

ここで問題となるのはつり下げ位置である。試料を自由振動させるためにはつり下げ位置は両端から 22.4%の「節」になければならないが、一方この位置でつり下げた場合、「節」は不動点のため加振も振動検出も原理的に不能なはずである。Hancock の報告では詳細が省かれているが、おそらくは「節」から幾分ずれた位置でつり下げたと推定され、このため、求められたヤング率はどれほど信頼できるか疑問が残る。次に、今回試作した共振法測定装置の概略図を図 2 に示す。測定の原理は短冊状の試料の中央部を治具で固定し、ウェーブガイドロッドを介して加振器により正弦波振動を与え試料に横波を発生させる。いわゆる固定端片持ち梁を振動させ共振点を求める方法であり、建築材料の共振点や制振鋼板の研究等に用いられている方法である。ここで、試料中央部での振幅が最大となる周波数が存在しこれを共振点周波数、逆に試料中心部での振幅が最小となる周波数を反共振点周波数と呼ぶ。共振現象は試料のみならず治具およびウェーブガイドロッドも大きな振幅で振動しているため、これら要素の機械特性を含む応答が得られるが、反共振では試料以外の応答関数は無視することのできるため本研究では反共振点周波数を測定することとした。直方体棒状均一体試料のヤング率と反共振周波数の関係は式(1)で示される。

$$E = \frac{48\pi^2\rho}{\theta^4} \times \frac{l^4}{h^2} \times f_{ur}^2 \quad (1)$$

