

# Si添加鋼の高温酸化とサブスケールの形態

草開 清志\*・渡辺 亮子\*<sup>2</sup>・池畑 智晴\*<sup>2</sup>・武田 実佳子\*<sup>3</sup>  
大西 隆\*<sup>3</sup>・郭 喜平\*<sup>4</sup>・穴田 博\*<sup>5</sup>

High-temperature Oxidation and Subscale Morphology of Si Containing Steels

Kiyoshi KUSABIRAKI, Ryoko WATANABE, Tomoharu IKEHATA, Mikako TAKEDA, Takashi ONISHI, Xiping GUO and Hiroshi ANADA

**Synopsis :** The oxidation behavior of Si-containing steels at high temperature has been the subject of numerous investigations. In many cases, the addition of Si to the steel in sufficient amounts to form an external film of SiO<sub>2</sub> or other Si-rich oxide on the steel surface has resulted in extremely slow oxidation rates. However, the steel in which Si content is insufficient forms an external scale and an internal scale on the steel surface and a subscale in the steel interior which are less protective.

In order to suppress the growth of the scales on the hot slab which causes surface bruise of hot rolled Si-containing steel sheets, many researchers paid attention to the de-scaling characteristics of Si-containing steels. However, the effects of Si content on the oxidation kinetics, scale composition and scale structure, especially three-dimensional scale morphology formed on the Si-containing steels at high temperatures are not necessarily understood adequately. In this study, the high-temperature oxidation behavior and scale morphology of (0, 0.5, 1.5, 3.0 mass%) Si-containing steels exposed to the flowing air and the LNG combustion gas atmosphere at 1373K or 1473K were investigated. The external scale and the internal scale formed on Si-containing steels were composed of the laminated  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and the mixture of FeO and Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, respectively. The subscale may be composed of vitreous SiO<sub>2</sub>. The kinetics of the external and internal scale formation were followed by parabolic rate laws. The SEM images of the three-dimensional subscale extracted from the oxidized steels by means of an organic solvent system dissolution technique showed that an intergranular oxide formed thin walls along not only grain boundaries but also twin boundaries of the steel matrix and an intragranular oxide formed isolated particles in the steel grains near the internal scale.

**Key words:** Si-containing steel; scale; subscale; oxidation; organic solvent system; morphology.

## 1. 緒言

厚板・薄板・棒・線材などの鋼材の熱間製造プロセスで生成するスケール<sup>1,2)</sup>には、金属イオンの外方拡散により鋼材表面で外方向に成長する外部スケールと、酸素の内方拡散により合金内部で内方向に成長する内部スケールがある。さらに、合金の種類によってはこれらのスケール以外に、酸素と親和力の大きな元素がスケール近傍の合金粒界や粒内で優先的に酸化して酸化物を作り、合金の内部方向に成長するサブスケールがある。サブスケールは他のスケールとは異なり、デスクーリング工程でも剥離し難く、鍛造・圧延後の鋼材の表面品質に多大な影響を及ぼすことが知られている。炭素鋼のスケールの生成、特にサブスケールの生成についてはSi含有量が大きく影響すると言われ、多くの報告はあるが、十分に解明されているとは言い難い<sup>3-12)</sup>。Si含有鋼の表面品質を改善するためには鋼/スケール間の剥離特性と密接に関連するスケールの構造、

特にサブスケールの構造を解明することは大変重要である。

本研究では、Si添加鋼の高温酸化におけるスケール成長に及ぼすSi含有量(0~3%)と酸化温度および酸化時間の影響について調べた。その際、高温酸化後の試料を光学顕微鏡とEPMAを用いて断面観察するとともに、著者等が開発した有機溶媒系溶解法<sup>13-15)</sup>を用いて、スケールの形態を保持したまま合金部分のみを溶解して、スケールを構成する酸化物相を溶液内に残留させる方法で鋼中に三次元に複雑に発達したサブスケールを現出させ、その立体構造をEPMAを用いて直接観察した。

## 2. 実験方法

4種類のSi添加鋼(以後、それぞれ0% Si鋼, 0.5% Si鋼, 1.5% Si鋼, 3% Si鋼と呼ぶ)を高周波真空溶解、均質化熱処理、熱間鍛造、熱間圧延、脱スケールを経て、厚さ

平成18年9月4日受付 平成18年11月27日受理 (Received on Sep. 4, 2006; Accepted on Nov. 27, 2006)

\* 富山大学地域共同研究センター (Center for Cooperative Research, University of Toyama, 3190 Gofuku Toyama 930-8555)

\* 2 富山大学工学部学生 (Student, Faculty of Engineering, University of Toyama)

\* 3 (株) 神戸製鋼所材料研究所 (Material Research Lab., Kobe Steel Ltd.)

