硫 黄 露 点 腐 食 機 構*

小 若 正 倫** 長 野 博 夫**

Masamichi Kowaka and Hiroo Nagano : Mechanism of Sulfur Dewpoint Corrosion.

To clarify the mechanism of sulfur dewpoint corrosion of steels, measurements of the corrosion potentials of steels in the mixtures of sulfuric acid-commercial active carbon powder and sulfuric acid-boiler deposit were carried out, and the effects of active carbon and unburned carbon in boilers on the corrosion were discussed from these results. Further, the anodic polarization curves of steels in sulfuric acid of high temperature and concentration were measured so as to investigate the relation between the anodic polarization characteristics and the resistance of steels for sulfur dewpoint corrosion. The experimental results may be summarized as follows.

(1) In the mixtures of 65~85% sulfuric acid and active carbon at 110°C, the corrosion potentials of corrosion resistant steels containing chromium or boron shifted exceedingly in the noble direction, while those of non-corrosion resistant steels such as mild or copper steel hardly changed during the test period. It means that the former became the first stage passive state, and the latter still retained the active state. The commercial active carbon powder exerted the same influence as unburned carbon in the boiler deposit on the corrosion mechanism.

(2) The first stage passive current densities of steels in the anodic polarization curves in 80 or 85% sulfuric acid at 110°C decreased with increasing chromium content in steels. The low first stage passive current density correlated with the high resistivity for sulfur dewpoint corrosion.

(3) The mechanism of sulfur dewpoint corrosion seems to be composed of the corrosion process of three steps. The first step is the corrosion of steels in the sulfuric acid of relatively low temperature and concentration, the second step is in the sulfuric acid of high temperature and concentration, and the third step is in the unburned carbon sufficiently containing sulfuric acid of the same temperature and concentration as in the second step. The corrosion rates of steels may be determined chiefly by the corrosion of the second and third steps. Corrosion resistant steels containing chromium or boron become the first stage passivation in the third step process, and their corrosion rates are extremely retarded.

(Received May 26, 1969)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾において、ボイラー低温部における硫黄露点腐食の実験室的迅速試験を種々検討の結果、硫酸-活性炭混合

物中における腐食試験と実地試験とがきわめて良好な相関性を有することを報告した。

この事実より、硫黄露点腐食において、活性炭が重要な働きをすることが明らかである。鋼の硫黄露点腐食機構を

** 住友金属工業株式会社中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Amagasaki)

* 1968年9月本会仙台大会および1969年3月本会東京大会に発表；硫黄露点腐食に関する研究(第2報)
(1) 小若, 諸石, 長野: 金属学会誌, **34**(1970), 23.

明らかにするために、次の2種類の実験を行なった。その第一は、硫酸-活性炭粉末および硫酸-ボイラー付着物における鋼の腐食電位の測定で、これより、腐食におよぼす活性炭、ボイラー未燃炭素の作用を検討した。

その第二は、高温、高濃度硫酸中の鋼のアノード分極曲線の測定で、アノード分極特性と耐硫黄露点腐食性との関係を調べた。従来、硫酸中における鋼のアノード分極挙動に関する研究は数多いが^{(2)~(10)}、これらは、鋼の硫酸中におけるアノード防食、あるいは純然たる不動態の研究のために行なわれたものである。実際のプラント中の耐食性とアノード分極挙動との関連を検討したのは今回が最初ではないかと思う。

II. 実験方法

1. 供試材

本実験に用いた材料は、前報の Table 1 に示すAグループの一部と、さらに Cu あるいは Cr 含有量を少し高め

研摩した。腐食環境は Table 2 に示す。硫酸溶媒中に市販活性炭粉末、ガラス粉末、ボイラー付着物を混合し、この混合物中における鋼の腐食電位変化を測定した。硫酸-活性炭混合物の混合割合は、前報の Table 12 に記述した通りで、活性炭 1g に対し、所定濃度の硫酸 3.3cc である。ガラス粉末およびボイラー付着物の場合は、活性炭に準じて混合した。温度は 110°C である。

電位測定装置を Fig.1 に示す。電位計は日立堀場の M5 型 pH メーターを使用した。照合電極として、飽和硫酸カリウム-硫酸第 1 水銀電極(以下 S.M.S.E. と略す)を使用し、試験片と照合電極間の温度差、イオン濃度差にもとづく液間電位差は、各測定において一定であるので、補正は行なわなかった。

3. 高温、高濃度硫酸中の鋼のアノード分極曲線の測定

試験片 : 3φ×20 lmm (露出面積は約 1.2 cm²)

Table 1 Chemical compositions of steels (wt%)

