
20%Cr-5%Al ステンレス鋼箔の耐酸化性におよぼす La および Zr 添加の影響

Effect of La and Zr Addition on High-Temperature Oxidation Resistance of 20%Cr-5%Al Steel Foils

石井 和秀(Kazuhide Ishii) 河野 雅昭(Masaaki Kouno) 佐藤 進(Susumu Satoh)

要旨：

R20-5USR (20%Cr-5%Al) ステンレス鋼箔は耐酸化性に優れており、自動車の触媒コンバーター用メタルハニカム材に広く用いられている。本鋼は La と Zr の添加により耐酸化性が向上しているため、酸化試験と酸化皮膜の TEM 観察を行いその機構を検討した。La あるいは La-Zr 添加箔では、生成する Al₂O₃ 皮膜中の酸素拡散が抑制されて酸化速度が低減していた。また、それらの皮膜には La や Zr の粒界濃化が観察され、これら元素は Al₂O₃ 皮膜の粒界に濃化することにより、皮膜中の酸素拡散を抑制して耐酸化性を向上させていると考えられる。

Synopsis：

River Lite 20-5USR (20%Cr-5%Al) stainless steel foil, which contains small amounts of La and Zr, possesses excellent oxidation resistance, and has been widely applied to catalytic converters of automobiles. To clarify the mechanism of improvement in oxidation resistance by La and Zr addition, the oxidation behavior of 50 μ m thick 20%Cr-5%Al steel foils containing small amounts of La, La 1 Ti and La 1 Zr was examined. The addition of La decreased the growth rate of both Al₂O₃ layer, which grew until Al in the foil had been depleted, and Cr₂O₃ layer, which formed between the Al₂O₃ layer and the substrate after the depletion of Al. The addition of an adequate amount of Zr to alloys containing La made the growth rate of both oxide layers still lower, while the addition of Ti did not. The segregation of La and Zr at grain boundaries in the Al₂O₃ was observed with TEM. However, Ti segregation was little detected. The reduction in the growth rate of the Cr₂O₃ layer indicates that the oxygen diffusion rate in the Al₂O₃ layer is reduced. It is considered that La and Zr segregation suppresses oxygen diffusion via the Al₂O₃ grain boundaries with the result of decreasing the growth rate of the Al₂O₃ and Cr₂O₃ layers.

本文は次のページから閲覧できます。

20%Cr-5%Al ステンレス鋼箔の耐酸化性におよぼす La および Zr 添加の影響*

川崎製鉄技報
30 (1998) 2, 104-108

Effect of La and Zr Addition on High-Temperature Oxidation Resistance of 20%Cr-5%Al Steel Foils



石井 和秀
Kazuhide Ishii

技術研究所 ステンレス鋼研究部門 主任研究員 (課長)



河野 雅昭
Masaaki Kouno

技術研究所 ステンレス鋼研究部門 主任研究員 (掛長)



佐藤 進
Susumu Satoh

技術研究所 ステンレス鋼研究部門長・工博研究員

要旨

R20-5USR (20%Cr-5%Al) ステンレス鋼箔は耐酸化性に優れており、自動車の触媒コンバーター用メタルハニカム材に広く用いられている。本鋼は La と Zr の添加により耐酸化性が向上しているため、酸化試験と酸化皮膜の TEM 観察を行いその機構を検討した。La あるいは La-Zr 添加箔では、生成する Al_2O_3 皮膜中の酸素拡散が抑制されて酸化速度が低減していた。また、それらの皮膜には La や Zr の粒界濃化が観察され、これら元素は Al_2O_3 皮膜の粒界に濃化することにより、皮膜中の酸素拡散を抑制して耐酸化性を向上させていると考えられる。

Synopsis:

