

# 17%Cr-Mn-Ni オーステナイト系ステンレス鋼の 短時間酸化スケールの微細構造

大嶋 貴之\*・山口 裕崇\*<sup>2</sup>・加藤 丈晴\*<sup>3</sup>・羽原 康裕\*<sup>4</sup>・黒田 光太郎\*<sup>5</sup>

Microstructure of Oxide Scale Formed at Early Stage of Oxidation on 17%Cr-Mn-Ni Austenitic Stainless Steels

Takayuki OSHIMA, Yutaka YAMAGUCHI, Takeharu KATO, Yasuhiro HABARA and Kotaro KURODA

**Synopsis :** Microstructure of oxide scales formed at early stage of oxidation of 17%Cr-Mn-Ni austenitic stainless steel was examined using SEM and TEM. Samples were oxidized at 973 to 1373K for 1 to 15 min. Nodules were observed on the surfaces of specimens oxidized at 1173K. The nodules were composed of two layers which were Fe oxides and Fe-Cr-Mn oxides rich in Cr, respectively. The other scales were composed of two layers of Fe-Cr-Mn oxides with different compositions. In the specimens oxidized at 973 and 1373K, no nodules were observed on the surfaces. The scales were composed of three layers after oxidation at 1373K for 1 min. The first layer consisted of Fe-Mn oxides with spinel structure, the second one consisted mainly of Cr oxides with corundum structure, and the last one consisted of Cr-Mn oxides. It is considered that Cr-Mn oxides with spinel structure, which result in the loss of resistance to oxidation, are formed under Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer which is formed at earlier stage of oxidation. Moreover, the oxide scale was characterized by uneven interface of the second layer and the last one.

**Key words :** Cr-Mn-Ni austenitic stainless steel; oxidation; SEM; TEM; scale; nodule.

## 1. 緒言

ステンレス鋼の酸化に関する研究では、その使用環境を模擬した 1000°C 以下の温度での長時間酸化の報告が多くある<sup>1-8)</sup>。その中で、Cr-Ni オーステナイト系ステンレス鋼（以下、Cr-Ni 鋼）において、Mn はその耐酸化性を低下させる作用のあることが報告されている<sup>8)</sup>。また、さらに Mn を多く含有する Cr-Mn-Ni オーステナイト系ステンレス鋼（以下、Cr-Mn-Ni 鋼）は、Cr-Ni 鋼に比べ、耐酸化性が劣ること<sup>9-12)</sup>、そして、この耐酸化性の低下は、酸化保護皮膜作用の弱い Cr-Mn 系スピネル型酸化物が形成する<sup>10)</sup>ためであることが報告されている。

一方、ステンレス鋼の製造工程における酸化、特に、冷延板の焼なまし時の短時間酸化では、形成されるスケール組成やスケール直下に形成される Cr 欠乏層が、後工程である酸洗時の脱スケール性<sup>13)</sup>や酸洗後の表面品質に影響する<sup>14)</sup>。オーステナイト系ステンレス鋼の焼なましでは、雰囲気温度が 1373K 以上で、酸化時間は 1 min 程度であり、従来の酸化に関する研究と比べて、高温かつ短時間酸化と

なる。しかし、この焼なましのような高温短時間酸化で形成するスケールは、SUS304 において、いくつか報告されている<sup>15-17)</sup>が、Cr-Mn-Ni 鋼に関しては報告されていない。

本研究では、これまで長時間酸化が行われていた 973K と 1173K の初期酸化挙動を明らかにするとともに、工業生産品の品質に重大な影響を与える冷延板のライン焼なましを模擬した 1373K の短時間酸化で形成される Cr-Mn-Ni 鋼の酸化スケールの構造を明らかにすることを目的とした。そこで、17%Cr-Mn-Ni 鋼の冷延板において、973K から 1373K の短時間酸化で形成されたスケールの微細構造を走査型電子顕微鏡（以下、SEM）および透過型電子顕微鏡（以下、TEM）を用いて調査した。

## 2. 実験方法

Table 1 に供試材の成分を示す。供試材は、商業用の生産設備で製造された 2 mm 厚さの冷延焼なまし板で、4 段冷間圧延機で 0.5 mm まで圧延した。そして、0.5 mm × 10 mm × 10 mm に切断し、表面を 1 μm のダイヤモンド砥粒で

平成 19 年 3 月 22 日受付 平成 19 年 5 月 29 日受理 (Received on Mar. 22, 2007; Accepted on May 29, 2007)

\* 日本金属工業（株）研究開発本部商品開発部 (Products and Development Dept., Research and Development Div., Nippon Metal Industry Co., Ltd., 1 Hama-cho Hekinan Aichi 447-8610)

\* 2 名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻（現：（株）豊田自動織機）(Department of Quantum Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University, now Toyota Industries Corporation)

\* 3 (財) ファインセラミックスセンターナノ構造研究所 (Nanostructural Research Laboratory, Japan Fine Ceramic Center)

\* 4 日本金属工業（株）研究開発本部 (Research and Development Div., Nippon Metal Industry Co., Ltd.)