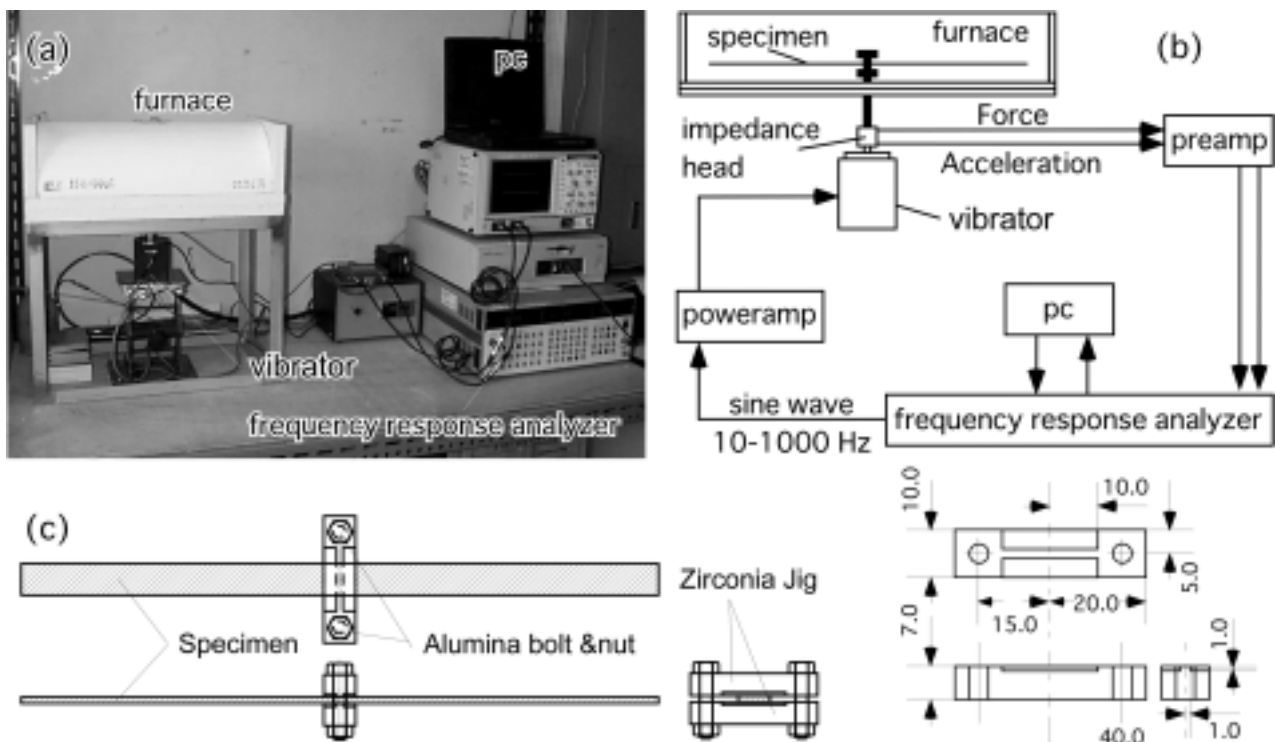


図2 今回試作した音響振動法ヤング率測定装置((a)外観図, (b)回路図, (c)ジグの詳細図)

ここで E はヤング率、 ρ は密度、 l は試料の長さ、 h は試料の厚さ、 f_{ur} は反共振点周波数、さらに θ^4 は定数である。式から試料の形状と密度が既知であれば反共振点周波数を求めればヤング率を求めることがわかる。式(1)は厳密には固定端が「点」である場合に適用できるが、固定端幅が試料全長の 1/100 以下であれば差し支えないと報告されているため [6]、Fig. 1(c)に示したセラミクス治具を作成し用いた。今回の試作において、測定は周

波数応答解析器からの正弦波をパワーアンプで増幅し加振器を作動させ、その際の加振力および加速度を加振器とウェーブガイドロッド間に設置したインピーダンスヘッドで測定し周波数応答解析器により比較することにより行ったが、厳密には反共振点とは中央部の速度が最小になる点であり、レーザードップラー振動計など、変位を測定できるプローブを用いることが望ましいと思われる。また、今回用いた周波数応答解析器の周波数設定および読み取りは4桁程度の信頼性しか確保されていないが、ダイナミックレンジがより広い測定装置は比較的安価に入手可能である。

3．普通鋼の高温酸化スケール物性評価への適用例

機械加工（研削）により正確に $200 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ に整形した普通鋼を、823-973 K で酸化し、そのさいの反共振周波数測定から高温におけるヤング率の推定を試みた例を紹介する。

3．1 スケールの構造と成長速度

後述するように、高温ヤング率の推定のためにはスケール構造と厚さに関する情報が必要なため、これらについて調査を行った。試料の断面組織を Fig.3 に示す。823 および 873 K で生成した酸化物は2層からなっており、X線回折の結果とあわせて考えると、外層の薄い層が Fe_2O_3 、内層の厚い層が Fe_3O_4 である。いっぽう 923 および 973 K で生成した酸化物は3層からなっており、外層から Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、さらに最内層に FeO が厚く成長していることがわかる。

