

技術資料

UDC 669.14.018.85 : 620.193.56 : 546.22 : 620.196.5 : 546.881

燃焼ガスによる鉄鋼材料の腐食\*

小 若 正 倫\*\*

Corrosion of Iron and Steels in Flue Gas

Masamichi KOWAKA

1. 緒 言

重油専焼のボイラにおける燃焼ガスによる重要な腐食問題の一つとして、重油中に含まれるメルカプタン、チオフェンおよび各種硫化物の酸化の結果生ずる SO<sub>3</sub> によるボイラ低温部腐食がある。これは、燃焼ガス中に微量含まれる SO<sub>3</sub> が露点以下の温度で金属表面に硫酸となつて凝縮し、ボイラの節炭器、空気予熱器、集塵器、煙道、煙突など(図 1<sup>1)</sup>)を著しく腐食する現象である。一般に硫酸露点腐食あるいは硫黄露点腐食(Sulfur Dew-point Corrosion)と呼ばれている。

この腐食問題は石炭専焼ボイラにおいても発生していたが、重油専焼ボイラの運転開始とともに、外国およびわが国において一層クローズアップされてきた<sup>2)~6)</sup>。わが国においては 1954 年頃から重油専焼ボイラの低温部腐食が問題となり、腐食軽減のために種々の対策が実用化されてきている。さらに今日では、原油価格の高騰以来廃熱の高度利用化が進み、小規模の工場用ボイラなど

においては硫酸露点腐食の危険が高まる傾向にある。硫酸露点腐食に関しては、すでにいくつかの総説<sup>7)~11)</sup>も発表されているが、ここに最近のトピックも加えてその概略をまとめた。

また重油を燃料とする場合に、燃料中の不純物により高温部において著しい腐食を生ずることがある。これをバナジウムアタック、または高温部腐食と呼んでいる。バナジウムアタック性の評価法として、国の内外で種々の方法<sup>12)</sup>が用いられており、また日本学術振興会耐熱材料委員会第 123 委員会では、第 5 (高温腐食) 分科会が中心となり、昭和 44 年~47 年にわたつてバナジウムアタック試験法に関する共同研究<sup>13)</sup>が行なわれ一応の評価法が得られた段階である。

現在のところ寄与する要因が多く、腐食機構の解明は十分でなく、適切な対策が確立されていないのが実情である。ここには国内外の研究結果を各種耐熱鋼の耐バナジウムアタック性の観点よりまとめた。

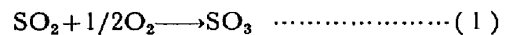
2. 硫酸露点腐食

2.1 SO<sub>3</sub> の生成

硫酸露点腐食は、SO<sub>3</sub> がガス中の水蒸気と結合して生成する硫酸による鉄鋼材料の腐食である。SO<sub>3</sub> の生成に関しては次の 2 つの機構が最も重要と考えられている。

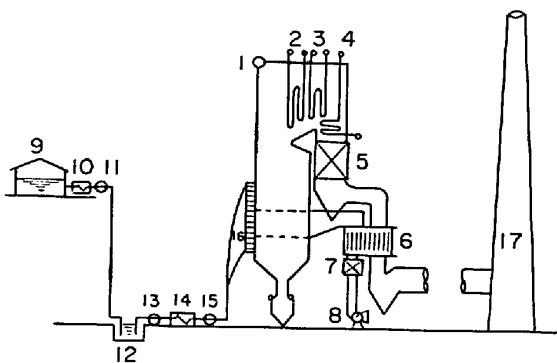
一つは、G. WHITTINGHAM<sup>14)~16)</sup> が主張した説で、火筒中に存在する原子状酸素により SO<sub>2</sub> が SO<sub>3</sub> に酸化されるというものである。

他の一つは触媒による酸化説で、耐火物や高温の金属表面に生成した腐食生成物 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> など) との接触によつて SO<sub>2</sub> が SO<sub>3</sub> に酸化されるというものである。



平衡定数は

$$K_p = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \dots\dots\dots (2)$$

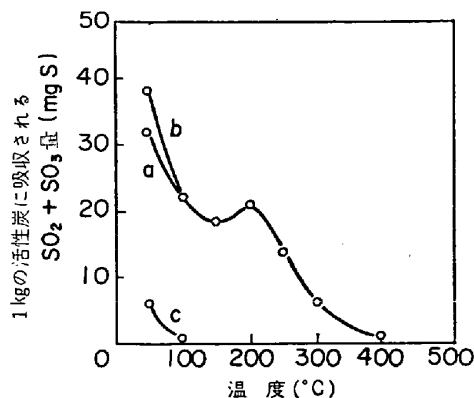


1. ボイラドラム 2. 2次過熱器 3. 再熱器 4. 1次過熱器 5. 節炭器 6. ユングストローム空気予熱器 7. 蒸気式空気予熱器 8. 強圧通風機 9. ストレージタンク 10. サクションヒーター 11. 移送ポンプ 12. 地下サージタンク 13. 低圧ポンプ 14. 油ヒーター 15. 高圧ポンプ 16. バーナー 17. 煙突

図 1 重油専焼ボイラの概略図<sup>1)</sup>

\* 昭和 50 年 10 月 17 日受付 (Received Oct. 17, 1975) (依頼技術資料)

\*\* 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博 (Central Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)



a : 吸収された SO<sub>3</sub>      b : 吸収された SO<sub>3</sub>+SO<sub>2</sub>  
c : 吸収された SO<sub>2</sub>  
を表わし、各濃度は mgS として表示した。

図 2 2%SO<sub>2</sub>+10%H<sub>2</sub>O+ 空気中において活性炭の触媒作用により生成する SO<sub>3</sub> 量と温度の関係<sup>17)</sup>

で、温度との関係については、測定者によつて種々の式が提出されている。例えばその一例として、

$$\log K_p = 4930T^{-1} - 4.66 \quad (T \text{ は絶対温度}) \dots (3)$$

があり、低温になる程  $K_p$  が大きくなる。すなわち SO<sub>3</sub> の平衡濃度が増大することがわかる。

ボイラの燃焼ガス中における SO<sub>3</sub> の触媒酸化に関しては、低温酸化と高温酸化の両方が考えられている。K. WICKERT<sup>17)</sup> は、燃焼ガス中の未燃炭素による SO<sub>2</sub> の SO<sub>3</sub> への低温触媒酸化作用を報告している。図 2 において、活性炭の表面に 2%SO<sub>2</sub>+10%H<sub>2</sub>O+ 空気を通じると、400°C から SO<sub>3</sub> が生成しはじめ、温度が低下するほど活性炭の表面で、生成し吸着された SO<sub>3</sub> 量は増大する(曲線 a)。100°C 以下では幾分 SO<sub>2</sub> のままで吸着する(曲線 b)。活性炭に吸着された SO<sub>2</sub>+SO<sub>3</sub> の合計量は曲線 b で表わされる。一方、高温酸化反応として、W. F. HARLOW<sup>18)</sup> は 600°C 以上の高温における酸化鉄の触媒酸化作用を紹介している。

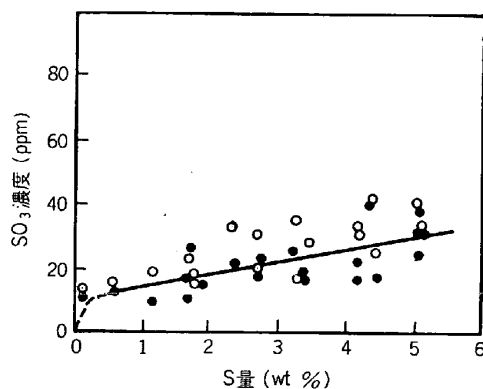
### 2.2 SO<sub>3</sub> 濃度

燃焼ガス中に微量存在する SO<sub>3</sub> は燃焼ガスの露点を著しく上昇させ、ボイラ低温部の硫酸の凝縮を促進する。SO<sub>3</sub> の濃度は燃料油中の S 量、ボイラの型式、バーナーの構造、燃焼温度および種々の運転条件の影響をうけるが、最も影響度の大きいものは S 量と過剰空気率である。

燃料油中の S 含有量をかえて同一条件が燃焼させた場合、S 量と燃焼ガス中の SO<sub>3</sub> 濃度との関係は図 3 のようになる。すなわち、S 量の多い種 SO<sub>3</sub> 濃度は高い。また、過剰空気率と SO<sub>3</sub> 濃度との関係も非常に密接で過剰酸素の多い程生成 SO<sub>3</sub> も増大する(図 4<sup>19)</sup>)。なお A~E は測定を行なった重油専焼の火力発電所を記号で示したものである。