\* 5 名古屋大学大学院工学研究科量子工学専攻 (Department of Quantum Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University)

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

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	N
0.08	0.3	6.0	2.5	17.3	0.3	2.6	0.18

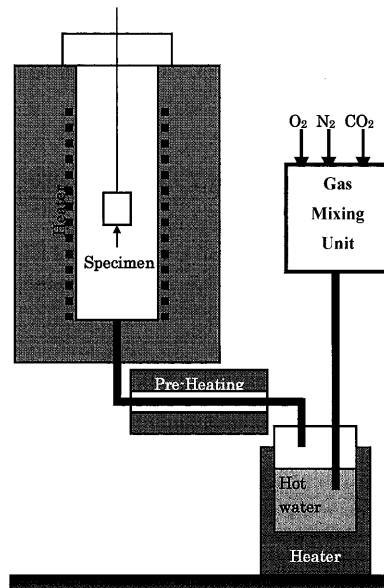


Fig. 1. Schematic illustration of the oxidation furnace.

研磨した。さらに、アセトン中で超音波洗浄した後、酸化試験に供した。なお、試験片の上部には、予め、直径約2 mmの穴を開けた。

ところで、供試材の表面をダイヤモンド研磨した理由は、冷間圧延後の試料では、表面に存在するミクロ的な凹凸が、短時間酸化で形成されるスケール厚さに対して大きく、薄いスケールの層構造の観察に適当ではないと判断したためである。

試験片を、973K、1173K、1373Kで、それぞれ1 min、5 min、15 min酸化した。なお、雰囲気は、0.9%O<sub>2</sub>-72.1%N<sub>2</sub>-9.5%CO<sub>2</sub>-17.5%H<sub>2</sub>Oとした。この雰囲気はLNG（液化天然ガス）を空燃比1.05で燃焼したときの理論燃焼ガス組成に相当する。

Fig. 1に酸化試験に用いた炉の模式図を示す。この炉は、直径70 mmのアルミナ製の炉心管の周囲にカンタル線の発熱体が配置されている。炉内の均熱範囲は1373Kで150 mm程度あり、試験片に対して十分な大きさがある。炉内雰囲気調整では、酸素、窒素および二酸化炭素をガス混合機で所定の比率になるよう混合した後、水蒸気を付与するため、加熱した水槽中を通す。そして、その混合ガスは、予熱炉を経て、本炉の下部から導入される。試験片は、本炉の上部にある入り口から、Ni-Cr線に吊るされた状態で、均熱帯域まで挿入され、所定の時間保持した後、取り出される。

酸化後、スケールの表面をSEM（日本電子製 JSM5310 加速電圧15 kV）で観察した。そして、スケールの断面を

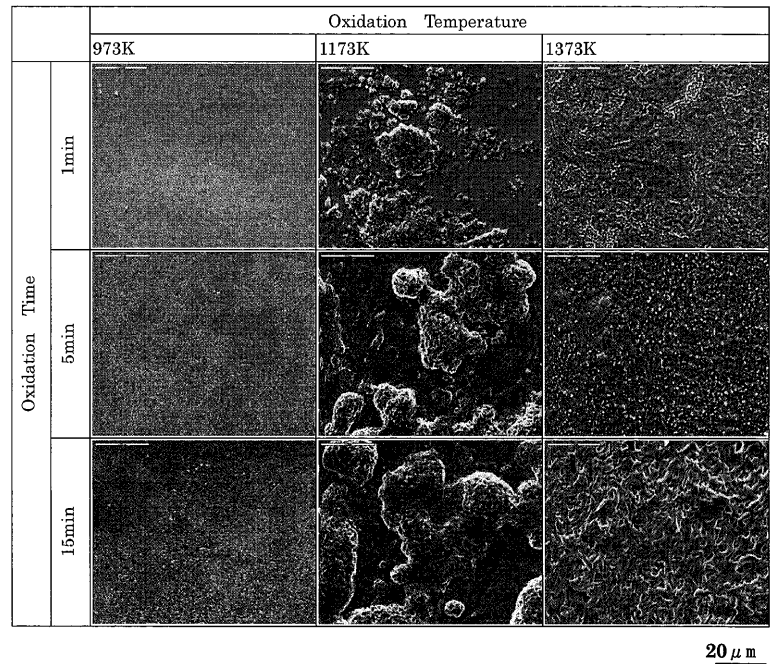


Fig. 2. Surface morphologies of oxide scales formed by the oxidation.

