

Cu, Sn 含有鋼の表面赤熱脆性に及ぼす水蒸気の影響

秦野 正治*・国重 和俊*²

Influence of Water Vapor on Surface Hot-shortness of Cu-Sn Containing Steel

Masaharu HATANO and Kazutoshi KUNISHIGE

Synopsis : This paper describes the influence of water vapor on the surface hot-shortness of 0.3%Cu-0.05%Sn containing steel, mentioning the comparison of the hot-shortness in water vapor containing atmosphere to that in the air. Surface hot-shortness was assessed by measuring the number of surface cracks occurring in the hot-deformed specimens after 1250°C heating in $x\%H_2O-1\%O_2-bal.N_2$ ($x=0, 10, 20, 30$) atmosphere. The microstructure at the scale/steel interface was closely observed by optical microscopy and SEM. Structural analysis of scale was also made by X-ray diffraction and EPMA.

The number of surface cracks increased with an increase in the water vapor content, and the width and depth of surface cracks increased as well. The hot shortness observed in specimens subjected to 20–30% water vapor occurred more severely than that for the specimens heated in the air, although the amount of scale for the former specimens is less than that for the latter.

Discussion about the severe hot-shortness in water vapor containing atmosphere was given in terms of the flatness of scale/steel interface and Cu (Sn) enriched liquid alloys precipitated on Fe_2SiO_4 at the interface.

Key words : surface hot-shortness; Cu-Sn containing steel; Cu (Sn) enriched liquid alloy; tramp elements; iron scrap; recycling.

1. 緒言

省資源、地球温暖化や廃棄物問題などの観点から、鉄スクラップの積極的な利用が望まれている。しかし、鉄スクラップに含まれるCuやSnは表面赤熱脆性による熱間加工割れを生じやすいという問題がある¹⁻⁴⁾。現在、鉄スクラップ中から、CuやSnを除去する研究も行われている⁵⁻⁷⁾が、これら元素を除去することは大変困難であるとされている。

今井・国重らは、CuやSnによる液体脆化により生じる表面割れは、高価な合金元素であるNiを添加する以外に、スラブ加熱温度を1200°C以上とすることで抑制されることを報告している^{8,9)}。これまで著者らは、上述の知見に基づいて、現場熱間圧延プロセスを想定した大気中1250°C加熱後の表面割れに及ぼす熱履歴の影響を明らかにした¹⁰⁾。

最近、現場加熱炉の雰囲気を実験室で模擬し、スラブ加熱で生成するスケールに及ぼす水蒸気の影響が調査研究され始めた^{11,12)}。実験室で簡便に実施される大気酸化と比較して、水蒸気を含む雰囲気中では酸化速度やスケールの構造が大きく変化することが報告されている。他方、Nicholsonら²⁾と柴田ら¹³⁾は、水蒸気を含む雰囲気中で加熱した鋼材（以下、水蒸気加熱材と称する）は表面赤熱脆性が助長されることを報告している。しかしながら、水蒸気によるスケー

ルの変化と表面赤熱脆性との関係について論じた研究は見当たらない。

本研究では、表面赤熱脆性に対して、実用上重要な加熱雰囲気の水蒸気濃度の影響について調べた。すなわち、大気中1250°C加熱後の冷却途上での熱間加工により生じるCu-Sn含有鋼の表面赤熱脆性割れ¹⁰⁾に対して、雰囲気の水蒸気が如何に影響するか検討した。

2. 実験方法

供試鋼の化学組成をTable 1に示す。供試鋼は、真空溶解炉で溶製し、鍛造・熱間圧延により20 mm厚の熱延板とした。熱延板より10 mm厚、25 mm角の矩形試験片と平行部直径8 mm、長さ20 mmの丸棒引張試験片を採取し、酸化状態の観察と熱間加工割れ再現実験の供試材とした。

Fig. 1に熱間加工割れ再現実験の方法を示す。水蒸気を含む雰囲気中($x\%H_2O-1\%O_2-bal.N_2$; $x=0, 10, 20, 30$)で、実スラブの昇温速度を模擬するために複数の矩形試験片と丸棒試験片を1050°Cから2時間かけて1250°Cに徐加熱して

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

| C | Si | Mn | P | S | Cu | Sn | Ni | Cr | Al | N |
|-------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|-------|--------|
| 0.046 | 0.02 | 0.33 | 0.026 | 0.006 | 0.33 | 0.05 | 0.02 | 0.03 | 0.039 | 0.0055 |

平成14年11月1日受付 平成15年2月6日受理 (Received on Nov. 1, 2002; Accepted on Feb. 6, 2003)

* 住友金属工業(株) 総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660-0891)

* 2 香川大学工学部 (Faculty of Engineering, Kagawa University)

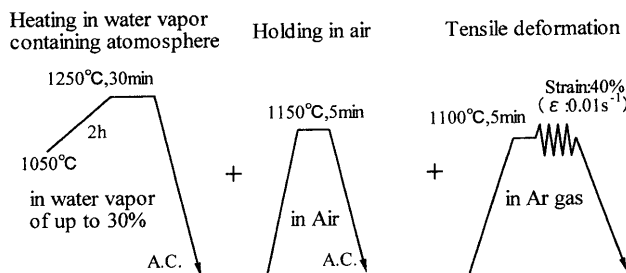


Fig. 1. Experimental conditions for investigating hot workability.