No. of steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	B	Remarks
A-1	0.12	0.37	0.45	<0.035	<0.035	0.06				
2	0.13	0.31	0.56	0.018	0.027	0.15				Cu
3	0.10	0.22	0.25	0.003	0.042	0.35				Cu
4	0.07	0.31	0.36	0.013	0.017	0.40	0.33	0.36		Cu-Ni-Cr
5	0.11	0.35	0.49	0.010	0.022	0.40		0.49		Cu-Cr
6	0.10	0.55	0.49	0.012	0.014	0.48	0.49	0.93		Cu-Ni-Cr
7	0.12	0.44	0.59	0.012	0.021	0.38			0.25	Cu-B

Table 2 Corrosive environments for measurement of corrosion potentials of steels

65% H ₂ SO ₄ -active carbon
75% H ₂ SO ₄ -active carbon, active carbon sat'd.with Fe ₂ (SO ₄) ₃ -glass powder, glass powder sat'd.with Fe ₂ (SO ₄) ₃ , boiler deposit
80% H ₂ SO ₄ -active carbon
85% H ₂ SO ₄ -active carbon, active carbon sat'd.with Fe ₂ (SO ₄) ₃ -glass powder, glass powder sat'd.with Fe ₂ (SO ₄) ₃ , boiler deposit

た鋼で、その化学成分を Table 1 に示す。これらは、いずれも熱間鍛造、熱間圧延後、900°C×30 min, AC の熱処理を施した。

2. 硫酸-活性炭混合物中の鋼の腐食電位の測定

試験片は 20×30×3 mm でエメリー研摩紙で No.0 まで

- (2) W.P.Banks and J.D.Sudbury: Corrosion, **19** (1963), 300 t.
- (3) E.Maahn: Brit. Corros.J., **1** (1966), 350.
- (4) J.R.Meyers and R.K.Saxer: Corrosion, **22** (1966), 346.
- (5) M.E.Komp and H.E.Trout: ibid, **24** (1968), 11.
- (6) O.L.Riggs, Jr.: ibid, **20** (1964), 275 t.
- (7) J.G.Hines and R.C.Williamson: Corr.Sci., **4** (1964), 201.
- (8) J.G.Hines and R.C.Williamson: ibid, **4** (1964), 221.
- (9) 前川, 中島: 防食技術, **14** (1965), 201.
- (10) 長崎, 染野, 陳: 金属学会誌, **29** (1965), 1015.

Fig.1 Apparatus for measurement of corrosion potential at high temperature

試験液: 65, 75, 80, 85% H_2SO_4 , 温度 $110^\circ C$, 液量 500 cc

測定装置: 分極測定装置を Fig. 2 に示す。ポテンシオスタットは日亜計器の N-FP₂, 柳本製作所の V 8-2010 を使用した。

前処理: エメリーで No. 0 まで研摩後, エーテル脱脂, 希塩酸, 希硫酸によるエッチ後, 蒸留水で洗浄し, 試験液に浸漬させた。

Fig. 2 Electrochemical test cell used

アノード分極を始める前に, 100 mA/cm^2 で 5 分間陰分極後, 電流をきって放置し, 腐食電位が一定値に達してから, アノード分極曲線を測定した。

III. 実験結果

1. 硫酸-活性炭混合物中の鋼の腐食電位

前報⁽¹⁾でえられた各種濃度の硫酸-活性炭混合物における鋼の腐食速度を再び Fig. 3 に示す。この環境におけ

Fig. 3 Variation of corrosion rates of steels with acid concentration in the mixtures of sulfuric acid-active carbon at $110^\circ C$

る鋼の腐食電位の経時変化を Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7 に示す。硫酸濃度 65~85% において, 耐硫黄露点腐食性の優れた鋼 A-4 (0.4 Cu-0.3 Ni-0.4 Cr), A-5 (0.4 Cu-0.5 Cr), A-7 (0.4 Cu-0.3 B) の腐食電位は, 試験片を浸漬後数 10 分後に著しく貴に変化する。これらの鋼の安定する電位は, 後述するアノード分極曲線によれば, 第 1 段不動態領域内にある。耐食性の良くない鋼 A-1 (軟鋼) の腐食電位は, 経時的にはほとんど変化せず, 活性態のままである。

耐食鋼がこのような第 1 段不動態化する原因を明らかにするために, 耐食鋼および非耐食鋼の代表として, それぞれ A-4, A-1 を選び, 硫酸- Fe^{+3} イオンを飽和する場合と

Fig. 4 Corrosion potential vs. time curves for steels in the mixture of 65% H_2SO_4 -active carbon at $110^\circ C$

Fig. 5 Corrosion potential vs. time curves for steels in the mixture of 75% H_2SO_4 -active carbon at $110^\circ C$

Fig. 6 Corrosion potential vs. time curves for steels in the mixture of 80% H_2SO_4 -active carbon at $110^\circ C$

含まない場合の活性炭ないしガラス粉末混合物中の腐食電位の経時変化を測定した結果を Fig. 8 に示す。前述したように硫酸-活性炭中では、75, 85% H_2SO_4 いずれにおいても A-4 の腐食電位のみ貴に変化する。硫酸液量を減少するために用いたガラス粉末-硫酸混合物中では、A-4, A-1 のいずれの電位も無変化であった。75% H_2SO_4 - Fe^{+3} イオンを飽和させたガラス粉末あるいは活性炭混合物中で、A-4, A-1 の腐食電位は 0 mV vs. S.M.S.E. にまで貴に変化した。A-1 の電位は不安定で、途中で逆戻りして、再