SEMまたはTEM（日本電子製 JEM200CX, TOPCOM製 EM-002B）で観察した。なお、SEM観察用試料は、常温硬化性樹脂に埋め込み、アルミナによるパフ研磨で鏡面仕上げして作製した。一方、TEM観察用試料は、酸化後の試料から、2.0×1.0×0.5 mmのバルク材を切り出し、これを機械研磨によって薄片化し、単孔メッシュに接着したのち、収束イオンビーム（FIB：日立製 FB-2000）加工で薄膜化することで作製した。

### 3. 結果

#### 3.1 スケールの表面形態

Fig. 2に酸化後試験片の表面SEM写真を示す。973Kにおける15 minの酸化後も、その表面は平滑なスケールを形成していた。EDS（エネルギー分散型X線分光）分析の結果、表面から酸素が検出されたため、酸化物が存在していると思われる。そして、1173Kにおける酸化では、1 min後、既に、こぶ状のスケール（以下、ノジュール）が所々に存在し、5 min、15 minと酸化時間が経過するとともに、そのノジュールが大きくなった。ノジュールをEDSで分析した結果、主にFe-Mn酸化物であった。さらに、1373Kにおける酸化では、ノジュールは観察されなかったが、973Kの酸化で形成したスケールとは、その形態は異なっていた。すなわち、5 min以下の酸化では、そのスケール表面に模様を観察され、15 min酸化後では、細かな凹凸が観察された。なお、EDS分析の結果、表層にあるスケールは主にFe-Mn酸化物であった。

なお、後述の考察において示すが、SUS304で同様の酸

化試験を行った結果、いずれの条件においてもノジュールは観察されなかった。

### 3・2 スケールの断面形態

#### 3・2・1 973Kで形成した酸化スケール

Fig. 3に973Kで1 min, 5 minおよび15 minの酸化によって形成したスケールの断面TEM写真を示す。5 min以下の酸化では、均一な厚さのスケールが形成されていた。しかし、15 minの酸化では、部分的にスケールが厚く成長していた。このため、これ以上の長時間酸化では、ノジュールの形成に至る可能性が高い。

#### 3・2・2 1173Kで形成した酸化スケール

Fig. 4に1173K×5 minの酸化で形成されたスケール断面のTEM写真を示す。厚さ約400 nmの薄い部分と厚さ約2 μmの厚い部分が観察された。後者はSEMによる表面観察

で確認されたノジュールに相当すると思われる。

Fig. 5に1173K×5 minの酸化で形成されたスケールの断面のEDS面分析結果を示す。ノジュール部では、スケールの最表面にMnが濃化し、その下に主にFe酸化物が形成されていることが分かった。さらに、その下層に、主にCr-Mn酸化物層が形成されていた。一方、薄いスケール領域では、ほとんどFe酸化物層は観察されず、主にCr-Mn酸化物層が形成されていた。また、ノジュールと薄いスケール直下の地金には、CrとMnの欠乏層が形成していた。なお、スケール中からNiは検出されなかった。

#### 3・2・3 1373Kで形成した酸化スケール

Fig. 6に1373K×1 minの酸化で形成されたスケール断面のTEM写真を示す。この結果、均一な厚さのスケールが形成されていた。

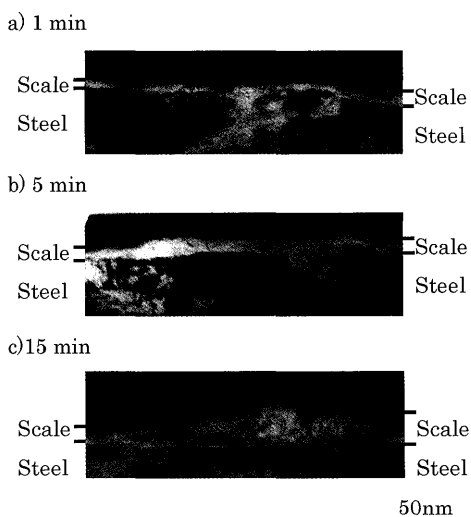


Fig. 3. TEM photographs of the cross sections of oxide scales formed by the oxidation at 973K.

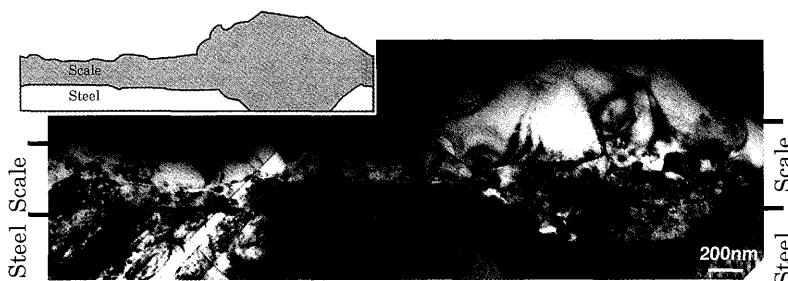


Fig. 4. TEM photograph of a cross section of the oxide scale formed by the oxidation at 1173K for 5 min and the illustration.

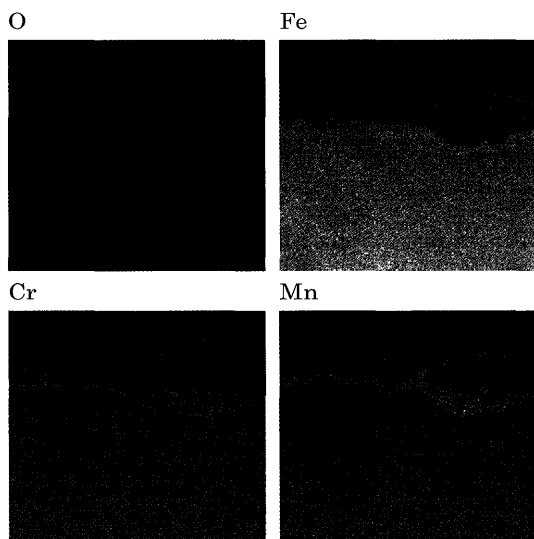


Fig. 5. Distributions of O, Fe, Cr, and Mn in the oxide scale formed by the oxidation at 1173K for 5 min.