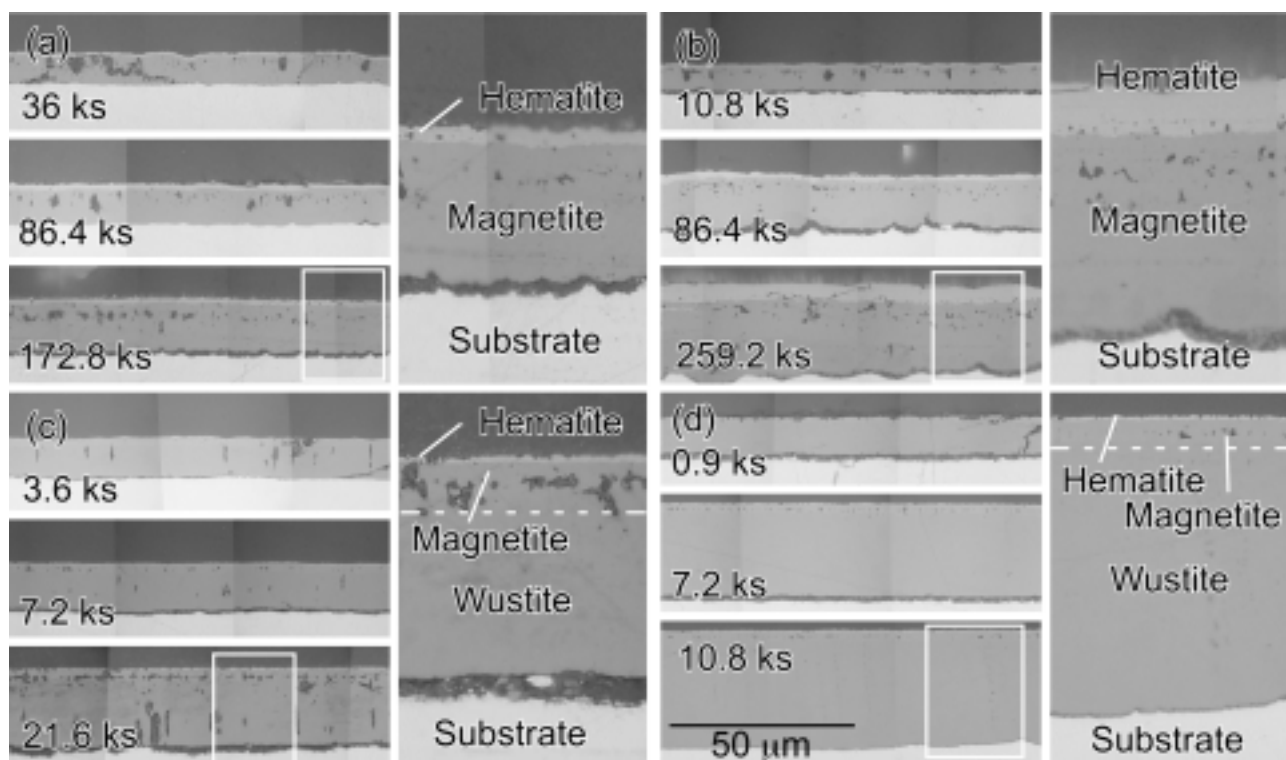


図3 823-973 K、大気中で高温酸化した普通鋼試料の断面観察結果

断面観察から求めた酸化物層の厚さを読み取り、式(2)により普通鋼の酸化速度式を見積もった。

$$\delta = \delta_0 + t_{ox}^n \quad (2)$$

ただし δ は酸化物の厚さ、 δ_0 は定数、 t_{ox} は酸化時間 (ks)、 n はべき数である。それぞれの条件における δ と t_{ox} を用いカーブフィッティングにより求めた δ_0 と n の値を表 1 に示す。 n の値が 0.5 の場合に放物線則、1 の場合に直線則に従う。本報告では t_{ox} における δ を求めることのみが目的であり、これらの値の意味については検討しない。

表 1 式(2)に従って求めた酸化速度定数

Temp.	Oxide		Hematite		Magnetite		Wustite	
	δ_0	n	δ_0	n	δ_0	n	δ_0	n
823	4.86	0.33	0.05	0.82	4.99	0.29		
873	5.23	0.40	0.07	0.87	5.41	0.36		
923	12.40	0.38	0.39	0.38	3.20	0.20	9.15	0.47
973	21.51	0.44	0.41	0.19	2.69	0.21	18.49	0.47

3.2 共振スペクトル測定

823 K における共振スペクトルの一部を図 4 に示す。酸化時間 0.1 ks では 162 および 172 s^{-1} で極値を示しており (peak A, B)、これらの中点が試料の一次反共振点周波数 f_{ur1} である。 f_{ur1} は温度の増加とともに低周波数側へシフトし、823 K に到達して高温酸化が進むと高周波側へシフトすることが分かる。酸化温度が高くなると、酸化温度に達した時点での f_{ur1} は小さくなるが、いずれも (a) の場合と同様、酸化の進行とともに f_{ur1} は再び高周波側へシフトする。

