

## 〈研究論文〉

# 국산 질석 첨가에 의한 Fe-Cr-Ni 강(ASTM A447)의 고온 방식 효과에 관한 연구

姜 聖 君,\* 鄭 鎬 光,\*\* 趙 鍾 瑋\*\*\*

The Reduction of High Temperature Corrosion for Fe-Cr-Ni Alloy  
(ASTM A447) by the Addition of a Korean Vermiculite

S. K. Kang, H. K. Jung & J. S. Cho

The Research Institute of Industrial Science,  
Hanyang University, Seoul, Korea

## Abstract

The corrosion rates of Fe-Cr-Ni alloy(ASTM A447) in  $V_2O_5$ - $Na_2SO_4$  synthetic ash were measured in the range of 650-850°C with time and various ash compositions. For the reduction of corrosion rate of the alloy in the presence of fuel oil ash, a Korean vermiculite was used as an inhibition additive. The corrosion effects of the vermiculite were studied by using metallographic and X-ray methods. The inhibition effect might be obtained by the formation of a complex compound with synthetic ash. Considering corrosion prevention and economic view, the adequate amount of vermiculite addition to the ash was measured as 40%, and this amount might be applied to fuel oil comparing its ash content.

## 초 록

연료유에 의한 금속재료의 부식을 억제하기 위하여 Fe-Cr-Ni 강(ASTM A447) 재료의  $V_2O_5$ - $Na_2SO_4$ 系 인조재 속에서의 시간, 온도, 조성에 따른 부식을 변화와 금속학적 변화를 조사하였으며, X-선법에 의해 질석이 인조재에 미치는 영향도 조사하였다. 이상의 결과에 따르면 질석이 인조재의 회석제로의 작용에 의해 부식을 감소가 얻어진 것이 아니라 인조재와 첨가된 질석이 어떤 복합합물을 형성하므로써 인조재의 부식성을 감소시킨다고 믿어진다. 인조재에 질석을 40%이상 첨가하였을때 뚜렷한 방식효과가 나타났으며, 이것으로 방식 첨가제로 연료유에 첨가할 질석의 적합량을 환산할 수 있었다.

## 1. 서 론

연료유를 사용하는 보이러나 가스터빈에서는 고온용 내열, 내식성 합금을 사용함에도 불구하고 연료가 연소될때 원유중에 함유되어 있는 불순물로 인해서 상당한 부식문제가 생긴다. 이는 불순물 중에서도 특히 바나듐, 유황, 나트륨이 연소시  $V_2O_5$ ,  $SO_2$ ,  $Na_2O$ 와 같은 산화물로 되어 금속표면에 부착하여 이른바 油灰부

식을 일으키기 때문이라 한다. 따라서 방카 C유의 효과적인 이용증대를 위하여 많은 연구가 행하여지고 있다. Brasunas와 Grant<sup>(1)</sup>는 바나듐을 함유한 금속에서 scale 층의 존재에도 불구하고 부식율은 감소되지 않고 오히려 부식이 가속된다는 독특한 현상을 발견했으며 산소를 함유한 scale 층의 존재가 산소와 금속원자의 반응을 촉진시켜 부식을 가속시킨다 했다.

부식 이론으로는 (1) 금속이 그 산화물이 저용점인 금속원소와 합금 되었을때, (2) 내열합금의 표면이 저용점 금속산화물이나 황화물, 염화물이 직접 접촉할때 가속 부식이 생긴다는 두 이론이 있는데 Brasunas와 Grant,

\* 한양대학교 재료공학과

\*\* 한양대학교 산업과학연구소

Leslis 와 Fontana<sup>(2)</sup> Kessler 와 Hansen<sup>(3)</sup>, Brenner<sup>(4)</sup> 는 첫째 이론에 의해 가속부식을 설명했고 그의 많은 연구자들이 둘째 이론에 의해 가속부식을 연구했다. 첫째 이론은 어떤 산화물이 아산화물이나 발생기산소를 형성하고 이것이 활성화되어 빠른 부식을 초래한다 했고, 둘째 이론은 금속산화물 계면에 있는 저융점의 용융산화물이 내식층을 파괴하여 빠른 부식을 촉진시킨다 했다. 일반적으로 후자의 이론이 많이 연구되어 있다. Monkman 과 Grant<sup>(5)</sup> 는 Brasunas<sup>(6)</sup> 에 의한 기본 이론을 입증하고 첨가하여, 잔유재 부식에 있어서의  $V_2O_5$  외에  $Na_2SO_4$  의 효과에 대한 실험을 행하였다. 이들은 부식율에 대한  $Na_2SO_4$  효과가<sup>(7)</sup> 재의 융점을 변화시킨다<sup>(8)</sup> 생각했으며  $Na_2SO_4$  에 의한 바나듐의 희석도 조사 연구했다. Widell 과 Juhas<sup>(9)</sup> 는  $Na_2SO_4-V_2O_5$  혼합물의 열정체복선을 만들었으며 이 정체점이  $V_2O_5$  의 융점보다 150-200°F 낮다는 것을 알아냈다.

