酸化鉛によるニッケルの高温腐食におよぼす 加熱雰囲気の影響*

大林幹男** 中村元志** 小松 登**

Mikio Obayashi, Motoyuki Nakamura and Noboru Komatsu : The Influence of Heating Atmosphere on the High Temperature Corrosion of Nickel Caused by PbO. It has already been recognized by many researchers that lead oxides, combustion products of tetraethyl lead, cause high temperature catastrophic corrosion of engine exhaust valves and ignition plugs. But their studies relate for the most part to the reactions in the molten state of PbO.

Our experiments were performed to investigate how heating atmosphere, especially oxygen partial pressure, influences the high temperature corrosion of Ni by PbO in the temperature range 500°~800°C i.e. below the melting point of PbO.

The results of experiments were summarized as follows:

(1) When Ni was heated with PbO powder under atmospheric pressure, a dense and homogeneous oxide layer was formed in a manner similar to the oxidation in air, and in this case PbO showed a tendency of slightly accelerating the oxidation. But in case oxygen pressure in heating atmosphere was reduced, quite different corrosion phenomena were observed; namely Ni was aggressively corroded

** 株式会社豊田中央研究所 (Toyota Central Research and Development Laboratories Inc., Nagoya)

* 1965年10月 本会福岡大会に発表; 酸化鉛による高温異常腐食の研究(第1報)

by PbO forming voluminous corrosion products.

(2) In our experiments of 2 hr heating, this aggressive corrosion was observed to start at 650°C and to be especially prominent over 750°C.

(3) The X-ray diffraction data confirmed that the main components of the corrosion products were NiO and Pb.

(Received January 16, 1968)

I. 緒 言

鉛酸化物(主として PbO)はガソリンにアンチノック剤として添加される四エチル鉛の燃焼生成物としてエンジン内に存在し、点火栓電極や排気弁の高温異常腐食の原因の一つになると考えられている⁽¹⁾.

また近年 Sawyer によつて、PbO にはバナジウム・アタックと同じように高温で鋼を著しく侵食する作用があることが明らかにされた⁽²⁾. すなわち Sawyer は VMS 201 (21 Cr-9 Mn-4 Ni 鋼)を種々の金属酸化物で被覆したのち 1700 °F (927°C) で 1 時間加熱することによつて、V₂O₅, MoO₃ および PbO による著しい腐食現象を認め、金属酸化物の共存下で起きる耐熱合金の急速酸化、すなわち catastrophic oxidation が PbO によつても起きることを報告している. このような PbO による高温での異常腐食現象はすでに多くの人たちによつて認められているが、その実態や腐食機構についてはまだ十分解明されていないようである. これまで V₂O₅, MoO₃ による鋼の catastrophic oxidation は溶融点の低い V₂O₅, MoO₃ またはそれらを含む共晶反応などによつて生ずる溶融相の存在が主原因と考えられているために⁽³⁾, この PbO による高温腐食の研究もその多くは PbO の溶融状態での反応に関するものである⁽⁴⁾.

著者らはこの PbO による耐熱合金の高温腐食現象を系統的に研究してその実態と腐食機構を明らかにするために、まず PbO の溶融点以下の温度域での PbO によるニッケルの高温腐食におよぼす加熱雰囲気、とくに酸素分圧の影響について実験検討を行なつた.

II. 試料および実験方法

供試材は Ni および Ni-Mn-Si 合金で、その化学成分は Table 1 のようである. 試料は直径 3 mm の線材を長さ 30 mm に切断したもので、これをアルミナボート (B) 中で

Table 1 Chemical composition of specimens.

	Mn	Si	Fe	Mg	Ni
Ni	0.07	0.02	0.05	—	99.6
Ni-Mn-Si alloy	2.92	1.60	0.05	0.634	Bal.

- (1) たとえば L.J.Danis: SAE paper 500B(1962); 松尾: 自動車技術, 13(1959), 102.
- (2) J.Sawyer: Trans.Met.Soc.AIME, 221(1961), 63.
- (3) たとえば G.W.Rathenau and J.L.Meijering: Metallurgia, 42(1950), 167.
- (4) たとえば C.H.Allen and M.J.Tauschek: Corrosion, 12(1956), 39t; 日下, 生嶋: 本誌, 30(1966), 226.

