

Table 1. Chemical composition of sample. (%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
High carbon 13Cr	0.92	0.71	0.40	0.019	0.009	0.10	0.14	13.01
Medium carbon 13Cr	0.31	0.28	0.58	0.012	0.013	0.20	0.18	13.17

つて測定した。

III. 実験結果および考察

a) 冷間圧延による機械的性質の変化

硬度および抗張力は圧延率の上昇と共に増加し 50~60% ではほぼ最高値に達しそれ以降の圧延率の増加に対しては大した変化は認められない。

伸びは硬度および抗張力とは反して圧延率の上昇と共に急激に低下し約 40% の圧延率ではほぼ最低値を示しそれ以降は圧延率の増加に対して変化は認められない。

b) オーステナイト化温度、保持時間による硬度および球状炭化物量の変化

イ) オーステナイト化温度、保持時間に伴う焼入、焼戻後の硬度変化。

Fig. 1 から判るように中高炭 13Cr (MC) も高炭素 13Cr (HC) も共に 850°C からのオーステナイト化温度が上昇するにしたがって焼入硬度も上昇し温度が 1050°C で最高値に達しそれ以上温度が上昇するとかえって焼入硬度は低下する。

Fig. 2 から判るように 850°C~1150°C の範囲でオーステナイト化したものは、焼戻温度が 200°C まではほとんど変化しないが 200°C を越すと、550~950°C の焼戻温度範囲においては硬度は徐々に低下し 400~500°C で最低値を示す。しかるに 1000~1100°C の範

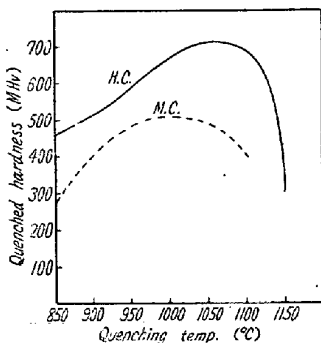


Fig. 1. Effect of quenching temperature on the hardness.

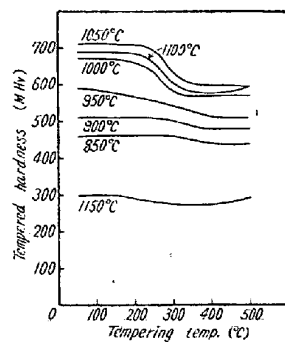


Fig. 2. Effect of tempering temperature on the hardness.

圍でオーステナイト化したものは 200°C の焼戻温度を越すと急激な硬度の低下を示し、400°C で最低値になり 500°C になると多少上昇している。これは 500°C 以降の温度範囲に二次硬化のあることが推察される。

ロ) 焼入焼戻後における時効

上記の実験結果に基づいて焼戻硬度に対する時効の有意性を焼入温度、焼戻温度、日時の 3 要因として三元配置法により検定した結果は日時による有意性は認められなかった。

ハ) オーステナイト化温度および保持時間による球状炭化物量の変化

MC 13Cr と HC 13Cr の素材を 790~1050°C までの各温度でオーステナイト化しそれぞれの温度と保持時間に伴う球状炭化物量の変化を求めた。

これについては詳述する。

IV. 結 論

- 1) 冷間加工度による機械的性質の変化はその炭素量によつていちじるしい差がある。
- 2) オーステナイト化温度約 1050°C で焼入硬度は最高値に達しそれ以上の温度では反つて焼入硬度は低下する。
- 3) 焼入焼戻後の時効はない。
- 4) 冷間加工度 (圧延率) の高いもの程球状炭化物のとけ込みが多い。

(114) 露点凝縮型腐蝕について (II)

(ボイラ腐蝕)

On the Bellow Dew-Point Type Corrosion (II)

(Boiler Corrosion)

S. Jo.

日本特殊鋼管, 研究部 理博 条 朔 朗

I. 緒 言

アラビヤ系石油は S および塩類夾雑物の含有が多く特に V の存在は鋼に対し、種々の形で腐蝕を与えることが考えられる。著者はこれを重油燃焼ボイラについて実験検討を行った。

II. 重油燃焼とボイラ伝熱面の附着物

(1) 廃ガス温度と附着物組成

試料採取位置とガス温度分布との関係を Fig. 1, 各部の附着物組成を Table 1 に示す。

Table 1. Chemical composition of combustion products.