30分間保持し、いったん室温まで空冷した。その後、1250°C加熱後の冷却途上の熱間加工で生じる表面割れを調べるために、大気中で1150°C、5分間の等温保持を行ってから室温まで空冷した。この大気中における等温保持の条件は、前報での実験結果¹⁰⁾と実機での熱履歴を考慮して選択した。矩形試験片の熱処理はここで終了した。これを酸化試験片と称する。さらに、丸棒引張試験片はAr雰囲気中で1100°Cに加熱し、ひずみ速度0.01 s⁻¹、ひずみ量約40%の引張変形を加えた。これを熱間加工割れ再現試験片と称する。これら熱間加工割れ再現試験片の平行部の表面割れ発生状態を観察し、最大割れ幅と最大割れ深さをレーザー顕微鏡（レーザーテック顕微鏡1YM82）により測定した。

本実験の熱履歴で生じた酸化増量は、酸化試験片を用いて、(酸化による質量増加量)/(酸化前の表面積)の比から求めた。スケールの水蒸気による変化を調べるために、スケール断面の光学顕微鏡による組織観察とX線回折によるスケール構造の分析を行った。X線回折には、酸化試験片に生成したスケールをグラインダーで研削・粉碎後、めこの乳鉢で粉末とした試料を供した。割れの原因となるCuやSnの濃化挙動を調べるために、酸化層と地鉄の界面近傍の組織をSEM（走査型電子顕微鏡JEM6400）により詳細に観察し、EPMA（電子線マイクロアナライザー）で組成分析を行った。

3. 結果

3.1 1250°C加熱後の割れに及ぼす水蒸気の影響

熱間加工割れ再現試験により得られた代表的な丸棒引張試験片の外観をFig. 2に示す。1%O₂-bal.N₂雰囲気中で1250°C加熱後、大気中1150°C、5分間等温保持した試験片には表面割れが見られなかった。他方、水蒸気濃度が10%から30%の雰囲気中で1250°Cに加熱後、大気中1150°C、5分間等温保持した試験片には表面割れが観察された。水蒸気濃度の10%から30%への上昇により、大きい割れが多発する結果が得られた。目視で観察した割れは、引張方向に対して垂直であった。

レーザー顕微鏡を用いて測定した最大割れ幅と最大割れ

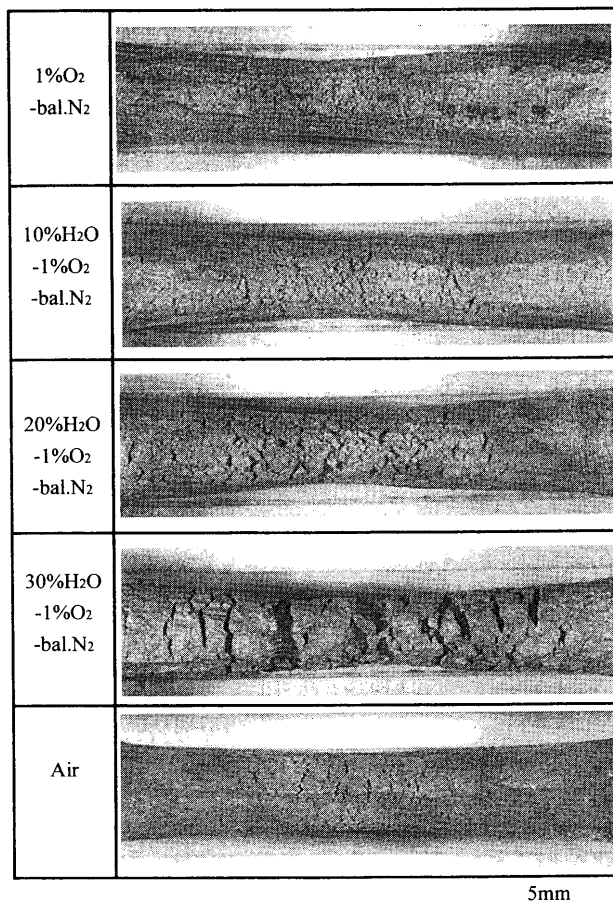


Fig. 2. Appearances of surface cracking of Cu-Sn containing steel at different H₂O contents, which is deformed to a strain of about 40%.

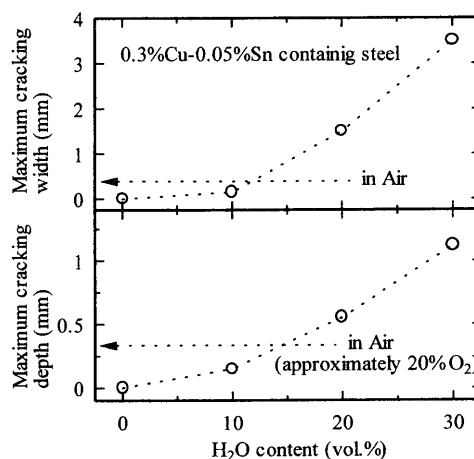


Fig. 3. Surface cracking width and depth of Cu-Sn containing steel which was held for 5 min at 1150°C in air after heating at 1250°C for 30 min in x%H₂O-1%O₂-bal.N₂ (x=0, 10, 20, 30) atmosphere.