市販の一酸化鉛 (PbO) に埋めて管状電気炉にて加熱した. 加熱は 500°C から 800°C までの温度域で、大気中あるいはアルゴンガス中、減圧空気中、減圧酸素中など種々の雰囲気中で行なつた. また比較試料として PbO に埋めることなく同一温度で大気中加熱したものをを用いた.

実験装置の概略は Fig.1 のようで、減圧雰囲気は加熱

Fig.1 Diagram of the apparatus for corrosion test.

前の初期圧力をもつてその雰囲気の圧力とした. たとえばアルゴン圧 300 mmHg というのはつぎのようにしてえられた雰囲気である. あらかじめ真空ポンプ (R.P.) にて減圧した石英管 (Q) 中にコック (E) からアルゴンガスを導入し、コック (E) を閉じて再び加熱管内を真空に引く. この操作を二、三度繰り返したのち、最終的にはアルゴンガスで十分満たされた石英管内を真空ポンプで減圧しながらコック (A) にて 300 mmHg の圧力に調節した雰囲気をアルゴン圧 300 mmHg と表示した. 加熱は炉 (F) をあらかじめ所定温度にしてからこれを F' へ移動することによつて行なつたが、このときを加熱開始時とした. 加熱終了は炉を F の位置にもどした時間で表示し、その後試料は石英管中にて自然放冷した.

加熱試験を行なつたのち、試料表面に均一に緻密な酸化層が形成され容易に PbO を洗浄除去できる試料については加熱前後の重量を秤量して酸化増量を求めた. 侵食が著しく、付着物の多い試料については投影器および光学顕微鏡にて試料断面の腐食状況を観察した. また腐食生成物については X 線回折によつて検討を加えた.

III. 実験結果および考察

1. 加熱雰囲気の影響

(1) 大気中での酸化

Fig.2 は大気中で加熱温度を 800°C 一定として加熱時間をかえたときの Ni 合金の酸化増量曲線を示す. 試料を PbO に埋めて加熱したときの酸化増量は試料のみを大気中酸化した場合よりも大きい. Photo.1 は Ni 合金を PbO に

埋めて 800°C に 4 時間加熱したときの酸化層の顕微鏡組織を示す。この酸化層は大気中酸化で形成された酸化層の組

Fig.2 Weight gain of Ni alloy during oxidation in air under various conditions at 800°C.

Photo.1 Oxide layer of Ni alloy heated in air with PbO at 800°C for 4 hr.

織と類似しておりとくに目立つた特徴は認められなかった。また加熱時間を長くしてもこの酸化層の局所的な剥離は起こるが、Ni 合金母材の異常侵食は認められなかった。Fig.3 は加熱時間を 2 時間一定として加熱温度を変えたとき

Fig.3 Weight gain vs $1/T (^{\circ}\text{K}^{-1})$ for Ni during oxidation in air and corrosion caused by PbO.

きの Ni の酸化増量を示すが、やはり PbO 中に埋めて加熱したときの方が酸化増量が多い。

このように大気中で Ni または Ni 合金を固相の PbO と

共存させて加熱した場合、Ni および Ni 合金は普通の大気中酸化と同じような酸化様相を示し、加熱時間を長くしても母材の異常侵食は認められなかった。しかし Fig.2, 3 に示したように、PbO はいくぶんこれらの酸化を助長する傾向があつた。

(2) 減圧空気中での PbO による腐食

Ni または Ni 合金を約 10^{-2} mmHg に減圧した空気中で 800°C×2 時間の加熱を行なつても、酸化はほとんど進行せず光学顕微鏡で観察されるような酸化層は形成されない。しかしこれと全く同じ減圧雰囲気中で Ni を PbO に埋めて 800°C で 2 時間加熱すると著しい侵食型の腐食が認められた。そのときの試料表面には Photo.2 に示すような細

Photo.2 Appearance of specimen corroded by PbO in 10^{-2} mmHg air at 800°C for 2 hr.

