

討15

低融点混合酸化物附着による加速酸化の機構に関する一考察

東京工業大学 染野 穂, O 後 藤 和 弘

(1) 加速酸化の定義

内燃式・ガスタービン、ボイラー、エンジン、各種焼却炉、熱交換器、などに用いられている耐熱鉄鋼材料に燃料中に含まれている不純物が附着し、そのために急速に酸化が進行する現象を一般に耐熱鋼の加速酸化と称する。

この加速酸化の原因を大別すると(1)耐酸化性皮膜に不純物が附着し皮膜をはく離するためと(2)附着した不純物が耐酸化性皮膜の電子電導度を大にする[※]ための2つになる。保護皮膜のはく離は内燃機関の熱サイクルと雰囲気組成のサイクルのため生じるがその微細機構は複雑で統一的に考察が出来ないので本報においては後者の微細機構についてのみ考察を行った。

(2) 低融点附着物による加速酸化の生じる条件

Sawyer による1961年と1963年の発表⁽¹⁾によるとVMS201鋼(21%Cr-Mn-Ni-N鋼)に種々の酸化物を塗布して927℃で大気中で酸化させるとき加速酸化を示したものは液体酸化物であるPbO, M_2O_3 , V_2O_5 のみであり同じ液体でも Bi_2O_3 , B_2O_3 , Sb_2O_3 は加速酸化を示して[※]ない。又、板谷、後藤の1973年の研究⁽²⁾によると純鉄を $Na_2O-B_2O_3$, Na_2O-GeO_2 混合液体で覆って1200℃で空气中で2hrs酸化させても純鉄の酸化はみとめられなかった。これらの事実を総合すると加速酸化の生じるため普通は(1)低融点酸化物であるだけでなく(2)電子電導性の大きい液体酸化物[※]であるという2つの条件が必要であることがわかる。

(PbOは保護皮膜 Cr_2O_3 を溶解した後、一部分鉄と置換し電子電導性になると考えられる)

PbO アタックやバナジウムアタックの実際的観察⁽³⁾⁽⁴⁾によると附着する融体は純粋なPbOや V_2O_5 でなく Na_2SO_4 やNaClなどを混合しているがこれらの効果は本質的には重要でない。

(3) 固体 Fe_3O_4 中、 Cr_2O_3 保護皮膜中、および各種液体酸化物中のイオンの拡散係数の比較

800℃における固体 Fe_3O_4 中の Fe^{2+} のトレーサー拡散係数はxにもよるが約 10^{-8} cm/secである。一方Crを含有する耐熱鋼の保護皮膜は Cr_2O_3 が主成分となっているがこの Cr_2O_3 中の Cr^{3+} のトレーサー拡散係数は測定者によってもことなるが800℃で $10^{-14} \sim 10^{-17}$ cm/secとなっている。又液体 $FeO-Fe_2O_3$ 中の Fe^{3+} と Fe^{2+} の相互拡散係数は森、鈴木⁽⁵⁾による詳細な測定があり図1に示すような結果が得られている。

$r = 0.12$ の場合の式のみを示すと、

$$D_{Fe^{2+}-Fe^{3+}} = 6.60 \times 10^3 \exp\left(-\frac{10,700}{RT}\right) \quad (\text{cm}^2/\text{sec}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{ここで } r \equiv Fe^{3+} / (Fe^{3+} + Fe^{2+}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

又著者等⁽⁶⁾の測定によると33wt%CaO-27%SiO₂-40%Fe₂O₃配合の混合液体中の1360~1460℃におけるFeのトレーサー拡散係数は次の如くTと P_{O_2} の函数として示されている。

$$D_{Fe}^{tr} = 0.20 \times \frac{1}{P_{O_2}^{0.4}} \exp\left(-\frac{26,000}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots (3)$$

※脚注： 電子電導性が大である場合のみ(1)式が成立し、酸素の正味の拡散速度が非常に大きくなる。故に液体になることは絶体条件ではない。

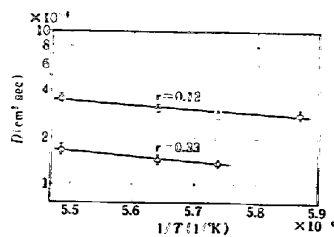


図1. 森, 鈴木⁽⁵⁾による FeO-Fe₂O₃ 融体中の Fe²⁺ と Fe³⁺ の相互拡散係数

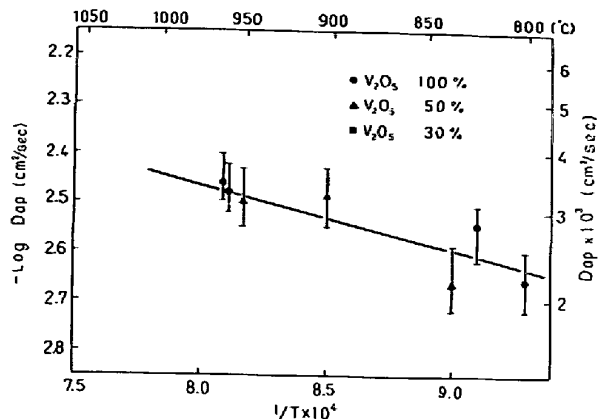


図2. PbO-V₂O₅融体中の酸素のみかけの拡散係数⁽⁷⁾

又雀部⁽⁷⁾は溶融PbO-V₂O₅中のO₂ガスのみかけの拡散係数を図2の如く測定している。(1), (3)式より800℃における拡散係数を計算してみるとそれぞれ次の如くなる。