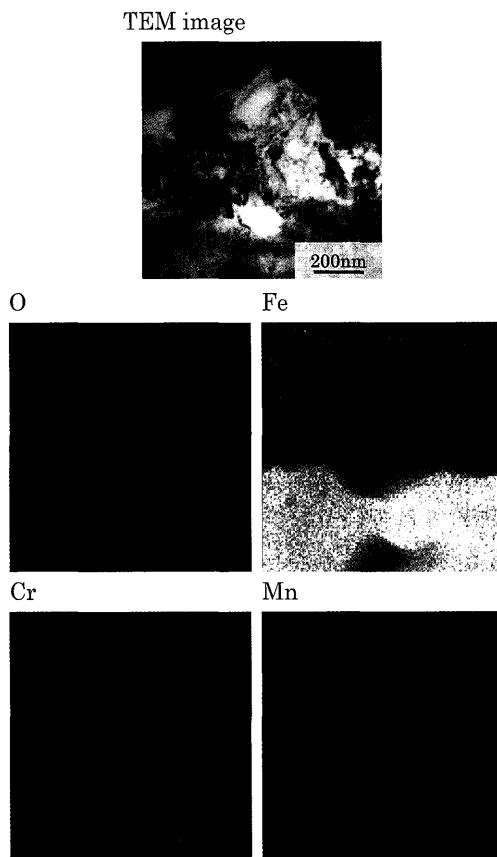


Fig. 7. Distributions of O, Fe, Cr, and Mn in the oxide scale formed by the oxidation at 1373K for 1 min.

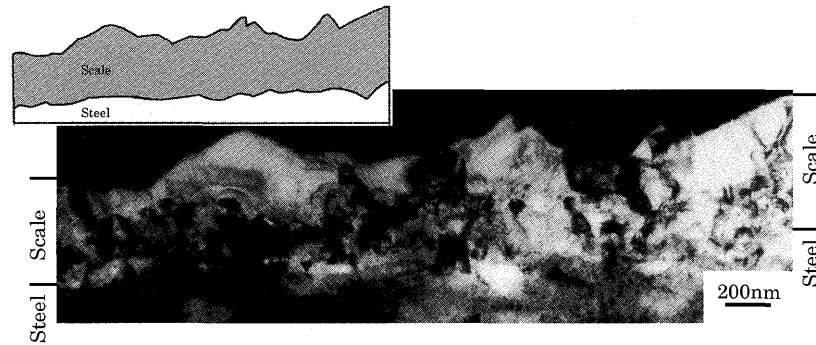


Fig. 6. TEM photograph of a cross section of the oxide scale formed by the oxidation at 1373K for 1 min and the illustration.

Fig. 7に1373K×1 minの酸化で形成されたスケールの断面のEDS面分析結果を示す。この結果、スケールは3層構造であることが分かった。すなわち、第1層は、主にFe-Mn酸化物であり、第2層はおもにCr酸化物、そして第3層はCr-Mn酸化物であった。さらに、第1層と第2層の界面と、第3層と地金の界面は比較的平滑であるが、第2層と第3層の界面には凹凸が観察された。また、スケール直下の地金には、1173Kで観察されたような明確なCrとMnの欠乏層は確認されなかった。なお、スケール中からNiは検出されなかった。

Fig. 8に1373K×15 minの酸化で形成されたスケールの断面SEM写真とEDS線分析結果を示す。この酸化スケールは大きく分けて2層構造であり、その下に内部酸化層があった。そして、合金元素の分布から、スケールの第1層(表層)は主にFe-Mn酸化物であり、第2層はFe-Cr-Mn酸化物であった。さらに、内部酸化層には地金中にSi酸化物が分散していた。第2層のFe-Cr-Mn酸化物層は、Fig. 7における第2層以下が成長したスケールと思われるが、同層内にCr濃化層は観察されなかった。なお、このような酸化スケール構造は、ステンレス鋼における1000°C以下の長時間酸化で形成されたスケールでも観察される<sup>3,4,7)</sup>。

ところで、同条件では、冷却過程で、部分的にスケールが剥離した。そして、剥離は、Fig. 8のSEM写真で分かるように、第2層のFe-Cr-Mn酸化物層の上方にある直線的な空隙で発生した。このため、この空隙の上下にあるFe-Cr-Mn酸化物層は形成過程などが異なる別の酸化物層の可能性はある。

## 4. 考察

### 4.1 温度による短時間酸化挙動の違い

17%Cr-Mn-Ni鋼の973Kから1373Kまでの短時間酸化では、各温度で特徴的な酸化挙動が認められた。

973Kでは、ほぼ均一な厚さのスケールが形成した。Fig. 9に973Kにおけるスケール厚さの変化を示す。スケール厚さの測定は、断面TEM観察視野において、20 nmごと

