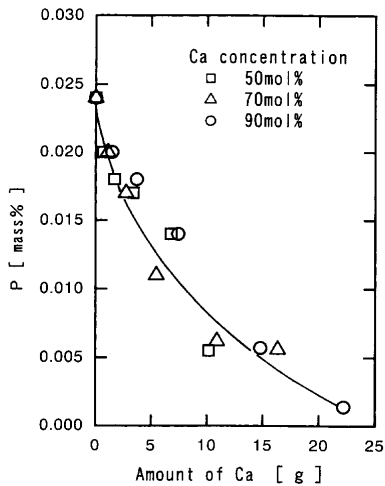


Fig. 7. Relation between P concentration and amount of Ca in Ca-CaF₂ flux added in the case of various Ca concentrations of Ca-CaF₂ flux.

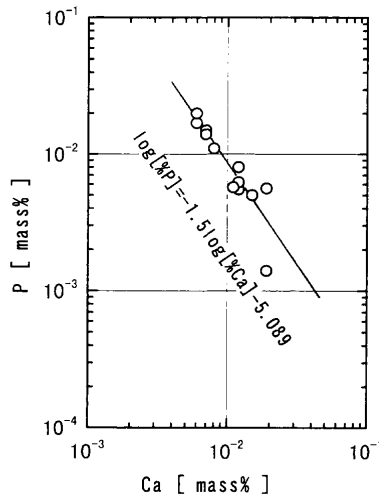


Fig. 8. Relation between P and Ca concentrations in molten SUS316L stainless steel at dephosphorization process (1600°C).

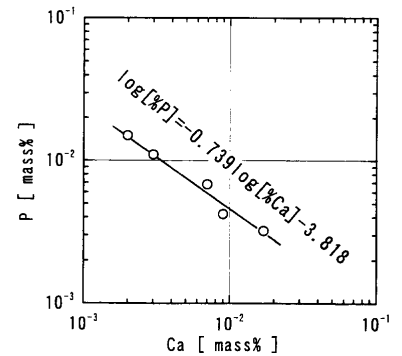


Fig. 9. Relation between P and Ca concentrations in molten SUS316L stainless steel at rephosphorization process (1600°C).

した脱リン用フラックスでは、状態図¹⁶⁾より、溶湯温度で融液状態であるため、一部Caは蒸発するものの、溶湯とのあいだでは液-液反応となるため、脱リンの効率がさらに改善されるものと考えられる。

Fig. 7に、脱リン用フラックスのCa組成比を変えて脱リン実験を行った結果を示した。溶湯温度は1600°C、添加する脱リン用フラックスとして50, 70, 90mol%Ca-CaF₂の3種類を作製し、これらを使用して脱リン実験を行った。その結果、脱リン量はフラックス組成にはほとんど関係せず、添加したCa量で整理できることがわかった。

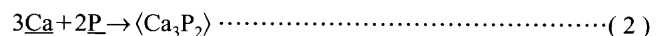
3.5 溶湯中のPとCaの関係

Fig. 8に、1600°Cで種々のCa濃度の脱リン用フラックスを使用した実験における溶湯中のP濃度とCa濃度の関係を示した。ただし、これらの実験点はすべて復リン反応が現れる前の時点で得られたものであり、溶湯中のCa濃度が比較的高い状態におけるものである。この実験の範囲で

は、log[%P]とlog[%Ca]の関係が、(1)式で表される。

$$\log[\%P] = -3/2 \log[\%Ca] - 5.089 \quad \dots \dots \dots (1)$$

これより、溶湯中の脱リン反応は(2)式の反応で進むと考えられる。



ここで、Ca, Pは溶湯中の溶質元素を、⟨ ⟩は固体状態を表す。

(1)式を変形すると、Caによる脱リンを行ったときのSUS316L溶湯中のPとCaの溶解度積を示す(3)式が得られる。

$$[\%P]^2 [\%Ca]^3 = 6.6 \times 10^{-11} \quad \dots \dots \dots (3)$$

一方、Fig. 5における復リン過程での溶湯中のCa濃度とP濃度の関係を示したのがFig. 9である。Ca濃度は脱リン

用フラックスの添加直後には0.019%まで増加するが、時間とともに減少し、5 min後には0.009%、30 min後には0.002%まで低下した。このCa濃度の減少に伴ってPは復リンし、このとき、PとCaには、

$$\log[\%P] = -0.739\log[\%Ca] - 3.818 \quad \dots\dots\dots (4)$$

の関係があった。(1)式と(4)式の比較より、復リン時の反応が(2)式の逆反応(Ca₃P₂の分解反応)ではなく、溶融フラックス中に溶解したリンによるものであると考えられる。

