硫酸露点腐食

長野 博夫*

*住友金属工業株式会社中央技術研究所

Sulfur Dewpoint Corrosion

Hiroo Nagano*

*Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries Ltd.

This paper describes sulfur dewpoint corrosion of steels in the low-temperature parts of oil-burning boilers such as economizer, air-preheater and chimney.

The contents of this paper are summarized as follows.

1. The outline of sulfur dewpoint corrosion: The phenomena of sulfur dewpoint corrosion is explained as regards the effects of several influential factors on the corrosion.
2. The development of laboratory test method for sulfur dewpoint corrosion which is correlated well with field test in boilers: This laboratory test method has been used to study the effects of alloying elements on the corrosion resistance of steels.
3. The mechanism of sulfur dewpoint corrosion: It has been cleared that sulfur dewpoint corrosion proceeds by three-step mechanism, i. e., first, second and third steps. The third step is the most important, because corrosion resistant low alloys are passivated at this stage whereas other steels still continue active dissolution.
4. Corrosion preventive measures:
 - i) Use of low-sulfur content heavy oil.
 - ii) Boiler operation at low excess oxygen ratio.
 - iii) Use of additive such as dolomite to neutralize flue gas.
 - iv) Use of corrosion resistant low alloys.

There have been developed corrosion resistant low alloys, i.e., CRIA, S-Ten 1, NAC-1, RIVERTEN-41S, TAICOR-S. It is recommended for them to be used to low-temperature parts of boilers from the viewpoints of economy and utility safety.

1. 緒 言

重油を燃料とする火力発電ボイラおよび工場の各種ボイラの燃焼ガス中には SO_2 および SO_3 が含まれている。 SO_3 はガスの酸露点を著しく高めるために、節炭器、空気予熱器、集塵器、煙道、煙突などのボイラの低温部において、硫酸となって凝縮し鋼材を著しく腐食させる。

この現象は石炭焚ボイラよりもむしろ重油専焼のボイラにおいて大きな問題となり、燃料油中の硫黄が関係することから硫黄露点腐食、あるいは腐食性物質が硫酸であることから硫酸露点腐食と呼ばれている。

重油専焼のボイラにとっては硫酸露点腐食は由々しき問題であることから、腐食の機構および対策について国内外において多くの研究がなされ、現在ではその対策もほぼ確立している。本文は硫酸露点腐食に関して、その原因究明から対策の確立にいたるまでの一連の研究成果

について概説したものである。

2. 硫酸露点腐食の概要

図1に重油専焼ボイラの概略図を示す。重油はバーナー(16)によって燃焼され、燃焼ガスは蒸発管にそって上昇し、二次過熱器(2)、再熱器(3)、一次過熱器を通り、節炭器(5)、空気予熱器(6)、強圧通風機(8)より最後は煙突(7)から外気に放出される。ボイラの低温部腐食は硫酸が凝縮する節炭器、空気予熱器、煙道、煙突などに生ずるもので、事業用ボイラにおける腐食の具体例を表1に示す。

2.1 SO_3 の生成

SO_3 の生成が硫酸露点腐食の主原因と考えられるが、その生成機構として、原子状酸素による酸化および触媒による酸化の二説が最も重要と思われる。

2.1.1 原子状酸素による酸化^{8~9)}

* 〒660 尼崎市西長洲本通 1-3 (1-3, Nishi-Nagasaki-Hondori, Amagasaki-shi 660, Japan)

図1 重油専焼ボイラの概略図¹⁾表1 ボイラ各部の鋼の腐食推定量²⁾

場 所	腐食量($O_2=2.3\%$ として)(mm/year)
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
機械式集じん器	0.35
電気式集じん器集じん板(荷電なし)	~0.1
同上(荷電)	2.1~3.5