이는  $Na_2SO_4$  의 첨가가 부식을 더욱 증가시킨다는 것을 나타낸 것이다. Frederick 과 Eden<sup>(9)</sup> 은 scale층의 증가는 온도, 시간의 증가와 함께 증가하고  $Na_2SO_4$  의 첨가가 현저한 부식을 증가를 가져온다 했으며  $Na_2SO_4$  와  $V_2O_5$  의 혼합비를 10% : 90% 일때 최대 부식이 일어난다 했다. McFarlane 과 Stephenson<sup>(10)</sup> 은  $Na_2O-V_2O_5$  혼합물이 급속한 부식의 증가를 가져옴을 발견했고 80 mole%  $V_2O_5$  일때 최대가 된다는 것과  $Na_2SO_4-V_2O_5$  가 가장 부식성 있는 바나듐 복화합물(vanadyl vanadate)로 된다는 것도 발견했다. 이상과 같이 油灰에 의한 가속부식이 주로  $V_2O_5$  와  $Na_2SO_4$  에 의한 것이라 규명되어 있다.

Evans<sup>(11)</sup> 는 여러 내열 합금에 있어서의 합성제 효과를 조사하여 실제의 연소 경우와 비교하였으며 Na, S,  $V_2O_5$  혼합물의 효과를 조사하였다. Sykes 와 Shirley<sup>(12)</sup> 는  $Na_2SO_4$  단독으로는 scale 의 증가에 어떤 효과도 없음을 발견하여  $V_2O_5$  의 첨가에 의해서만 효과가 있다는 점을 발견했으며 Buckland, Gardiner, Sanders<sup>(13)</sup> 도 여러 금속에 있어서 잔유재 연소에 의한 실제적 부식과  $V_2O_5-Na_2SO_4$  합성제에 의한 인공부식에 대해 많은 실험결과를 얻어 실제 경우의 해결 방안을 위한 최선의 실험방법으로 합성제 사용을 제안하였다.

이상과 같은 인조재를 사용해서 뚜렷한 부식을 시킨 후 부식을 위한 대책을 조사 연구하였다. 지금까지 연구된 방식방안<sup>(14)</sup> 으로, (1) 연료유로부터 불순물로 함유된 V, S, 및 Na 을 제거하는 방법, (2) CaO 등의 첨가제를 넣어  $V_2O_5$  를 안정하고 불활성인  $Ca(VO_3)_2$  와 같이 만들고 저융점 금속 산화물을 고용점으로 만드는 방법,

(3) 탄소를 첨가 하거나 연료-공기 비율을 변경하여 환원성 분위기를 만들어  $V_2O_5$  와 같은 고용점 화합물로 만드는 방법, (4) 금속을 내식성 금속으로 피복하여 부식을 억제하는 방법, (5) 효과적인 내열 내식성 합금의 개발 등 여러가지가 있으나 (1)은 효과적인 방법이나 값이 비싸 경제성이 없고 (4), (5)방법은 아직도 개발중이나 현재보다 효과적인 내열, 내식성 합금의 제조가 어렵고 (2), (3) 방법이 경제성이 있고 첨가제로 MgO, ZnO,  $Al_2O_3$ , 합성 돌로마이트, CaO 등 많은 것들이 있으나 고가이므로 우리나라의 층남 청양산 진석(vermiculite)이 가격이 싸고 효과가 있을 것이라 생각되어 이를 고온처리하여 인조재에 첨가시켜 방식 방안을 연구하였다.

이 연구는 실제산업에 적용되어 시설물의 수명 연장 및 돌발적인 폭발사고와 휴업을 예방하고 시설물의 효율을 증대하여 산업발전에 기여가 기대된다.

## 2. 실험 방법

### (1) 시 편

시편의 성분은 Table 1 과 같으며 1×1×0.2 cm로 잘라 300, 400 및 600 mesh 에머리紙로 연마 한 후 benzene 과 acetone 으로 탈지했다 시편의 금속조직은 Fig. 1 과 같다.

