



# Mn, Si含有鋼の熔融亜鉛とのぬれ性に及ぼす 焼鈍雰囲気水蒸気分圧の影響

橋本 郁郎\*・斉藤 賢司\*・野村 正裕\*・山本 貴之\*<sup>2</sup>・武田 裕之\*

Effects of Partial Pressure of Water Vapor in Annealing Atmosphere on Wettability of Mn, Si Containing Steel with Molten Zinc

*Ikuro HASHIMOTO, Kenji SAITO, Masahiro NOMURA, Takayuki YAMAMOTO and Hiroyuki TAKEDA*

**Synopsis** : Effects of partial pressure of water vapor (dew point) in annealing atmosphere on wettability of 1.4 mass% Mn and 0.14–0.25 mass% Si containing steel with molten zinc was studied with considering the characteristics of surface oxide layer by cross sectional TEM microscopy .

1.4%Mn–0.14%Si exhibited a good wettability with molten zinc after annealing in 20%H<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> mixed gas at 1133K for 120 s when the dew point of H<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> gas is 237K. The wettability deteriorated while dew point was lower (209–227K) or higher (248–260K).

It is considered that wettability was relevance to the form of oxides on the surface. After annealing in the dew point of 237K while wettability would be good, the oxide particles were dispersed on the surface and metallic surface was partially exposed. The internal oxide layer with small oxide particles (diameter of less than 100 nm) was observed. And, Mn depletion was detected in that layer. On the other hand, the continuous oxide layer was observed on the surface having a poor wettability with the molten zinc.

Dew point dependency of the forms of oxides was illustrated as a superposition of surface concentration of Mn, Si and total amount of oxides. In the dew point range of this experiment, MnO and MnSiO<sub>3</sub> are predicted to generate. At the lower dew point, oxides would exhibit more concentration to the surface because oxidation depth was short. However, total amount of oxide would be increased at the higher dew point. Consequently, the wettability on 1.4%Mn–0.14%Si steel reached the peak at a specific dew point . But 1.4%Mn–0.25%Si steel did not exhibit good wettability in the dew point range of this experiment. This behavior was considered that the volume of MnSiO<sub>3</sub> on the surface increased as the Si content.

**Key words**: internal oxidation; oxygen partial pressure; wettability; Fe; Mn; Si.

## 1. 緒言

高張力鋼板は自動車、建材、家電等に使用されているが、とくに近年では自動車燃費規制への対応として防錆性能が求められる熔融亜鉛めっき部材へも高張力鋼板を適用する動きがある。高張力鋼板には高強度と加工性を実現するためにMn, Si等の元素が添加されているが、これら元素はFeよりも平衡酸素分圧が低いため熔融亜鉛めっき工程の窒素–水素雰囲気中で選択酸化されて表面にSiO<sub>2</sub>, MnSiO<sub>3</sub>などの酸化物として濃化し<sup>1)</sup>、熔融亜鉛とのぬれ性を低下させることが知られている<sup>2-4)</sup>。Mn, Si含有鋼のめっき性改善方法としては酸化–還元法が提案され<sup>3,5-8)</sup>、還元時の雰囲気露点の影響も報告されている<sup>9)</sup>。一方、鉄合金中のMn, Siの内部酸化について表面酸素分圧の影響が考察されている<sup>9-13)</sup>。しかしながら、Mn–Si添加高張力鋼の熔融めっき工程での還元加熱雰囲気とめっき性の関係について、Mn, Siの表面への濃化挙動の解析と対応づけた報告は少ない。本報ではMn, Si含有鋼のぬれ性に及ぼす焼鈍雰囲気の影響について調査し、めっき浴浸漬前の焼鈍後、表面層を断面

観察することでぬれ性を支配する表面元素濃化現象について考察した。

## 2. 実験方法

供試材はTable 1に示す組成のMn, Siを添加したIF鋼および軟鋼の冷延板を用いた。露点209–260Kに調整したH<sub>2</sub>: 20 vol%–N<sub>2</sub>ガス中で約30K·s<sup>-1</sup>の昇温速度で1133Kまで加熱し120s保持後、炉中で693Kになった時点でAl: 0.13 mass% (以下%と表記)、743Kの亜鉛めっき浴に浸漬して30s間の荷重変化を測定し、ぬれ応力を求めた。また試料を前記条件で加熱後に同じ雰囲気中で393Kまで冷却して取り出し、めっき浴浸漬前の表面層の状態を解析した。解析は、集束イオンビーム法FIB (Focused Ion Beam) により約100 nmの厚さの断面観察試料を作製し、表面層の酸化物の分布を電解放出形走査電子顕微鏡FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) の反射電子像BSE (Back-Scattered Electron image) や電界放出形電子顕微鏡FE-TEM (Field Emission Transmission Electron Microscopy) の暗視野

平成14年4月30日受付 平成14年8月22日受理 (Received on Apr. 30, 2002; Accepted on Aug. 22, 2002)

