

技術資料

UDC 669.14.018.85 : 669.018.85 : 620.193.54 : 546.815-31

酸化鉛による耐熱鋼の高温加速酸化*

大 林 幹 男**

Accelerated Oxidation of Heat Resisting Steels Caused by Lead Oxide

Mikio OBYASHI

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、1929年に PREIL¹⁾によつて発表されて以来、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²⁾、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、よく知られている^{3)~5)}。

パナジウム・アタックについては、LESLIE and FONTANA⁶⁾の研究をはじめとして、多くの研究者らによつて種々の観点から研究が重ねられ、その加速酸化機構についても、

(1) 溶融したバナジン酸塩が、合金表面上に形成された保護性酸化層を溶解、破砕することによつて、多孔性酸化層に変化させたり、あるいは常に新しい合金表面を露出させるため、

(2) 溶融したバナジン酸塩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) 酸化反応に伴う発熱によつて、試験片や融液の温度が上昇するため、

など加速酸化の機構に関係すると考えられる幾つかの因子が明確にされている^{7)・18)}。

一方、PbO による加速酸化現象は、航空機用エンジンの排気弁についてはかなり古くから知られていたが¹⁹⁾、近年自動車用エンジンにおいても、高オクタン価ガソリンの使用やエンジンの高性能化に伴う作動温度の上昇によつて²⁰⁾、排気弁や点火栓電極が著しく損耗するようになり、高温腐食の問題が重要視されるようになった。すなわち、ガソリンの燃焼生成物についての詳細な研究結果²¹⁾から、排気弁の高温腐食の主原因が、ガソリン中にアンチノック剤として添加されている四エチル鉛の燃焼生成物である PbO による加速酸化であることが明らかにされた。

また、最近では公害問題と関連して、この PbO による加速酸化が自動車の排出ガス浄化装置や、廃棄物焼却炉用の耐熱合金を開発するうえでの、一つの大きな障害になることが心配されている^{22)~27)}。

PbO による高温加速酸化の研究は、これまで主として排気弁の高温腐食現象の解析と、排気弁用鋼の比較評価に関するものが多いが、これらはすでに幾つかの解説^{28)~31)}に詳しくまとめられている。したがって、本稿では排気弁の高温腐食に限定することなく、“PbO による高温加速酸化”という見方で、これまでの研究結果を基に、その実態と機構(まだ十分解明されていないが)の一端に触れてみたいと思う。

2. 酸化鉛による純金属の高温加速酸化

本題に入る前に、まず PbO の加速酸化作用を示すデータを掲げてみよう。PbO が V_2O_5 や MoO_3 とともに、加速酸化を引き起こす酸化物の一つであることは、古くは LESLIE ら⁶⁾によつても指摘されていたが、SAWYER は種々の酸化物を VMS 201 (21%Cr-9%Mn-4%Ni-N鋼) に塗布して、927°C 1hr の大気中加熱を行ない、表 1 のような結果をえた³²⁾。この表は、PbO が MoO_3 や V_2O_5 よりもさらに激しい加速酸化作用を有することを明示している。

2.1 ニッケルの加速酸化

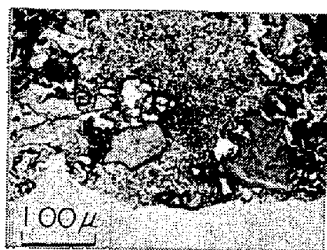
ニッケルには、後述する鉄などと違つて、PbO の溶融点以下の温度で、特異な加速酸化現象の存在することが認められている³⁴⁾³⁵⁾。すなわち、PbO によるニッケルの高温酸化は、大気中では通常の空气中酸化と同じように、緻密な酸化層 (NiO) が試験片の全面に均一に形成される酸化様式で、単にこれがやや助長されるにすぎない。しかし、加熱雰囲気中の酸素圧の低い場合には、まったく異なつた酸化形態をとり、写真 1 に示すように、多量の酸化生成物 (粉末状 NiO, Pb) を伴つた局部的

* 昭和49年3月4日受付 (依頼技術資料)

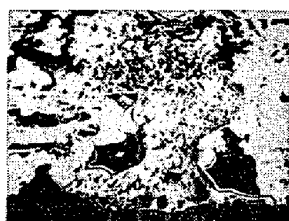
** (株)豊田中央研究所 工博

表 1 VMS 201 の高温酸化に及ぼす各種酸化物の影響 (927°C×1 hr)³²⁾

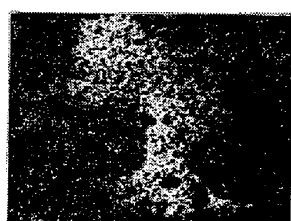
酸化物	腐食減量 g/dm ² /hr	酸化物	腐食減量 g/dm ² /hr
PbO	17.0	ZrO ₂	0.1
MoO ₃	7.9	CeO	0.1
V ₂ O ₅	2.6	Fe ₂ O ₃	0.0
SiO ₂	0.4	Cr ₂ O ₃	0.0
MnO ₂	0.2	Al ₂ O ₃	0.0
TiO ₂	0.2	CuO	0.0
NiO	0.1	B ₂ O ₃	0.0
MgO	0.1	NbO	0.0
Bi ₂ O ₃	0.1	WO ₃	0.0
CdO	0.1	Sb ₂ O ₃	0.0
CaO	0.1	None	0.0



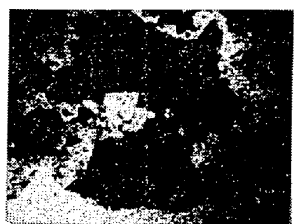
顕微鏡組織



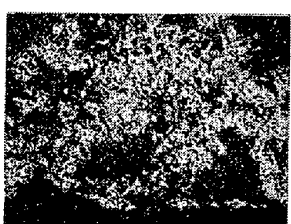
S.E.



Pb



Ni



O

写真 1 PbO によるニッケルの加速酸化組織と、その EBS 像 (減圧空气中, 800°C×2hr)

な著しい侵食・酸化を示す。図 1 は 800°C における加速酸化の発生の有無と、各雰囲気中の圧力との関係を示す。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³⁴⁾。

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のように考えられている。すなわち、ニッケルは PbO と反

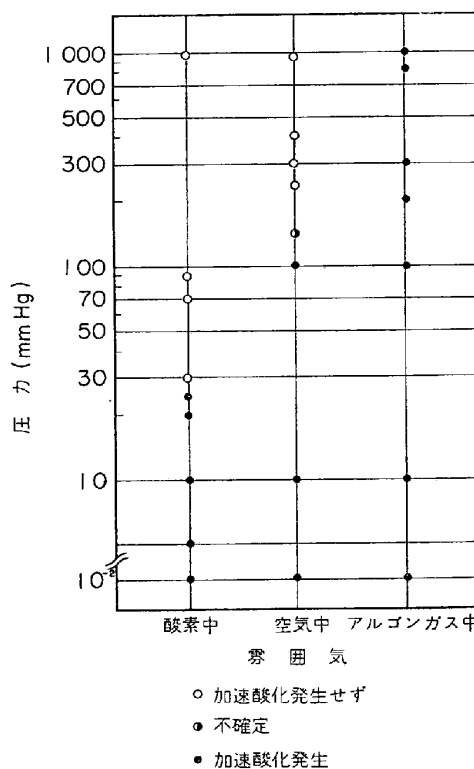


図 1 各種雰囲気中での加速酸化の発生と圧力との関係 (800°C×2hr)



写真 2 PbO によるニッケルの加速酸化初期における試験片表面

応して、固相の NiO と溶融 Pb とを生成する。この溶融 Pb はニッケルの表面に、薄い層あるいは細粒として付着する。つぎに、溶融 Pb 中へのニッケルの溶解が起こり、溶融 Pb によるニッケルの粒界および母材侵食が進行する (写真 2 にその表面状態を示す)。また、Pb 中に溶解した Ni は雰囲気中の酸素と優先的に反応して、溶融 Pb の表面で著しい NiO の生成を引き起こす³⁵⁾。

この PbO によるニッケルの加速酸化の現象を、従来よく知られているバナジウム・アタックなどの加速酸化に関する知見^{7)~19)}と対比してみると、次のような相違点のあることがわかる。

(i) 加速酸化一般の機構として、加速酸化が起こるためには、溶融酸化物相の存在が必須条件と考えられているが、PbO によるニッケルの加速酸化は溶融酸化物

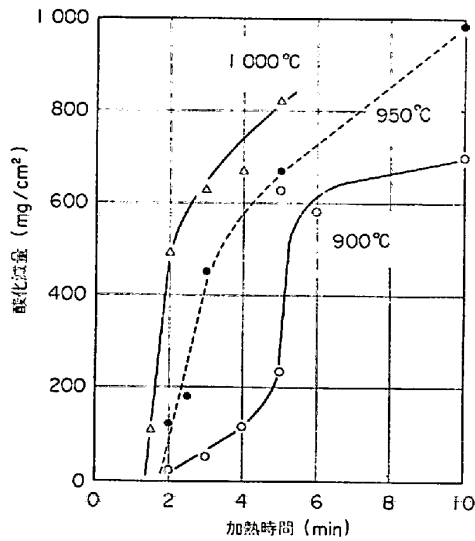


図 2 溶融 PbO によるニッケルの酸化減量と加熱時間との関係(大気中)

相の存在しないような低温でも発生する。

(ii) バナジウム・アタックなどでは、加速酸化の過程で、 V_2O_5 や MoO_3 などの酸化剤がより低次の酸化物に還元されたり、被酸化金属の酸化物と複合酸化物を形成することはあつても、金属バナジウムあるいはモリブデンにまで還元されて、それ自身が直接酸化機構に関与するというようなことは認められていない。しかし、PbO によるニッケルの酸化では、酸化剤の PbO の還元によって生じた金属 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。