深さをFig. 3に示す。最大割れ幅と最大割れ深さはともに、1250°C加熱時の水蒸気濃度の上昇により増加した。また、20%以上の水蒸気加熱材は、著者らがこれまで報告した大気雰囲気中で加熱した鋼材（以下、大気加熱材と称する）の実験結果⁸⁻¹⁰⁾より大きい割れを生じている。

酸化増量の測定結果を Fig. 4 に示す。酸化増量は、1250°C 加熱時の水蒸気濃度の上昇とともに増加した。

Fig. 3 と Fig. 4 において注目すべき点は、20% 以上の水蒸気加熱材は大気加熱材に比べて Fe の選択酸化による酸化増量が少ないにもかかわらず、大気加熱材より大きい割れが多発している点である。

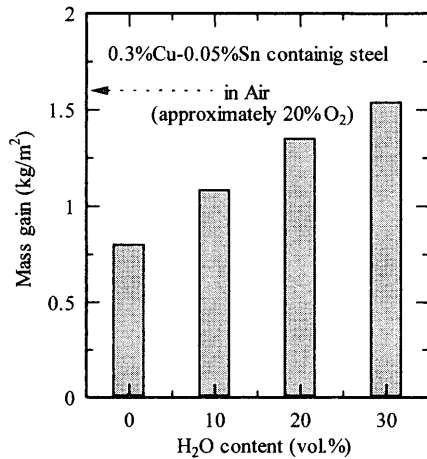


Fig. 4. Mass gain of Cu-Sn containing steel which was held for 5 min at 1150°C in air after heating at 1250°C for 30 min in $x\%H_2O-1\%O_2-bal.N_2$ ($x=0, 10, 20, 30$) atmosphere.

3.2 スケールの組織観察とX線分析

スケールの光学顕微鏡組織を Fig. 5 に示す。1250°C 加熱時のスケールは、前述の酸化増量の傾向と対応して、水蒸気濃度の上昇により厚くなる。また、水蒸気加熱材のスケールの形態は小さな気孔が高密度で生成しており、大気加熱材と比較して大きい気孔や割れが少ない特徴を示している。さらに、スケールが浮かび上がって剥離する起点は、大気加熱材では地鉄界面にあるのに対して水蒸気加熱材ではスケール中に存在していることが分かる。雰囲気中の水蒸気濃度が多いほど大気加熱材との差異が明確である。つまり、スケールは、水蒸気により小さい気孔が高密度で生成する形態に変化して、地鉄界面との密着性は高くなる結果が得られた。

30%の水蒸気加熱材と大気加熱材のスケール/地鉄界面の光学顕微鏡組織を Fig. 6 に示す。30%の水蒸気加熱材のスケール/地鉄界面は、大気加熱材の場合と比較して、平坦である。すなわち、地鉄界面は、水蒸気により内部酸化に伴う凹凸が小さいという特徴ある結果が得られた。

スケール構造のX線分析結果を Fig. 7 に示す。スケール構造は、地鉄界面からスケールの外層側にかけて FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ へと変化する。スケール構造の比率は、X線