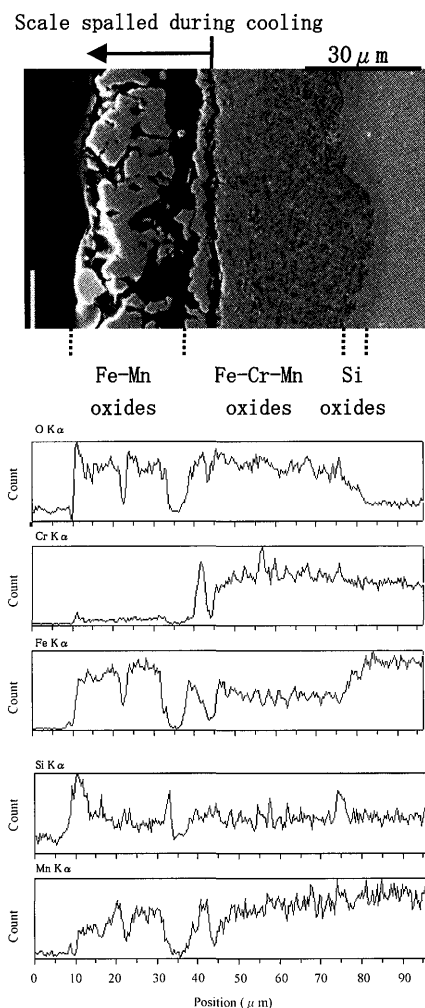


Fig. 8. SEM photograph and distributions of alloying elements in a cross section of the oxide scale formed by the oxidation at 1373K for 15 min.

離れた位置を実測した。この結果、スケール厚さは時間の経過とともに厚くなる傾向があった。しかし、その最小厚さの増加は小さく、最大厚さが増加した。このことは、ある領域での酸化反応が優先的に生じている事を示しており、更なる酸化時間の経過によって、ノジュールの形成に至る可能性が高いことを示している。実際、F.J.Perezら<sup>10)</sup>は、17%Cr-10Mn-2.5%Ni鋼を用いて、973K×500 hの長時間酸化では、ノジュールの形成を確認している。そのため、

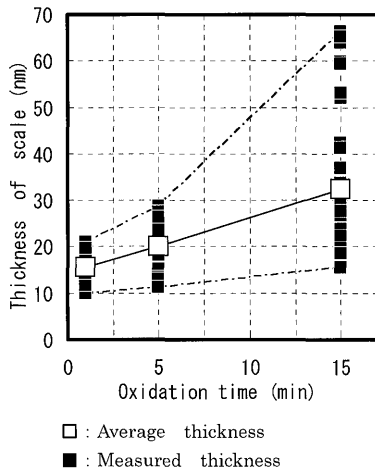


Fig. 9. Change in the thickness of oxide scale formed by the oxidation at 973K.

本研究では、ノジュール形成の初期段階を捉えた可能性がある。

1173Kでは、ノジュールが形成した。ノジュールの形成は、与えられた環境に対して、鋼板表面の耐酸化性のばらつきが現れた結果と考えられる。特に、鋼板表面における粒界の存在や微細な疵などによる<sup>18,19)</sup>表面内の不均一性がその形成に影響すると考えられる。一方、スケールの層構造は、酸化物の酸素解離圧と酸化物中の金属イオンの拡散速度に影響される。ノジュールの最上層と第2層にMnの濃化が認められるのは、MnOの酸素解離圧がCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりも小さく、さらにMnイオンのCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>内の拡散速度が大きい<sup>2,20)</sup>ためと考えられる。

1373Kでは、ほぼ均一な厚さのスケールが形成した。この温度では、鋼板に酸化抵抗はなく、全面的な酸化が生じたと考えられる。すなわち、先の1173Kの酸化で耐酸化性を発揮した領域とノジュールを形成した領域の耐酸化性に差異がなくなったため、ほぼ均一な厚さのスケールを形成したと考えられる。

一方、Fig.10に示すように、SUS304で同様の試験を行った結果、いずれの酸化温度においても、ノジュールは形成されなかった。このため、Cr-Mn-Ni鋼の1173Kでのノジュールの形成は、鋼中のMnの存在が影響しているとも考えられる。

4・2 Cr-Mn-Ni鋼の短時間酸化スケールの層構造

特徴的なスケール形態が観察された1173Kと1373Kの酸化スケールについて、EDSによる定量分析を行った。そして、スケールを構成する酸化物中のCr, Mn, およびFe比率の違いによって特徴付けた詳細なスケール構造について検討するとともに、その形成過程についても言及した。

4・2・1 1173Kにおける酸化

Fig.11に1173K×5minの酸化で形成されたスケールの断面模式図を示す。この結果、Fig. 5では、1層のCr-Mn酸化物層と思われた薄いスケール部分は、主にFeとCrの比