\* 4 中国西北工業大学凝固技術国家重点実験室 (State Key Laboratory of Solidification, Northwestern Polytechnical University, China)

\* 5 富山大学大学院理工学研究部 (Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama)

5 mmに冷間圧延したものを供試材とした。作成した供試材の化学組成を Table 1に示す。各供試材を5 mm×5 mm×15 mmに切り出し、エメリー紙およびバフにより研磨を行い、表面を鏡面にした後、アセトンで脱脂洗浄して酸化実験に供した。酸化実験は水平型電気炉を用いて、流量167 mm<sup>3</sup>/sの空気あるいはLNG燃焼ガス(72%N<sub>2</sub>-17%H<sub>2</sub>O-8%CO<sub>2</sub>-1%O<sub>2</sub>)中、1373Kないしは1473Kでそれぞれ1.8 ks, 3.6 ks, 7.2 ks, 14.4 ks実施した。高温酸化した試料を樹脂に埋め込み、試料を樹脂ごと切断した後、断面をエメリー紙(#220~1500)と粒径0.3 μmおよび0.06 μmのアルミナ粒子懸濁液を用いたバフ研磨により鏡面に仕上げた。これをナイトルで腐食した後、光学顕微鏡とEPMAを用いて微視組織の観察と分析を行った。また、スケールを構成する酸化物相を同定するため、Cu管球を用いたX線回折を実施した。

合金中に生成したサブスケールの構造を詳しく観察するため、著者らがFe-Ni合金系で開発した有機溶媒系溶解法<sup>13-15)</sup>を用いて未酸化の合金部を溶解除去し、サブスケールの立体構造を現出させた。本研究では有機溶媒系溶解液の成分を種々検討した結果、Si含有鋼には臭素(Br<sub>2</sub>)-臭化テトラエチルアンモニウム((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBr)-アセトニトリル(CH<sub>3</sub>CN)が最も適用性が高いことを確認し、溶解液として用いた。

Table 1. Chemical composition of the used steels. (mass%)

	C	Si	Cr	Mn	P	S	Fe
0%Si steel	0.096	<0.03	<0.01	<0.03	<0.005	0.0006	Bal.
0.5%Si steel	0.100	0.50	<0.01	<0.03	<0.005	0.0006	Bal.
1.5%Si steel	0.099	1.50	<0.01	<0.03	<0.005	0.0006	Bal.
3.0%Si steel	0.100	2.99	<0.01	<0.03	<0.005	0.0006	Bal.

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 スケールの生成

Fig. 1に0%Si鋼~3%Si鋼を大気中、1373Kで3.6 ks酸化した後の試料断面の光学顕微鏡組織を示す。スケールが合金部から剥離した試料(A)もあるが、その剥離は試料を高温酸化炉から室温まで冷却して取り出す際に、合金と酸化物の熱膨張率の違いにより発生したものである。

Fig. 1(A)の0%Si鋼の断面組織によると、外部スケール(右半分, E)が厚く成長している。組織は比較的多孔質である。中央のき裂(埋め込み樹脂が浸入: 灰色, G)を挟んで、左側は未反応合金部であるが、その先端には内部スケールの生成はほとんど認められない。

Fig. 1(B)の0.5%Si鋼では、0%Si鋼に比べて外部スケールは厚みがやや薄くなるが、外部スケール(E)と合金の境界部でわずかに内部スケール(I)の形成が確認できるようになる。外部スケールは雰囲気側の灰白色の酸化物と合金側の大量にある灰色の酸化物から成ることを示している。X線回折結果および酸化物の色調、位置、量から、各酸化物相はそれぞれ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>であることを確認した。

Fig. 1(C)の1.5%Si鋼では、0%Si鋼、0.5%Si鋼よりも外部スケール(E)は薄くなり、逆に内部スケール(I)の生成は明瞭になる。さらに内部スケールに接する合金中にサブスケール(S)の生成が確認されるようになる。X線回折によると、外部スケールは $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、内部スケールはFeOとFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の混合物から成ることを示した。このような結果は、これまでのSi添加鋼の高温酸化で得られている結果<sup>3-12)</sup>とよく一致する。なお、X線回折によると、内部スケールには $2\theta \sim 40^\circ$ 付近にブロードな回折ピークが現われ、スケール中に非晶質相が存在することを示唆した。