### 2.3 SO<sub>3</sub> 濃度と露点との関係

燃焼ガスの露点は電導度方式の露点計を用いて測定さ



○ 燃焼室 (1000°C)  
● 低温部 (343°C)      過剰空気率25%

図 3 燃料油中の S 量と燃焼ガス中の SO<sub>3</sub> 濃度との関係<sup>17)</sup>

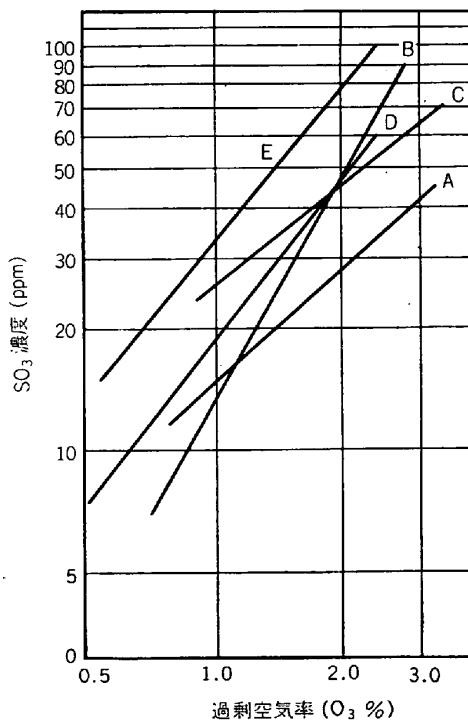


図 4 過剰空気率と燃焼ガス中の SO<sub>3</sub> 濃度との関係<sup>19)</sup>

れる。図 5 は多くの研究者による SO<sub>3</sub> 濃度と露点との関係を示す<sup>20)21)</sup>。実線は P. MÜLLER<sup>22)</sup> が熱力学的関係を使つて、非常に低い SO<sub>3</sub> 濃度までのガスの露点を計算したものである。

### 2.4 腐食速度に及ぼす露点および金属表面温度の影響

鉄の腐食量と露点、金属表面温度との関係については D. FLINT<sup>23)</sup>、M. HANEEF<sup>24)</sup> および飯島<sup>25)</sup>らの研究があるが、一例として図 6 に飯島による結果を示す。腐食量と酸凝縮量とは相対関係にあり、露点以下約 50°C の金属表面温度で鉄の腐食量は最大になっている。この際凝

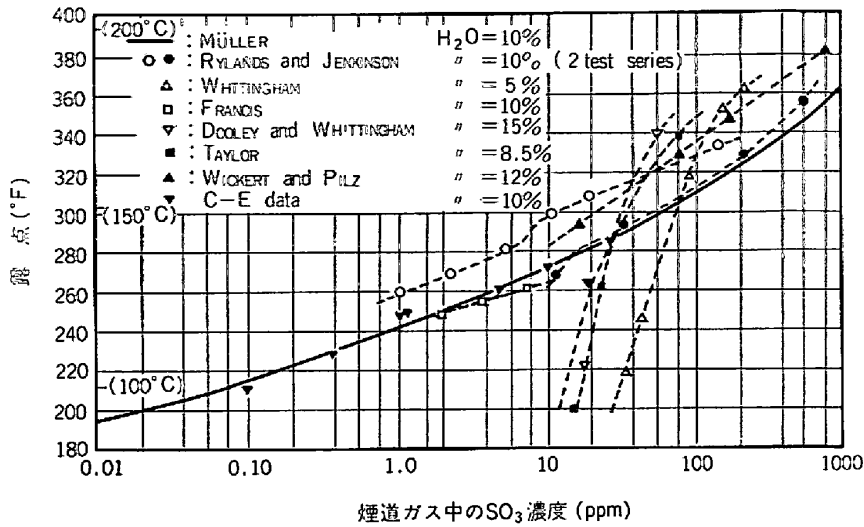


図5 露点と硫酸蒸気濃度との関係<sup>20)21)</sup>

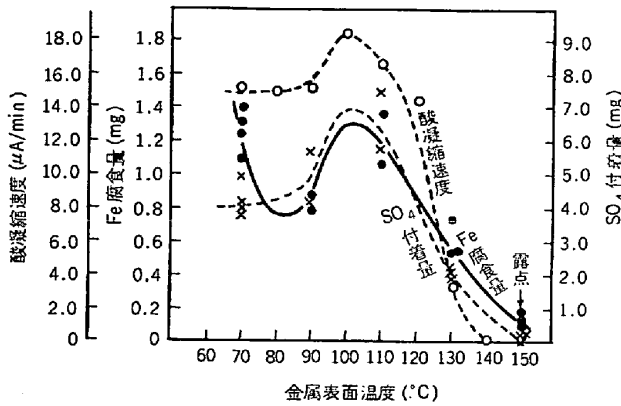


図6 金属表面温度と酸凝縮速度および腐食量の関係<sup>25)</sup>

縮する硫酸の濃度は硫酸の気液平衡関係に従う\*。図7は一般の重油燃焼ガスにあてはまる、ガス中に10%の水分が含まれる場合の金属表面温度と凝縮硫酸濃度との関係を示す。

また、硫酸露点腐食の興味ある事実としてJ. STEIN<sup>27)</sup>らは図8に示すように、硫酸第一鉄の溶解度曲線と鉄の腐食量との関係がかなり一致したことから、腐食速度を支配する要因として腐食生成物の溶解度がきわめて重要な働きをすると述べている。

2.5 防食対策

柴ら<sup>10)</sup>は実際のボイラ各部の腐食速度を測定して表1の結果を得ている。これによると、熱の出入の大きい空気予熱器の腐食が大きい。空気予熱器においては露点以下の温度に遭遇する機会が多いからである。

このようなボイラの節炭器、空気予熱器、集塵器、煙

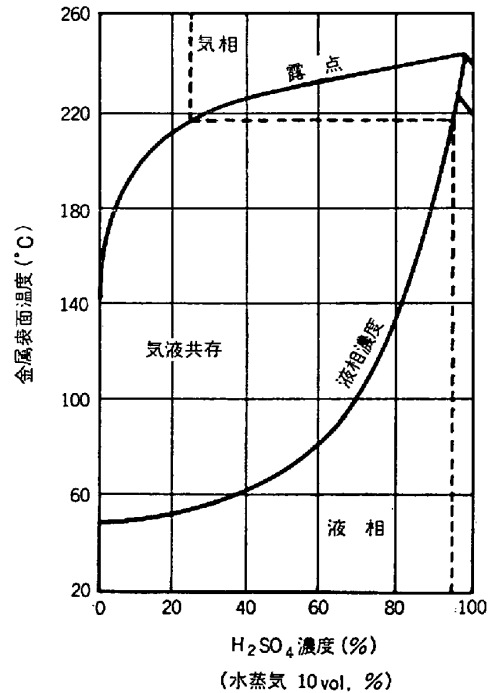


図7 金属表面温度と凝縮硫酸濃度との関係<sup>11)26)</sup>

表1 ボイラ各部の鋼の腐食推定量<sup>10)</sup>

場所	腐食量(O <sub>2</sub> =2.3%として) (mm/y)
空気予熱器(Cold end element)	1.4
空気予熱器出口煙道	0.35
煙突付近煙道	~0.1
機械式集塵器	0.35
電気式集塵器集塵板(荷電なし)	~0.1
同上(荷電)	2.1~3.5

道、煙突に生ずる硫酸露点腐食対策として、  
(a) 燃料の選択、調合、精製—低硫黄重油の使用

\* この場合、酸凝縮速度(μA/min)は露点計の先端にとりつけた白金リングと熱電対からなる電極に9Vの電圧を予かじめ与えておき、露点計の表面温度が低下して電極間に酸が凝縮し、電流が流れ出したとき、その増加速度を表わしている。

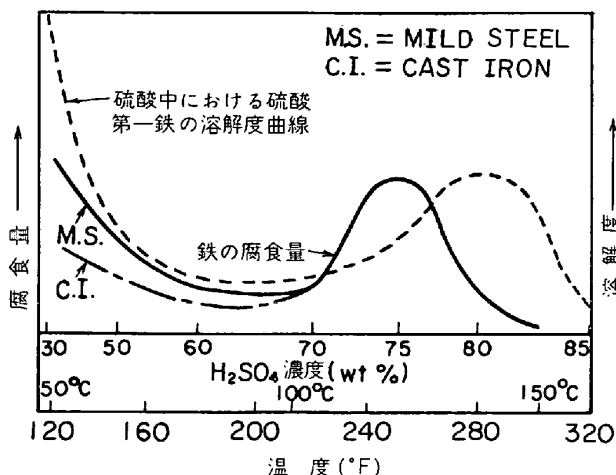


図 8 鉄の腐食挙動と硫酸第一鉄の溶解度との関係<sup>27)</sup>

- (b) ボイラの燃焼方式の改善—低火陥温度，低過剰空気運転
- (c) 添加剤の使用
- (d) 耐食材料の使用

が実施されている。低過剰空気運転は  $SO_3$  の生成をできるだけ低くする運転方式であり，また添加剤の使用はドロマイトあるいはアンモニアなどを用いて  $SO_3$  を非腐食性の化合物にすることである。

耐硫酸露点腐食材料の使用は，現在大いに活用されている防食手段の一つである。図9は J. F. BARKLEY<sup>28)</sup> による耐食材料選定のための系統的研究である。Cor-Ten 鋼 (0.5%Cu-0.5%Ni-0.8%Cr-0.1%P) の腐食速度を100としたときの各種材料の腐食速度を示す。

