HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	鉄クロム系合金に於ける475℃脆性の不仂態化に及ぼす影響について
Author(s)	和田, 良澄; 岩田, 明
Citation	北海道大學工學部研究報告, 17, 151-163
Issue Date	1957-12-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40611
Type	departmental bulletin paper
File Information	17_151-164.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

鉄クロム系合金に於ける475°C脆性の不働態化に及ぼす影響について

和田良澄
岩田明
(昭和32年9月30日 受理)

Influence of 475°C Embrittlement on the Passivation of 25 pct. Chromimum Steel.

Ryocho WADA
Akira IWATA

Abstract

Abnormal phenomenon so called "475°C embrittlement" has been found in iron chromium alloy with about 25 pct. chromium and anodic dissolution of the alloy is decreased by annealing at 475°C. To make sure of the relations between the decrease of anodic dissolution and the chromium content of the alloy, anodic polarization in sulphuric acid was measured and the influence of 475°C embrittlement on the passivation of the alloy is discussed in this paper.

Anodic polarization of active state of alloys in 1% sulphuric acid is measured. The anodic polarization has linear relation with current density and the inclination of this line is found to become steeper with increase of the chromium content of the sample. These inclinations are almost the same in furnace-cooled and annealed samples until about 22 pct. chromium, however, in the alloys which have more than 22 pct. chromium, the inclination of the annealed sample becomes greater than the inclination of the furnace-cooled sample. Also, both samples show the same lower critical current density up to 22 pct. chromium content, however the lower critical current density of annealed sample with more than 22 pct. chromium suddenly decreases.

From the measurement of anodic polarization in the same electrolyte until passivation of the second stage has occurred, it is observed than when the current density increases and decreasease, the polarization curve of the furnace-cooled sample shows reversible change, but the polarization curve of the annealed sample shows irreversible change. Upper critical current density rises with increase of the chromium content of the sample and at more than about 20 pct. chromium the critical current density of the annealed sample becomes smaller than that of furnace-cooled sample.

From consideration of these experimental data, the decrease of the anodic dissolution which is produced by annealing of the sample may be said not to be the change of the partial molar free energy or stabilization of the oxide film by the formation of the superstructure. Evans' slip resistance theory only would be adaptable to explain the cause.

§1. 緒 言

鉄クロム系合金の 25% Cr 附近の合金はフェライト系耐熱合金として工業的に広く用いられている。所でこの合金には所謂 "475°C 脆性" と呼ばれる異常現象が古くより知られて居りその原因として

1. 折出説 (炭化物の折出[4),32)] クロム酸化物の折出[5)] 燐化物の折出[6)] 未知成分の折出[7),8)])
2. 規則格子説 (Fe_3Cr の生成[9)~11)] FeCr の生成[12)~14)])

がある。そして試料に純粋な鉄及びクロムから作つた合金を用いても尚大きな異常硬化が認められる事から不純物の折出によるものとは考えられないが，折出説も有力である。又規則格子としては Fe_3Cr, FeCr の 2 つが考えられ FeCr 規則格子の存在する事は確かであるが[1)~3)] これが 20% Cr 附近迄存在するか否かは不明であり，この附近の組成の合金に迄異常が認められ且つ 25% Cr 附近で著しく異常硬化が認められる事は Fe_3Cr の存在を考えるのに都合がよい。しかしながら Fe_3Cr は X 線によつてその存在を確める事は困難で従つて直接その存在を確証したものはなく 25% Cr 附近の合金が 475°C 附近の長時間の焼鈍によつて硬度が異常に高くなり比熱曲線に peak が現われる事から推定されるにすぎない。

この合金の陽分極曲線を硫酸中で求めた研究によれば[15),16)] Active state で鉄が優先的に溶出し尚も電位が高まると遂に不働態化するに至る。その後更に電位を高めて行くと今度はクロムが Cr^{+6} としてはげしく溶解し，その後再び不働態化して酸素発生電位になる事が知られている。即ち 1 つの合金で鉄の優先溶出とクロムの優先溶出との 2 つを分離して測定出来る点で興味がある。更に森岡等[15)] は 26% Cr の合金を 490°C に焼鈍すると陽極的溶解が起り難くなる事を見出しこれは Fe_3Cr 規則格子の生成による現象であろうと述べている。所がこの様な現象が合金組成によつてどの様に変化するかを求めた研究はない。而してこれを研究する事は工業的に大切であると考えられるのみならず，この現象の機構を考察する上にも是非共必要な事であり，又この合金は上記の如く機構の考察上好都合な電気化学的挙動を示す事が知られているので 475°C 脆性の不働態化に及ぼす影響と合金組成との関連を求めその機構を考察する目的で本研究を行つた。

§2. 試料の調製，硬度測定

1. 試料の調製

電解鉄と低炭素フェロクロムを高周波電気炉にて溶解し，脱酸剤を加える事なしにそのまま凝固させて直径 20 mm，高さ 40 mm の鋼塊を作り，それより 6×6×40 mm の角柱を切り出しそれを圧延焼鈍を繰返して 0.3×10 mm の断面を有する板に加工した。加工後分析試料を採取して分析した結果を Table 1 に示す。

試料の熱処理は試料を 0/4 迄エメリーペーパーで研磨して後，真空中で 1000°C に 3 時間保

Table 1. Composition of the samples

Sample (No.)	Cr. (mol%)	Sample (No.)	Cr. (mol%)
1	11.46	7	24.62
2	13.08	8	27.18
3	13.88	9	31.45
4	14.40	10	33.42
5	18.01	11	36.50
6	22.34		

