

討16

株式会社豊田中央研究所 ○大 林 幹 男
小 松 登

1. まえがき

鉄、ニッケルまたはコバルト基の耐熱・耐食合金を、ある種の金属酸化物の共存下で高温に加熱すると、通常の高温酸化と異なり、酸化が著しく加速されることがある。Catastrophic OxidationあるいはAccelerated Oxidation (加速酸化) と呼ばれるこの現象は、重油燃焼ボイラーやガスタービン・ブレードのパナジウム・アタックとして⁽¹⁾、またガソリンエンジンの排気弁や点火栓電極のPbOによる異常腐食として⁽²⁾よく知られている。

加速酸化の機構については、これまで多くの研究者らによつてパナジウム・アタックを中心に、種々の観点から研究が進められてきたが、大部分のものは、その論点が次の三つの機構に集約されるように思われる。すなわち、

- (1) 溶融した酸化物が合金表面に形成された保護性酸化物層を溶解、破砕することによつて、多孔性酸化物層に変化させたり、あるいは常に新しい合金表面を露出させるため、
- (2) 溶融した酸化物が酸素のキャリアとして働き、合金表面への酸素の供給を活発にするため、
- (3) 酸化物が合金表面に生成された安定な酸化物を変質させ、酸化物中での酸素あるいは金属イオンの拡散を容易にするため、

の三つの機構である。

Kubaschewski and Hopkins⁽³⁾も指摘しているように、これまで報告されている加速酸化に関する現象の全てが、必ずしも“Liquid Layer Theory”で説明できるものではないが、加速酸化において、上述のように、溶融相の存在が重要な役割を果たしていることは否定できない。

本報は、これまで比較的研究の少ない、PbOによる加速酸化における低融点酸化物の挙動を、パナジウム・アタックの場合と比較しながら、検討したものである。

2. 低融点酸化物による加速酸化

2.1 溶融相の生成と加速酸化発生の限界温度

Fig. 1 はPbOによる鉄の酸化減量と温度との関係を示す。大気およびアルゴンガスの両雰囲気中共に、PbOの存在によつて約770℃(限界温度)から加速酸化が起り、酸化減量は単なる空気中の酸化に比して著しく大きくなっている。

Fig. 2 は、限界温度上下での、PbOによる鉄の酸化減量と加熱時間との関係を示す。800℃と850℃での酸化減量は、初期のゆるやかな増加と、後期の急激な増加の二段に変化している。この初期および後期の酸化速度定数を、それぞれ k および k' として $1/T$ との関係を図示すると、Fig. 3のようになる。 k の値はPbOの溶融点を境にして不連続に大きく変化しているが、 k' の値はPbOの溶融温度以上での k を結ぶ直線の延長上に存在する。このことは、PbOの溶融点以下の温度における加速酸化が初期の酸化物の形成と、

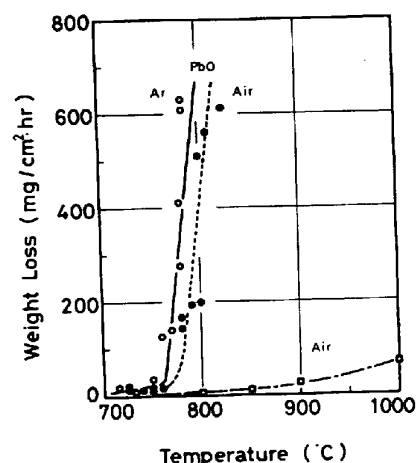


Fig. 1
PbOによる鉄の酸化減量と温度との関係

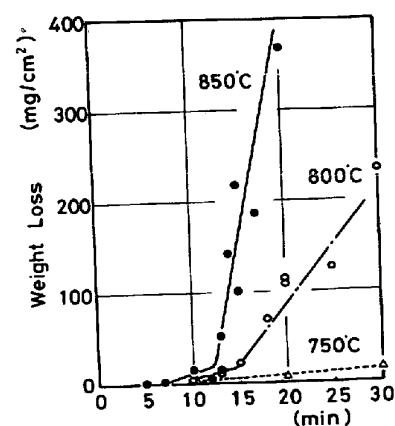


Fig. 2
PbOによる鉄の酸化減量と加熱時間との関係

引続いて起こる Fe_2O_3 と PbO との反応によつて生じた PbO 融液による酸化によるものであり、 PbO の熔融温度以上での加速酸化と同一の機構によつて進行することを示唆している。

