

ボイラ管材のバナジウムアタックに関する研究 (第1報)

Vanadium Attack of Metals for Boiler Tubes (Report 1)

小川 欣也* 庄司 三郎* 川島 夏樹**
 Kin'ya Ogawa Saburô Shôji Natsuki Kawashima

内 容 梗 概

低質重油を火力発電用燃料として使用した場合、ボイラ高温部にバナジウム分を含む灰が付着してひどい腐食をひき起こすことがある。本研究はこのような腐食の防止法を確立するための基礎的データを得ることを目的とし、机上実験により18Cr-8Ni鋼の高温酸化に対するV₂O₅の作用と、Na₂SO₄の促進作用を確認し、次に各種酸化物の抑制作用を検討したものである。

1. 緒 言

欧米の火力発電所において蒸気温度1,050°F(566°C)級の重油だきボイラの過熱器部が運転開始後3~4ヶ月で激しくおかされた例が多数報告されている⁽¹⁾。わが国においても重油の使用量は急速に増加しているため、その現象の究明と対策が必要である。

このような重油だきボイラの高温部腐食は、油灰中に含まれているバナジウム化合物が融解状態で付着して鉄の高温酸化を促進することに基づくものであり、バナジウムアタックと呼ばれている。

重油の日本工業規格⁽²⁾は第1表のとおりであるが、燃焼したとき灰の一部を構成するものとしてバナジウムや鉄がボルヒリン錯塩の形で含まれており、ナトリウム塩などの無機物も存在している。これらのものの量は原油の産出地域によって異なるが、第2表⁽³⁾のよ

第1表 重油の日本工業規格

	1 種		2 種	3 種			
	1 号	2 号		1 号	2 号	3 号	4 号
反 応	中 性	中 性	中 性	中 性	中 性	中 性	中 性
引 火 点 °C	60以上	60以上	60以上	70以上	70以上	70以上	70以上
粘 度 (30°C)	Centistokes	20以下	20以下	50以下	50~150	50~150	150~400
	Redwood秒	85.8以下	85.8以下	205以下	205~612	205~612	612~1,630
流 動 点 °C	5以下*	5以下*	10以下*	—**	—	—**	—
残 留 炭 素 分 wt%	4以下	4以下	8以下	—	—	—	—
水 分 vol%	0.3以下	0.3以下	0.4以下	0.5以下	0.5以下	0.6以下	2.0以下
灰 分 wt%	0.05以下	0.05以下	0.05以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	—
イ オ ウ 分 wt%	0.5以下	2.0以下	3.0以下	1.5以下	3.5以下	1.5以下	—
おもな用途	窯業小形内燃機用		内 燃 機 用	鉄鋼用	大 形 ボイラ用	鉄鋼用	一般用

注: * 寒候用1種, 2種の流動点は0°C以下とする。
 ** 3種1号と3号については流動点が15°Cを越える場合には容器その他に流動点を明記しなければならない。

第2表 重油(450 Redwood 秒, 100°F)中の灰分および金属含有量

地 域	油 田	収 率 対 原 油 (vol %)	灰 分 (wt %)	金属含有量 (ppm)			
				V	Na	Fe	Mg
中 東	Kuwait	59	0.0213	41	10	14	1
	Iraq	50	0.0312	49	15	27	4
	Abqaiq	43	0.0129	16	2	36	1
ベネズエラ	Jusepin	60	0.0146	22	39	7	Trace
	Lagunillas	100	0.0319	103	21	1	None
	La Rwa	100	0.0379	128	36	1	None
アメリカ	Conroe	12	0.0029	Trace	10	4	Trace
	E. Texas	42	0.0046	3	19	1	Trace
	Talco	72	0.0083	12	29	1	Trace

* 日立製作所日立研究所
 ** 日立製作所日立研究所 工博

うに重油に対して0.01%, その灰に対しては30%に達するほど多量のバナジウムが含まれている場合もある。重油灰すなわち酸化物や硫酸塩はボイラチューブに付着するが、そのときのスケールは一般に層状を呈しており、その内層は黒色でバナジウムを多く含み、外層は灰白色で硫酸塩を多く含んでいるという⁽⁴⁾。付着物中のバナジウムは第3表⁽²⁾のような形で存在しており、これらのうちV₂O₅とバナジウム酸ナトリウムとは特に融点が低い。腐食対策として考えられることはEvans氏⁽⁵⁾が指摘したように燃料油あるいはガスの流れに他種物質を添加して灰の融点を上昇させたり、付着性を少なくすることに絞られてくる。

バナジウムアタックに関してはすでに数多くの研究が行なわれているが^{(6)~(13)}、各研究者によって結論が必ずしも一致していない。本研究は机上実験により、まず高温酸化に対するV₂O₅作用と、Na₂SO₄の促進作用とを確認し、次にバナジウムアタックに対する各種酸化物の抑制効果を検討したものである。

2. 実験材料および方法

2.1 試験片の材料および表面処理

試験材料として18Cr-8Ni鋼(SUS 27)を用いた。この規格値および分析結果は第4表のとおりである。50×8×1.6mmの試験片を#320, #400, #600, #800エメリーで順次研磨し、ベンゼンで洗浄して乾燥後実験に供した。