(iii) 一般に、加速酸化が起こるためには、雰囲気中の酸素圧にある最低値が存在したり、また強酸化性雰囲気ほど加速酸化が助長される傾向があるといわれている。しかし、このニッケルの加速酸化の場合には、むしろ雰囲気中の酸素圧が低いときにのみ加速酸化が発生する、などの特徴が認められる。

図 2 は大気中での溶融 PbO による酸化試験結果を、また図 3 はアルゴンガス中における PbO による初期酸化速度定数と温度との関係を示す。酸素分圧の高い大気中では、固相の PbO によってまったく侵食されなかつたニッケルも、溶融 PbO には激しく酸化されることが明らかである。また、図 3 から明らかなように、初期酸化速度は PbO の溶融点を境として一変しているが、このことは PbO によるニッケルの高温酸化の機構が、溶融点の上下においてまったく異なることを示唆している³⁸⁾。

2.2 その他の純金属の加速酸化

これまで PbO による加速酸化の研究は、耐熱鋼に関するものが主体で、純金属に関する系統的な研究はきわめて少ない³⁷⁾。したがって、上述のニッケルに見られた現象が、PbO による加速酸化に共通な現象かどうか

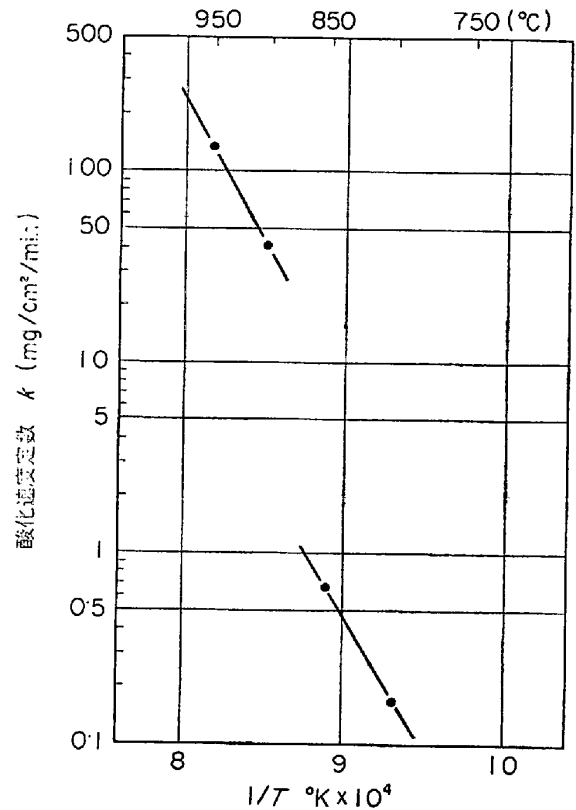


図 3 PbO によるニッケルの酸化における初期酸化速度定数と温度との関係(アルゴンガス中)

を確認することは非常に難しい。

SAWYER によれば、後節で詳述するように、クロムでは溶融相のまったく存在しないような低温においても、保護性酸化物の Cr_2O_3 が PbO によって非保護性の lead chromate に変化して保護性を失うために、その酸化が加速されることが報告されている³⁷⁾。

一方、JOHNSON ら⁴⁾はこのような固相反応による加速酸化に対して、 $1460^\circ F (793^\circ C)$ 以上で起こる、より激しいクロムの加速酸化を指摘して、これはクロム酸化物と PbO との共晶反応によって形成された融液に起因するものであると報告している。

筆者らも、鉄、銅、タングステン、チタン、珪素、モリブデンなど各種純金属の酸化挙動を検討し、次のような結果をえた³⁸⁾⁴¹⁾。図 4、5 は PbO による鉄とタングステンの酸化減量と温度との関係を示す。これらの代表例にみるように、すべての金属が雰囲気中の酸素圧とは無関係に、PbO の溶融点以下の温度においても、著しい加速酸化を引き起こした。そして、各金属の加速酸化発生の限界温度は図 6 に示すように、PbO-Mo 系平衡状態図³⁹⁾における最低の溶融反応温度以上にあることが明らかとなつた。このことはバナジウム・アタックの場合と同じように、PbO と金属酸化物との溶融反応が加速酸化の機構に重要な役割を果たしていることを示唆しているように思われる。写真 3 は鉄の加速酸化組織を、ま

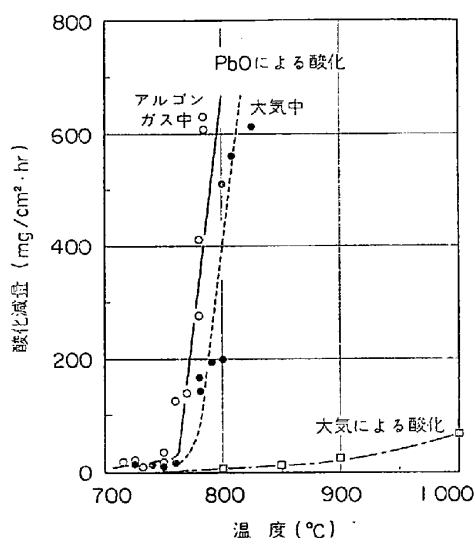


図 4 PbO による鉄の酸化減量と温度との関係

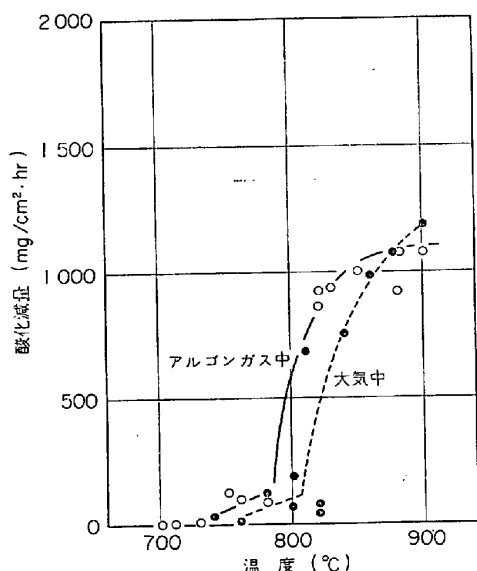


図 5 PbO によるタングステンの酸化減量と温度との関係

た表 2 は各金属の加速酸化生成物の X 線回折結果を示す。酸化生成物は、ニッケルの場合を除き、いずれも金属酸化物と Pb 以外に、PbO と金属酸化物との溶融反応によって生じたと考えられる複合酸化物から成り立っている。

図 7 (a) (b) は大気中での PbO による鉄の酸化減量と加熱時間との関係を示す。溶融 PbO による酸化減量は時間とともに直線的に急増するが、PbO の溶融温度よりも低い 800°C と 850°C 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、図 8 のようになる。速度定数 k の値は Ni の場合と同じように PbO の溶融点を境にして不連続に大きく変化している

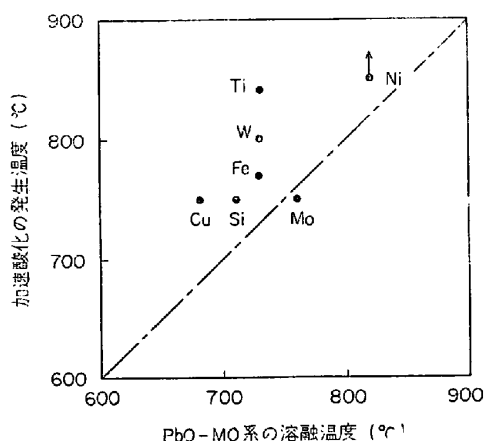


図 6 純金属 (M) の加速酸化の発生温度と PbO-MO 系の溶融反応温度との関係

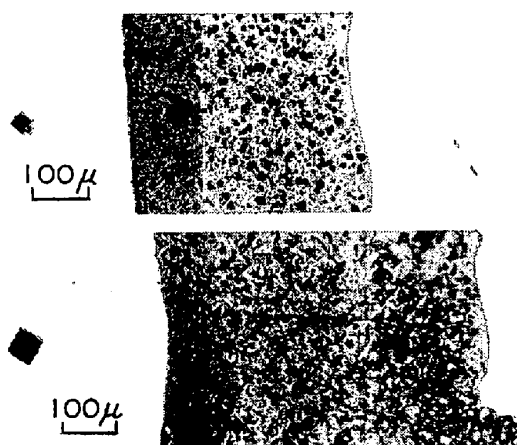


写真 3 鉄の加速酸化組織 (790°C × 1 hr)
上: 空気中 下: アルゴンガス中

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、引き続いて起こる Fe_2O_3 と PbO との反応によって生じた PbO 融液相による酸化によるものであり、PbO の溶融温度以上での加速酸化と同一の機構によって進行することを示唆している³⁸⁾。

上述のように、PbO の溶融温度以下における金属の加速酸化では、金属酸化物と PbO との溶融反応が重要な役割を果たしており、ニッケルの低酸素圧雰囲気中でみられた加速酸化は、ニッケルの溶融 Pb 中への溶解度³⁶⁾に基づき、むしろ特異な現象であるように思われる。