\* (株) 神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1–5–5 Takatsukadai Nishi-ku Kobe 651–2271)

\* 2 (株) 神戸製鋼所加古川製鉄所技術研究センター (Research & Development Laboratory, Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of steel sheets tested. (mass%)

No.	type	C	Mn	Si	Al
1	Mn-Si Steel	0.002	1.4	0.14	0.03
2		0.002	1.4	0.25	0.03
3	Mild Steel	0.04	0.18	0.01	0.03

走査透過電子像 D-STEM (Dark Field Scanning Transmission Electron Micrograph) 等で観察し、TEM のエネルギー分散 X 線分光法 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) および電子エネルギー損失分光法 EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) により酸化物等の組成を分析した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 ぬれ性の雰囲気露点依存性

Fig. 1 に溶融亜鉛浸せき中のぬれ応力の時間変化の測定例を示す。浸せき直後には侵入を妨げる方向の応力が働くが、軟鋼や Mn-Si 鋼 (加熱雰囲気露点 = 237K) のようにぬれ性の良い表面状態では数秒後にぬれ応力が発生する。Mn-Si 鋼 (加熱雰囲気露点 = 248K) のようなぬれ性の悪い表面状態であれば 30s 後にもぬれは起きない。通常の連続溶融めっき設備では亜鉛浴中の浸漬時間は 2~4s 程度であるが、鋼板と溶融亜鉛の相対速度が大きいと Fe と反応性の高い亜鉛浴中の Al の鋼板表面への拡散促進効果や亜鉛浴通過後も溶融亜鉛が鋼板上へ持ち出されて反応が進む効果があり、表面反応は実験装置での静止状態に近い同時間の浸漬よりも進む。そのため本実験では 30s 後のぬれ応力でぬれ性を判断した。

Fig. 2 は 1.4%Mn-0.14%Si 含有鋼の H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 還元雰囲気中で 1133K に加熱したときのぬれ性に及ぼす還元雰囲気露点の影響である。ぬれ応力は露点依存性があり露点 = 237K で極大を示す。このことから 1.4%Mn-0.14%Si 含有鋼は溶融めっき設備の還元炉雰囲気を適正に制御することによってめっき品質が安定することが予測される。

#### 3.2 焼鈍後表面層構造

これらの還元雰囲気中加熱後の表面層の断面 SEM (BSE) 写真を Fig. 3 に示す。最表面の上の明るい部分は断面試料加工時に付与した Pt-Pd の保護膜であり、基材より暗く見える部分は酸化物などの平均原子番号が小さい化合物である。ただし、露点が 248K および 227K の加熱後に表面と保護膜の間に見える最も暗い部分は EDS 分析時に Si, Mn, O の特性 X 線がほとんどカウントされないことから酸化物等の平均原子番号が小さい相ではなく空間であると判断した。いずれも鋼板表面あるいは粒界に原子番号の小さい化合物が存在しているが、その形態は雰囲気露点による差異が認められる。248K および 227K では表面全体が原子番号の小さい化合物で覆われた状態であるのに対し、ぬれ性の良かった 237K では金属が最表面に露出し Pt-Pd 保護膜と

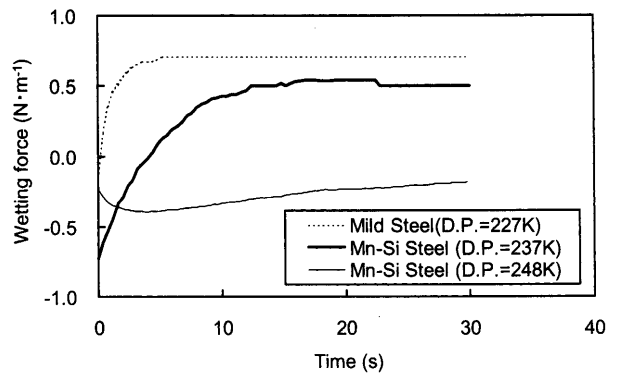


Fig. 1. Examples of wetting curves of steel sheets.

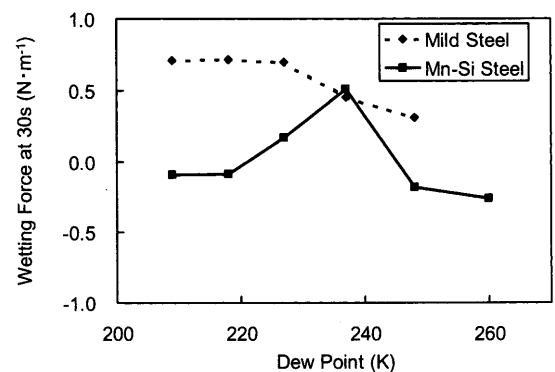


Fig. 2. Influence of dew point of annealing atmosphere on wettability of mild steel and 1.4%Mn-0.14%Si steel with molten zinc.