Table 1. The chemical composition of ASTM A 447

Composition	Ni	Cr	C	Mn	Si	P	S
%	10-14	23-28	0.2-1.48	2.5(max)	1.75(max)	0.05	0.005

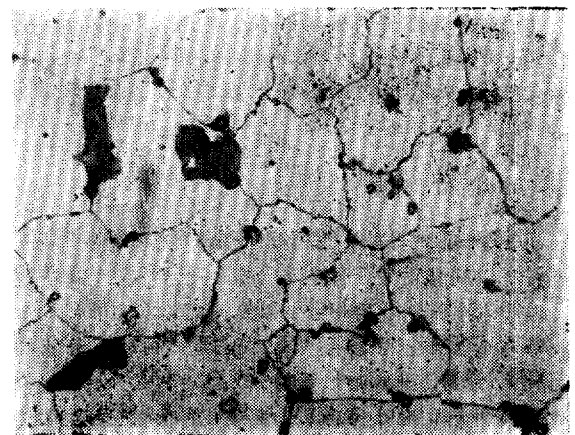


Fig. 1 The structure of ASTM A 447 stainless steel (×600)

(2) 첨가제

방식 첨가제로 사용된 질석은 충남 청양산이며 이것은 주로 금속산화물로 이루어져 있어서 각 성분이 방식첨가제로서 작용할 수 있는 것으로 이의 조성은 Table 2와 같다.<sup>(15)</sup>

Table 2. Chemical composition of Korean Vermiculite

Compo- sition	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Ig. loss	R <sub>2</sub> O
%	22.68	41.72	13.13	6.74	5.61	8.97	1.00

이 질석은 850°C로 가열하여 250~300 mesh로 하여 첨가했다.<sup>(16)</sup>

(3) 부식 및 방식시험

처리된 시편을 화학천평으로 평량한 후 silica crucible 속에 넣고 인조재로 덮은 후 전기로 속에서 가열하였다. 이때 사용된 인조재의 양은 시편이 완전히 덮일 수 있는 최소의 양인 1.5g을 표준으로 하였고, 인조재 성분은 가장 부식성이 있다고 생각되는<sup>(14)</sup> 80 mole% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20 mole% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>이었으며 650°C, 750°C, 850°C에서 0~27시간에 걸쳐 부식시켰다. 또한 이 시편의 인조재 조성의 변화에 따른 부식시험으로 가장 부식성 있는 조건을 찾았다. 이상의 실험에서 적합한 방식 시험조건이 결정되었으며 이 조건에서 질석의 양을 인조재의

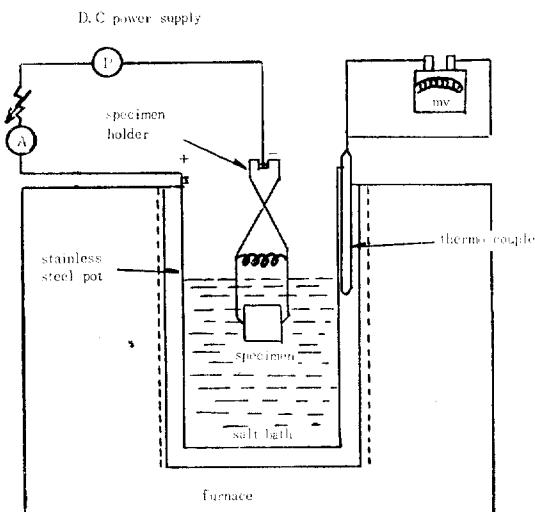


Fig. 2 The descaling apparatus

10~50%까지 첨가 시켜가며 시편의 부식량을 측정하여 효과적인 방식효과를 얻을 수 있는 첨가량이 계산되었다. 이 효과를 뒷받침 하여주기 위하여 금속 현미경에 의한 粒界에서의 석출과정을 조사하였으며 X-선 회절법에 의한 부식생성물의 분석에 따라서 부식의 증감을 조사하였다.

(4) 부식율 측정

부식율 측정의 경우 부식 단계와 소지금속이 단단히 결합되어 있어 솔질등의 기계적 방법에 의해서는 제거가 어렵다. 따라서 Fig. 2와 같은 60% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+40% NaOH의 중성 鹽浴을 만들었다<sup>(14)</sup>.