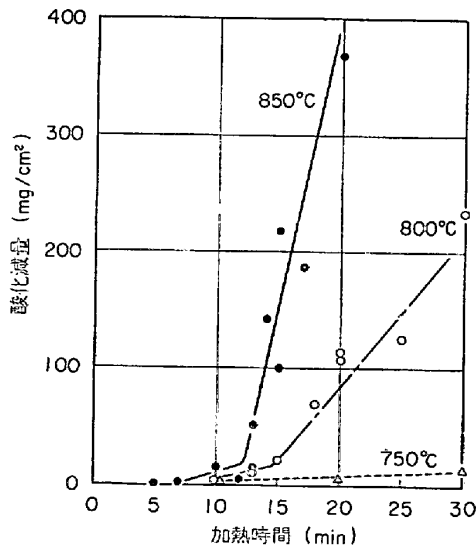
3. 酸化鉛による鉄合金の加速酸化

鉄に代表されるような、低融点の酸化反応が主反応となる加速酸化は、上述のように多くの金属に見られるがここでは耐熱鋼を考慮して Fe-基二元合金を例にして、合金化によって鉄型の加速酸化挙動がどのように変化するかをみてみよう。

表 2 各種金属の PbO による加速酸化生成物の X 線回折結果

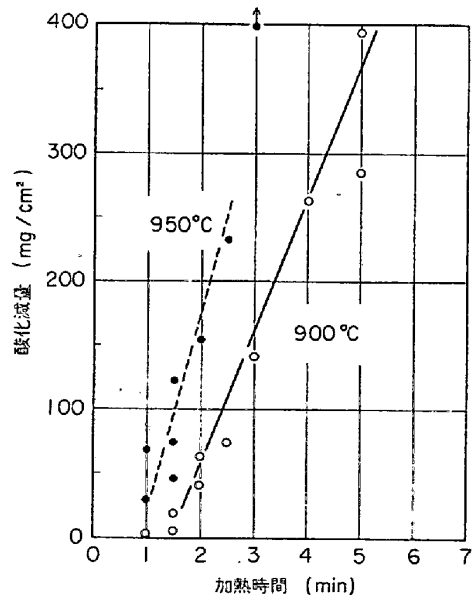
	試 験 条 件			酸 化 生 成 物
	温 度 (°C)	hr	雰 囲 気	
Cu	820	6	大 気	Cu ₂ O
	820	6	アルゴンガス	Cu ₂ O Pb Cu _(Pb)
W	880	2	大 気	Pb WO ₃ PbO·WO ₃ PbO·2WO ₃
	880	2	アルゴンガス	
Mo	820	15	大 気	MoO ₃ PbO·MoO ₃ *
	820	8	アルゴンガス	MoO ₃ PbO·MoO ₃ Pb
Cr	820	2	大 気	5PbO·CrO ₃ Cr ₂ O ₃
Ti	860	4	大 気	TiO ₂ PbO·TiO ₂ *
Fe	790	1	大 気	Pb PbO·6Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ α·Fe ₂ O ₃ PbO·2Fe ₂ O ₃ 2PbO·Fe ₂ O ₃
	790	1	アルゴンガス	
	900	0.1	大 気	Pb 2PbO·Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ PbO·6Fe ₂ O ₃
Ni	800	5	大 気	NiO
	800	5	アルゴンガス	NiO Pb Ni _(Pb)
	900	0.25	大 気	

* Pb が試験片から分離して、融液中に沈降している。



(a) 大気中、PbO の融融温度以下

図 7 PbO による鉄の酸化減量と加熱時間との関係



(b) 大気中、PbO の融融温度以上

筆者ら³⁵⁾⁴⁰⁾は、耐熱鋼の高温強度あるいは耐酸化性の向上元素である Cr, Ni, Si, Al, Mo などの主要合金元素を単独に添加した Fe 基二元合金の酸化試験を行なつて、加速酸化に及ぼす合金化の影響を検討した。その結果、酸化減量と加熱温度との関係は各合金によつて種

々異なつた傾向を示したが、(i)加速酸化の限界温度と(ii)加熱雰囲気の影響の2点に着目することによつて、各合金の加速酸化特性は図9のように大別された。すなわち、Cr(15%)とNi(10%)は両雰囲気中において、限界温度以上における鉄の耐酸化性を著しく向上させ

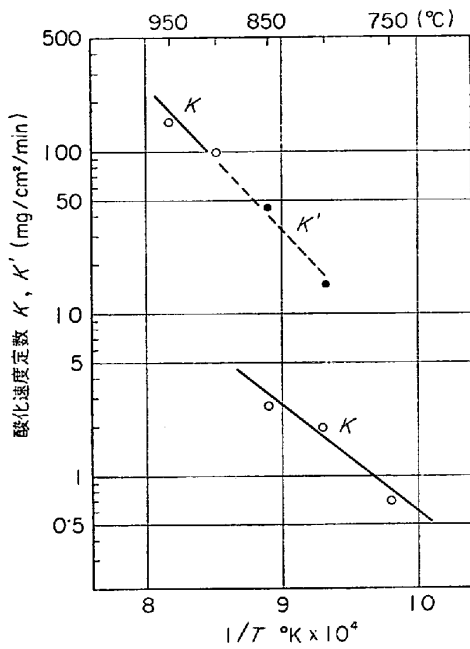


図 8 PbO による鉄の酸化における酸化速度定数と温度との関係(大気中)

る。つぎに、酸化挙動が加熱雰囲気によつて著しく影響される合金として、Fe-5Mn, Fe-10Co 合金があるが、前者は大気中での酸化減量は大きい、アルゴンガス中では良好な耐酸化性を示し、一方 Fe-10Co 合金はこれとまったく逆の傾向を示した。また、Si(5%), Al(3%), Mo(3%) はとくに低温度域で、アルゴンガス中での耐酸化性を著しく劣化させるという特異な傾向を示した。しかし、いずれの合金の酸化減量も PbO の存在によつて 770~790°C から急激に増加し始め、通常の大気中酸化の場合に比して著しく大きくなるのが共通している。

また、各合金の加速酸化生成物の X線回折の結果、合金元素を主体とする酸化物の有無など、合金によつて多少の差異はみられたが、いずれの合金にも多量の Fe₃O₄ と Pb、および PbO·6Fe₂O₃, PbO·2Fe₂O₃などの複合酸化物が認められた。

これらのことは、PbO による Fe 基二元合金の高温酸化が純鉄の場合とまったく同じように、Feの酸化物、あるいは Fe の酸化物を母体とする酸化物固溶体の生成と、引き続いて起こるそれら酸化物と PbO との溶融反

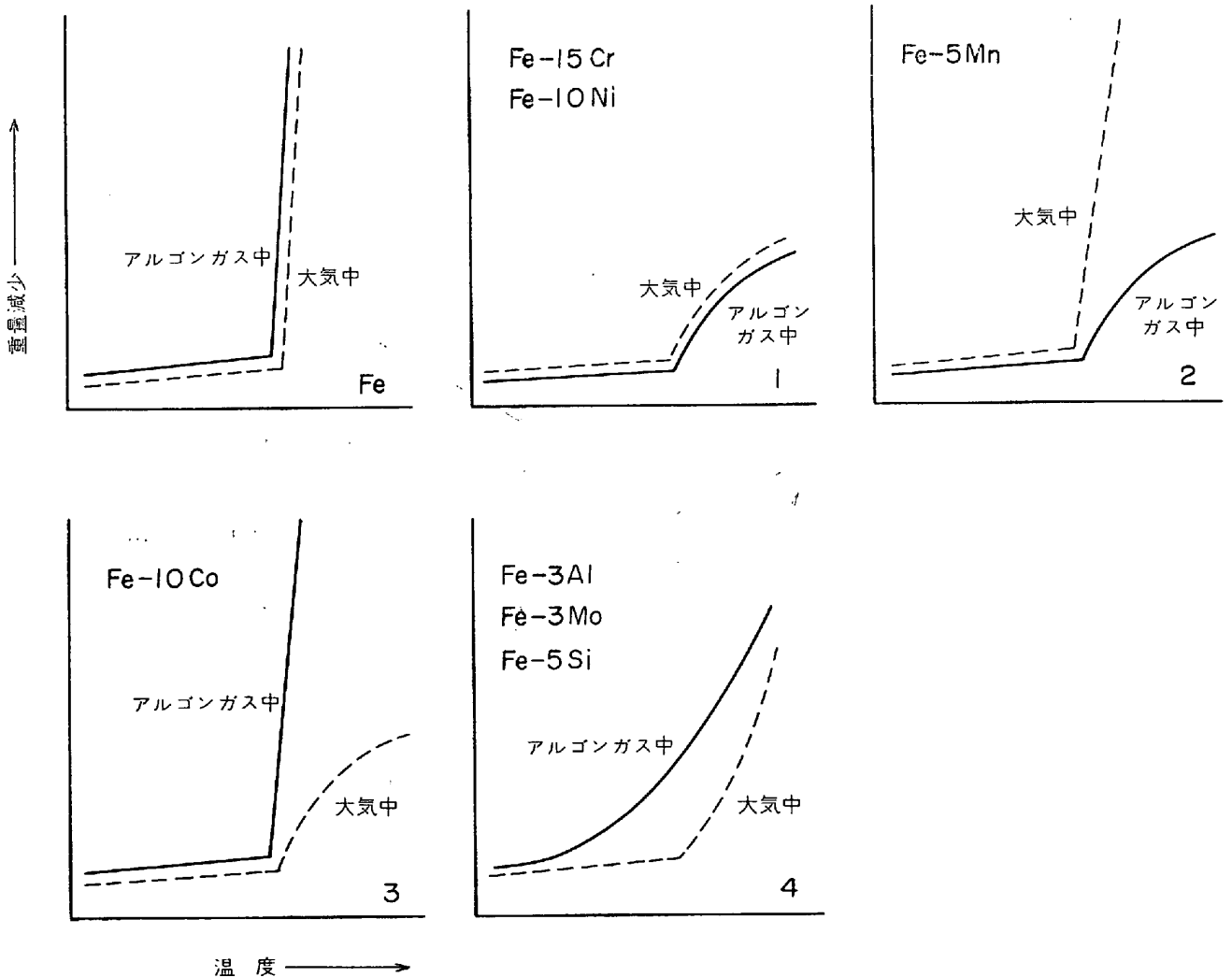


図 9 PbO による Fe 基二元合金の加速酸化特性(700~830°C)

