

論 文

UDC 620.193.46 : 546.881.5

純金属の V_2O_5 融液による腐食に関する基礎的研究

室 井 新一郎**・染 野 檀***

Corrosion of Pure Metals in Molten V_2O_5

Shin-ichiro MUROI and Mayumi SOMENO

Synopsis:

The corrosion behavior of iron, cobalt, titanium, zirconium, nickel and chromium in molten V_2O_5 was investigated. The main results obtained are as follows:

1) At the initial stage, the oxidation of iron and cobalt obeys the linear rate law. In the next stage, the oxidation is accelerated and then retarded at the final stage.

2) The linear relationship at the initial stage implies that the oxidation reaction is diffusion controlled process.

3) It is considered that the oxidation rate should be affected by composition of the melt which changes with progress of the oxidation.

The oxidation rates of metals M in V_2O_5 -MO melts were examined, and it was concluded that a) the oxidation rates of iron and cobalt are maximum at the eutectic composition, b) the oxidation rate of zirconium is less affected by the addition of ZrO_2 in V_2O_5 melt, and c) as for nickel, the rate is retarded by adding NiO in V_2O_5 melt.

4) The causes of the accelerated oxidation can be suggested to be 1) the increase of the oxidation rate and the enhancement of convection in the melt due to the increased temperature by exothermic oxidation reaction of the metal, 2) the increase of concentration of oxidizing agent in V_2O_5 -MO melt caused by the dissolved metal oxide, MO.

(Received Apr. 2, 1971)

1. 緒 言

従来耐熱鋼をはじめ Ni 基, Co 基など耐熱合金のバナジウム・アタックに関する報告は多いが^{1)~15)}, 反応機構については不明の点が残っている。これは腐食条件が多岐にわたるため, 関係する因子が多く, 反応が複雑なことが原因している。バナジウム・アタックの試験法と腐食機構については宮川・帆足・鶴見の集録がある¹⁶⁾。

一方純金属の腐食反応機構を解明することは, 耐熱合金の腐食反応機構を考えるうえできわめて重要と考えられるが, これに関する報告はきわめて少ない。最近 PANTONY と VASU¹⁷⁾の独創的な研究がなされ, 理論的究明を行なつたことは特筆すべきである。しかしながらいまだ加速酸化機構の解明にはいたっていない。

本研究では純金属として, Fe, Co, Ti, Zr, Ni および Cr をえらび, これらの金属の V_2O_5 融液中での酸化増量を連続的に測定し, 腐食挙動を検討した。とくに加速酸化機構の解明と, 耐熱鋼, 耐熱合金のバナジウム・

アタックの基礎資料を得ることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料

つぎのものを用いた。

(1) Fe: 工業用純鉄で 9.5 mmφ の丸棒。おもな不純物元素の分析結果はつぎのとおりである。

Element	C	Si	Mn	P	S
wt%	0.02	0.003	0.003	0.007	0.005

(2) Co: つぎの組成の粒状コバルトをボタン・メルトしたもの。

Element	Co	S	C	Fe	Ni	Si	Mn
wt%	99.57	0.005	0.009	0.194	0.110	0.028	0.012

* 昭和46年4月2日受付

** 山梨大学教育学部

*** 東京工業大学工学部 工博

(3) Ni: 厚さ 1 mm の Ni 板で純度 99.95% 以上のもの。

(4) Zr: つぎの組成のジルコニウム・スポンジを真空溶解後、熱間圧延で 16 mm ϕ の丸棒にしたもの。

Element	Fe	Hf	Mg	Mn	Ni
ppm	304	94	60	51	57
Element	Si	Ti	V	C	N
ppm	85	148	57	56	20

(5) Ti: つぎの組成のチタン・スポンジを真空溶解後熱間圧延で 16 mm ϕ の丸棒にしたもの。

Element	Fe	Cl	N	Al	Cr	Mg
wt%	0.016	0.081	0.005	tr.	0.0003	0.035
Element	Mn	Si	V	C	O	H
wt%	0.001	0.007	tr.	0.019	0.025	0.0023

(6) Cr: 市販の電解クロム・分析結果をつぎの表に示した。

Element	Cr	Fe	Al	N	O	H
wt%	99.2	0.11	0.009	0.029	0.55	0.006
Element	Si	C	P	S	Cu	Pb
wt%	0.01	0.02	0.002	0.027	0.001	0.002

試験片の寸法は 8 mm ϕ \times 1.5 mm (Niは厚さ 1 mm) とし、エミリー紙 0.3 まで研磨し、ベンゼンで脱脂洗浄したのち使用した。

2.2 酸化増量の測定

熱天秤を用いて酸化増量を測定した。その概要を Fig. 1 に示した。試験片は所定量の灰分とともに内径 12 mm、深さ 30 mm の円筒型の石英るつぼに入れ、化学天秤の腕に白金線で吊りさげ、はじめ反応管内の A の位置におく。水分および CO₂ を除去した酸素、空気または酸素・窒素混合気体を管の下端から十分流したのち、るつぼを一定温度に保持した炉の中央の位置に引きあげ、5 ~ 20 min ごとに増量を測定した。測定中も 200 ml/min の流速でガスを流した。管内の温度は 700°, 750°, 800°, 850°, 900°C とし、灰分の量は特別の場合を除いて融液の深さが 4 mm となるように秤取した。灰分としては特級試薬の V₂O₅ を用いたが、これに金属酸化物 (以後 MO で示す) 添加の必要がある場合には、所要組成に配