図2 燃料油中のS量と燃焼ガス中の SO_2 濃度との関係³⁾

のように、火陷中に存在する原子状酸素によって SO_2 は SO_3 に酸化される。

2.1.2 触媒による酸化

図3 過剰空気率と燃焼ガス中の SO_3 濃度との関係(国内例)⁸⁾

耐火物や高温の金属表面に生成した Fe_2O_3 、 V_2O_5 、 $Fe_2(SO_4)_3$ などが、 $600^\circ C$ 以上の高温での SO_2 と分子状酸素との化学反応に対し酸化触媒として働く⁹⁾。また、 $400^\circ C$ 以下位の比較的低温においても、K. Wickert⁷⁾により、燃焼ガス中に存在する未燃炭素による酸化の促進が報告されている。

SO_3 の生成量は上式からも明らかのように、燃量油中のS量および燃焼時の過剰空気率によって左右される(図2および図3)。

2.2 露点と SO_3 量との関係

金属材料の腐食には、燃焼ガスの組成、ガスの酸露点、および金属表面温度が影響する。

図4は露点と SO_3 量との関係を示すもので、多くの研究者によって主に電導度方式の露点計を用いて測定された結果である。実線はP. Müller¹²⁾による熱力学的関係式を使つての計算値である。数10 ppmの SO_3 が含まれることによって、ガスの露点が著しく高くなることがわかる。

2.3 金属表面温度と腐食量との関係

金属表面の温度が露点以下になると硫酸が凝縮しはじめる。この硫酸が凝縮しはじめる温度、すなわち露点以下での凝縮硫酸の濃度は燃焼ガス中の SO_3 濃度にはほとんど影響されず、燃焼ガスの水分量および金属表面の温度に依存する。

図5は H_2SO_4 水溶液と共存する蒸気相の全蒸気圧と

図4 露点と硫酸蒸気濃度との関係^{9,10)} 図5 H_2SO_4 水溶液の濃度と温度およびその全蒸気圧との関係¹³⁾ 図6 金属表面温度と凝縮硫酸濃度との関係^{14,15)} 図7 露点 149°C のときの鉄の腐食量と金属表面温度との関係¹⁶⁾

金属表面温度との関係である。気相中の SO_3 (又は H_2SO_4) 分圧は非常に低いので、全蒸気圧はほぼ水蒸気分圧に等しい。金属表面温度の高い程凝縮する硫酸の濃度は高くなるが、一方、水蒸気分圧が増せば、同じ金属表面温度上でも凝縮する硫酸の濃度が低くなることわかる。

図6は重油専焼ボイラの燃焼ガス(水分量約10%)に関する金属表面温度と凝縮硫酸濃度との関係である。この図より、例えばボイラ低温部の金属表面温度が 60°C であれば40%の H_2SO_4 、 100°C であれば約70%の H_2SO_4 が凝縮することがわかる。

露点腐食における典型的な腐食量-金属表面温度との関係を図7に示す。硫酸の量および一定表面積の鉄の腐食量は露点以下 $20\sim 60^\circ\text{C}$ の表面温度で最大となる。

3. 硫酸露点腐食における実験的試験方法

耐食性および経済性の優れた耐硫酸露点腐食鋼を開発するために、従来は図6の硫酸の気液平衡図から読みとれる温度および濃度の条件下にある硫酸中の浸漬試験が行われて来た。しかし、このような硫酸浸漬試験の結果