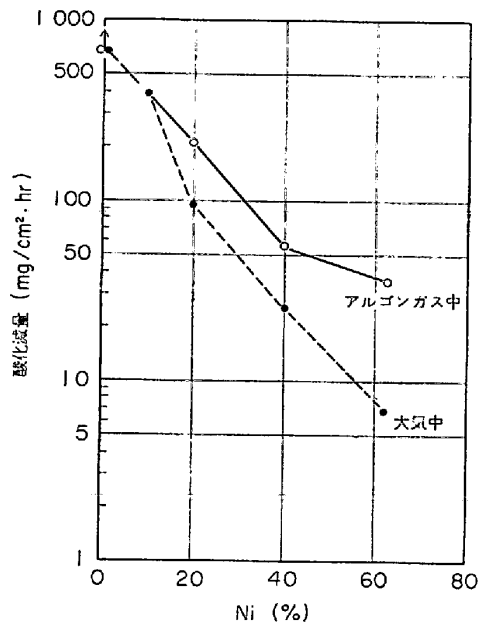


図10 Fe-Ni 系二元合金の酸化減量と Ni 量との関係 (850°C)

応を主体とする加速酸化現象であることを示唆している。したがって、もし合金元素自体の酸化物が PbO と反応しないような合金元素を多量に合金化することによ

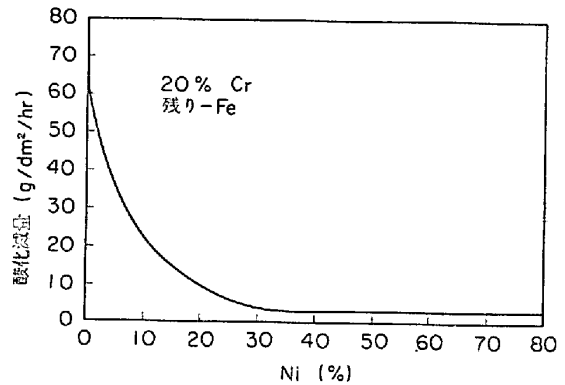


図11 PbO による Fe-20%Cr-Ni 合金の酸化減量と Ni 量との関係 (913°C)²⁸⁾

つて、Fe 酸化物の生成を阻止することができれば、その Fe 基二元合金の酸化形態は変化し、酸化減量も著しく減少するものと考えられる。その1例として、図10⁴⁾は、Fe-Ni 系合金の試験片を PbO に埋めて 850°C で 2hr 加熱したときの、酸化減量と合金組成との関係を示す。Ni 添加量の増加につれて、酸化減量は急激に減少している。各合金の酸化生成物を X線回折した結果、耐酸化性の良好な Fe-60%Ni 合金では、NiO とスピネル酸化物 (NiO·Fe₂O₃) のみが認められ、Fe₃O₄ や、PbO と

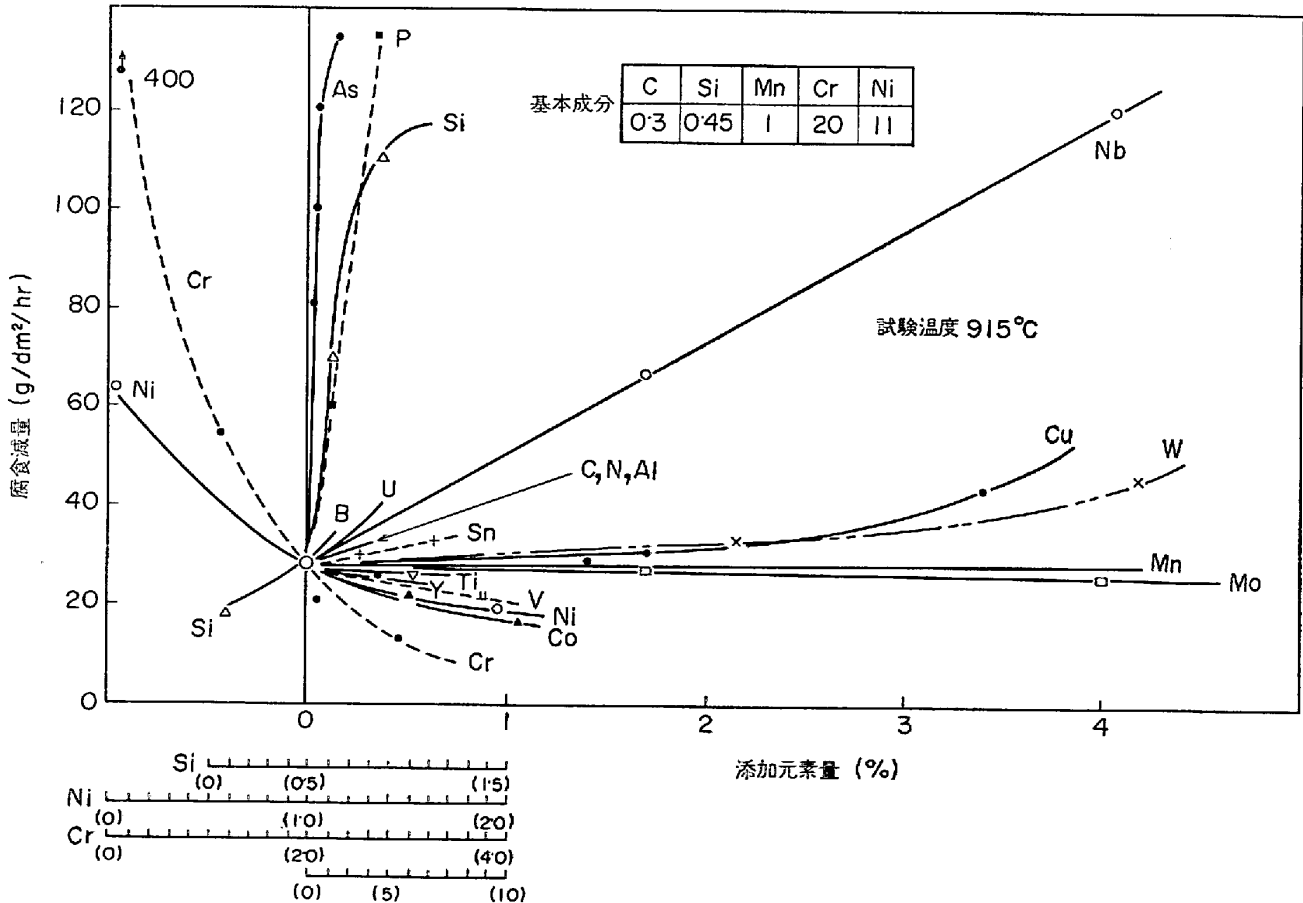


図12 20Cr-11Ni 鋼の PbO 耐食性に及ぼす合金元素の影響⁴³⁾

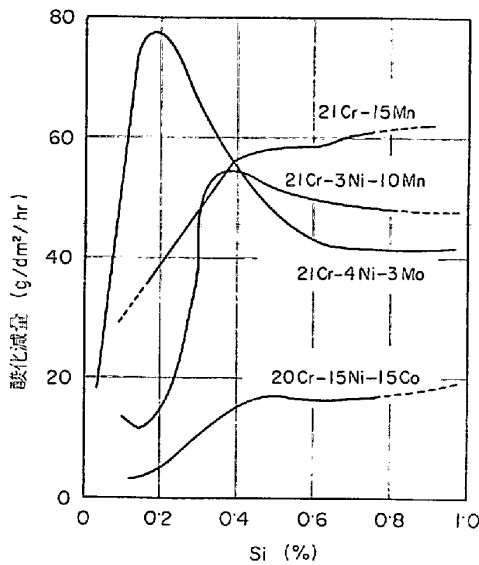
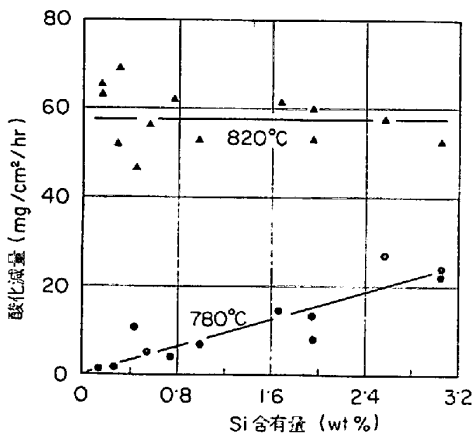
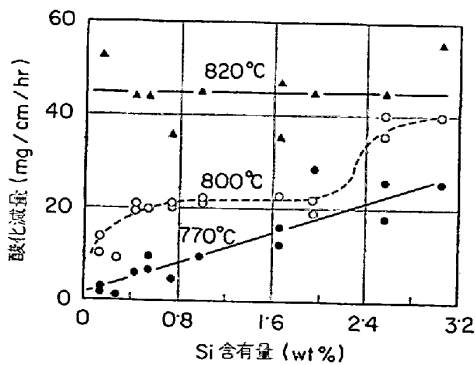


