油灰による腐食問題の現況*

NACE T-5B-3 (油灰腐食関係) 技術委員会

緒 言

本論文の目的はNACE Task Group T-5B-3の仕事を紹介し、油灰による腐食問題の現況を記録するにある。後記のようにこの Group のメンバーのある者は、腐食事例を資料として提供しているの、この報告は共同作業によるものである。

高温部会T-5Bの目的は、400°C以上における材料の挙動研究である。T-5B-3分科会はさらに特別に、油灰による腐食の問題を研究する。

残留油の燃焼に当って、油灰生成成分が腐食障害の原因になっていることは一般に認められている。その成分はNa, S および Vを含む化合物はもちろん、その他の元素を含む化合物である。

この分科会の目標は次のごとくである。

- 1) 実際にどのようなことが起っているかをよく知る。
- 2) 既発表のデータを解析し関連づける。
- 3) このデータの解析から問題を明確にする。実際に起る腐食は化学的原因だけでなく、作業条件にもよる。
- 4) 現場作業員に適する文献を提供する。

1956年10月の第1回の会合で、まず第一になすべきことは、この腐食の特殊性を強調するのに役立つであろう代表的事例を集めることと決定された。これが本報告でなされている。さらに本報告の目的は、過去において採られた対策を述べ、有望と思われるものを提唱することである。

油灰腐食の事例

事例1^{注1} 重油燃焼炉内のチューブささえ

S 4.1%, 灰分0.05%, 灰分中の V_2O_5 16.2%の残留重油を用いる炉内に、油加熱管があり、このささえはCr-Ni (25:12) 系合金鋳物でできている。油の加熱温度は670~880°F、炉内温度は1700~1800°Fで、ささえが迅速に腐食するほどの温度であった。この材料は高温用として広く使われていたものであるが、厚いスケールを生じて断面積が減り、通常予測される寿命の幾分の一以内で割れと破断を招いた。

Type 309 ステンレス鋼がこの修理に用いられたが、

約0.5ipyの腐食率を示し、かさばったはがれやすいスケールを生じた。

SとVの多い燃料を用いる場合の特徴として、このような腐食が起る。高温で高記録をもつCr-Ni鋼でも、このように腐食が早くなる。

事例2^{注1} 円筒型底だき油加熱炉

炉の中心に丸ぎり形の再輻射装置がつり下げた。その材料は25Cr-20Ni鋳物で、先端の温度は1450°F、低い部分で1300°F。燃料はSと灰分の多い残留重油で、灰分中の V_2O_5 は約15%である。

この先端部の腐食はひどく、約0.12ipyを示したが、温度の低い丸ぎり部の腐食はごくわずかであった。このように温度の影響が大きいのはこの外にも例があり、油灰腐食の特徴と称してもよからう。

事例3^{注2} 過熱器のチューブとチューブ・スペーサー

1050°Fでスチームを発生しているあるpower stationで、使用後7ヵ月で25Cr-12Ni (ACI Type HH) の鋳物製スペーサーがだめになった。使用燃料はベネズエラ系パンカーC重油であった。

スペーサーには剥離容易な腐食生成物が大量にできており、その下に大きな浅いくぼみが見られる。これを金属組織学的に試験すると、この腐食が硫化と酸化で起っていることがわかる。また炉内の灰を分析すると、約4%のV, 8.71%のNa, Ca 4.5%および15%のSと共に SiO_2 4.1%, SO_4 28.4%を含んでいた。

事例4^{注2} 過熱器内のInconel チューブ

外径2", 厚さ0.2"のInconel チューブを用い、スチームを1300°Fで過熱している所で、1年間で管に貫通腐食が起った。

主燃料はSの少ない発生炉ガスであったが、全入熱の15~25%はパンカーC重油によって供給された。この油のS分は1.0~1.5%であった。

腐食はfly ash が直接突当る部分にひどく、その陰になっている所では比較的少ない。金属組織検査によると、CrとNiの複合硫化物が生成しており、硫化の次に酸化が起って金属組織が破壊している。なおこのスケールには V_2O_5 が0.3%含まれていた。この検討結果から、この腐食はVによって助長されたSに基づくものとされた。

事例5^{注3} 艦艇で起った過熱器チューブささえの事故

A艇で35,500 hr使ったささえは、ひどい局部的エロ

** 訳者 村山健司 日本石油株式会社
(原文) The Present Status of the Oil Ash Corrosion Problem
Progress Report of NACE Task Group T-5B-3 on Oil
Ash Corrosion NACE Technical Committee Report.
Corrosion, Vol. 14, No. 8, 369 t~372 t (1958) Aug.