2.2 V₂O₅ および添加剤

V₂O₅, Na₂SO₄ および防食添加剤として用いた酸化物は市販特級または一級品である。粉末状のものはそのまま、塊状のものは乳鉢で粉砕して用いた。

2.3 実験方法

試験片を磁製ボートに載せ、試験片の片面にV₂O₅ またはそれと各種添加剤との混合物を塗布する。便宜上塗布という言葉を用いた

第3表 付着物中に含まれるバナジウム化合物とその融点

バナジウム化合物	融点(°C)	バナジウム化合物	融点(°C)
V ₂ O ₃	1,977	5 Na ₂ O · V ₂ O ₄ · 11V ₂ O ₅	535
V ₂ O ₄	1,542	2 NiO · V ₂ O ₅	1,900
V ₂ O ₅	670	3 NiO · V ₂ O ₅	1,900
Na ₂ O · V ₂ O ₅	630	Cr ₂ O ₃ · V ₂ O ₅	—
2 Na ₂ O · V ₂ O ₅	654	Fe ₂ O ₃ · V ₂ O ₅	860
3 Na ₂ O · V ₂ O ₅	850	Fe ₂ O ₃ · 2 V ₂ O ₅	850
Na ₂ O · V ₂ O ₄ · 5 V ₂ O ₅	625		

第4表 SUS 27 試験材料の規格値と分析結果

	TC	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
JIS 規格値	<0.08	<1.00	<2.00	<0.040	<0.030	8.00~11.00	18.00~20.00
分析結果	0.05	0.62	1.23	—	—	10.02	18.30

が、実際には乾燥粉を試験片に均一にふりかける。これを所定の温度になっている箱形電気炉に入れて所定時間加熱する。初期の実験では加熱後試料を取り出し、放冷後ポットごと重量を測定して酸化増量を求めた。小幡、森下、飯島氏⁽⁷⁾は V_2O_5 を塗布した石英板を 600, 700, 800 および 900°C に 10 時間加熱した場合、加熱前後の重量変化は秤量誤差内にあることを認めているので、本実験においても試験片表面に生じたスケールの飛散がなければ加熱後の重量増加をそのまま酸化増量と考えた。しかし、 V_2O_5 に各種酸化物を加えたものを試験片に塗布して加熱した場合は放冷時にスケールが飛散して正確な測定値が得られなかった。そこで、この場合には Rendle, Wilson, Whittingham 氏⁽¹⁴⁾の方法に従い、アルカリ性酸化剤溶液 (NaOH 30+KMnO₄ 2+H₂O 68, 以下 A 液と呼ぶ) 中で 2 時間煮沸し、試験片をブラシで洗い、次に酸性酸化剤溶液 (HNO₃ 25+H₂O₂ 5+H₂O 70, ただし硝酸の比重は 1.38, 過酸化水素水の比重は 1.13, 以下 B 液と呼ぶ) 中で 60°C に 3~4 時間加温してスケールを除去した後、重量を測定して腐食減量を求めた。第 1 図は、 V_2O_5 または V_2O_5 と Na₂SO₄, ZnO などとの混合物を塗布した試験片を加熱し、生じたスケールを上記の方法によって除去する場合の減量と時間との関係を示したものである。B 液処理 3~4 時間でスケールは完全に除去されて下地金属があらわれ、重量は一定になる。第 1 図の (1) にみられるように下地金属はほとんど溶解しない。

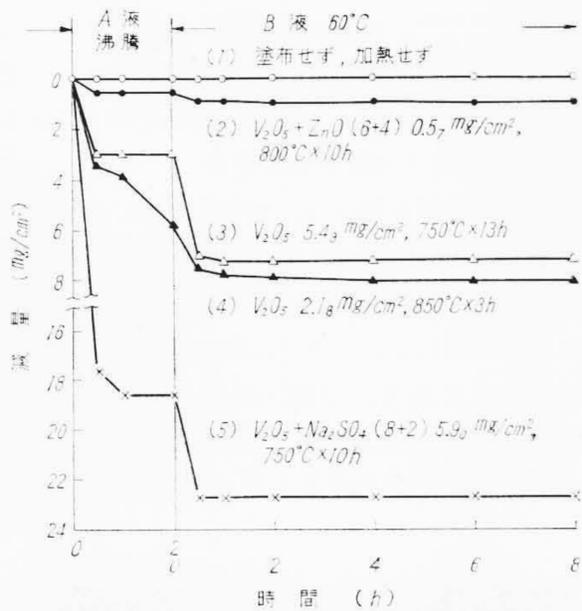
次に酸化増量と腐食減量との関係を第 2 図に示した。この図から酸化増量と腐食減量とは比例関係にあることがわかる。