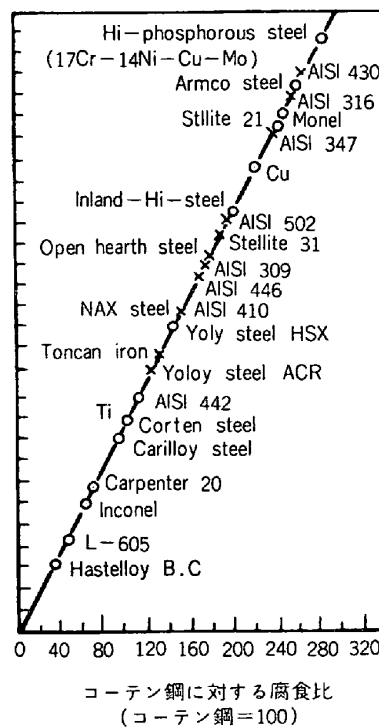


図 9 硫酸露点腐食と空気熱器エレメント材料<sup>28)</sup>

Hastelloy B および C, L-605, Inconel, Carpenter 20 が Cor-Ten 鋼よりかなり低い腐食速度である。Cor-Ten 鋼, Carilloy 鋼などの低合金鋼はむしろ Carpenter 20 を除いた他の高合金鋼より低い腐食速度で，ステンレス鋼が全般に耐食性が悪い結果になっている。

また，表2は CR1 鋼 (0.5%Cu-0.5%Ni-0.8%Cr)

表 2 CR-1 鋼の事業用火力発電ボイラにおける実地試験結果<sup>11)</sup>

使用期間	鋼種	最大腐食速度 (mm/y)	最小腐食速度 (mm/y)	平均腐食速度 (mm/y)	耐食性比
第 1 期 6 カ月	CRI	0.54	0.06	0.24	1 : 8
	STP30A	2.76	0.72	1.92	
第 2 期 1 年	CRI	0.44	0.32	0.42	1 : 4
	STP30A	1.57			

使用場所：2号缶低温空気予熱器

使用鋼管寸法：63.5φ×2.3 t mm

	第 1 期	第 2 期
使用燃料：	C重油 77 334 kJ (大半は S 3%以上) 石炭 2 159 t (乾)	重油 125 950 kJ 石炭 3 388 t (乾)
水洗：	全期間を通じて 5 回	全期間を通じて 5 回
ガス入口温度：	330°C	220°C
ガス出口温度：	140°C	140°C
空気入口温度：	70°C	67°C
空気出口温度：	不明	140°C

のわが国の重油専焼ボイラの空気予熱器として使用された結果を示す。CR1 鋼の特長は、鋼中の P が鋼の硫酸による腐食を著しく促進する事実にかんがみて、P を極力低値におさえた Cu-Ni-Cr 低合金鋼である。CR1 鋼の耐硫酸露点腐食性は炭素鋼の 4~8 倍になっている。

このように重油専焼ボイラの稼動初期において低合金鋼の使用がメリットがあることがわかり、これが刺激剤となつて後述するような新しい耐硫酸露点腐食鋼の開発となつた。

2.6 硫酸露点腐食機構

耐硫酸露点腐食鋼開発のためには図 7 に示される温度濃度の硫酸中における浸漬試験がもつばら行なわれていた。しかし、このような浸漬試験と実地試験との間には相関性がほとんど得られなかつたため、実験室的試験法および腐食機構などについて種々検討がなされた。その結果、硫酸露点腐食においては、J. STEIN が指摘するように腐食生成物の溶解度が影響することから、鋼表面に凝縮する硫酸液量の影響、さらに表 3 に示される腐食生成物中に含まれる未燃炭素 (C) および酸化性 Fe<sup>3+</sup> イオンの影響などが重要であると考えられた。

このような観点から、著者ら<sup>30)</sup>は、露点腐食について電気化学的検討を加えた結果、硫酸露点腐食の機構は図 10 のようになり、今まで不明であつた Cr 含有鋼の耐食性のすぐれる理由が解明された。すなわち、硫酸露点腐食は 3 段階に従つて進行する。

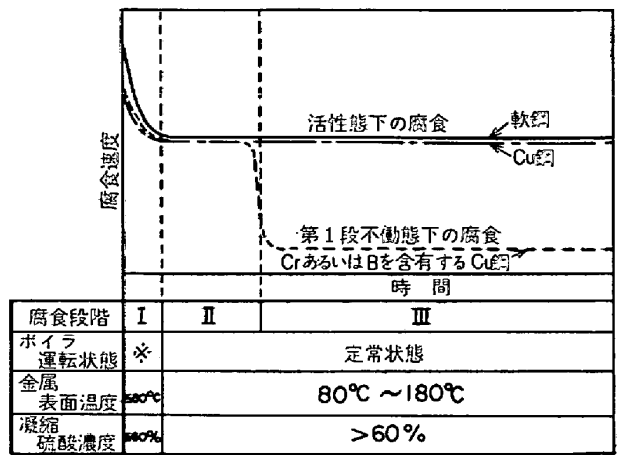
第 1 段階はボイラの運転開始、運転停止直後に遭遇するもので、比較的低温、低濃度の硫酸による腐食である。腐食速度は大きい、時間的にきわめて短かいため長期間の腐食速度にはほとんど影響しない。この場合、合金元素として、Cu, As, Sn, Sb, Si が有効で、P が有害

表 3 節炭器に生じた腐食生成物の化学分析結果<sup>29)</sup>

層	色	C	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	合計
上層	黒色	43.38	36.75	3.37	1.69	85.19
下層	黄白色	3.25	63.04	28.79	3.37	98.45

表 4 含鋼鋼の耐硫酸露点腐食性におよぼす合金元素の影響<sup>33)</sup>  
(Cr および Si を除き他の元素は 1% 以内の添加量)

腐食過程	第 1 段階	第 2 段階	第 3 段階
実験質的試験方法	30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> × 60°C × 4 hr	85% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> × 160°C × 4 hr	85% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -活性炭混合物 × 110°C × 24 hr
合金元素の効果	有効: S(0.01~0.035%)...最も有効 Sn, As, Sb, Si 有害: P, Y, Zr, Mo, W, Ti, V, Cr(≥5%)...非常に有害 C, Cr(<5%)...かなり有害	有効: Si(≥0.2%)...最も有効 P, Zr, V, W, Mo, Ti 有害: Cr(≥5%)	有効: Cr, B 有害: Si(≥0.8%)...Cu-Cr鋼 V(≥0.4%)...Cu-B鋼 As(≥0.1%)...Cu鋼



※ スタートおよびストップ  
図 10 鋼の硫酸露点腐食機構<sup>30)</sup>

である<sup>31)32)</sup>。

第 2 段階は、金属表面温度が平衡に達して、高温、高濃度の硫酸が凝縮することによつて腐食が進行する。この場合も腐食速度はかなり大きい。

第 3 段階は、第 2 段階の場合と同じ温度、濃度の硫酸による腐食であるが、硫酸中に多量の未燃炭素が含まれるために、その触媒酸化作用によつて Fe<sup>3+</sup> イオンもまた多量に存在する。この段階において、Cr あるいは B 含有の耐食鋼は第 1 段の不働態化を起して腐食速度を著しく減ずる。一方、軟鋼あるいは Cu 単独鋼のような非耐食鋼は第 2 段階と同様に活性態にあつて腐食速度は大きい。腐食速度は主に第 2 および第 3 段階の腐食過程によつて決まるので、耐食鋼と非耐食鋼はここでその腐食速度に大きな差異を生ずる。

2.7 新しい耐硫酸露点腐食鋼

硫酸露点腐食の第 1, 2, 3 段階の腐食に対応する実験室的試験方法<sup>29)</sup>を用いて、鋼の硫酸露点腐食に及ぼす各種合金元素の影響が検討された。その結果を表 4 に示す。この結果にもとづき合金元素として有効な Cu (微量の S と共存して第 1 段階の腐食に対し有効)、Si (第

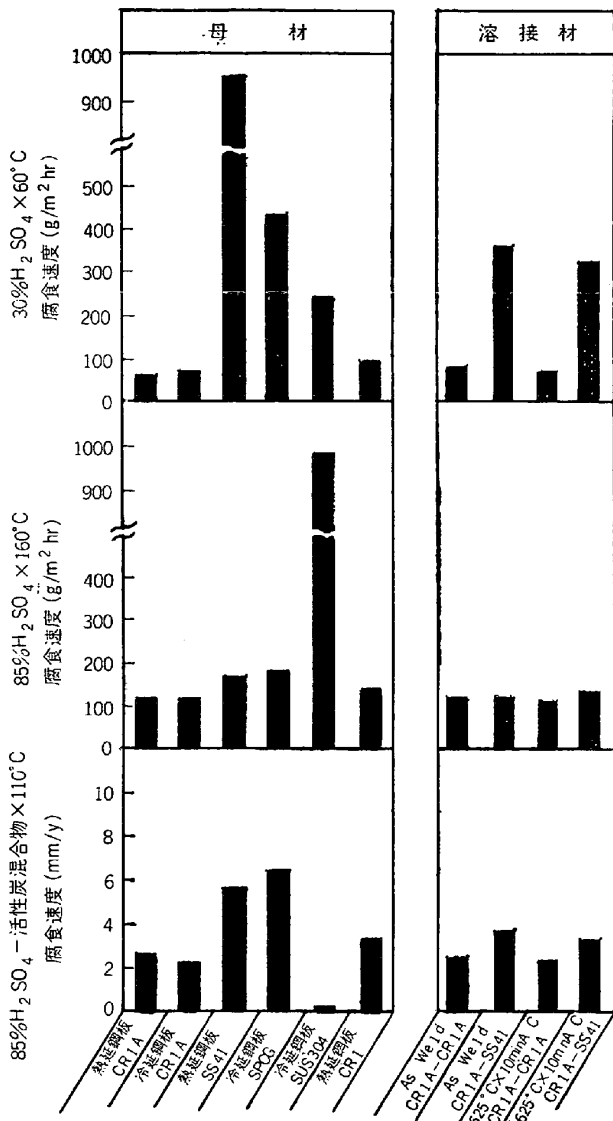


図 11 各種鋼の耐硫酸露点腐食性<sup>34)</sup>

2 段階の腐食に対し有効) および Cr (第 3 段階の腐食に対し有効) を適量含有した耐硫酸露点腐食鋼 CRIA 鋼 (0.3%Cu-1.2%Cr) が開発された。