Fig. 1(D)の3%Si鋼では、外部スケールおよび内部ス

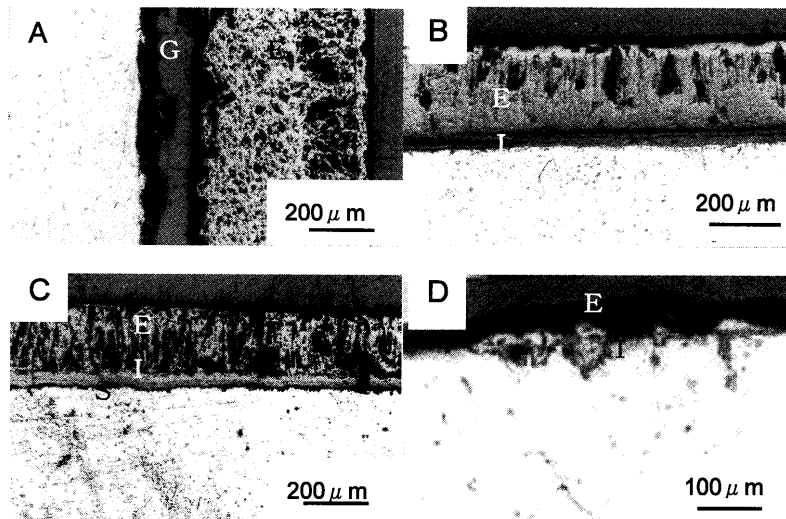


Fig. 1. Cross sections of the 0% Si (A), 0.5% Si (B), 1.5% Si (C) and 3% Si steel (D) oxidized at 1373K for 3.6 ks in air. G; gap, E; external scale, I; internal scale, S; subscale.

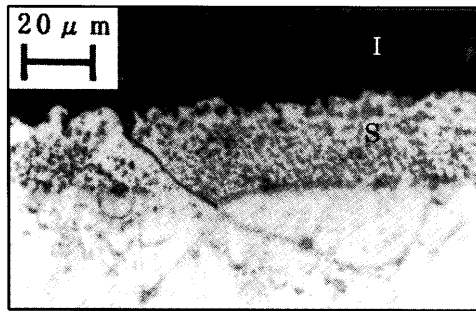


Fig. 2. Cross section of the 1.5% Si steel oxidized at 1373K for 14.4 ks. I; internal scale, S; subscale.

スケールの生成は局部的で不均一となり、合金表面は不完全ながら極めて薄い保護被膜で覆われ、酸化が部分的に抑制されることを示した。しかし、保護被膜の形成が十分でない領域では酸化物がノジュールを形成し、この部分では外部スケール、内部スケールおよびサブスケールの生成が確認された。局部的に合金内部に深く入り込んだノジュール状のスケールの生成は以後の脱スケールを困難にすることを示唆している。

Fig. 2は1.5% Si鋼の1373K、14.4 ks酸化で得られた内部スケール(I)とサブスケール(S)近傍の高倍率の断面組織を示す。Si含有量が1.5%程度になると酸化は合金表面ばかりでなく、合金中の結晶粒界や粒内でも顕著に進行し、明瞭なサブスケールを形成することを示している。サブスケール中の酸化物は粒界酸化部では結晶粒界に沿って連続して成長し、粒内酸化部では孤立した粒状の形態で存在しているように見える。サブスケールは微細で生成量が少なく、断面観察からは酸化物相を同定したり、形態を観察したりすることは困難であった。

### 3.2 外部スケールの厚さと酸化時間の関係

Fig. 3は外部スケールの厚さと酸化時間の平方根の関係プロットしたものである。前述のように3% Si鋼ではスケールの生成が不均一であったことから、ここには示していない。Fig. 3によると、生成するスケールは空隙を含み、その量の変動のために測定値にばらつきはあるものの、外部スケールの厚さと酸化時間の平方根の間にはほぼ直線関係の成立することがわかる。外部スケールの成長は拡散律速を示唆する放物線則に従うといえる。Si添加量が増加するにしたがって外部スケールが薄くなることから、Si添加は外部スケールの生成を抑制する効果を持っているといえる。この傾向はこれまでの報告と矛盾がない<sup>3-5,8)</sup>