表2 供試材の化学成分 (wt. %) ^{17), 18)}

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Sn	As	B	備 考
A-1	0.12	0.37	0.45	0.015	0.014	0.06						軟 鋼
2	0.13	0.31	0.56	0.018	0.027	0.15						Cu
3	0.07	0.31	0.36	0.013	0.017	0.40	0.33	0.36				Cu-Ni-Cr
4	0.11	0.35	0.49	0.010	0.022	0.40		0.49				Cu-Cr
5	0.12	0.44	0.59	0.012	0.021	0.38					0.25	Cu-B
B-1	0.09	0.29	0.46	0.012	0.026	0.11	0.02	0.02		0.020		軟 鋼
2	0.12	0.30	0.29	0.017	0.019	0.27						Cu
3	0.10	0.27	0.26	0.015	0.019	0.27	0.21					Cu-Ni
4	0.10	0.28	0.26	0.016	0.021	0.37	0.22					Cu-Ni
5	0.10	0.24	0.22	0.013	0.026	0.31	0.22			0.061		Cu-Ni-As
6	0.11	0.28	0.33	0.013	0.021	0.47	0.48	0.77				Cu-Ni-Cr
C-1	0.11	0.24	0.45	0.011	0.025	0.43	0.51	0.03	0.53	0.025		Cu-Ni-Sn
2	0.10	0.25	0.47	0.006	0.032	0.46	0.53	0.03	0.53	0.049		Cu-Ni-Sn-As
3	0.09	0.22	0.47	0.013	0.030	0.43	0.51	0.82	0.49	0.024		Cu-Ni-Cr-Sn
4	0.10	0.24	0.47	0.005	0.032	0.43	0.52	0.79	0.53	0.035		Cu-Ni-Cr-Sn-As
5	0.11	0.27	0.49	0.012	0.028	0.43	0.49	0.80	0.004	0.028		Cu-Ni-Cr
6	0.12	0.26	0.53	0.007	0.030	0.45	0.51	0.79	0.019	0.049		Cu-Ni-Cr-As

図8 Cu, Ni, Cr, Asなどを含有する鋼の硫酸中の耐食性¹⁸⁾

とボイラ低温部における実地試験の結果とは相関性が乏しかった。

例えば、表2に示す B-1～B-6 の鋼の腐食挙動について述べる。硫酸浸漬試験の結果(図8)では、硫酸濃度 60% 以下の比較的低温、低濃度の硫酸に対しては、B-2 (0.3 Cu) が一番優れ、次に B-5 (0.3 Cu-0.2 Ni-0.06 As) の耐食性が続く。硫酸濃度 70% 以上の高温、高濃度の硫酸に対しては、B-1 (軟鋼)、B-4 (0.4 Cu

図9 Cu, Ni, Cr, Asなどを含有する鋼のボイラ A の節炭器における実地試験結果 (2, 712h)¹⁸⁾

-0.2 Ni) および B-6 (0.5 Cu-0.5 Ni-0.8 Cr) の耐食性が優れている。

一方、上記鋼の継目無鋼管を試作し、表3に示すボイラ A の節炭器に使用して実地試験したところ、B-6 の鋼のみ良好な耐食性が発揮された(図9)。すなわち、低温、低濃度の硫酸あるいは高温、高濃度の硫酸に対する耐食性の優れた鋼が必ずしも耐硫酸露点腐食性が優れているとは言えない。

このため、実際のボイラの低温部の腐食環境を調査した結果、実験室的な硫酸浸漬試験と異なる点は、1 つは比流量、他の 1 つは腐食生成物および堆積物の点であることがわかった。すなわち、ボイラの低温部において

図 10 実験室的硫酸露点腐食試験装置¹⁸⁾表 3 実地試験に用いたボイラの仕様¹⁸⁾

ボイラの仕様	ボイラ A	ボイラ B
蒸 発 量	4.5 t/h	6 t/h
蒸 気 圧 力	10 kg/cm ² , max.	16 kg/cm ² , max.
蒸 気 温 度	230°C	300°C
使 用 重 油	C重油(3% S)	C重油(3% S)
節炭器給水	入口温度 65~75°C 出口温度 140~150°C	52~62°C 100~115°C
節炭器ガス	入口温度 240~250°C 出口温度 180~190°C	240~260°C 210~230°C
ガ ス 露 点	130~140°C	—

図 11 実験室的試験と実地試験との相関性¹⁸⁾
 実験室的試験: 80 あるいは 85% 硫酸-活性炭混合物 (110°C), 試験時間 24 h
 実地試験: ボイラ B の煙道 金属表面温度 110°C, 試験時間 100 h