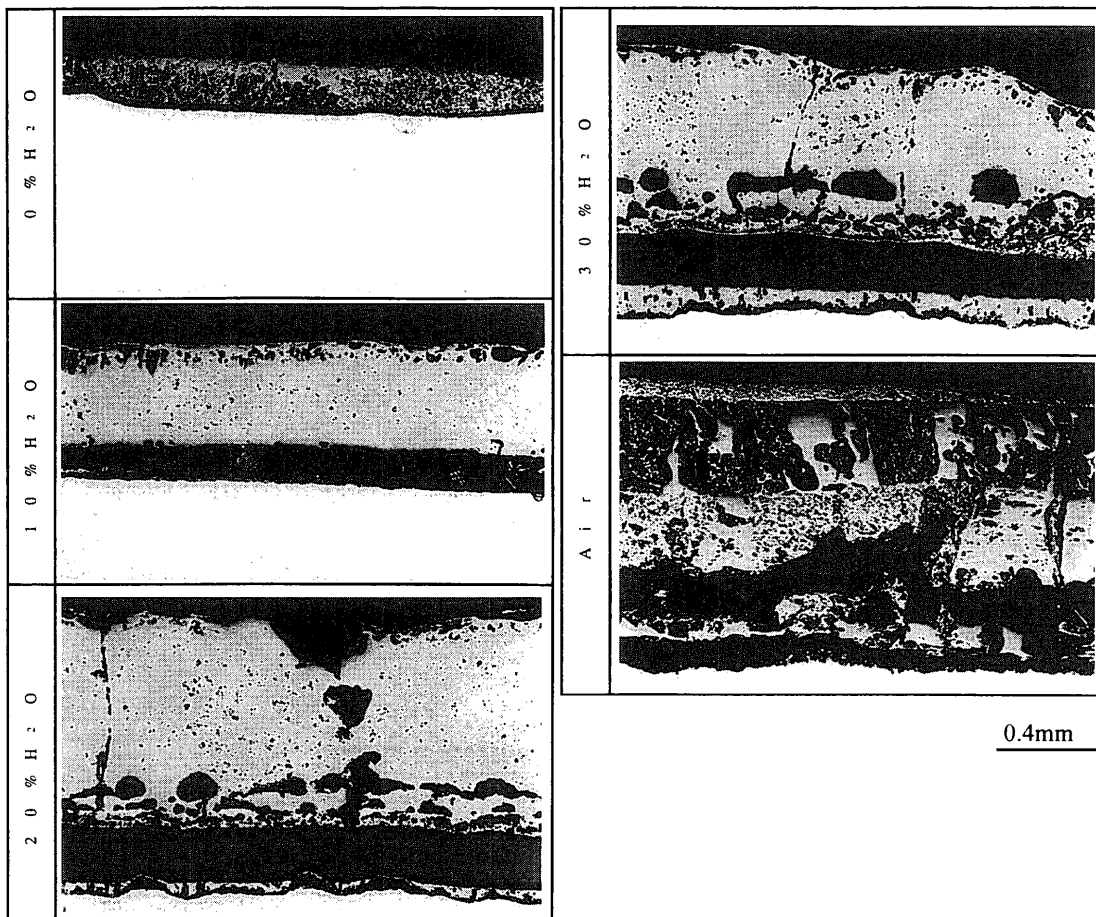


Fig. 5. Optical micrographs of scales of Cu-Sn containing steel which was held for 5 min at 1150°C in air after heating at 1250°C for 30 min in $x\%H_2O-1\%O_2-bal.N_2$ ($x=0, 10, 20, 30$) atmosphere.

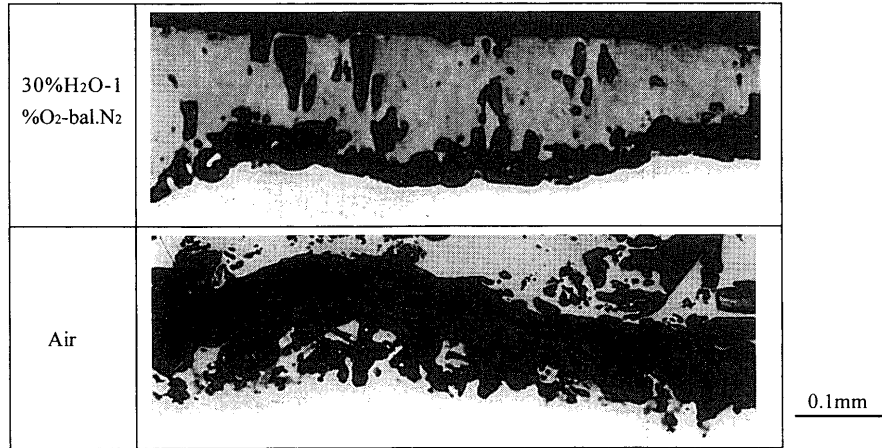


Fig. 6. Optical micrographs of scale/steel interface of Cu-Sn containing steel which was held for 5 min at 1150°C in air after heating at 1250°C for 30 min in 30% H_2O -1% O_2 -bal. N_2 atmosphere and in air.

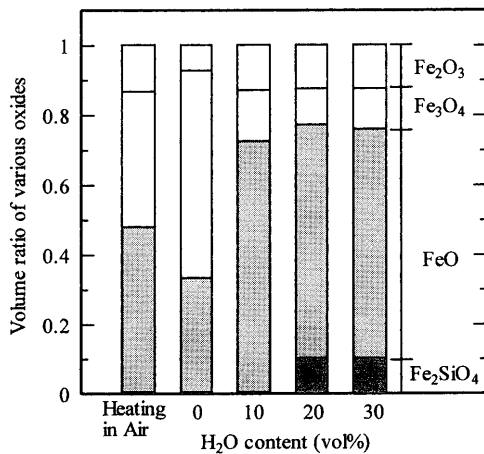


Fig. 7. Composition of scales of Cu-Sn containing steel which was held for 5 min at 1150°C in air after heating at 1250°C for 30 min in $x\%H_2O$ -1% O_2 -bal. N_2 ($x=0, 10, 20, 30$) atmosphere.

の積分強度比より求めた。スケール構造は、水蒸気により Fe_3O_4 層の比率が減少して、 FeO 層の比率が高くなる傾向を示した。さらに、20%以上の水蒸気加熱材では、スケールの内層側に Fe_2SiO_4 (Fayalite) が生成する結果となった。

3.3 スケール/地鉄界面のCu, Sn濃化挙動

スケール/地鉄界面のCu, Sn濃化挙動を、反射電子像およびEPMA組成分析により調べた。反射電子像では、CuやSnが濃化した部分が高輝度となり、Siが濃化した部分が黒っぽいコントラストとなる。大きい割れが多発した30%の水蒸気加熱材のスケール/地鉄界面の近傍を調査した結果をFig. 8に示す。地鉄界面には、SiとFeの酸化物、すなわち Fe_2SiO_4 が生成していることを確認した。Cu-Sn濃化合金相(80%Cu-13%Sn-Fe)も、地鉄界面に生成した Fe_2SiO_4 周辺の地鉄側に存在していることを観察した。このような Fe_2SiO_4 の存在やCuやSnの濃化挙動は、割れが多く発生した20%の水蒸気加熱材においても見られた。