### 3.3 内部スケールの厚さと酸化時間の関係

内部スケールに関しても同様の解析を行った。Fig. 4に内部スケールの厚さと酸化時間の平方根の関係を示す。0% Si鋼では内部スケールの生成がほとんど無く、また、3% Si鋼では生成が不均一であったことから、解析は0.5% Si鋼と1.5% Si鋼についてのみ行った。

外部スケールの場合と同様に、内部スケールの厚みと酸

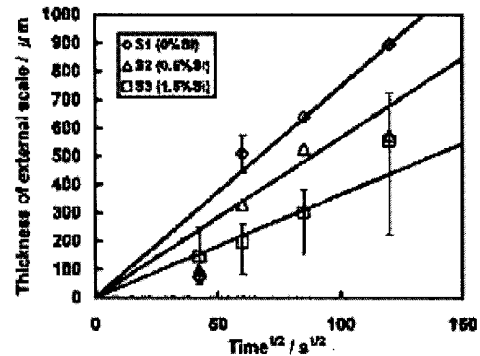


Fig. 3. Relations between thickness of external scale and square root of oxidation time.

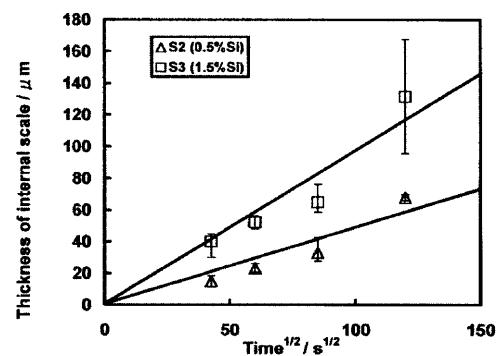


Fig. 4. Relations between thickness of internal scale and square root of oxidation time.

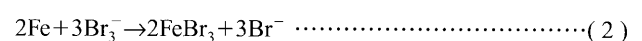
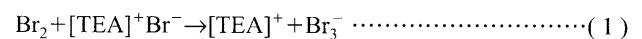
化時間の平方根の間にはほぼ直線関係が成り立ち、成長が拡散律速を示唆する放物線則に従うことを示している。Si添加量の増加と共に内部スケールの厚さが増加することから、Si添加は内部スケールの生成を促進する働きがあるといえる。

### 3.4 有機溶媒系溶解法によるサブスケールの立体構造

合金内部での微細なサブスケールの形態を詳しく観察するために、有機溶媒系溶解法を用いて高温酸化した試料からサブスケールの形態を維持したまま取り出し、EPMAのSEM機能を用いて三次元立体構造を詳細に調査した。

金属を溶解する有機溶媒系溶解液はハロゲン単体-ハロゲン化物-有機溶媒から構成される。本研究では種々検討の末、ハロゲンとして臭素(Br<sub>2</sub>)、ハロゲン化物として臭化テトラエチルアンモニウム(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBr、有機溶媒としてアセトニトリル(CH<sub>3</sub>CN)の組合せがSi添加鋼への適用性に優れている結果を得て、これを本合金系に適用した。

溶解反応は次のような過程を経て進行するものと考えられる。



ここで[TEA]<sup>+</sup>はテトラエチルアンモニウムイオンを表す。

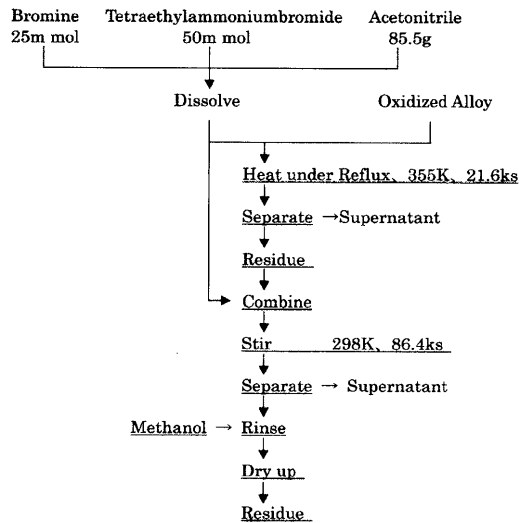


Fig. 5. Organic solvent system dissolution technique for the oxidized Si-containing steels.