図 11 に CRIA の実験室的硫酸露点腐食試験結果を

表 5 鋼管型気予熱器低温部における腐食試験結果

鋼種	腐食減量		侵食深さ	
	平均(%)	比	平均(mm)	比
CRIA	1.85	1.00	0.17	1.00
CRI	4.05	2.19	0.38	2.24
炭素鋼	9.32	5.04	1.61	9.48

示す。炭素鋼, CRI 鋼 CRIA 鋼の中で鋼の耐食性が最もすぐれている。SUS 304 は第 3 段階の腐食に対しては抵抗性が大きい, 第 1 および第 2 段階の腐食傾向がきわめて大きいため, 耐硫酸露点腐食鋼としては適切ではない。

CRIA をはじめ各種鋼の重油専焼の 15 t ボイラの鋼管型空気予熱器および, 120MW の発電用重油専焼ボイラのユングストローム空気予熱器における実地試験の結果を各々表 5 および表 6 に示す。CRIA 鋼については, 実地試験においても良好な耐食性が実証された。

表 7 に新しく開発された鉄鋼各社の耐硫酸露点腐食鋼の化学成分を示す。これらの材料はそれぞれ適性に依じてボイラ低温部および公害機器の分野などに広く使用され好評を博している。

### 3. バナジウムアタック

重油中に含まれているバナジウム化合物が, 燃焼時に低融点の  $V_2O_5$  となり, これが金属面に凝結して, 溶融層を形成し, 耐熱鋼の耐酸化性をささえている保護皮膜を破壊し, スケールを生じ加速酸化をすることがある。この種の腐食をバナジウム・アタックと称し加熱炉の高温金物やガスタービンのブレードに発生している例が多い。

重油中のバナジウムは 100 ppm のものが多いため従来はあまり大きな問題とならなかった。しかし燃料中に Na 化合物が含まれていると, 燃焼ガス中では  $Na_2SO_4$  となつて  $V_2O_5$  と共存することにより低融点共晶を作り (600°C) 著しい腐食を生じる。ここにこれらに関する

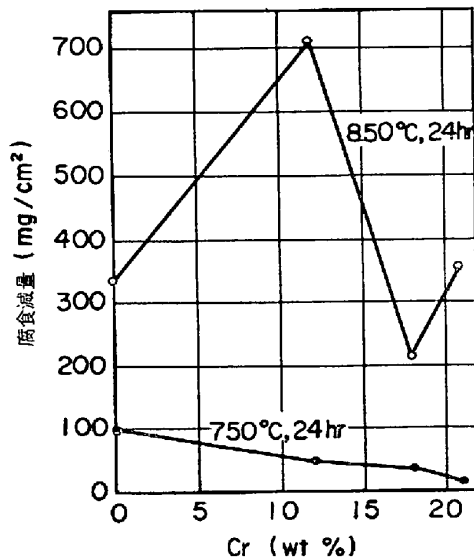
表 6 ユングストローム型空気予熱器低温部における腐食試験結果<sup>34)</sup>

供 試 材 (wt%)										低温部の腐食状況*			
エレメント 肉厚 (mm)	鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	No. 1 バスケット	No. 2 バスケット	No. 3 バスケット	
1.2	CRIA	0.05	0.39	0.42	0.015	0.018	0.25		1.20	○	○	○	
1.2	CRI	0.10	0.49	0.74	0.018	0.017	0.41	0.30	0.67	××	××	××	
1.2	炭素鋼	0.002	0.001	0.28	0.013	0.03	0.009			×××	×××	×××	
1.2	A (N社材)	耐硫酸露点腐食鋼									××	××	××
1.2	B (N社材)	耐硫酸露点腐食鋼									×	○	×
1.2	C (K社材)	耐硫酸露点腐食鋼									××	××	××

\* ○ 耐食性良好, × 幾分腐食, ×× かなり腐食, ××× 非常に腐食

表7 耐硫酸露点腐食鋼の化学成分 (%)

名 柄	製造会社	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	そ の 他
S-TEN 1	新日本製鉄	≤0.14	≤0.55	≤0.70	≤0.025	≤0.025	0.25~ 0.50			Sb ≤0.15
NAC-1	日本鋼管	≤0.15	≤0.40	≤0.50	≤0.030	≤0.030	0.20~ 0.60	0.30~ 0.90	0.30~ 0.80	Sn 0.04~ 0.35    Sb 0.02~ 0.35
RIVER-TEN 41S	川崎製鉄	≤0.15	≤0.40	0.20~ 0.50	0.020~ 0.060	≤0.040	0.20~ 0.50	0.20~ 0.60	≤0.50	Nb ≤0.04
CR1A	住友金属	≤0.13	0.20~ 0.80	≤1.40	≤0.025	0.013~ 0.030	0.25~ 0.35	1.00~ 1.50		
TAICOR-S	神戸製鋼	≤0.15	≤0.50	≤1.00	≤0.040	0.015~ 0.040	0.15~ 0.50	0.90~ 1.50		Al 0.03~ 0.15

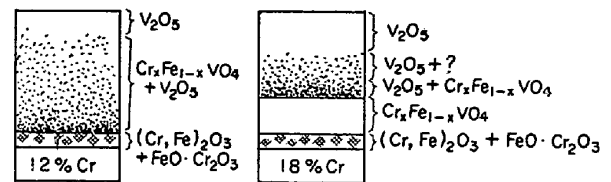
図12  $V_2O_5-Na_2SO_4(10:1)$  合成灰によるFe-Cr合金の耐食性<sup>39)</sup>

研究結果をまとめた。

### 3.1 Cr鋼のバナジウムアタックにおよぼす添加元素の影響

#### 3.1.1 Crの影響

一般にCrを合金することにより耐食性は向上するといわれているが、試験温度、時間、腐食塩の組成、種類などによつて腐食挙動は異なってくる<sup>35)36)</sup>。遠藤、中沢ら<sup>37)</sup>は13%Cr鋼の合成灰( $Na_2SO_4-V_2O_5-Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-C$ )中800°Cにおける全浸漬試験の結果、96時間以上になると炭素鋼のそれに比較し大きくなると述べている。また室井、染野ら<sup>38)</sup>は $V_2O_5$ を試験片凹部に100mgつめた試験で、750°Cでは12%Cr鋼は炭素鋼より非常にすぐれているが、850°Cでは逆転すると報告している。一方 $V_2O_5$ の全浸漬試験においても12%Cr鋼は同じ挙動を示すが、Cr量が増して、18、21%Crとなると一般に耐食性は向上する。ところが室井、染野ら<sup>39)</sup>



(a) 850°C, 4hr (b) 850°C, 48hr

図13  $V_2O_5$  融液による12%、18%Cr-Fe合金の腐食生成物の模式図<sup>39)</sup>

は $V_2O_5-Na_2SO_4(10:1 \text{ wt}\%)$ では、図12に示すように、750°CにおいてはCr量の増加とともに耐食性は向上するが、850°Cになると、12%Crで腐食は最大となり、18、21%Crでは不規則な変化を示す。この現象を彼らは図13に示すモデルにより説明している。すなわち18%Cr以上では固体の $Cr_xFe_{1-x}VO_4$ が生じるが、一方Cr含有量が少なく12%以下では、それが形成されないためと考えている。

#### 3.1.2 Siの影響

100% $V_2O_5$ 、 $V_2O_5-10\%Na_2SO_4$ 融液中における全浸漬試験で、8、12、18%Crに3%Siを添加しその効果を認めている<sup>40)41)</sup>。この理由として $SiO_2$ が層状に現われることから、 $Cr^{3+}$ の融液中への拡散を妨げるために、固体の $Cr_xFe_{1-x}VO_4$ が形成されるためと考えている。

#### 3.1.3 Moの影響

$2\frac{1}{4}Cr-1Mo$ 、 $1Cr-0.3Mo$ 鋼に対する $V_2O_5$ 塗布(5mg)試験では、600、700、800°CにおいてはMoは効果がないといわれ、これらの点については更に検討を要する。

### 3.2 Fe-Si合金の耐バナジウムアタック性

室井、染野ら<sup>40)41)</sup>は $V_2O_5$ 融液中においては3%Si以上の添加は、有効であることを報告するとともに、90% $V_2O_5-10\%Na_2SO_4$ に対しても同様に有効性を認めている(図14)。