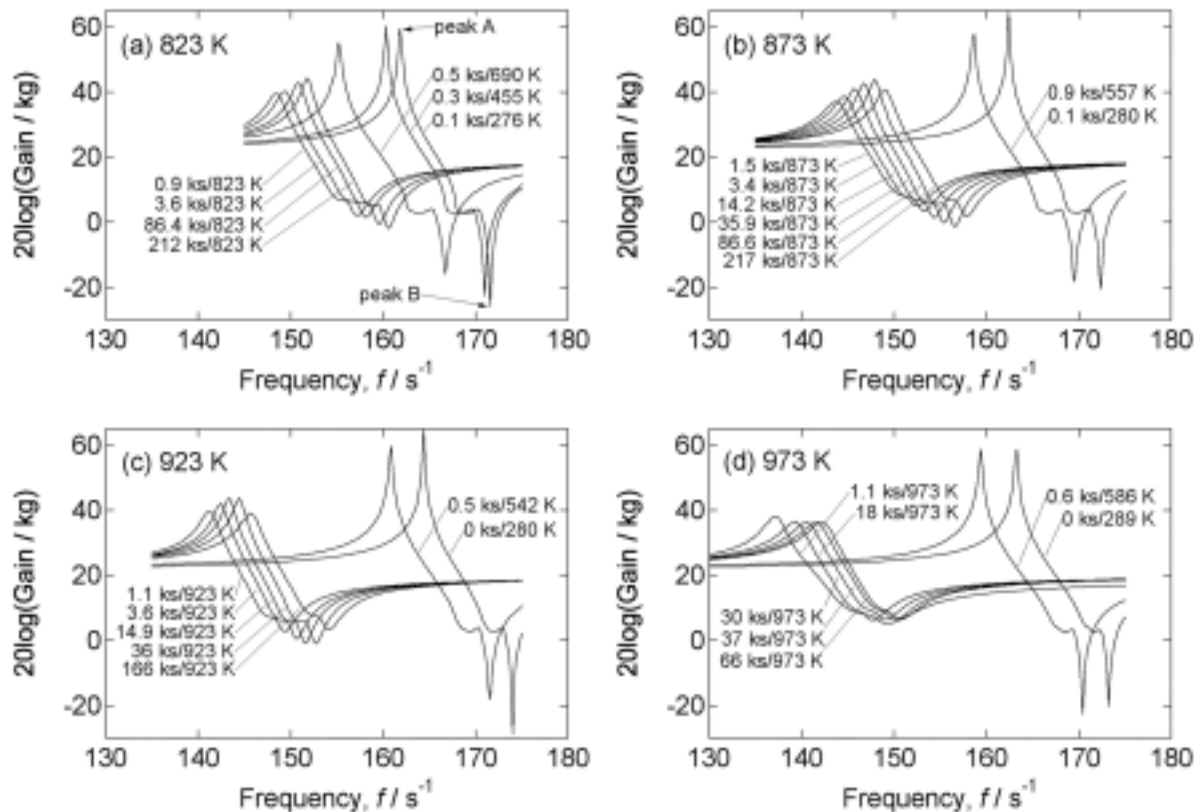


図 4 大気中、種々の温度における普通鋼の高温酸化のさいの振動スペクトル

3.3 鋼に生成した酸化物スケールの高温ヤング率の推定

基材 1 の両面に同じ厚さの異材 2 が密着した複合板の反共振周波数 f_{ur1} の測定値は、基材および異材のヤング率 E_1 、 E_2 、基材の反共振周波数 f_{urc} と式(3)で関係づけられる[6]。

$$E_2 = \frac{(f_{urc}/f_{ur1})^2 (1 + 2D\xi) - 1}{6\xi + 12\xi^2 + 8\xi^3} \times E_1 \quad (3)$$

ここで密度比 $D = \rho_2/\rho_1$ 、厚さ比 $\xi = h_2/h_1$ である。式(3)を変形し式(4)を得る。

$$(1 + 2D\xi) f_{urc}^2 = f_{ur1}^2 + f_{ur1}^2 \times \frac{E_2}{E_1} \times (6\xi + 12\xi^2 + 8\xi^3) \quad (4)$$

これより左辺のパラメーターに対して右辺の括弧内のパラメーターをプロットし、直線関係が得られれば式(3)の関係が成立し、直線の切片と式(1)から基材 1 のヤング率を、傾きから異材 2 のヤング率を求めることができる。