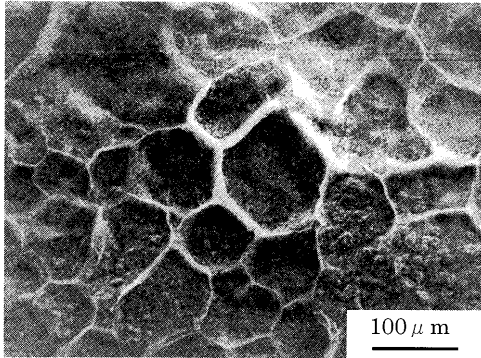


Fig. 6. SEM image of the subscale obtained from the 0.5% Si steel oxidized at 1373K for 14.4 ks.

すなわち、 $\text{Br}_2$ 単体が $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 中の $\text{Br}^-$ イオンと結合し、 $\text{Br}_3^-$ イオンとなり、これと合金中の金属元素—主に $\text{Fe}$ —が反応する。スケールの酸化物とはほとんど反応しない。生成した $[\text{FeBr}_4]^-$ 錯イオンは有機溶媒( $\text{CH}_3\text{CN}$ )中に高い溶解度で溶解する。 $\text{Br}_3^-$ イオンのこの性質を利用して、試料の合金部分のみを溶解させ、酸化物相を溶液中に形態を維持したまま残すことができる。本研究のSi添加鋼で使用した溶解手順をFig. 5に示す。

有機溶媒系溶解法によって得られたSi添加鋼中のサブスケールの三次元立体構造のSEM像を以下に示す。抽出されたサブスケールはいずれも白色を呈し、SEM像は溶解過程で有機溶媒系に対して不溶な反応生成物を形成して試料組織を汚損することはないことを示した。

Fig. 6は0.5% Si鋼を1373Kで14.4 ks高温酸化した試料から抽出されたサブスケールのSEM組織である。写真は合金内部から外部スケール層に対して垂直方向に観察した形態を示している。合金の結晶粒界に沿って白色の酸化物が帯状に連なった形態でサブスケールが成長している。粒界選択酸化による粒界酸化物の立体構造が鮮明に観察され

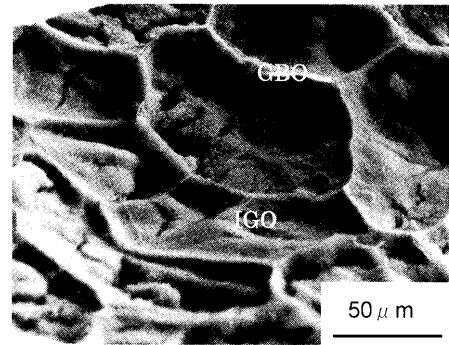


Fig. 7. SEM image of the subscale obtained from the 1.5% Si steel oxidized at 1373K for 14.4 ks. GBO; intergranular oxide, IGO; intragranular oxide.

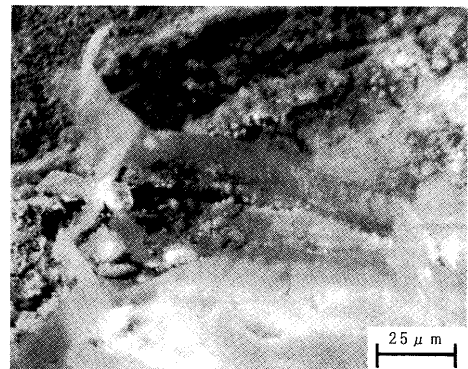


Fig. 8. SEM image of the subscale obtained from the 1.5% Si steel oxidized at 1373K for 14.4 ks.

る。合金の結晶粒内に位置する領域にも白い酸化物の存在が認められる。これは粒内酸化物である。粒内酸化物は母材の結晶粒内で互いに孤立した粒子として存在するようと思われたが、粒内酸化物が高密度に生成した領域では、互に連結するようになり、合金部を溶解除去した後も一部は脱落することなく残留したことを示している。

Fig. 7は1.5% Si鋼を1373K, 14.4 ks高温酸化して得られたサブスケールの立体構造である。この場合、観察は合金内部から外部スケール方向に斜め方向から観察した形態を示している。0.5% Si鋼よりも粒界酸化物(GBO)および粒内酸化物(IGO)の生成が顕著である。サブスケールの生成が顕著な場合の粒界酸化物、粒内酸化物の特徴がよく観察できる。

Fig. 8は1.5% Si鋼で得られたサブスケールの高倍率のSEM像である。酸化物は粒界に沿って連続した極めて薄い壁を形成して合金内部方向に成長している。写真の手前側では粒内酸化物が下地(内部スケール)を覆っている。