図14 PbO による各種耐熱鋼の酸化減量と Si 量との関係(913°C)³⁾



(a) 大 気 中



(b) アルゴンガス中

図15 PbO の溶融点以下の温度における 21Cr-12Ni-Si 鋼の酸化減量と Si 量との関係

など、Si量の高い弁用鋼も実際にはかなり広く使用されている。このように、耐熱鋼の PbO 耐食性に及ぼす Si の影響は必ずしも明確にされていない。

図 14 は各種耐熱鋼の溶融 PbO による腐食減量と Si 量との関係を示す³⁾。0.4% 以下の微量の Si が耐食性

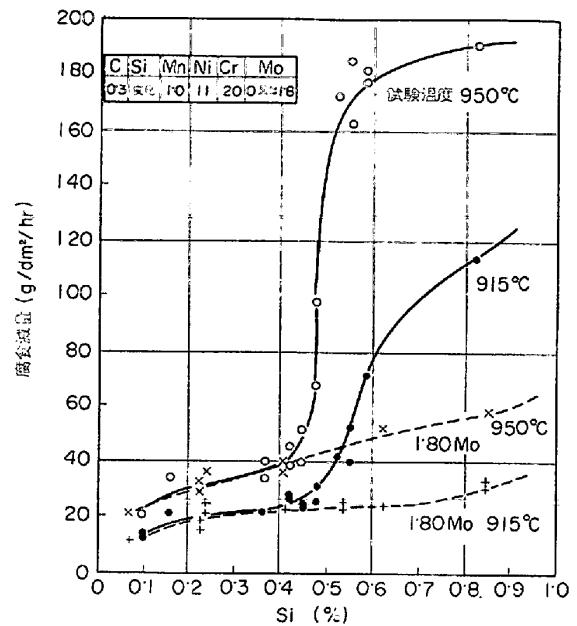


図16 20Cr-11Ni 系耐熱鋼の PbO 耐食性に及ぼす Si, Mo の影響⁴⁾

に著しく影響を及ぼすことが明らかである。その原因としては、Siは酸性酸化物を作り、塩基性の PbO と反応しやすいことが挙げられている⁴⁶⁾。なお、Siの影響は基本鋼の成分に大きく影響され、Cr が高く、Ni, Mn, Co, Mo などが適量添加された鋼種、たとえば 0.6%C-21%Cr-9%Mn-4%Ni-0.4%N 鋼などでは、1% までの Si 添加は耐食性にほとんど影響を及ぼさないともしわれている⁴²⁾。

著者らは、Fe-5%Si 合金や 8%Cr-2.4%Si 鋼で、低酸素圧雰囲気中における加速酸化の限界温度が低温測に移行する傾向のあることを認めたので⁴⁰⁾、この現象に着目して、21%Cr-12%Ni 鋼を基本鋼として広範囲に Si 量を変化させた鋼の酸化試験を行ない、Si の影響を検討した⁴⁷⁾。溶融 PbO による酸化減量は、図 14 の 21Cr-3Ni-10Mn 鋼と同じように、0.4%Si で最高値を示し、それ以上ではむしろ Si 量が増すにつれて減少する傾向を示した。しかし、PbO の溶融点以下の温度における酸化では、図 15 に示すように、酸化減量の急増し始める温度域(770°~800°C)において、酸化減量は Si 量とともに順次増加している。これは、Si量が多くなるにつれて、2FeO·SiO₂ あるいは SiO₂ の生成量が増して、PbO との間に低温で溶融反応⁴⁸⁾が起きやすくなるためと思われる。

4.3 Si と Mo の複合作用

PbO 耐食性に及ぼす Si と Mo の複合作用もまた、興味ある現象の一つである。図 16 は 20Cr-11Ni 鋼の耐食性に及ぼす Si と Mo の影響を示す⁴⁴⁾。Si 量が 0.4% までは、腐食減量は Si 量とともにゆるやかに増加するが、0.5%Si 以上になると急激に増大する。この鋼種

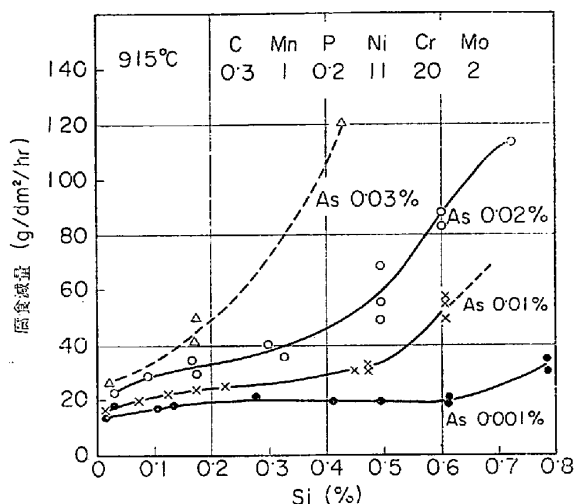


図17 20Cr-11Ni 系耐熱鋼の PbO 耐食性におよぼす Si, As の影響⁴³⁾

に Mo を 1.8% 添加すると、もともと耐食性の良好な範囲では Mo の影響はほとんど認められないが、Si 量が 0.5% 以上になると、Mo の添加によつて腐食減量は著しく減少する。

このような Mo の特異な作用は、P との間にも認められているが⁴⁴⁾、その機構についてはまだ明らかにされていない。

4.4 微量元素の影響

微量元素の影響として最も注目されるのは、As であ

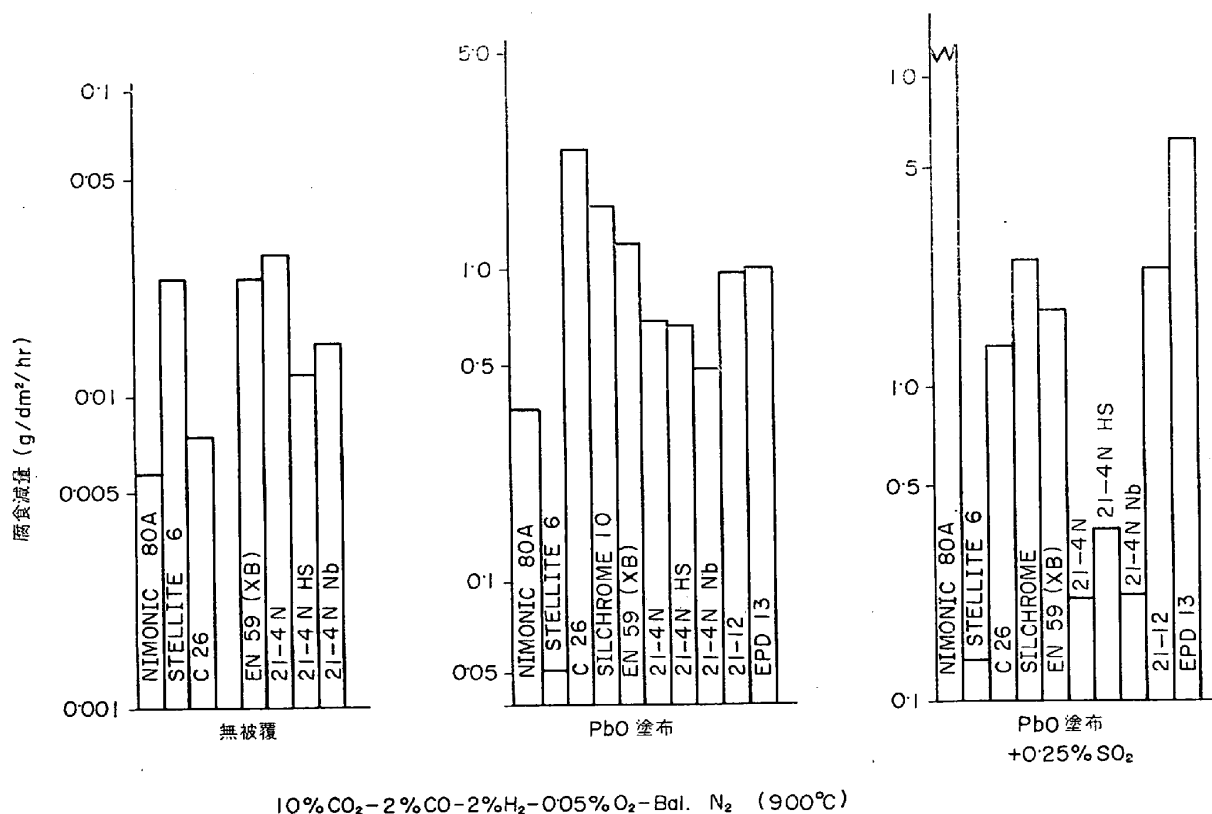
ろう。図 17 は 20Cr-11Ni-2Mo-0.2P 鋼の Si 量を変化させたときの、耐食性に及ぼす As の影響を示したものである⁴³⁾。As が 0.001% の場合、Si 量が 0.6% までは腐食減量がほとんど変化しないが、As がたかだか 0.01% 以上になると、腐食減量は明らかに Si 量とともに増加している。そして、この傾向は As 量が増すにしたがって一層顕著になつている。

このような微量元素による著しい影響は、B などでも認められているが⁴⁴⁾、その機構はやはりまだ十分解明されていないように思われる。

4.5 他の腐食性因子の影響

図 18⁴⁹⁾ は、モデル排ガス中における各種耐熱合金(表 3)の PbO による加速酸化と、それに及ぼす微量 SO₂ ガスの影響を示したものである。Stellite 6 を除くいずれの合金においても、PbO による腐食減量は排ガス中酸化の場合に比して、約 5~10 倍にも及んでいる。つぎに、排ガス中に 0.25%SO₂ を添加した場合には、Nimonic 80A や EPD13 合金のように、腐食減量がさらに増大する合金の存在する反面、21-4N 系鋼では腐食減量はむしろ減少する傾向を示している。前者は Ni 合金あるいは高 Ni 鋼に特有の S-アタックの影響が加わつたためと考えられるが、後者の腐食減量の低下を招いた原因は定かではない。

このように、PbO の加速酸化に他の腐食性因子が重複した場合の高温腐食は、現象も一層複雑になつてくる



10%CO₂-2%CO-2%H₂-0.05%O₂-Bal. N₂ (900°C)