4. 考察

4.1 水蒸気によるスケール構造の変化と地鉄界面の平坦化

Fig. 9に本実験の20%以上の水蒸気加熱材に生成したスケール構造の模式図を示す。通常、Cu-Sn含有鋼を酸化性雰囲気中で1250°Cに加熱すると、 $FeO/Fe_3O_4/Fe_2O_3$ の3層構造となる。 FeO 層は、金属欠損のP型半導体のため、その成長は Fe^{2+} の外方拡散によって律速される。他方、 Fe_2O_3 層は O^{2-} の内方拡散によって成長するといわれている¹⁴⁾。1250°Cの場合、 FeO 中の Fe^{2+} の拡散係数の値は、 Fe_2O_3 中の O^{2-} の拡散係数に比べてはるかに大きい¹⁵⁾。従って、スケール中の FeO 層の比率は、 Fe_2O_3 層の比率よりも十分大きい(Fig. 7)。 Fe_3O_4 層は、 FeO 層の外層において Fe^{3+} の外方拡散により成長する。水蒸気加熱材に生成したスケールは、大気加熱材より薄く、 Fe_3O_4 層の比率が小さくなった(Fig. 4とFig. 7)。この原因は、本実験の30%の水蒸気を含む雰囲気中の酸素ポテンシャルが、一般に湿度に応じた水分が若干混入する大気雰囲気中(20% O_2 -80% N_2)の場合に比較して小さいためであると理解される。

20%以上の水蒸気加熱材の地鉄界面には、 Fe_2SiO_4 の膜が生成した(Fig. 7とFig. 8)。鋼中のSiは、Feよりもはるかに酸化されやすいため、酸素ポテンシャルの低い酸化環境において選択的に酸化して SiO_2 が生成する¹⁴⁾。その形態は、酸化膜を形成する外部酸化と酸素の内方拡散で生成する内部酸化に大別される。 SiO_2 の成長は、Feのスケールと比べて極めて遅い¹⁴⁾。従って、 SiO_2 がCu-Sn含有鋼の地鉄界面に酸化膜を形成することはなく、通常、内部酸化を生じる。Fig. 10に $FeO-SiO_2$ 系状態図を示す¹⁶⁾。Siは SiO_2 を生成し、 FeO と反応して Fe_2SiO_4 を形成する。 Fe_2SiO_4 は、1177°Cの共晶点以下では固相であるが、本実験のスラブ加熱温度である1250°Cの場合は液相である。液相の Fe_2SiO_4 が生成すると、酸化が速くなる¹⁷⁾。これは、