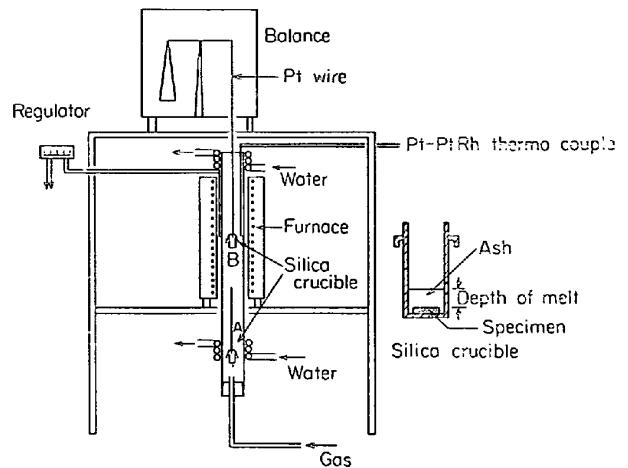


Fig. 1. Apparatus for measurements of weight gain.

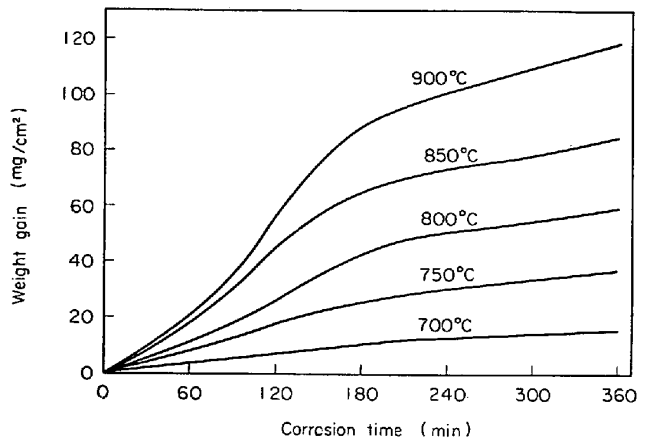


Fig. 2. Corrosion of iron with molten V₂O₅ in oxygen atmosphere.

合したものを 850°C, 3 hr 加熱溶解後冷却し、粉末にして使用した。

3. 実験結果と考察

3.1 V₂O₅ 融液による純金属の酸化増量

酸素気中 700°~900°C での Fe, Co, Ti, Zr の酸化増量を Fig. 2 ~ Fig. 5 に示した。増量と時間の関係は金属および温度により異なる。

(1) Fe の場合 反応のごく初期には直線則に従うが、800°C 以上ではその後酸化速度は大きくなり、いわゆる加速酸化が認められ(中期)、のち次第に酸化速度は小さくなる(後期)。一方 700°, 750°C では加速酸化は顕著には認められなかつた。

(2) Co の場合 Fe とほとんど同様の傾向を示している。

(3) Ti の場合 初期の直線則ののち酸化速度は大きくなるが、900°C ではその後酸化速度が幾分低下す

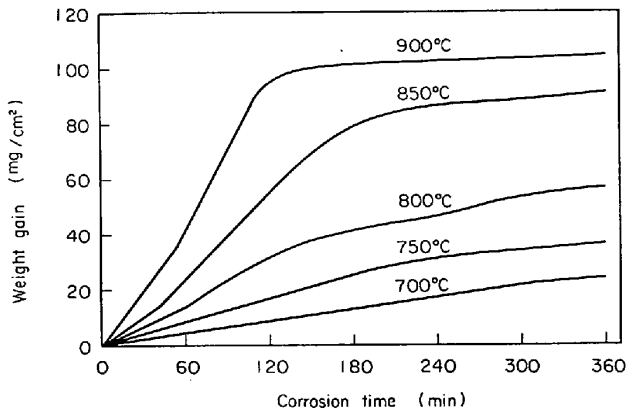


Fig. 3. Corrosion of cobalt with molten V_2O_5 in oxygen atmosphere.

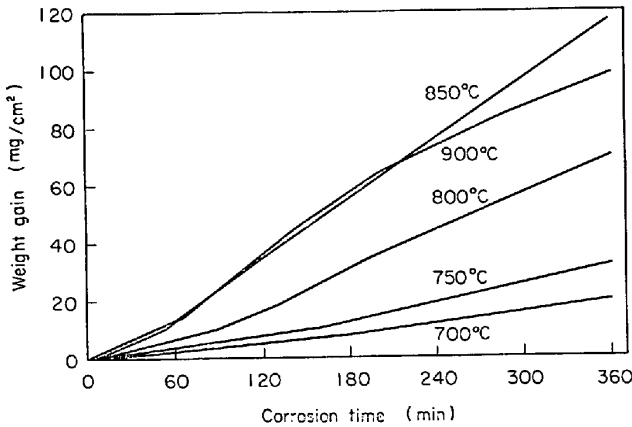


Fig. 4. Corrosion of titanium with molten V_2O_5 in oxygen atmosphere.