図18 モデル排ガス中における各種耐熱合金の加速酸化⁴⁹⁾

表 3 供 試 耐 熱 合 金 の 組 成⁴⁹⁾

元 素	合 金						
	'S. P. 60'	'Stellite 6'	'Stellite 12'	'Valray'	'Eatonite'	'C 26'	'EPD 13'
Fe	残 部	3.0max.	—	1.0max.	8.0max.	0.1-1.0	—
Cr	15	26-30	29	19-21	27-31	9.5-11.0	29-30
Ni	61	3.0max.	—	残 部	37-41	残 部	残 部
C	—	0.90-1.40	1.8	0.15-0.30	2.0-2.75	0.05-0.10	0.04-0.06
Si	4.5	0.50max.	—	—	—	0.05-0.30	0.2max.
Mo	—	1.00max.	—	—	—	1.5-3.5	0.3max.
W	—	3.5-5.5	9	—	14.0	—	—
Co	—	残 部	残 部	—	9.0-11.0	—	2.0max.
Al	—	—	—	—	—	9.5-12.5	0.8-1.0
Ti	—	—	—	—	—	—	1.7-2.0

が、最近注目されている自動車の排出ガス浄化装置や、廃棄物焼却炉などにおける耐熱合金の高温腐食にも関連する問題なので、今後検討すべき課題であると考えられる。

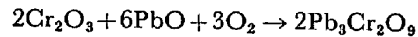
5. 酸化鉛による加速酸化機構

2~4 にわたって、PbO による金属および耐熱鋼の加速酸化の実態を述べてきたが、その機構については、これまで系統的な研究が少なく、まだ定説化されるまでには至っていないように思われる。そのため、本稿ではこれまでに報告されたいくつかの研究を紹介しながら、その機構の一端に触れてみたい。

加速酸化機構に関する系統的な研究としては、第1に SAWYER の一連の研究を上げることができる。SAWYER はまず表1に示した実験結果から、 B_2O_3 や Sb_2O_3 のような低融点、高蒸気圧の酸化物のすべてが加速酸化を引き起こすのではないこと、すなわち、加速酸化にとって液相の存在が必要かつ十分な条件にならないことを明らかにした。そして、PbO による 21Cr-12Ni 鋼の加速酸化が 704°C というような低温でも発生することを示した³²⁾。

SAWYER の研究の第2の着眼は、合金表面に形成される酸化物の構造や電荷が、PbO の存在によつて、どのように変化するかを検討することにあつた。すなわち、ステンレス鋼の主要合金元素である Cr の酸化物と PbO との反応を調べるために、シリカ板に水でといた Cr_2O_3 スラリーを被覆した試験片に PbO を塗布してから、熱天秤で 704°C における重量増加を測定した。その結果、PbO 1mg に対して 0.074mg の重量増加が得られた。この重量増加は、金属イオンの電荷の増加を伴つて、元の酸化物 (Cr_2O_3) がさらに高次の酸化物に酸化されたことを示唆している。また、この反応生成物の alcoholic diphenylcarbazine spot test* でも、 Cr^{6+} イオンの存在が確認され、X線回折によつても新しい化合物の生成が

認められた。さらに、反応生成物の定量化学分析を行なつて、化合物の Cr/Pb 比が 0.158 であることが認められたので、先の O_2/PbO 値を加味して、次のような反応式を提示している。



実際に、VMS 201, 21Cr-12Ni 鋼について同様の実験を行なつた結果、大気中酸化の酸化物中には Cr^{3+} のみが認められたが、PbO が存在するときには、酸化物中に Cr^{6+} が確認されたと報告している。また、 Fe_2O_3 と PbO との反応についても同様の実験を行ない、反応生成物中の Fe イオンが Fe^{3+} のみであることから、酸化生成物は強い磁性を有するが、 Fe_3O_4 ではない特殊な化合物であることを認めている³²⁾。

以上のような実験結果を基に、SAWYER は次のような加速酸化機構を提示した。すなわち、ステンレス鋼の大気中酸化によつて形成される酸化物はスピネル構造 (たとえば $Cr_2O_3 \cdot FeO$) をもつており、この中を酸素イオンや金属イオンが拡散することは非常に困難なために、保護性を有している。そしてこの中に存在する金属イオンは Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} である。しかし、PbO が存在するときには、Cr と Fe イオンはもつと高い電荷をもつた Cr^{6+} , Fe^{3+} の状態をとつた方が安定となるために、スピネルの生成を阻止して、非保護性の複雑な化合物を作り、酸化が加速される—という機構が提示された³²⁾。

引き続いて、SAWYER は単純化のために純クロムを使つて次のような加速酸化モデルを提示した。すなわち PbO が存在する場合のクロムの酸化は、酸化速度を減少させる保護性酸化物 Cr_2O_3 の生成と、これを破碎して酸化速度を増大させる lead chromate への変態が同時に進行していると考えられる。そして、PbO が Cr_2O_3 を急速に保護性の劣る lead chromate に変化させる性質を有するとした場合、クロムの酸化は、図 19 に示すごとく、 Cr_2O_3 の層が極端に薄く、母材から失われた Cr の大半はただちに lead chromate の厚い層に変化するという形で進行する。SAWYER はこのモデルを実証するために、PbO を被覆して 760°C で加熱したクロム試験

* ジフェニルカルバジドのアルコール溶液を Cr^{6+} を含有する水溶液に滴下すると、赤紫色を呈する。この特異反応を利用した Cr^{6+} の検出法。

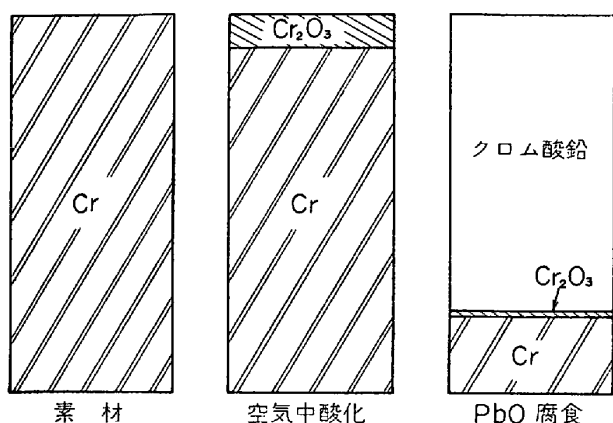


図19 PbO によるクロムの加速酸化過程を示す模式図³⁷⁾

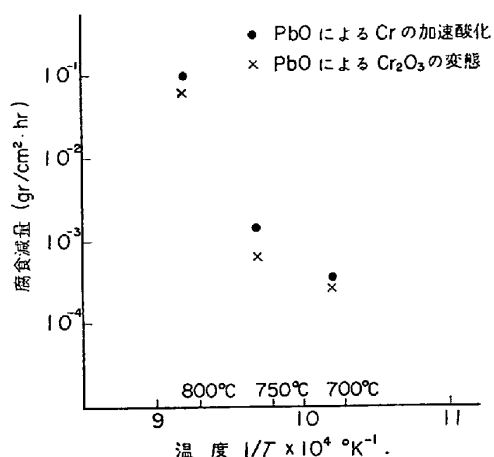


図20 クロムの加速酸化速度と Cr₂O₃ のクロム酸鉛への変態速度との比較³⁷⁾

片のX線回折を行ない、厚い lead chromate 層と、その下に薄い Cr₂O₃ 層の存在することを確認し、また PbO によるクロムの酸化速度と Cr₂O₃ の変態速度とが、図 20 に示すごとく、ほぼ等しいことを示した³⁷⁾。

これらの結果から、SAWYER は、

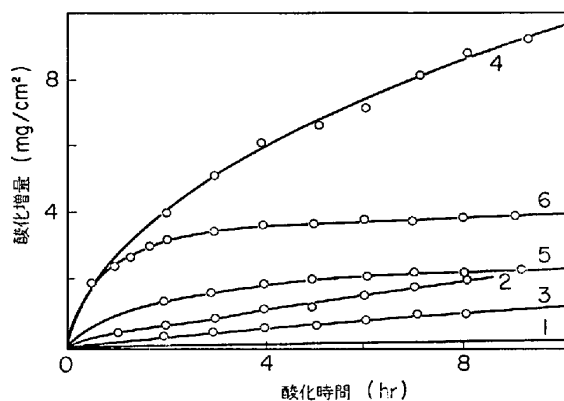
(i) PbO が存在する場合のクロムおよび AISI 446 の加速酸化は、溶融相がまったく存在しないような低温でも起きる。

(ii) その機構は、PbO が保護性の強い Cr₂O₃ を破壊して、非保護性の lead chromate に変化させるためである。

(iii) この加速酸化モデルは単純化のために純クロムを使用したか、ステンレス鋼の酸化機構もまったく同一と考えられる。また、この機構は V₂O₅、MoO₃ による加速酸化にも応用できるであろうと結論づけている³⁷⁾。

SAWYER は Fe の酸化物と PbO との反応については詳細な検討をせずに、ステンレス鋼の加速酸化もクロムから類推できるとしているが、Fe 基合金においては Fe

の酸化物と PbO との溶融反応が、いかに重要な役割を果たしているかは前述のとおりである³⁸⁾⁴⁰⁾。最近 BYKOV ら⁵⁰⁾は Fe-Cr 鋼の酸化実験を基に、Fe₂O₃ と PbO との反応機構を提示している。彼らは 1X13(13%Cr 鋼)を、800°~1000°C の温度において、PbO の蒸気で飽和した空气中、および PbO を試料表面に塗布した状態での酸化試験を行ない、酸化の動力学、酸化物の構造および相組成を検討して、次のような結果をえた。すなわち、13%Cr 鋼は、図 21 に示すように、PbO を塗布した場合はもちろん、PbO 蒸気によっても酸化が加速される。そして、800°C の空气中で酸化した 13%Cr 鋼の酸化膜は (Fe, Cr)₃O₄ からなり、1000°C ではこのスピネルが主成分で、あと少量の M₂O₃ (M: 金属元素) と