サブスケールを構成する酸化物相の同定を行うために、抽出したサブスケールのX線回折を行ったが $2\theta = \sim 40^\circ$ 付近にブロードなピークが現れるのみで、抽出された白色の酸化物相は非晶質であることを示した。そこで現出させたサブスケール領域を、EPMAを用いてFe, Si, Oの面分析を行った結果をFig. 9に示す。サブスケールの形成が確認

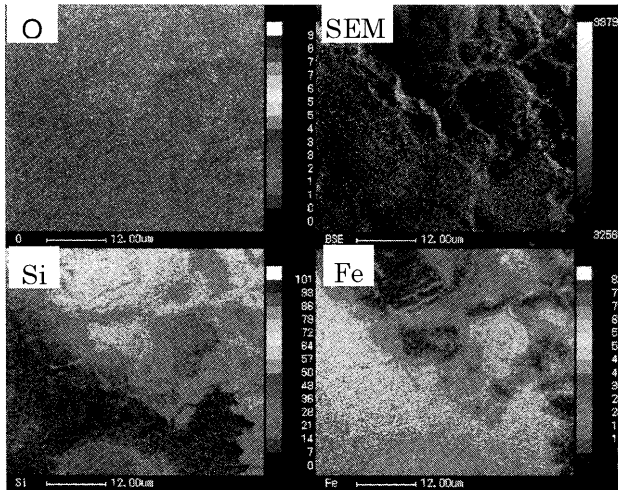


Fig. 9. SEM image and distributions of Fe, O and Si on the subscale obtained from the 1.5% Si steel oxidized at 1373K for 14.4 ks.

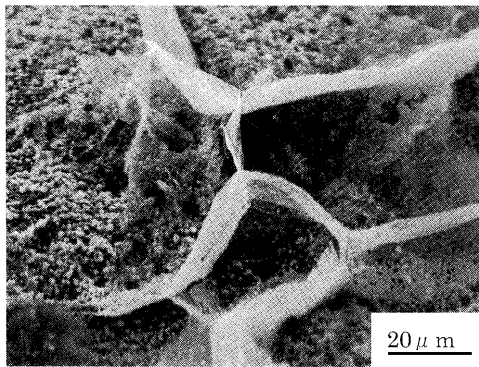


Fig. 10. SEM image of the subscale obtained from the 0.5% Si steel oxidized at 1373K for 14.4 ks in the LNG combustion gas atmosphere.

できる領域ではFeはほとんど検出されず、SiとOの濃度のみが高いことを示している。EPMA分析、光学顕微鏡、X線解析の結果を総合すると、サブスケールを構成する酸化物はほとんどSiの非晶質酸化物—非晶質 $\text{SiO}_2$ —と考えられる。

同様な解析を酸化時間の異なる0.5%Si鋼、1.5%Si鋼についても行ったが、酸化時間の短い試料ではサブスケールの生成は少ないものの、生成形態はいずれも類似していた。0%Si鋼についてはサブスケールの生成は確認されなかった。

### 3・5 LNG 燃焼ガス雰囲気中で形成されるサブスケール

Fig.10は0.5%Si鋼をLNG燃焼ガス(72% $\text{N}_2$ -17% $\text{H}_2\text{O}$ -8% $\text{CO}_2$ -1% $\text{O}_2$ )雰囲気中、1373Kで14.4ks高温酸化した試料から得たサブスケールの立体構造である。大気中酸化で生成したサブスケールと比較して、粒界酸化物の厚みはかなり薄い特徴がある。燃焼ガス雰囲気は大気に比べて酸素分圧が低く、酸化の進行が遅いことを反映したものと考えられる。

Fig.11は1.5%Si鋼の燃焼ガス雰囲気、1373K、14.4ksの

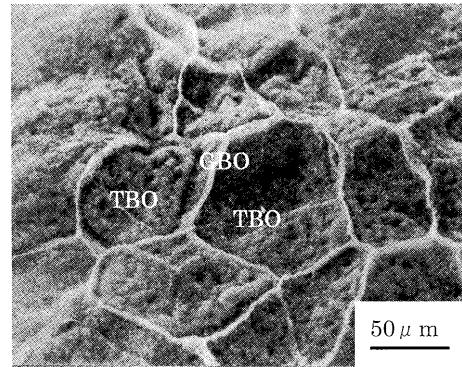


Fig. 11. SEM image of the subscale obtained from the 1.5% Si steel oxidized at 1373K for 14.4 ks in the LNG combustion gas atmosphere. GBO; intergranular oxide, TBO; twin boundary oxide.