注1) H. H. Bennett (Soc. Mobil Oil Co.)

2) E. N. Skinner (INCO)

3) G. B. Breeden (U. S. Naval Engg. Exp. Station)

ージョンとネッキング・ダウンを示しており、腐食生成物は固く赤いスケールであった。

B艇の 32,500 hr 経た二つのボイラーから採ったささえは、割れと破断を示しており、これに固い融解生成物が付着していた。ささえの材質はいずれも鑄造 25Cr-20 Ni 鋼で、だめになった試験片の分析は、この鋼が規格に入っていることを示した。

第1表 炉内析出物の分析結果

区 分	金 属 含 有 量				
	V	Mg	Na	SO ₄	Fe
B艇1号ボイラー	23	7	12	24	10
B艇2号ボイラー	32	8	6	6	16

付着物の分析結果は第1表に示すとおりで、異常にV含有量の多いのが明瞭である。共に固く赤いスケールであるうえ、化学的にも非常によく似ており、酸化の進んだ成分が含まれている。

油灰腐食問題の解決法

これまで採用されてきた解決法としては、少なくともつぎの五つがある。

- 1) 油の処理, 2) 保護被覆, 3) 添加剤, 4) 合金の選択, 5) 設計変更

以下各項について説明する。

1. 油 の 処 理

不幸にして経済的にV, Na および S化合物を除去する製油方法は完成されていない。これら元素の含有量は重油の産地で大幅に異なるが、大体そのオーダはS 2~4%, V 20~800 ppm, Na 10~600 ppm であろう。

重油中の Na を減らす目的で、Central Vermont Pub. Service Corp. がガスタービン建設のために採用した方法は、熱した油に乳化破壊剤を加え、これに MgSO₄ 溶液を混合してから遠心分離機にかける。MgSO₄ は密度差を大きくして分離を助けると共に、油中に残存して添加剤の働きをするという。コストは 0.14ドル/bbl で、一般に応用する場合の限度と考えられる。

実施例：元の油中の ppm 本法処理後

Na	70~100	4~8
Ca	200~250	20~30

2. 保護被膜

保護被覆の選択は耐食合金の場合と相通ずる問題を含んでいる。一般に単一の腐食性物質に対しては良い材料が選べるが、各種の腐食性物質が重なって作用すると選択がむずかしくなる。さらに問題になるのは運転温度とその繰返しで、前者は短時間に被覆の保護性を失わせ、後者は付着を困難にする。Cr 板は腐食の点からは満足であるが、膨張係数の差でステンレス鋼からはがれる²⁾。これらの困難性があるにもかかわらず、保護被覆

は一部に成功を収めている。

事例2の研究で、335日間1350°Fにさらした試験片の腐食率は下記のように、ジュラライズした試験片にはごく薄いスケールしかつかなかったが、他の材料にはひどくスケールが出た。

Type 347 ステンレス鋼(裸)	0.032 ipy
〃 (Al 被覆)	0.029 〃
Duralized 28 Cr-10Ni 合金	0.006 〃

カルシウム化合物を燃料に添加すると V₂O₅ による腐食を抑制することがわかってきたが、石灰で被覆したボイラーチューブがこの腐食を抑制するという実験がある。

窯業製品による被覆と、アルミナイズした鋼の保護性については、相容れぬ報告が出ている。

現在まで、1500°F 付近で運転する部分に保護被覆の利用は、本問題の特に良い解決法とはなっていない。

3. 添 加 剤

良い添加剤に必要な条件を列記すれば、

(1) 腐食性物質 (V, S, Na) と化学結合して高融点の安定な化合物をつくらねばならぬ。灰分の融点とその腐食性との間に直接的な関係が確立されている⁴⁾。

(2) 安価でなければならぬ (概算コストはボイラーで 0.001~ガスタービンの 0.04ドル/gal)⁵⁾。

(3) 市場で、かつ大量に入手できること。

(4) 恐らく低原子量の陽イオンを持つべきである。経験上大部分の添加剤はある原子比で化学反応してその機能を発揮するので、与えられた原子比では、原子量が小さいほど添加剤の所要量は少なくてすむ。