River Lite 20-5USR (20%Cr-5%Al) stainless steel foil, which contains small amounts of La and Zr, possesses excellent oxidation resistance, and has been widely applied to catalytic converters of automobiles. To clarify the mechanism of improvement in oxidation resistance by La and Zr addition, the oxidation behavior of 50 μ m thick 20%Cr-5%Al steel foils containing small amounts of La, La + Ti and La + Zr was examined. The addition of La decreased the growth rate of both Al_2O_3 layer, which grew until Al in the foil had been depleted, and Cr_2O_3 layer, which formed between the Al_2O_3 layer and the substrate after the depletion of Al. The addition of an adequate amount of Zr to alloys containing La made the growth rate of both oxide layers still lower, while the addition of Ti did not. The segregation of La and Zr at grain boundaries in the Al_2O_3 was observed with TEM. However, Ti segregation was little detected. The reduction in the growth rate of the Cr_2O_3 layer indicates that the oxygen diffusion rate in the Al_2O_3 layer is reduced. It is considered that La and Zr segregation suppresses oxygen diffusion via the Al_2O_3 grain boundaries with the result of decreasing the growth rate of the Al_2O_3 and Cr_2O_3 layers.

1 緒 言

ガソリンエンジンを搭載している自動車には、排気を浄化するためにハニカム状担体に白金・ロジウムなどの貴金属触媒を担持させた触媒コンバーターが搭載されている。ハニカム状担体には主にコーディエライト製セラミックス担体が用いられてきたが、近年は排気規制の強化に対応するためにステンレス鋼箔を組み立てたメタル担体の使用が増加している。これは、メタル担体には壁厚が薄く排気抵抗が小さいことや熱容量が少くエンジン始動時の触媒の立ち上がり特性が良いことなどの利点があるためである。担体は高温の排気で加熱されて 900°C 以上になるため、メタル担体には耐酸化性

に優れた 20%Cr-5%Al ステンレス鋼箔が用いられている。

20%Cr-5%Al 鋼は、酸化されると表面に Al_2O_3 皮膜が生成し、これが保護皮膜となり優れた耐酸化性を示す。純粋な Cr-Al 鋼に生成する Al_2O_3 皮膜は下地金属への密着性が乏しく冷却時に容易に剥離してしまうため、実用鋼では微量の希土類元素、Ti や Zr を添加してこれを防いでいる¹⁻³⁾。さらに箔では、表面積に対する体積の割合が小さく酸化による Al の枯渇が問題になるため、耐剥離性だけではなく酸化速度の低減も重要である。そこで、各種元素の酸化速度への影響を調べ La が酸化速度低減に有効であることを見だし⁴⁾、R20-5SR (20%Cr-5%Al-0.08%La-0.08%Ti) を開発した⁵⁾。その後、La と Zr の複合添加により酸化速度がさらに低減することを見だし⁶⁾、1992 年より R20-5USR (20%Cr-5%Al-0.08%La-0.03%Zr) の商用生産を行っている。本鋼はその優れた耐酸化性が評価され、国内外で触媒担体に広く使用されている。

* 平成10年4月9日原稿受付

本報告では、La を添加したものと La に加えて Ti あるいは Zr を複合添加した 20%Cr-5%Al 鋼箔について、酸化試験および透過型電子顕微鏡による酸化皮膜の観察を行い、La-Zr 複合添加による耐酸化性向上機構を考察した。

2 実験方法

供試材は、20%Cr-5%Al を基本組成として 0.18% までの La を単独添加したものと 0.07~0.012%La に Ti あるいは Zr を複合添加したものであり、10 kg 高周波真空溶解炉により溶製し熱間圧延と冷間圧延により厚さ 50 μm の箔にした。Table 1 に化学成分を示す。これらを水素雰囲気中で 950°C に 60 s 保持する焼鈍をした後、焼鈍による酸化速度低減効果⁷⁾を除くために表面を研磨して、20 × 30 mm の試験片を切り出して酸化試験に供した。