위의 장치에서 전류 밀도는 0.5 A/cm<sup>2</sup>이고 5분간 500~550°C로 가열하였으며 온도 측정은 alumel-chromel 열전대를 이용하였다. 부식시편을 음극으로 하고 양극은 불용성인 스텐레스 용기를 사용하여 음극에 석출이 없게하였다. 이때 음극에 있는 시편의 부식생성

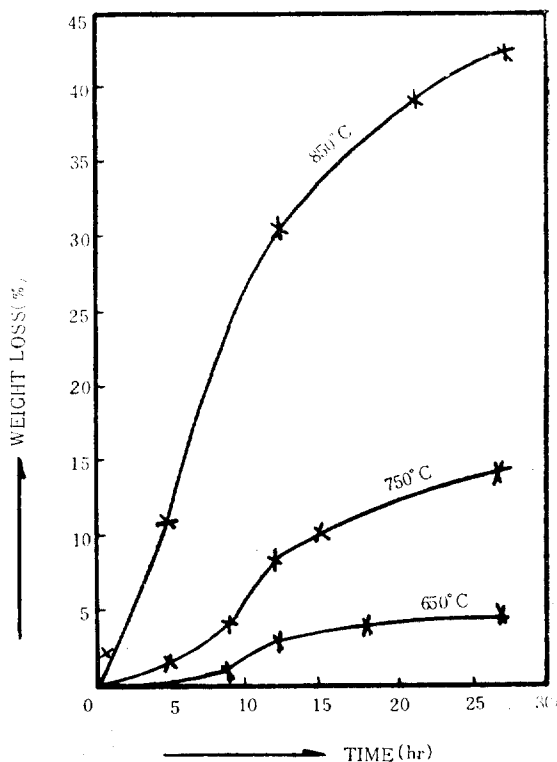


Fig. 3 Weight loss on time at the different temperatures

물은 환원됨과 동시에 발포가스로 소지금속과 틈이 벌어지고 鹽浴에서 꺼냄과 동시에 냉수에 의한 急冷으로 열충격을 받아 깨끗한 표면이 됐다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### (1). 인조제에 의한 부식 및 절석에 의한 방식 시험

##### (a). 시간과 온도의 영향

Oil 중에서 가장 부식성이 있다고 생각되는 ash와 대치되는 인조제의 성분은 80 mole%  $V_2O_5$ 와 20 mole%  $Na_2SO_4$  혼합물이며 시험시편인 ASTM A 447의 650°C, 750°C와 850°C에서의 시간의 변화에 따른 부식율은 Fig. 3과 같다.

Fig. 3에서 850°C 때의 부식율이 650°C, 750°C와 비교할 때 가속부식이 됐음이 나타났으며 10시간 이내에서는 부식율이 직선적으로 변화하나 12시간이상에서는 한계선에 가까와져서 어느 정도의 안정성을 갖게 된다. 따라서 850°C 온도에서 12시간이면 모든 부식 반응이 진행된다고 생각되며 현미경 조직으로도 뒷받침 된다.

이 부식시험 중 각 온도에서 27시간 부식된 금속시편의 현미경 조직은 Fig. 4, 5, 6과 같다.

그림에서 보면 온도 증가에 따라 粒界부식이 증가하여 Fig. 3의 부식량 측정 곡선과 같이 가속 부식 현상이 나타나 있다.

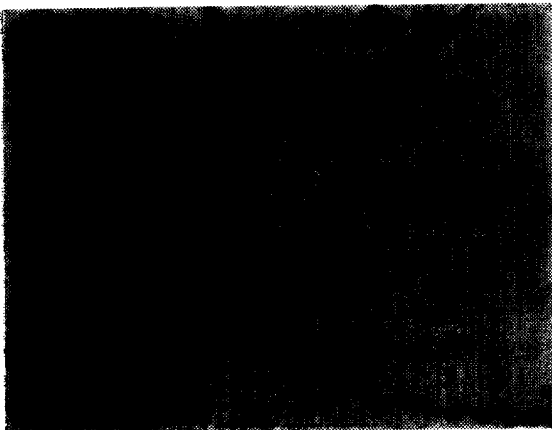


Fig. 4 The specimen corroded at 650°C (×600)

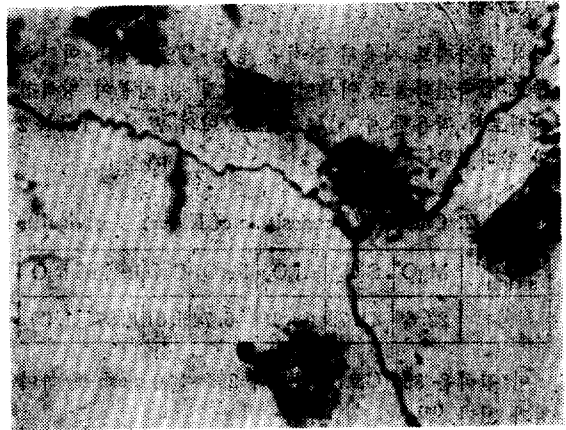


Fig. 5 The specimen corroded at 750°C (×600)



Fig. 6 The specimen corroded at 850°C (×600)

Fig. 7은 850°C 때 12시간 부식당한 시편으로 Fig. 6의 부식조직보다도 더 부식된 것처럼 보이는데 이는 Fig. 3에서 볼 때 850°C로 12시간 부식했을 때의 부식량이 750°C로 27시간 부식당한 부식량 보다 큰 것과 일치하며 조직에서는 850°C로 27시간 동안 부식시켰을 때와 거의 같은 조직 양상을 가지므로 12시간 동안 만으로도 충분한 부식 및 방식 실험 효과를 얻을 수 있다고 생각되어 실험조건이 뒷받침 되었다.