1. 空气中, 800°C
2. " , 1000°C
3. PbO 蒸気の飽和した空气中 800°C
4. " " " 100°C
5. PbO 塗布 7.6mg/cm², 800°C
6. " 13.9mg/cm², 800°C

図21 13%Cr 鋼の PbO による加速酸化⁵⁰⁾

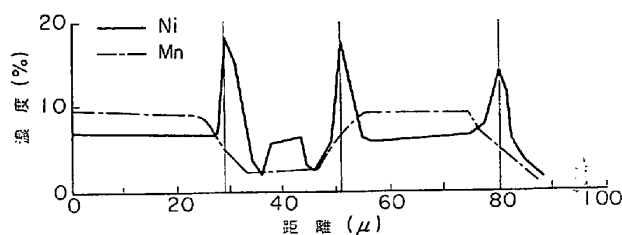
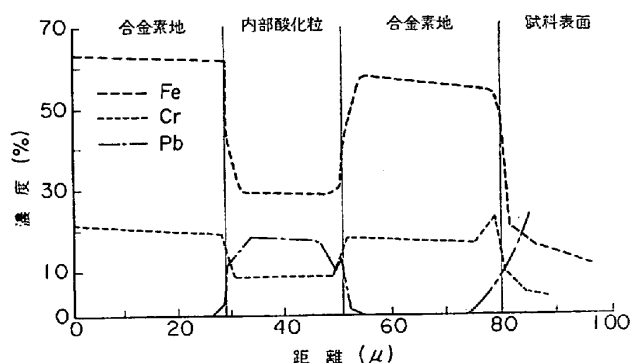


図22 Fe-21Cr-6Ni-9Mn 鋼の Pb₂O₄ による腐食層の EPMA 分析 (913°C)⁵¹⁾

表 4 Fe-21Cr-6Ni-9Mn 鋼の腐食減量に及ぼす Si 量と熱履歴の影響⁵¹⁾

供 試 材 の 組 成

合 金	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	N
No 3	0.031	8.96	0.06	20.21	6.62	0.25	0.30
No 4	0.035	8.94	0.39	19.64	6.62	0.21	0.31

Pb₃O₄ による 913°C×15 min の腐食試験結果

合 金	熱 履 歴	平均腐食減量 (%)
No 4	冷間加工 ≥30%	100
No 3		87.9
No 4	1066°C で焼鈍後, HNO ₃ -3% HF で酸洗	98.8
No 3		20.5
No 4	同上処理後, No 120 の SiC ベルトで研磨	93.2
No 3		18.0

表 5 PbO による耐熱鋼の加速酸化生成物

830°C, 空气中加熱

830°C, アルゴンガス中加熱

SUH 3	5PbO·CrO ₃ PbO·6Fe ₂ O ₃ PbO·2Fe ₂ O ₃
SUS 420J2	5PbO·CrO ₃ PbO·6Fe ₂ O ₃
SUH 31	5PbO·CrO ₃ PbO·6Fe ₂ O ₃ or (NiO·Fe ₂ O ₃ , FeO·Cr ₂ O ₃)
21-12N	5PbO·CrO ₃ PbO·6Fe ₂ O ₃ or (NiO·Fe ₂ O ₃ , FeO·Cr ₂ O ₃)
21-4N	2PbO·CrO ₃ 5PbO·CrO ₃ PbO·6Fe ₂ O ₃

SUH 3	Pb 5PbO·CrO ₃ PbO·6Fe ₂ O ₃ (FeO·Cr ₂ O ₃)
SUS 420J2	Pb 5PbO·CrO ₃ PbO·6Fe ₂ O ₃ (FeO·Fe ₂ O ₃)
SUH 31	Pb 5PbO·CrO ₃ PbO·6Fe ₂ O ₃ (NiO·Fe ₂ O ₃)
21-12N	Pb 5PbO·CrO ₃ PbO·6Fe ₂ O ₃ (NiO·Fe ₂ O ₃)
21-4N	Pb 5PbO·CrO ₃ PbO·6Fe ₂ O ₃

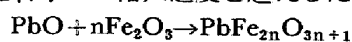
装置 : GF-D2

ターゲット : Co, フィルター : Fe

電圧 : 30kvp, 電流 : 8mA

() : 微量の存在あるいは不確定

から成っている。しかし、PbO が存在するときには酸化層の組成は変化して、PbO·5Fe₂O₃ と M₂O₃ (α-Fe₂O₃) が主体となる。このように、PbO はより高い電荷をもった金属イオンを含む相の形成を促すことが明らかにされた。そこで、次のような複合機構を提唱している。その一つは、α-Fe₂O₃ は n 型半導体の挙動を示すため、Pb²⁺ のような低い電荷をもった元素が格子内に入ると、陰イオンの空格子が増すために酸化速度が増加するという考え方である。他の一つは、PbO の存在する酸化過程では、PbO の吸着速度が非常に大きくて、Pbイオンの酸化物中への溶入速度を越えるために、結局



の反応にしたがつて非保護性の酸化生成物を生成する一以上2つの複合機構によつて著しい加速酸化を引き起こすとしている。

このように、SAWYER と BYKOV らは同じステンレス鋼の加速酸化を論じながら、前者は主要合金元素の Cr に着目し、一方 BYKOV らは基金属の Fe の挙動を中心にした加速酸化機構を提示している。

さて、Cr, Fe 以外の元素の挙動と加速酸化機構との関係を論じたものはほとんど認められないが、最近 SLONAKER ら⁵¹⁾は 21Cr-6Ni-9Mn 鋼の溶融 Pb₃O₄ (高温では PbO に変態する) による酸化を研究して、PbO は鋼中の Fe と Mn を選択的に溶解し、Cr や Ni とは

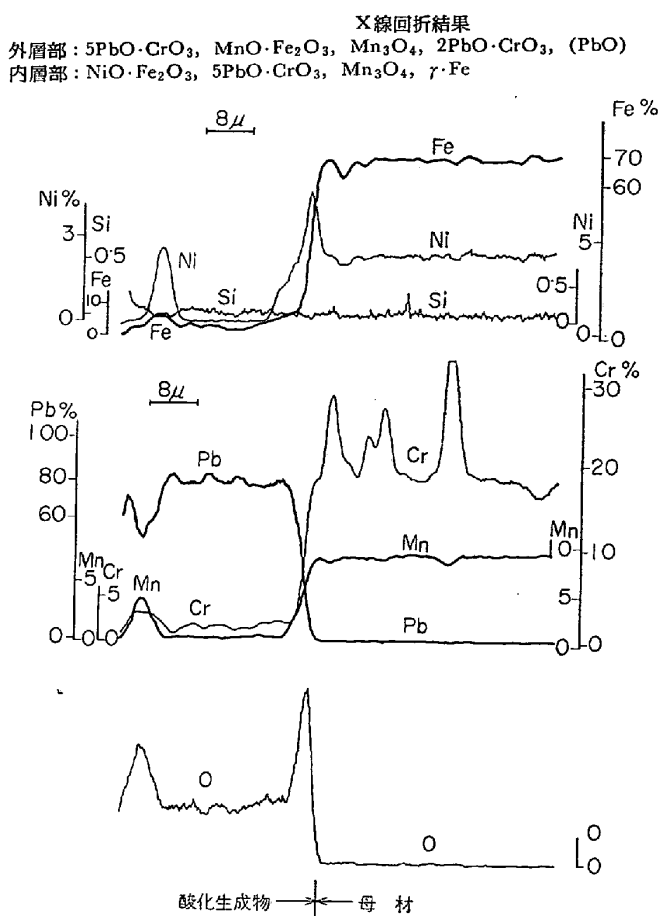


図23 溶融 PbO による加速酸化を起こした 21-4N 試験片の酸化層と母材界面の線分析 (900°C×20 min 大気中)

反応しにくいと報告している(図22)。そして、これら元素の溶解現象、すなわち加速酸化は、合金と溶融 PbO との界面に向つての酸素の拡散速度と、保護性合金酸化物の溶融 PbO 中への溶解速度に依存するとしている。また表4に示すように、鋼中の Si 量や熱履歴が耐食性に著しく影響することも報告しているが、その構構については触れていない。

CHIAMPÒ ら⁵²⁾も 21Cr-6Ni-9Mn 相当の数種の鋼について合金元素の挙動を検討し、SLONAKER らとほぼ同様の結果をえているが、Si の挙動については次のように考察している。すなわち、Si はオーステナイト中での拡散速度が大きく、かつ酸素との結合力が強いために、酸化初期に優先的に酸化されて、酸化層と母材との間に濃縮されるために耐食性を劣化させるとしている。

筆者らは数種の实用耐熱鋼について酸化試験を行ない、加速酸化生成物の顕微鏡観察、X線回折および EPMA 分析などの結果から(たとえば図23、表5)、加速酸化の機構について次のように考えた³⁸⁾⁵³⁾。

(i) 一般に高 Cr 鋼を空气中酸化したときに生成される保護性被膜の Cr₂O₃ やスピネル酸化物が、PbO の存在によつてさらに高次の酸化物(5PbO·CrO₃ など)に