(5) 系に容易に導入できること。スラリの場合は、ポンプの過度の摩耗やノズルのつまりを起してはならぬ。

(6) 系の諸合金に対して有効であること。ある種の添加剤は 25 Cr-20 Ni 鋼の腐食を抑制したが、Croloy⁶⁾ に対しては効果がない。

Al, Ni, P, Ba, Ca, Cu, Mg, Si, Zn, Na, Mn, Cd, Pb, B, K, Li, Sr, Sb, Zr, Sn, Cr, Ti および Te の酸化物、炭酸塩あるいは硫酸塩が研究された^{7,8)}。一般に Mg, Ca, Zn, P, および Al の化合物が最も効果的とされているが^{4,5,12)}、結果に相違のあるのは恐らく試験温度、試験片の材質等試験条件の差に帰因するのであろう。第2表に、多くの無機化合物の腐食減少効果を鉄系および Ni 系合金について2温度で測定した結果を、効果の減少する順に示す⁷⁾。これら添加剤の効果は、燃料中の Na および S 含有量でも異なる。

温度によって効果の順位が変わっても、余り驚くには当たらない⁷⁾。これら添加剤の効果は、それらの化合物の安定性に関連があるはずであり、その順序は温度で変るだ

第2表 無機化合物の腐食減少効果

鉄 系 合 金		ニ ッ ケ ル 系 合 金	
1450°F	1600°F	1450°F	1600°F
Mg	Ca	P	Zn
Zn	Mg	Zn	Ca
P	P	Mg	Mg
Ca	Zn	Ca	P

ろうからである。残留油には普通2～4%のSが含まれているから、燃焼中に金属添加剤の硫酸塩が生成する。CaとBaをV腐食の添加剤として比較する場合、これらの硫酸塩とバナジン酸塩の安定度を研究する必要がある。CaSO₄はBaSO₄より不安定であるから、まず考えられるのはCaがバナジン酸塩を生成する傾向が大きく、したがってCaがBaより良い腐食防止剤だろうということである。

従来から工業的に行なわれている腐食抑制法として、無機添加剤を利用するのにMgの使用がある。これを油に加えるには、酸化物あるいは硫酸塩として、調節されたごく細かい粉末または水に懸濁させた状態で用いる。この場合、Mg/V比を約3:1に保つ。本法はガスタービンにもボイラーでも成功している。

4. 合金の選択

ある単一腐食性物質に耐える合金を得ることは比較的容易であるが、油灰による腐食問題はいっと複雑である。Vは油中に油溶性ポリフィリンとして存在し^{10,11)}、燃焼で五酸化バナジウムに変換される。Sは無機および有機化合物として存在し、硫酸塩になる。Naは最初塩化ナトリウムとして存在し、最終的にNa₂SO₄、Na₂Oまたは錯化合物となる。これら全部が相互に反応し、極端に腐食性の環境をつくる。

まずNa₂SO₄を考えよう。これ自身はType 301, 304のようなステンレス鋼やMo含有鋼に、特に腐食性というわけでないが、還元剤があると侵食は非常に迅速になり、ほとんど完全破壊を招く。還元性環境によって生成した低原子価のSがこれらの合金に働き、液状の金属-金属硫化物の共晶をつくり、これが合金に浸透してその金属を溶かし、酸化を受けやすくするという説明²⁾は合理的と思われる。

V₂O₅は自身きわめて腐食性である。これは恐らく保護酸化物被膜の融剤となり、その地金特有の速度で酸化させるのであろう。さらにV₂O₅がよく知られている接触作用、あるいはその合金と共に特に拡散を受けやすい酸化物被膜を形成する作用があるからだろう。ある種のニッケル合金たとえばInconel, Inconel Xは、Cr-Fe合金Type 446およびHoskins No. 10¹³⁾のように、1500°F (815°C) まではこの侵食にきわめて抵抗性がある。明らかにCr-Ni合金ではある最低Ni含有量が必要