酸化試験は、架台に Cr-Al 鋼線で吊るした試験片をあらかじめ所定温度に加熱したボックス型電気炉に入れ、一定時間経過ごとに取り出して冷却した後重量を測定する繰り返し法で行った。ただし、La 無添加箔では冷却時に酸化皮膜の大半が剥離したので、熱天秤を用いた連続酸化で測定した。酸化温度は 1373 K と 1473 K で、大気雰囲気である。

著者らは⁴⁾、La あるいは Ce 添加箔の酸化が Fig. 1 に示す 3 段階で進行することを報告した。

- (1) Al_2O_3 皮膜が成長する。箔中の Al が全て酸化消耗した時点（酸化増量値は $0.8 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$ になる）で終了する。外観は灰色である。
- (2) Al_2O_3 皮膜と下地合金との間に Cr_2O_3 が成長する。外観は緑色を呈する。
- (3) Fe 酸化物の生成が始まり、酸化増量値が急激に増加する。外観は黒色になる。

熱天秤で測定したために外観の観察ができなかった La 無添加箔

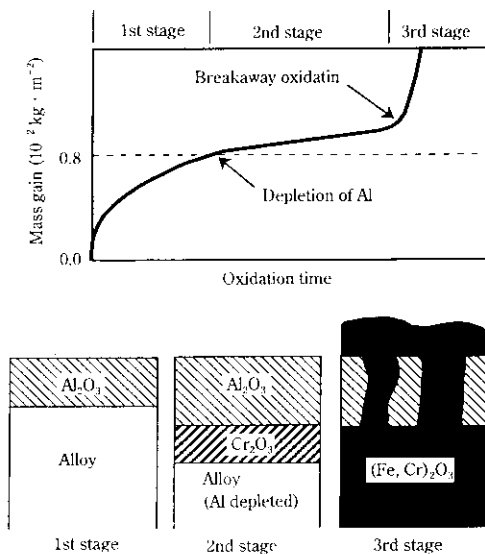


Fig. 1 Schematic illustration for oxidation behavior 50 μm thick 20Cr-5Al steel foil

以外のすべての供試箔で、この 3 段階で酸化が進行し、第 1 段階終了時の酸化増量値は鋼中の 5%Al がすべて Al_2O_3 となる酸化増量に相当する $0.8 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$ であることが確認された。そこで、本報告においても酸化挙動をこの 3 段階に分けて検討した。

透過型電子顕微鏡 (TEM: transmission electron microscope) 観察は、1473 K で 72 ks 酸化した 0.10%La, 0.08%La-0.05%Ti および 0.12%La-0.03%Zr 箔に生成した Al_2O_3 皮膜について行った。観察試料は、酸化箔を金属側から酸化皮膜付近まで機械研磨した後、Ar イオンを用いたイオンミリングにより薄膜化して製作した。イオンミリングは試験片の両面から行ったので、観察部分は酸化皮膜厚みで中央付近と推定される⁸⁾。

3 実験結果および考察

3.1 酸化試験

Fig. 2 に、酸化試験結果の一例として 0.03%, 0.10%La および 0.12%La-0.03%Zr 箔の 1373 K と 1473 K における酸化増量の経時変化を示す。両温度とも、0.03%La 箔、0.01%La 箔、0.12%La-0.03%Zr 箔の順で酸化増量値が $0.8 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$ になっており、La と Zr の複合添加により Al_2O_3 皮膜の成長速度が低下することがわかる。また、1473 K ではこの順で第 3 段階が始まっており、La と Zr の添加が第 3 段階開始の抑制に有効であることがわかる。

Fig. 3 に、Fig. 2 の結果を両対数表示にして示す。第 1 段階では酸化増量値の傾きは 0.4 程度であり、放物線則からわずかにずれている。他の供試箔でも酸化増量値は酸化時間の 0.3~0.4 乗に比例した。そこで、本報告では一般的な放物線則速度定数ではなく第 1 段階の継続時間（酸化増量値が $0.8 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$ に到達する時間を用いた）で Al_2O_3 皮膜の成長速度を比較した。