##### (b). $V_2O_5$ 와 $Na_2SO_4$ 혼합비의 영향

위의 결과를 이용하여 (a)에서 가정된 주요 부식요소의 하나인 가장 부식성있는 인조제 조성을 찾기 위해  $V_2O_5$ 의 양을 10 mole% 씩 감소시켰고  $Na_2SO_4$  양은



Fig. 7 The specimen corroded at 850°C for 12 hours ( $\times 600$ )

상대적으로 10 mole% 씩 증가시켜 가면서 전기로 속에서 850°C를 유지시키며 12시간 동안 부식시킨 결과는 Fig. 8과 같다.

앞의 그림에서 보면 부식율은  $V_2O_5$ 와  $Na_2SO_4$ 의 양에 비례하지 않는다. 예로 90 mole%  $V_2O_5$ +10 mole%  $Na_2SO_4$ 의 조성을 갖는 인조재속에서의 부식율이, 보다 적은 양의  $V_2O_5$ 의 경우보다 훨씬 부식율이 적다.

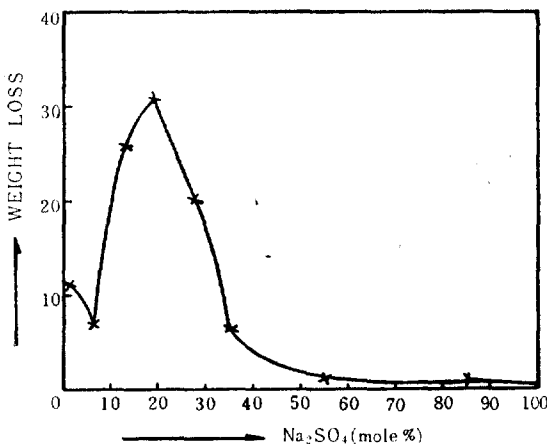


Fig. 8 Effect of  $V_2O_5$ - $Na_2SO_4$  composition for the corrosion of ASTM A 447

이는 부식에 있어서  $V_2O_5$  외에도  $Na_2SO_4$ 의 효과도 크다는 것을 의미한다. 또  $V_2O_5$ 와  $Na_2SO_4$  mole 비가 80:20일때 최대부식이 일어났으므로 이 조건이 부식 및 방식 시험에서 취해졌다.

(c). Vermiculite 에 의한 방식시험

(a), (b)에서 얻은 부식 조건인 850°C에서 80:20 mole 비조성의 인조재를 써서 12시간 동안의 부식시험중 인조재에 질석의 양을 변화시켜 가며 첨가했을 때의 부식율 변화는 Fig. 9와 같다.

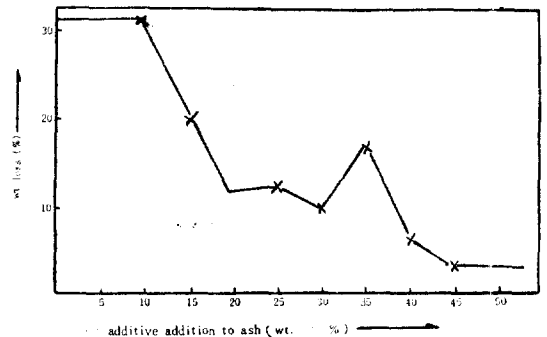


Fig. 9 Effect of vermiculite addition to ash

이 그림에서 보면 10%의 vermiculite 첨가에도 부식량의 감소는 없었으며 20%까지의 첨가에는 직접적으로 감소하다 30%에 이르기까지는 vermiculite 첨가에도 불구하고 거의 변화가 없다. 35%에 이르러서는 부식량이 크게 증가하는 독특한 현상이 나타났으며 35%이상의 첨가부터는 계속 부식량이 감소되어 40%에 이르러 상당한 방식 효과를 나타낸다.

Vermiculite의 양에 따라 비례적으로 부식량이 감소하지 않고 어느부분에선 오히려 증가하는 경향이 나타나는데 이에 대한 연구는 아직 밝혀져있지 않으나 질석이 인조재에 들어감에 따라 인조재의 농도를 낮게 하는 회석 작용에 의해 방식효과가 나타난다는 점에 대한 좋은 반증이 된다. 더욱, 질석의 첨가제로서의 효과를 입증하기 위하여, 금속현미경으로 방식효과가 어떻게 금속조직으로 나타나며, X-선 회절법으로는 이때의 부식생성물이 어떻게 변화되는가 검토되었다.