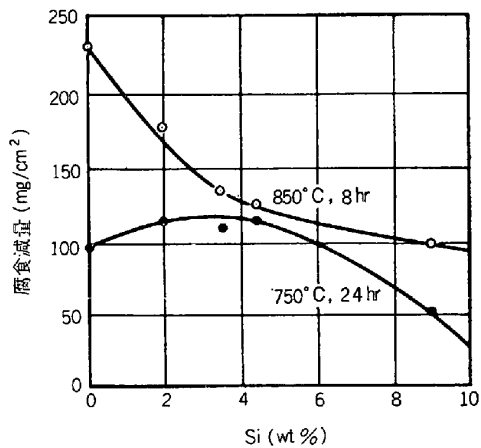


図 14  $V_2O_5-Na_2SO_4(10:1)$  合成灰による Fe-Si 合金の耐食性<sup>41)</sup>

3.3 Fe-Cr-Ni 合金のバナジウムアタックにおよぼす 添加元素の影響

3.3.1 Fe-Cr-Ni 合金

Fe-Cr-Ni 3 元合金の  $80\%V_2O_5-20\%Na_2SO_4$  融液における耐食性についての詳細な研究が HERDA ら<sup>42)</sup>によ

つてなされている。彼らの得た結果を図 15 に示すが、 $700\sim 1050^\circ C$  の温度範囲において最大の腐食量を示す組成はかなり変化し、 $2\sim 30\%Cr$ 、 $6\sim 50\%Ni$  である。温度に対しては、 $800^\circ C$  以上では最大腐食量を示す Ni 量は高 Ni 側に移行する傾向がある。このような傾向は宮川ら<sup>43)</sup>の各種耐熱鋼を用いた  $85\%V_2O_5-15\%Na_2SO_4$  混合塩塗布試験においても認められている。図 16 にその傾向を示す。

3.3.2 合金元素の影響

FITZER ら<sup>44)</sup>、および GREENERT<sup>45)</sup> は多くの実用鋼についての評価を行なっており、また日下、鶴見<sup>46)</sup>は弁用鋼 ( $20\%Cr-10\%Ni-0.3\%C-0.4\%Si-1.0\%Mn$ ) における添加元素の影響を調べ図 17 の結果を得た。すなわち  $900^\circ C$  においてはつぎのような傾向がある。

Mo : 悪影響

Nb, Cu, V, W, Co : 悪影響

Si : 1% 付近では有害であるが、それ以上の添加は有効である。Si の効果については表面の酸化膜構造が温度により異なるため、すなわち  $700^\circ C$  では  $Fe_2O_3$  であるが  $900^\circ C$  では

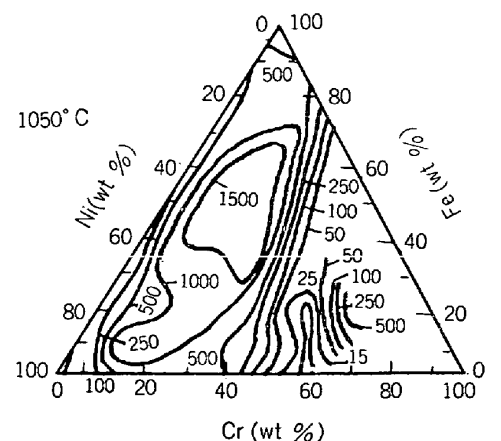
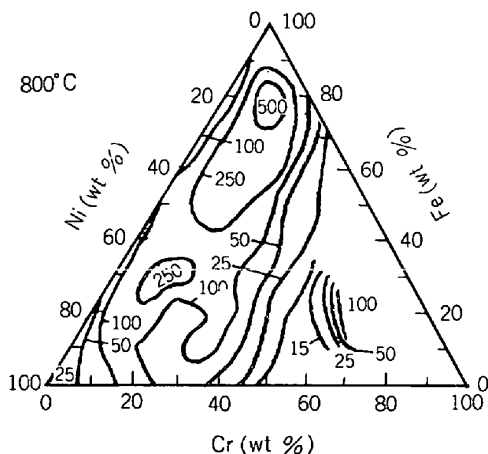
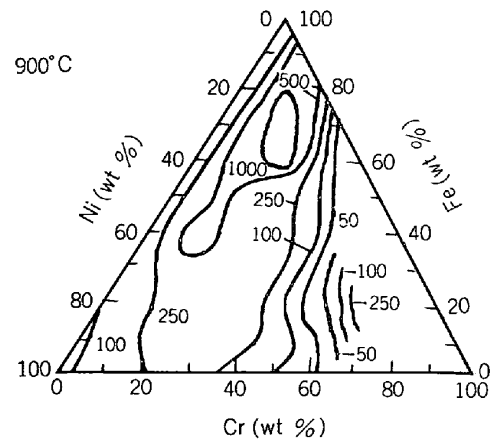
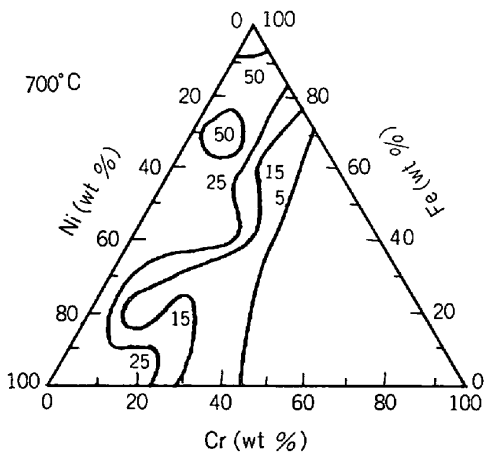


図 15  $80\%V_2O_5-20\%Na_2SO_4$  合成灰による Fe-Cr-Ni 合金の耐食性<sup>42)</sup> (16 hr, 腐食減量  $mg/cm^2$ )



Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (一部 SiO<sub>2</sub> を含む) が形成されるため、両酸化膜の保護性の差によると考えられ

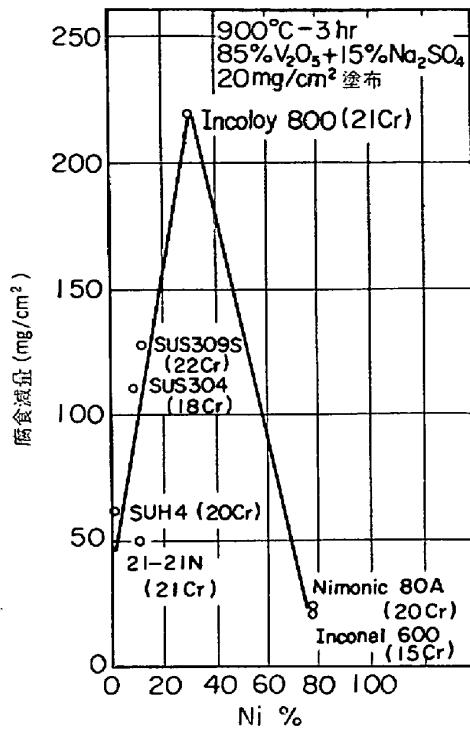


図 16 Ni の影響 (Cr 15~22%)<sup>43)</sup>

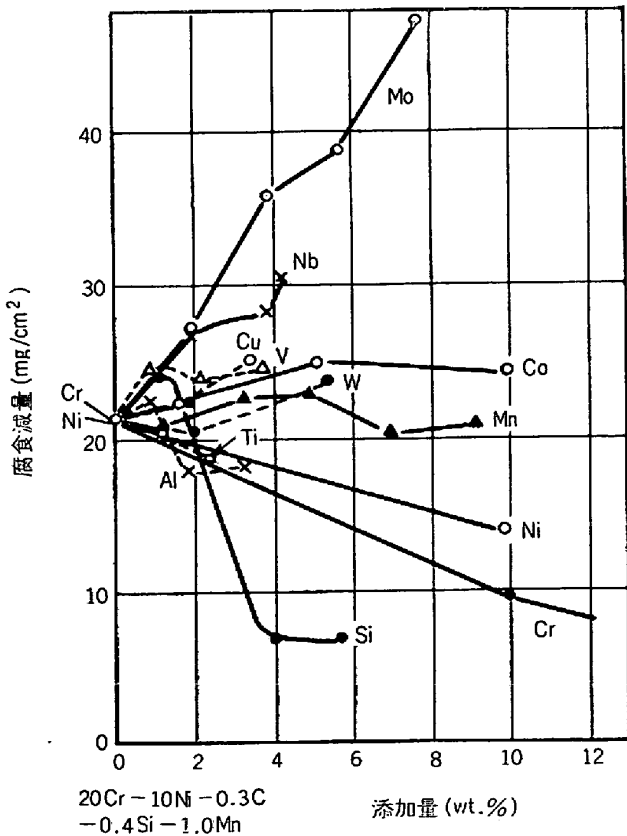


図 17 90%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-10%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 合成灰による 20Cr-10Ni 鋼の耐食性におよぼす添加元素の影響<sup>46)</sup> (900°C, 1 hr)