持して炉中冷却したものを1000°C×3 hr として示す。この試料について各種の実験を行い実験終了後又 0/4 迄エメリーペーパーで研磨し，これを真空中で475°C に 100 時間保持し，炉中冷却したものを 475°C×100 hr として示す。熱処理をおわつた試料はすべて軽く 0/4 迄エメリーペーパーで表面を研磨して後，電解研磨(研磨液は過塩素酸—無水醋酸系)にかけ，電位測定部以外の出来るだけ測定部に近い部分で硬度を測定後，再び 0/6 エメリーペーパーで表面を軽く仕上げて，電位測定の試料とした。

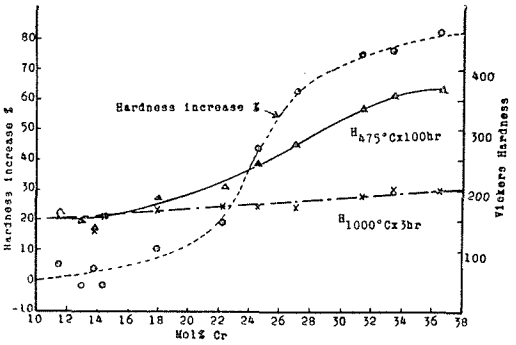


Fig. 1. Vickers hardness number and hardness increase pct. versus chromium content.

2. 硬度測定

硬度計は明石の微小硬度計を使用し荷重 500 gr を使用した。1つの試料につき3回測定してその平均値をもつて硬度とした。又

$$\text{硬度増加率}\% = \frac{H_{475°C\times100hr} - H_{1000°C\times3hr}}{H_{1000°C\times3hr}}$$

として硬度増加率を算出した。組成と硬度及び硬度増加率との関係を Fig. 1 に示す。

§3. Lower critical current density

1. 測定方法

測定槽は Fig. 2 に示す。測定槽下部の水銀は予備電解用陰極である。即ち図の位置迄水銀を入れてコツクを閉じこの水銀を陰極として予備電解を行う。予備電解が終るとコツクを開いて水銀を流し出してコツクを閉じる。測定条件は電解液は 1% H_2SO_4, 温度は 20°C に恒温水槽で保つた。電解液は煮沸して大部分の溶解空気を除去し，冷却後電解槽に入れて水素を測定槽の壁に沿つて吸込み液を攪拌しつつ予備電解を1時間行う。予備電解は水銀を陰極とし，白金網状電極を陽極として 1 mA の電流を流す。予備電解用陰極電極材料として白金及び水銀が用いられる[18)~20)]が，水銀はその水素過電圧が極めて大きく，従つて折出し難い不純物の電解折

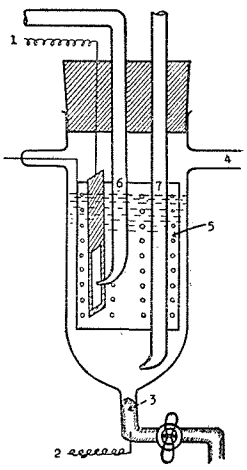


Fig. 2. Polarization cell.
1. Sample
2. Electrode for pre-electrolyzing
3. Marculy
4. Hydrogen gas outlet
5. Netted Pt. electrode
6. Calomel elctrode
7. Hydrogen gas inlet

出に有利であり，又予備電解後これを系外に取去るのに都合がよいのでこれを用いた。又電解液中の酸素の除去については電解液中に微量に液存する酸素は電解的に発生機の水素で有効に除去し得る。水素ガスは苛性カリ溶液の電解によつて作り濃硫酸＋重クロム酸加里，及びピロギャロールの洗ビンを通して測定槽中に送り込む。排出管は water seal して空気の逆流を防いでいる。図中の白金網状電極は予備電解時には陽極となり測定時には陽分極反応の際に陰極として使用するものでcellの外周全面を覆い大きな有効面積を有している。これは試料面の電流分布を均一にする事を目的として居り，分極が小さいので陰分極反応の測定に際しても陰極との分離を必要とせず[19),21)]，$H^+ + H^+ \rightleftarrows H_2$ なる可逆反応のみ起る。

予備電解後電極を入れ，高圧バッテリーと高抵抗とを用いて定電流を流し電位を測定し，5分後電位に変化がなければ又電流を増し，電位を測定して5分保ちその間電位が変化する様な事があれば更に5分間その儘にする。そして電位が安定してから次の電流密度に高める。かくて不働態化するに至る迄測定する。

2. 測定結果

陽分極曲線は電流密度と直線的関係にあり $\pi = a - bi$ と表す事が出来る。但し π は Anodic polarization, i は Current density, a, b は Const. である。

この Anodic reaction は (1) $Fe \rightarrow Fe^{++}$, (2) $Cr \rightarrow Cr^{+++}$ or Cr^{++} なる反応である事[15),17)]が知られて居り，(1) の反応は (2) の反応よりも容易であるから，クロムの含有量の少ないものは b の値が小さくクロムの含有量の多いもの程 b は大になる。この b の値をクロムの含有率に対して図示すれば Fig. 3 の如し。この図に於いてクロム 22% 迄は 1000°C×3 hr と 475°C×100 hr との間に b の値に大きな差はないが，これを過ぎると b の値に大きな差を生ずる事がわかる。尚 475°C×100 hr の試料のクロム含有量の大きい所は測定点不足のため b の値を求め得なかつた。次に Lower critical Current desity とクロム含有率との間の関係を Fig. 4 に示す。図に於いて×及び△印はその Current density に際して不働態化が起つた電流密度であり⊙及び◉印はその直前に測定した電流密度でこの時は不働態化を

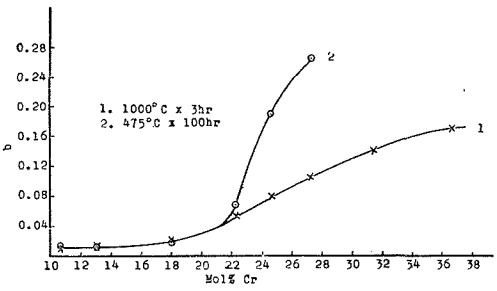


Fig. 3. Inclination of the anodic polarization curve in 1% sulphuric acid.