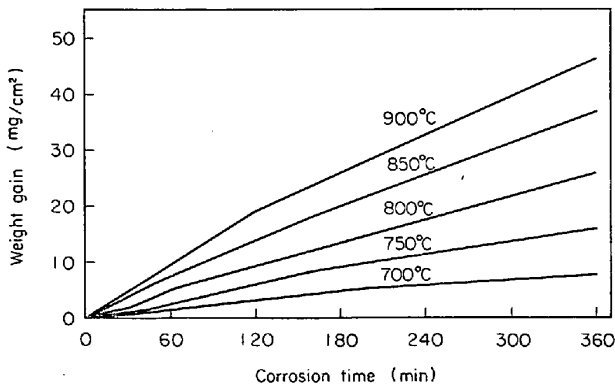


Fig. 5. Corrosion of zirconium with molten V_2O_5 in oxygen atmosphere.

る。一方 $850^{\circ}C$ 以下では低下は認められなかつた。ところで酸化増量測定後の試料をみると、 $750^{\circ}C \sim 850^{\circ}C$ の場合所定の位置になく、かなり上方に移動していた。その後の実験により初期の直線則以後の段階で試験片が浮き上がることが認められた。増量曲線にはそれによる影響があるものと考えられる。

(4) Zr の場合 初期の直線則の後も加速酸化は認められず、酸化速度は小さくなるが、直線則に従う。

(5) Ni の場合 反応は対数則に従うが、 $900^{\circ}C$ では酸化速度が中・後期には初期より低下した。一方 $850^{\circ}C$ 、 $800^{\circ}C$ では比較的早期に酸化増量は頭打ちを示していた。

(6) Cr の場合 $850^{\circ}C$ で 6 hr 測定を行なつたが、酸化増量はほとんど認められなかつた。

上述のように、 V_2O_5 融液による金属の酸化挙動に 3 種類の型があることがわかつた。

型	初期	中期	後期	金属
A	直線則	加速酸化	反応速度の低下	Fe, Co
L	直線則	ただし、中・後期では反応速度定数は初期よりやや小さい		Zr
D	対数則			Ni

注 Ti は Zr と同じ挙動を示すと考えられるが、実験の途中で試料が浮き上がり、また Cr は実験温度では酸化増量が少ないため、いずれも除外した。

3.2 酸化過程について

腐食後の試料の組織、X線回析、EPMA による分析結果については続報に述べるが、それらの結果をも考慮に入れると V_2O_5 による金属の酸化は Fig. 6 に模式的に示すようないくつかの素過程に分けられるものと考えられる。

(1), (10)の過程は酸化性ガスと融液との一種の化学反応である。

(2), (9)の過程はおもに V_2O_5 融液の物理的性質、たとえば粘性、密度などに依存する。

(3), (8)の過程は V_2O_5 融液と腐食生成物の物理的および化学的性質に依存する。酸化成分や融液内の金属イオンの拡散速度は融液の組成、粘性などにより影響をうける。

(4), (6)の過程は固体の腐食生成物内を通じた拡散を示している。腐食生成物としては単一のものではなく、酸化物、金属バナデートなどがあり、生成の際の物理的性状(稠密の程度、孔の形状・分散など)もまた複雑で、これらが成分イオンの拡散速度に大きく影響する。非常に多孔質な酸化物を生ずる場合は、融液が内部まで浸入するので拡散速度は非常に大きくなる。

(7) の過程は腐食生成物の V_2O_5 融液への溶解の過程である。 V_2O_5 融液は高温でほとんどの酸化物を溶解し、その速度は生成物の物理的・化学的性質に強く依存する。

(5) の過程は反応初期、または多孔性の反応生成物

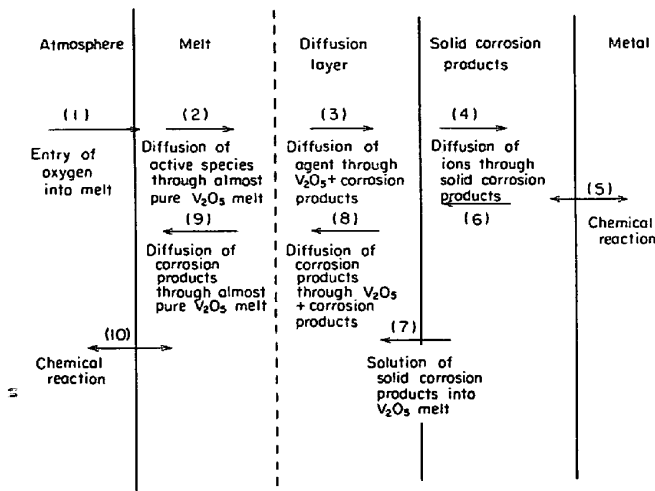
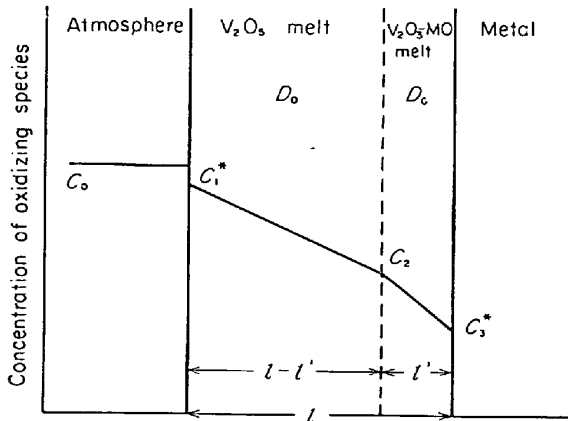