る。

Cr: 有効な元素である。FITZER らの報告では<sup>44)</sup> 多量に添加しなければ有効でない。

Ni, Al, Ti: いずれも有効な元素である。

P, As, Be, Y: 有効な元素である。

RE: 少量添加は有効である。

なお 700°C における傾向もほぼ同様であるが、上述のように Si のみは生成皮膜の差により逆に有害元素である。

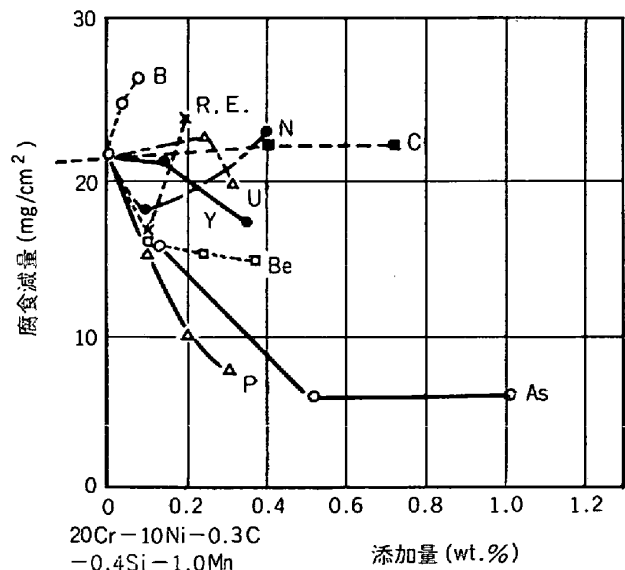
一方、佐々木、幡谷、平賀ら<sup>47)</sup>は油灰の融点を高める効果をもつ Ca, Mg を添加し図 18 に示すような結果を得ている。この方法では、添加量が重要であり、あまり少ないと融点を下げ<sup>48)</sup>、腐食量が増大することもある<sup>49)</sup>。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に対し MgO10%以上、CaO20%以上必要と思われる。また V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に対し MgO, CaO は 20% 程度で抑制の効果があらわれている<sup>50)</sup>。佐々木らは 316 系に 0.01% 程度の Ca, Mg を添加することにより耐食性が向上しているが、これは融点が高められたためではなく、Ca, Mg が Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の保護皮膜に含まれるようになることによつて、耐食性も高めたと考えられる。

Cu, Mo は共有するときは著しく、耐食性を低下させる<sup>51)</sup>。これは生成する MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> および Cu<sub>2</sub>O が 470°C で共晶を作ることにより融液が形成されるためと考えられている。

### 3.4 Ni-Cr 合金のパナジウムアタックにおよぼす添加元素の影響

#### 3.4.1 Ni-Cr 合金

霜島、川口、宮内、富田ら<sup>52)</sup>の 80%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を塗布し 1100°C にて試験した結果を図 19 に示す。Cr 量が 20% 程度が最も腐食減量が大きく、それより



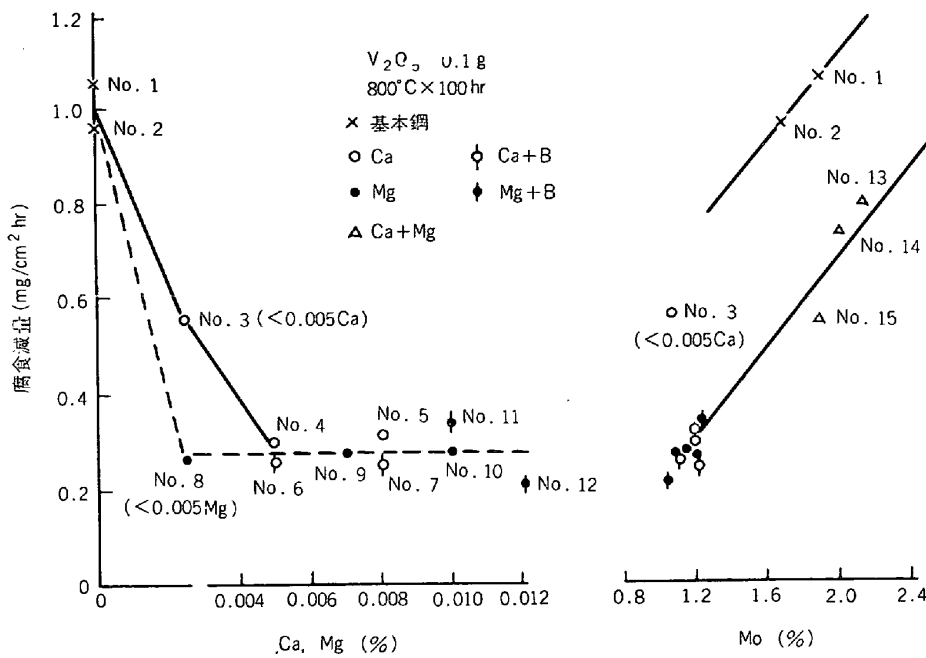


図 18 16Cr-10Ni-1.5Mo 系鋼の  $V_2O_5$  腐食減量に及ぼす Ca, Mg, Mo, B の影響<sup>47)</sup>

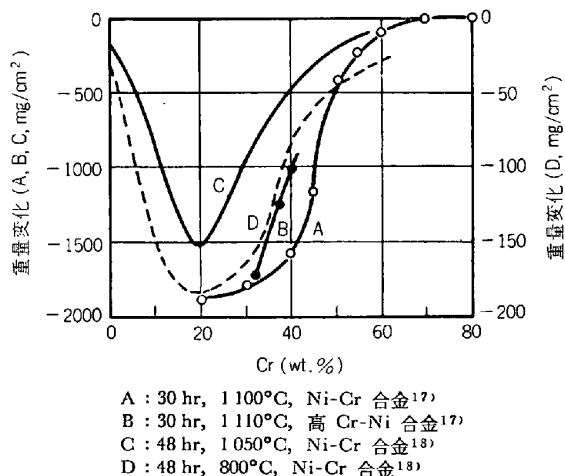


図 19 80% $V_2O_5$ -20% $Na_2SO_4$  合成灰による Ni-Cr 合金の耐食性<sup>52)</sup>

多くても少なくとも耐食性は良くなる。この結果は、FOUNTAIN<sup>53)</sup>の結果と傾向が類似している。

20%Cr 以下において腐食量が小さいのは、純 Ni では NiO と緻密な  $Ni_3V_2O_8$  の保護皮膜がすぐれた耐食性を示すためと考えられている<sup>54)</sup>。20%以上の Cr 量においては腐食量が減少し、60%以上ではほぼ一定の値になっている。これは HERDA ら<sup>42)</sup>の結果と一致している。

このように Cr の耐食性改善については、単なる保護皮膜の形成以外に、GOWARD<sup>55)</sup>が考えているように、Cr が溶融灰の酸性および塩基性の両性に作用し、緩衝剤としての作用についても考慮すべきであろう。

3.4.2 合金元素の影響

図 20 に 80% $V_2O_5$ +20% $Na_2SO_4$  合成灰による 40Cr-Ni 合金の耐食性におよぼす添加元素の影響を示す。Al, B, Ta, Mo, Ti, Zr, Mn, Co, W などは有効な元素であり、V, Nb などは有害な元素である。これらについては研究者<sup>56)~62)</sup>により異論もある。

3.5 バナジウムアタックにおよぼす表面処理の影響

3.5.1 Cr 被覆

上述のように Cr は耐食性改善に有効であるので、Cr 被覆をすることが一般に用いられている。それにはメッキ法および浸透処理が一般的である。FREDERICK ら<sup>63)</sup>はメッキを施した試験片について、670°C で 90%  $V_2O_5$ -10% $Na_2SO_4$  中で腐食試験を行なった結果、耐食性は良好であるが、メッキ層の剝離に難点があると報告している。

一方、FITZER<sup>44)</sup>は 15Cr 鋼, 18Cr-8 Ni, 25Cr-20Ni 鋼に Cr 浸透処理を施し耐食性が改善されたことを報告している。原田ら<sup>64)</sup>は高合金および 300 系ステンレス鋼に Cr 浸透処理を施して、80% $V_2O_5$ -20% $Na_2SO_4$  塗布 (30mg/cm<sup>2</sup>) 試験および燃焼試験を行ない、図 21 に示すような結果を得ている。すべての供試材ですぐれた耐食性を示している。これは地金属の種類によらず被膜中の Cr 濃度が 60% 以上であつたためと考えている。

3.5.2 Si 被覆

FITZER<sup>44)65)</sup>らは 18-8 ステンレス鋼に Si 浸透処理を行ない  $V_2O_5$  融液による耐食性を調べた結果、Cr 浸透処理よりも極めてすぐれた耐食性を有すると報告している。室井ら、ならびに帆足ら<sup>66)</sup>も、同様の結果を得ている。