この PbO による加速酸化発生の限界温度を各種の金属について調べてみると、Fig. 4 に示すように、限界温度は各金属によつて異なると共に、いずれも PbO-MO 系平衡状態図における最低の熔融反応温度以上にあることが明らかである。

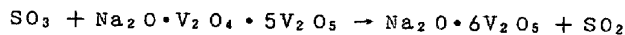
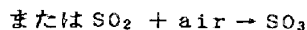
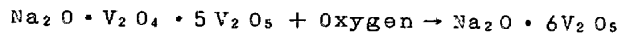
次に、 Fe-15Cr 、 Fe-10Ni など各種の Fe 基二元合金の酸化試験を行なつた。いずれの合金も純鉄の場合と同じように、 PbO の存在によつて、酸化減量は $770^\circ \sim 790^\circ \text{C}$ から急増し、また酸化生成物は多量の Fe_3O_4 、 Pb および $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ などが主体であつた。したがつて、合金元素自体の酸化物が PbO と反応しないような元素を多量に合金化して、 Fe_2O_3 - PbO 間の熔融反応を阻止しない限り、 Fe 基二元合金の限界温度はほとんど変化しないものと考えられる。

以上の結果は、加速酸化発生の限界温度が合金の酸化物と PbO との反応による熔融相の生成温度と相関性があり、加速酸化が PbO 融液による酸化に起因することを示している。

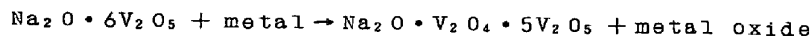
2.2 熔融酸化物の Slagging Action と酸素のキャリアとしての働き

Cunningham らは、種々の組成の $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ 系混合物による $18\text{Cr}-9\text{Ni}$ 鋼の腐食試験 (Fig. 5)、および熔融混合物の酸素吸収量と熔融温度の測定結果から、浸食深さが最大を示す組成は最低熔融温度をもつ組成ではなく、酸素吸収量の最大を示す組成に一致することを明らかにした。そして、Fig. 6 に示すように、著しい加速酸化は熔融混合物中に溶解している酸素と、合金との反応によつて起こり、熔融相が上述の(1)、(2)の二つの作用を併有すると結論づけている。⁽⁴⁾

Small らは同様な考え方から、より具体的に、次の反応式を提示している。⁽⁵⁾



引続いて



このようにバナジウム・アタックにおいては、熔融酸化物が Slagging Action と酸素のキャリアとしての両作用を併有するという考え方が、多くの研究者によつて支持されている。

これに対して、 PbO による加速酸化は大気中およびアルゴンガス中共に激しく進行し、雰囲気中の酸素圧にはほとんど影響されないことから^{(6)~(8)}、 PbO 融液が必しも酸素のキャリアとしての作用を有する必要はないように思われる。一方、 PbO による加速酸化の激しさは V_2O_5 の数倍にも及ぶので、金属の酸化反応熱による反応速度の増大、および融液の局所的な温度上昇に基づく対流 (撈拌作用) の増大などによつて、(1)

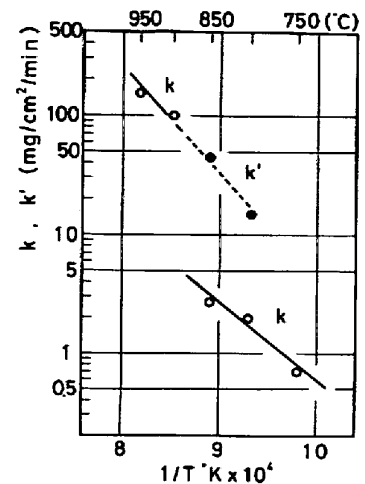


Fig. 3 PbO による鉄の酸化における酸化速度定数と温度との関係 (大気中)