かい濃緑色の粒が付着して凹凸をなし、見掛上の試料直径はかなり増大していた。このような減圧雰囲気中で加熱時間を 2 時間一定として、PbO の溶融点以下の温度域で加熱温度を変化させていくと (50°C 間隔)、この侵食型の腐食は 650°C 以上で起こり 750°, 800°C ではとくに著しかった。Photo.3 は Ni および Ni 合金の腐食試験後の試料断

Photo.3 Effect of temperature on corrosion as caused by PbO in 10^{-2} mmHg air. upper: Ni alloy lower: Ni heating time: 2 hr.

面を示す。

つぎに加熱前の初期圧を 10~400 mmHg の間に变化させた各雰囲気中で試料を PbO に埋めて 800°C×2 時間加熱した結果、約 100 mmHg 以下の圧力で著しい腐食が認められた。Photo.4 は Ni および Ni 合金の各減圧雰囲気中での腐食試験後の代表的な試料断面を示す。なお温度が低くて侵食型の腐食が起きていない試料表面には濃灰色の緻

密な酸化層に橙黄色の PbO が固着していた。

(3) 減圧酸素中での PbO による腐食

(2) の実験では加熱雰囲気中の全圧と酸素分圧との比は約

Photo.4 Effect of air pressure on corrosion caused by PbO at 800°C for 2 hr.
upper: Ni alloy, lower: Ni

5 : 1 であったが、全圧と酸素分圧とが等しい雰囲気として減圧酸素中で同じような実験を行ない、PbO による Ni の高温腐食におよぼす酸素圧の影響を検討した。

石英管内の空気を純酸素で完全に置換したのち真空ポンプによって徐々に減圧して初期圧力を 5, 10, 20, 25, 30, 70, 90 mmHg に調節した各雰囲気中、および流気酸素中で PbO に埋めた試料を 800°C × 2 時間加熱した。Photo.5 は腐食

Photo.5 Effect of oxygen pressure on corrosion of Ni caused by PbO at 800°C for 2 hr.

試験後の Ni の試料断面を示す。Photo.4 との比較によって明らかなように、減圧空気中での実験結果よりもはるかに低い約 25 mmHg 以下の減圧酸素雰囲気中でのみ侵食が認められた。侵食されない試料の表面には (2) の場合と同じように灰色の緻密な酸化層が形成されていた。Ni 合金についても同様の結果がえられた。

以上 (2), (3) の実験結果からこの侵食型の腐食の発生には加熱雰囲気中の酸素分圧が大きな影響をもつものと考えられる。

(4) アルゴンガス中での PbO による腐食

(1) の実験結果によれば 1 気圧の大気中で Ni または Ni 合金を PbO と接触して加熱しても、PbO の熔融点以下の温度域ではまったく侵食型の腐食は認められなかった。また (2), (3) の実験結果から、低酸素圧雰囲気中で Ni を PbO

に埋めて加熱することによって著しい侵食型の腐食が起ることが明らかとなった。しかしこれらの雰囲気はいずれも全圧が 1 気圧よりも低いいわゆる低圧・低酸素圧雰囲気であるので全圧の影響は考慮されていなかった。ここで全圧は 1 気圧であるが、その酸素分圧が非常に小さい雰囲気として純アルゴンガス (99.99% 以上) の流気中で腐食試験を行なった。すなわち 800°C × 2 時間の加熱条件を一定にして流気アルゴンガス中、および 300, 200, 100, 10 mmHg の各初期圧に減圧したアルゴンガス中で同様の試験を行なった。

Photo.6 は Ni 合金の腐食試験後の断面写真を示す。写

Photo.6 Effect of argon pressure on corrosion of Ni alloy caused by PbO at 800°C for 2 hr.

真から明かなようにすべての圧力の雰囲気中で侵食型の腐食が認められた。Ni でもまったく同様の結果がえられた。

以上 (2) ~ (4) の実験結果を総括して図示すると Fig.4 の

Fig.4 Effect of pressure on corrosion caused by PbO in various atmospheres.