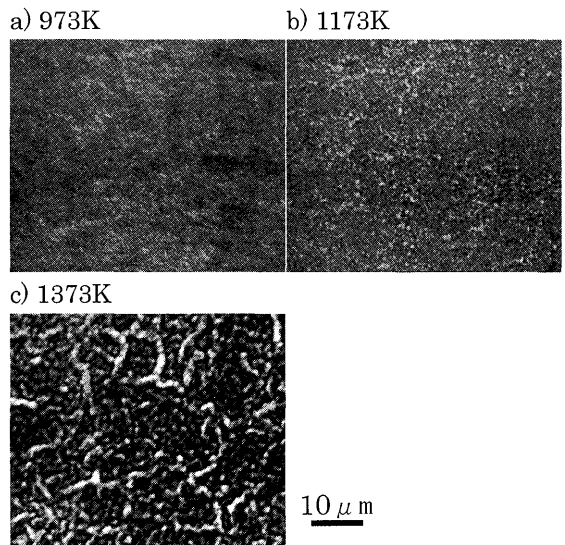


Fig. 10. Surface morphologies of oxide scales formed by the oxidation at 973 to 1373K for 5 min on SUS304.

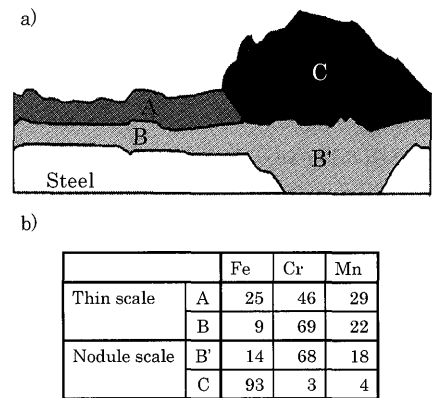


Fig. 11. a) Schematic illustration of the cross sectional structure of the scale formed by the oxidation at 1173K for 5 min and b) the atomic ratio of Fe, Cr and Mn at each location.

率が異なる2層の酸化物層から構成されていた。すなわち、その上層は、Cr比率が46at%, Fe比率が25at%およびMn比率が29at%のFe-Cr-Mn酸化物層であり、その下層は、Cr比率が69at%, Fe比率が9at%およびMn比率が22at%のほぼCr-Mn酸化物層であった。このことから、薄いスケール内の下層には、酸化保護皮膜となるCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比率の高い酸化物層が形成していると考えられる。一方、ノジュール部では、上層はほぼFe酸化物であり、その下層に、Fe-Cr-Mn酸化物層が存在していた。このFe-Cr-Mn酸化物層は、薄い酸化物層の下層よりもややFe比率が高かった。なお、ノジュールの多くをFe酸化物が占めていることから、ここでは、Feイオンの外方拡散が大きかったことを示している。

Fig.12に1173Kの酸化におけるスケールの形成過程の模式図を示す。なお、図中の矢印の太さおよび長さは、それぞれ相対的な拡散量と拡散速度を表している。酸素解離圧

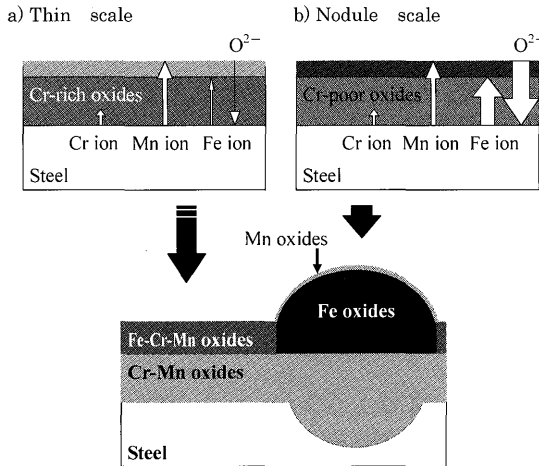


Fig. 12. Schematic illustrations of the formation process of oxide scales formed by the oxidation at 1173K for 5 min.

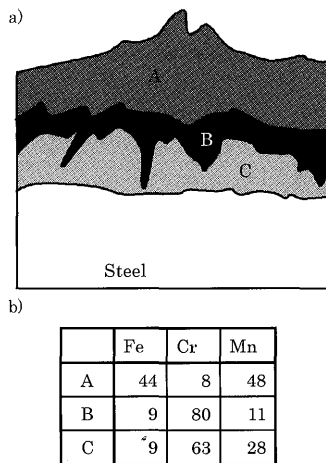


Fig. 13. a) Schematic illustration of the cross sectional structure of the scale formed by the oxidation at 1373K for 5 min and b) the atomic ratio of Fe, Cr and Mn at each location.