である。このような条件で各種の合金を研究した結果¹³⁾、78 Ni-20 Cr, 63 Ni-14 Cr 組成のものは侵食されなかったが、50 Ni-20 Cr は侵食された。Mo 含有合金はひどくV₂O₅に侵食された。この合金にSiを添加するか表面をシリコナイズすると、925°Cまで抵抗性が改善される^{14,15)}。

このようにNa₂SO₄またはV₂O₅が個々に存在する場合は、所望の耐食性合金が得られる。しかし実際には、これら二つの混合物が複雑に作用し、特にV₂O₅ 85%とNa₂SO₄ 15%とよくなる混合物の腐食性は最もひどい。

各種Na₂SO₄、V₂O₅混合物の実際の組成を研究した結論では¹⁶⁾

- 1) Na₂SO₄はV₂O₅を56%以下含む混合物にだけ存在する。
- 2) SO₃はすべての混合物から、V₂O₅ 56%までは一部、56%を越すと完全に発生する。
- 3) 56% V₂O₅混合物は全部NaVO₃からなる。
- 4) 80% V₂O₅混合物は全部Na₂O・3V₂O₅からなる。
- 5) 88.8% V₂O₅混合物は全部が錯化合物Na₂O・V₂O₄・5V₂O₅からなる。
- 6) 88.8%以上V₂O₅を含む混合物においてだけ遊離のV₂O₅が存在する。

約15%のNa₂SO₄を含むV₂O₅混合物が最も腐食性であるのは、この割合の時酸素吸収能が最大であることから説明されている¹⁷⁾。

実際にだめになった多くの試験片を金属組織学的に調べると、一原因だけで起っていないことがわかる。すなわちこの腐食は、硫化と酸化でNi, CrあるいはFeの硫化物またはこれらの混合物を生成して進むのである。

通常の高温条件では25 Cr-20 Ni系合金、あるいはInconelが用いられている。しかし一般に今まで、1600～1800°F範囲における油灰腐食に、優秀な抵抗性を示す合金は知られていない。

5. 設計変更

すべての化学反応と同様に、油灰腐食は温度が上がれば過酷度を増す。17%Cr-18%Ni鋼で得られたデータ⁷⁾を引用すると、

1200°Fで重量減は	2 mg/cm ²
1600°F	92 "

ゆえに連続作業温度が1200°F以下に保てるなら、この腐食は大いに軽減される。

実験室の装置を用い、空気：燃料比の腐食に及ぼす影響を研究した結果⁷⁾によれば、20:1まで下げても温度一定なる限り腐食率は変らなかった。この点以下では、理論比における小さい値に減じた。理論比より小さい点では、この腐食は硫化物化の形態をとる。さらに小さい

比における低度の腐食は、 V_2O_5 よりもむしろ V_2O_3 または V_2O_4 の生成によると説明されている^{7,9)}。これらの低級酸化物は、 V_2O_5 よりも高い融点をもち、系から無害のダストとして持たれやすい。装置の設計や運転に当っては、この点を利用するのが合理的と思われる。前述のように、この腐食問題はガスタービンにおける析出物問題と密接な関係がある。この装置を間欠的に運転すれば、冷却によって析出物がはがれ、腐食問題も起きにくくなる。ドラフトの改善によって、有害析出物を系外により多く持出せるという若干の経験がある。こうなれば高温部での析出物が減じ、腐食がより少なくなろう。

将来に残された問題

現在既に行なわれているものをも含めて、将来の研究問題としては次に列記するようなものがある。1) 添加剤を油溶性にして製油所で配合する。また安定な分散をさせるため、超微粒として懸濁させることは実行可能であろう。2) 油を処理して Na 含有量を下げることは、現在費用高であるが実的な方法である。溶剤抽出で V 含有量を 10~20 ppm に下げることは可能であろう。3) 合金の研究による解決策は有望とは思われないが、多くの酸化物は V_2O_5 と反応しないから、このような酸化物を生成する合金はきわめて耐食性を示そう。

