

# 鋼中Bが低炭素鋼の連続焼鈍時における Si, Mn表面濃化挙動に及ぼす影響

鈴木 善継\*・京野 一章\*

Effect of B in Low Carbon Steels on the Si and Mn Selective Surface Oxidation Behavior during Continuous Recrystallization Annealing

Yoshitsugu SUZUKI and Kazuaki KYONO

**Synopsis :** Effect of B addition on the Si and Mn selective surface oxidation behavior of low carbon steels was investigated, by glow discharged spectroscopy, secondary electron microscopy, transmission electron microscopy, and auger electron spectroscopy, after recrystallization annealing. The oxides composed mainly of Si and Mn for B-free steel, and of B, Si and Mn for B-added steel. For B-free steel, fine selective surface oxides, which covered most of the steel surface, were observed. For B-added steel, gross globular selective surface oxides were observed on the steel surface, with partially bare Fe surface. For B-added steel, B-Si-Mn compound oxide is considered to be in molten phase in annealing, because the melting point of the compound oxide is lowered than the annealing temperature. As a result, the compound oxide is considered to coagulate and grow during annealing, due to the surface tension effect. The amount of Si and Mn selective surface oxidation was suppressed about 1/3 for B-free steel, compared with that of B-added steel, because of insufficient oxygen supply through the protective oxidation layer. For B-added steel, the selective surface oxidation was promoted, because oxidation layer was considered to be non protective. Only B addition of 5 ppm was enough, for the promotion of the Si and Mn selective surface oxidation.

**Key words:** Si; B; recrystallization annealing; selective surface oxidation; morphology; phase diagram.

## 1. 緒言

冷延鋼板の再結晶焼鈍時の雰囲気は、Feにとっては熱力学的に還元性であるが、B, Mn等の易酸化元素にとっては酸化性である<sup>1)</sup>。そのため焼鈍時に、鋼中から鋼板表面に拡散したこれら易酸化性元素は、選択的外部酸化反応によって、いわゆる表面濃化物と呼ばれる酸化物として鋼板表面に析出・濃化することが知られている<sup>2-7)</sup>。

これらの易酸化性元素のうち、Bを複合添加することで他の元素の表面濃化挙動が変化する例がいくつか報告されている。前田らは0.15 mass% Mn含有Ti添加鋼において、連続焼鈍時にMn, Ti, P, Crの表面濃化がB添加によって抑制されることを報告している<sup>8)</sup>。一方、Drilletらは、0.14 mass% Mn含有Ti-Nb添加鋼において、表面濃化が促進することを報告している<sup>9)</sup>。著者らは0.4 mass% Mn含有Nb添加鋼の焼鈍板表面におけるMn表面濃化挙動に及ぼす鋼中B量の影響を調査した<sup>10)</sup>。その結果、B添加がMn表面濃化量に及ぼす影響は認められなかったが、Mn表面濃化物の形態が変化するを見出した。

自動車車体の軽量化を目的として使用量が増加している高強度鋼板では、機械的特性の劣化を抑えつつ高強度化を達成するためにSi添加が一般的に行われている。SiはB,

Mn同様易酸化性元素であるため<sup>1)</sup>、同様に表面濃化することが知られている<sup>3,4)</sup>。Si系酸化物は鋼の化成処理性や溶融亜鉛との濡れ性を低下させるため、鋼中へのSi添加は冷延鋼板や溶融亜鉛めっき鋼板の各種表面品質を劣化させることが知られている<sup>2,11)</sup>。そのためSi添加鋼の表面濃化挙動の理解は重要である。

本報告では0.5~0.7mass%Si-1.5mass%Mn添加低炭素鋼において、鋼中B添加が焼鈍板表面におけるSi, Mn表面濃化挙動に及ぼす影響について調査し、そのメカニズムについて検討したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試鋼はTable 1に示した0.5~0.7mass%Si-1.5mass%Mn低炭素鋼である。真空溶解炉で溶解し、真空鑄造による鋼塊とした後、1250°Cに加熱して実験室熱間圧延機で厚さ30 mmまで粗圧延した。これを加熱温度1250°Cで3600 s保持し、実験室熱間圧延機の4パスで2.8 mmの板厚まで圧延した。最終パスの温度は900°Cであり、圧延後空冷した。この熱延鋼板を、80°C、5 mass% HCl水溶液中に浸漬して酸化皮膜を酸洗除去した後、実験室冷間圧延機で圧下率

Table 1. Chemical composition of the substrates (mass%).