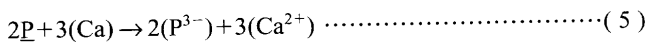
溶湯中のCa濃度についてはKöhlerら¹⁷⁾が、1×10⁶ Paの加圧Ar下、1600°Cの純鉄中へのCa溶解度は0.03%であり、CrとNiのCaに対する相互作用が逆のため、18%Cr-8%Niステンレス鋼でもほぼ同じ溶解度を示したと報告している。この実験で使用したSUS316Lの成分範囲も18-8ステンレス鋼に近いこと、また、脱リン用フラックス添加後1 minの時点でのCa濃度は0.02%程度を示すことから、脱リン反応が進行しているときにはフラックス中の液相のCaと溶湯が接していると考えられる。

一方、小林ら¹⁸⁾によれば、1×10⁵ PaのAr下で、Ca粒を含むAr気泡を1550°Cの純鉄中に吹き込んだとき、Ca濃度は0.003%を越えなかったと報告している。この吹き込まれたCa粒は溶湯に接しただちに気化するもので、気相のCaと溶湯が接する状態であろう。

したがって、脱リン用フラックス中のCaは添加直後には液相で存在し、溶湯中のCa濃度も0.02%程度に増加して脱リンが進行する。その後、溶融フラックス中の液相のCaが蒸発し終わると、溶湯中に溶解しているCaの気化反応が始まり、溶湯中のCa濃度が0.003%以下になるにしたがって復リンが進行すると考えられる。

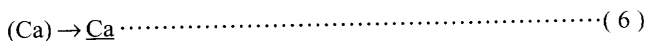
3.6 脱リンと復リンの反応機構

中村ら⁷⁾は、ESR法による脱リン反応は溶湯と溶融スラグ界面で(5)式のスラグ-メタル反応で進行することから、スラグ中のCa濃度で脱リン量が整理できると報告している。



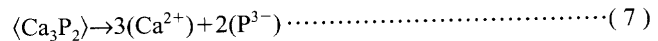
ここで、()はフラックス中の溶質成分を表す。しかしながら、コールドクルーシブル浮揚溶解法では、3・3項で述べたように、脱リン反応に次いで復リン反応が起こる。そこで、これらの現象と脱リン剤の添加方法を併せて考慮すると、コールドクルーシブル浮揚溶解法による脱リンと復リンは以下のように進行するものと考えられる。

添加した脱リン用フラックス中のCaは(6)式のように溶湯に溶解する。

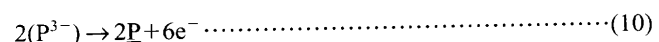
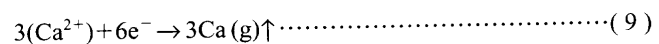
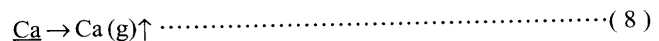


溶湯中に溶け込んだCaとPが反応し、この実験温度では(2)式のように溶湯中にて固体の脱リン生成物Ca₃P₂が生

成する。これが溶湯の攪拌作用で溶湯表面に移行し、さらに(7)式のように溶融フラックス中へ移行して脱リンが進行する。



このように、溶湯中のP濃度はいったんは低下するが、溶湯中およびフラックス中のCaが時間とともに蒸発し((8), (9)式)、Caによる脱リン能が低下するにしたがって(10)式のように溶融フラックス中のPが溶湯に戻り、復リン現象が起こるものと考えられる。