Fig. 6. Sequential steps in the vanadic corrosion of metals.



C_1^* , C_3^* : Equilibrium concentration of oxidizing species between gas and V_2O_5 melt, and between V_2O_5 -MO melt and metal, respectively.

Fig. 7. Model for phase boundary process.

を生じる場合は金属の V_2O_5 融液による酸化反応であり、図に示すような固体腐食生成物を生じる場合はこれと金属との界面反応であつて、金属の化学的性質によるが、表面の性質、不純物などにも依存する。

これらの過程のうち、(1)、(10)はガス・金属間の化学反応で、これが律速のときは融液の深さには無関係になる。この過程は一般には非常に速い。

(2)、(3)、(8)、(9)が律速過程となる場合には拡散律速となり、酸化速度は金属の種類にはあまり関係せず、酸化反応の活性化エネルギーは V_2O_5 融液中の拡散の活性化エネルギーに等しくなり、一般に小さな値をとることが予想される。

(4)、(6)が律速段階になるのは、酸化反応の後期で厚い酸化物を生じた場合、または安定で稠密な化合物を生成した場合である。後者の場合には固体中の拡散が律

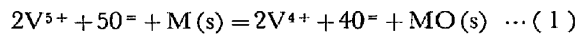
速になり、活性化エネルギーは一般に大きく、酸化速度は非常に小さくなることが予想される。

(5) が律速段階のときは、活性化エネルギーは大きな値をとり、酸化速度は V_2O_5 融液の深さ、腐食成分の濃度、生成物の種類および量などに無関係になる。

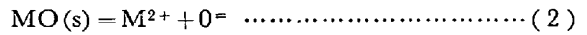
(7) が律速段階の場合は V_2O_5 融液に難溶で稠密な酸化物を生じる場合で、酸化速度は非常に小さくなる。

3.3 反応初期の直線則について

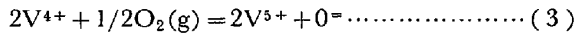
Fe, Co, Ti, Zrの場合反応は初期では直線則に従う。 V_2O_5 融液による金属Mの酸化反応は形式上



で表わされ、ここに生じた $MO(s)$ は次式により V_2O_5 融液中に溶解する。



V_2O_5 融液・ガス界面では(1)式により生成した V^{4+} の酸化反応が行なわれる。



(3) 式での V^{4+} の酸化反応が進行しない状態、たとえば純粋の窒素ガス中でも、熱力学的には(1)反応は進行しうる。このことは純粋な VO_2 - V_2O_5 系についての温度・組成・ P_{O_2} を示す平衡酸素分圧 (P_{O_2}) が一般の金属酸化物 MO の値よりかなり大きいことより明らかであるが、実際には純粋窒素中では酸化速度は非常に小さくなる。

したがつて(1)式の進行のためには(2)、(3)式の進行が必要であるので、反応初期の律速過程としては

- i) (1)式で示される金属の酸化反応、
- ii) (2)式で示される $MO(s)$ の V_2O_5 融液中への溶解、
- iii) ほとんど純粋な V_2O_5 融液を通しての酸化に関与する成分の拡散、
- iv) (3)式で示される V^{4+} イオンの酸素ガスによる酸化

が考えられる。このうち i), ii) の過程は高温での一種の化学反応であり、非常に速いと考えられる。また iv) の反応では酸化成分の濃度が P_{O_2} に依存するので、これが(1)、(2)式の反応に強く影響を及ぼす。

酸化成分の拡散が律速過程である場合のモデルをFig. 7に示す。融液それ自体の酸化性が著しくなければ、融液中の酸化成分の拡散量が金属の酸化速度(重量減少)の目安となり、系全体の重量増加速度(dW/dt)に等しくなる。定常状態では Fick の法則より次式が成り立つ。

$$\frac{dW}{dt} = SD_0 \frac{C_1^* - C_2}{l - l'} = SD_b \frac{C_2 - C_3^*}{l'} \dots \dots \dots (4)$$

ここに D_0 , D_b は V_2O_5 融液および V_2O_5 -MO 融液

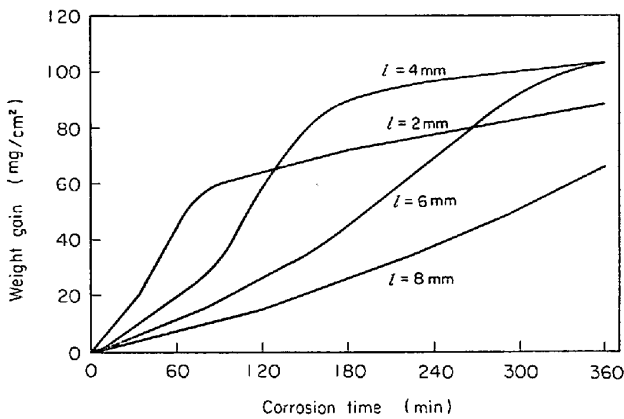


Fig. 8. Effect of depth of V₂O₅ melt on the corrosion of iron (in air, 850°C).