Fig. 4 に 1373 K および 1473 K での第 1 段階の継続時間に対する La 添加あるいは Ti/Zr 添加の影響を示す。La 添加では、0.06% までは添加量の増加とともに継続時間が増加し、それ以上の添加量ではほぼ同一の値となっており、0.06% 以上の添加が Al_2O_3 皮膜の成

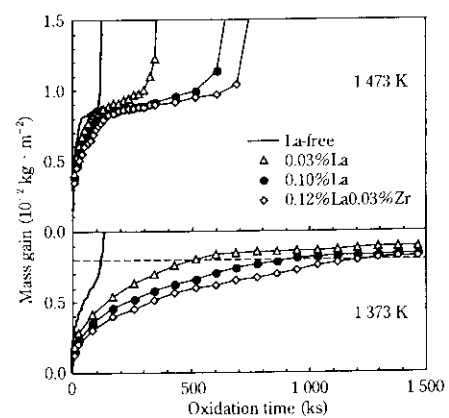


Fig. 2 Oxidation behavior of 50 μm thick foil samples without addition of La and with addition of La, La-Zr to 20Cr-5Al steel at 1373 and 1473 K in air

Table 1 Chemical compositions of experimental heats

	Cr	Al	La	Ti	Zr
	(mass%)				
La added steels	19.6~20.6	5.0~5.1	Tr.~0.18	Tr.	Tr.
La and Ti/Zr added steels	19.9~20.2	4.9~5.1	0.07~0.12	Tr.~0.16	Tr.~0.24

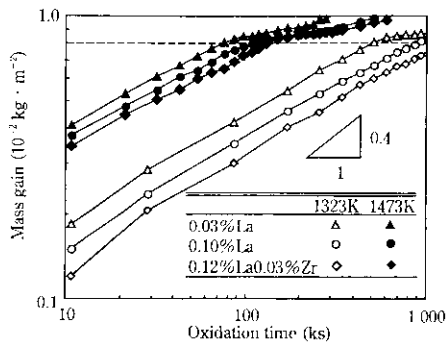


Fig. 3 Double-logarithmic plot of oxidation behavior of 50 μm thick 20Cr-5Al steel foil samples containing La or La-Zr in air

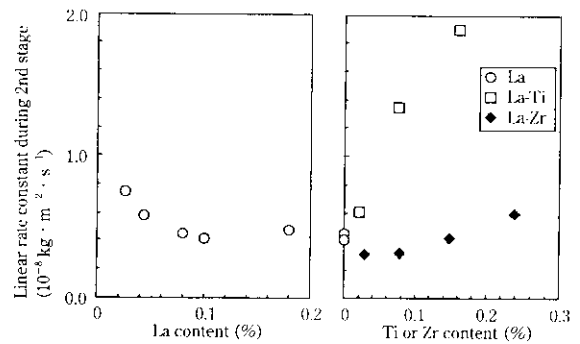


Fig. 6 Effect of La, Ti or Zr content on linear rate constant during second stage of oxidation of 50 μm thick 20Cr-5Al steel foil samples at 1473 K in air

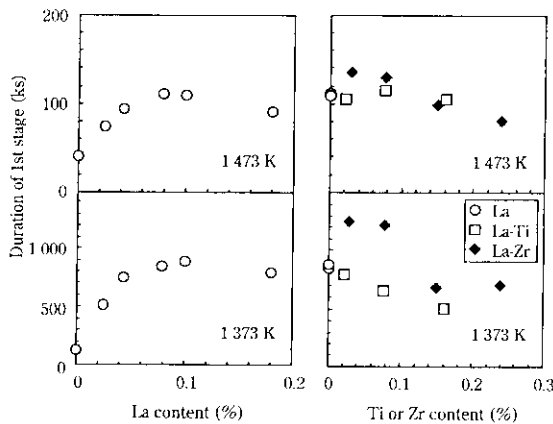


Fig. 4 Effect of La, Ti or Zr content on duration of first stage of oxidation of 50 μm thick 20Cr-5Al steel foil samples at 1373 and 1473 K in air