3.7 Pの極低減化処理

以上の実験結果を踏まえ、脱リン処理を効果的に行う方法として、i)脱リン用Ca-CaF₂フラックスを添加して脱リンを行う、ii)復リン反応が起こる前に溶湯を固化する、iii)脱リン生成物を含んだベースフラックスを取り除く、iv)新たなベースフラックスを使用して浮揚溶解する、v)脱リン用フラックスを添加する、という操作を繰り返すことで、極低P濃度のSUS316Lステンレス鋼の溶製を試みた。

極低減化処理の実験は、溶解量2 kg、ベースフラックス75 g、溶解温度1600°Cで行った。前述のように、一度に多量の脱リン用フラックスを添加するとこの実験装置では溶湯の温度低下を起し、添加量に比例して脱リンが進まない。Fig. 4に示すように、溶解量1.6 kgに対して20 gであれば添加量の影響が比較的少なかったことから、一度に添加するフラックス量は溶解量に比例して25 gとした。

Fig.10に処理回数とP濃度の関係を示した。初期濃度0.025%のP濃度は処理回数が増えることによって0.0055%、0.0013%、0.0004%と減少し、4回目には0.0002%まで低下し、極低P濃度のSUS316Lステンレス鋼が溶製できた。

Fig.11に処理回数とP以外の非金属元素の挙動について示した。S, O, Nは、初期濃度がそれぞれ0.001%、0.003%、0.026%であったのが、4回処理後には0.0001%、0.0002%、0.0003%まで低下した。この理由として、脱リン用フラックス添加によりCaS, CaO, Ca₃N₂などの化合物が生成し、これらがベースフラックスに移行したためと考えられる。Cは、処理回数とともに漸増しているが、これは前述したように、合成した脱リン用フラックス原料の金属Ca中に不純物として存在するCに起因するものと考えられる。

Caは、(1)式で示したように、Pの減少に関係して処理回数とともに0.019%まで増加するが、ステンレス鋼中に残留するCaは不純物成分と考えられる。音谷ら¹⁹⁾は、溶鉄中のCa濃度はCa添加10 min後には0.001%程度の残留量を示したにすぎないと報告している。

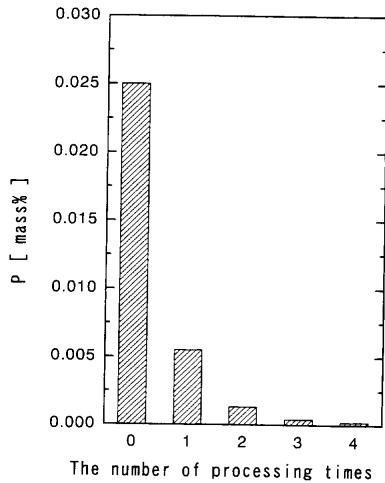


Fig. 10. Relation between the number of processing times and P concentration.

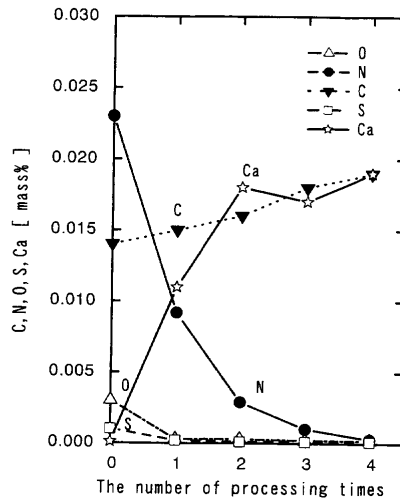


Fig. 11. Relation between the number of processing times and concentrations of non-metallic elements.

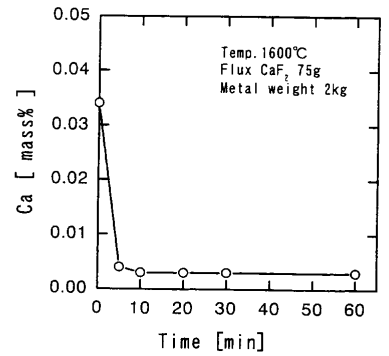


Fig. 12. Ca concentration change after dephosphorizing treatment.