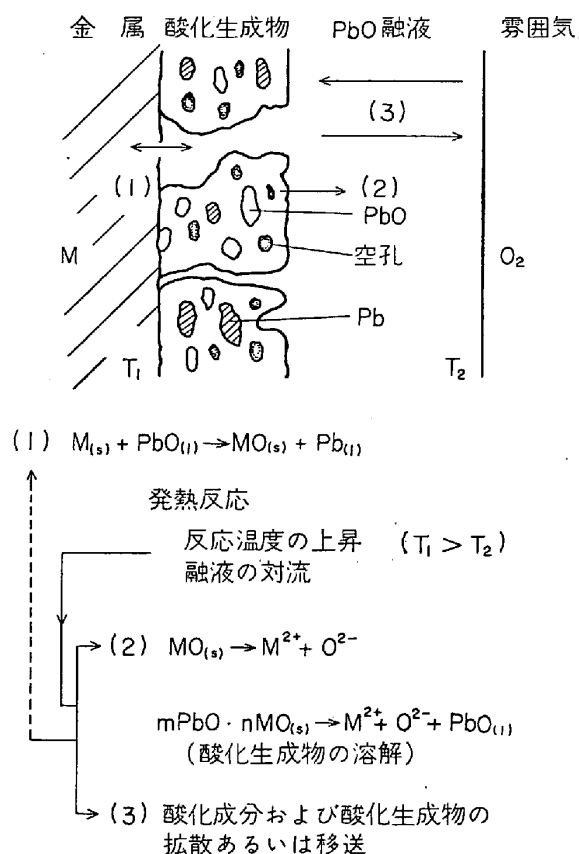


図24 PbO による金属の加速酸化の模式図

酸化される。

(ii) この鉛複合酸化物は多孔性で保護性を有しないために、耐熱鋼の基成分である Fe の外方への拡散と酸化が容易に進行するようになり、多量の Fe 酸化物を形成する。

(iii) この Fe 酸化物は PbO と溶融反応を起こすとともに、多孔性の PbO·6Fe₂O₃, PbO·2Fe₂O₃ などに変化するために、酸化生成物層を通しての PbO 融液の侵入と、それによる酸化反応が続行する。

(iv) 溶融 PbO による金属の酸化反応熱は、酸化生成物と母材界面での反応温度の上昇をもたらし、また融液中の酸化成分あるいは酸化生成物の拡散を促すことによつて、酸化を一層加速する。

(v) 耐熱鋼に含まれる耐酸化性向上元素の Cr, Ni, Mn などは、それ自身の酸化物あるいは複合酸化物を形成して PbO 融液と母材との反応を阻害することによつて、加速酸化の進行を抑制しているものと考えられる。

これらの反応過程を単純化して図示すると、図24のようになる。すなわち、PbO による金属の急速な酸化は、反応温度の上昇と、融液の対流を引き起こすために、酸化生成物の溶解、および酸化成分あるいは酸化生成物の拡散を促進し、またこれらの反応の進行はさらに金属の酸化反応を加速するという、一種の循環作用によ

つて加速酸化が進行するものと考えられる³⁸⁾。

以上、PbO による耐熱鋼の加速酸化機構に関するいくつかの考え方を紹介したが、バナジウム・アタックの場合と違って研究の歴史も浅く、まだ未解明の問題が多いように思われる。しかし、最近まだまだ新しい実験事実が生み出されつつあるので、定説の確立されるのもそれほど遠くはないものと考えられる。

6. あとがき

PbO による耐熱鋼の加速酸化について、その実態と機構に関する研究を中心にして紹介した。上述のように、詳細についてはまだ未解明な点が多い問題だけに、データを引用させていただいた各研究者の方々の貴重な研究成果を、どれだけ正確に伝え得たかを心配するものである。PbO に限らず加速酸化の問題は、公害対策などとも関連して、今後ますます重要視されるものと考えられるが、この分野の研究のさらに一層の発展を期待したい。

終わりに臨み、この方面へ研究および勉学に御指導を賜わった、東京工業大学金属工学科教授 染野 檀博士、豊田中央研究所取締役副所長 小松 登博士、および同主任研究員 中村元志博士に深く感謝致します。

文 献

- 1) L. B. PFEIL: JISI, 119(1929), p. 501
- 2) 解説として、たとえば
K. SACHS: Metallurgia, 57(1958), p. 123;
ibid., 57(1958), p. 167; ibid., 57(1958), p. 224
- 3) C. H. ALLEN and M. J. TAUSCHEK: Corrosion, 12(1956), p. 39 t
- 4) J. J. MORAN and J. R. MIHALISIN: SAE paper 500A, (1962)
- 5) V. A. JOHNSON and R. A. WILDE: J. of Materials, 4(1969), p. 556
- 6) W. C. LESLIE and M. G. FONTANA: Trans. ASM, 41(1949), p. 1213
- 7) A. deS. BRASUNAS and N. J. GRANT: Trans. ASM, 44(1952), p. 1117
- 8) F. C. MONKMAN and N. J. GRANT: Corrosion, 9(1953), p. 460 t
- 9) G. LUCAS, M. WEDDLE and A. PREECE: JISI, 179(1955), p. 342
- 10) E. FITZER and J. SCHWAB: Corrosion, 12(1956), p. 459
- 11) G. W. CUNNINGHAM and A. deS. BRASUNAS: Corrosion, 12(1956), p. 389
- 12) N. D. PHILLIPS and C. L. WAGONER: Corrosion, 17(1961), p. 396
- 13) W. J. GREENERT: Corrosion, (1962), p. 57; ibid., 18(1962), p. 91; ibid., 18(1962), p. 95
- 14) P. A. ALEXANDER and R. A. MARSDEN: The Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities, Proc. of International Conf., (1963), p. 542, [Butterworths]
- 15) N. J. SMALL et al.: The Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities, Proc. of International Conf., (1963), p. 238, [Butterworths]
- 16) D. A. PANTONY and K. I. VASU: J. Inorg. Nucl. Chem., 30(1968), p. 423; ibid., 30(1968), p. 433; ibid., 30(1968), p. 755
- 17) W. T. REID: External Corrosion and Deposits—Boilers and Gas Turbines, (1971), p. 134, [Elsevier]
- 18) 室井, 染野他: 鉄と鋼, 58(1972), p. 101; ibid., 58(1972), p. 773
- 19) たとえば, E. H. BUCKNALL and F. A. BALL; Revue de Métallurgie, 49(1952), p. 249
M. VIALATTE et C. APERT: Corrosion et Anticorrosion, 14(1966), p. 57
- 20) たとえば, J. M. CHERRIE: SAE paper 650484, (1965)
V. A. JOHNSON and C. W. GALEN: SAE paper 660034, (1966)
- 21) たとえば H. P. LANDERL and B. M. STURGIS: Ind. and Eng. Chem., 45(1953), p. 1744
R. J. GREENSHIELD: SAE Trans., 61(1953), p. 3
J. C. STREET: SAE Trans., 61(1953), p. 442
- 22) E. N. CANTWELL, I. T. ROSEN LUND et al.: SAE paper 690139, (1969)
- 23) A. JAIMEE, D. E. SCHNEIDER et al. SAE paper 710293, (1971)
- 24) S. S. MANSON: NASA Technical Memorandum X-67885, (1971)
- 25) J. W. SJOBERG and A. I. ROZMANITH: Mat. Protection and Performance, 10(1971), No 9, p. 31
- 26) P. D. MILLER and H. H. KRAUSE: Corrosion, 27(1971), p. 31
- 27) A. K. HANNUM: SAE paper 249 A presented at SAE National Transportation Meeting, Minneapolis, (1960)
- 28) M. J. TAUSCHEK: Handbook of Mechanical Wear, (1961), p. 252
- 29) W. S. GILES: SAE paper 660471, (1966)
- 30) 日下, 山崎, 生嶋: 学振耐熱金属材料委員会報告, 8(1967), p. 573
- 31) 宮川, 戸部: 同上, p. 589
- 32) J. C. SAWYER: Trans. AIME, 221(1961), p. 63
- 33) Metals Handbook, (1961), p. 627 (ASM)
- 34) 大林, 中村, 小松: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 655
- 35) 大林, 中村, 小松: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 660
- 36) C. R. CAVANAUGH and J. F. ELLIOTT: Trans. AIME, 230(1964), p. 633
- 37) J. C. SAWYER: Trans. AIME, 227(1963), p. 346

- 38) 大林: 日本金属学会誌, 38(1974)6, p.518, p.525
- 39) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS, and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists (Amer. Ceram. Soc.) (1964); *ibid.*, 1969 Supplement (1969)
- 40) 大林, 中村, 小松: 日本金属学会誌, 34(1970), p. 1213
- 41) 大林: 未発表
- 42) 日下, 山崎, 生嶋: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 8(1967), p. 573
- 43) 日下, 鶴見, 生嶋: 日本金属学会第Ⅱ総合分科主催, 自動車用バルブ鋼シンポジウム, (1970. 2)
- 44) 日下, 生嶋: 日本金属学会誌, 30(1966), p. 226
- 45) 日下, 生嶋: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 50
- 46) 須藤, 金属便覧 (日本金属学会編), (1971), p. 802 [丸善]
- 47) 小松, 中村, 大林: 日本金属学会昭和44年度秋期大会, (1969. 10)
- 48) W. R. OTT and M. G. McLAREN: J. Amer. Ceram. Soc., 53(1970), p. 374
- 49) W. E. COWLEY, P. J. ROBINSON and J. FLACK: Proc. Inst. Mech. Eng., 179 (1964-65), Pt. 2A-p. 145
- 50) V. N. BYKOV et al.: Zashchita Metallov, 6 (1970), p. 455
- 51) S. O. SLONAKER and G. W. POWELL: Corrosion, 26(1970), p. 363
- 52) P. CHIAMPO and M. S. REMONDINO: La Metallurgia Italiana, No. 3 (1967), p. 193
- 53) 大林, 中村, 小松: 日本金属学会誌, 36(1972), p. 156