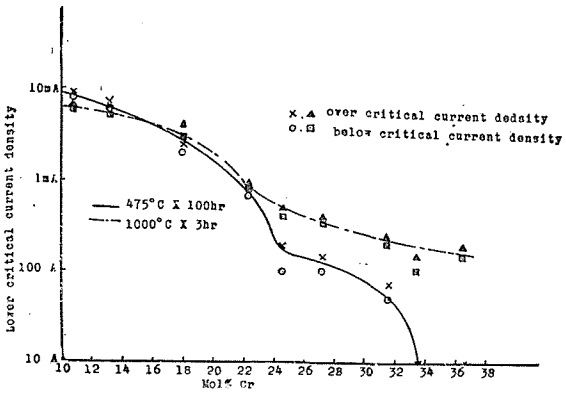


Fig. 4.　Lower critical current density of iron chromium alloys in 1% sulphuric acid.

起さなかつたから従つて Critical current density はこの間に存在するものと考えられる。この図に於いてクロム含有量が22%をすぎると1,000°C×3 hr と475°C×100 hr との間に差が現われて475°Cに焼鈍した試料は急激に Critical current density が小さくなる事がわかる。

§4.　水素過電圧の測定

Piontelli[22] は過電圧現象は相の変化や金属の内部構造に従つて変化する事をのべている。そして Burgers 等[23)~25)] は過電圧と金属の電子構造とが関連性のある事を実験的に証明した。しかし現在ではこの間にはつきりした定性的関係を見出すには至つていない。所でこの鉄クロム合金が475°Cの焼鈍により析出若しくは規則格子の形成が起るならばそこには相の変化若しくは電子構造の変化が起る筈であり，これが水素過電圧に現われる可能性があるわけである。従つて水素過電圧を測定してどの様な変化が現われるかを調べて見た。水素過電圧の測定に於いて測定槽内に水素を吹込んで液を充分攪拌する事によつて濃度過電圧の影響は防ぐ事が出来る。所が測定を行つて見ると over voltge の時間的変化が非常に大きい。

この時間的変化は

1. Electro-double-layer の形式等のための時間的変化
2. Electrode surface の汚染又は水素の Absorption の変化のための時間的変化

によると考えられる。(1) の反応は数秒以内に完了し (2) の反応は数時間又は数日にわたつて進行すると考えられる。又 (1) の反応は Reversible であるが，(2) の反応は大体 Irreversible である。そして研究の目的から (2) の反応を出来るだけおさえて測定する必要があるので，電解液の Purification に注意すると共に測定は早く行い，且つ電流を高めた後又もとえ戻して可逆性を確かめて測定値を求めた。測定結果は Fig. 5 に示す。図に示す如く過電圧—電流曲線は二段に分けられる。始めの Current density の少ない部分はクロム含有量の少ない試料ではよく直線的になる。この部分は Buttes and Armstrong[26] によれば $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$ なる可逆反応が起つ

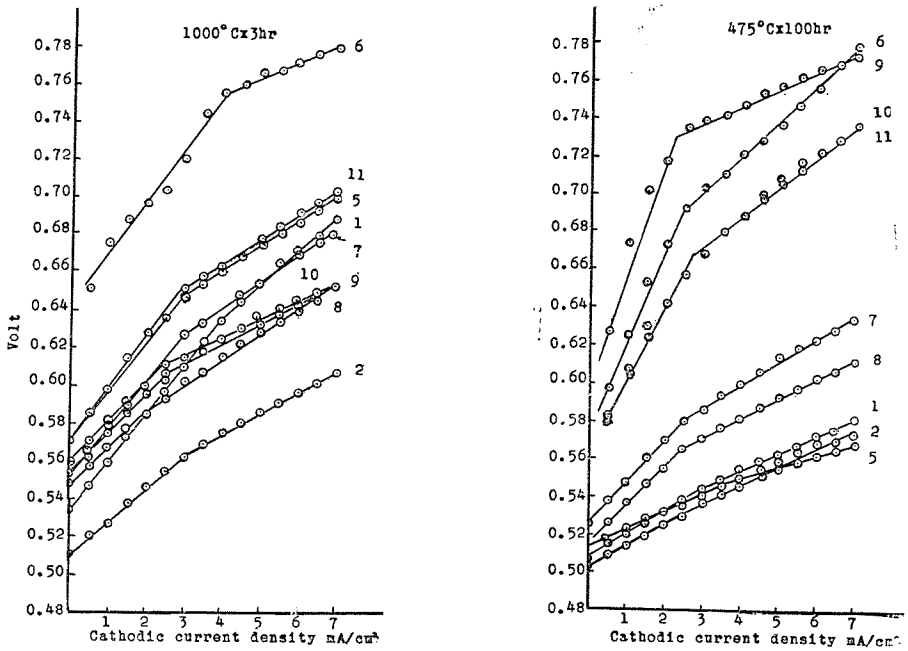


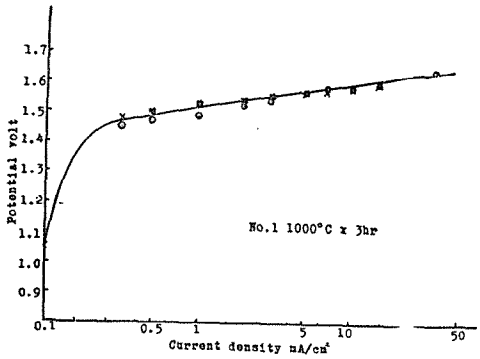
Fig. 5. Hydrogen overvoltage of iron chromium alloy in 1% sulphuric acid.