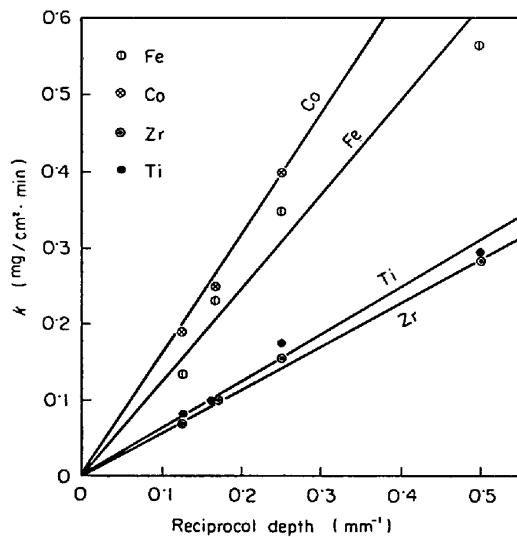


Fig. 9. Effect of depth of V₂O₅ melt on the corrosion rates of metals at 850°C.

内の酸化成分の拡散係数である。Sは金属の表面積であるが、これは容器の断面面積に等しいとした。金属と平衡する融液内の酸化成分濃度は小さい ($C_3^* \cong 0$) と仮定すれば、(4)式より

$$\frac{l}{S} \frac{dW}{dt} = D_0(C_1^* - C_2) + D_b C_2 \quad \dots \dots \dots (5)$$

S, D₀, D_b, C₁^{*}, C₂ が時間 t の関数でないとして積分すると、

$$\Delta W = [D_0(C_1^* - C_2) + D_b C_2] \left(\frac{S}{l} \right) t \quad \dots \dots \dots (6)$$

反応初期においては V₂O₅-MO 融液の厚み l' は非常に小さく、むしろ境界相と考えてもよく、これを l' ≅ 0 と考えると

$$\Delta W = D_0 \cdot C_1^* \cdot \frac{S}{l} \cdot t \quad \dots \dots \dots (7)$$

上式から反応は直線則に従い、酸化速度は金属の種類によらず融液の深さ l に反比例するものと考えられる。

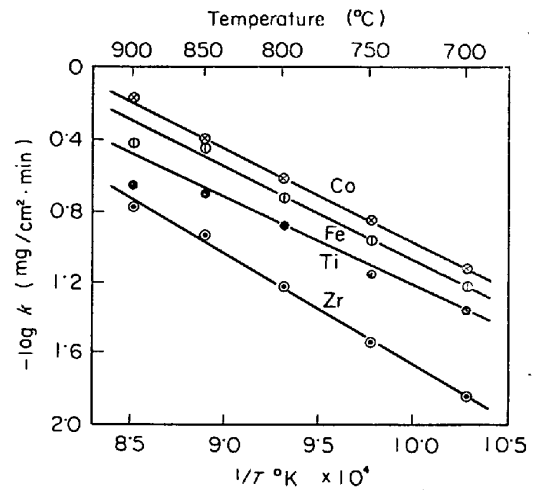


Fig. 10. Relation between log k and 1/T (l = 4 mm).

この点を確認するために、金属の酸化増量と V₂O₅ 融液の深さ l との関係調べた。Fig. 8 は空气中 850°C における Fe の場合で、図から

- (1) l が小さいほど初期の酸化増量は大きい。
- (2) l の大小にかかわらずいずれも加速酸化を示している(中期)。
- (3) l が小さいほど比較的短時間で反応速度が低下する(後期)。

ことがわかる。Fig. 9 は Fe, Co, Ti, Zr の 850°C における初期酸化速度定数 k と V₂O₅ 融液の深さ l との関係調べたもので、k と 1/l はほぼ直線関係にあるが、金属による k の値の差も認められ、Fe, Co では Ti, Zr に比較して約 2 倍大きい。

酸化速度定数 k と温度 T°K の関係は Fig. 10 に示すように

$$k \left(\cong \frac{dW}{dt} \frac{1}{S} \right) = A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad \dots \dots \dots (8)$$

の Arrhenius 型の式が成立つ。Table 1 に活性化エネルギー E および頻度因子 A の値を示す。E の値は Zr の場合はやや大きい、その他の金属では 23.6 ± 1.5 kcal である。固体電解質 ZrO₂·CaO を用いて典型的なイオン

Table 1. Activation energy E and frequency factor A for oxidation of metals with V₂O₅ in oxygen (P_{O₂} = 1 atm).