接している部分が多い。また、248K および 237K では酸化物層直下の金属内にも原子番号の小さい化合物が分散して形成されているが、227K ではほとんど認められない。その分散した化合物の数は 248K が最も多い。この平均原子番号の小さい化合物で覆われていた試料は保護膜との密着性も劣っていたために断面観察試料作製時に空間が生じたと考えられる。

前記化合物は微細で SEM の EDS の空間分解能では組成の確認が困難であり、FE-TEM を用いて EDS および EELS により元素分析を行った。Fig. 4 は露点 = 237K で加熱後の試料の D-STEM および EDS 分析例である。EDS 分析時の電子ビーム径は 10 nm 以下である。基材と比較して最表面は Mn, Si, および O の量が多く Mn, Si を含む酸化物が生成していることがわかる。約 200 nm までの内部にも Mn, Si を含む酸化物が分散して生成している。露点 = 227K, 248K についても同様に表面層、内部析出物 (248K のみ)、基材の EDS 分析を行った。いずれも Fig. 3 で認められた表面の暗い層は Mn, Si が濃化し、O が存在していた。各分析結果について金属元素 (Fe, Mn, Si) の定量値を Fig. 5 に示す。酸化物中に Fe が含まれるように見えるが、この Fe が酸化物中に含まれるものかあるいは周囲の Fe からの X 線の影響であるのかを確認するため、Fig. 4 の EDS 分析位置について EELS による元素分析を行った結果を Fig. 6 に示す。表面

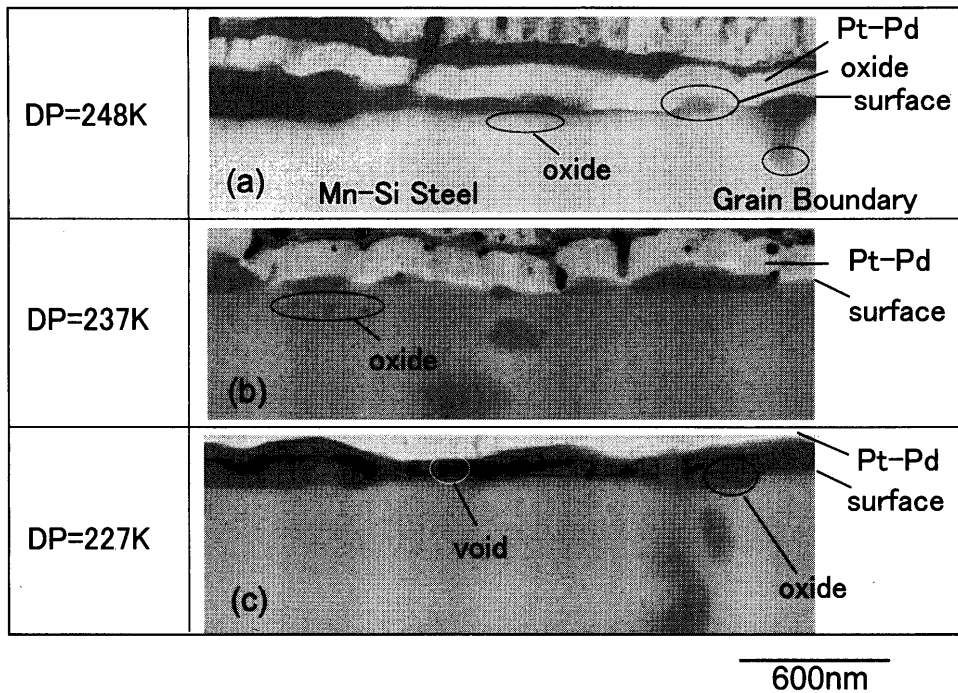


Fig. 3. Cross-sectional back-scattered electron micrographs of surface layer of 1.4%Mn-0.14%Si steel after annealing in 20% $H_2$ - $N_2$  at 1133K for 120 s.

