鉄表面における黒鉛および鉄窒化物の生成

井 口 征 夫*

1. は じ め に

近年わが国では超大型高炉による豊富な溶銑供給力に支えられて、酸素上吹転炉による溶銑高配合の精錬が常識化されるようになった。その結果スクラップから混入するトランプエレメント含有量が非常に少なくなり、また溶銑脱硫や脱ガスなどの新しい技術が進歩したため、大量に生産される商用鋼といえども以前に比べて非常に高純化されてきている。また原材料の鉄鉱石もSやSbなどの多い東南アジア産が減り、純度の高いオーストラリア産が全輸入量の約半量を占めるようになってきており、このことも鋼の高純化に寄与している。このような状況の下で最近数年間に、わが国各社の新鋭製鉄所においては、冷延鋼板を最終焼鈍したあとの表面が著しく黒化するという新現象が相ついで多量に発生しはじめ大きな問題となった。またそれとは別に、鋼板の機械的性質あるいは時効、磁気特性などの物理的性質が悪化したいわゆる不合格品が頻発するという現象も起きてきた。

これらの問題について初歩的な調査研究が行なわれた結果、表面黒化は“焼鈍中に鋼中の炭素が黒鉛として鉄表面に析出するため”^{(1)~(5)}であり、そして後者は“焼鈍雰囲気中に含まれる窒素が容易に鋼中に拡散浸透するため”⁽⁶⁾⁽⁷⁾であることが解明された。さらに、これらの諸現象は鋼表面の“活性度”が律速している反応によるらしいこと、したがって鋼の純化と密接な関係があるらしいことが、多くの基礎的な研究あるいは現場生産上の知見から推察されるに至った。また鋼の精錬のみならず、たとえば母板酸洗や冷延潤滑油あるいは焼鈍雰囲気などの一連の鋼板製造過程における“鋼板表面に関係する因子”はそのほとんどが“表面を清浄化する”方向に歴史的な変遷がなされてきており、そのことも重要な関係があるらしいことがわかってきた。

このような背景のもとに、筆者は鉄表面における黒鉛

析出や浸室現象に関する一連の機構の解明研究を行ってきたが、本報ではその結果を要約するとともに、鉄以外の金属も含めて表面への特定元素の濃化現象や析出物の生成に関する現在知られつつある研究の一端を紹介したいと思う。

2. 鉄表面上の黒鉛析出

鋼中における炭化物、あるいは窒化物の析出挙動に関してはきわめて多くの研究が行なわれ、優れた解説^{(8)~(11)}もあるが、表面におけるこれらの生成に関しては従来ほとんど調べられていなかった。

黒鉛については、従来鋳鉄、鋳鋼⁽¹²⁾以外にも、高炭素鋼を球状化する目的で長時間焼鈍すると鋼中で黒鉛が形成されることがよく知られている⁽¹³⁾。また冷延鋼板を箱焼鈍する際、たとえばDXガスなどを用いると成分ガスのバランスによって鋼板表面上に煤(無定形炭素)が付着することがあり、これは従来からsooting現象として知られていた。一方、このような低炭素鋼($C < 0.08\%$)でしかも表面にのみ黒鉛が析出する現象があることについてはまったく知られていなかったが、最近に至り前述したように高純度の低炭素冷延鋼板表面をごく清浄にしたあと A_1 変態点以下の温度で適当な条件の下に長時間の箱焼鈍を行なうと、写真1に示すように表面が著しく黒化する現象が起こること、そして析出物は電子回折やX線回折の結果から格子常数 $a=2.464 \text{ \AA}$, $c=6.736 \text{ \AA}$ ($c/a=2.734$)の純黒鉛であることが証明されるに至った⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁴⁾。またこの黒鉛は鋼板表面の汚染物質や焼鈍雰囲気から由来するものではなく、まさに鋼中のCが鉄表面へ拡散析出したもので、しかもその際黒鉛の $\{002\}$ 面が鉄表面に平行に析出することも確認された。さらにこの黒鉛析出は鋼表面の結晶方位に著しく依存し、図1に示すように $\{110\}_\alpha$ を中心とする 15° 以内の方位粒上に優先析出すること、また鋼試料を焼鈍する際の板間隙(図2参照)、焼鈍雰囲気、焼鈍温度、鋼中の炭素量なども顕著な影響因子であることがわかった⁽¹⁾⁽⁴⁾。鋼の組成(第3元素)の影響に関しては、鋳鉄、鋳鋼および高炭素鋼の場合とはほぼ同様で、炭化物生成元素のグループおよび $\alpha\text{-Fe}$ 中への溶解度が少なく結晶粒界や表面に偏析しや