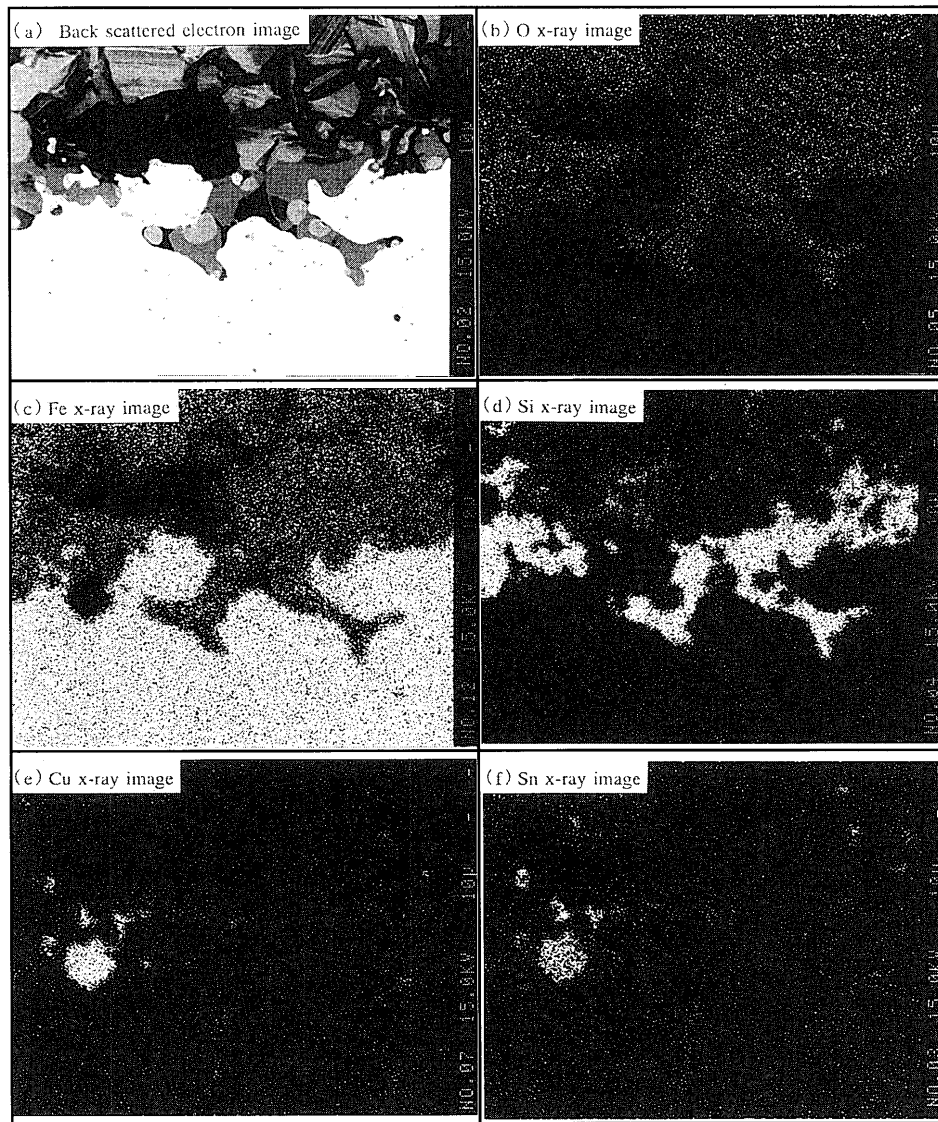


Fig. 8. Back scattered electron image and X-ray images of the scale/steel interface of Cu-Sn containing steel which was held for 5 min at 1550°C in air after heating at 1250°C for 30 min in 30% H_2O -1% O_2 -bal. N_2 atmosphere.

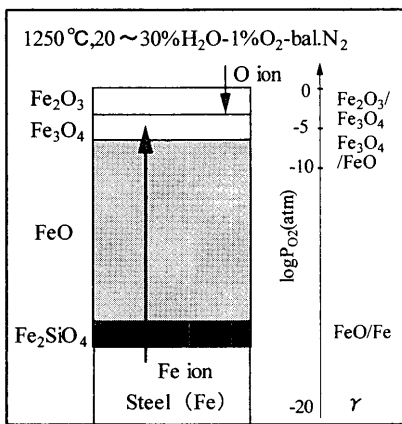


Fig. 9. Schematic illustration of the structure of scales of Cu-Sn containing steel which was held for 5 min at 1150°C in air after heating at 1250°C for 30 min in $x\%\text{H}_2\text{O}$ -1% O_2 -bal. N_2 ($x=20, 30$) atmosphere.

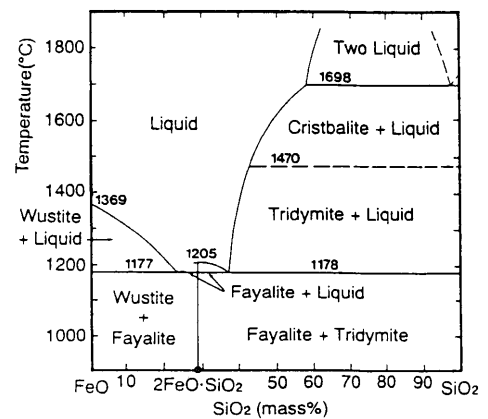


Fig. 10. Phase diagram of FeO-SiO₂ system.

Fe_2SiO_4 の成長が SiO_2 の成長より十分速いことを意味し、このために内部酸化から外部酸化に酸化形態が変化したと考えられる。従って、1250°Cでの20%以上の水蒸気を含む雰囲気中で加熱した（以下、20%以上の水蒸気加熱と呼ぶ）場合、液相の Fe_2SiO_4 が生成する条件下で、さらに大気加熱の場合に比較して酸素ポテンシャルの低い酸化環境での酸化反応が進行するために、地鉄界面に Fe_2SiO_4 の膜が形成したと推察される。

本実験において、1250°Cの水蒸気加熱材の地鉄界面は、同じ温度の大気加熱材に比べて、内部酸化に伴う凹凸が小さい結果が得られた(Fig. 6)。深川らは、量産鋼の中に不可避免的に0.02%程度含まれる微量Niによりスケール/地鉄界面が凹凸化することを示し、これは、Feの選択酸化で鋼側にNi濃化部が生成し、Ni濃化部は酸化され難いため地鉄界面の酸化のされかたに不均一が生じるためと考えた²¹⁾。他方、今井、国重らは大気加熱でも1100°Cの低温加熱では酸化が遅いため、スケール/地鉄界面が平坦であることを報告している^{8,9)}。このことより、水蒸気加熱では、大気加熱の場合に比較して、酸素ポテンシャルが小さいために1250°C加熱でも酸化が遅くなり、地鉄界面が荒れにくいと推察する。さらに、水蒸気加熱では、黒川らによりFeの外方拡散によって成長した外層スケールと、酸素あるいは水蒸気の内方拡散により成長した内層スケールからなることを指摘している¹⁸⁾。水蒸気の内方拡散による酸化は Fe^{2+} の外方拡散による酸化と比較して大きなポイドの発生が抑制されるために、地鉄界面の凹凸が抑制される傾向にあると推定する。