Steel		C	Si	Mn	P	S	Al	B	N	O	note
0.5Si-	B-free	0.155	0.48	1.49	0.010	0.0009	0.033	-	0.0016	0.0010	
1.5Mn	B-added	0.151	0.51	1.50	0.010	0.0020	0.034	0.0021	0.0010	0.0011	
	B-free	0.150	0.72	1.52	0.011	0.0013	0.030	-	0.0017	0.0012	
0.7Si-		0.160	0.67	1.53	0.012	0.0010	0.030	0.0006	0.0009	0.0014	
1.5Mn	B-added	0.155	0.68	1.50	0.010	0.0016	0.032	0.0012	0.0012	0.0010	
		0.160	0.68	1.50	0.011	0.0010	0.031	0.0022	0.0012	0.0012	
	0.7Si	0.150	0.71	-	0.010	0.0011	0.030	-	0.0022	0.0019	For estimation of the surface oxides amounts
	1.85Mn	0.078	-	1.85	0.014	0.0050	0.031	-	0.0015	0.0023	

57%の条件で板厚1.2 mmまで圧延した。冷延鋼板は幅70 mm, 長さ180 mmに剪断した後, アルカリ電解脱脂(3.4 mass% NaOH水溶液中1200 A m<sup>-2</sup>で15 s陽極電解), 塩酸酸洗(60°C, 5 mass% HCl水溶液中6 s浸漬)の前処理を施した。前処理済みの冷延鋼板を, 3 vol% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>に雰囲気調整した赤外線加熱炉にて, 800~900°C, 1~300 s間の均熱処理を施した。表面濃化物形態の観察にあたっては, 焼鈍温度900°C, 均熱時間60 sを標準の焼鈍条件とした。

## 2.2 分析方法

本実験条件のような短時間加熱処理による焼鈍板最表面の濃化層は非常に薄いと考えられる。そのため測定感度が良好でかつ定量性が高いと考えられるグロー放電発光分光分析法(GDS, GDLS5017型; 島津製作所)による分析を採用した。焼鈍板表面をGDSで深さ方向分析して得られた濃度プロファイルにおいて, 表面濃化層に相当すると考えられる焼鈍板最表面の濃化ピークに着目し, この濃化ピークがほぼ全量含まれる初期の15 sまでのSi, Mn積算値(任意単位; a.u.)を表面濃化量として算出した。測定条件は, 試料電流20 mA, Arガス流量8.3 mL s<sup>-1</sup>, 鋼板表面から深さ方向へのスパッタリング時間は30 sであり, スパッタリング速度はFe換算で約0.01 μm s<sup>-1</sup>であった。GDSによる測定値ばらつきは±10%以内に抑えられることを確認している。ここで, 鋼中における各元素の含有量の違いによってデプスプロファイルのベースラインが異なることを考慮し, スパッタリング時間が15~30 sまでの積分値をそれぞれ差し引いた。次にこの表面濃化量と焼鈍による鋼中酸素増加量の関係をあらかじめ求めた上で, 表面濃化したSi, Mnそれぞれの絶対量として定量化した。ここでSi, Mn添加鋼ではSi, Mn複合酸化物が表面濃化し, Si, Mnそれぞれの生成量が分離できないと考えられる。そのため, Table 1に示した0.7 mass% Si添加鋼および1.85 mass% Mn添加鋼を酸化物の定量化に用いた。Si添加鋼における表面濃化物はSiO<sub>2</sub>, Mn添加鋼における表面濃化はMnOであると仮定した<sup>12)</sup>。これらの酸化物はSi, Mn複合酸化物とは酸化物種が異なるため厳密にはスパッタリング速度が異なると考えられるが, 本報告では, 同じ酸化物同士であることから大きな差はないと仮定した。

表面濃化物の観察は電子顕微鏡(S800-SEM; 日立製作所), 組成分析には電解放射型のオージェ電子分光装置

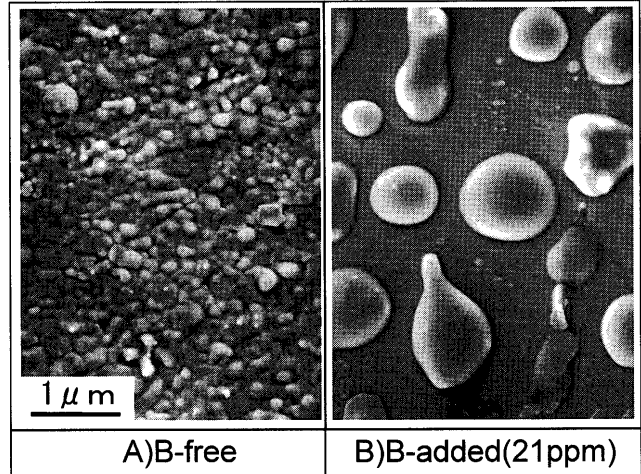


Fig. 1. Effect of B content in steel on the morphology of the selective surface oxides (0.5Si-1.5Mn, 900°C/60 s).