Metal	This work		PANTONY, et al ¹⁷⁾ E (kcal/mol)
	E (kcal/mol)	A	
Fe	24.8	1.8 × 10 ⁴	21.2
Co	24.2	2.0 × 10 ⁴	27.0
Zr	29.9	7.3 × 10 ⁴	—
Ti	22.2	4.3 × 10 ³	24.0

伝導体である PbO 融液中の酸素ポテンシャル変化により求めた酸化成分の拡散係数の活性化エネルギーは 15 kcal/mol である¹⁸⁾。V₂O₅融液は半導体的体伝導を示し、かかる方法で測定された例がないが、この値とあまり大きくは異ならないと思われる。また V₂O₅融液の粘性の測定より求めた拡散の活性化エネルギーは 13.2kcal/mol である¹⁹⁾。このように本実験での酸化の活性化エネルギーは拡散の活性化エネルギーの値よりやや大きい。その原因としては (8) 式で表わされる酸化速度定数の中には D₀ と C₁* の項を含んでいるので、得られた活性化エネルギーの値を直接拡散の活性化エネルギーと比較できないことがある。(7)式において C₁*・D₀ は一般に次式で表わされる。

$$C_1^* = A_1 \exp(-E_1/RT) \dots\dots\dots (9)$$

$$D_0 = A_2 \exp(-E_2/RT) \dots\dots\dots (10)$$

(7)~(10)

$$k = \frac{A_1 A_2}{l} \exp\left(-\frac{E_1 + E_2}{RT}\right) \dots\dots\dots (11)$$

したがって酸化の活性化エネルギー E は E₁ + E₂ に等しくなる。

C₁* は雰囲気中の酸素分圧と平衡する V₂O₅ 融液中の酸化成分の濃度であり、一般に温度により増加するので、E₁ > 0 で、それだけ酸化の活性化エネルギーが拡散の活性化エネルギーより大きな値をとることが考えられる。

V₂O₅ 融液の粘性は 850°C で 20c poise¹⁹⁾程度であるので、Stokes-Einstein の式を用いて各イオンの拡散係数を求めると 5 × 10⁻⁶ cm²/sec の程度である。容器と試料の断面積の差異も考慮して、この拡散係数から酸化成分の濃度を求めるとかなり大きな値になる。試料と容器の大きさを考慮すると、V₂O₅ 融液内に対流が起こっている可能性があり、これが酸化速度を大きくしているものと思われる。

これまでの議論は拡散が律速過程として取扱ってきたが、金属により酸化速度に差があることを考えると、簡単に拡散律速としても取扱えない。このような場合、拡散と反応速度の混合律速的な取扱いもなされているが、これによつても定性的な記述にのみとどまり、みりは少ない。それでここでは金属による酸化速度の差の現われる原因を、各金属により

- i) (1) 式の金属の酸化反応速度,
- ii) (2) 式の酸化物の溶解速度,
- iii) 融液の対流,

におよぼす影響の差が現われている可能性があると考えたい。これは後に述べるように、金属の種類により酸化熱および酸化物の溶解熱による試料および融液の温度変

化が生じることが認められており、これに伴う反応速度および融液の対流の増大が初期酸化速度にも影響している可能性があると思われるからである。

3.4 加速酸化現象

A型を示す金属は Fe, Co であり、その特徴的な性質は加速酸化現象である。Fe, Co の酸化物は比較的多孔質で、反応初期においては V₂O₅ 融液中に容易に融解し、酸化速度に影響を及ぼさないで、直線則に従う。しかし時間の経過につれて酸化速度が大になり、いわゆる加速酸化現象が現われる。加速酸化の原因としては、

i) 酸化熱もしくは生成物の溶解に伴う温度上昇による a) 反応速度の増大, b) 対流作用の増大が考えられ、さらに金属酸化物が溶解したための V₂O₅ 融液の性質のうち、

ii) 物理的性質の変化、たとえば a) 試料上面の密度が局部的に低下し、これに伴う対流の増大, b) 粘性の低下による酸化成分の拡散速度, 対流作用の増大,

iii) 化学的性質の変化たとえば V₂O₅ 融液の酸化成分の濃度の増大,

などが考えられる。そのためには、V₂O₅-MO 融液の密度, 粘性, 拡散係数などの物理的性質のほか、反応熱, 活量などの化学的性質を検討する必要がある。

A) 物理的性質の変化

i) 密度: V₂O₅-Fe₂O₃, V₂O₅-CoO, V₂O₅-NiO, V₂O₅-ZrO₂ 系の密度²⁰⁾ はそれぞれ酸化物の添加により増大する。

ii) 粘性: ZYAZEV と ESIN¹⁹⁾によれば、V₂O₅ の粘性は 850°C で 20c poise, Fe₂O₃ を添加するにつれて 11.4% Fe₂O₃ で 30c poise, 20% Fe₂O₃ で 51c poise のように増大する。

iii) 電気伝導度: V₂O₅ 融液の電気伝導度は Fe₂O₃ の添加につれて増大するが¹⁷⁾²¹⁾、その挙動はかなり複雑である。イオン伝導体では電導度は成分イオンの拡散速度と関係があるが、V₂O₅ 融液は半導体的電気伝導を示すので電導度の上昇が直接拡散係数の増加とはならない。