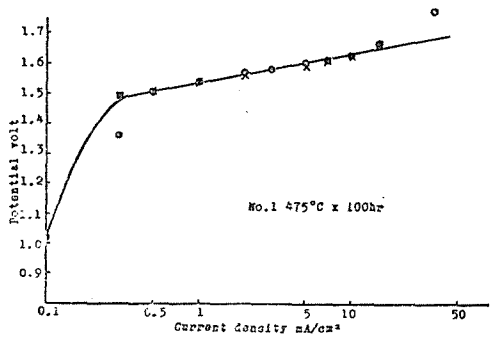
ている部分と考えられ，クロム含有量の多い試料ではこれに加うるに Oxide film 又は吸着酸素の除去が同時に起つているため直線性がみだされるものと考えられる。第二段階はいずれの試料もよく直線性を示しており，この部分は目に見えて水素の発生のある部分である。

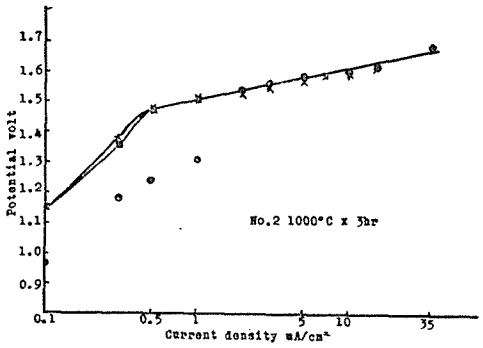
Fig. 5 の焼鈍試料と炉冷試料とを比較する時 475°C の焼鈍によつてクロム含有量の高い試料は過電圧が大きくなり，その他の試料は過電圧が小さくなつている事が認められる。しかしクロム含有量の大小と過電圧の大小とは比例せず，クロムより他の不純物の影響が大きいものと考えられる。しかしこれが何であるかは不明である。

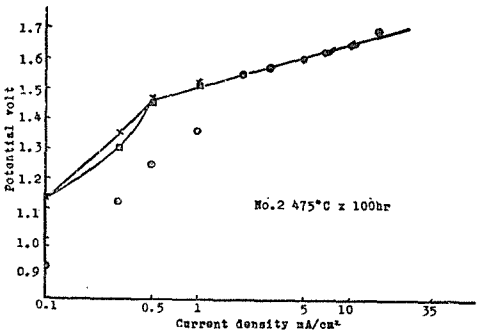
§5. Upper critical current density の測定

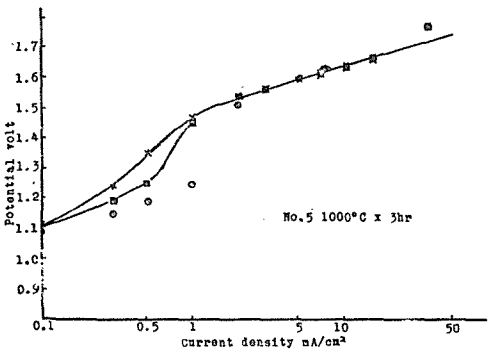
不働態化した試料に尚も電圧をかけて行くと，再び電流が流れはじめそして第二段の不働態化現象を示す。これは Oxide film におおわれた試料面の電位が上昇して約 1 volt (飽和甘汞電極照合) に達すると今度は $Cr \rightarrow Cr^{+6}$ の反応が起つて電流が流れ尚も電流を高めて行くと遂に酸素の発生が起つて電極電位は酸素発生電位となり，ここに第二段の不働態化が起るので，この時の Current density を Upper critical current density と称する事とする。この様な現象はすべての合金に見出されるわけではなく，クロムの含有量の低い試料では $Cr \rightarrow Cr^{+6}$ の反応は殆んど現われる事なく直に酸素発生電位に達する。この測定は電流密度が大きく従つて極の溶出量が大きい事と，不働態化した極に大きな電流を流すために pit を発生しやすいため時間を短縮して測定する必要上，一定の電流密度に 1 分間保持して値を読み，次の電流を流すと云