(FE-AES model 670; PHI)および透過型電子顕微鏡(H700-HS; 日立製作所)を用い, それぞれ5 kV, 10 kV, 150 kVの加速電圧で測定した。また反射型FT-IR(1600型; Perkin Elmer)で酸化物種の同定を行った。

## 3. 結果

### 3.1 B添加の有無がSi, Mn表面濃化物形態と組成に及ぼす影響

B無添加の鋼板とB添加量が20 ppmの鋼板を900°Cで60 s加熱し, 冷却後にSEM観察した焼鈍板表面形状をFig. 1に示す。B無添加鋼の表面には, 0.1~0.3 μm程度の微細な析出物が緻密に生成していた。B添加鋼の表面には, 1 μm前後の粗大な析出物がまばらに分布していた。これらの析出物はいずれも未焼鈍板表面では認められなかった。表面濃化組成を反射型FT-IRで測定した結果をFig. 2に示す。B無添加鋼は一部SiO<sub>2</sub>を含むMn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, B添加鋼はSiO<sub>2</sub>とMn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>に相当する吸収ピークが認められた。焼鈍板表面の抽出レプリカを作成し, 析出物のTEM観察およびEDX分析を実行し結果をFig. 3およびTable 2に示す。B添加量によらず析出物はSi, Mn主体であり, 組成に大きな差は認められなかった。B添加鋼では粗大な表面濃化物が抽出されにくく, EDXでは軽元素であるBの確認が困難

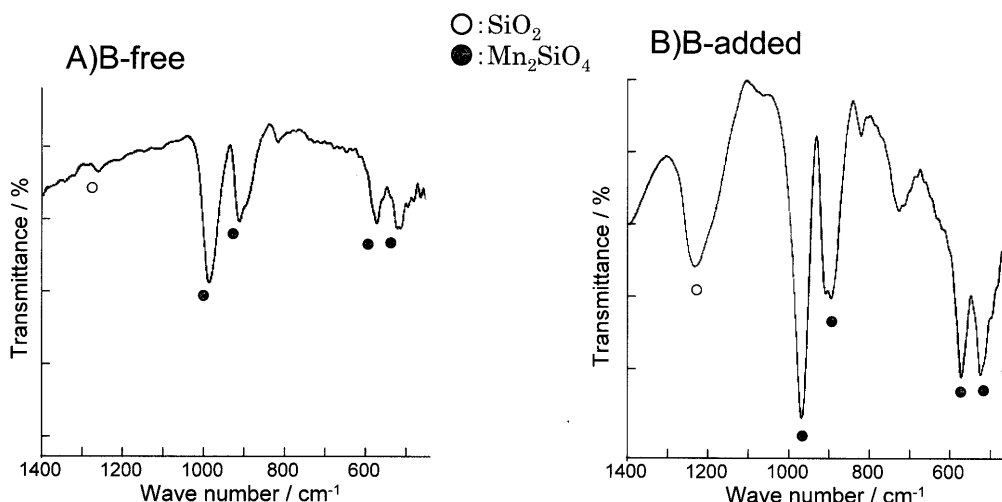


Fig. 2. IR spectra of the annealed steel surface (0.5Si-1.5Mn, 900°C/60 s). A) B free, B) B added (21 ppm).

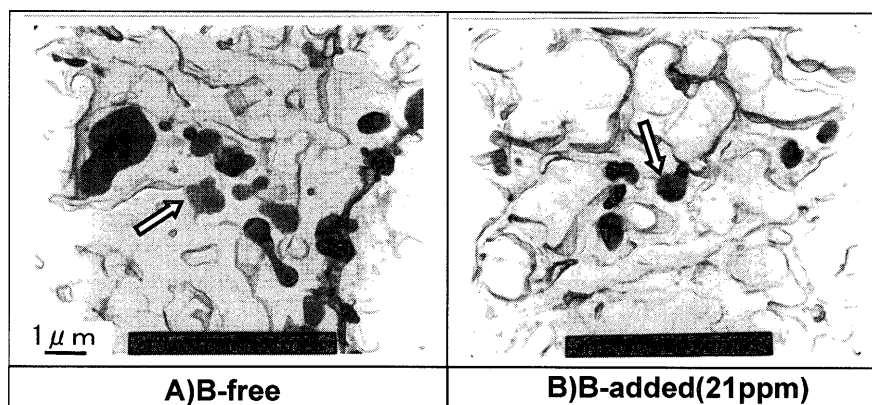


Fig. 3. TEM micrographs of the selective surface oxides on the annealed steel surface (0.5Si-1.5Mn, 900°C/60 s).

Table 2. EDX analytical result of the extracted surface oxides (mass%).