$4.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ($r=0.12$) および $1.05 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (純酸素中で)。

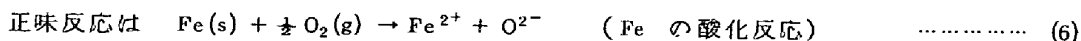
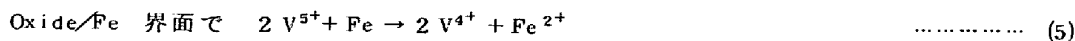
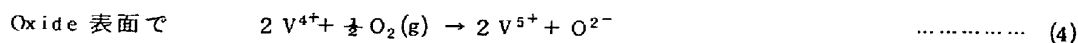
尙室井⁽³⁾は液体V₂O₅中の850℃におけるCo²⁺, Fe³⁺, V⁴⁺, O²⁻イオンのトレーサー拡散係数をStokes-Einsteinの式より約 $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と推算している。

これらの結果を要約するとCr₂O₃保護皮膜中のカチオンのトレーサー拡散係数は800℃で $10^{-14} \sim 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と非常に小であるのに対して固体FexO中では約 $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ に増加し、更にFexOを多量に含む液体の、800℃での外挿値は $10^{-5} \sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と増大し、又V₂O₅を多量に含む場合はO₂のみかけの拡散係数は $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と驚異的に大きな値になることがわかった。

(4) 加速酸化の律速段階と速度式について

金属の高温酸化は有名なWagnerの1933年の研究⁽⁸⁾以来数多くの研究がなされて来たがその多くは生成した酸化物中の拡散律速を報告している。故にPbOアタックやバナジウムアタックでも混合融体中の拡散が律速していると仮定しても間違はないと考えられる。以下においては同じ拡散律速でも実験条件によりいわゆる直線則になったり放物線則になったりあるいは対数則になることを示しながら加速酸化の速度式を提出する。

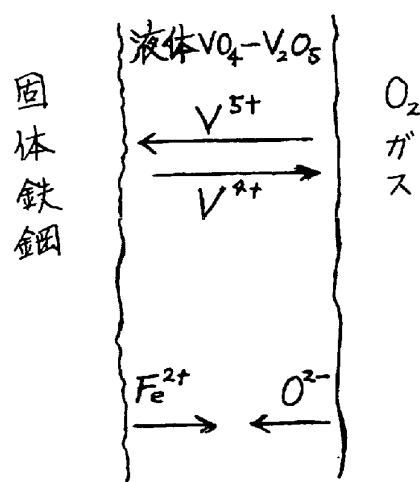
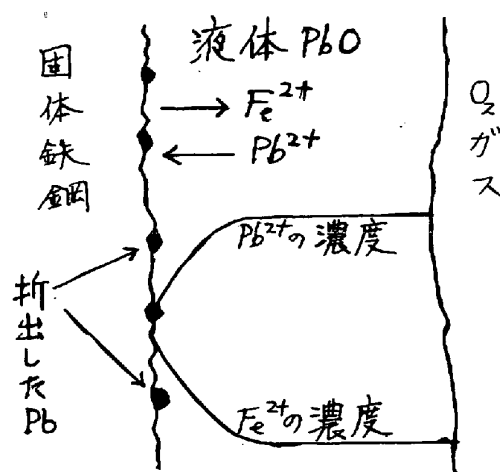
図3はVO₄-V₂O₅ (V²⁺, V³⁺イオンは無視して) 融体中のV⁵⁺, V⁴⁺, O²⁻イオンの定常拡散が律速になっている場合のイオンの移動方向の見取り図である。反応は



酸化による重量増加を ω とすると定常拡散律速では

$$\frac{d\omega}{dt} = k \frac{A}{x} \quad (A \text{ は表面積, } x \text{ は厚さ, } k \text{ は常数}) \quad \dots\dots\dots (7)$$

$t=0$ ですでにW g/nms のVO₄-V₂O₅が表面Aに附着していると(7)式は次式の如くなる。⁽²⁾

図 3. 液体 $\text{VO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ を通しての Fe の気相酸化図 4. PbO 液体中への Fe の溶解酸化

$$(W + \omega)^2 = 2\rho A^2 k t + W^2, \text{ or } 2W\omega + \omega^2 = 2\rho A^2 k t \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで ρ は酸化物の平均密度である。W が ω に比して大なる場合 (8) 式より

$$\omega \doteq \frac{\rho A^2 k}{W} t \quad (\text{直線則}) \quad (2W\omega \gg \omega^2, t = \text{小の場合}) \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$t \text{ が大になると } 2W\omega \ll \omega^2 \text{ なので} \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\omega^2 \doteq 2\rho A^2 k t \quad (\text{対物線則})$$