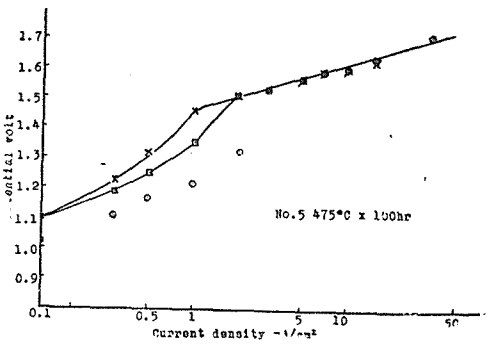

Potential volt
No.1 1000°C x 3hr
Current density mA/cm²

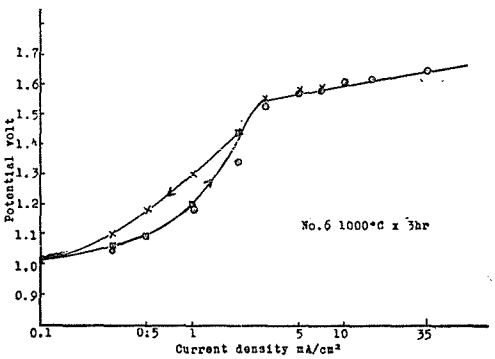

Potential volt
No.1 475°C x 100hr
Current density mA/cm²

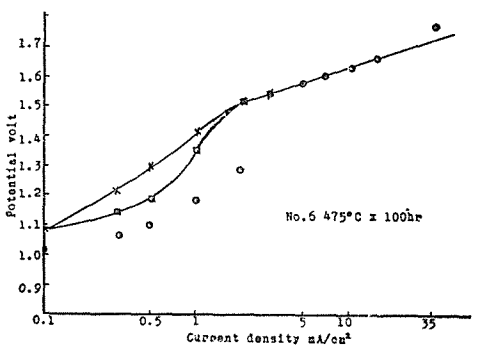

Potential volt
No.2 1000°C x 3hr
Current density mA/cm²

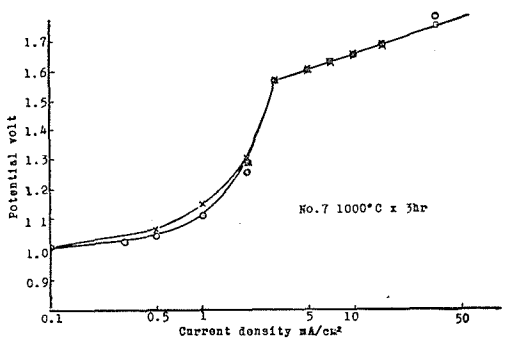

Potential volt
No.2 475°C x 100hr
Current density mA/cm²

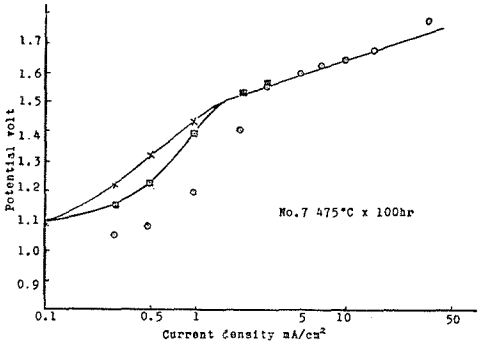

Potential volt
No.5 1000°C x 3hr
Current density mA/cm²

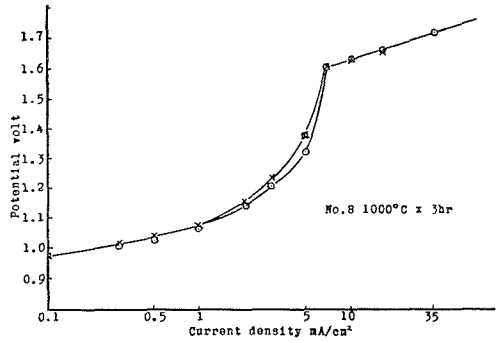

No.5 475°C x 100hr

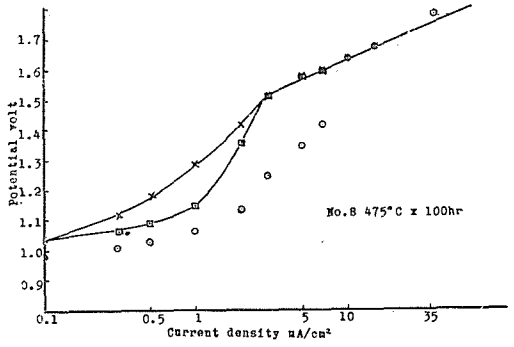

Potential volt
No.6 1000°C x 3hr
Current density mA/cm²

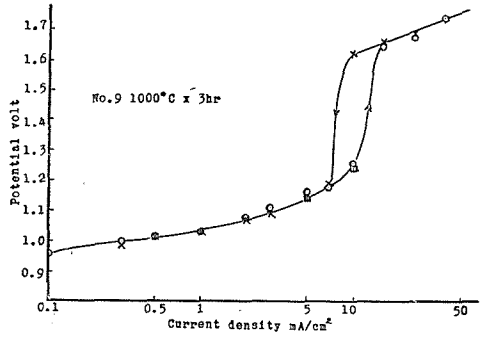

Potential volt
No.6 475°C x 100hr
Current density mA/cm²

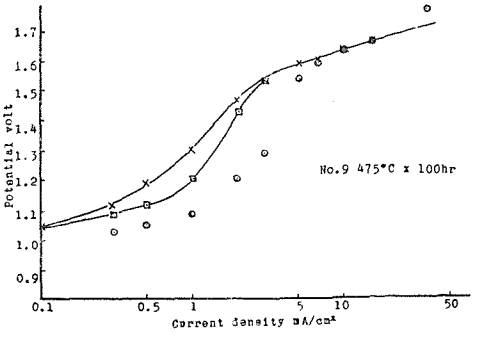

No.7 1000°C x 3hr
Potential volt
Current density mA/cm²

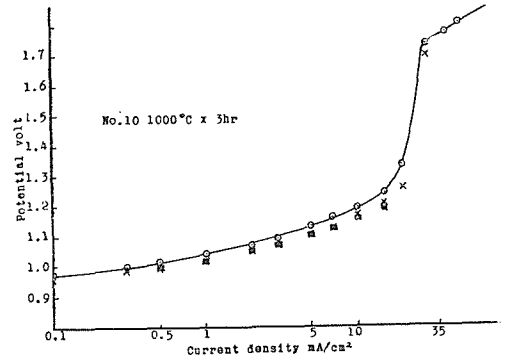

No.7 475°C x 100hr
Potential volt
Current density mA/cm²

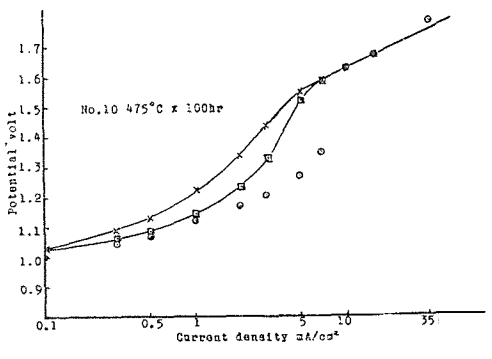

No.8 1000°C x 3hr
Potential volt
Current density mA/cm²


No.8 475°C x 100hr
Potential volt
Current density mA/cm²


No.9 1000°C x 3hr
Potential volt
Current density mA/cm²


No.9 475°C x 100hr
Potential volt