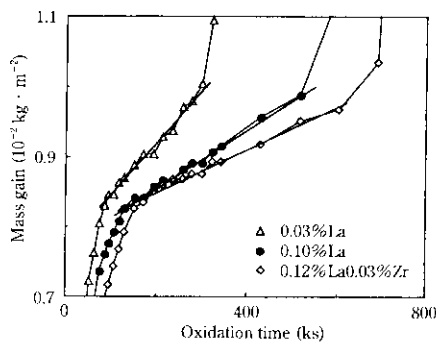


Fig. 5 Oxidation behavior in second stage for 50 μm thick 20Cr-5Al steel foil samples containing La or La-Zr at 1473 K in air

長速度の低減に有効であることがわかる。La-Ti/Zr 添加では、Zr を 0.03% あるいは 0.08% 添加した箔でのみ第 1 段階の継続時間が伸びており、適量の Zr 添加は成長速度低減に有効であるが、過剰の Zr 添加は成長速度を増加させることがわかる。また、Ti は 1473 K では影響を与えていないが、1373 K では成長速度を増加させている。

Fig. 5 に、Fig. 2 に示した結果のうち 1473 K での第 2 段階を拡大して示す。酸化は直線則で進んでいる。他の供試箔でも直線則が成り立っていた。

Fig. 6 に La 添加量あるいは Ti/Zr 添加量と 1473 K での直線則

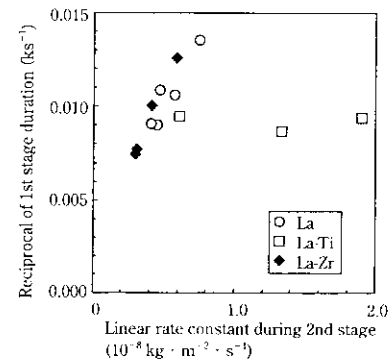


Fig. 7 Relationship between linear rate constant during second stage and duration of first stage in oxidation of 50 μm thick 20Cr-5Al steel foil samples at 1473 K in air

速度定数の関係を示す。La 添加では、添加量の増加とともに直線則速度定数は減少している。La-Ti/Zr 添加では、0.03%Zr、0.08%Zr 箔のみで直線則速度定数が減少しており、Ti 添加箔では Ti 添加量の増加とともに直線則速度定数が急激に増加している。

Y、Ti や Zr を添加した Cr-Al 鋼に生成する Al_2O_3 皮膜は、酸素イオンが皮膜の粒界を拡散して皮膜/鋼界面に到達しそこで新たな Al_2O_3 が生成することにより成長すると報告されている⁹⁻¹¹⁾。この場合、 Al_2O_3 皮膜の成長速度は酸素イオンの拡散に律速されている。本報告の供試材でも、第 1 段階の Al_2O_3 皮膜はこの機構で成長し、La や Zr 添加により Al_2O_3 皮膜の成長速度が低減するのは酸素イオンの拡散が抑制されるためと推定される。一般に、酸素イオンの拡散係数を直接測定するのは困難である。著者らは¹¹⁾ La 添加箔で、第 2 段階での Cr_2O_3 皮膜の成長は第 1 段階に生成した Al_2O_3 皮膜を透過する酸素イオンで起こり、直線則速度定数は Al_2O_3 皮膜中の酸素イオンの拡散係数に比例することを示した。そこで、この関係を用いて Al_2O_3 皮膜の成長速度と酸素イオンの拡散係数の関係を検討する。Fig. 7 に第 2 段階の直線則速度定数と第 1 段階の継続時間の逆数との関係を示す。ここで、全ての供試箔で第 1 段階終了時の酸化増量が $0.8 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$ であり、放物線則が成立していれば Al_2O_3 皮膜の成長速度は $(0.8 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2)^2$ を第 1 段階の継続時間で割ったものであることから、本供試箔における放物線則からのずれを無視して第 1 段階の継続時間の逆数を成長速度の代わりに用いた。Ti 添加箔を除き、直線則速度定数が小さくなるにしたがって第 1 段階の継続時間の逆数も小さくなっており、酸素イオンの拡散係数が小さくなることにより Al_2O_3 皮膜の成長速度が低減していることがわかる。前述のように直線則速度定数も Al_2O_3 皮膜中の酸素