* 川崎製鉄株式会社技術研究所主任研究員、現在：サセックス大学
Formation of Graphite and Iron Nitrides on the Surface of Iron; Yukio Inokuti (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., Chiba. Present address: Materials Science Division, The University of Sussex, Brighton, U.K.)
1975年11月27日受理

写真1 0.04% C の商用鋼表面を化学研磨し、630°C から 700°C 間の各温度で真空中 15 min 焼鈍したあと 30°C/hr で徐冷したとき、析出した黒鉛の光顕写真。

図1 0.04% C の商用鋼を歪み焼鈍法により粒成長させ、試料表面を化学研磨したあと 700°C $\times$ 15min 真空焼鈍し、30°C/hr で徐熱したときの表面上の黒鉛析出状況(下図)と鉄表面方位による析出程度の相違(上図)。(上図中の番号は下図中の同番号の粒に対応)

すい元素のグループがそれぞれ微量のある一定値以上含まれていると黒鉛析出が有効に抑制される(図3参照)。一方、Cのみを含む純鉄表面に種々の元素を含む希薄水溶液をあらかじめ塗布してから焼鈍すると、図3で明ら

図2 0.04% C の高純度鉄表面を化学研磨したあと、試料を重ねて 700°C $\times$ 15min 真空焼鈍し、30°C/hr で徐冷したときの試料間隙の大きさによる黒鉛析出程度の相違。

かなように、第4、5および6族の諸元素、すなわち α -Fe 中への溶解度が少なく結晶粒界や表面に偏析しやすい元素(Sn, Pb, As, Sb, Bi, S, Se および Te)を含む溶液で処理した場合にのみ黒鉛析出が強力に抑制される。その中でも S, Se および Te を含む希薄水溶液では、図4から明らかなように、わずか数 ppm 程度の濃度をもつ溶液処理でも黒鉛析出が有効に抑制される。しかもこの場合の黒鉛析出抑制力は周期律表における下の周期そして右の族の元素ほど強く、したがってこのような微量の特定不純物元素による鉄表面の不活性化が著しい支配因子となっていることが明らかとなった⁽³⁾⁽⁵⁾。

一方、純鉄を浸炭雰囲気中で焼鈍したときも、図5に示すようにやはり表面に黒鉛が形成され、このときも $\{110\}_\alpha$ から約 15° 以内の結晶粒上に優先析出することは変わらないが、この場合の析出形態は針状で、鋼中から表面に析出した黒鉛のそれとは異なっており、また格子常数 c/a もやや大きいほうへずれている。

3. 鉄表面上の窒化物の析出

鉄への浸窒が起こる際の律速過程や関係因子を調べた結果、基本的には黒鉛析出の場合と同様にやはり特定第

図3 鉄表面あるいは鋳鋼、鋳鉄、高炭素鋼中での黒鉛析出程度に及ぼす第3元素の影響比較。

図4 S, Se あるいは Te を含む希薄水溶液を鉄表面に塗布し, $700^{\circ}\text{C} \times 6 \text{ hr}$ の真空焼鈍したときの鉄表面上の黒鉛析出程度の変化。

図5 純鉄を浸炭雰囲気中で焼鈍したあとの表面黒鉛析出状況(下図)と鉄表面方位による析出程度の相違(上図)。(上図中の番号は下図の同番号の粒に対応)