Sampling position	Chemical composition								
	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	F, C	SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	
(I)	Flame side	5.92	20.76	1.40	1.60	42.09	0.38	2.13	0.69
	Metal side	17.11	25.55	1.68	2.30	40.47	0.42	2.02	0.94
(II)	Flame side	4.82	18.05	6.92	5.60	35.12	1.17	2.91	0.87
	Metal side	3.37	29.39	2.94	2.60	39.31	0.67	2.18	1.01
(III)		20.75	11.80	3.39	3.40	42.91	0.84	3.81	1.09
(IV)		0.00	41.86	1.48	1.10	42.96	0.25	1.29	0.69
Oil ash	34.14	5.61	—	2.15	18.99	1.41	3.85	1.30	

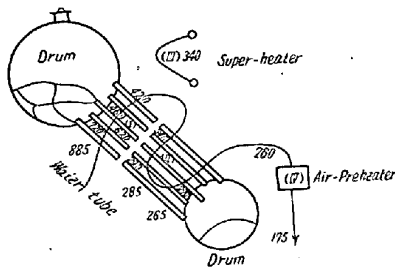


Fig. 1. Temperature distribution of flue gas and sampling position.

(2) 高温領域附着物

重油に含まれる塩類は燃焼ガス中で液体あるいはガスとなつて分散流動し温度の低い伝熱面に接触して、凝縮し附着物を形成する。これらは、伝熱面表面温度およびその凝固温度の高低によつて撰択附着が行はれしたがつてガス温度および伝熱面温度に応じて、附着物の組成は変化し、また重油のSおよびVは附着物形成に重要な役割をはたしているものと予想される。すなわちSはSO₂となり、その酸化により生じたSO₃と共に水管をFeS+FeOの型で腐蝕するものと思はれる。次に石炭燃焼における硫酸塩生成に関するHarrow氏の説によればSO₂は伝熱面の酸化鉄の触媒作用によつてSO₂→SO₃になるとされているが、重油燃焼の附着物および灰分の組成からSO₂→SO₃の触媒は酸化過程は異なるが、むしろVを考慮すべきではなからうか。特に高温領域におけるガスの温度は接触酸化の最高転化率を与える領域に当り注目すべき事実である。SO₃は高温領域のみならず、低温部の附着物とも密接な関連をもち、後部補助伝熱面の硫酸凝縮腐蝕の原因を与えるものとして、きわめて重要である。

(3) 低温領域附着物

これは後部伝熱面、空気予熱器などに見られる。低温領域ではガスの露点が高くこれが附着物生成の原因と考えられ、組成にもその傾向が見られる。すなわちガスおよび伝熱面の温度降下にしたがって、Vが減じ逆にFeおよびSO₃が増している。これは明らかに凝縮硫酸の影響を示し、腐蝕の進行は鋼を穿孔しさらに腐蝕被害は煙道におよんでいる。

III. 露点と腐蝕

空気予熱器の実例について見ると、ガスおよび空気の流速は5~7 m/s、ガス温度は260°~175°C、空気温度は24°~130°Cである。これより空気予熱器の壁温度を概算すれば、平均約150°Cである。一方当を得たものと決していえないが、D. Flint および R. W. Kear (J. Appl. Chem., 1. Sept, 51) 氏の石炭ガスにおけるSO₃濃度と鋼の腐蝕度に関するデータを借りて、実際の空気予熱器の腐蝕度よりガスの露点を推定すると170°~190°Cとなる。また、腐蝕度の最高温度条件は試料表面温度が露点より約20°~40°C低いとされている。これらの事実よりガスの露点は170~190°Cと推定される。またD. Flint 氏のSO₃温度と露点の関係データはガスに対してSO₃含量は0.0088~0.0184%とされているが、これよりガスのSO₂濃度を約0.1%とすれば、SO₃への転化率は8.8~18.4%と推定される。これらの点はいずれ実験的に確めることとし、露点凝縮腐蝕の実例を示す。(図省略)