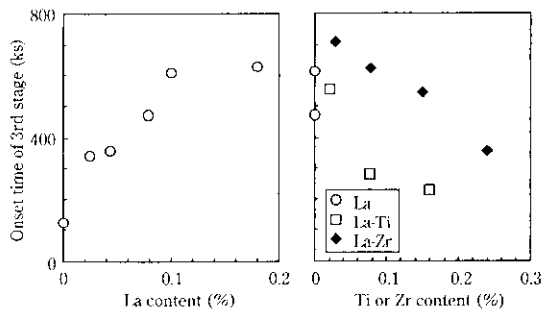


Fig. 8 Effect of La, Ti or Zr content on onset time of third stage in oxidation of 50 μm thick 20Cr-5Al steel foil samples at 1473 K in air

イオンの拡散係数に比例することから、La あるいは適量の Zr 添加で第 1 段階での Al_2O_3 皮膜の成長速度と第 2 段階での Cr_2O_3 皮膜の成長速度が低減するのは、 Al_2O_3 皮膜中の酸素の拡散が抑制されたことによると考えられる。また、第 1 段階の継続時間が短い過剰 Zr 添加箔では直線則速度定数が大きいことから、過剰の Zr 添加は Al_2O_3 皮膜中の酸素の拡散を促進して成長速度を大きくしていると考えられる。Ti 添加箔では、第 2 段階の直線則速度定数と第 1 段階の継続時間に関連が見られないが、これについては後で検討する。

Fig. 8 に La 添加あるいは Ti/Zr 添加の第 3 段階の開始時間への影響を示す。La 添加では、添加量の増加とともに第 3 段階の開始時間が遅くなっている。La-Ti/Zr 添加では、0.03%Zr 箔と 0.08%Zr 箔でのみ第 3 段階の開始時間が遅くなっている。La 無添加箔以外の各供試箔では、同程度の酸化増量値すなわち $0.9 \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^2$ で第 3 段階が始まっており、第 2 段階の直線則速度定数が小さくなることにより第 3 段階の開始時間が遅くなったと言える。

3.2 TEM 観察および X 線回折結果

Photo 1 に 0.10%La 箔に生成した Al_2O_3 皮膜の粒界の TEM 像を示す。粒界相は認められない。0.08%La-0.08%Ti および 0.12%La-0.03%Zr 箔に生成した Al_2O_3 皮膜の粒界でも粒界相は認められなかった。

Fig. 9 に各試料の Al_2O_3 皮膜の粒界を EDX で分析した結果を示す。各試料とも粒界に La が濃化している。さらに、Zr 添加箔では

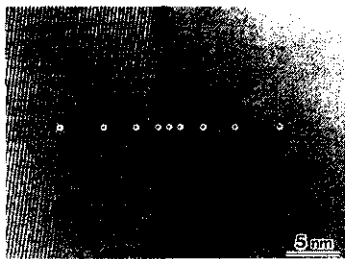


Photo 1 TEM image of a grain boundary in Al_2O_3 layer formed on foil containing 0.10% La after oxidation at 1473 K. White circles indicate the EDX analysis points.