3 元素による鋼表面の不活性化が重要な役割を果たすことがわかったが、この研究途中で鉄表面に生ずる鉄窒化物の挙動に関しいくつかの興味ある現象が見知された。ここではそのことについて要約する。

まず写真 2⁽¹⁴⁾は $\{111\}_\alpha$ 結晶を窒化雰囲気中で焼鈍したとき鉄表面上に析出した格子常数 $a=2.705 \text{ \AA}$, $c=4.376 \text{ \AA}$, ($c/a=1.618$) の稠密六方構造の Fe_3N である。この Fe_3N は約 $450\sim 550^\circ\text{C}$ の窒化温度範囲において $\{111\}_\alpha$ 結晶粒上に優先析出し、 $\langle 211 \rangle_\alpha$ 方向に成長する。この Fe_3N の断面を観察すると、写真 3 に示すように、鉄表面から内部にくさび状となって成長しており、またこの先端から針状の Fe_4N が析出している。従来、 Fe-N 状態図を作成する目的で、 Fe 粉末を窒化させる研究がいくつか行なわれており、そのときに稠密六方構造の ϵ -相 ($\text{Fe}_{(3-x)}\text{N}_{(1-y)}$) が $7\sim 11\%$ N の広範囲にわたって形成されることが報告されていたが^{(15)~(18)}、写

写真 2 $\{111\}_\alpha$ 結晶を $\text{H}_2 + \text{NH}_3(25\%)$ 雰囲気中で $450^\circ\text{C} \times 20 \text{ min}$ 焼鈍したとき、表面に析出した Fe_3N の断面の走査型電顕写真。

写真 3 $\{111\}_\alpha$ 結晶を $\text{H}_2 + \text{NH}_3(25\%)$ 雰囲気中で $500^\circ\text{C} \times 10 \text{ min}$ 焼鈍したとき、表面に析出した Fe_3N の断面の走査型電顕写真

図 6 $\text{H}_2 + \text{NH}_3(25\%)$ 雰囲気中で $500^\circ\text{C} \times 20 \text{ min}$ 焼鈍したとき表面上に形成される窒化物 (Fe_{16}N_2 , Fe_4N および Fe_3N) の鉄表面方位依存性。

真 2 および 3 の鉄表面上に析出した Fe_3N は化学量論的に完全な Fe_3N であることが確認された。なお Fe_3N は鉄中で形成されたという報告はなく、また鉄表面に析出することも今回初めて知られた現象である⁽¹⁴⁾。

同様の窒化雰囲気中において、格子常数 $a=3.795 \text{ \AA}$ ⁽¹⁹⁾ の面心立方構造の Fe_4N が $\{210\}_\alpha$ 結晶表面に、そして格子常数 $a=5.72 \text{ \AA}$, $c=6.29 \text{ \AA}$ ($c/a=1.10$)⁽²⁰⁾ の体心正方構造の Fe_{16}N_2 が $\{001\}_\alpha$ 結晶表面にそれぞれ優先析出する。前者の Fe_4N は広い窒化温度範囲 (約 $350\sim 700^\circ\text{C}$) で析出するが、 Fe_{16}N_2 は $450\sim 500^\circ\text{C}$ の温度範囲のみで析出する。

以上 3 種の窒化物析出の鉄結晶表面方位依存性を図 6 に示す。この場合 $\{111\}_\alpha$, $\{210\}_\alpha$ および $\{001\}_\alpha$ の各方位からかなり離れた方位の結晶表面、たとえば $(433)_\alpha$ 結晶表面 (図 7 の下の写真) では Fe_3N と Fe_4N が、また $(017)_\alpha$ 結晶表面 (写真 4) では Fe_4N と Fe_{16}N_2 がそれぞれ固有の成長方向に安定して析出することが注目され、このような現象は表面での析出の大きな特徴と考えられる。