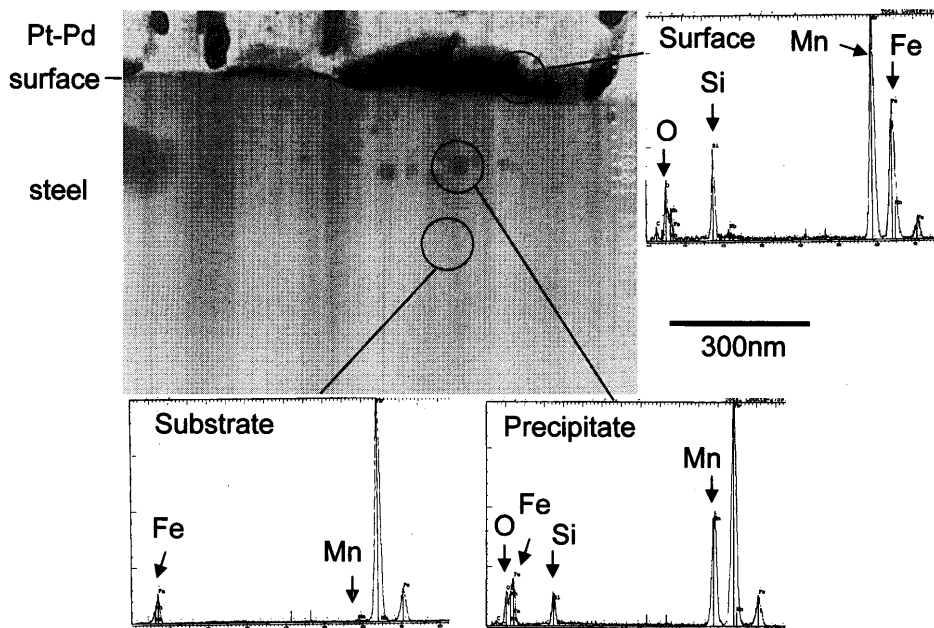


Fig. 4. Cross sectional D-STEM micrograph and EDS spectrum of 1.4%Mn-0.14%Si steel after annealing in 20% $H_2$ - $N_2$  (DP=237K) at 1133K for 120 s.

酸化物については露点=227Kおよび248Kについても分析した(Fig. 7)。いずれの雰囲気露点においても最表面にFeはほとんど存在せず、Fig. 4, 5のEDSのFeの特性X線強度には周囲のFeの影響があったと考えられる。これらの結果から最表面ではFeの酸化物は存在せず、Mn, Siが酸化物を形成していることが判断でき、EDSのMn/Siは酸化物中の金属元素比を反映していると考えられる。一方、内部の酸化物はEDS, EELSともFeが検出されているが、表面よ

りも酸素活量が小さい内部でFe酸化物が形成されるとは考えにくく、Mn, Siの酸化物が析出したものの個々の酸化物は観察試料の厚みより小さいため周囲の合金中のFeが検出されたと考えられる。Fig. 5の各酸化物中のMn/Si比をTable 2に示す。最表面ではMn/Si比が複合酸化物として知られている<sup>10)</sup>  $MnSiO_3$ のMn/Si比よりも高いことから複合酸化物の他にMn酸化物も生成していると考えられる。とくに雰囲気露点248Kの場合の最表面はMn酸化物が主

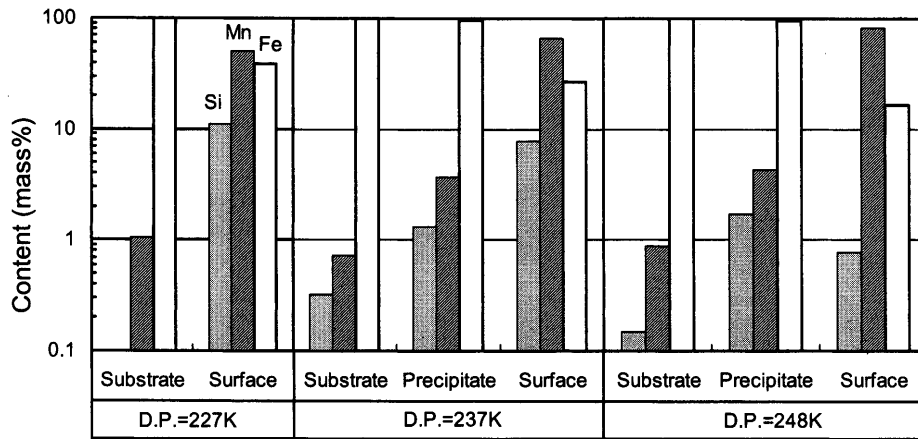


Fig. 5. Composition for metallic element (Fe, Mn, Si) by EDS in vicinity of surface layer of 1.4%Mn-0.14%Si steel after annealing in 20% $H_2-N_2$  at 1133K for 120 s.

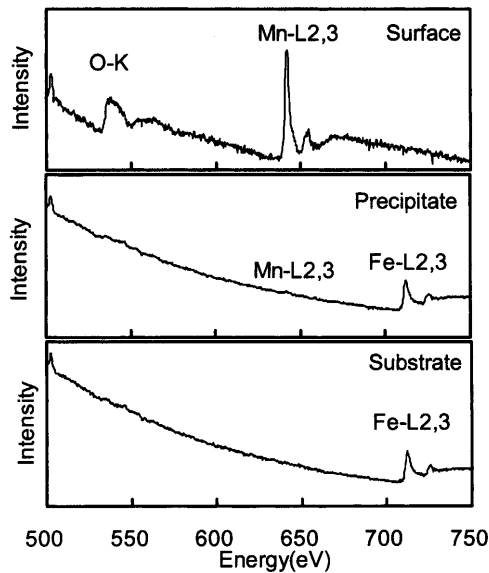


Fig. 6. EELS spectrum of 1.4%Mn-0.14%Si steel after annealing in 20% $H_2-N_2$  (DP=237K) at 1133K for 120 s.