3.1 で述べたように、本研究で得られた酸化物スケールは 2 層もしくは 3 層からなり、それぞれの酸化物層で異なる特性を有すると考えられるが、ここではスケールを単一の異材と見なしプロットを行うこととする。各温度における ρ_1 、 ρ_2 および各化合物の熱膨張係数の報告値[2]を用い、 h_2 は式(2)の関係から求め (δ_{oxide})、 h_1 は初期の基材厚さ δ_{oxide} を用いて補正し、式(4)に代入しプロットした結果を図 5 に示す。823, 873 K の場合、ほぼ直線関係が得られ、温度の増加とともに切片は減少し傾きは増加した。これは基材である鋼のヤング率が高温で減少し異材であるスケールの見かけのヤング率が増加したことを意味している。923, 973 K の場合、直線を当てはめたところ、低温の場合と同様に温度の増加とともに切片は減少し傾きは増加した。

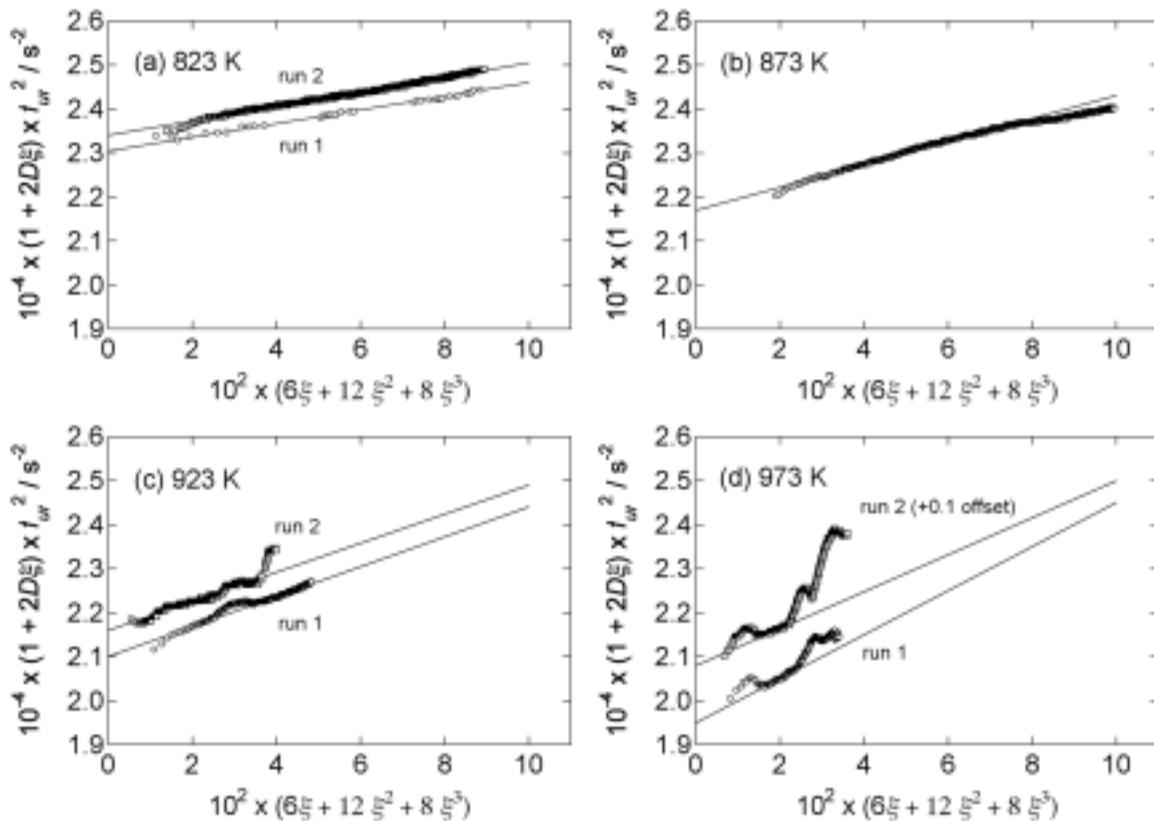


図5 各温度で得られた普通鋼の反共振点周波数から式(4)に従ってプロットした結果

図5の切片と傾きから求めた鋼と酸化物スケールのヤング率を温度の関数として図6に示す。鋼のヤング率は823 Kではおよそ160 GPaであり、温度の増加とともに減少して973 Kでは約135 GPaとなった。これらの値は従来の静的な方法で測定された高温ヤング率および温度依存性と類似であり、本研究の方法が妥当であることを示唆している。いっぽう、酸化物の見かけのヤング率は823 Kにおける約100 GPaから温度の増加とともに増加して973 Kでは約300 GPaに達する結果を得た。このような温度依存性が妥当かどうかはさらに検討が必要と思われる。また、今回の研究では多層スケールが生成する条件で実験を行っており、得られた値がどの種類の酸化物に適合するかは定かではなく、たとえば酸素分圧をコントロールしてをウスタイト、マグネタイト生成のみがおこる条件での測定を行い、個々の酸化物の機械特性を明らかにしてゆく必要があることがわかった。