Fig. 10은 scale과 소지금속과의 계면의 조직으로 부식이 입계를 따라 진행되고 있음을 알 수 있다. 따라서 방식효과는 입계로의 부식을 억제하므로써 얻어질 수 있다고 생각된다.

다음 사진들은 80 mole%  $V_2O_5$ +20 mole%  $Na_2SO_4$  인 조재에 vermiculite 를 10~50% 까지 변화시켰을때의 금속조직의 변화를 나타내고 있다.

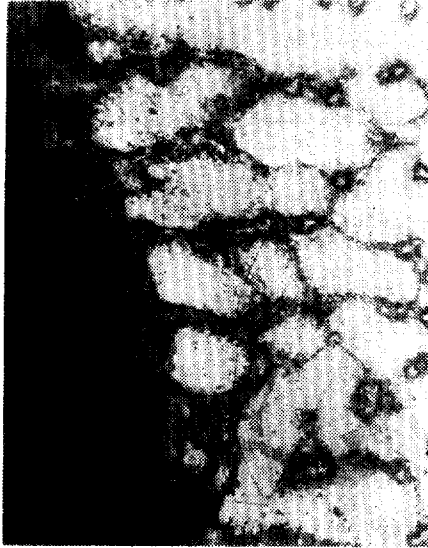


Fig. 10 The specimen corroded at 850°C for 12 hours (×300)



Fig. 11 Corrosion specimen due to synthetic ash(×600)

Fig. 11 에서 18 까지 보면 Fig. 9 의 vermiculite 첨가에 따른 corrosion rate curve 와 일치하며 25%와 35% 첨가의 경우 증가되는 부식량과 현미경 조직상에서 나타나는 부식형태의 변화는 일치한다. Additive 를 조금도 첨가하지 않은 경우와 40% 이상 첨가한 경우의 조직상의 차이는 Fig. 9 에서와 같이 부식량 감소의 효과가 있음을 나타내주고 있다. 40% 이상의 현미경 조직은 Fig. 4, 5, 6 과 비교할 때 시간의 차이는 있으나 온도가 200°C 정도의 감소 효과가 있음을 알 수 있다. 또 인조재와 분말질석의 어떤 화학반응에 의해 방식이 이루어지는지, 구조의 차이점을 밝히고자 인조재의 양을 일정히 하여두고 질석의 양을 각각 일정비율로 첨가하여 얻어진 화합물을 X-선 회절시험에서 밝혀 보았다.

X-선 회절 시험은  $Na_2SO_4$  와  $V_2O_5$  를 2 : 8 의 비율로 혼합하여 850°C 의 일정온도에서 반응시켜 생성된 바나듐 화합물의 주 특성인 7.25Å, 3.6Å, 2.17Å 위치와 intensity 의 변화등의 관찰을 주로 하였다. 바나듐 화합물에 10%의 질석을 첨가해서 얻어진 시료에 대한 X-선 회절 pattern 은 질석의 주 특성 peak 인 3.3Å, 9.9Å의 위치에 전혀 그 pattern 이 나타나 있지 않으며

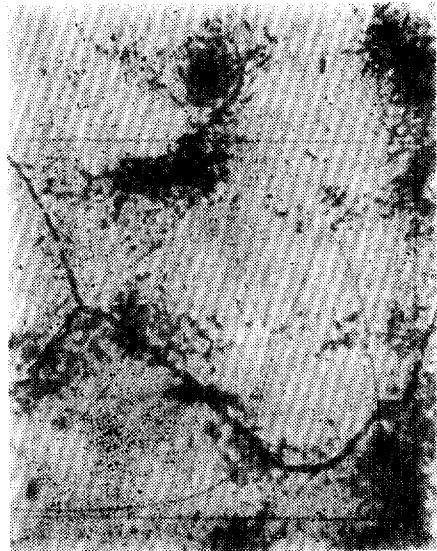


Fig. 12 15% vermiculite addition effect (×600)

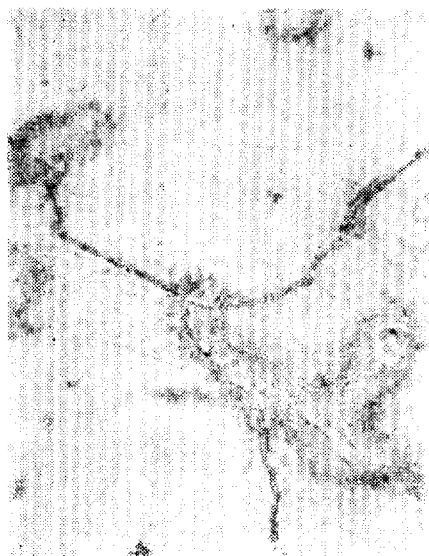


Fig. 13 20% vermiculite addition effect ( $\times 600$ )