Current density mA/cm²


No.10 1000°C x 3hr
Potential volt
Current density mA/cm²


No.10 475°C x 100hr
Potential volt
Current density mA/cm²

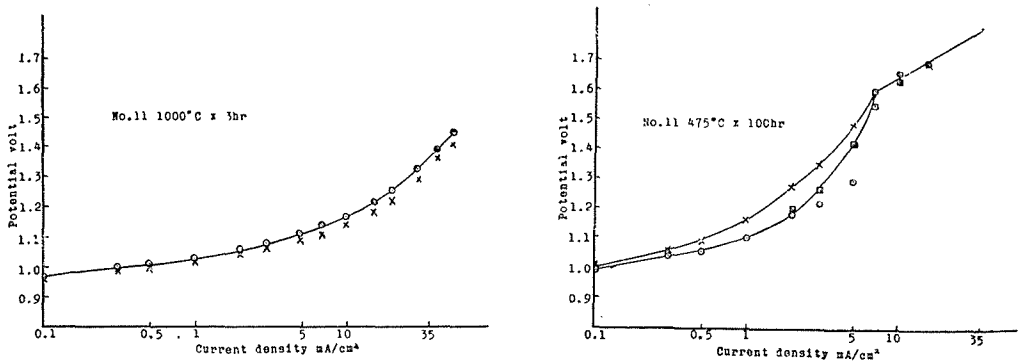


Fig. 6. Potential (reference to the saturated calomel electrode) vs. current density of iron chromium alloys in 1% sulphuric acid.

う方法をとり時間の遅れを見出す為め電流を上昇，下降，上昇と3回宛測定した。測定結果はFig. 6に示す。図に於いて最初の上昇は⊙印で次の下降は×印でその次の上昇は◙印で示した。尚更に上昇下降を繰返す時は殆んど×印，◙印の点を通る事を確めた。

Upper critical current density と組成との関係は Fig. 7 に示す。図に於いて Critical current density は×印と⊙との間及び△印と◙印との間にある。Fig. 6 に見る如く Cr 11.46% の試料 (No. 1) では殆んど $Cr \rightarrow Cr^{+6}$ の変化は認められずすぐに酸素発生電位に達するが Cr. 13.08 % (No. 2) の試料では $Cr \rightarrow Cr^{+6}$ が明らかに認められる。いずれの試料に於いても 1000°C×3 hr の試料は電流の上昇下降に際して測定点は殆んど一致して可逆性が認められるのに対して 475°C 焼鈍試料はこの値に差が認められる。そして興味ある事は 475°C 焼鈍の試料の一番はじめの上昇曲線が 1000°C×3hr の試料の上昇曲線と非常に良く一致する事である。即ち熱処理にかかわらずすべての試料は殆んど同じ様な経路をとつて酸素発生電位に達し，これを戻して来ると 1000°C×3 hr の試料はもとの値にもどるのに 475°C 焼鈍試料はこの値にもどらず，もつと貴な電位を保つ。そして更に2回目の上昇に対しては戻りの時よりも卑な径路をたどるがそれは最初の径路よりは貴な値を示す。あとこれを繰返してもその傾向は変らない。一定電流への保持時間を長くするとこの上昇下降の曲線にはさまれた部分の面積は小さくなるが，保持時間を5分にしても矢張り一致する迄には至らない。

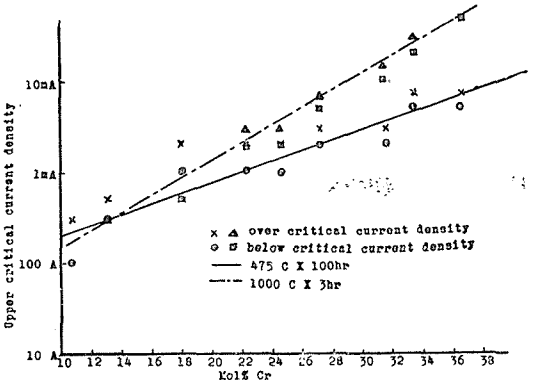


Fig. 7. Upper critical current density of iron chromium alloys in 1% sulphuric acid.