3. 実験結果および考察

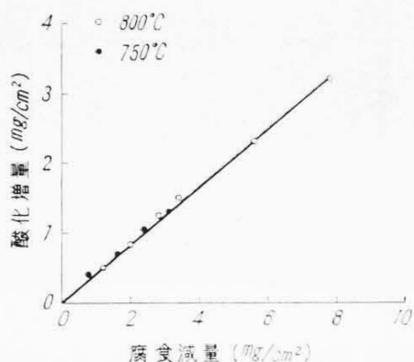
3.1 高温酸化に対する V_2O_5 の作用

高温酸化に対する V_2O_5 の作用を調べるために 18Cr-8Ni 鋼試験片に V_2O_5 を塗布して加熱し、酸化増量を測定した。

第 3 図および第 4 図は 750 および 800°C における酸化増量と加熱時間との関係を示したものである。 V_2O_5 を塗布しない場合の酸化



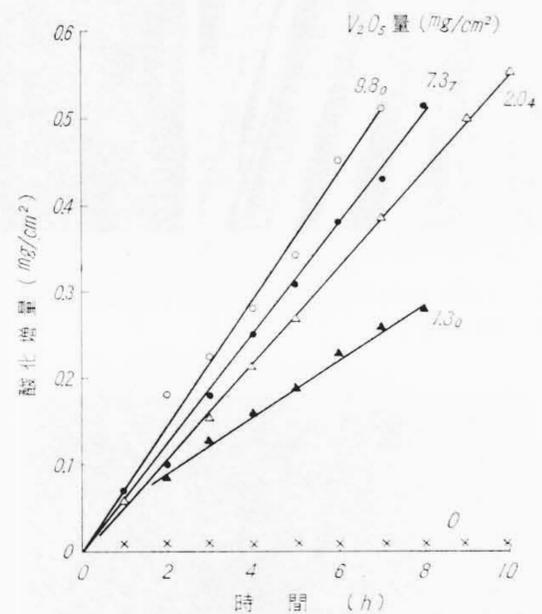
第 1 図 スケールの除去法の検討



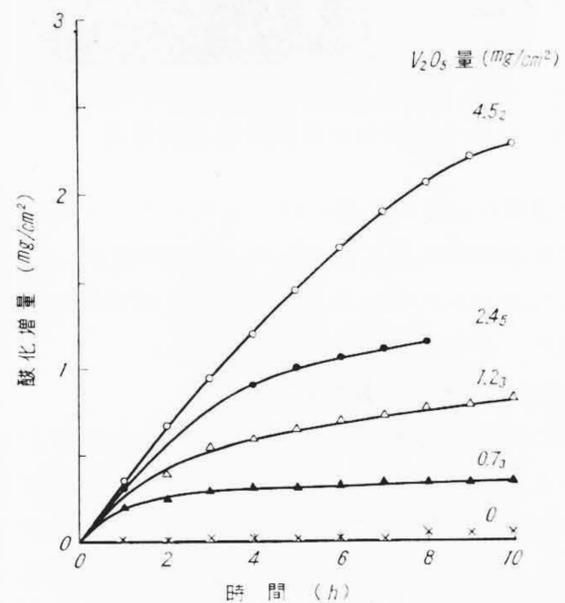
第 2 図 V_2O_5 を塗布して加熱した場合の酸化増量と腐食減量との関係

増量はいずれの温度でも極微量であった。 V_2O_5 を塗布すると 750°C においては酸化増量は 8 時間まで時間にほぼ比例して増加している。800°C においては最初酸化が急激に進むが、時間の経過とともに酸化速度がおそくなっている。また、750 および 800°C における 4 時間後の酸化増量と V_2O_5 塗布量との関係を第 5 図に示した。いずれの温度でも塗布量の増加とともに酸化増量も増加するが、その間には比例関係がない。塗布量が少ない場合は塗布量に対する酸化増量の変化が大きい、塗布量を多くするに従って小さくなっている。

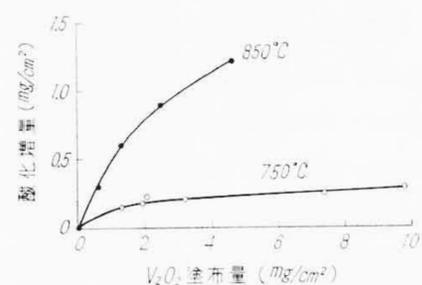
第 6 図は加熱前後の試験片表面の顕微鏡写真である。加熱によって 18Cr-8Ni 鋼の金属光沢が失われて黒緑色に変化するが、この程度の倍率では結晶性のは見えない。第 7 図は V_2O_5 を塗布して 750°C、第 8 図は 800°C に加熱した場合の試験片表面の顕微鏡写真である。750°C に 1~2 時間加熱したものでは肉眼で見ると表面がかっ色の融液によっておおわれており、これを冷却すると第 7 図の