Zr も粒界に濃化している。これに対して、Ti の濃化は僅かである。Fig. 4 に示したように、0.10%La箔は La 無添加箔より第 1 段階の継続時間が長く、0.12%La-0.03%Zr箔ではさらに長くなるが、0.08%La-0.08%Ti箔では 0.10%La箔と同等以下であり、粒界濃化と酸化速度の低減が対応している。このことから、La-Zr 添加箔では、La と Zr が Al_2O_3 の粒界に濃化し Al_2O_3 皮膜中の酸素の拡散を抑制し、この結果、 Al_2O_3 皮膜および Cr_2O_3 皮膜の成長速度が低減することにより耐酸化性が向上すると考えられる。

Table 2 に 0.09%La-0.16%Ti 箔と 0.07%La-0.24%Zr 箔に生成した酸化皮膜の X 線回折測定結果を示す。0.09%La-0.16%Ti 箔では、1473 K で 72 ks の酸化をした試料からは Al_2O_3 のみが検出されたが、216 ks の酸化をした試料からは Al_2O_3 、 Cr_2O_3 とともに TiO_2 が検出された。EPMA 分析で、Ti は主に Al_2O_3 皮膜中に存在することが確認された。これは、この箔の第 1 段階では Al_2O_3 皮膜のみが生成し、第 2 段階で鋼中の Ti が酸化して Al_2O_3 皮膜中に TiO_2 として混入したことを示している。これから、Ti 添加箔では TiO_2 の混入により Al_2O_3 皮膜中を酸素が拡散しやすくなり、Fig. 6 に示したように第 2 段階の Cr_2O_3 皮膜の成長速度が大きくなったと推定される。このように第 2 段階の Al_2O_3 皮膜が第 1 段階の Al_2O_3 皮膜と異なるため、Fig. 7 で示したように Ti 添加箔では第 2 段階の直線則速度定数と第 1 段階の継続時間に関連が見られなかったと考えられる。過剰な Zr を含有する 0.07%La-0.24%Zr 箔では ZrO_2 が検出された。EPMA 観察は、 ZrO_2 が Al_2O_3 皮膜に混入していることを示した。前述のように、この箔では酸素の拡散係数が大きい Al_2O_3 皮膜が生成したため酸化速度が大きくなったと考えられることから、岡部²⁴⁾が提案しているように ZrO_2 が酸素の短絡拡散路となり酸素の拡散係数を大きくしたと推定される。

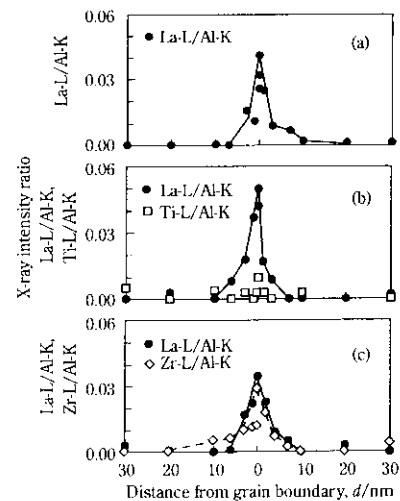


Fig. 9 X ray intensity ratios of (a) La-L, (b) La-L, Ti-L and (c) La-L, Zr-L to Al-K in EDX spectrum across grain boundaries in Al_2O_3 layer formed on foils containing 0.10%La, 0.08%La-0.08%Ti and 0.12%La-0.03%Zr after oxidation at 1473 K, respectively

Table 2 Results of X-ray diffraction analysis for foils oxidized at 1473 K

Alloy	Oxidation time (ks)	Mass gain ($\times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$)	Strong peak	Weak peak
0.09%La-0.16%Ti	72	0.63	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	
	216	1.06	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3	TiO_2
0.12%La-0.03%Zr	54	0.60	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	
0.07%La-0.24%Zr	54	0.68	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	ZrO_2

Table 3 Equilibrium dissociation pressure of various oxides at 1473 K

Oxide	Equilibrium dissociation pressure (Pa)
Fe ₂ O ₃	3.3×10^{-11}
Fe ₃ O ₄	2.7×10^{-12}
FeO	1.1×10^{-12}
Cr ₂ O ₃	1.4×10^{-18}
TiO ₂	8.4×10^{-25}
Al ₂ O ₃	3.3×10^{-29}
ZrO ₂	6.7×10^{-30}
La ₂ O ₃	3.3×10^{-33}