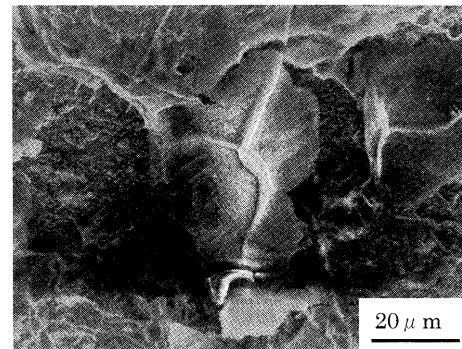


Fig. 12. SEM image of the subscale obtained from the 3% Si steel oxidized at 1373K for 14.4 ks in the LNG combustion gas atmosphere.

高温酸化で得られたサブスケールの立体構造である。1.5%Si鋼でも大気酸化と比べて粒界酸化物の生成量が少ない傾向がある。組織を詳細に観察すると、粒界酸化物は高温酸化時の合金のオーステナイト( $\gamma$ )結晶粒界だけでなく、 $\gamma$ 双晶界面でも生成することを示している。これまでにSi添加鋼の $\gamma$ 双晶界面で粒界選択酸化が観察された例が無く、従来の断面組織観察からは得られていない新しい知見である。

$\gamma$ 双晶界面で粒界選択酸化が起こることはLNG燃焼ガス雰囲気だけでなく、大気中酸化でも観察され、雰囲気の違いとは関係が無い。一般に、双晶界面には整合界面と非整合界面があるが、各種粒界の中でも整合界面は最も整合性のよい結晶粒界とみなすことができる。粒界酸化が生じた双晶界面は母相の $\gamma$ 粒内を横切る構造を示し、粒界酸化物の生成が確認された双晶界面は整合界面であったことを窺わせるが、整合界面でも粒界酸化が生じる理由は明白ではない。

Fig.12は3%Si鋼のLNG燃焼ガス雰囲気中、1373K、14.4ksの高温酸化で得られたサブスケールの立体構造である。3%Si鋼ではスケールの生成は均一ではなく、局部的にノジュールを形成する特徴があり、写真はこのノジュールを

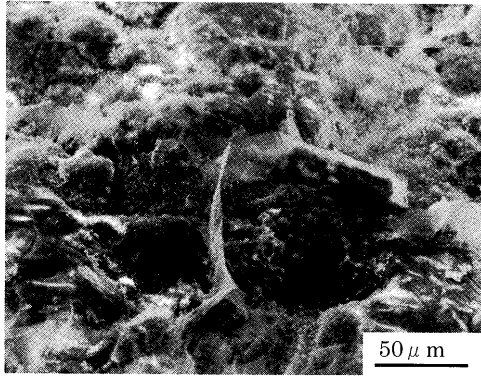


Fig. 13. SEM image of the subscale obtained from the 0.5% Si steel oxidized at 1473K for 14.4 ks in the LNG combustion gas atmosphere.

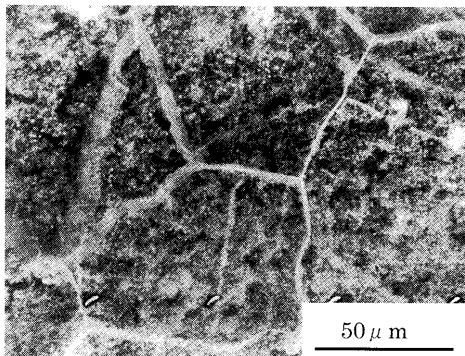


Fig. 14. SEM image of the subscale obtained from the 1.5% Si steel oxidized at 1473K for 14.4 ks in the LNG combustion gas atmosphere.

合金側から観察しており、形態の特徴をよく表している。この観察によると、ノジュールは合金表面の任意の位置で生成するのではなく、合金表面の結晶の粒界の3重点を起点として局所的に発生し、成長したことを示している。

### 3・6 サブスケールの形態に及ぼす酸化温度の影響

Fig.13は0.5% Si鋼のLNG燃焼ガス雰囲気中、1473K、14.4ksの高温酸化で得られたサブスケールの立体構造である。Fig.10に示した1373Kの結果と比較して、サブスケールの形態に本質的な相違は無いが、形成量が少なく、粒界での酸化物の生成が不十分で、形態が断続的である。