Fig. 14 25% vermiculite addition effect ( $\times 600$ )

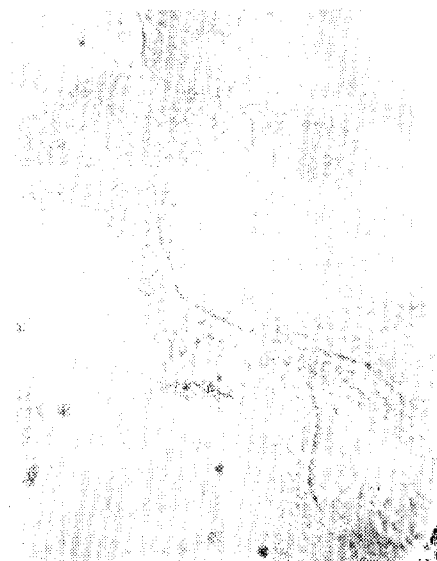


Fig. 15 30% vermiculite addition effect ( $\times 600$ )



Fig. 16 35% vermiculite addition effect ( $\times 600$ )



Fig. 17 40% vermiculite addition effect(×600)

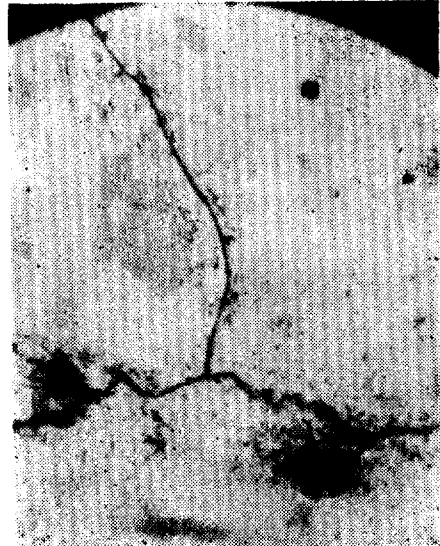


Fig. 18 50% vermiculite addition effect (×600)

바나듐 화합물의 구조만 나타났다. 다만 intensity 가 0.05정도로 적게 나타났다.

20%첨가시 질석의 특성 peak는 나타나지 않으나 4.04Å의 바나듐 화합물의 특성 peak가 없어졌으며 전체적 intensity가 현저하게 적게 나타나고 있다. 질석의 첨가량을 30%로 하였을때의 X-선 회절 pattern은 바나듐 화합물의 특성 peak인 3.6Å의 위치가 3.20Å으로 이동되었으며 2.17Å의 peak는 거의 없어졌으며 12.3Å의 peak 위치에서 분리되었던 것이 하나로 화합하는 등 그외 몇개의 peak는 전혀 비정형으로 나타나고 있다. 또 전체적 바나듐 화합물은 전혀 다른 형태로 아주 적은 intensity로 나타나고 있다.

질석의 첨가량을 40%로 하였을때의 X-선 회절 pattern은 바나듐 화합물의 특성 peak인 7.25Å의 위치가 6.81Å으로 그 위치가 바뀌었고 3.16Å의 위치도 2.99Å으로 바뀌었으며 2.17Å의 peak는 거의 없어져 있다.

이상의 실험결과를 종합 분석하여 보면 질석의 첨가에 따른 인조재의 pattern이 달라진다는 사실을 찾아볼 수 있었다. 즉, 방식제로 첨가되는 질석이 유효와 반응하여 어떤 새로운 화합물을 형성하므로써 방식에 효과를 가져온다고 믿어진다.

인조재에 의한 부식시험에서 방식제의 첨가량을 10,

20, 30, 40, 50%씩 각각 달리했을 때 첨가량에 비례적으로 부식감소를 나타내는 곳과 첨가량 증가에도 부식량의 증가를 나타내는 현상이 나타났다. 즉, 10% 첨가한 경우에는 부식량의 감소는 거의 없었으나 20%부터 점차 부식량의 감소를 보이다가 35%의 첨가때에는 오히려 부식량이 증가를 보여주었으며 다시 40%에서 감소하는 현상을 나타내었다. 이러한 현상을 회절 시험으로 상호 비교하므로써 그 구조적 차이점을 확인하여 보았다.