Element	Steel	
	B-free	B-added
Si	24	22
Mn	72	75
Al	2	1
Fe	2	2

であったため、焼鈍板表面析出物のFE-AES分析を行った。結果をFig. 4に示す。B無添加鋼ではSi, Mn, O主体, B添加鋼ではB, Si, Mn, O主体であった。

### 3・2 B添加の有無がSi, Mn表面濃化挙動に及ぼす影響

B添加量がSi, Mn表面濃化挙動に及ぼす影響を調査するため、焼鈍板最表面からGDS深さ方向の分析を行った。Fig. 5に示すように、B無添加鋼ではSi, Mnが、B添加鋼ではSi, Mnに加えてBが表面濃化していることと、B添加鋼のSi, Mnに相当する表面濃化のピーク強度が強かつ深さ方向に広域であることが分かる。B添加量が異なる鋼板を用いて同様の実験を行い、B添加量がSi, Mnの表面濃化量に及ぼす影響を調査した。結果をFig. 6に示す。Si, Mn共にBが5 ppm添加されることで表面濃化量が約3倍程度に

増加した。添加量が5~20 ppmの範囲では表面濃化量はほとんど変化しなかった。

B添加が表面濃化挙動に及ぼす影響を詳細に調査するため、800°C均熱条件で均熱時間を300sまで変化させたときのSi表面濃化挙動をFig. 7に示す。B添加量によらずSi表面濃化量はほぼ時間の平方根に比例して増加しているように見えることと、B添加鋼の方がB無添加鋼と比べて、顕著に表面濃化することが分かる。このときの表面濃化形態をSEM観察した結果をFig. 8に示す。均熱時間1sの初期過程ではB添加量によらず析出物は0.1~0.3 μm以下の小粒状形態であった。300sまで均熱した場合には、B無添加鋼では形態がほとんど変化せず析出物数が増加し地鉄全体を緻密に被覆した。B添加鋼では析出物数がやや減少すると同時に形態が粗大化し、かつ地鉄の裸出部が残存しているように見える。B添加鋼とB無添加鋼とで表面濃化物による地鉄被覆率が異なるように見えることから、焼鈍板表面におけるFeの分布をFE-AES分析した。結果をFig. 9に示す。B無添加鋼ではほぼ全面にわたりFe強度が低く地鉄がほとんど裸出していないが、B添加鋼では粗大な析出物が認められない部分ではFe強度が高く、地鉄が裸出し

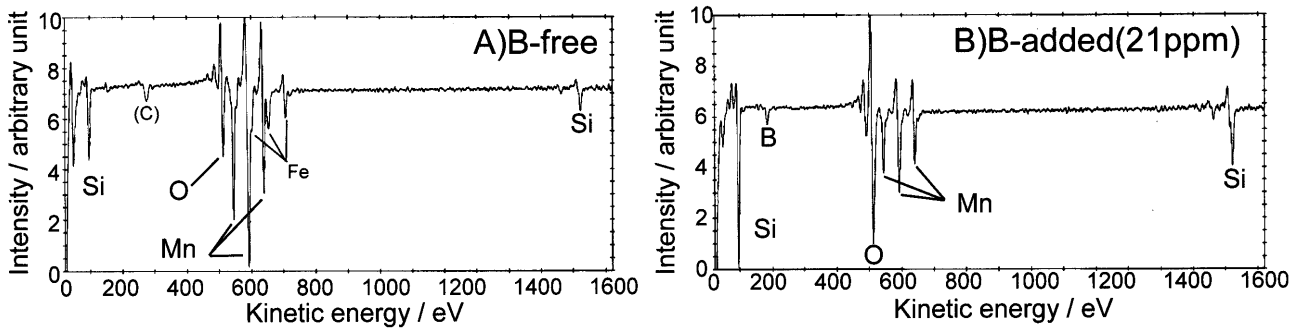


Fig. 4. FE-AES analysis of the selective surface oxides on the annealed steel surface (0.5Si-1.5Mn, 900°C/60 s).

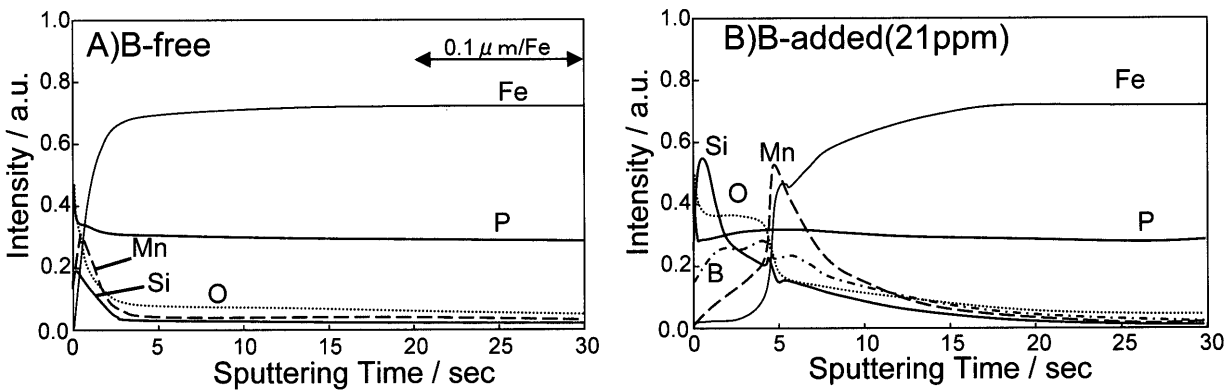


Fig. 5. GDS profiles of the annealed steel surface (0.5Si-1.5Mn, 900°C/60 s).