図 12 実験室的試験と長期実地試験との相関性¹⁸⁾
 実験室的試験: 85% 硫酸-活性炭混合物 (110°C), 試験時間 24 h
 実地試験: ボイラ B の節炭器 金属表面温度 120~160°C 試験時間 4,008 h

表 4 節炭器に生じた腐食生成物の化学分析結果(2,712h) (wt.%)¹⁸⁾

層	色	C	SO ₄ ²⁻	Fe ²⁺	Fe ³⁺	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

は、凝縮する硫酸の量が金属の表面積にくらべて少ないために、腐食生成物である硫酸鉄が沈澱しやすい条件下にあること、腐食性に影響を与える燃焼生成物が金属表面上に堆積することである。

表 4 は節炭器の鋼管表面上に堆積した物質の化学分析

の結果で、上層は黒色を呈し、その主成分は未燃炭素であり、下層には $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ が混在している。

凝縮する硫酸の比流量が小さいこと、および多量の未燃炭素がボイラデポジット中に含有されることに着目して、図 10 のような試験装置を用いて、硫酸-活性炭混合物中の浸漬試験を行なった。硫酸と粉末活性炭との混合割合は、実際のボイラのデポジットに近似させるために、所定濃度の硫酸 3.3 cc に対し活性炭 1 g である。

表 2 に示す A グループおよび B グループの鋼について、硫酸-活性炭混合物中の浸漬試験の結果とボイラ低温部での実地試験の結果とは良好な相関性が得られた(図 11 および図 12)。

4. 腐食機構

実験室的試験において、粉末状の活性炭-硫酸混合物の腐食環境を用いることにより、実地試験と相関性の高いデータが得られたことから、活性炭が腐食機構の上で重要な役割を呈することが考えられた。

図 13 は 85% 硫酸-活性炭混合物 (110°C) 中における各種鋼の腐食電位の経時変化である。A-1 (軟鋼) の腐食電位は -700 mV (vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) で経時的にはほとんど変化しないのに対し、A-4 (0.4 Cu-0.3Ni-0.4 Cr), A-5 (0.4Cu-0.5Cr) および A-7 (0.4 Cu-0.3 B) などの Cr あるいは B を含有した、耐硫酸露点腐食性の優れた鋼の腐食電位は -200~-300 mV まで貴電位側に変化する。また、同様に腐食電位が貴になる変化が、実際のボイラデポジット-硫酸混合物中においても観察されたことから、ボイラデポジット中の未燃炭素と実験室的試験に用いた活性炭とは同様な腐食機構上の働きがあると考えられる。

図 14 は 85% 硫酸 (110°C) 中における各種鋼のアノード分極曲線である。この分極曲線上において、第 1 段の不動態領域 (-700 mV~0 mV) と第 2 段の不動態領域 (0 mV 以上) が存在し、図 13 において耐食鋼が到達した -200 mV~-300 mV は第 1 段の不動態領域内の安定電位を意味する。なお、この第 1 段の不動態領域内においては、主に $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が生成するためにアノード電流の減少が見られる。Cr あるいは B 含有鋼においては特にその傾向が大きい。

硫酸-活性炭混合物中における腐食試験の結果、腐食電位およびアノード分極挙動の測定結果より、ボイラ低温部に生ずる硫酸露点腐食の機構は図 15 のように説明される。すなわち腐食は第 1、第 2 および第 3 段階の 3 つの段階にしたがって進行する。