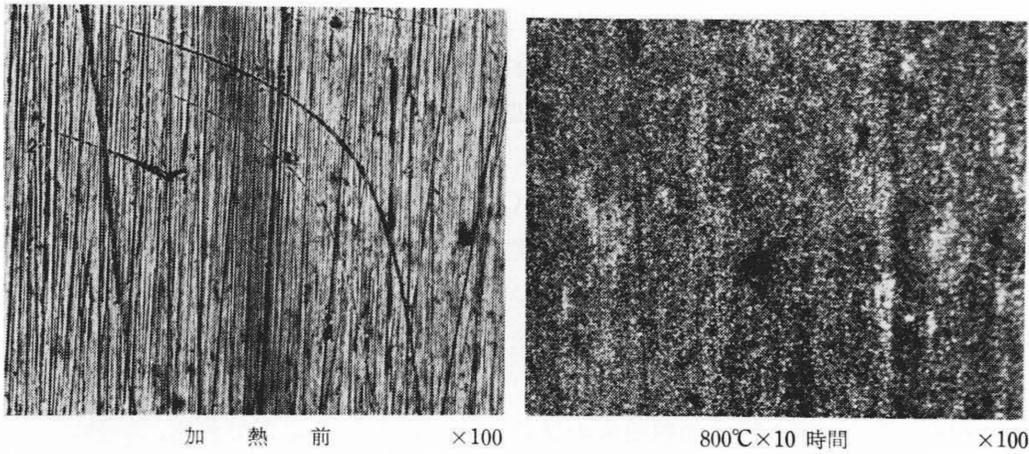
第 3 図 V_2O_5 を塗布して 750°C に加熱した場合の酸化増量と時間との関係



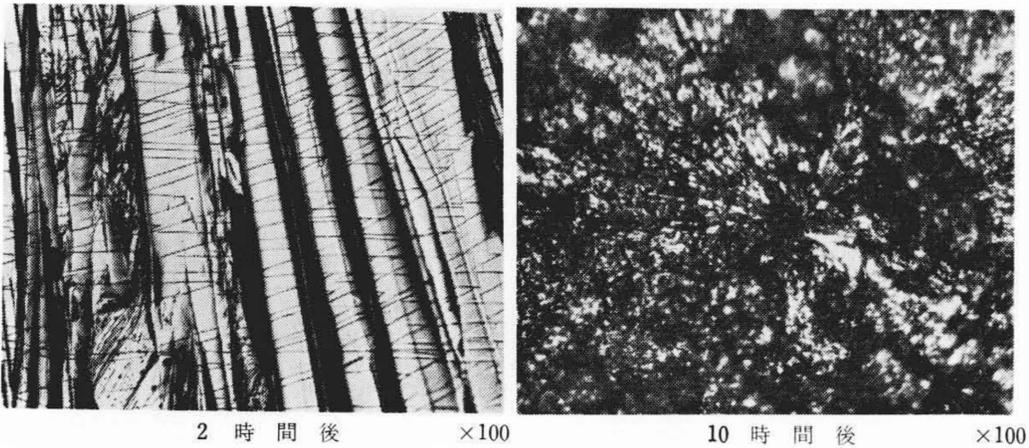
第 4 図 V_2O_5 を塗布して 800°C に加熱した場合の酸化増量と時間との関係



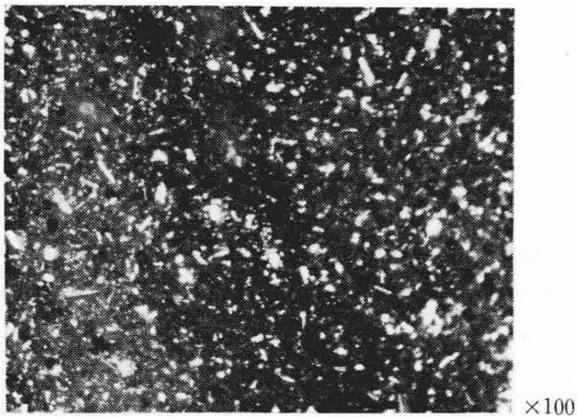
第 5 図 V_2O_5 を塗布して 4 時間加熱した場合の酸化増量と塗布量との関係



第6図 加熱前後の試験片表面の顕微鏡写真



第7図 V_2O_5 9.5_0 mg/cm^2 を塗布 750°C に加熱した場合の試験片表面の顕微鏡写真



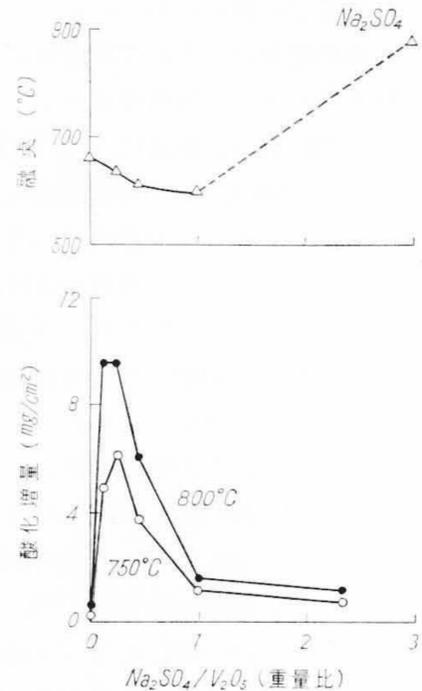
第8図 V_2O_5 6.6_3 mg/cm^2 を塗布して 800°C に10時間加熱した場合の試験片表面の顕微鏡写真

2時間後の写真のようにき裂のはいったスケールになる。さらに時間が経過すると融液は見えなくなり、表面は黒かっ色の細かいスケールによっておおわれている。第8図の写真では表面に柱状結晶が析出しており、その下の層は多孔質である。