そこで、脱リン処理後の実験試料を浮揚溶解することで、溶湯中のCaを蒸発させるというCa低減化処理を行った。この実験では、脱リン用フラックスを添加し終わった時点で固化させ、付着した脱リン生成物を含むベースフラックスを除去したCa濃度の高い試料を再度浮揚溶解し、そのCa濃度変化を調べた。浮揚溶解時にベースフラックスを使用したときの結果をFig. 12に示す。このときの条件は溶解量2kg、ベースフラックス75g、溶解温度1600°Cである。0.0002%まで極低P濃度に処理したものを浮揚溶解し溶融状態に10min程度保持するだけで、Caを除去することができた。

以上のような処理を行った場合には、極低P化のみならず、極低S、極低O、極低Nの超高純度ステンレス鋼が得られる可能性がある。

4. 結言

極低Pステンレス鋼の溶製を目指し、コールドクルーシブル浮揚溶解により、合成したCa-CaF₂フラックスを用いてSUS316Lステンレス鋼の脱リン実験を行った結果、以下のことがわかった。

- (1) 脱リン用Ca-CaF₂フラックスを用いたとしても、SUS316Lステンレス鋼の主成分のCr, Ni, Mo, Si, Mnは変化しない。
- (2) CaF₂それ自体には脱リン能がないが、金属Caだけの添加よりも両者を合成したフラックスにすることにより、脱リンを効果的に行うことができる。
- (3) 溶湯温度は低い方が、少量のCa-CaF₂フラックスによる脱リンには有利である。
- (4) 脱リンは非常に速く進行し、脱リン用フラックスを添加した直後に大きな脱リン率を示すが、時間経過に伴って復リン現象を示す。

(5) フラックス組成の差による影響は顕著ではなく、脱リン量は添加したCa量に依存する。

(6) 溶湯内の脱リン反応は $3Ca + 2P \rightarrow \langle Ca_3P_2 \rangle$ で進行し、このときのPとCaの溶解度積として、

$$[\%P]^2[\%Ca]^3 = 6.6 \times 10^{-11}$$

が得られた。

(7) 脱リン処理を効果的に行う方法の採用で市販のSUS316Lステンレス鋼中のP濃度0.025%を0.0002%まで低減することができ、極低Pステンレス鋼の溶製が可能となった。

文 献

- 1) J.S.Armijo: *Corrosion*, **24** (1968), 24.
- 2) M.Kowaka and H.Fujikawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **34** (1970), 1047.
- 3) K.Hoshino: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 659.
- 4) S.Kawashima, Y.Aoyama, F.Fukui, S.Inoue and K.Harada: *Tetsu-to-Hagané*, **62** (1976), 1386.
- 5) S.Abe, T.Mizunuma, M.Kojima and T.Sakakihara: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), A287.
- 6) Y.Nakamura: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **15** (1976), 387.
- 7) Y.Nakamura, N.Tokumitsu, K.Harashima and K.Segawa: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **16** (1976), 623.
- 8) N.Tokumitsu, K.Harashima and Y.Nakamura: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 2172.
- 9) T.Arato, T.Uchida and Y.Omori: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 2232.
- 10) K.Kitamura, M.Funazaki, Y.Iwanami and T.Takenouchi: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **24** (1984), 631.
- 11) K.Sakuraya, T.Watanabe, S.Iwasaki, A.Fukuzawa, M.Yamazaki, T.Take and M.Fujita: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 179.
- 12) O.Kubaschewski and C.B.Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 5th ed., Pergamon Press, Oxford, (1979), 275.
- 13) M.Wakoh, T.Toh, K.Okazawa, S.Mizoguchi and Y.Tanaka: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 1172.
- 14) H.Uno, Y.Katada, S.Iwasaki and K.Sakuraya: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 522.
- 15) ステンレス鋼データブック, ステンレス協会編, 日刊工業新聞社, 東京, (2000), 10.
- 16) B.D.Lichter and M.A.Bredig: *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965), 506.
- 17) M.Köhler, H.J.Engell and D.Janke: *Steel Res.*, **56** (1985), 419.
- 18) S.Kobayashi, Y.Omori and K.Sanbongi: *Tetsu-to-Hagané*, **56** (1970), 993.
- 19) T.Ototani, Y.Kataura and T.Degawa: *Tetsu-to-Hagané*, **61** (1975), 2167.