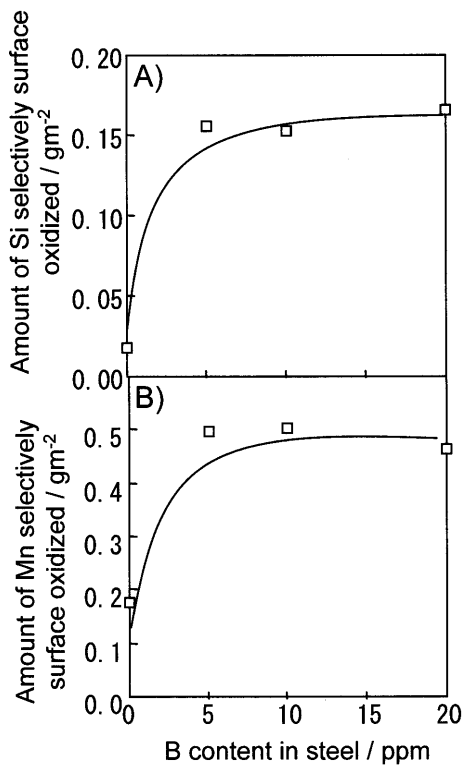


Fig. 6. Effect of the amount of B on the Si, Mn selective surface oxidation amounts (0.7Si-1.5Mn, 900°C/60 s). A) Si, B) Mn.

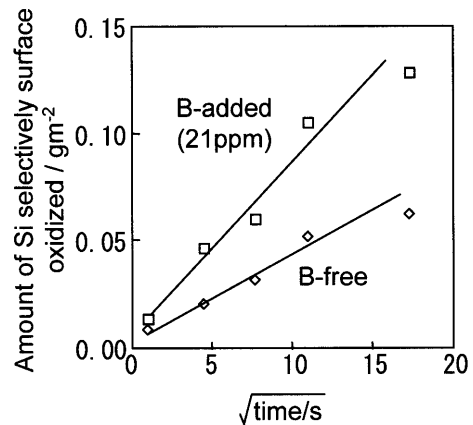


Fig. 7. Effect of B on the Si, Mn selective surface oxidation behavior at 800°C (0.5Si-1.5Mn).

ていることが分かる。

#### 4. 考察

##### 4.1 Si-Mn表面濃化物組成および形態に及ぼす鋼中Bの影響

未焼鈍板の表面は冷間圧延されているためほぼ平滑であり析出物は認められなかったが、Fig. 1に示すようにB添加量によらずいずれの焼鈍板表面にも、未焼鈍状態では見られなかった析出物が認められた。Fig. 5に示す焼鈍板表面のGDS測定から、B無添加鋼ではSi, Mn, B添加鋼では

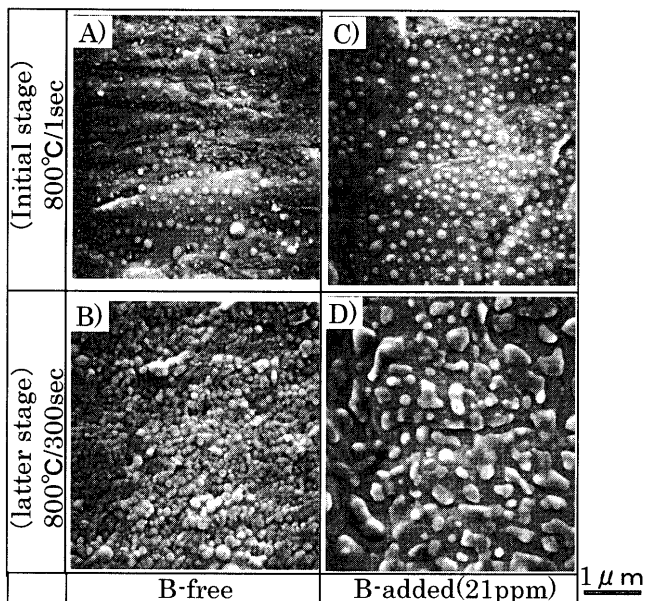


Fig. 8. Morphology changes of the selective surface oxides at 800°C (0.5Si-1.5Mn).

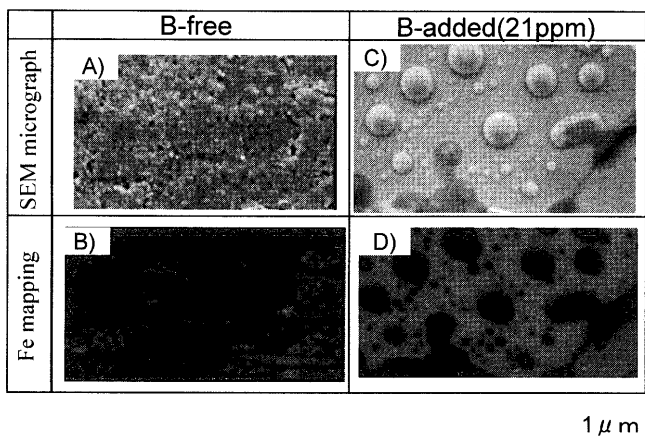


Fig. 9. Morphology and AES-Mapping image (Fe) of the annealed B-free and B-added steel surface (0.5Si-1.5Mn).