その他、著者らが観察したCu-Sn含有鋼の水蒸気酸化スケールの形態は前報の炭素鋼で観察されている結果^{11,18)}と類似であった。すなわち、スケールは、水蒸気により小さい気孔が高密度で生成する形態に変化して、地鉄界面との密着性が高くなる結果が得られた(Fig. 5)。前田らは、水蒸気により気孔が層状に高密度で生成した亀裂の少ないスケール形態になることを示しており、本観察結果とよく一致している¹¹⁾。黒川らは水蒸気により小さい気孔が高密度で生成すると、冷却時にスケールが剥離する起点は地鉄界面からスケール中へ移動することを報告している¹⁸⁾。これも、本実験結果とよく一致している。地鉄界面におけるスケールの密着性について、黒川らは気孔の発生でスケール/地鉄界面付近の熱応力が緩和されるためとしている。著者らは、スケール/地鉄界面に生成する Fe_2SiO_4 の膜も密着性の向上に寄与していると考えられる。

4.2 水蒸気による脆化原因

20%以上の水蒸気加熱材は、著者らがこれまで報告した大気加熱材の実験結果より大きい割れを発生する結果となった。Cu-Sn濃化合金は、地鉄界面に生成した Fe_2SiO_4 周辺の地鉄側に観察される結果も得られている(Fig. 8)。今井、国重は、大気加熱の場合、地鉄界面が平坦となる約

1100°Cの加熱にて、大きい割れを生じることを指摘している^{8,9)}。大気加熱に比較して、水蒸気加熱で脆化しやすい主因は、前述した通り1250°Cでも地鉄界面が平坦になりやすく、地鉄界面に液相のCu-Sn濃化合金が生成しやすいことによると推察する。

本実験におけるもう一つの注目すべき点は、Cu-Sn濃化合金が地鉄界面に生成した Fe_2SiO_4 周辺の地鉄側に観察されたことである(Fig. 8)。梶谷らは、FeOと Fe_2SiO_4 の共晶点以上でスケール中にSi濃度の高い液相が生成し、これに液体のCu濃化合金が引き寄せられることを報告している²²⁾。本実験において、地鉄界面に生成したSi濃度の高いスケールは、X線回折から Fe_2SiO_4 が主体に検出された。従って、1250°Cの水蒸気加熱では、地鉄界面に生成した Fe_2SiO_4 を主体としたSi濃度の高い液相に液体のCu-Sn濃化合金が引き寄せられたと判断した。つまり、本実験において、地鉄界面に Fe_2SiO_4 を主体とした液相が生成することにより、液体のCu-Sn濃化合金が地鉄表層に溜まりやすいのではないかと推察する。このことも、水蒸気加熱で割れを生じやすい原因ではないかと考える。

梶谷らの論文と本実験結果が異なる点は、前者ではスケール中にSi濃度の高い液相がFeOの粒界に生成して、Feの選択酸化で生じた液体のCuがそこに引きつけられて、割れが抑制されるという報告であり、後者では地鉄界面に Fe_2SiO_4 を主体とした液相が生じてCu脆化を促進した点である。このような相違を生じた背景は、梶谷らの論文は本論文と異なりSi含有量が0.1%より高く、大気中1200~1300°Cの酸化環境における実験結果であるためと考える。

以上の考察をまとめて、水蒸気による脆化原因を推察した模式図をFig.11に示す。CuやSnは、Feよりも酸化物を形成する傾向が小さく¹⁹⁾、かつCuは地鉄界面から γFe 中を拡散して内方へ移動する速度が遅い²⁰⁾。さらに、CuとSnは安定な合金相を形成する^{8,9)}。そのため、CuやSnは、地鉄界面に濃化してCu-Sn濃化合金を形成する。水蒸気加

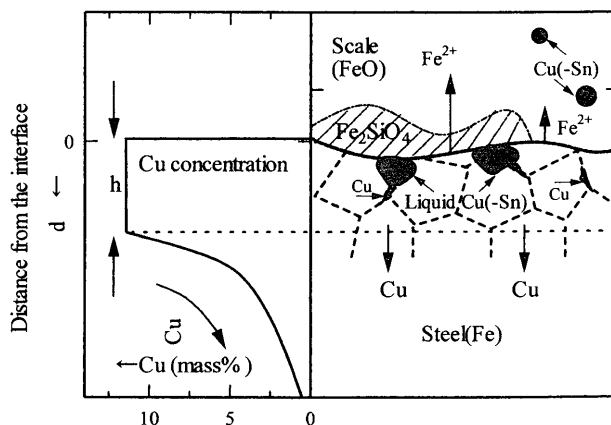


Fig. 11. Schematic illustration of the Cu(-Sn) concentration at the scale/steel interface of Cu-Sn containing steel after heating at 1250°C in 30% H_2O -1% O_2 -bal. N_2 atmosphere.