Fig. 7 に於いて Critical current density はクロムの含有量が増大する程大きくなる。そしてクロム 20% 附近以上のクロム含有量を有する合金に於いては 1000°C×3 hr の試料と 475°C

焼鈍試料との Critical current density は明らかな差が現われ焼鈍する事によつて Critical current density は小さくなる。

§6. 考 察

Critical current density が焼鈍を行つた極では小さくなると云う事実はどの様に説明し得るかを考えて見る。

1. 規則格子の形成による鉄又はクロムの Partial molar free energy の変化に基づいてこの様な変化が現われたとする考え方。

この考え方は Tammann の考えと同様の内容をもつている。即ち以前報告[28)-33)]した如く規則格子の形成により Partial molar free energy は急激に上昇し，溶解に対する driving force が急に小さくなる事を示している。そして driving force の大小が腐蝕速度の大小を規定するならば規則格子が形成される事によつて一定の腐蝕速度を得るための，即ち一定の電流を流すために必要な過電圧は大きくなり Critical current density が小さくなる事及び Fig. 3 の結果はうまく説明出来る。しかし大切なのはその Critical current density の小さくなり方である。A_pB_q 型の規則格子を有する固溶体合金に於いて，A が B より優先的に溶出するとした場合 $p/p+q$ より A の少ない場合には Critical current density は小さくなるが A の多い場合にはこの様な変化は起らない事を前報[30)]に示した。従つて Lower critical current density の場合には鉄の優先溶出だから，この値が 20% 以上の所から差が出来てそれよりもクロムの含有量が増大すると差が大きくなる事実は Fe_3Cr 規則格子の形成を考えると説明に都合がよい。所が，Upper critical current density の場合にはクロムが優先溶出するのだから同じ原因であるとすると 25% Cr 以下に差が出来て 25% 以上では炉冷した試料と焼鈍した試料との間に差が出ない筈である。所が事実はこの逆であつてこの場合上記の論法で説明するには FeCr 規則格子を考えなくてはならない。同じ合金でこの様に一方の現象は Fe_3Cr，一方の現象は FeCr の規則格子を考えると云う事はこの考え方が間違つている事を意味していると思われる。

2. 規則格子の形成による Oxide film の安定度の増大

規則格子の形成によつてその上に出来た Oxide film が安定化すると云う考え方もあり得ると思う。この場合の規則格子は Fe_3Cr でも FeCr でもよいが成分範囲から見て Fe_3Cr と考えてもよいであろう。比熱曲線の測定及び硬度増加から見て規則格子はこの合金に於いて 20% クロム以上の成分範囲に形成されていると考えられるから Oxide film が焼鈍によつて安定化したとすれば Fig. 3 の陽分極曲線の傾斜の増大は安定な Oxide film におおわれた部分が増大するための現象として，うまく説明が出来又 Upper 及び Lower critical current density 共に焼鈍試料の方が炉冷試料よりも小さくなる事も了解される。更にこの両方の Critical current density 共焼鈍試料と炉冷試料との間に約 20% Cr 附近から差が現われ出し，この差がクロムの含有量の増大と共に大きくなる事，及び第二段の不働態化の際に 475°C 焼鈍の極が電流の上昇

下降に際して上昇時より下降時の方が電位が高くなるのは安定酸化皮膜が取れ難い為で，これが又1000°C×3hrの電流電圧曲線が可逆性を示しているのに475°C焼鈍極が可逆性を示さない事を説明するにも都合がよい。即ち規則格子の形成により酸化皮膜の安定化する事を仮定すると実験結果は何等の矛盾もなくうまく説明出来る。

然しながらこの様な仮定は妥当であるか否かは非常に疑問である。即ち殊に A_3B の様に完全な規則格子に対応する成分を持たない材料では規則格子 A_3B に A 又は B が不規則に固溶体として入り込んでいるものとは異なつた組織，即ち完全規則格子 A_3B を有する小領域が結晶内に散布し，その間を A 又は B を余分に含んだ領域が埋めている様な微視的に不均一な状態が実現されると考えられる。この場合には各領域の体積変化の課程のみならずその大きさも異なるからここに大きな内部歪力が醸成されると考えられる[27]から25 Atomic% Crの合金以外の組成をもつ合金には内部歪力が醸成されている可能性があるわけで，若し合金に内部歪力が存在する時にはその合金の表面に出来た酸化皮膜は，内部歪力の少ない合金表面上に出来た酸化皮膜より安定ではあり得ない様に思われる。結局規則格子の形成によつて酸化皮膜が安定化すると仮定すると，実験事実は殆んど完全に説明し得るが，この仮定そのものに疑問が残されている。

3. 合金の硬度の増加が酸化皮膜を安定化するとする考え方

1000°C×3 hrの試料と475°C焼鈍の試料を比較して硬度，Lower critical current density. Upper critical current density，陽分極曲線の傾斜の各曲線をながめる時に，この両者はクロム約20%以下の場合によく一致しているのにクロム20%をすぎると差が現われる。しかもその差はクロムの含有量が増大する程大きくなつていて，あたかも同じ原因に基づく現象であるかの如き傾向を示している。475°Cの異常現象の原因としては析出物説と規則格子説とがあるが，その原因は一応考えないで単に硬度の増加が酸化皮膜を安定化すると考えると実験事実は説明し得る。この考え方はEvans[31]のslip resistance theoryと似た考え方であるがこの考え方は注目されねばならないがしかしEvansの理論はこの事実の説明には全く適用出来ないと考えられる。

§7. 結　　言

鉄クロム合金のクロム25%附近の合金には475°C脆性と呼ばれる異常現象が見出されて居り又この合金の硫酸中での陽分極曲線にはこの異常現象に相当して475°Cの焼鈍によつて陽極的溶解が減少すると云う事実が見出されている。所がそのクロム組成との関連が見出されて居らず，その原因もわかつていないのでこの点を明らかにし規則格子の陽分極曲線に及ぼす影響を調べる目的で本研究を行い，次の様な結果を得た。

1) クロム11～37%迄の種々の組成をもつ鉄クロム合金を作りこれを1000°Cに3時間加熱後炉冷した場合と475°Cに100時間焼鈍した試料とにつき異常硬化現象が起る事を確かめ，