さらにBが濃化しており、Fig. 3の抽出レプリカのTEM観察-EDX分析結果やFig. 4のFE-AES分析結果からも、同様な濃化元素が析出物から検出された。さらにFig. 2の焼鈍板表面の反射赤外スペクトルから、Si, Mn添加鋼の選択表面酸化物として知られているSiO<sub>2</sub>やMn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の生成<sup>12)</sup>がいずれも確認できた。以上のことから、再結晶焼鈍後に鋼板表面に生成したこれら析出物は、易酸化元素であるSi, MnおよびBが再結晶焼鈍時に選択酸化されることで鋼板表面に生成した外部酸化物(以後、表面濃化物と記述)に相当すると考えられる。

前報で報告した0.4mass% Mn添加鋼では、鋼中B添加によって焼鈍後のMn表面濃化物形態や分布が変化することが判明している<sup>10)</sup>。これはB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は多くの他元素の酸化物とガラス状態<sup>13)</sup>をとることで複合酸化物を形成し、Mn酸化物の場合もガラス状態になり融点が低下して再結晶焼鈍

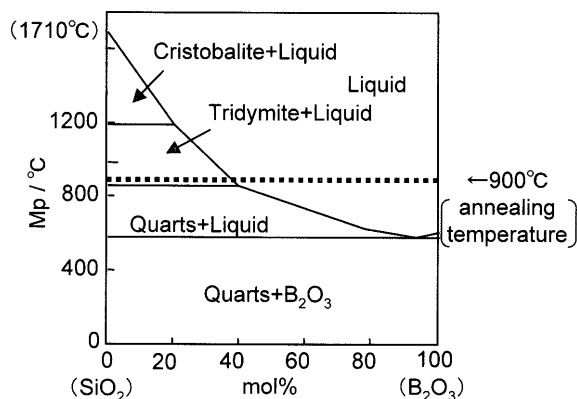


Fig. 10. Phase diagram of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub><sup>14)</sup>.

中に融解したためと考えられる<sup>10)</sup>。

Fig. 1に示すように、本報告のSi, Mn系複合添加鋼において、B無添加鋼の表面濃化物は緻密な小粒状形態であったが、B添加鋼では粗大でかつ球状形態になり、形態が大きく変化した。このことを、Mn添加鋼と同様に複合酸化物の状態図を基に考察する。B-Si-Mn複合酸化物の相図が見あたらなかったため、B-Si複合酸化物の相図をFig.10に示す<sup>14)</sup>。SiO<sub>2</sub>の融点1710°CはB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の融点577°Cより高いが、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と複合酸化物化することにより、複合酸化物の融点はSiO<sub>2</sub>の融点や、本論文における焼鈍温度900°Cより低下することが分かる。以上のことから、B添加Si-Mn複合添加鋼ではB添加によって表面濃化物が焼鈍中に融解し表面張力の作用で球状化しその状態のまま凝固したため、表面濃化物形状が粗大球状化したものと推定される。長時間焼鈍により表面濃化物が粗大化したのは、焼鈍中に融解した酸化物同士が凝集したためと推定される。一方、B無添加鋼の表面濃化物は融解しないため凝集成長せず、小粒状の緻密な酸化被膜が生成したものと考えられる。

#### 4.2 Si-Mn表面濃化促進に及ぼす鋼中Bの影響

Drilletらは0.14mass% Mn含有Ti-Nb添加鋼において、鋼中B添加による表面濃化促進現象を報告している<sup>9)</sup>。この原因として、Bが選択酸化することで鋼板表層における酸素濃度が低下し、他の酸化性元素の拡散を増加させている。また、このような急激なBの表面拡散は露点が低下した状態に相当するとしている<sup>9)</sup>。しかしながら、酸素濃度が低下すると選択酸化反応が抑制されると考えられるため、B添加による表面濃化促進現象については説明しにくい。

Fig. 6に示すように、鋼中B添加に伴いSi, Mn表面濃化が顕著に促進した。またFig. 8, 9に示す様に、表面濃化反応の進行に伴いB無添加鋼では鋼板表面がほぼ酸化物で被覆されるが、B添加鋼では、表面濃化物の融解・粗大化に付随して地鉄が局所的に裸出していた。

