酸化鉛によるニッケルの高温腐食過程の観察*

大林 幹男** 中村 元志** 小松 登**

Mikio Obayashi, Motoyuki Nakamura and Noboru Komatsu : Some Observations on the Corrosion Behaviour of Nickel Caused by PbO at Elevated Temperature. In our previous paper it was reported that Ni was aggressively corroded by PbO at the reduced oxygen pressure in heating atmosphere.

This report describes the process of the aggressive corrosion observed by using an optical microscope, an X-ray spectroscopy and an electron probe micro analyser. To determine the accelerating factor of the corrosion rate, Fe, Cr, and other metals were also examined on their corrosion behaviour.

The results obtained are as follows.

(1) Catastrophic corrosion caused by PbO in reduced oxygen atmosphere is a characteristic phenomenon for the metals of Ni and Fe, and is not observed for other metals.

(2) Melting reaction between NiO and PbO is not observed at the test temperature of 800°C.

(3) The probable process of the catastrophic corrosion may probably be assumed as follows.

Due to some catalytic actions Ni accelerates the decomposition of PbO. Thin layer or grains of Pb deposited on the surface of Ni causes the dissolution of Ni into molten Pb as well as grain boundary corrosion of Ni. The Ni dissolved in molten Pb is subject to preferential oxidation on the surface of the melt and forms a larger amount of NiO.

(Received January 16, 1968)

I. 緒 言

自動車用ガソリンエンジンの点火栓電極や排気弁が著しい腐食によつてしばしば早期不良の原因となることはよく知られている⁽¹⁾。これはガソリンに添加されている四エチル鉛の燃焼生成物である PbO が、バナジウム・アタックの V₂O₅ と同じように、鋼や Ni 合金の高温酸化を促進させる性質があるためといわれているが、その腐食の実態や機構についてはまだ十分解明されていないようである⁽²⁾。

著者らは前報⁽³⁾にて PbO の溶融点以下の温度域における Ni の PbO による高温腐食について検討し、つぎのような結果を報告した。すなわち加熱雰囲気中の酸素圧が低いときには Ni は多量の Ni 酸化物の生成と母材の侵食とをともなつた著しい腐食を起こし、空気中の酸化とはまつくこととなつた酸化形態を示す。

本報ではこの侵食型の異常腐食の機構を明らかにするために腐食進行過程を光学顕微鏡、X 線分析装置および EPMA を用いて詳細に観察し、またニッケル以外に鉄、クロムその他の金属で同様の実験を行ない腐食を促進する諸因子について検討を加えた。

II. 試料および実験方法

供試材は市販のニッケル線でその組成は Table 1 のよ

** 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 2 報)

(1) たとえば C.H.Allen and M.J.Tauschek : Corrosion, **12**(1956), 39 t.

(2) J.C.Sawyer : Trans. AIME, **227**(1963), 346.

(3) 大林, 中村, 小松 : 本誌, **32**(1968), 655.

うである。また比較材として鉄, 銅, チタン, マンガンその他の金属または合金を用いた。高温腐食試験の方法は前

Table 1 Chemical composition of specimens.

Mn	Si	Fe	Ni
0.07	0.02	0.05	99.6

Photo.1 Appearance and section of specimen heated with PbO at 800°C for 10 min.

報⁽³⁾と同じであるが、一部気相の PbO による腐食試験も行った。このようにして腐食された試料の断面を光学顕微鏡観察、X 線回折あるいは EPMA を用いて解析しその腐食過程について考察を加えた。

III. 実験結果および考察

1. 腐食進行過程の観察

腐食進行過程を観察する目的で真空ポンプにて減圧した空气中で Ni を PbO に埋めて 800°C に 10, 20, 30 分, 1, 2, 6 時間それぞれ加熱した。Photo.1 は 10 分間加熱した試料の外観およびその試料断面を示す。試料表面は灰色に変色しているが滑らかであり、肉眼では Pb の付着や母材 Ni の侵食は認められなかった。しかし試料の断面を研磨してカーベラー試薬でエッチすると Photo.2 のように表

Photo.2 Micro-structure of the same specimen shown in Photo.1.