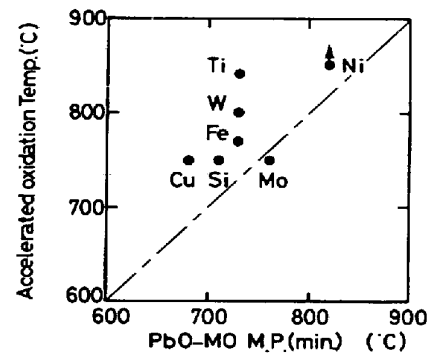


Fig. 4 純金属(M)の加速酸化の発生温度と PbO-MO 系の熔融反応温度との関係

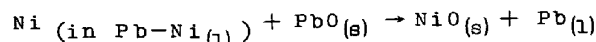
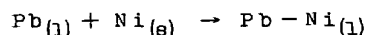
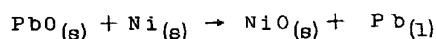
の Slagging Action はバナジウム・アタックの場合に比して、はるかに強い影響を及ぼすものと考えられる。

3. 溶融酸化物の存在しない加速酸化

3.1 PbOの溶融温度以下におけるニッケルの加速酸化

ニッケルには、上述した鉄などと違って、PbOの溶融点（880℃）以下の温度で、特異な加速酸化現象の存在することが認められた。すなわち、PbOによるニッケルの高温酸化は、大気中では通常の空気中酸化と同じように、緻密な酸化物層（NiO）が試験片の全面に均一に形成される酸化様式で、単にこれがやや助長されるに過ぎない。しかし、加熱雰囲気中の酸素圧の低い場合には、全く異なった酸化形態を取り、Photo. 1 に示すように、多量の酸化生成物（NiO、Pb）を伴った局所的な著しい侵食・酸化を示す。Fig. 7 は 800℃ における加速酸化発生の有無と、各雰囲気中の酸素圧との関係を示す。加速酸化は雰囲気中の全圧とは無関係に、低酸素圧雰囲気中や非酸化性のアルゴンガス中でのみ起こることが注目される。

光学顕微鏡、X線回折およびEPMAによる酸化進行過程の観察結果から、この場合の加速酸化機構は次式のように考えられる。



このニッケルの加速酸化は、上述の溶融酸化物による加速酸化と比較すると、

- (1) 溶融酸化物の存在しないような低温で発生する。
- (2) 酸化剤のPbOの還元によつて生じた金属Pbがニッケルを侵食し、これが加速酸化の主反応になっている。
- (3) 強酸化性雰囲気よりも、むしろ雰囲気中の酸素圧が低い時にのみ加速酸化が発生する、などの特徴が認められる。これは、ニッケルの溶融Pb中への溶解度に基づく、ニッケル特有の現象と考えられる。

3.2 固相のV₂O₅、PbOによる低温加速酸化

上述の(3)の機構—安定な酸化物の変質—に関する報文は比較的少ない。Fairman⁽⁹⁾ は V₂O₅ - 10% Na₂SO₄ 混合物による Nicrosilal の酸化が、混合物の融点より100℃も低い550℃まで Arrhenius の式に従うこと、また溶融温度において、速度定数の勾配が変化しないことを認め、バナジウム・アタック