질석의 첨가량을 30, 35% 첨가했을 때의 부식 생성물의 차이점은 30%인 경우에는 35%인 경우보다 철의 산화물이 더욱 많은 양으로 검출되었으며 바나듐 산화물은 오히려 감소 현상으로 나타났다.

이상의 결과에 따르면 질석의 방식효과는 첨가에 따른 회석작용에 의한 것이 아니라 어떤 복합화합물 형성에 의한 것이며 인조재에 대해 40% 이상 첨가했을 경우 효과가 뚜렷하며 방카 C유의 유효함량은 0.068%가 일반 평균치라던 방카 C유에 대하여 0.027%의 첨가가 적합하다 생각되며 일반적으로, 질석 무게는 연료유 무게×유효함량(%/100)×0.4가 된다. 그러나 이러한 식은 oil 중의 유효함량에만 의존한 것으로 실제 사용에 있어서는 다른 원소 영향도 고려하여야 할 것이며 입도조절에 따른 버너 노즐의 영향 및 열효율등이 접



토되어야 할 것이다.

#### 4. 결 론

1. 인조재에 질석을 첨가시켰을 경우 첨가량의 증가에도 불구하고 30~35% 첨가시 부식량이 증가하여 방식효과가 질석의 인조재의 회석에 의한 것이 아니라고 판명됐다.

2. X-선 회절분석으로 바나늄 화합물과 vermiculite가 새로운 복합화합물을 형성하여 방식작용이 됨을 알았다.

3. 금속현미경으로 부식시편 조직을 조사한 결과, 첨가량의 증가에 따라 결정입계 부식이 점차 감소되었으나 35% 첨가시에는 증가되었다가 40% 첨가부터 감소되었다. 이 결과는 부식을 측정 결과와 일치된다.

4. 인조재의 실험실적 방법에 의한 결과로 부디 방카 C油에 혼합되어야 할 첨가량은 oil 무게의 0.027%가 적당하여 일반적으로, 첨가질석무게 = 연료油무게 × 유효함량(%/100) × 0.4가 된다.

#### <참 고 문 헌>

1. A. Des. Brasunas and N. J. Grant. Accelerated Oxidation of Metals at High Temperature. Trans. A. S. M., **44**, 117 (1952)
2. W. D. Leslie and M. G. Fontana. Mechanism of the Rapid Oxidation of High Temperature, High Strength Alloys Containing Molybdenum. Transactions American Society for Metals **41**, 1213(1949)
3. H. D. Kessler and M. Hansen. A Study of Arc-Melted Molybdenum-Rich Chromium-Molybdenum alloys. Transactions American Society for Metals, **42**, 1008(1950)
4. S. S. Brenner. Catastrophic Oxidation of some Molybdenum-Containing Alloys. Journal of the Electro chemical Society, **102**, 16(1955)
5. F. C. Monkman and N. J. Grant. An Investigation of Accelerated Oxidation of Heat Resistant Metals Due to Vanadium. corrosion, **9**, 460 (1953)
6. A. Des. Brasunas. Accelerated Oxidation of Metals at High Temperatures. Massachusetts Institute of Technology Thesis (ScD) (1950)
7. Anton Des. Brasunas. Catastrophic Corrosion Resulting From Vanadium Pentoxide in Fuel Oil Ash. Corrosion, **11**, (1955) Jan.
8. T. Widell and I. Juhasz. Softening Temperature of Residual Fuel Oil Ash. Combustion, **22**, (1951)
9. S. H. Frederick and T. F. Eden. Corrosion Aspects of the Vanadium Problem in Gas Turbines. Corrosion, **11**, 35(1955)
10. J. J. Mcfarlane and N. Stephenson. Ibid, 46
11. C. T. Evans. Oil Ash Corrosion of Materials at Elevated Temperatures. Symposium on Corrosion of Materials at Elevated Temperatures, Spec. Tech. Publication A. S. T. M., (1950)
12. C. Sykes and H. T. Shirley. Special Report of Iron and Steel Institute, Number **43**, 153 (1951)
13. B. O. Buckland, C. M. Gardiner and D. G. Sander, Residual Fuel Oil Ash Corrosion. Paper was given at Annual Meeting of the American Society of Mechanical Engineers A-52-161(1952)
14. G. W. Cunningham and A. des. Brasunas. The effects of Contamination by Vanadium and Sodium Compound on the Air-Corrosion of Stainless Steel. Corrosion-National Association engineers **12** (1956)
15. E. K. Lim, H. S. Shim, Fundamental Studies on Domestic Vermiculite (1) Journal of the Ceramic Society of Korea, **3**, 170 (1966)
16. 田中雅美, 上池修 外 2 人, 膨脹蛭石の物理的 諸性質に及ぼす焼成條件の影響(1956)