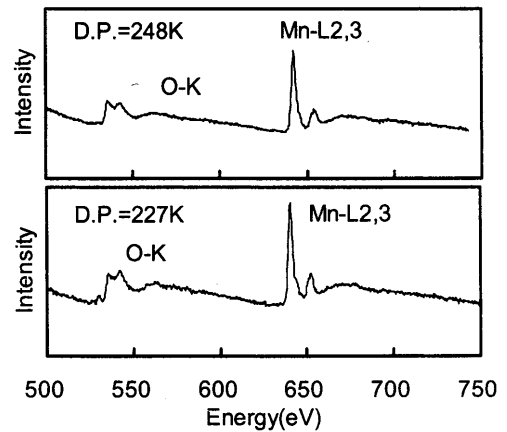


Fig. 7. EELS spectrum of surface of 1.4%Mn-0.14%Si steel after annealing in 20% $H_2-N_2$  at 1133K for 120 s.

Table 2. Mn/Si mass ratio of oxide in surface in vicinity of surface layer of 1.4%Mn-0.14%Si steel after annealing in 20% $H_2-N_2$  at 1133K for 120 s.

dew point	measured data		stoichiometric composition MnSiO <sub>3</sub>
	surface	precipitate	
248 K	110	2.5	1.9
237 K	8.5	2.6	
227 K	4.5		

体である。内部に生成した酸化物では表面よりは相対的に Mn/Si 比が低く  $MnSiO_3$  に近い組成の酸化物となっている。

また、Fig. 4 で表面から約 300 nm の深さの基板中ではもとの鋼板組成と比較して Mn 濃度が小さいように見える。そこで表面から約 1600 nm までの基板中の Mn 濃度分布を測定した。Fig. 8 に Mn 濃度の深さ方向分布を示す。めっき前の加熱によって約 1000 nm の深さの Mn 欠乏層が形成されていることがわかる。これは Mn が  $MnO$ 、 $MnSiO_3$  などの酸化物として析出し、その近傍の Mn 固溶量が低下したためと考えられる。

### 3.3 Si 含有量の影響

Fig. 9 はぬれ性に及ぼす鋼中 Si 量の影響を示したものである。Si=0.25% とするといずれの雰囲気露点でも Si=0.14% と比較してぬれ性が低下し、ぬれ応力が正となるぬれ性の良い条件は見出せなかった。TEM 観察および EDS 分析においても露点 =237K の焼鈍後の表面には連続的な

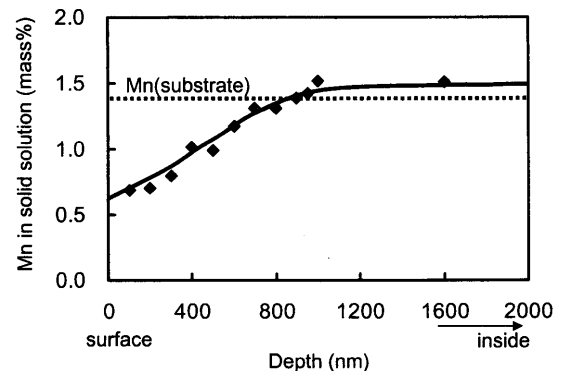


Fig. 8. Mn content in solid solution in vicinity of surface of 1.4%Mn-0.14%Si steel with annealing in 20% $H_2-N_2$  (DP=237K) at 1133K for 120 s.

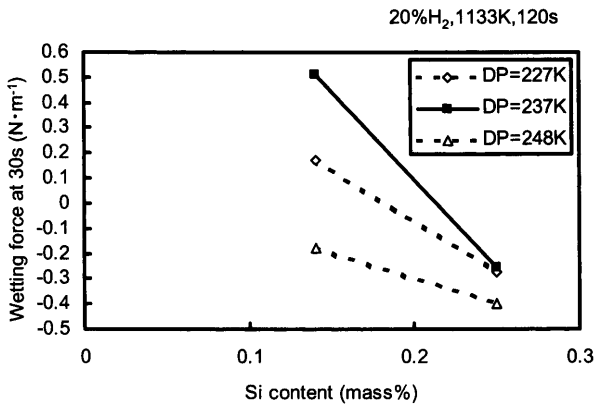


Fig. 9. Effect of Si content on wettability of 1.4%Mn-0.14%Si steel with molten zinc.