3.5.3 Al 被覆

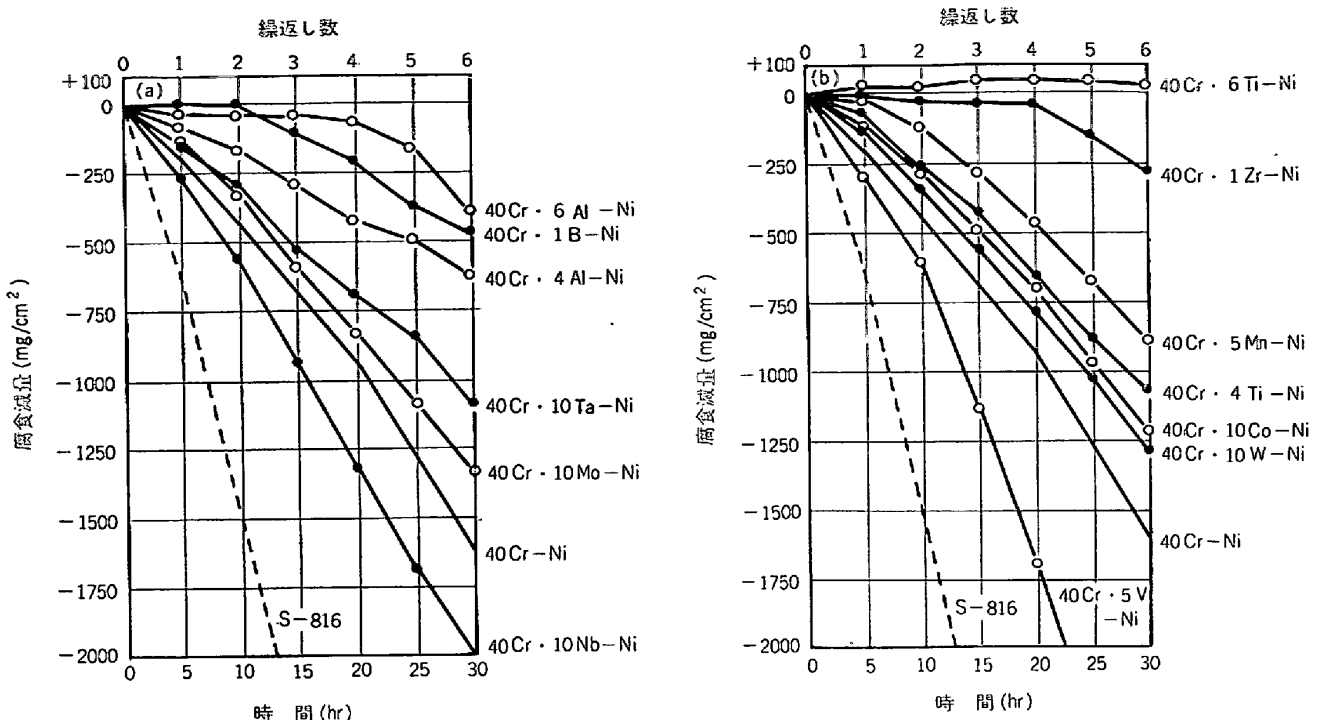


図 20 80%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 合成灰による 40Cr-Ni 合金の耐食性におよぼす合金元素の影響 (1 100°C)<sup>52)</sup>

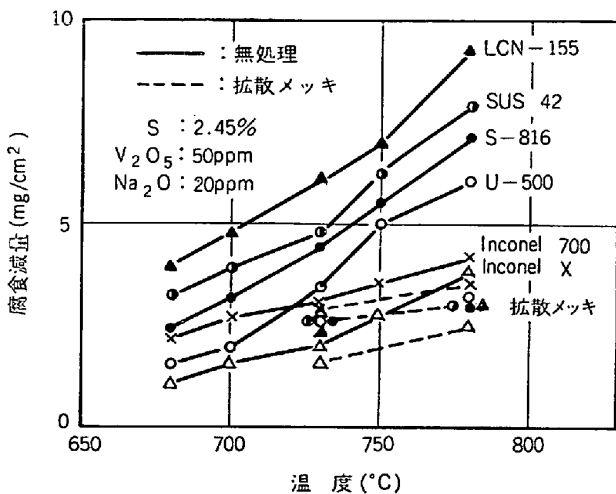


図 21 重油燃焼ガスによる腐食試験結果<sup>64)</sup> (100 hr)

宮川ら<sup>43)</sup>は溶融 Al 浸漬法ならびに Al 浸漬処理法により、オーステナイトステンレス鋼に Al 被覆を行ない 85%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 塗布 (20mg/cm<sup>2</sup>) 試験により耐食性について検討しその改善を行なうことができた旨報告している。なお、溶融 Al 浸漬法の方が効果が大きかったと述べている。

遠藤ら<sup>67)</sup>は炭素鋼およびステンレス鋼に Al メッキを行ない 900°C にて調べたが、短時間では有効であると報告している。

3.6 バナジウムアタックにおよぼす添加剤の影響

重油に他の物質を添加することにより、重油中の含有

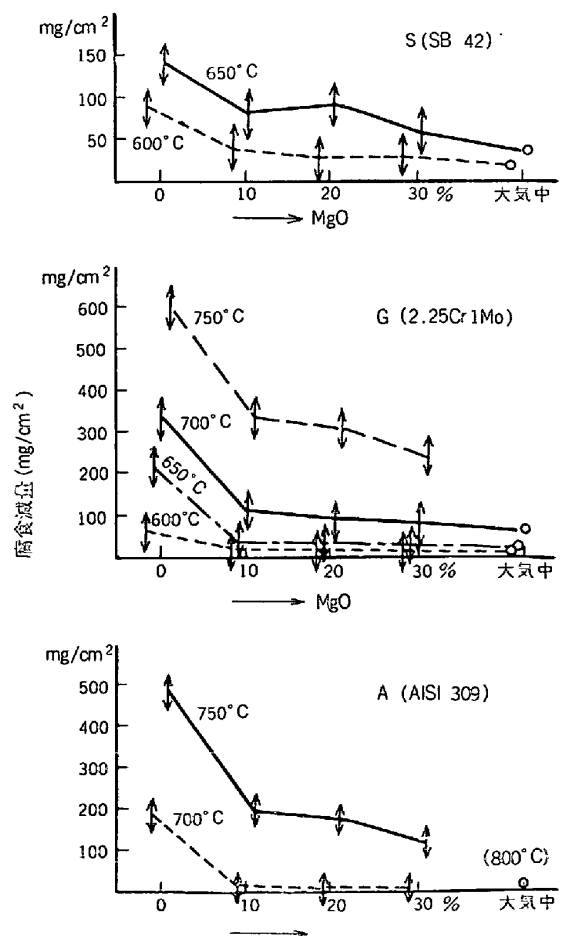


図 22 MgO 添加量と腐食量の関係<sup>67)</sup>

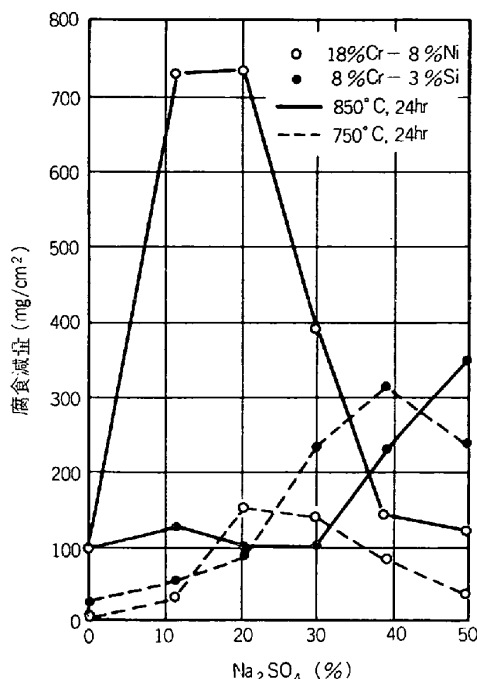


図 23 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 合成灰組成のステンレス鋼の腐食におよぼす影響<sup>39)</sup>

成分と反応して、安定な化合物をつくり、重油灰の腐食性を少なくすることができる。

MENKMAN ら<sup>68)</sup> は 60%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-10%CaO-5%PbO-5%SiO<sub>2</sub>-5%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成からなる油灰に MgO, CaO, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> などの酸化物を添加して調べたところ、MgO, CaO, NiO が灰分の融点を高めるとともに、18-8 ステンレス鋼の腐食減量が著しく減少することを認めた。

FREDERICK ら<sup>63)</sup> は G18-B, FCB(T) および Nimonic 80 の 90%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-10%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> による腐食減量が MgO の添加により著しく少なくなることを認めた。

遠藤ら<sup>67)</sup> は図 22 に示すように 22%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-9%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-8%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-26%SiO<sub>2</sub>-30%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%C からなる合成油灰組成による炭素鋼、オーステナイトステンレス鋼の耐食性が MgO の添加により軽減されることを報告している。

### 3.7 バナジウムアタックにおよぼす腐食環境の影響

#### 3.7.1 腐食油灰組成の影響

CUNNINGHAM<sup>69)</sup> らは V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶融混合物による 18-8 ステンレス鋼の腐食について 610~900°C の範囲で調べた結果、最大腐食量を示す組成は、20~25% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> であることを得た。しかし酸素吸収量の測定を行なった結果は、16%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 組成のときに最大酸素吸収量になることを認め、両者が必ずしも、一致しなかつた。

室井ら<sup>39)</sup> の 18-8 ステンレス鋼の試験では図 23 に示すように、850°C では最大腐食量を示す組成は 10~20%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> であり、最大酸素吸収量と対応している。し

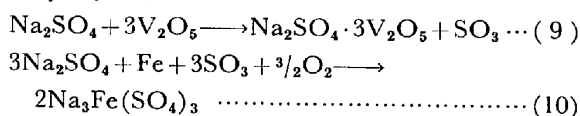
かし 750°C では高濃度 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 側に移動している。

GREENERT ら<sup>45)</sup> は 25%Cr-20%Ni 鋼の試験では 5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 付近が最大腐食量の組成になることを報告し、油灰の腐食性は必ずしも酸素吸収量の最大の組成と対応せず、温度、合金組成の影響を受けると考えられる。