第 1 段階はボイラの運転開始、運転停止の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

図 13 85% 硫酸-活性炭混合物中における鋼の腐食電位と時間との関係 (110°C)¹⁹⁾

図 14 85% 硫酸中における鋼のアノード分極曲線 (110°C)¹⁹⁾

* スタートおよびストップ

図 15 鋼の硫酸露点腐食機構¹⁹⁾

る。電気化学的には活性態下の腐食である。

第 2 段階は金属表面温度が設計の基準温度に達して、高温、高濃度の硫酸が凝縮することによって生ずる腐食

で、電気化学的には第1段階と同様活性態下の腐食である。

第3段階は、第2段階の場合とほぼ同じ温度、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って Fe^{3+} イオンが生成する、なお、活性炭の触媒酸化作用については、すでに Schumacher and Heise の方法²⁰⁾として、硫酸第一鉄の酸性水溶液中において、活性炭の存在下で空気を通じ、硫酸第二鉄を製造する方法が見出されている。このような腐食環境下では、Cr あるいは B 含有鋼は第1段不働態化することによって腐食速度を著しく減ずる。一方、軟鋼あるいは Cu 単独含有の非耐食鋼においては、第3段階においても不働態化しえないため腐食速度が大きい。

鋼の腐食速度は主に第2 および第3 段階の腐食過程によって決まるので、耐食鋼と非耐食鋼とは主に第3段階で腐食速度に大きな差を生ずる。

5. 防食対策

5.1 低硫黄重油の使用

公害防止の立場からボイラの燃料は低硫黄重油に移行する方向にあるが、低温部腐食を実際にほぼ無くしてしまうためには0.5%以下のS量の燃料の使用が必要と考えられている。そのためには低硫黄重油あるいはLPGが望ましいが、コストあるいは量的確保の点で問題がある。

5.2 低過剰空気率運転

低過剰空気率で重油を燃焼させれば、 SO_3 の生成が抑えられ、硫酸露点腐食の減少することが当然考えられる¹¹⁾。図16は低過剰空気率運転の一例で、過剰空気率を9.5%から1.5%に低下させると、腐食速度は著しく

図16 過剰空気率と炭素鋼の硫酸露点腐食との関係²¹⁾

減少する。ただ、空気過剰率の低下にはバーナーの改造などが必要であるが、腐食の減少のためには有効な手段の一つである。

5.3 添加剤の注入

添加剤としては、 SO_3 と化合して非腐食性の物質をつくるものが選ばれる。ドロマイト (CaCO_3 と MgCO_3 が主成分)と NH_3 が使用される。

図17は水酸化マグネシウムスラリー注入の有無と SO_3 濃度との関係で、0.06%の水酸化マグネシウムスラリー(重油消費量に対して)で大幅な SO_3 濃度の低下がみられる。

図17 水酸化マグネシウムスラリー注入の有無と SO_3 量²²⁾

図18 硫酸露点腐食と空気予熱器エレメント材料²³⁾

5.4 耐食材料の使用

歴史的には、重油専焼ボイラの運転初期において、ボイラ低温部用材料として各種鋼の比較試験が行なわれた。図 18 は J. F. Barkley²⁸⁾ らによる耐食材料の露点腐食試験結果である。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しているが、Cor-Ten 鋼、Carilloy 鋼などの低合金鋼は Carpenter 20 を除いたステンレス鋼より低い腐食速度となっている。このことから、ボイラ低温部には防食対策として低合金鋼が広く使用されるにいたり、我が国においてはさらに耐食性の優れた低合金鋼開発の研究が活発に行なわれて来た。

筆者らは、実験室的試験方法を用いて、鋼の硫酸露点腐食性に及ぼす添加元素の影響を検討した。その結果を表 5 に示す。なお、合金元素の有効さは、腐食速度に示める割合から、第 3 段階 > 第 2 段階 > 第 1 段階の順で考

表 5 含銅鋼の耐硫酸露点腐食性に及ぼす合金元素の影響²⁴⁾
(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
実験室的試験方法	30% H ₂ SO ₄ × 60°C × 4h	85% H ₂ SO ₄ × 160°C × 4h	85% H ₂ SO ₄ -活性炭混合物 × 110°C × 24h
合金元素の効果			
有 効	S (0.01~0.035%) …最も有効 Sn, As, Sb, Si	Si (≥0.2%) …最も有効 P, Zr, V, W, Mo, Ti	Cr, B
有 害	P, Y, Zr, Mo, W, Ti V, Cr (≥5%) …非常に有害 C, Cr (<5%) …かなり有害	Cr (≥5%)	Si (≥0.8%) …Cu-Cr 鋼 V (≥0.4%) …Cu-B 鋼 As (≥0.1%) …Cu 鋼