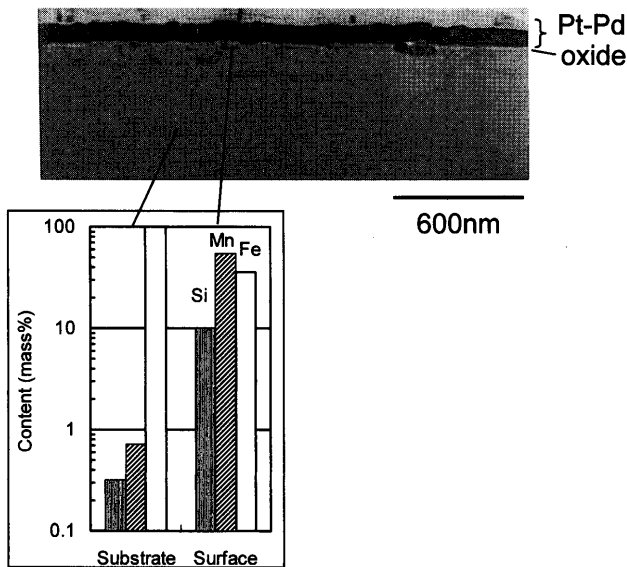


Fig. 10. Cross-sectional TEM micrograph of 1.4%Mn-0.25%Si steel after annealing in 20% $H_2$ - $N_2$  (DP=237 K) at 1133 K for 120 s and composition for metallic element by EDS.

Mn-Si酸化物層が認められた(Fig. 10)。Mn-Si添加鋼のSi含有量が0.2%を超えるとめっき性が低下することは従来報告されており<sup>2,5)</sup>、今回の結果もそれらと同様の傾向となった。

## 4. 考察

### 4.1 表面酸化物形態とぬれ性

Mn-Si鋼の溶融亜鉛とのぬれ性について還元加熱時の雰囲気露点の影響を調査した結果、ぬれ性の良い条件では還元加熱後にMn-Si酸化物が連続した層を形成せず金属表面が部分的に露出していた。Mn, Siを含有しない鋼板では表面のFe酸化物が還元雰囲気中の加熱で還元されて金属表面となり良好なめっき性が得られるが、通常の溶融めっき設備の $N_2$ - $H_2$ 混合ガス雰囲気ではFeが酸化せずMn, Siが酸化する条件となるため、Mn-Si含有鋼の場合には表面に

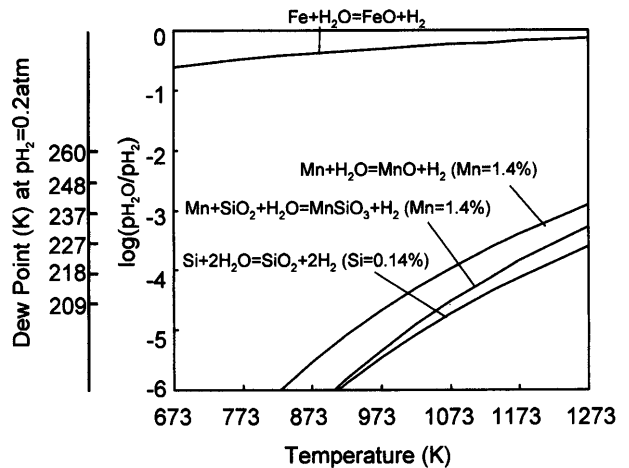


Fig. 11. Equilibrium  $p_{H_2O}/p_{H_2}$  of various oxide on Fe-Mn-Si alloy with annealing in  $H_2$ - $H_2O$  mixed gas.

Mn, Siが選択酸化して表面酸化物層を形成して溶融亜鉛とのぬれ性が悪くなり、めっきやめっき剥離となる。今回実験材として用いた1.4%Mn-0.14%Si含有鋼は加熱雰囲気条件を制御しても全面が還元された金属表面になることはなかったが、表面に生成した酸化物が不連続で部分的に基板金属と溶融亜鉛が接した状態になる場合にはぬれ性が良くなったと考えられる。

### 4.2 雰囲気酸素分圧の影響

今回の実験条件範囲内ではいずれの露点においても表面層にはMn, Siの酸化物が認められ、その酸化物中にFeはほとんど存在しなかったことから、今回実験した還元雰囲気は平衡状態ではMn, Siは酸化物が安定でFeは金属が安定な雰囲気であったと推定される。

Fe-Mn-Si合金の $H_2$ - $H_2O$ 系における酸化については金属と $H_2O$ が反応して酸化物となる際の自由エネルギー変化から平衡する $p_{H_2O}/p_{H_2}$ を求めることができる<sup>10)</sup>。

Fig.11にFe-1.4%Mn-0.14%Si合金を $H_2$ - $H_2O$ 中で加熱したときに生成が予測される酸化物が生じる $p_{H_2O}/p_{H_2}$ の限界を示した。ただし、Mn, Siの活量は原子分率を用いた。図中の線より $p_{H_2O}$ が大きい範囲で酸化物が生じる可能性がある。Fig. 3~8の表面分析試料を作製した加熱条件である1133K,  $p_{H_2}=0.2$  atm, 露点=227~248KではMnOとMnSiO<sub>3</sub>が安定で、Feは酸化されないと予測できる。Fig. 2の条件の最も低露点である209Kの雰囲気では1133Kに加熱するとSiの酸化も起きないと予測されるが、実際にはぬれ性が悪い結果となっていた。これはこの雰囲気でも低温ではMn, Siは酸化物が安定になるため亜鉛浸せき温度である693Kまでの冷却中に酸化が進行したためと考えられる。