鉄中においては、 250°C 以下の低温でまず Fe_{16}N_2 が準安定的に析出し、温度を上げるとこの Fe_{16}N_2 がいったん溶解し、つぎに 450°C ぐらいまでは安定な Fe_4N が析出することが²¹⁾、電気抵抗⁽²¹⁾⁽²²⁾、内部摩擦^{(22)(23)~(26)}、比熱⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾、磁気余効⁽²⁵⁾⁽²⁹⁾ および硬度⁽²²⁾⁽³⁰⁾ 測定などから明らかにされている。そして主に電顕観察の結果から Fe_{16}N_2 は $\{001\}_\alpha$ ^{(31)~(34)}、 Fe_4N は $\{210\}_\alpha$ ^{(31)~(33)(35)} をそれぞれ整合面として析出することが実証されている。

このように鉄表面と内部では窒化物の析出挙動が異なるが、とくに表面では Fe_{16}N_2 が高温まで安定に析出していることが注目される。鉄表面に析出した Fe_{16}N_2 の断面を観察すると、写真 5 のように、鋼中にも $\langle 100 \rangle_\alpha$ 方向に沿って成長していることがわかる。このことから窒化物と鉄表面あるいは周囲のマトリックスとの整合関係が、これらの析出と成長に対してきわめて重要な因子となっていることが推定される。さらに鉄表面に析出した窒化物は鉄中でのそれらと比較して、 Fe_{16}N_2 では $5\sim 10$

倍, Fe_4N では 10~15 倍も大きく成長している。また鉄表面上の窒化物析出形態は, Fe_{16}N_2 では棒状で鉄中のそれと類似しているが, Fe_4N は鉄中での針状のものと

図 7 $(433)_\alpha$ 結晶を $\text{H}_2 + \text{NH}_3$ (25%) 雰囲気中で $450^\circ\text{C} \times 20 \text{ min}$ 焼鈍したとき表面上に形成した Fe_3N と Fe_4N の走査型電顕写真(下図)およびこの $(433)_\alpha$ 面を $(111)_\alpha$ 面に投影したときの Fe_3N と Fe_4N の成長方向を示すステレオ図形。

写真 4 $(017)_\alpha$ 結晶を $\text{H}_2 + \text{NH}_3$ (25%) 雰囲気中で $500^\circ\text{C} \times 20 \text{ min}$ 焼鈍したとき、表面に析出した Fe_4N と Fe_{16}N_2 の走査型電顕写真。

写真 5 $(190)_\alpha$ 結晶を $\text{H}_2 + \text{NH}_3$ (25%) 雰囲気中で $500^\circ\text{C} \times 20 \text{ min}$ 焼鈍したとき、表面に析出した Fe_{16}N_2 の断面の走査型電顕写真。

は異なり、全体的に塊状となっているものの、鉄の結晶粒表面方位によって著しく異なっている。この現象もやはり窒化物とマトリックスの整合関係の差に起因しているものと思われ、このことについては次節で述べる。

ところで、純鉄単結晶をいったん 0.5~1.0% N 窒化したあと、こんどは真空中で焼鈍すると、 $280 \sim 480^\circ\text{C}$ の高温範囲で $\{001\}_\alpha$ を含むその近傍方位の結晶表面にやはり Fe_{16}N_2 が、そしてそれ以外の結晶表面には Fe_4N が析出する⁽³⁶⁾。しかしこの処理の場合、 Fe_3N は $(111)_\alpha$ 結晶においても析出せず、 Fe_4N がわずかに析出するのみであることが注目される。

4. 析出する黒鉛および窒化物と鉄の整合性

従来、鉄表面を酸化させた場合、その初期に形成される FeO の核の数には著しい表面結晶方位依存性がある。 $\{001\}_\alpha$ 結晶にそれが優先的に起こることが知られている^{(36)~(40)}。これは FeO と鉄マトリックスとの整合関係が $\{001\}_\alpha$ 面上でもっともよく満足されるためと考えられている。すなわち図 8 から、鉄と FeO の整合関係は、

$$\{001\}_{\text{FeO}} // \{001\}_\alpha, \langle 100 \rangle_{\text{FeO}} // \langle 110 \rangle_\alpha$$