図 19 1N 硫酸中における含銅鋼の腐食に及ぼす C と S の相互作用 (35°C)²⁵⁾

図 20 0.3% Cu 鋼の硫酸露点腐食に及ぼす Cr の影響²⁴⁾

表 6 供試材の化学成分 (wt.%)¹⁷⁾

チューブ寸法(mm)	鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
48.6φ×3.6 t	CR1A	0.07	0.42	0.40	0.007	0.021	0.28		1.23
	CR1	0.11	0.20	0.44	0.015	0.010	0.39	0.27	0.71
	炭素鋼	0.08		0.36			0.02	0.02	0.02

えなければならない。

第 1 段階の比較的低温の希硫酸に対しては、Cu の添加が耐食性向上に有効である。しかし、この場合、一定量以上の S の存在が必要である。S 濃度が低く、例えば、0.007% 以下、C/S の重量比が 20 以上、Cu/S の重量比が 30 以上の含銅鋼の耐硫酸性は炭素鋼より著しく劣り、これを加速腐食^{25,26)}と呼んでいる (図 19)。含銅鋼の耐食機構について検討した結果、S 量が十分であれば、硫酸中にある含銅鋼の表面において、Cu₂S の皮膜が生成し、アノードおよびカソードの両反応を抑制する。S 量が不足する場合は、Cu₂S が十分生成されず、Cu が鋼表面に濃縮することにより、カソード面積を増やし、腐食速度を増大させ、加速腐食をもたらす。

表7 ボイラの仕様¹⁷⁾

ボイラの型式	水管式
最高使用圧力	10kg/cm ²
蒸発量	15 t/h
蒸気温度	250℃
熱量	1,200kg/h
燃料	C重油

表8 空気予熱器低温部における腐食試験結果 (2627h)¹⁷⁾

鋼種	腐食減量		侵食深さ	
	平均 (%)	比	平均(mm)	比
CR1A	1.85	1.00	0.17	1.00
CR1	4.05	2.19	0.38	2.24
炭素鋼	9.32	5.04	1.61	9.48

表9 耐硫酸露点腐食鋼の化学成分 (%)^{27)~30)}

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 Sb 0.04~ 0.02~ 0.35 0.35
RIVER-TEN-41 S	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
CRIA	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

第2段階の耐食性には、Si が 0.2% 以上含有されることが重要である。

第3段階の腐食に対しては、Cr あるいは B の耐食効果が大きい。Cr の含有量と腐食量との関係を図 20 に示す。85% 硫酸-活性炭混合物 (110℃) に対する腐食に関しては、Cr 量 1~2% のところに腐食量の極小点があり、Cr 量 18% では不動態化して、腐食はほとんど進行しない。一方、第1段階および第2段階の腐食に対応する 30% H₂SO₄ (60℃) および 85% H₂SO₄ (160℃) 中では、Cr 量の増大とともに腐食が増加する傾向があることから、耐露点腐食性に最適の Cr 量は 1~1.5% であろう。

以上の結果をもとに、ボイラ低温部の鋼板および鋼管用材料として、低合金鋼 CRIA 鋼 (1.2Cr-0.3Cu) が実用化された。

CRIA の使用実績の一例として、表 6 の供試材 48.6φ×3.6t の継目無鋼管を、15 ton/h の重油専焼ボイラ (表 7) の空気予熱器に使用した。表 8 に示すように、平均腐食減量の比は CRIA 鋼:CR1 鋼:普通鋼:1:2:5、最大腐食深さは CRIA 鋼:CR1 鋼:普通鋼:1:2:9 の結果が得られ、実験室的試験で予想された如くに、実地試験でも良好な耐食性が CRIA 鋼に関して実証された。