IV. 結 言

重油燃焼ボイラの伝熱面腐蝕の問題を考える際に石炭燃焼ボイラにおけると同様に燃焼中にSが酸化されてSO₂となり、これがボイラ内に存する各種酸化物の接触

作用で SO_3 に酸化され、露点凝縮腐蝕に大きな役割を果していることは明らかである。特にアラビヤ系重油は微量の V を含み、この燃焼によつて生ずる灰分には実に数十 (%) の V_2O_5 が含まれるという事実は特に考慮せねばならない。それは、 V_2O_5 は融点が低く操業温度で容易に熔融してボイラ構成材料と直接反応して、腐蝕を促進し、あるいは V が硫酸製造のすぐれた触媒として使用されていることから、 SO_2 酸化反応にも強力な接触作用を営むことが予想されるからである。

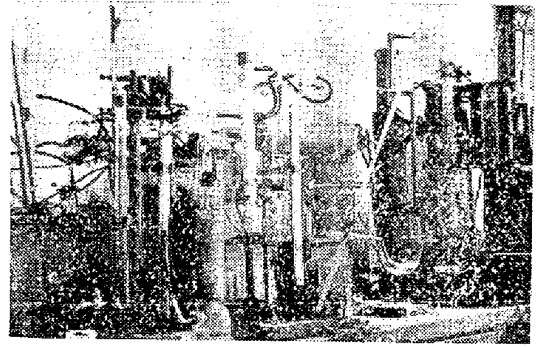


Photo. 1

(115) 露点凝縮型腐蝕について (III)

(ボイラ腐蝕)

On the Bellow Dew-Point Type Corrosion (III)

(Boiler Corrosion)

S. Jo.

日本特殊鋼管研究部 理博 条 朔 朗

I. 緒 言

前報の結論から V_2O_5 を多量に含む重油燃焼ボイラ附着物について特に SO_2 の接触酸化反応に対する触媒能の有無を実験室的に検討した。

II. 実験方法

試料粉末の 100 メツシュ以下のものを加圧錠剤成形材を用いて成形し、得られたタブレットを 4~6 メツシュに砕き、この 10 cm^3 を使用した。比較のために酸化鉄(沼鉄鉍)の粉末を同様に成形した物および、工業的に使用されている高活性 V 触媒も同一の大きさに砕いて実験に供した (Photo 1, Photo. 2 参照)。これらを通常 V 触媒の活性測定に用いられる 整型の 固定触媒層反応管に充填し、次に述べる各種組成ガス (Table 1) を流速 $2,000 \text{ cm}^3/\text{mn}$ で流して SO_2 の酸化率を $400\sim 600^\circ\text{C}$ で測定した。装置の都合上、反応管内の流速は約 1 m/s (N. T. P), ガス組成の中 CO_2 は N_2 で代用したが、これは結論に影響ないと思う。酸化率はガスピュレットにとつた反応ガスについて沃度法による分析を行い、これより算定した。

II. 実験結果

Table 2 は含 V 重油燃焼生成物による SO_2 酸化率 (%), Table 3 は比較試料による SO_2 酸化率 (ガス組成 No. 4 を示す。

IV. 結果の考察

Table 2 から明らかなように被検試料は SO_2 酸化反応に対し、 $550^\circ\sim 600^\circ\text{C}$ 附近において、最高 11 (%) 程



Combustion products

Iron oxide

Photo. 2. Catalyst.

Table 1. Composition of sample gas.

Component	SO_2 Mol %	O_2 Mol %	N_2 Mol %
Sample			
1	0.02	6.4	93.58
2	0.05	6.4	93.55
3	0.10	6.4	93.50
4	1.00	6.4	92.60

Table 2. Oxidation ratio (%) obtained through combustion product.

R. Tp.	Gas				
	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
1	0	3.8	7.6	10.5	10.6
2	0	3.4	7.4	9.5	9.0
3	0	3.3	6.7	8.8	8.9
4	0	2.5	5.5	7.3	7.2

Table 3. Oxidation ratio (%) obtained through comparative sample when No. 4 gas used.

R. Tp.	Catalyst				
	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
Industrial V-Catalyst	14.7	61.7	71.3	64.3	57.0
Iron oxide	2.0	4.6	9.8	19.5	23.4

度の酸化率を示した。しかも、この場合ガス中の SO_2 濃度の低い方が酸化率は高くなる。しかし、この値に対し比較のために行なつた工業 V 触媒および酸化鉄は、それ