#### 3.7.2 雰囲気ガス組成の影響

重油燃焼ガスによる腐食は V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、あるいは Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が混入した油灰による加速腐食とされ、その原因として酸素の挙動として説明されているものが多い。しかし、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が含まれている場合は、酸素吸収能力以外に、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 自体による高温腐食作用が存在すると考えられる。この反応は一般に Sulfidation Attack<sup>70)71)72)</sup> と呼ばれ、バナジウムアタックと区別されている。油灰中には必ず Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 系化合物が含まれるのでこの両反応が共存していることは明らかである。実際重油燃焼炉による使用管の調査においても、硫化物の確認がしばしばなされている。

小若ら<sup>73)</sup> の 80%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 塗布 (50mg/cm<sup>2</sup>) 試験による 16%Cr-25%Ni 鋼の腐食量が、昇温速度に影響され、3°C/min では 56°C/min の約 5 倍に増大することも、(9) および (10) 式によつて表わせる昇温過程における合成灰の熱分解ならびに鋼表面での反応によると考えられる。



またこのような昇温過程における熱分解反応は雰囲気組成に影響を受けることは多くの研究者により認められている。

使用管の調査では腐食部の近傍に浸炭現象が観察されることがある。これは酸素分圧が低い状態であり、NO<sub>x</sub> 対策からも過剰空気率が低められるためと思われる。過剰空気率の低下に伴い、油灰の組成も Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の高濃度側に移行する。したがつて Sulfidation Attack が重要になつてくることが予想される。バナジウムアタックに対して比較的耐食性がよいとされている Ni 基合金<sup>74)</sup> は Ni-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 低融点 (645°C) 共晶体<sup>61)</sup> の形成のため Sulfidation Attack には好ましくない。一方熱力学的には S との親和力の強い Cr は表 8 に示すように CrS および CrS-Cr 共晶体の融点は非常に高く安定しており、腐食

表 8 金属-硫化物共晶体の融点<sup>71)</sup>

系	硫化物および共晶体の融点	
Ni-S	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> -Ni 共晶体	645°C
	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	810°C
Cr-S	CrS-Cr 共晶体	1350°C
	CrS	1565°C

が促進されることはないと考えられる。

#### 4. 結 言

ここで燃焼ガスによる腐食のうち最も一般的な、低温部腐食(硫酸露点腐食)と高温部腐食(バナジウムアタック)について概略を述べたがなんらの参考になれば幸甚である。

#### 文 献

- 1) 平: 石油学会誌, 2(1967), p. 267
- 2) W. D. JARVIS: Combustion, 30(1959), p. 38
- 3) T. J. WILKINSOHN and D. G. CLARKE: J. Inst. Fuel, 32(1959), p. 61
- 4) 市村: 火力発電, 9(1958), p. 452
- 5) B. LEES: J. Inst. Fuel, 29(1956), p. 171
- 6) 稲生: 火力発電, 9(1959), p. 446
- 7) 大塚: 燃料協会誌, 39(1960), p. 91
- 8) 諸石: 住友金属, 13(1961), p. 254
- 9) N. Y. KIROV: J. Inst. Fuel, 35(1962), p. 426
- 10) 柴, 原田: 化学工学, 31(1967), p. 217
- 11) 小若, 諸石, 長野: 火力発電, 21(1970), p. 168
- 12) 宮川, 帆足, 鶴見: 学振123委. 研報10-3(1969), p. 481
- 13) 宮川: 学振 123 委. 研報 14-3(1973), p. 253
- 14) A. DOOLEY and G. WITTINGHAM: Trans. Faraday Soc., 42(1946), p. 354
- 15) G. WITTINGHAM: Trans. Faraday Soc., 44(1948), p. 141
- 16) G. WITTINGHAM: J. Appl. Chem., 1(1951), p. 382
- 17) K. WICKERT: Werk. u. Korr., 16(1965), p. 1048
- 18) W. F. HARLOW: J. Inst. Fuel, 32(1959), p. 120
- 19) 中沢: 火力発電, 16(1965), p. 532
- 20) E. S. LISLE and J. D. SENSENBAUGH: Combustion, 32(1965) 1, p. 12
- 21) 黒田, 縄田: 火力発電, 16(1965), p. 561
- 22) P. MULLER: Chem. Ing. Tech., 31(1965), p. 345
- 23) D. FLINT and R. W. KEAR: J. Appl. Chem., 1(1951), p. 388
- 24) M. HANEEF: J. Inst. Fuel, 33(1960), p. 285
- 25) 飯島: 石油学会誌, 8(1965), p. 610
- 26) W. GRIM: Combustion, 35(1963) 3, p. 38
- 27) J. STEIN, B. G. S. TAYLOR and C. R. WADE: J. Inst. Fuel, 34(1961), p. 8
- 28) J. F. BARKLEY, H. KARLSSON, A. A. BERK, C. F. STARK, and R. L. BURDICK: Bureau of mines report of investigation 4996, Aug., 1953
- 29) 小若, 諸石, 長野: 日本金属学会誌, 34(1970), p. 23
- 30) 小若, 長野: 日本金属学会誌, 34(1970), p. 32
- 31) 小若, 諸石, 室谷: 1966年4月日本金属学会春季講演大会講演概要
- 32) 寺前, 門, 乙黒, 轟: 日本金属学会誌, 32(1968) p. 954.
- 33) 小若, 長野: 日本金属学会誌, 34(1970), p. 1017
- 34) 長野: 学位論文 (1975)
- 35) D. A. PANTONY and K. I. VASU: J. Inorg. Nucl. Chem., 30(1968), p. 423
- 36) 室井, 染野: 鉄と鋼, 58(1972), p. 317
- 37) 遠藤, 中沢: 日本鋼管技報, No. 44(1963) p. 49
- 38) 室井, 染野: 学振 123 委, 研報 9-2(1968), p. 37
- 39) 室井, 染野: 鉄と鋼, 56(1970), p. 87
- 40) 室井, 染野: 鉄と鋼, 56(1970), p. 591
- 41) 室井, 染野: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 276
- 42) W. HERDA and G. L. SWALES: Werkstoffe und Korrosion, 8(1968), p. 679
- 43) 宮川, 小島: 学振 123 委, 研報 13-3(1972), p. 289
- 44) E. FITZER and J. SCHWAB: Corrosion, 12(1956), p. 459
- 45) W. J. GREENERT: Corrosion, 18(1962) 57 t, 95 t, 99 t
- 46) 日下, 鶴見: 日本金属学会誌, 33(1969), p. 380
- 47) 佐々木, 幡谷, 幸賀: 学振 123 委. 研報 9-3 (1968), p. 317
- 48) 中沢, 柴, 原田: 火力発電, 14(1963), p. 452
- 49) 小川, 庄司, 川島: 日立評論, 45(1963), p. 1600
- 50) S. H. FREDRICK and T. F. EDEN: Corrosion, 11(1955), p. 35
- 51) U. R. EVANS: The Corrosion and Oxydation of Metals, (1959), Edward Arnold Ltd., p. 82
- 52) 霜島, 川口, 宮内, 富田: 日本金属学会誌, 37 (1973), p. 715
- 53) P. I. FOUNTAIN and E. D. RICHARDS: ASTM STP No. 421(1967), p. 246
- 54) 室井, 染野, 小林: 鉄と鋼, 58(1972), p. 773
- 55) G. W. GORWARD: J. Metals, 22(1970), p. 31
- 56) C. T. SINS, P. A. BERGMAN, and A. M. BETTMAN: ASME, 69-GT-16(1969)
- 57) 宮川, 小島: 学振 123 委. 研報 13-3(1972), p. 294
- 58) R. F. DECKER and E. G. RICHARDS: INCO Power Conference(1967), Lusanne
- 59) C. T. SINS: J. Metals, 18(1966), p. 1119
- 60) P. A. BERGMAN: Corrosion, 23(1967), p. 73
- 61) 川口, 河合, 霜島, 越智: 鉄と鋼, 57(1971), S 603
- 62) K. SHIMOTORI, K. AMANO, and H. YOSHIDA: Joint Int. Gas Turbine Conf. Tokyo, (1971)
- 63) S. H. FREDERICK and T. F. EDEN: Corrosion, 11(1955), p. 19 t
- 64) 原田, 根来, 大前: 金属表面技術, 23(1972), p. 399
- 65) E. FITZER: Arch. Eisenhüttenw., 26(1955), p. 159
- 66) 帆足, 吉本, 宮崎, 勝田, 吉田: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 355
- 67) 遠藤, 中沢: 日本鋼管技報, No. 44(1968), p. 277

- 
- 68) *F. C. MENKMAN and N. J. GRANT*: Corrosion, 9(1953), p. 460
- 69) *G. W. CUNNINGHAM and A. DES BRASUNAS*: Corrosion, 12(1956), p. 389 t
- 70) *E. L. SIMONS, G. V. BROWNING, and H. A. LIEBHAFSKY*: Corrosion, 11(1955), p. 505
- 71) *J. P. HAGER and J. F. ELLOTT*: Trans. AIME 239(1967), p. 513
- 72) *A. U. SEYBALT and A. BALTRAN*: ASTM.STP. 421(1967), p. 21
- 73) 小若, 諸石, 牧浦: 学振 123 委, 研報 11(1970), p. 359
- 74) *J. A. GALBEL, F. S.*: Metallurgical Trans., (1970), p. 1943
-