Table 3¹³⁾ に各酸化物の 1473 K での平衡解離圧を示す。TiO₂ の解離圧は Al₂O₃ の解離圧より高いが Cr₂O₃ の解離圧よりは低く、Ti は Al より酸化しにくい、Cr より酸化しやすいことがわかる。このため、Ti 添加箔では箔中の Al が枯渇し Al₂O₃ の生成が終了した第 2 段階から TiO₂ の生成が始まったと考えられる。一方、ZrO₂ の解離圧は Al₂O₃ の解離圧より低く、Zr は Al より酸化しやすいことがわかる。このため、Zr 過剰添加箔で ZrO₂ が Al₂O₃ 皮膜中に生成したと考えられる。

4 結 言

R20-5USR (20%Cr-5%Al) ステンレス鋼箔の La-Zr 複合添加による耐酸化性向上の機構を検討するために、La あるいは La と Ti や Zr を添加した 50 μm 厚の 20%Cr-5%Al ステンレス鋼箔について 1373 K および 1473 K での酸化試験を行い以下の知見を得た。

- (1) 酸化はまず Al₂O₃ 皮膜の成長で進み、箔中の Al が枯渇した後に Al₂O₃ 皮膜と下地金属との間に Cr₂O₃ 皮膜が成長する。La 添加により Al₂O₃ 皮膜と Cr₂O₃ 皮膜の両方の成長速度が低減した。La とともに適量の Zr の複合添加すると、これらの成長速度はさらに低減し耐酸化性が向上した。しかし、Ti 添加には成長速度低減の効果はなかった。
- (2) TEM により、La 添加箔では Al₂O₃ 皮膜での La の粒界濃化が、La-Zr 添加箔では La および Zr の粒界濃化が観察された。しかし、La-Ti 添加箔では La の粒界濃化のみが顕著であり、Ti の粒界濃化は僅かであった。
- (3) La あるいは Zr は Al₂O₃ の粒界に濃化することにより Al₂O₃ 皮膜中の酸素の拡散を抑制して、Al₂O₃ 皮膜および Cr₂O₃ 皮膜の成長速度を低減して耐酸化性を向上させていると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 根本力男：日本金属学会報，**18**(1979)3, 192-200
- 2) 斎藤安俊：鉄と鋼，**65**(1979)7, 747-771
- 3) 本間祐一：日本金属学会報，**24**(1985)2, 126-131
- 4) 石井和秀，川崎龍夫：日本金属学会誌，**56**(1992)7, 854-862
- 5) 川崎龍夫，石井和秀，松崎 実，三田裕弘，広橋順一郎：日本金属学会会報，**32**(1993)6, 426-428
- 6) 清水 寛，河野雅昭，吉岡啓一：川崎製鉄技報，**25**(1993)2, 119-123
- 7) 河野雅昭，石井和秀，臼井幸夫，佐藤 進：日本金属学会誌，**61**(1997)8, 715-720
- 8) 石川 伸，河野雅昭，前田千寿子，石井和秀，下村順一，吉岡啓一：日本金属学会誌，**60**(1996)5, 463-468
- 9) W. J. Quadakkers, H. Holzbrecher, K. G. Briefs, and H. Beske: *Oxid. Met.*, **32**(1989)1/2, 67-88
- 10) W. J. Quadakkers, A. Elschner, W. Speier, and H. Nickel: *Appl. Surf. Sci.*, **52**(1991), 271-287
- 11) B. A. Pint, J. R. Martin, and L. W. Hobbs: *Oxid. Met.*, **39**(1993)3/4, 167-195
- 12) 岡部広文：日本金属学会誌，**49**(1985)10, 891-898
- 13) 日本熱測定学会編：「熱力学データベース MALT2」, (1992), [化学技術社]