3.2 Na_2SO_4 の酸化促進作用

高温酸化に対する V_2O_5 の作用は Na_2SO_4 を共存させるとさらに著しくなることが知られている⁽⁷⁾⁽⁹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾。この現象を詳しく調べるために18Cr-8Ni鋼試験片に V_2O_5 と Na_2SO_4 とをいろいろの割合で混合したものを塗布して加熱し、酸化増量を測定した。

第9図は塗布混合物中の V_2O_5 量を 2 mg/cm^2 にした場合の Na_2SO_4 の添加割合と酸化増量との関係および塗布混合物の融点を示したものである。実験条件において Na_2SO_4 それ自体はほとんど腐食性を示さないが、 V_2O_5 が共存すると腐食性が増大し、 Na_2SO_4 を V_2O_5 量の $1/4$ 量添加したときに腐食性が最も著しくなっている。この結果は Cunningham, Brasunas氏⁽⁹⁾および小幡, 森下, 飯島氏⁽⁷⁾の18Cr-8Ni鋼について得られた結果とほぼ一致している。第9図をみると V_2O_5 と Na_2SO_4 との混合物の作用はこの混合物の融点と直接関係がないようである。Cunningham 氏ら⁽⁹⁾も同様のことを認め、 V_2O_5 と Na_2SO_4 との混合物の融液は酸素を吸収する性質があり、 Na_2SO_4 を V_2O_5 量の $1/9 \sim 3/7$ 量添加したものが酸素を最も多



第9図 V_2O_5 2 mg/cm^2 と Na_2SO_4 との混合物を塗布して4時間加熱した場合の酸化増量と Na_2SO_4/V_2O_5 との関係

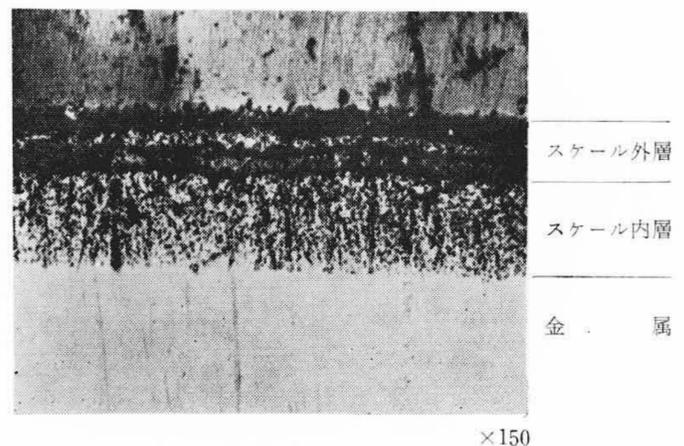
く吸収し、この組成のものが著しい腐食性を示すと説明している。

第10図は Na_2SO_4 を V_2O_5 量の $1/4$ 量添加して 750°C に10時間加熱した試験片断面の顕微鏡写真である。スケール層は内層と外層とに分かれており、内層は多孔質であるが、外層は緻密な層になっている。

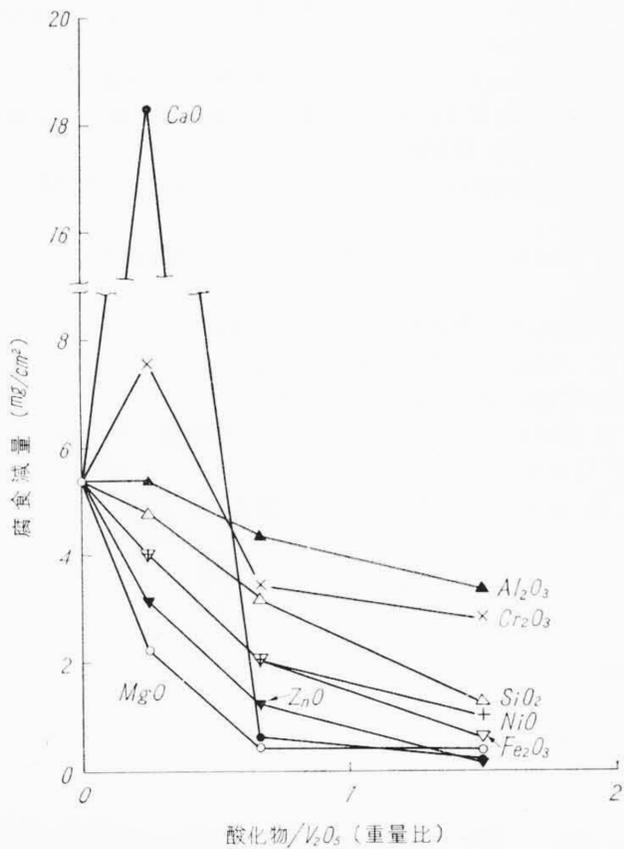
3.3 各種酸化物の酸化抑制作用

油灰による腐食を抑制するための添加剤に必要な条件は腐食性物質と結合して安定な高融点の化合物を作ること、市場で大量に入手でき、かつ安価であること、ボイラの燃焼室に簡単に導入できることである。このような条件に適合するものとして各種の金属酸化物、炭酸塩、硫酸塩などの粉末が考えられ、すでに数多くの研究が行なわれている^{(5)~(8), (17)~(20)}。油溶性添加剤を燃料油に溶かして用いても乾燥微粉状のものをガスの流れに添加して用いても、燃焼中に酸化物になると考えられるので、本研究においては18Cr-8Ni鋼試験片に V_2O_5 と各種酸化物との混合物を塗布して加熱し、その混合物の組成と腐食減量との関係を調べた。本実験で用いた酸化物は MgO , CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , NiO , ZnO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 である。