酸化物形態の雰囲気依存性はMnあるいはSiと酸素の鋼中の拡散現象によって説明できる。Fig.12はFe-Mn合金のMnが選択酸化される雰囲気での酸化物生成の模式図である。実際はFe-Mn-Si合金でありFig.11に示したMnSiO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>も生成するがこの図ではFe-Mn合金から1種類の酸化

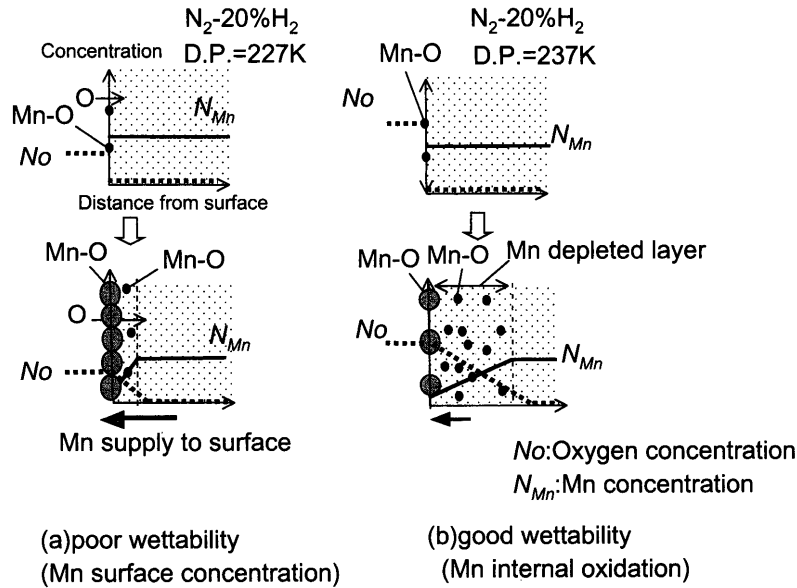


Fig. 12. Effect of oxygen partial pressure on oxidation of Fe-Mn alloy.

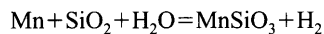
物 MnO が生成する場合を考えた。高純度水素中のように雰囲気露点（酸素分圧）が極端に低い場合は Fe, Mn ともに酸化しないため Mn の表面濃度も起きないが、通常の溶融めっき設備ではそのような強還元性雰囲気にはできない。前述のように実際の雰囲気は Fe が還元され、Mn が酸化される範囲にあるため初期には最表面で Mn が酸化物となる。酸化されると合金中の Mn 活量が低下するため濃度勾配ができ内部より Mn が供給される。同時に酸素も内部へと拡散し、Mn の平衡酸素活量相当となる深さまでは鋼板内部にも MnO が生成し合金中の Mn 濃度が低下した Mn 欠乏層となる。酸素分圧がほぼ MnO 平衡に近い場合は酸化は最表面に近い領域で酸素供給律速で起きるため MnO が表面に集中して形成される。雰囲気酸素分圧が高くなるとより内部側まで酸化反応が起きようになり、MnO が分散した層いわゆる内部酸化層<sup>14-16)</sup>がより深くまで形成される。より厚い内部酸化層が形成されると表面へ Mn を供給する濃度勾配も小さくなり、さらに分散した酸化物が Mn 原子移動のトラップサイトとなり、表面への Mn 供給が抑制されるため表面 MnO 層がさらに成長しにくくなる。このため雰囲気酸素分圧が高いほど内部酸化も含めた全体の酸化物の生成速度は大きくなるにも関わらず表面の酸化物被覆率が低下すると考えられる。

さらに雰囲気酸素分圧が高い場合には内部酸化層がより厚くなるはずであり、Fe が酸化する酸素活量を超えない範囲では表面の酸化物層は形成されにくくなると予測される。ところが、露点 = 248K の場合には露点 = 237K の場合よりもぬれ性が低下し、表面層解析においても酸化物による被覆率が大きくなっていったが、酸化物は Mn が主体で Fe の酸化物は確認されなかった。この被覆率の増加は雰囲気酸素露点が高くなることによる表面濃化傾向の抑制よりも

Mn 酸化物の総生成量が増加することの影響が大きかったためであると考えられる。Mn 酸化物生成可否は酸素分圧と Mn 活量の積で決定されるため露点（酸素分圧）が高いと MnO が生成する下限の Mn 活量が低下し酸化物の総生成量は多くなると推定できる。このため MnSiO<sub>3</sub> 生成後の Mn 濃度が低下した状態からの MnO の生成量は露点が高いほど多くなるため、酸化物総生成量が増加する効果によって露点 = 248K での加熱後の酸化物による表面被覆率が 237K での加熱後よりも高くなり、表面酸化物中の MnO の割合が大きくなったと考えられる。