がCr酸化物やMn酸化物よりも大きいFe酸化物は、Cr-Mn酸化物層下では生じにくい。そのため、a)のように酸化初期に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 比率の高いスケールを形成した場合、薄いスケールの構造になると考えられる。逆に、ノジュール領域では、酸化の初期に、酸化保護皮膜となる $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 比率の高いスケールがほとんど形成しなかったと考えられる。このため、b)のように雰囲気からの酸素の拡散量が増加し、そして、Feが酸化できる酸素分圧に達するため、ノジュールが成長したと考えられる。

#### 4.2.2 1373Kにおける酸化

Fig.13に1373K×1minの酸化で形成されたスケール断面の模式図を示す。上層から、おもにFe-Mn酸化物、Cr酸化物、そして、最下層にCr-Mn酸化物となった。このスケール構造の特徴は、第2層のCr濃化層と、第2層と第3層の界面の凹凸である。

前者は、酸化の極初期には、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 比率の高い酸化物が

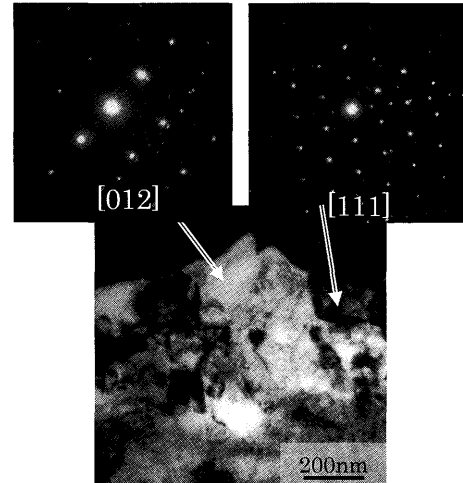


Fig. 14. Electron diffraction patterns of Fe-Mn oxides formed by the oxidation at 1373K for 1 min.

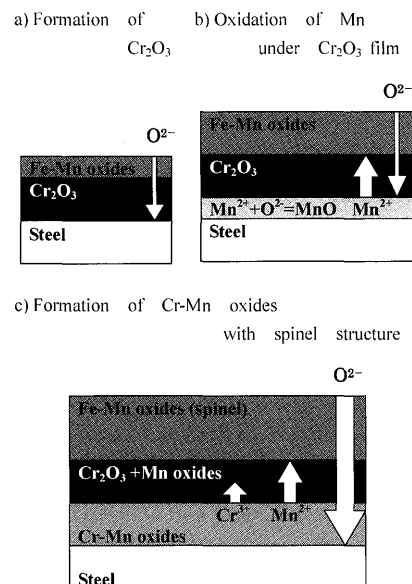


Fig. 15. Schematic illustrations of the formation process of oxide scales formed by the oxidation at 1373K for 1 min.

形成されたことを示唆している。Fig.14に上層のFe-Mn酸化物層から得た電子線回折図形を示す。これを解析した結果、この酸化物は、スピネル型の酸化物であることが分かった。さらに、この試料のスケールをX線回折で調査した結果、コランダム型とスピネル型酸化物の存在が確認された。このことから、Cr濃化層以下の酸化物層にコランダム型酸化物が存在していると考えられ、少なくとも、このCr濃化層がそれに該当すると考えられる。

Fig.15に1373K×1minの酸化におけるスケール構造の形成過程の模式図を示す。なお、図中の矢印の太さおよび長さは、それぞれ相対的な拡散量と拡散速度を表している。a) 酸化初期に、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が形成されたことによって、その下層での酸素分圧が低下する。そして、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 層下では、b) Cr酸化物よりも酸素親和力の大きいMnが主に酸化す

る。さらに、 $Mn^{2+}$ の $Cr_2O_3$ 内の拡散は速い<sup>2,20)</sup>ため、 $Mn^{2+}$ は外方へ拡散する。それによって、c)  $Cr_2O_3$ 内のMn量が増加し、同層の酸化保護性が低下する。 $Cr_2O_3$ の酸化保護能力が低下すると、地金側からの金属イオンの外方拡散が大きくなるとともに、雰囲気側からの酸素の拡散も大きくなり、供給も増加すると思われる。こうして、スケール/地金界面の酸素分圧が増加するため、Cr酸化物、さらにFe酸化物までも形成される。そして、1373K×1 minのスケールの3層構造が形成されたと考えられる。

なお、一般に、Mn添加による耐酸化性の低下は、酸化保護皮膜作用の弱いCr-Mn系スピネル型酸化物の形成<sup>10)</sup>によることが報告されているが、その形成過程に関しては言及されていない。本研究結果から、その形成過程は、初期に $Cr_2O_3$ 皮膜が形成し、さらに、その皮膜下で、MnOが形成され、さらにCr-Mn系スピネル型酸化物層に至ると考えられる。

次に、界面の凹凸について検討する。スケール界面の形状は、主に元素の拡散の影響を受けると考えられる。例えば、粒界のような短回路拡散経路では、元素の拡散速度が大きいため、粒界上では外方拡散で形成するスケールが厚くなる一方、地金から耐酸化保護皮膜を形成するCrやSiなどが供給されることによって、粒界上スケール厚が薄くなること、また、雰囲気からの酸素の供給が増加し、粒界に沿って、内部酸化層を形成することが報告されている<sup>21-24)</sup>。しかし、本研究で使用した試験片が冷延後のサンプルで、酸化試験中に、再結晶を生じるとはいえ、ステンレス鋼の再結晶粒径から考えると、Fig. 7で観察された数100~200 nmの界面の凹凸の間隔は著しく小さい。よって、この界面の凹凸は、粒界起因である可能性は低く、現時点では、この界面構造の形成過程は不明である。これを明らかにするためには、さらなる調査を要する。