であり、このときの両者の 2 次元的(面積的)な不整合率は約 11% とかなり小さい。これと同様のことが $\{011\}_\alpha$ 結晶表面上での黒鉛の優先析出についても考えることができ、実験結果から鉄表面上の黒鉛とマトリックスとの整合関係は、

$$\{002\}_G // \{011\}_\alpha, \langle 100 \rangle_G // \langle 111 \rangle_\alpha$$

と推察される。このときの両者の面積不整合率は約 10% で、 FeO の場合よりわずかに小さい。

図8 FeO および黒鉛と鉄との整合関係。

図9 Fe₃N, Fe₄N および Fe₁₆N₂ と鉄との整合関係。

つぎに鉄窒化物については、図9に示すように、まず鉄表面上の Fe₃N とマトリックスとの整合関係は、

$$\{002\}_{Fe_3N} \parallel \{111\}_{\alpha}, \langle 100 \rangle_{Fe_3N} \parallel \langle 211 \rangle_{\alpha}$$

と考えられるが、このときの両者の面積不整合率は約13%でかなり大きいことがわかる。

また鉄表面上の Fe₄N とマトリックスとの整合関係は

$$\{112\}_{Fe_4N} \parallel \{210\}_{\alpha}, \langle 110 \rangle_{Fe_4N} \parallel \langle 001 \rangle_{\alpha}$$

と考えられ、これは Mehl ら⁽³⁵⁾、Booker ら⁽³¹⁾、および Pitsch ら⁽³²⁾が鉄中で確認した関係と一致する。このときの Fe₄N とマトリックスの面積不整合率は約で4%で

図10 Fe₃N, Fe₄N および Fe₁₆N₂ の結晶構造。

非常に少ない。最後に鉄表面上の Fe₁₆N₂ とマトリックスとの整合関係は、

$$\{001\}_{Fe_{16}N_2} \parallel \{001\}_{\alpha}, \langle 100 \rangle_{Fe_{16}N_2} \parallel \langle 100 \rangle_{\alpha}$$

と考えられ、これは Fe-N マルテンサイトの焼もどし過程で鋼中における析出の研究から Jack⁽²⁰⁾ が最初に予想し、後に電顕観察により Booker ら⁽³¹⁾、Pitsch⁽³²⁾そして Keh と Wriedt⁽³³⁾などによって実証された結果と一致している。なお、この関係における面積不整合率は零であり、きわめてよい整合であることがわかる。

以上のように、鉄表面に黒鉛や窒化物が析出する現象には多くの因子が関係しているが、とくに特定第3元素による鉄表面の活性化の有無と、結晶学的整合関係が重要であることが確かめられた。Fe₃N は、今回初めて鉄表面に析出することが知見されたが、これのみが鋼中に析出しない理由は、やはり整合性がもっとも悪いためと考えられる。析出している Fe₃N の先端から、鉄の表面上でも、また内部に向っても整合性の良い Fe₄N がつづいて析出成長する実験事実(写真3)もこのことを支持していると考えられる。また、Fe₁₆N₂ の高温析出と安定性に関しては、図10に示すように、その結晶のa, b軸方向は2.86 Åで鉄のそれとまったく同じであり、c軸方向にのみのびた格子をもっているため、{001}_α結晶表面