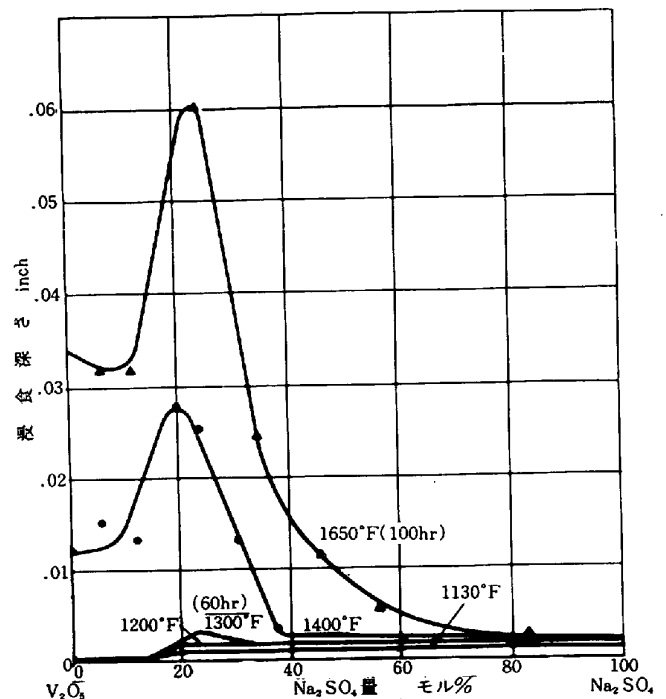


Fig. 5 JA-5 (18% Cr-9% Ni 鋼) の腐食におよぼす V₂O₅ - Na₂SO₄ 組成の影響

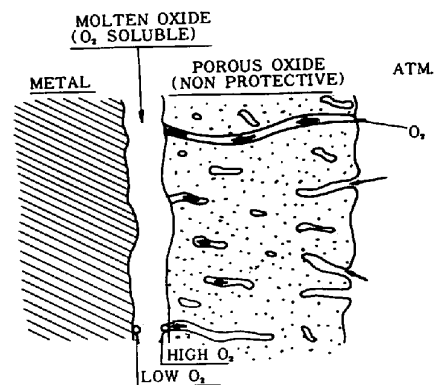


Fig. 6 低溶融化合物による加速酸化機構

は酸化物層の欠陥濃度の増加による拡散の促進に起因するとしている。

PbOによる加速酸化についてはSawyer¹⁰⁾の一連の研究がある。それによれば、熔融相の存在しないような低温における加速酸化は、PbOが保護性の強いCr₂O₃を破碎して、非保護性のLead Chromateに変化させるために起こると説明している。

報告者らも鉄の低温加速酸化について検討した結果、やはりPbOとFe₂O₃との固相反応に基づく、厚い多孔性酸化物層の生成を確認した。

4. まとめ

PbOによる加速酸化における熔融酸化物の役割を、バナジウム・アタックと対比しながら検討した。両者とも、熔融酸化物のSlagging Actionが加速酸化の主反応を占めているものと考えられるが、細部においては著しい相違点の存在することも明らかになった。この相違点が、PbOの加速酸化に関する研究の歴史が浅く、未解明の問題が多いことに起因する見掛上のものか、あるいは両者の加速酸化機構での本質的な違いによるものかは、今後の研究によって明らかにされるであろう。

参 考 文 献

- (1) 例えば K. Sachs : Metallurgia, 57 (1958), p. 123 ;
ibid., 57 (1958), p. 167 ; ibid., 57 (1958), p. 224
- (2) 例えば C.H. Allen and M.J. Tauschek : Corrosion,
12 (1956), p. 39 t
V. A. Johnson and R. A. Wilde : J. of Materials,
4 (1969), p. 556
- (3) O. Kubaschewski and B.E. Hopkins : Oxidation of
Metals and Alloys, Academic Press Inc., (1953),
p. 213 ~ 216
- (4) G.W. Cunningham and A. deS. Brasunas : Corrosion,
12 (1956), p. 389
- (5) N. J. H. Small, H. Strawson and et al : 'The Mechanism
of Corrosion by Fuel Impurities' Proc. Mt. Conf.,
(1963), Bullerworths, p. 238
- (6) 大林、中村、小松 : 日本金属学会誌, 34 (1970), p. 1213
- (7) 大林、中村、小松 : ibid., 36 (1972), p. 156
- (8) 大林 : ibid., 38 (1974), p. 518
- (9) L. Fairman : Corrosion Sci., 2 (1962), p. 293
- (10) J. C. Sawyer : Trans. AIME, 221 (1961), p. 63, ibid., 227 (1963), p. 346



光學顕微鏡組織



S.E.



Pb



Ni



O

Photo. 1

PbOによるニッケルの加速酸化組織と、そのEBS像(減圧空気中、800℃×2 hr)

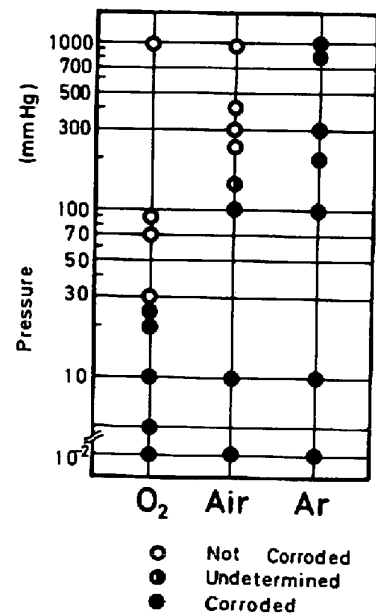


Fig. 7

各種雰囲気中での加速酸化の発生と圧力との関係(800℃×2 hr)