となる。

尚 k は Wagner⁽⁸⁾ によると電子電導性でアニオンよりカチオンの拡散係数が大なる場合は (イオン電導性の
大なる場合は k は ~~部の電子電導性~~ のみによってきまり一般に非常に小なる値になる)

$$k = \left[\frac{2 C_i Z_i^2}{f} \right] \bar{D}_i^{\text{tr}} \left[\ln \frac{P_{\text{O}_2}^{\text{gas}}}{P_{\text{O}_2}^{\text{interface}}} \right] \quad (\text{grams/sec} \cdot \text{cm}) \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここで C_i はカチオンの 1 cm 中のグラム原子濃度、 Z_i はその電荷、 f はトレーサー拡散の相関係数、 $\bar{D}_i^{\text{tr}}$ は融体中のカチオンの平均トレーサー拡散係数、 P_{O_2} はそれぞれ気相中と $\text{Fe}/\text{VO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ 界面の酸素分圧を示す。

次に (8) 式を次の如く変形する。

$$\left(1 + \frac{\omega}{W}\right)^2 = \frac{2\rho A^2 k}{W^2} \left(t + \frac{W^2}{2\rho A^2 k}\right) \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$1 \gg \omega/W \text{ の場合 } \ln\left(1 + \frac{\omega}{W}\right) \doteq \frac{\omega}{W} \quad \dots\dots\dots (13)$$

であることを用いると (12) 式の両辺の対数をとると、

$$\omega \doteq k_1 \ln(t + k_2) + k_3 \quad (\text{対数則}) \quad \dots\dots\dots (14)$$

さて一方 PbO 中への Fe の溶解は $\text{PbO} + \text{Fe} \rightarrow \text{Pb(l)} + \text{FeO}$ の置換反応で進行するので図 4. の如き Fe^{2+} と Pb^{2+} の相互拡散によって律速されると考えられる。Fe/pbo 界面における FeO 濃度は一定 ($P_{\text{O}_2} = \text{一定}$) と仮定し半無限拡散について Fe の酸化減量 ω を求めると次のような放物線則になる。

$$\omega = A M_{\text{Fe}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D_{\text{Fe}^{2+} - \text{pb}^{2+}}} \sqrt{t} (C_{\text{FeO}}^i - C_{\text{FeO}}^{\text{bulk}}) \quad \dots\dots\dots (15)$$

(5) まとめ

(9), (10), (14), (15)の速度式をまとめて図に示すと図5の如くなる。

それぞれの速度式の中に(3)の部で示した拡散係数を代入すれば加速酸化の大略の速度が計算によって求められる。本報ではFe/oxide 界面近くに生成する固体中間酸化物については言及しなかったが、⁷⁴⁵²電子電導性である限り上記と同じ取扱いが出来るので省略した。

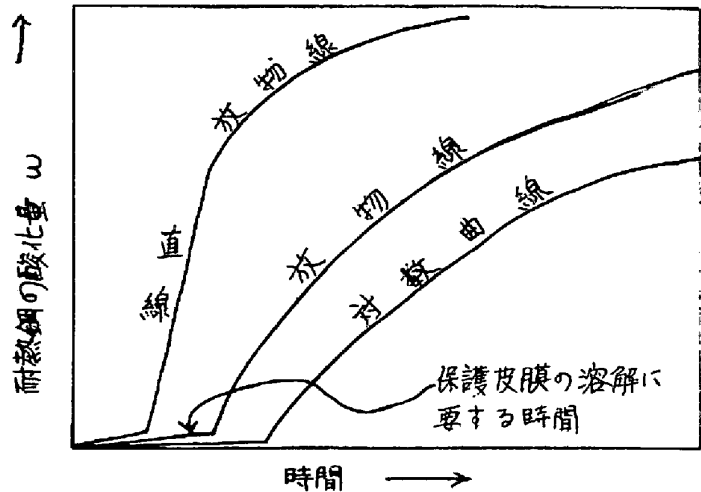


図5. 混合酸化物液体中の拡散律速の場合の酸化量と時間の諸関係

文 献

- (1) J.C.Sawyer; Trans.AIME 221 (1961) p63 and ibid 227 (1963) p346
- (2) 板谷 宏, 後藤和弘; 鉄と鋼 59 (1973) p405
- (3) 室井新一郎; 工学博士論文「バナジウム・アタックに関する基礎研究」(1972) 東京工業大学
- (4) 大林 幹男; 工学博士論文「酸化鉛による耐熱鋼の加速酸化に関する研究」(1973) 東京工業大学
- (5) K.Mori and K.Suzuki; Trans.[SII] Vol.9 (1969) p409
- (6) 倉橋敏男, 雀部 実, 後藤和弘; 鉄と鋼 61 (1975) S75
- (7) 雀部 実; 工学博士論文「溶融スラグ中の酸素の拡散現象に関する基礎研究」(1973) 東京工大
- (8) C.Wagner; Z.P~~h~~ysik.Chemie,B 21 (1933) p25