上では歪みエネルギーの増加がほとんどないことによると考えられる。

5. その他の主として置換型合金における表面現象

近年, EPMA, IMMA, FIM, AFS および ESCA 等の分析機器の発達により多くの置換型合金において表面の挙動が内部のそれと非常に異なる興味ある現象が知られるようになってきた。たとえば鋼中の $B^{(41)}$, $Sn^{(42)}$, $Sb^{(42)(43)}$, $S^{(42)(44)}$, $P^{(42)}$, $Al^{(45) \sim (47)}$, $Mn^{(48) \sim (50)}$, $Cr^{(43)}$, $Ni^{(50)}$, $Mo^{(51)}$ などには焼鈍中に表面近傍へ濃化が起こることが報告された。図 11 には Fe-0.1% Al 合金単結晶を焼鈍したときの鉄表面近傍への Al 濃化の一例を示すが、表面結晶面によっても濃化の程度が異なり、 $\{001\}_\alpha$ 結晶面近傍でもっとも著しいのが特徴である。Fe 以外の置換型合金においては、Cu 中の $Sb^{(52)}$, Zr 中の $S^{(53)}$, Hf 中の $Zr^{(53)}$, Cu-Ni 合金中の $Cu^{(54)(55)}$, Cu 中の Sn および $Al^{(56)}$ などについて焼鈍中に表面濃化が起こることが報告されている。

図 11 Fe-0.1% Al 合金単結晶表面を化学研摩し、700°C x 20 hr の真空焼鈍を行なったあと、表面近傍の断面について Al の濃度変化を IMMA 測定した結果。

また上記の直接分析による研究とは異なり、間接的な方法による結果ではあるが、Pb 中の Sn , Au および $Ga^{(57)}$, $NiGa$ および $NiAl$ 中の $O^{(58)(59)}$ などについては表面近傍の硬度変化、Cu 中の $Bi^{(60)}$, Cu 中 $Sb^{(52)}$ については表面エネルギーの測定、また Cu 中の $Zn^{(61)}$, Au 中の Co , $Ni^{(62)(63)}$, Ag 中の $Co^{(64)}$ などについては表面近傍での拡散の異常により、それぞれ表面に濃化が起こることが報告されているが、これらの原因については理論的に解明されていないのが現状である。

6. おわりに

鉄表面上の黒鉛および窒化物の生成を中心に、重要と

思われるいくつかの実験結果を紹介したが、金属の表面およびその近傍における異常現象については、これから解明すべき問題が数多くあると思われる。本稿が表面での析出挙動に関する知識の一助となれば幸甚であり、浅学をまかえりみず執筆させて頂いた。

また非常に短期間でまとめるを得なかったため、あるいは重要な文献が抜けていることも考えられ、この点をおわびしたい。最後に、本稿の発表を許可された川鉄技研所長三本木貢治博士ならびに終始御指導を頂いた薄板研究室長大橋延夫博士に感謝の意を表する。