ついで1% 硫酸中に於いて第二段の不働態化が起る所迄の様子を分極曲線を測定して求めた所 Anodic polarization π は電流密度 i との間に $\pi=a-bi$ なる直線関係が成立つ事がわかり，この b の変化はクロムの含有量と共に大きくなる事及びクロム 22% 迄は 1000°C×3 hr の熱処理を行つた試料と 475°C×100hr の焼鈍を行つた極との b の値に差がないが 22% クロム以上になると焼鈍極の b は前者に比して大きくなる事がわかつた。

2) Lower critical current density (第一段の不働態化を起す電流密度) とクロム組成との関係を求め，これにも 22% Cr 以上になると 1000°C×3 hr と 475°C×100 hr との間に差が生じ 475°C 鈍焼の試料は急激に Critical current density が小さくなる事を見出した。

3) 1% 硫酸中に於ける水素過電圧を各試料につき測定した結果クロムの含有量の高い合金は 475°C の焼鈍によつて過電圧が大きくなる傾向を示したが水素過電圧には他の不純物の影響が大きい様に思われた。

4) 同じ電解質中で第二段の不働態化が起る所迄の様子を電流密度を上昇下降を繰返して求めた結果 Cr 11% 附近では $Cr \rightarrow Cr^{+6}$ の変化は認められなかつたがそれ以上のクロムを含有する合金にはこの変化がはつきりと認められた。そしていずれの試料に於いても 1000°C×3 hr の試料は電流の上昇下降に際して測定点は殆んど一致して，可逆性が認められるのに対し 475°C 焼鈍試料は一番はじめの上昇曲線は 1000°C×3 hr の試料の上昇曲線と非常によく一致するのに，これを戻して来るともつと貴な電位になり，再び上昇に際しては戻りの時より卑で最初の経過より貴な径路を通る事がわかつた。

5) Upper critical current density はクロムの含有量が増大すると大きくなり，そして約 20% クロム以上のクロム含有量を有する合金に於いては 1000°C×3 hr と 475°C 焼鈍との間に明らかな差が現われ焼鈍する事によつて Critical current densidy は小さくなる事を認めた。

6) この実験結果を考察して規則格子による鉄，又はクロムの Partial molar free energy の変化にもとづいて，この様な変化が現われると考えると Lower critical current density の場合には Fe_3Cr の規則格子を考えねばならないのに Upper critical current density の場合には，FeCr 規則格子を考えなくてはならない事になる。又規則格子の形成による Oxide film の安定性の増大と云う仮定の下に推論を進めると，Fe_3Cr 規則格子の形成によつて分極曲線の変化する様子を全部無理なく説明し得られるが，物理的に見るとこの仮定はむしろ反対になる可能性がある。Slip resistance 説では矢張り実験事実の説明はうまくつくが slip resistance 説そのものが内容が不明瞭である事などを指摘した。

7) 斯くて異常現象と関連する陽分極曲線の異常現象を 1% H_2S_4O 中で求め，その組成との関連を見出したが，その原因については別の角度からの検討が必要と思われた。

終りに臨み，本研究に対し終始御指導を賜わつた幸田成康教授に心からなる感謝を捧げるものである。

文　献

1) E. C. Bain and W. E. Griffiths: Trans. AIME. 75, 166 (1927).
2) A. J. Cook and F. W. Jones: J. Iron Steel Inst. (London) 148, 217 (1943).
3) A. J. Bradley and H. J. Goldschmidt: J. Iron Steel Inst. (London) 124, 99 (1931).
4) F. M. Becket: AIME. Tech. Publ. No. 925, 221.
5) C. Zapffe, C. Worden and R. Phobuo: Stahl u. Eisen 71, 109 (1951).
6) B. Bandel and W. Jofaute: Arch. Eisenhütten Wes. 15, 307 (1941/42).
7) F. M. Becket: AIME. No. 1925 (1938).
8) G. Riedlich and E. Loid: Arch. Eisenhütten wes. 15, 175 (1941/42).
9) 今井・熊田: 日本金属学会誌. 17巻8号, 368.
10) 今井・熊田: 日本金属学会誌.
11) 増本・斎藤・杉原: 日本金属学会誌. 16巻8号, 417.
12) 永田・永井: 1949年東京及び名古屋金属学会講演会.
13) M. Schmidt and H. Legat: Arch. Eisenhütten wes. 10, 297 (1936/37).
14) E. Houdremont: Sonderstahlkunde 181 (1935).
15) 森岡・崎山: 日本金属学会誌. 16, 596 (1952).
16) 森岡・崎山: 日本金属学会誌. 16, 599 (1952).
17) H. Uhlig and E. Woodside: J. Phys. Chemistry 57, 280 (1953).
18) P. Hoare and S. Schuldiner: J. Electrochemical Soc. 102, 485 (1955).
19) S. Schuldiner: J. Electrochemical Soc. 101, 426 (1954).
20) S. Schuldiner: J. Electrochemical Soc. 99, 488 (1952).
21) L. P. Hammett: J. Amer. Chem. Soc. 46, 7 (1924).
22) R. Piontelli: J. Inst. Metal. 19, 99 (1951).
23) W. G. Burgers and M. J. Brabers: Physicalchemistry Proceding (Holland) Series B. 1 (1952).
24) 同上: 12 (1952).
25) 同上: 439 (1953).
26) J. A. Butler and G. Armstrong: J. Chem. Soc. 743 (1934).
27) 茅: 物理学講演習. 学術研究会議編.
28) 和田・長崎: 北海道大学工学部報告. 昭和27年9月
29) 和田・長崎: 北海道大学工学部報告. 昭和28年9月
30) 和田: 北海道大学工学部報告. 昭和28年12月.
31) R. Evans: metallic corrosion passivity and protection 420 (1937).
32) R. M. Fisher, E. J. Dulis and K. G. Carroll: Journal of metals, 5, 690 (1953).