#### 4.3 Si の影響

Fig.11 に示したように Si も Mn と同様に溶融めっき設備の還元雰囲気中では選択的に酸化されるが、Si は Mn よりも平衡酸素分圧が小さいため 1.4% の Mn の酸化には酸素が不足している領域でも 0.14% の Si は SiO<sub>2</sub> を形成する。さらに Mn 単独では酸化物が生成しない酸素分圧の低い雰囲気でも以下の反応により MnSiO<sub>3</sub> が生成する<sup>10)</sup>



合金組成が 1.4%Mn-0.14%Si の場合 MnSiO<sub>3</sub> の成長は Si 濃度の低下によって律速されると考えられ、同じ雰囲気・温度条件で加熱した場合を比較すると Si 含有量が大きいほど MnSiO<sub>3</sub> の生成量も多くなることが予測される。このため 0.14% Si 鋼でぬれ性の良かった露点 = 237K で加熱しても 0.25% Si 鋼では表面酸化物被覆率が大きくなりぬれ性が低下したと考えられる。Si 濃度が高いほどより低い酸素活量でも酸化が進行するため 0.14%Si よりも酸化層が厚くなることが予測されたが、Fig.10 では Fig. 3 よりもむしろ酸化層は薄く見える。これは初期に表面に連続的な酸化物層が形成された結果、内部への成長も抑制されたためと推

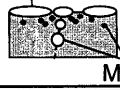
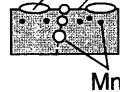

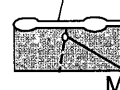
Dew Point	Surface Structure	Wettability	Surface Structure	Wettability
248K	Mn-O Mn-Si-O  Mn-Si-O	poor		
237K	Mn-Si-O Metal Fe  Mn-Si-O	good	Mn-Si-O  Mn-Si-O	poor
227K	Mn-Si-O  Mn-Si-O	poor		
	Si=0.14%		Si=0.25%	

Fig. 13. Surface structure and wettability of 1.4%Mn-Si steel after annealing.

定される。

## 5. 結論

Mn-Si 含有鋼の還元焼鈍後の表面層構造および溶融亜鉛とのぬれ性に及ぼす焼鈍雰囲気の影響について調査した。主な結果は以下のとおりであり、1.4%Mn-0.14%Si鋼は適正な焼鈍雰囲気では良好なぬれ性を示すが、Mnに対する雰囲気酸素分圧の酸化側還元側いずれかへの変動やSi含有量の増加によって著しくぬれ性が低下することが明らかになった(Fig. 13)。

(1) 1.4%Mn-0.14%Si鋼では溶融亜鉛とのぬれ性が極大となる焼鈍雰囲気露点が存在した。

(2) ぬれ性の良い焼鈍条件では、表面にMn-Si酸化物が分散状態であるのに対し、ぬれ性が悪い条件ではMn-Si濃化酸化物が連続的であった。

(3) ぬれ性の良い焼鈍条件では内部に100nm以下のサイズのSi, Mn酸化物が分散していた。

(4) ぬれ性の良い焼鈍条件では表面近傍の固溶Mn欠乏領域が認められた。

(5) ぬれ性が極大となる露点が存在するのはMn表面濃化と総酸化物生成量の効果の重畳によると考えられる。

(6) Si=0.25%の鋼板ではぬれ性の良い雰囲気露点は今回実験した条件範囲には存在しなかった。

## 文 献

- 1) M.Nagase, S.Fujii and T.Taira: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1510.
- 2) C.Kato, T.Sekine, S.Umino, T.Yamashita, K.Mochizuki and M.Masuda: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1511.
- 3) Y.Hirose, H.Togawa and J.Sumiya: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2551.
- 4) M.Isobe, K.Kyono and N.Totsuka: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 649.
- 5) A.Komatsu, A.Andoh and T.Kittaka: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, No. 77 (1998), 1.
- 6) Y.Tsuchiya, S.Hashimoto, Y.Ishibashi, J.Inagaki and Y.Fukuda: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 396.
- 7) Y.Hirose, H.Togawa and J.Sumiya: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 665.
- 8) A.Komatsu, A.Andoh and T.Kittaka: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 1550.
- 9) M.Hori, T.Nakamori and T.Usuki: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 648.
- 10) 金属材料の高温酸化と高温腐食, 腐食防食協会編, 丸善, 東京, (1982), 139.
- 11) Y.Miyoshi and S.Kado: *J. Jpn. Inst. Met.*, **31** (1967), 481.
- 12) S.Yamazaki: *Materia Jpn.*, **37** (1998), 179.
- 13) I.Hertveldt, S.Claessens and B.C.De Cooman: Proc. 41st Mechanical Working and Steel Processing Conf., Vol. 37, Iron and Steel Society, Warrendale, (1999), 227.
- 14) ステンレス鋼便覧第3版, ステンレス協会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1995), 370.
- 15) S.Hayashi and T.Narita: *J. Jpn. Inst. Met.*, **63** (1999), 1204.
- 16) T.Yamazaki, T.Zaizen, S.Asami and T.Somura: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), 821.