面近傍の粒界が著しくエッチされやすい傾向があつた。また試料表面の PbO を酢酸水溶液で十分洗滌除去してから、表面の数ヶ所について蛍光 X 線分析を行なった結果明らかに Pb の存在が認められた。つぎに 20 分間加熱した試料の断面について EPMA による分析と光学顕微鏡による組織観察を行なった。その結果 Photo.3 に示すように試料表面に約 20~30 μ 程度の Pb 層が観測された (Sn は試料研磨時における面だれ防止と試料の固定に使用したもの)。

以上の実験結果から腐食の初期段階ではまず短時間のうちに Ni の表面が全面にわたって Pb の薄い層でおおわれるものと考えられる。

Photo.4 は 800°C に 30 分間加熱した試料の外観および断面を、また Photo.5 はその顕微鏡組織を示す。試料表面は 10 分間加熱のもの (Photo.1) と異なり淡緑色の地に緑色の細粒が多く付着していて完全に侵食型腐食の特徴を示し、またその断面組織では母材の侵食、Pb 粒の付着および NiO の生成が認められる。さらに加熱時間が長くなると腐食は著しく進行し全面が濃緑色の NiO によつておわれ、また付着した Pb 粒も順次粗大

化して外観は凹凸がはげしくなるとともに見掛け上の試料外径が増大した。また凹部には NiO によつておおわれてい

Photo.3 X-ray image and micro-structure of Ni heated with PbO at 800°C for 20 min.

ない金属光沢をもつた Pb 粒が肉眼でも見られることもあつた。Photo.6 はこのような腐食外観を示した試料の腐食組織であるが母材の Ni が著しく侵食されている。Photo.7 は長時間 (6 時間) の加熱によつて著しく腐食を起こした試料の顕微鏡組織 (エッチせず) とそれと同一部分の EPMA による EBS 像とを対比させたものである。腐食生成物はすでに前報⁽³⁾で報告したように主として Pb と NiO とかなるが、これに塊状の Ni が混在していることがわかる。

このように著しく腐食された試料表面の PbO や NiO を酢酸水溶液および稀硝酸水溶液で溶解除去したのち、付着している Pb を削り取り磁石でその中の Ni 片を分別してから、蛍光 X 線分析を行なった。その結果約 0.7% の Ni が含有されていた。Cavanaugh によれば固相 Pb 中への Ni

Photo.4 Appearance and section of Ni corroded by PbO at 800°C for 30 min.

の固溶量は非常に小さいが、熔融 Pb 中への Ni の溶解量は 800°C で約 1.3% といわれている⁽⁴⁾。したがって腐食生

Ni をも包含しているものと思われるが、高温時に Ni が Pb 中に溶入していく可能性を示唆している。

このような腐食反応によつて生成された Pb 中に Ni が含有されていること、また Photo. 6, 7 の腐食組織にみられるような母材の著しい侵食などから、熔融した Pb によつて起こる Ni の溶解侵食がこの異常腐食の主反応の一つであると考えられる。

2. 腐食促進の諸因子に関する検討

(1) 気体の PbO による腐食(加熱雰囲気気圧の影響)

前報⁽³⁾において固相の PbO による異常腐食の発生は加熱雰囲気中の酸素圧に強く支配され雰囲気気圧にはあまり影響されないことを報告した。しかし PbO の蒸気圧は本実験の試験温度 800°C では約 2×10^{-2} mm Hg と比較的高いために⁽⁵⁾、雰囲気気圧を減圧することによつて PbO は気化しやすくなる。そのため気体の PbO による腐食について検討した。

真空ポンプにて減圧した雰囲気中で PbO を充填したアルミナボートの直上(約 5 mm)に Ni 試料を保持して 800°C で 2 時間加熱したところ、Photo. 8 に示すような外観を呈した。同一の加熱条件で粉末の PbO によつて腐食された試料に比して濃緑色の付着粒の量はかなり少ないが、その腐食生成物や侵食状況はまったく類似している。この試料表面を光学顕微鏡で観察すると Photo. 9 のようにクラックや侵食が認められた。とくに著しく侵食されているところ(Photo. 9 で黒い部分)はザクロのように割れて盛り上がりその中に Pb 粒(白い光点)が認められるものもある。多くの箇所を検鏡した結果、腐食はおおよそ (a) (b) (c) の順序で進行しているものと推察される。