ようになる。図から明らかなように Ni および Ni 合金の PbO による高温腐食は、加熱条件を 800°C × 2 時間と一定にした場合、各雰囲気によって侵食型の腐食を起こす圧力

がちがつている。たとえば減圧空気中では約 100 mmHg で、またアルゴンガスでは流気中でも著しい侵食が認めら

Photo.7 は Ni および Ni 合金の腐食組織を示す。侵食された試料の母材に Pb と NiO の付着しているのが認めら

Table 2 Lattice spacings observed from corrosion products.

X-ray diffraction data (obs.)		X-ray diffraction data for NiO, Pb, PbO (red) and PbO (yellow) (ASTM Cards)											
		NiO			Pb			PbO (red)			PbO (yellow)		
$d(\text{\AA})$	$I/I_0^{(a)}$	$d(\text{\AA})$	I/I_0	hkl	$d(\text{\AA})$	I/I_0	hkl	$d(\text{\AA})$	I/I_0	hkl	$d(\text{\AA})$	I/I_0	hkl
3.12	m							3.115	100	101			
3.07	m										3.067	100	111
2.95	s										2.946	31	002
2.86	w				2.855	100	111						
2.81	w							2.809	62	110			
2.74	w							2.510	18	002	2.744	28	200
2.51	m				2.475	50	200						
2.48	w												
2.41	m	2.410	91	111							2.377	20	020
2.38	vw												
2.09	s	2.088	100	200							2.008	12	202
2.01	w							1.988	8	200			
1.97	vw							1.872	37	112			
1.87	w												
1.85	vw										1.850	14	212
1.795	vw										1.794	14	220
1.754	vw				1.750	31	220						
1.723	w										1.724	15	113
1.643	vw										1.640	13	311
1.54	w										1.542	11	103
1.49	vw				1.493	32	311						
1.48	m	1.476	57	220									
1.26	w	1.259	16	311									
1.207	w	1.206	13	222									

(a) s: strong, m: medium, w: weak, vw: very weak

Ni alloy in 10^{-2} mmHg air
Photo.7 Microstructure of corroded surface.
Ni in flow argon

れる。このようにX線回折結果および顕微鏡組織から腐食生成物は主として Ni 酸化物と Pb とからなることが明らかとなった。

IV. 結 言

PbO の溶融点よりも低い温度域 ($500^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$) で PbO による Ni および Ni-3% Mn-1.5% Si 合金の高温腐食におよぼす加熱雰囲気(空気、

酸素、アルゴンガス中)の影響、とくに酸素分圧の影響について実験検討し、つぎの結果をえた。

(1) PbO による Ni の高温腐食は、大気中では普通の空气中酸化と同じように緻密な酸化層が均一に形成される酸化様式でいくぶんこれを助長する傾向がある。しかし加熱雰囲気中の酸素圧が低い場合には(たとえばアルゴンガス中、あるいは 100 mmHg 以下の減圧空気中)まったく異なった腐食形態をとり、Ni は多量の腐食生成物をともなつた著しい侵食型の腐食を示す。

(2) この侵食型の腐食は加熱時間を 2 時間一定とすると、約 650°C 以上で起こり、とくに 750°C 以上で著しい。

(3) 腐食生成物は X 線回折結果によれば主として NiO と Pb とからなる。

れるのに反して、純酸素雰囲気中では 30 mmHg という低い圧力でも侵食型の腐食は認められない。このように実験範囲内の圧力では、この種の侵食型の腐食の発生は加熱雰囲気中の酸素圧に強く支配されることを示している。

2. 腐食生成物の X 線解析および腐食組織

アルゴンガス中あるいは減圧空気中など加熱雰囲気のいかにかわらず侵食型の腐食を起こした試料の表面には、多量の腐食生成物が形成される。Table 2 は Ni 合金を PbO に埋めて減圧空気中で $800^{\circ}\text{C} \times 5$ 時間加熱したときに試料表面に形成された腐食生成物の X 線回折結果の一例を示す。NiO および PbO (付着混入物) のほかに Pb の存在が確認された。