現在、CRIA 鋼以外にも各種低合金鋼が耐硫酸露点腐食鋼として開発されており、その成分を表 9 に示す。

6. 結 言

重油専焼ボイラの低温部に生ずる硫酸露点腐食に関し

て、一つの材料開発の経緯を、試験法の開発、腐食機構の解明、合金元素の検討と材料の実用化について系統的に記述した。この解説が腐食、防食の分野でご活躍される方々に少しでも参考になれば幸甚である。

文 献

- 1) 平 武信: 石油学会誌, **2**, 267 (1959).
- 2) 栄 幸雄, 原田良夫: 化学工学, **31**, 21 (1967).
- 3) A. Dooley and G. Wittingham: Trans, Faraday Soc., **42**, 354 (1946).
- 4) G. Wittingham: Trans, Faraday Soc., **44**, 141 (1948).
- 5) G. Wittingham: J. Appl. Chem., **1**, 382 (1951).
- 6) W. F. Harlow: J. Inst. Fuel, **32**, 120 (1959).
- 7) K. Wickert: Werk u. Korr., **16**, 1048 (1965).
- 8) 大塚唯男: 燃料協会誌, **39**, 91 (1960).
- 9) 中沢 脩: 火力発電, **16**, 532 (1965).
- 10) E. S. Lisle and J. D. Sensenbaugh: Combustion, **36**, No. 1, 12 (1965).
- 11) F. Glaubitz: Werk. u. Korr., **16**, 1033 (1965).
- 12) P. Müller: Chem. Eng. Tech., **31**, 345 (1959).
- 13) H. D. Taylor: Trans. Faraday Soc., **47**, 1114 (1951).
- 14) W. Grim: Combustion, **35**, No. 3, 38 (1963).
- 15) 小若正倫, 諸石大司, 長野博夫: 火力発電, **21**, 168 (1970).
- 16) D. Flint and R. W. Kear: J. Appl. Chem., **1**, 388 (1951).
- 17) 長野博夫: 学位論文 (京大, 1976.3).
- 18) 小若正倫, 諸石大司, 長野博夫: 日本金属学会誌, **34**, 23 (1970).
- 19) 小若正倫, 長野博夫: 日本金属学会誌, **34**, 32

- (1970).
- 20) E. A. Schumacher and G. W. Heise: U. S. Patent. 2 365 729.
- 21) 黒田 博, 縄田 豪: 火力発電, **16**, 561 (1965).
- 22) 荒牧幹雄, 森田正夫, 原田良夫, 土居将能, 平山 昭, 中村俊彦: 三菱重工技報, **5**, 589 (1968).
- 23) J. F. Barkley, H. Karlsson, A. A. Berk, C. F. Stark and R. U. Burdick: Bureau of mines report of investigation 4996, Aug., 1953.
- 24) 小若正倫, 長野博夫: 日本金属学会誌, **34**, 1017 (1970).
- 25) 長野博夫: 日本金属学会誌, **38**, 87 (1974).
- 26) 長野博夫: 日本金属学会誌, **38**, 95 (1974).
- 27) 寺前 章, 門 智, 乙黒靖男, 轟 理市: 富士製鉄技報, **17**, 103 (1968).
- 28) 久保田広行, 玉田明宏, 福田 有, 石津善雄, 能勢二郎, 寺沢三郎, 門間玄悟: 日本鋼管技報, No. 44, 140 (1968).
- 29) 高村 昭, 荒川 要, 坪井孝悦, 林 登, 応和俊雄, 高石一英, 藤永恭三: 神戸製鋼技報, **19**, No. 3, 2 (1969).
- 30) 小若正倫, 長野博夫: 住友金属誌, **23**, 273 (1971).