しかし既述のように V_2O_5 や Na_2SO_4 個々だけでなく、これらの混合物や錯化合物中での抵抗性を念頭に置かねばならぬ。4) アルミナイズまたはシリコナイズした鋼もさらに検討の必要があろう。5) 最後に反応機構を解明する基礎研究は、本問題解決のための一つの鍵であらう。

文 献

- 1) B. O. Buckland et al: *Trans. ASME*, **77**, 1199 (1955)
- 2) S. H. Frederick & T. Eden: *Corrosion*, **11**, 19 t (1955).
- 3) H. H. Bennett: Personal communication.
- 4) W. E. Young et al: *Trans. ASME*, **77**, 985 (1955).
- 5) R. S. Norris: Paper given at T-5B-3 Meeting at St. Louis Meeting, Mar. 11-15 (1957).
- 6) D. W. Mc Dowell, Jr.: Priv. commn.
- 7) E. B. Evans et al: Proceedings Fourth World Petr. Cong., Rome, Italy.
- 8) B. O. Buckland et al: ASME Paper A-52-161 (1952).
- 9) P. T. Sulzer: *Trans. ASME*, **77**, 995 (1955); *Schweizer Bauzeitung*, **72**, 1 (1954).
- 10) L. K. Beach et al: *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1157 (1957).
- 11) A. de S. Brasunas: *Corrosion*, **11**, 1 t (1955).
- 12) F. L. Simons et al: *Corrosion*, **11**, 505 t (1955).
- 13) E. N. Skinner & R. A. Kozlik: Paper presented at ASME Petr. Mech. Engrs. Conference (1950).
- 14) E. Fitzner & J. Schwab: *Corrosion*, **12**, 459 t (1956).
- 15) E. N. Skinner: Priv. Commn.
- 16) W. R. Foster et al: *Corrosion*, **12**, 539 t (1956).
- 17) G. W. Cunningham et al: *Corrosion*, **12**, 389 t (1956).

化学装置の陰極防食^{*}

NACE T-3G-3 技術委員会

1. ま え が き

過去10年間埋設施設あるいは水中施設の陰極防食は非常に注目を受けてきている。電解質は通常常温の土壤(地下水)、淡水、塩水、海水であり、防食される金属は一般に鉄鋼、銅合金、鉛である。従来化学装置に陰極防食を適用することには余り関心がもたれていなかった。これらの装置用材料としては普通非常に耐食性のすぐれた材料(Ni, ステンレス鋼, 銅合金, 高 Ni, 高 Cr 合金)が用いられている。しかしどのような金属でもある状態の下では多少局部腐食を受けやすい。孔食, 粒間腐食, 応力腐食亀裂, 黄銅の脱亜鉛, 隙間腐食, 衝撃腐食, 流電腐食等がその例である。これらの現象はすべて電気化学的機構によって生ずるので、電流分布を制限しないように特定装置の設計を考慮すれば陰極防食は必ず効果をあげるものと考えられる。僅少な金属の溶解によって生ずる製品の汚染は陰極防食によって防止し得るであらう。化学処理で取扱われる腐食性液は濃酸や希酸

(たぶん有機性または無機塩類と混合)および弱アルカリから強アルカリに至る溶液等であらう。その上化学装置は普通高温状態で作動される。もちろん陰極防食は化学工業における腐食問題に対する万能薬ではない。しかし多数の例で陰極防食が有効な方法であることが実証されている。化学装置に適用する陰極防食法はきわめて特異の性質をもっているものが多いから、分極特性, 所要防食電流, 電位一時間とアンペアアワー効果, 流電陽極ないし外部電源用電極の材料等について根本的な実験研究を行なうことが必要である。受動態の金属に陰極電流を適用すれば局部的還元状態で元来の受動態皮膜が破壊されることによって陰極腐食を起させることがある。ゆえにこの要素を考慮に入れなければならない。陰極腐食を生ずる場合には陽分極を起させる方がむしろ有利である。

本報告の目的とするところは、T-3G-3 班によって集められた化学装置に適用して成功した陰極防食法の実例を提示するにある。文献を調査してもこれらに関する報告はほとんどなかった。これらの装置に生じた腐食問

* 訳者: 福谷英二 中川防蝕工業(株)

(原文) Cathodic Protection of Process Equipment: *Corrosion*, Vol. 15, No. 3, 123t~124t (1959) Mar.