つぎにアルゴンガスおよび大気中で同様の腐食試験を行なったが、前者では一部にごく弱い腐食が認められたが大気中ではまったくその傾向はなかった。

以上の実験結果から気体の PbO による腐食も PbO 粉末中に埋没したときの腐食とまったく同じように雰囲気中の酸素圧に影響されるものと思われる。しかし減圧雰囲気中とアルゴンガス中にお

Photo. 5 Micro-structure of the same specimen shown in Photo. 4.

Photo. 6 Micro-structure of Ni corroded by PbO at 800°C for 2 hr.

micro-structure Ni-Kα image Pb-Lα image
Photo. 7 Micro-structure and X-ray image of Ni corroded by PbO at 800°C for 6 hr.

成物中の Pb から分析された Ni 量は、一部には Photo. 7 に認められたように塊状のまま Pb 中に脱落混入した未溶解

ける腐食の差にみられるように雰囲気中の全圧が低くなれば PbO の気化がより活発となるために、気体の PbO による

(4) C.R.Cavanaugh and J.F.Elliott : Trans. AIME, 230 (1964), 633.

(5) C.J.Smithells : Metals Reference Book, Butterworths, (1962), p. 658.

腐食は一層進行するようになる。この意味では加熱雰囲気圧もこの異常腐食促進の一つの因子と考えられる。

Photo.8 Appearance of Ni corroded by gaseous PbO at 800°C for 2 hr.

(2) 各種金属の PbO による腐食 (PbO の分解反応)

真空ポンプにて減圧した雰囲気中で種々の金属や合金を PbO に埋めて 800°C で 2 時間加熱した。また Ni については溶解材以外に焼結合金、Ni メッキについても同様の腐食試験を行なった。

Photo.10 は二、三の金属の腐食試験後の試料断面を示す。写真でわかるように軟鋼や 18-8 ステンレス鋼では Ni と同様な Pb の付着と著しい酸化物の生成が認められる。しかし Cu, Cr, Mn などにはこのような腐食状態は認められなかった。また Ni は製造過程とは無関係に焼結合金やメッキ材にも著しい腐食がみられた。したがって低酸素圧雰囲気中で PbO によつて起こるこの異常腐食は Ni や Fe などに特有な現象と考えられる。

耐熱合金の異常腐食現象としてよく知られているバナジウム・アタックは V_2O_5 を主体とする溶融酸化物の付着がその主原因と考えられている⁽⁶⁾。そこで PbO による Ni の高温腐食に関係する酸化物反応を調べるために、NiO 粉末 (硫酸ニッケルから焼成) と PbO とを重量比 1:1 で十分混合してから空气中で 800°C に 2 時間加熱したが溶融反応は認められなかった。

$2Pb + O_2 \rightleftharpoons 2PbO$ 反応の 800°C における平衡酸素圧 P_{O_2} は約 10^{-11} atm⁽⁷⁾ と非常に低いために、PbO のみを 10^{-2} mmHg 程度の減圧中で加熱してもその後の X 線回折では Pb は検出されなかった。しかし上述のように PbO に Ni や Fe を接触して加熱した場合には PbO は容易に分解し、肉眼でも簡単に判別できるほどの多量の Pb 粒が生成

された。この Pb がもし $PbO + M \rightarrow Pb + M_2O_y$ (M: 任意の金属) なる反応によつて生じたものであれば、Ni や Fe よりも酸素との親和力の大きい Cr や Mn などではより容易に Pb が生成されなければならないであろう。しかし本実験の結果によればそのような傾向は認められなかった。したがって Fe および Ni あるいはそれらの合金は低酸素圧雰囲気中で PbO の分解に対して一種の触媒作用を有するものと考えられる。それゆえこの分解反応が PbO による Ni の腐食発生の第一段階と考えられるが、これは前述の腐食進行過程の初期における Pb 層の形成現象とよく合致する。

(3) 溶融 Pb による Ni の腐食と NiO の生成

Photo.9 Attacked surfaces of Ni corroded by gaseous PbO.