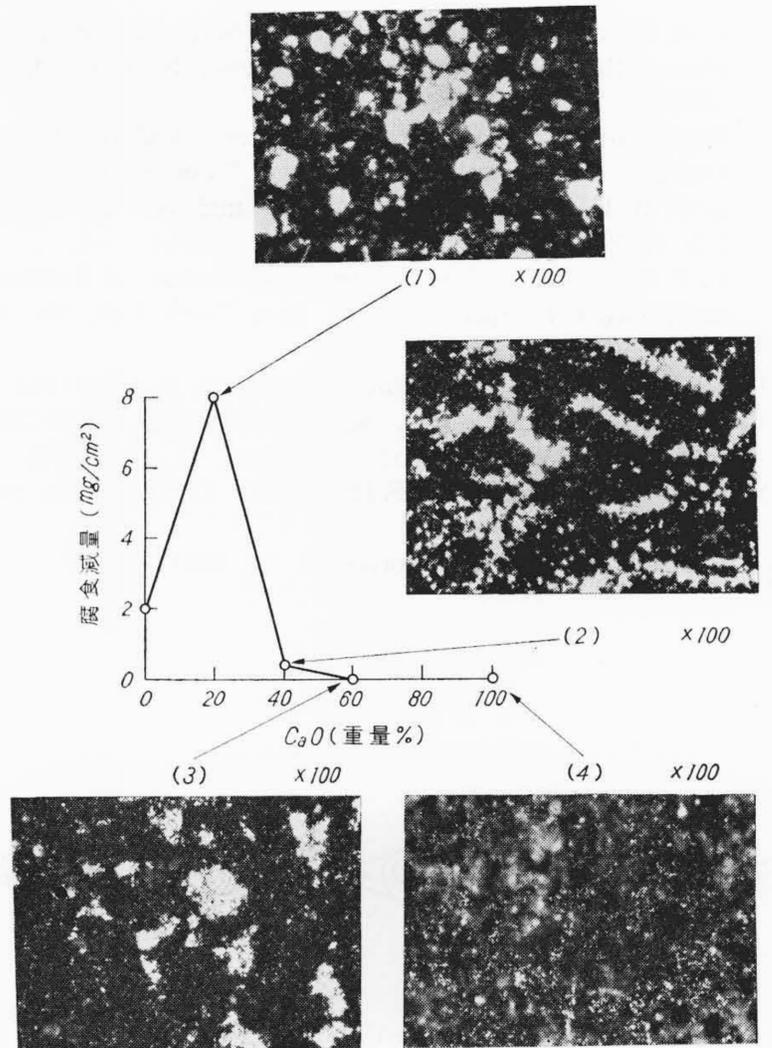
塗布混合物中の V_2O_5 量を 4 mg/cm^2 にした場合の 800°C における結果を第11図に示した。大部分は酸化物の量を多くするに従って腐食減量は減少しており、 MgO の場合は V_2O_5 量の $2/3$ 量以上、 ZnO の場合は $3/2$ 量以上添加すると V_2O_5 の作用がほとんど完全に抑制される。 CaO を添加すると V_2O_5 量の $1/4$ 量では腐食減量



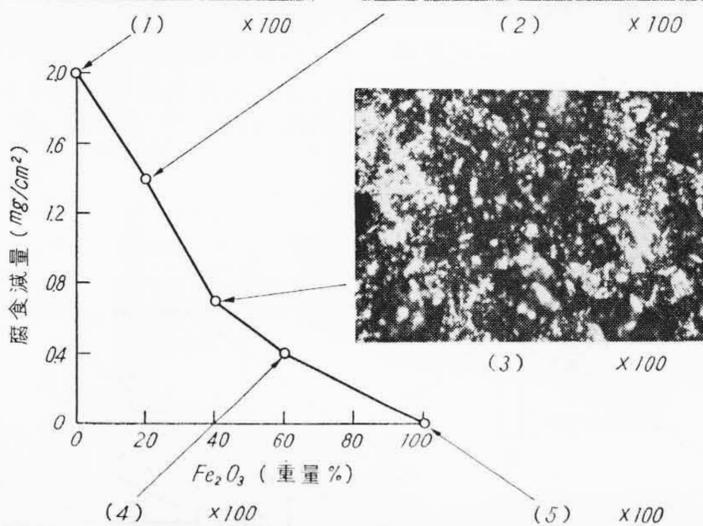
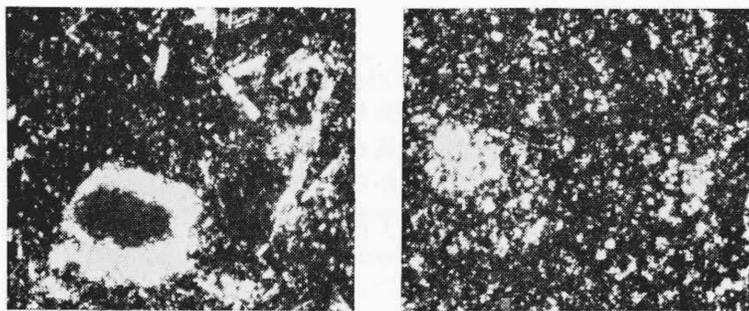
第10図 V_2O_5 と Na_2SO_4 との混合物 (8+2) 1.9_5 mg/cm^2 を塗布して 750°C に10時間加熱した場合の試験片断面の顕微鏡写真