以上、密度, 粘性, 電導度の結果よりすれば、V₂O₅ 融液中に酸化物が溶解するにつれて酸化成分の拡散係数および対流の増加を来す可能性はないと考えられる。

B) 金属の酸化, および酸化物の V₂O₅ 融液中への溶解に伴う反応熱。

金属の酸化反応は発熱反応であり、これに伴う温度上昇が考えられる。この点を確かめるため Fe, Co, Zr の試料を V₂O₅ 融液に浸漬し、金属の酸化の進行に伴う試料および融液の温度変化を測定したところ、A 型の Fe, Co では温度上昇が認められ、たとえば Fe の場合、

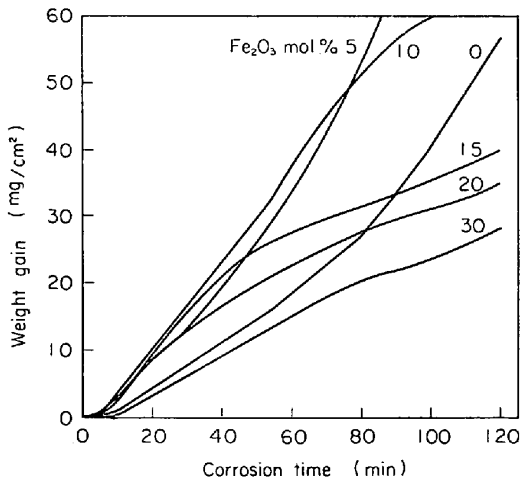


Fig. 11. Corrosion of iron with molten V_2O_5 - Fe_2O_3 mixtures at $850^\circ C$ in air ($l=4$ mm).

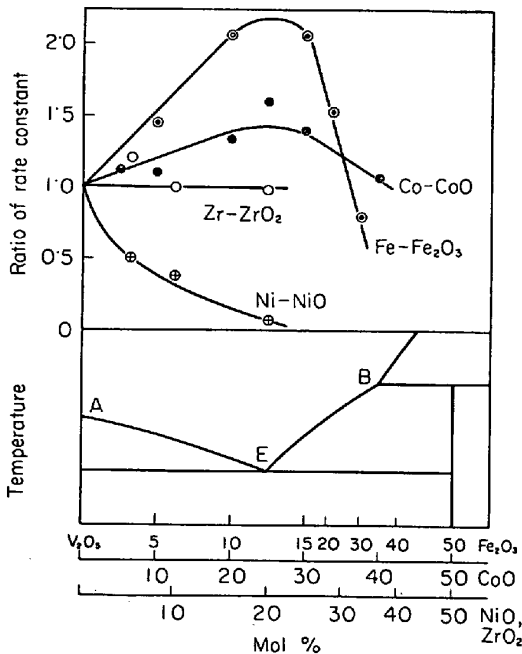


Fig. 12. Relation between the rate constants and the compositions of V_2O_5 -metal oxide mixtures.

試料浸漬後 5 min ほどで試料、融液とも約 $10^\circ C$ の温度上昇を示し、その後徐々に低下したが、L型の Zr では温度上昇は認められなかつた。一方 Fe_2O_3 、CoO など酸化物の溶解は吸熱反応であつた。これらのことより、Fe、Co については温度上昇により反応速度の増大および融液の対流作用の増大が考えられる。

C) V_2O_5 融液の酸化速度に及ぼす酸化物添加の影響
酸化生成物が溶解して融液の組成が時間的に変化することによって、酸化速度が変化することが考えられる。そのため一定組成の V_2O_5 -MO 融液中での金属Mの酸化挙

動を調べた。Fig. 11 は V_2O_5 - Fe_2O_3 混合融液による Fe の酸化増量を比較したものである。 Fe_2O_3 が 0, 5, 10 mol% までは初期の酸化速度はこの順に大きくなり、かつ加速酸化を示すのに反して、15 mol% 以上では初期の酸化速度は小さくなるとともに時間の経過につれて反応速度は低下して加速酸化現象は現われない。これらの酸化増量曲線より求めた各濃度での初期酸化速度定数 k を Fig. 12 に示した。図には Fe のほか V_2O_5 -CoO 混合融液による Co、 V_2O_5 -NiO 混合融液による Ni、 V_2O_5 - ZrO_2 混合融液による Zr の初期酸化速度定数を純 V_2O_5 融液中での値に対する比で示した。この場合、 V_2O_5 - Fe_2O_3 、 V_2O_5 -CoO、 V_2O_5 -NiO、 V_2O_5 - ZrO_2 ²²⁾ の状態図はそれぞれ 50 mol% 以下ではほとんど同型であるが、点 E、B に相当する組成および温度が異なっている。それで図では組成の目盛を E、B にあわせて適宜伸縮した。図から酸化物添加の影響は前述の酸化の 3 種の型と密接な関係にあることがわかる。