Photo.10 Sections of some metals heated with PbO at 800°C for 2 hr.

(6) 今井, 河嶋編: 耐熱材料ハンドブック, 朝倉書店, (1965), p.348.

(7) L. S. Darken and R. W. Gurry et al.: *Physical Chemistry of Metals*, McGraw Hill, (1953), p.349.

PbO の分解によつて生成された Pb と Ni との侵食反応を検討するために、Ni 地金試片に約 7 mm ϕ の穴をあけその中に純 Pb を圧入してから真空中 (酸化膜の生成防止) で 800°C に 3 時間加熱した。Photo.11 はそのマイクロ組織で

Photo.11 Micro-structure of grain boundary attack by molten Pb.

あるが著しい粒界腐食を起こしている。この組織は減圧空气中で 800°C に 2 時間 PbO とともに加熱した Ni の腐食組織 (Photo.6) と非常によく似ている。

ついで異常腐食を起こしたとき多量に生成される NiO の生成過程を検討するためにつぎのような実験を行なった。すなわち 800°C のアルゴンガス雰囲気中で PbO によつて

Photo.12 Oxidation of Ni soluted in Pb.

- (a) Corroded specimen, after removing NiO and PbO.
- (b) Same specimen reheated in air at 800°C for 2 hr.

著しく腐食された試料表面の NiO や PbO を酢酸水溶液および硝酸水溶液で洗浄除去 (一部はナイフで削除) したのち、空气中で 800°C に 2 時間加熱した。Photo.12 はこの酸化試験前後の外観を示す。加熱前に Pb が厚く附着していた部分にはやや暗緑色の腐食生成物が、また他の部分には灰緑色の腐食生成物が多量に生成された。これらの腐食生成物はいずれも粉末状で、Ni を単に空气中酸化したとき生成される緻密な酸化物とはまったく異なっていたが、X線回折の結果では多量の NiO とごく微量の PbO でそれ以外のものは検出されなかった。

以上の実験結果と前述の腐食進行過程の観察から、試料表面にみられる多量の NiO 酸化物は一度溶融 Pb 中に溶入した Ni が優先酸化して生成されたものと考えられる。

IV. PbO による Ni の異常腐食機構に関する一考察

III. 1, 2 の実験結果から低酸素圧雰囲気中における N (または合金) の PbO による異常腐食はつぎの過程を経て起きるものと考えられる。

(i) Ni が PbO と接触して加熱された場合、Ni が一種の触媒作用として働き PbO が Pb と酸素とに分解される。ただしこの分解反応の進行は加熱雰囲気中の酸素分圧に著しく影響され、低酸素圧雰囲気中でのみ起こる。

(ii) この Pb は Ni 表面に薄い層あるいは粒として附着し、Ni の粒界および基地を侵食する。

(iii) この溶融 Pb 中に母材 Ni が溶入していくとともに溶入した Ni は雰囲気中の酸素と反応して優先酸化を起こし粉末状の NiO となつて試料表面に著しく成長する。

V. 結 論

PbO 溶融点以下の温度域における Ni の PbO による異常腐食を検討しつぎの結果をえた。

(1) 低酸素圧雰囲気中で加熱したときに PbO によつてひきおこされる侵食型の異常腐食は Ni や Fe に特有な現象で、Cr や Mn には認められない。

(2) 本実験における腐食試験温度 (800°C) では NiO と PbO との間には溶融反応は認められなかった。

(3) PbO による Ni の異常腐食はつぎのような機構によつて起こるものと考えられる。すなわち PbO の分解が Ni のもつ一種の触媒作用によつて促進され、それによつて生成された Pb が Ni の表面に薄い層あるいは細粒として附着する。この溶融 Pb 中に Ni の溶入が起こるとともに Ni の粒界腐食が進行し侵食される。また溶解した Ni は雰囲気中の酸素と反応して Pb 表面で著しい NiO の生成をひきおこす。