第11図 V_2O_5 4 mg/cm² と各種酸化物との混合物を塗布して 800°C に 6 時間加熱した場合の腐食減量と酸化物/ V_2O_5 との関係



第13図 V_2O_5 と CaO との混合物 1 mg/cm² を塗布して 800°C に 6 時間加熱した場合の試験片表面の顕微鏡写真



第12図 V_2O_5 と Fe_2O_3 との混合物 1 mg/cm² を塗布して 800°C に 6 時間加熱した場合の試験片表面の顕微鏡写真

が多くなっているが、2/3量以上では V_2O_5 の作用がほとんど完全に抑制される。 Cr_2O_3 のときも V_2O_5 量の 1/4 量では腐食減量が多くなっているが、750°C においてはこの現象はなかった。 SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , Fe_2O_3 の場合は V_2O_5 量の 3/2 量添加しても V_2O_5 の作用が完全には抑制されていない。

塗布混合物中の酸化物の重量%を多くするに従って腐食減量が減少する場合の例として V_2O_5 と Fe_2O_3 との混合物を塗布して 800°C

に 6 時間加熱した場合の試験片表面の顕微鏡写真を第12図に示した。 V_2O_5 のみを塗布した場合には(1)のように表面に柱状結晶が析出しているが、 Fe_2O_3 の重量%を多くすると(2)および(3)のように細かい結晶に変化しており、腐食減量も少なくなっている。 Fe_2O_3 を 60% にすると(4)にみられるように塗布混合物が部分的に融解した形跡があるに過ぎず、腐食減量はさらに少なくなっている。 Fe_2O_3 のみを塗布した場合には(5)のように Fe_2O_3 粉末によって一様におおわれている。

次に V_2O_5 と CaO との混合物を塗布して 800°C に 6 時間加熱した場合の試験片表面の顕微鏡写真を第13図に示した。この場合には塗布混合物中に 20% の CaO を含むときに腐食減量が最も多く、これの顕微鏡写真をみると(1)のように結晶が析出しており、その下に多孔質の層が見える。CaO を 40% にすると(2)のように結晶は細くなり、腐食減量もずっと少なくなっている。CaO を 60% 含むものおよび CaO のみを塗布した場合には(3)および(4)のように表面は微粉末によっておおわれている。

4. 結 言

以上バナジウムアタックの基礎的机上実験について報告したが、実際の場合を推定するためには、たとえば酸素濃度のようなガス雰囲気の影響や鋼材の種類による感受性の差異などをさらに確認する必要がある。これらについては現在実験を続行中であるので追って報告する予定である。

終わりに臨み、本研究を行なうに当たり終始多大のご指導を賜った日立製作所日立研究所第7部長中戸川博士、日立工場副工場長綿森力氏ならびに呉工場設計部長杉沼八郎氏に厚くお礼申しあげる。

参 考 文 献

- (1) Progress Report of NACE Task Group T-5B-3 on Oil Ash Corrosion NACE Technical Committee Report: Corrosion, 14, 369 t (1958); 村山(訳): 防食技術, 8, 210 (1959)
- (2) JIS K 2205 (1960)

- (3) E. B. Evans, D. H. McLean, F. R. P. Sharp, A. Winward: Proc. 4th World Petroleum Congress., Sect. VI/D, 291 (1955)
- (4) Report of ASME Research Committee on Corrosion and Deposits from Combustion Gases: "Corrosion and Deposit in Coal and Oil-Fired Boilers and Gas-Turbines," 115 (1959)
- (5) C. T. Evans, Jr.: Symposium on Corrosion of Materials at Elevated Temperatures, 59, Spec. Tech. Pub. No. 108, ASTM (1950)
- (6) F. C. Monkman, N. J. Grant: Corrosion, 9, 460 (1953)
- (7) 小幡, 森下, 飯島: 工化, 58, 771 (1955); 61, 1228 (1958)
- (8) S. H. Fredrick, T. F. Eden: Corrosion, 11, 19t (1955)
- (9) G. W. Cunningham, A. deS Brasunas: Corrosion, 12, 389t (1956)
- (10) E. Fitzer, J. Schwab: Corrosion, 12, 459t (1956)
- (11) H. L. Logan: Corrosion, 15, 443t (1959); 17, 185t (1961)
- (12) 西: 防蝕技術, 11, 241 (1962)
- (13) W. J. Greenert: Corrosion, 18, 57t (1962)
- (14) L. K. Rendle, R. D. Wilson, G. Whittingham: Combustion, 31, No. 2, 30 (1959)
- (15) A. deS Brasunas, N. J. Grant: Trans. A. S. M., 44, 1117 (1952)
- (16) G. W. Rathenau, J. L. Meijering: Metallurgia, 42, 167 (1950)
- (17) K. Wickert: BWK, 11, 266 (1959)
- (18) R. C. Amero, A. G. Rocchini, C. E. Trautman: ASME Paper, No. 58-GTP-19 (1958)
- (19) N. D. Phillips, C. L. Wagoner: ASME Paper, No. 59-A-281 (1959)
- (20) W. D. Jarvis: J. Inst. Fuel, 31, 480 (1958)