文 献

- (1) 井口征夫, 西田 稔, 小西元幸, 大橋延夫, 後藤実成, 佐々木 徹: 鉄と鋼, **58**(1972), S276, および後藤実成, 佐々木 徹, 鎌田晃郎: 未発表データ(川崎製鉄レポート)。
- (2) 花井 諭, 北西 碩, 塚原靖夫: 鉄と鋼, **58**(1972), S275。
- (3) 井口征夫, 西田 稔, 小西元幸, 大橋延夫: 鉄と鋼, **59**(1973), S194。
- (4) Y. Inokuti: Trans. ISIJ, **15**(1975), 314。
- (5) Y. Inokuti: Trans. ISIJ, **15**(1975), 324。
- (6) 西田 稔, 井口征夫, 小西元幸, 大橋延夫: 鉄と鋼, **59**(1973), S657。
- (7) 川村和郎, 大坪孝至, 森 隆: 鉄と鋼, **60**(1974), S330。
- (8) 谷野 満: 金属学会会報, **11**(1972), 23。
- (9) 谷野 満, 青木宏一: 製鉄研究, **262**(1969), 86。
- (10) D.H. Jack and K.H. Jack: Materials Sci. and Eng., **11**(1973), 1。
- (11) 今井勇之進: 金属学会会報, **14**(1975), 405。
- (12) たとえば W. ヒュームロザリー著(平野賢一訳): 鉄鋼物性工学入門, 共立出版, p.269。
- (13) たとえば C.R. Austin and M.C. Fetzer: Trans. ASM, **35**(1945), 485。
- (14) Y. Inokuti, N. Nishida and N. Ohashi: Met. Trans., **6A**(1975), 773。
- (15) K.H. Jack: Acta Crystallogr., **5**(1952), 404。
- (16) V.G. Paranjpe, M. Cohen, M.B. Bever and C.F. Hendrickes: Trans. AIME, **188**(1950), 261。
- (17) S. Brunauer, M.E. Jefferson, P.H. Emmett and S.B. Hendricks: J. Amer. Chem. Soc., **53**(1931), 1778。
- (18) O. Eisenhut and E. Kaupp: Z. Electrochem., **36**(1930), 392。
- (19) ASTM index according to K.H. Jack: Proc. Royal Soc., **A 195**(1948), 34。
- (20) K.H. Jack: Proc. Roy. Soc., **A 208**(1951), 216。
- (21) T. Oi and K. Sato: Trans. JIM, **7**(1966), 129。
- (22) C.A. Wert: Thermodynamic in Physical Metallurgy, A.S.M., (1950), p.178。
- (23) L.J. Dijkstra: Trans. AIME, **185**(1949), 252。
- (24) C.A. Wert: J. Appl. Phys., **20**(1949), 943。
- (25) C.A. Wert: Acta Met., **2**(1954), 361。
- (26) K. Sakamoto, H. Kimura and T. Sugeno: Japan J. Appl. Phys., **31**(1962), 530。
- (27) H.U. Astrom: Arkiv f. Fysik., **8**(1954), 495。
- (28) H.U. Astrom and G. Borelius: Acta Met., **2**(1954), 547。

- (29) M.Nacken and J.Rahmann : Arch.Eisenhüttenw., **33**(1962), 131.
- (30) C.A.Wert : Trans.AIME, **191**(1951), 1179.
- (31) C.R.Booker, J.Norbury and A.L.Sutton : J.Iron Steel Inst., **187**(1957), 205.
- (32) W.Pitsch : Arch.Eisenhüttenw., **32**(1961), 493.
- (33) A.S.Keh and H.A.Wriedt : Trans.Met.Soc. AIME, **224**(1962), 560.
- (34) K.F.Hale and D.McLean : J.Iron Steel Inst., **201**(1963), 337.
- (35) R.F.Mehl, C.S.Barrett and H.S.Jarabek : Trans.AIME, **11**(1934), 211.
- (36) 井口征夫, 西田 稔, 大橋延夫 : 金属学会講演概要集, (1973・4), 26.
- (37) J.Bardolle and J.Benard : Compt.Rend., **239**(1954), 706 ; **248**(1959), 1658.
- (38) F.A.Gulbransen : Rev.Metals, **45**(1948), 181.
- (39) E.A.Gulbransen and P.Ruka : J.Electrochem. Soc., **99**(1952), 360.
- (40) M.A.Hughes and J.G.Cutton : Trans. ASM, **37**(1946), 110.
- (41) H.E.Bishop and J.C.Riviere : Acta Met., **18**(1970), 813.
- (42) K.F.Watterson and G.W.Simmons : to be published
- (43) L.A.Harris : J.Appl.Phys., **39**(1968), 1428.
- (44) P.L.Gruzin, S.V.Zemskii, V.I.Grigorkin, L.N.Moskaleva, V.K.Salkova and M.F.Chernenilov : Met. Sci. and Heat Treat., **1**(1970), 103.
- (45) J.Ferrante and D.H.Buckley : Trans.ASME, **15**(1972), 18.
- (46) 角山浩三, 大橋善治, 鈴木敏子 : 川崎製鉄技報, **7**(1975), 1.
- (47) 井口征夫, 鶴岡一夫, 大橋善治, 大橋延夫 : 金属学会講演概要集, (1973・10), 264.
- (48) D.J.Blickwede : Metal Progr., **96**(1969), 77.
- (49) D.J.Blickwede : Trans. ASM, **61**(1968), 653.
- (50) M.L.Wayman and J.T.Gray : Acta Met., **22**(1974), 349.
- (51) G.J.Barnes, A.W.Aldog and R.C.Jerner : J.Electrochem.Soc., **119**(1972), 684.
- (52) M.C.Inman, D.McLean and H.R.Tipler : Proc.Roy.Soc., **A 273**(1963), 538.
- (53) G.J.Dooley and T.W.Hoas : J.Met., **22**(1970), 17.
- (54) K.Nakayama, M.Ono and H.Shimizu : J.Voc. Sci.Tech., **9**(1972), 749.
- (55) Y.Takasu and H.Shimizu : J.Catal., **29**(1973), 479.
- (56) J.Ferrante : Acta Met., **19**(1971), 743.
- (57) K.T.Aust and J.H.Westbrook : Acta Met., **19**(1971), 521.
- (58) A.U.Seybolt and J.H.Westbrook : *Proc. 5th Planse Seminar*, (1964), p.845.
- (59) A.D.Seybolt, J.H.Westbrook and D.Turnbull : Acta Met., **12**(1964), 1456.
- (60) E.D.Hondros : Met. Sci. J., **6**(1972), 110.
- (61) D.L.Styrls and C.T.Tomizuka : J. Appl. Phys., **34**(1963), 1001.
- (62) A.J.Mortlock : Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968), 1963.
- (63) A.J.Mortlock : J.Aust. Inst. Met., **14**(1969), 98.
- (64) T.S.Lundy and R.A.Podgett : Trans. Met. Soc. AIME, **242**(1968), 1897.