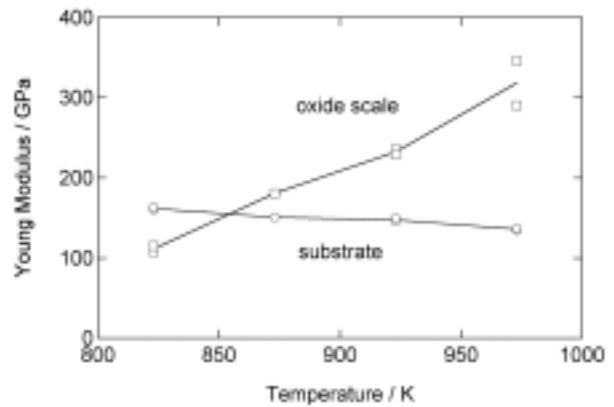


図6 音響振動スペクトル測定から求めた鋼素地および酸化物スケールの高温ヤング率と温度の関係

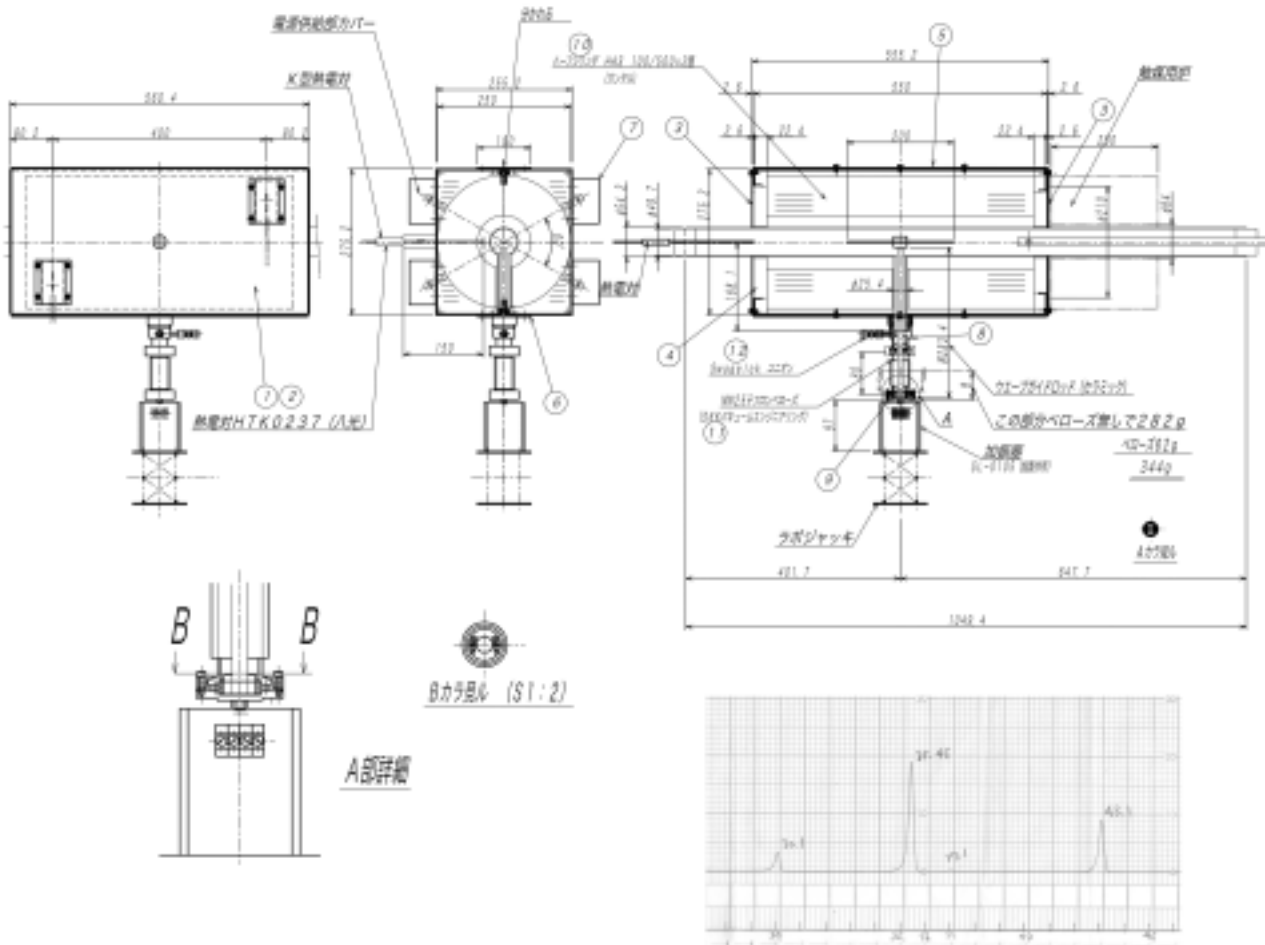


図7 雰囲気制御型音響振動ヤング率測定装置改良図および同装置によるマグネタイト単相生成

3.4 制御雰囲気における音響振動法測定装置への改良

上述の要望を満たすために、現在雰囲気を自在に制御し、マグネタイトあるいはウスタイトのみが生成する条件で振動スペクトルが得られるように装置を改良している。図7に示すように、反応系全体を石英管で作成し、水素、水蒸気混合ガスを導入することにより酸素分圧を制御する。そのさい、中央加振方式ではどのようにして試料を装填するかが課題であったが、ジグ上部にあらかじめ鋼試料を固定して反応管内部にてアルミナセメントで固定する方法により測定を可能にした。なお、図2に示したように、ジグ上部はジルコニア、下部ロッドはアルミナであり、試験終了後冷却のさい、373 K程度で接合部が破壊し、試料を取り出すことが可能である。現在、鋭意改良の途上であるが、図中、823 Kにおいて本装置を用いてマグネタイトのみを生成することが出来ることを確認しており、マグネタイトの高温ヤング率が得られることを期待している。

4.まとめ

鋼の高温酸化研究に応用可能な共振法ヤング率測定装置を試作し、823-973 Kにおける酸化物スケールの見かけのヤング率をその場測定した。まず、治具を中心とした検討を重ねた結果、共振法ヤング率測定装置の試作を完了した。同装置を用いて低炭素鋼に生成する酸化物スケールの高温ヤング率をその場測定した

研究の結果より、正確なスケールのヤング率を決定するためには雰囲気制御下での測定が不可欠であり、現在そのような装置への換装と測定を行っているところである。

謝辞

本研究の遂行に際しては財団法人 JFE 21世紀財団からご援助を賜りました。心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] たとえば P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier (1998)
- [2] M. Schutze, Protective Oxide Scales and Their Breakdown, J. Wiley & Sons (1997)
- [3] Y. Hidaka, T. Anraku, and N. Otsuka, CAMP-ISIJ, 13, (2000), 1999
- [4] D. Bruce and P. Hancock, J. Inst. Metals, 97, (1969), 140
- [5] D. Bruce and P. Hancock, J. Inst. Metals, 97, (1969), 148
- [6] 石原智男、「制振材の動的特性の計測法標準化に関する研究」報告書、日本自動車研究所(1988)