特 許 の 紹 介



特許第303719号

井 沢 尊 生・引 地 進
新 井 健

交 流 ブ リ ッ ジ 平 衡 装 置

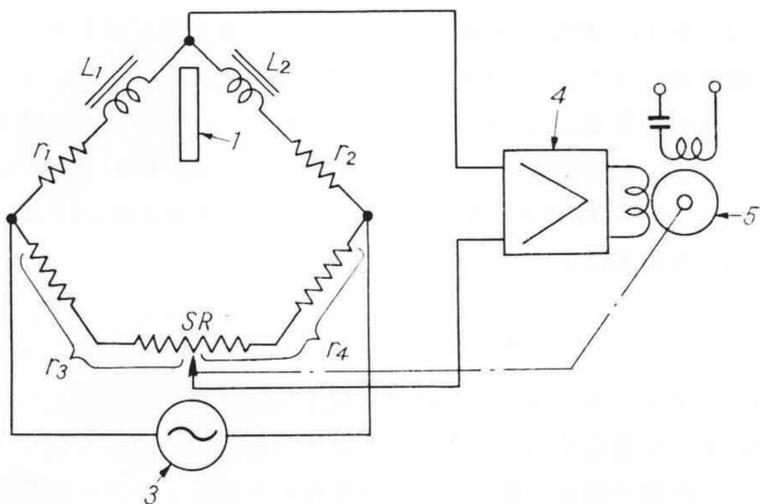
本発明は、交流ブリッジより構成された自動平衡計に関するものである。

従来交流ブリッジは自動平衡計に不適當とされていたのであるが、本発明により簡単に交流ブリッジ平衡装置が可能となった。即ち従来の自動平衡計は第1図に示すように、鉄心1(変位検出)を有する可変インダクタンス L_1 , L_2 , 抵抗 r_1, r_2, r_3, r_4 , 摺動抵抗 SR , より構成されたブリッジと交流電源3, 増幅器4, 平衡電動機5とより成っている。従来装置はブリッジを平衡させる箇所が1箇所しかなく、平衡電動機を回転させない基本波成分の電圧が残留し、種々の弊害を生じていた。ブリッジの平衡条件は、

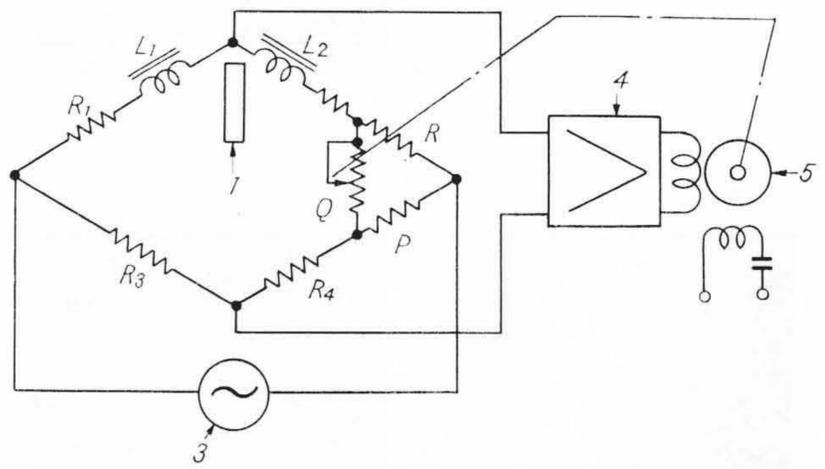
$$r_1 \times r_4 = r_2 \times r_3 \dots\dots\dots (1)$$

$$L_1 \times r_4 = L_2 \times r_3 \dots\dots\dots (2)$$

$L_1 = L_2$ でブリッジが平衡する定数において、 $L_1 \geq L_2$ の時は(1), (2)式が満足せずブリッジは平衡しない。従って、このような交流ブリッジでは更に1個の摺動抵抗を追加して2個の摺動抵抗により平衡させなければならない。しかるに本発明はこのような交流ブリッジを唯一の摺動抵抗により平衡させるようにしたものである。即ち第2図に示すように、ブリッジの1隅角部に抵抗 R, P, Q を以て三角結線を構成し、これ等抵抗の中の1個 Q を摺動抵抗としたものである。三角結線は等価なY結線に置換できるから、この原理によって考えれば、三角結線において摺動抵抗 Q の1個所の摺動はY結線では3個所の摺動に相当し、上記した欠点は除去されて、平衡を完全にとることができるようになった。(伊 藤)



第1図



第2図