トピックス

排気弁の腐食とリン化合物

材料の使用環境の変化により腐食原因も多様化しているが,「化学と工業」に排気弁の腐食とリン化合物の問題が報告されているので*,その概略を示す。ある環境条件のもとで,内燃機関の排気弁が急速に酸化消耗される現象(burning)があり,その原因として材料面上の緻密な高融点酸化物が燃料中の不純物や添加物から生成される PbO , V_2O_5 の存在により低融点混合物に変化すること⁽¹⁾, また, Cr の炭化なども指摘されている⁽²⁾⁽³⁾。

最近の内燃機関では使用中の金属面上の析出物の性質を改善して着水を順調に行なわせるため燃料中にリン化合物の添加が一般に普及している。問題の腐食環境中には Pb のハロゲン化物,硫酸塩あるいは酸化物などが存在し,複雑な挙動をするが⁽⁴⁾,排気弁の消耗部分には多

孔質の厚い被膜が存在し,これは P , S , Pb からなり,また, Pb は大部分 P と,一部は S と結合していることが見いだされた⁽⁵⁾。

そこで,リン化合物をピロリン酸鉛と仮定して, $Na_2SO_4-Pb_2P_2O_7$, $Na_2SO_4-Na_4P_2O_7$, $PbSO_4-Pb_2P_2O_7$ などの混合塩の融液中で,ステンレス鋼(18% Cr), Co 基合金(X-40), Ni 基合金(Nimonic 115)について 500~700°C で腐食テストを行なった結果, Pb のリン化合物の添加で,いずれの合金試片とも腐食性が著しく増大した。低融点混合物の生成がリン化合物による腐食促進の原因の一つと考えられる。

* 佐治 孝 : 化学と工業, **28**(1975), 438.

- (1) W.E.Cowley, P.J.Robinson and J.Flack : Proc.Inst. Mech.Eng., **179** Part 2 A(1954/5).
- (2) H.T.Daniell and K.A.Peakall : J.Iron Steel Inst., **182**(1956), 144.
- (3) H.R.Copson and F.S.Lange : Corrosion, **15**(1959), 194.
- (4) J.R.Lodwick : J.Inst. Petroleum, **50**(1964), 297.
- (5) A.S.Radcliff and J.Stringer : Corrosion Science, **14**(1974), 483, 651. (K.M)