i) A型の加速酸化の起こる Fe、Co では E の共晶組成付近で反応速度が最大となる。(Na_2SO_4 も 10 mol% で反応速度が最大といわれているが、この点が共晶点である。)

ii) L型の Zr では酸化物添加の影響はほとんど認められない。

iii) D型の Ni では酸化物添加により反応速度は急に減少する。

CUNNINGHAM and BRASUNAS²³⁾ は V_2O_5 - Na_2SO_4 系について酸素吸収量を測定し、最も腐食量の多い組成のものが酸素吸収量も最大であることを示している。 V_2O_5 -MO 融液による酸化成分 C* が何であるか不明であるが、酸素溶解量と関係があると考えられ、その値は A型を示す Fe_2O_3 、CoO の溶解により増大すると考えれば、Fig. 12 の説明はつけられる。

以上の V_2O_5 -MO 融液の物理的、化学的性質の結果を総合すると、加速酸化の原因として

a) 酸化反応に伴う温度上昇による反応速度と融液の対流の増大、

b) 金属酸化物の溶解に伴う V_2O_5 -MO 融液の酸化成分の濃度の増大、

の二つが考えられる。

4. 総 括

Fe、Co、Ti、Zr、Ni、Cr など純金属の V_2O_5 融液による酸化増量を連続的に測定し、金属の腐食挙動を検討した。その結果、

1. Fe、Co では反応は初期の直線則ののち加速酸化

を示すが、その後酸化速度は低下する。Ti では酸化の途中で試料が浮き上がった。Zr では反応は直線則に従うが、中・後期では初期より酸化速度定数は小さい。一方 Ni は対数則に従う。Cr は酸化増量がきわめて小さく測定できなかつた。

2. 初期の直線則は一応拡散律速と考えられるが、金属による酸化速度定数の差も認められた。

3. 中期の酸化速度は融液の組成の時間的变化に伴う影響をうける。そのため一定組成の V_2O_5 -MO 融液中での金属Mの酸化挙動を調べたところ、Fe, Co など加速酸化を示すものでは融液の共晶組成で酸化速度は最大となる、Zr では ZrO_2 添加の影響はほとんど認められない。一方 Ni では NiO の添加により酸化速度は減少する、ことがわかつた。

4. 加速酸化の原因として、(1)酸化反応に伴う温度上昇による反応速度と融液の対流の増大、(2)金属酸化物の溶解に伴う V_2O_5 -MO 融液の酸化成分の濃度の増大、が考えられる。

文 献

- 1) F. C. MONKMANN and N. J. GRANT: Corrosion, 9 (1953), p. 460
- 2) G. T. HARRIES, et al.: JISI, 179 (1955), p. 241
- 3) G. LUCAS, et al.: JISI, 179 (1955), p. 342
- 4) 文献 2) および 3) の討論: JISI, 180 (1956), p. 195
- 5) E. FITZER: Arch. Eisenhüttenw., 26 (1955) p. 159
- 6) A. des BRASUNAS: Corrosion, 11 (1955), p. 17
- 7) S. H. FREDERICK, et al.: Corrosion, 11 (1955),

- p. 19 t
- 8) G. W. CUNNINGHAM and A. des BRASUNAS: Corrosion, 12 (1956), p. 389 t
- 9) E. FITZER and J. SHWAB: Corrosion, 12 (1956), p. 539 t
- 10) W. R. FOSTER et al.: Corrosion, 12 (1956), p. 539 t
- 11) K. SACHS: Metallurgia, 49 (1958), p. 123, p. 167, p. 224
- 12) Progress Report of NACE Task Group T-5B-3 on Oil Ash Corrosion: Corrosion, 14 (1958), p. 459 t
- 13) H. L. LOGAN: Corrosion, 17 (1961), p. 185 t
- 14) W. J. GREENERT: Corrosion, 18 (1962), p. 57 t, p. 91 t, p. 95 t
- 15) "High Chromium, High Nickel Alloys for High Temperature Corrosion Resistance", International Nickel Company 発行 (1967)
- 16) 宮川・帆足・鶴見: 耐熱金属材料委員会研究報告, Vol. 10, No. 3 (昭和44年11月)
- 17) D. A. PANTONY and K. I. VASU: J. inorg. nucl. Chem., 30 (1968), p. 423, p. 433, p. 755
- 18) 雀部・後藤・染野: "International Conference on the Science and Technology of Iron and Steel" Tokyo, Japan. September, 1970 で発表
- 19) V. L. ZYAZEV, and O. A. ESIN: Izvest. Sibirkogo Otdel. Acad. Nauk SSSR. (1958) No 10, p. 13
- 20) 室井・染野: 未発表
- 21) O. A. ESIN and V. L. ZYAZEV: Izvest. Acad. Nauk SSSR, Otdel. Tech. Nauk, (1958) 6, p. 7
- 22) V. CIRILLI, A. BURDESE, and C. BRISI: Atti Acad. Sci. Torino, 95 (1961) p. 197