表面濃化反応、すなわち選択酸化反応に消費される酸素は、鋼板表層に吸着したH<sub>2</sub>OとH<sub>2</sub>の解離平衡反応によっ

て供給される<sup>15)</sup>。そのため鋼板表面で地鉄がほとんど裸出していないB無添加鋼では、酸化皮膜が酸素供給を抑制するため、表面濃化反応に対しては不利と考えられる。また、Si-Mn複合添加鋼の表面濃化物は、Fig. 2の様にMn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>およびSiO<sub>2</sub>主体である。特にSiO<sub>2</sub>は緻密な保護性酸化皮膜を形成し、酸化反応の進行を抑制することが知られている<sup>16)</sup>。そのため、表面濃化物が融解・凝集しないB無添加鋼ではSiが選択酸化されることで早期に緻密な保護性酸化被膜が生成し、表面濃化反応が抑制されるものと考えられる。一方、同じSi-Mn添加鋼であっても、局部的に地鉄が裸出しているB添加鋼では酸化被膜の保護性が低く、表面濃化が抑制されにくい可能性がある。

酸化物による被覆が表面濃化抑制に及ぼす寄与を見積もることで、地鉄裸出部における表面濃化挙動を検討した。具体的には、SEM観察写真を基に地鉄が裸出していると考えられる領域の面積率を画像処理によって求め、表面濃化量を裸出面積率で割った値を算出した。ここで、表面濃化物上のSi, Mn濃化の寄与率は無視できると仮定した。面積補正前後のSi表面濃化量および裸出面積率をTable 3に、均熱時間が表面濃化量に及ぼす影響をFig.11に示す。地鉄裸出部における表面濃化量はほぼ時間に比例して増加する

Table 3. Amount of Si selectively surface oxidized and oxides coverage ratio at 800°C (0.5Si-1.5Mn).

Holding time/s	B-free		B-added		Area ratio of oxides coverage/%
	The amount of Si selectively surface oxidized/gm <sup>-2</sup>				
	as measured (no corrected)		Corrected by area ratio		
1	8.56 × 10 <sup>-3</sup>	1.32 × 10 <sup>-2</sup>	1.83 × 10 <sup>-2</sup>		73
20	2.03 × 10 <sup>-2</sup>	4.66 × 10 <sup>-2</sup>	-		-
60	3.15 × 10 <sup>-2</sup>	6.00 × 10 <sup>-2</sup>	9.68 × 10 <sup>-2</sup>		62
120	5.19 × 10 <sup>-2</sup>	1.05 × 10 <sup>-1</sup>	-		-
300	6.20 × 10 <sup>-2</sup>	1.28 × 10 <sup>-1</sup>	5.03 × 10 <sup>-1</sup>		26

ことが分かる。以上の結果から考えると、B添加が表面濃化挙動に及ぼす影響として以下の機構が考えられる。B無添加鋼の表面濃化挙動は、表面濃化反応の初期段階で生成した保護性酸化皮膜による拡散律速と考えられるため、Fig. 7に示したように放物線則に従う。一方、B添加鋼では、表面濃化反応の進行に伴って酸化物による地鉄表面被覆率が增加するため、見かけ上は放物線則に類似した挙動を示す。しかしながら、地鉄裸出部では酸化反応が抑制されないため、ほぼ直線則に従って表面濃化反応が進行する。その結果、B無添加鋼と比べて表面濃化反応が促進したものと考えられる。B無添加鋼、B添加鋼における表面濃化挙動をFig.12に模式的に示す。

前報で報告した0.4 mass% Mn添加鋼では本結果と異なり、添加量1~35 ppmの範囲内においてB添加によるMn表面濃化促進効果は認められなかった。Mn添加鋼の表面濃化物はMnO主体であると考えられる<sup>12)</sup>。またMnOはSiO<sub>2</sub>と違って緻密な保護性酸化被膜になり得ない。その結

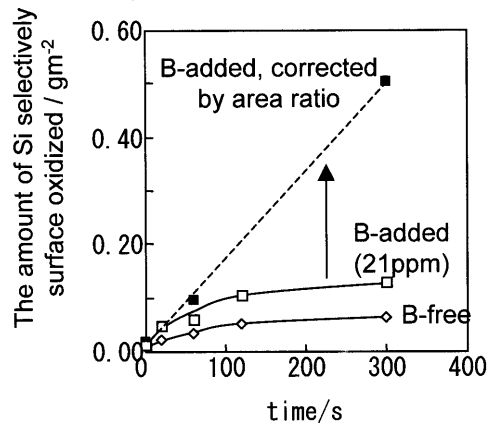


Fig. 11. Effect of B on the Si, Mn selective surface oxidation behavior at 800°C, corrected by area ratio (0.5Si-1.5Mn).