ところで、Type304の短時間酸化スケールの構造がいくつか報告されている<sup>15-17)</sup>。福田ら<sup>15)</sup>は、TEMによる断面スケール観察とThermo-Calcによる計算から、そのスケールは4層構造であり、それぞれ $Fe_2SiO_4+Fe_3O_4$ 、 $(Fe,Mn)Cr_2O_4$ 、 $Cr_2O_3+(Fe,Cr)_2O_3$ 、および $SiO_2$ と報告している。これを今回の研究で得られたCr-Mn-Ni鋼のスケール構造と比較すると、上層にスピネル酸化物が形成するのは同様である。しかし、その組成が異なっており、Cr-Mn-Ni鋼の酸化スケールはほぼFe-Mn酸化物であった。また、両者とも、スピネル型酸化物層の下に、主に $Cr_2O_3$ からなるコランダム型酸化物が形成する。しかしながら、Cr-Mn-Ni鋼では、さらにその下層にも厚いCr-Mn系酸化物層が形成することが異なる。このようにCr-Mn-Ni鋼の短時間酸化スケールの層構造は、Cr-Ni鋼のそれとは大きく異なる。この違いは、Cr-Mn-Ni鋼に多量に含まれているMnの影響である。

## 5. 結言

17%Cr-Mn-Niオーステナイト系ステンレス鋼冷延板の初期酸化で形成したスケールについて、SEMおよびTEMを用いて、その微細構造を調査した。そして、その初期酸化挙動とその特徴について検討し、以下の結果が得られた。

(1) 1173Kにおける酸化では、ノジュールが観察されたが、973Kと1373Kでの酸化では、ノジュールは観察されなかった。

(2) 973Kで形成したスケールは、酸化時間の経過とともに、ある特定の領域の厚さが増加した。

(3) 1173Kで形成したノジュールは、2層からなり、上層には主にFe酸化物層、下層には少量のFeを含むFe-Cr-Mn酸化物層が形成されていた。その他のスケールは、Fe-Cr-Mn酸化物とCr-Mn酸化物の2層構造であった。

(4) 1373K×1 minの酸化で形成したスケールは3層からなり、上層から主にスピネル型Fe-Mn酸化物、コランダム型Cr酸化物、Cr-Mn酸化物の3層構造であった。

(5) コランダム型Cr酸化物層の下に、厚いCr-Mn酸化物層が形成する事がSUS304などのCr-Ni鋼のスケール構造と異なる。

## 文 献

- 1) G.C.Wood: *Corros. Sci.*, **2** (1962), 255.
- 2) R.K.Wild: *Corros. Sci.*, **17** (1977), 87.
- 3) R.C.Lobb and H.E.Evans: *Oxid. Met.*, **16** (1981), 371.
- 4) Y.Otoguro, M.Sakakibara, T.Saito, H.Ito and Y.Inoue: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28** (1988), 761.
- 5) A.S.Nagelberg: *Oxid. Met.*, **17** (1982), 700.
- 6) I.S.Dunning, D.E.Alman and J.C.Rawers: *Oxid. Met.*, **57** (2002), 409.
- 7) A.L.Maraco and D.J.Young: *Oxid. Met.*, **36** (1991), 157.
- 8) J.Pech, M.Lenglet, B.Hannoyer, M.Sakout A.Sakout and E.Beucher: ECASIA 97, (1997), 333.
- 9) J.Bottela, C.Merino and E.Otero: *Oxid. Met.*, **49** (1998), 297.
- 10) F.J.Perez, M.J.Cristobal, G.Arnau, M.P.Hierro and J.J.Soura: *Oxid. Met.*, **55** (2001), 105.
- 11) F.J.Perez, M.J.Cristobal, G.Arnau and M.P.Hierro: *Oxid. Met.*, **55** (2001), 165.
- 12) A.D.Schino, J.M.Kenny and M.Barten: *J. Mater. Sci. Lett.*, **2**, 22 (2003), 691.
- 13) S.Kiya, Y.Hayashi, T.Kojima and Y.Hyuga: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 1007.
- 14) S.Owada, E.Yasuhara, K.Yoshioka and K.Sato: Proc. 38th Jpn. Corros. Conf., JSCE, Tokyo, (1991), 43.
- 15) K.Fukuda, T.Ujio, S.Saito and H.Honda: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 345.
- 16) Y.Furunushi and M.Masuda: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 143.
- 17) T.Matsuhashi, H.Okada and S.Kiya: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 487.
- 18) C.J.Langevoort, T.Fransen and J.P.Gellings: *Oxid. Met.*, **21** (1984), 271.
- 19) S.Matsumoto and H.Okada: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 563.
- 20) M.G.C.Cox, B.Mcenaney and V.D.Scott: *Philos. Mag.*, **26** (1972), 839.
- 21) X.Peng, J.Yan and F.Wang: *Acta Mater.*, **53** (2005), 5079.
- 22) S.N.Basu and G.J.Yurek: *Oxid. Met.*, **36** (1991), 281.
- 23) F.H.Stotto: *Mater. Sci. Technol.*, **5** (1989), 734.
- 24) N.Otsuka, Y.Shida and H.Fujikawa: *Oxid. Met.*, **32** (1988), 13.