Fig.14は1.5% Si鋼のLNG燃焼ガス雰囲気中、1473K、14.4ksの高温酸化で得られたサブスケールの立体構造である。1.5% Si鋼では粒界スケールは連続した形態を示すが、1473Kの酸化は1373Kの酸化に比べて、サブスケールの生成量がかなり少ない。なお、Fig.14でも母材の双晶界面でサブスケールの生成が確認できる。高温でサブスケールが十分に発達しないのは1473Kの高温酸化のために外部スケールや内部スケールの成長が速く、サブスケールの十分な成長を許さないためと考えられる。

## 4. 結論

0~3% Siを含有する鋼材の高温酸化挙動を明らかにするために、大気中およびLNG燃焼ガス雰囲気中の高温酸化で形成されるスケールの成長速度、組成、形態を光学顕微鏡、EPMAを用いて試料断面の組織観察とX線回折を行った。また、有機溶媒系溶解法を用いてスケールの立体構造を現出させ、EPMAを用いて形態を直接観察した。

本研究で得られた結果を要約すると以下ようになる。

(1) Si添加鋼を高温酸化すると、合金の表面には外部スケール、合金の内部には内部スケールが形成される。Si含有量が多いほど前者の成長は抑制され、後者の成長は促進される。Si含有量が0.5%を超えると両スケールの他に内部スケール近傍の合金内部にサブスケールを生成する。サブスケールはSi含有量が1.5%程度で最も生成が顕著になる。3%のSi含有量ではスケールはノジュールを形成して生成が局所的で不均一になる。

(2) 外部スケールおよび内部スケールはそれぞれ $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{Fe}_3\text{O}_4$ および $\text{FeO}$ と $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ の混合物から構成され、サブスケールは主に非晶質 $\text{SiO}_2$ から構成される。

(3) 外部スケールと内部スケールの成長は拡散律速を示唆する放物線則に従う。

(4) 有機溶媒系溶解法はSi含有鋼の内部に形成されるサブスケールの3次元形態を現出させ、解析するのに優れた方法である。

(5) サブスケールの粒界酸化物は内部スケール近傍の母材の結晶粒界に沿って帯状で連なった形態で成長し、粒内酸化物は結晶粒内に粒子状で孤立した形態で成長する。

(6) サブスケールは母材オーステナイト相の結晶粒界で形成されるだけでなく、同相の双晶界面でも形成される。

(7) 酸素分圧の低いLNG燃焼ガス雰囲気中で形成されるサブスケールは大気中のそれと比較して、形態は類似しているが、成長は抑制される。

(8) 1473Kの酸化は1373Kの酸化と比較して、サブスケールの成長は顕著でない。

本研究を実施するにあたり、産業技術総合研究所 つくば中央第5事業所中尾幸道博士から有機溶媒系溶解液の選択について貴重な助言を戴きました。ここに記して謝意を表します。

## 文 献

- 1) M.Krzyzanowski and J.H.Beynon: *Steel Res.*, **70** (1999), 22.
- 2) W.Zielinski and K.J.Kurzydowski: *Scr. Mater.*, **43** (2000), 33.
- 3) C.W.Tuck: *Corros. Sci.*, **5** (1965), 631.
- 4) W.W.Smeltzer, L.A.Morris and R.C.Logani: *Can. Metall. Q.*, **9** (1970), 513.
- 5) Y.Fukase and R.Nemoto: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 688.
- 6) T.Adachi and G.H.Meier: *Oxid. Met.*, **27** (1987), 347.
- 7) K.Kusabiraki, T.Sugihara and T.Ooka: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991),

- 123.
- 8) T.Nakamura and M.Sato: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 597.
  - 9) M.Fukumoto, S.Maeda, S.Hayashi and T.Narita: *High-temp. Corr. Prot.*, (2000), 215.
  - 10) T.Fukagawa, H.Okada and Y.Machara: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 906.
  - 11) T.Amano, M.Okazaki, Y.Takezawa, A.Shiino, M.Takeda, T.Onishi, K.Seto, A.Ohkubo and T.Shishido: *Mater. Sci. Forum*, **522-523** (Aug. 2006), 469.
  - 12) M.Takeda and T.Onishi: *Mater. Sci. Forum*, **522-523** (Aug. 2006), 477.
  - 13) K.Kusabiraki, Y.Nakao, K.Sakuradani and S.Saji: *J. Jpn. Inst. Met.*, **62** (1998), 1151.
  - 14) K.Kusabiraki, X.P.Guo, S.Saji and Y.Nakao: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 1085.
  - 15) K.Kusabiraki and Y.Nakao: *Mater. High Temp.*, **18**(S) (2001), 6366.