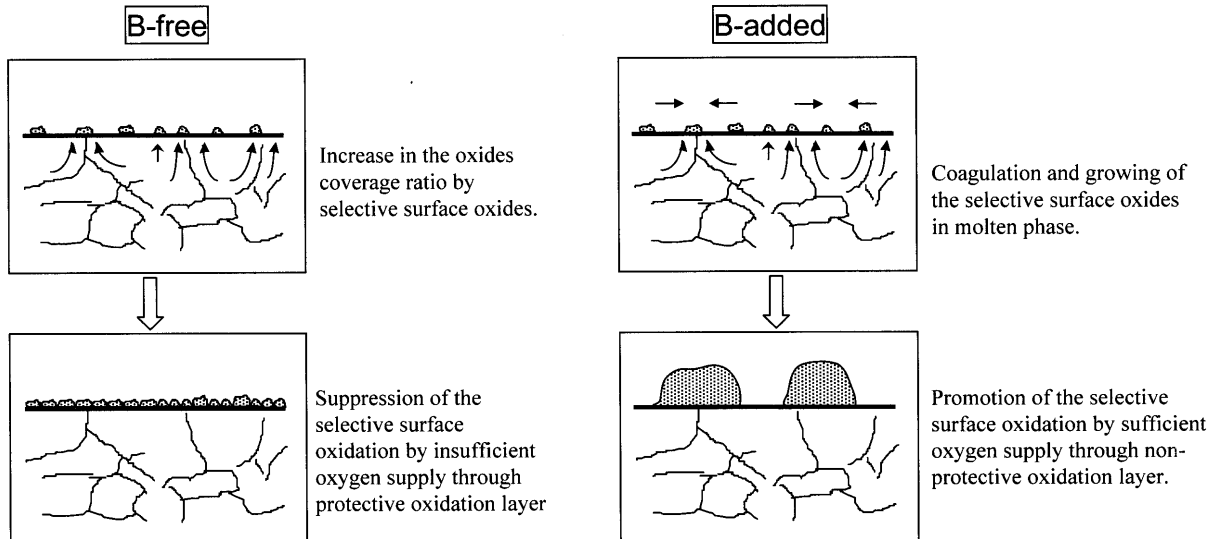


Fig. 12. Estimated mechanisms of Si, Mn selective surface oxidation both for B-free and B-added sheet steel.

果、鋼中B添加がMn表面濃化量に及ぼす影響が認められなかったものと考えられる。

0.15 mass% Mn含有Ti添加鋼への鋼中B添加によって、連続焼鈍時のMn, Ti, P, Crの表面濃化が抑制されることが報告されている<sup>8)</sup>。焼鈍雰囲気が明確でないため詳細はよく分からないが、BはBNとして表面濃化していると報告されている。そのためBの表面濃化は選択酸化反応に起因するものではなく、強い窒化性雰囲気下における窒化反応に起因すると推定されるため、本論文とは異なる機構に基づく現象であると考えられる。

## 5. まとめ

低炭素系Si-Mn複合添加鋼の焼鈍板表面濃化挙動に及ぼす鋼中Bの影響について調査した結果、以下の知見を得た。

(1) B無添加鋼における表面濃化物は大きさ0.1~0.3  $\mu\text{m}$ の小粒状形態であったが、B添加鋼では大きさ1  $\mu\text{m}$ 前後に粗大球状化した。B添加鋼では、焼鈍中にB-Si-Mn複合酸化物主体の表面濃化物が鋼板表面で融解・凝集して表面張力により球状化し、そのまま凝固したためと考えられる。

(2) B無添加鋼では表面濃化反応の初期段階でSiが選択酸化されて緻密な保護性酸化被膜が生成するため、表面

濃化反応が抑制されると考えられる。

(3) 鋼中にBを5ppm以上添加することで、Si, Mnの表面濃化量が約3倍に増加した。B添加鋼では再結晶焼鈍中に表面濃化物が凝集・球状化して地鉄が裸出するため、酸化皮膜の保護性が低下したためと考えられる。

## 文 献

- 1) N.Birks and G.H.Meier 著, 西田恵三, 成田敏夫訳: 金属の高温酸化入門, 丸善, 東京, (1988), 18.
- 2) C.Kato, T.Sekine, S.Umino, T.Yamashita, K.Mochizuki and M.Masuda: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1511.
- 3) I.Olefjord, W.Leijon and U.Jelvestam: *Appl. Surf. Sci.*, **6** (1980), 241.
- 4) M.Nagase, S.Fujii and T.Taira: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1510.
- 5) N.Usuki and M.Hori: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 647.
- 6) M.Hori, T.Nakamori and N.Usuki: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 648.
- 7) M.Isobe, K.Kyono and N.Totsuka: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 649.
- 8) S.Maeda, T.Asai, H.Hayakawa and Y.Furuno: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), S459.
- 9) P.Drillet, Z.Zermout, D.Bouleau and J.M.Mataigne: GALVATE-CH2001, CRM, Blussel, (2001), 195.
- 10) Y.Suzuki, K.Kyono, C.Kato and K.Mochizuki: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 763.
- 11) S.Maeda, T.Asai, S.Arai and K.Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2497.
- 12) T.Yamashita, A.Yamamoto and C.Kato: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 388.
- 13) ガラスハンドブック, 作花済夫, 境野照夫, 高橋克明編, 朝倉書店, 東京, (1985), 287.
- 14) T.J.Rockett and W.R.Foster: *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** (1965) Feb., 78.
- 15) T.Yamazaki: *Hyomen Gijutsu*, **40** (1989), 894.
- 16) 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), 61.