熱では、1250°C加熱でも、酸化が遅く、スケール/地鉄界面が平坦になるためにCu-Sn濃化合金のスケール中への排斥が抑制される。さらに、地鉄界面に生成した Fe_2SiO_4 を主体としたSi濃度の高い液相に液体のCu-Sn濃化合金が引き寄せられる。水蒸気による脆化は、これら両者の作用により、地鉄界面に液体のCu-Sn濃化合金が溜まったことが原因で生じたと考えられる。

前報¹⁰⁾において、大気中1250°C加熱後の脆化は、Fe-Cu状態図から推察して、地鉄表層へ過飽和に固溶したCu(Sn)が結晶粒界に液相として析出、浸食することにより発生することを述べた。この割れの原因は大気加熱、水蒸気加熱を問わずあり得る。従って、大気加熱の場合に比較して、水蒸気加熱で表面赤熱脆性が顕著になる原因は、地鉄界面の平坦化と Fe_2SiO_4 を主体としたSi濃度の高い液相の生成により、地鉄界面にCu-Sn濃化合金が生成しやすいことに基づく判断した。

5. 結言

本研究では、Cu-Sn含有鋼の熱間加工割れ再現実験により、1250°C加熱後の表面割れに及ぼす水蒸気雰囲気の影響について調べた。水蒸気によるスケール構造の変化を詳細に調べ、表面赤熱脆性との関係について考察した。得られた結果を以下に示す。

(1) 割れは、1250°C加熱時の水蒸気濃度の10%から30%への上昇により多発した。大気加熱材よりFeの選択酸化による酸化増量が少ないにもかかわらず、20%以上の水蒸気加熱材では大きい割れが多発した。

(2) 水蒸気含有加熱材では、小さな気孔が高密度で生成する形態となり、地鉄界面の密着性は高くなり、スケール剥離はスケール内で生じた。

(3) スケール構造は、水蒸気によりFeO層の比率が高くなり Fe_3O_4 層の比率が低くなった。20%以上の水蒸気加熱材では、スケールの内層側、地鉄界面に Fe_2SiO_4 が生成した。これらは、水蒸気加熱では、大気加熱の場合に比較して、低い酸素ポテンシャルで酸化が進行したことを示している。

(4) 大気加熱材に比較して、水蒸気加熱材では、スケール/地鉄界面の凹凸が抑制されて平坦であった。これは、酸素ポテンシャルが小さいことと、水蒸気の内方拡散

による影響が関与していると考えた。

(5) 大きい割れが発生した20%以上の水蒸気加熱材の場合、Cu-Sn濃化合金は、地鉄界面に生成した Fe_2SiO_4 の周辺に観察された。

(6) 1250°Cの大気加熱材に比較して、1250°Cの水蒸気加熱材で熱間加工割れを多発した原因は、スケール/地鉄界面が平坦になるためにCu-Sn濃化合金のスケール中への排斥が抑制され、また地鉄界面に生じた Fe_2SiO_4 を主体とした液相に液体のCu-Sn濃化合金が引き寄せられた結果、地鉄界面にCu-Sn濃化合金が多発したためと判断した。

最後に、本論文の作成にあたり、特に水蒸気を含む雰囲気中での酸化に関して討議をいただいた住友金属工業(株)総合技術研究所大塚伸夫博士に深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) K.Born: *Stahl Eisen*, **73** (1953), 1268.
- 2) A.Nicholson and J.D.Murray: *J. Iron Steel Inst.*, **203** (1965), 1007.
- 3) I.L.May and L.M.Schetky: *Copper in Iron and Steel*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1982), 45.
- 4) トランプエレメントの鉄鋼材料科学, 日本鉄鋼協会, 東京, (1997), 10.
- 5) H.Yamauchi, M.Miwa and H.Kobayashi: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **4** (1995), 378.
- 6) Y.Mizukami: *Trans. Soc. Instrum. Control Eng.*, **36** (1997), 691.
- 7) 鉄スクラップ中のトランプエレメント分離法に関する基礎的検討, 日本鉄鋼協会, 東京, (1996), 3.
- 8) N.Imai, N.Komatsubara and K.Kunishige: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 217.
- 9) N.Imai, N.Komatsubara and K.Kunishige: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 224.
- 10) M.Hatano, K.Kunishige and Y.Komizo: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 142.
- 11) S.Maeda and Y.Satou: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 1067.
- 12) Y.Kondo, M.Kameda and Y.Takagi: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 1104.
- 13) K.Shibata, S.J.Seo, M.Kaga, H.Uchino, A.Sasanuma, K.Asakura and C.Nagasaki: *Mater. Trans. JIM*, **43** (2002), 292.
- 14) 新居和嘉: 講座・現代の金属学材料編第9巻, 金属表面物性工学, 日本金属学会, 仙台, (1990), 110.
- 15) K.Nagata, N.Sata and K.Goto: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1694.
- 16) A.Muan and E.F.Osborn: 製鉄製鋼における酸化物の相平衡, 技報堂, 東京, (1971), 62.
- 17) M.Fukumoto, S.Hayashi, S.Maeda and T.Narita: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 878.
- 18) S.Nishizawa, K.Kurokawa and H.Takahashi: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 1100.
- 19) 大谷正康: 鉄冶金熱力学, 日刊工業新聞社, 東京, (1986), 103.
- 20) K.Oikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1489.
- 21) T.Fukagawa, H.Okada, Y.Maehara and H.Fujikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 63.
- 22) T.Kajitani, M.Wakoh, N.Tokumitsu, S.Ogibayashi and S.Mizoguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 185.