

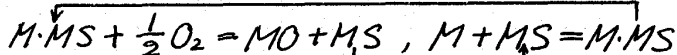
東京工業大学: 〇川上王博, 梶山文夫, R. A. Rapp
後藤和弘

(I) 緒言

耐熱合金は、その成分元素のAl, Crの酸化により生じた被膜が緻密であるため、一般に耐酸化性にも優れている。しかし、その表面に溶融塩が付着すると、酸化が著しく促進されることが知られている。その機構については、種々のモデルが提案されているが、いまだ確定的なものはないように思われる。本報告では、これらのモデルを紹介すると同時に批判を加え、更に、前報の著者らの実験結果を説明し得るモデルを設定することを目的とする。

(II) 提案されているモデル

- i) Sulfidation 図1: 付着した Na_2SO_4 は還元剤により還元され、同時に金属の硫化反応が起こる。その硫化物は金属と共晶を作る。即ち、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{R} = \text{Na}_2\text{O} + 3\text{RO} + \text{S}$, $\text{M} + \text{S} = \text{MS}$, $\text{M} + \text{MS} = \text{M} \cdot \text{MS}$ (eutectic), この液体の $\text{M} \cdot \text{MS}$ は金属相中を粒界に沿って浸透する。また、



のように循環反応を行ない、酸化は自己触媒的に進行する。

- ii) Acidic-basic Fluxing 図2: 溶融塩中に合金成分の酸化物、 MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 が溶解することにより、oxide-salt界面の O^{2-} の流量は低くおさえられる。ex. $\text{MoO}_3 + \text{O}^{2-} = \text{MoO}_4^{2-}$, ここで、保護被膜の Al_2O_3 等が、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$ の反応により溶解溶解する。一方、salt-gas界面では、上記酸化物が蒸発するため、反応は逆に進行し、多孔質の Al_2O_3 を析出する。(acidic) また、oxide-salt界面で O^{2-} の流量が大なる場合は、 NiO_2^{2-} , AlO_2^- , CrO_4^{2-} 等を生じつつ溶解が起こる。(basic)

- iii) Local Cell Model 図3: 合金表面の不均一性のため、まず、高次の酸化物が生成する。もし、その酸化物が電子あるいはホール電導体であれば、金属表面では $\text{M} \rightarrow \text{M}^{2+} + 2\text{e}$ なる陽極反応が起こり、酸化物表面では $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e} \rightarrow \text{O}^{2-}$ なる陰極反応が起こる。溶融塩中の MO の溶解度は一般に小さいので、もし、 M^{2+} の拡散が O^{2-} に比べて速いとすれば、 MO 表面上で M^{2+} と O^{2-} が遭遇し、 MO が生長する。 MO 界面が増加するにつれて陰極反応量も増すので、反応は自己触媒的に進行する。

(III) 結言

NaCl-KCl による腐食はiii)の機構で説明され、その他の塩の場合にはii)の機構で説明される。

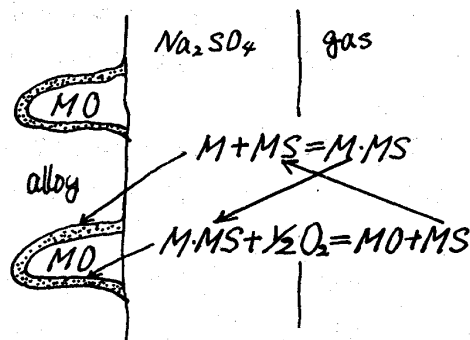


図1 Sulfidation

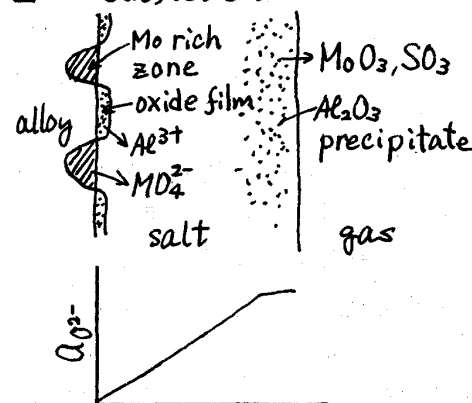


図2 Acidic Fluxing

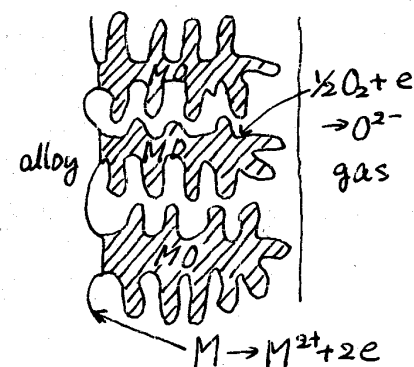


図3 Local Cell Model