び卑に戻る傾向がある。85% H_2SO_4 - Fe^{+3} イオンを飽和したガラス粉末あるいは活性炭混合物中では、A-1 の腐食電位は経時的に無変化で、A-4 の電位のみ -200 mV 位まで貴になる。

Fig. 9 は実際のボイラー低温部の金属表面に堆積したボイラー付着物を採取して、85% H_2SO_4 ボイラー付着物の混合物中における A-1, A-4 の腐食電位の経時変化である。混合割合 (a) は、実験室の硫黄露点腐食試験に用いた硫酸-活性炭混合物の硫酸浸潤度とほぼ同じである。この条件下

Fig. 7 Corrosion potential vs. time curves for steels in the mixture of 85% H_2SO_4 -active carbon at 110°C

x	A-4	A-1
Active carbon	1 —○—	5 —●—
Active carbon sat'd with $Fe_2(SO_4)_3$	2 —□—	6 —■—
Glass powder sat'd with $Fe_2(SO_4)_3$	3 —△—	7 —▲—
Glass powder	4 —▽—	8 —▼—

Fig. 8 Corrosion potential vs. time curves for steels in various kinds of mixtures of (a) 75% and (b) 85% H_2SO_4 -x at 110°C

Fig. 9 Corrosion potential vs. time curves for steels in the mixtures of 85% H_2SO_4 and boiler deposit at 110°C

では、A-1, A-4 両材料とも、腐食電位は約 0 mV に飛躍しており、Fig. 8 の 75% H_2SO_4 - Fe^{+3} イオン飽和のガラス粉末あるいは活性炭の結果と同じである。この類似性の原因は、実際のボイラー付着物中には、未燃炭素硫酸以外に腐食生成物、水分など種々のものが含まれており、85% H_2SO_4 と混合しても、混合物中の硫酸が希釈されて 75% 程度に下がったためと考えられる。混合に用いる 85% H_2SO_4 の量を増やして、固液界面が明瞭に区分される混合比 (b) では、腐食電位の飛躍は -200 mV までである。

以上の結果、市販の活性炭粉末とボイラー付着物の未燃炭素は腐食機構上同じ作用をする。すなわち、溶出 Fe^{+} イオンを触媒酸化し、この結果、耐食鋼は第 1 段不動態化し、非耐食鋼は活性態のままである。

2. 高温、高濃度硫酸中の鋼のアノード分極特性

鋼の耐硫黄露点腐食性は、高温、高濃度の硫酸中における鋼の不動態化傾向に依存することが明らかになった。そのため、110°C の 65~85% H_2SO_4 中における鋼のアノード分極曲線を測定した。参考までに Fig. 10 に高温、高濃度硫酸中における鋼の浸漬試験結果を示す。腐食はいずれも活性態腐食である。B 含有の A-7 の耐食性が非常に優れている。鋼の硫酸中におけるアノード分極曲線には、第 1 段不動態領域 (硫酸鉄皮膜生成領域) と第 2 段不動態領域 (従来の不動態領域) が存在する⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾。110°C の静止硫酸中の鋼のアノード分極曲線には、Ar で脱気した場合と、空気開放のままとの間の相違はなかった。不動態化電流密度、不動態保持電流密度は、電位掃引速度、攪拌速度の大きい程増大する。

Fig.11 は、110°C, 85% H_2SO_4 中における A-1, A-4 の分極曲線の再現性を示す図である。各鋼について、実線および点線の曲線は、試験片および試験液を新しく更新して行なった2回の実験結果を示すものである。鋼のアノード分極挙動におよぼす硫酸濃度、合金元素の影響に関する検

討は、Fig.11 の再現性の程度を基準にして行なった。次に示す結果は、いずれも電位掃引速度は 25 mV/min, 空気開放下で行なったものである。

Fig.12, Fig.13, Fig.14, Fig.15 に 65, 75, 80, 85% H_2SO_4 中における鋼のアノード分極曲線を示す。また Table 3,

Fig.10 Variation of corrosion rates of steels with acid concentration in H_2SO_4 at 110°C. Stagnant condition

Fig.12 Anodic polarization curves for steels in air-opened 65% H_2SO_4 at 110°C. Sweep rate: 25 mV/min

Fig.11 Reproducibility of anodic polarization curves for steels at different conditions in 85% H_2SO_4 at 110°C

Fig.13 Anodic polarization curves for steels in air-opened 75% H_2SO_4 at 110°C. Sweep rate: 25 mV/min

Table 4 に分極諸性質の要約したものを示す。分極特性として、腐食電位、不働態化電位 (E_{p1} , E_{p2}), 不働態化電流密度 (I_{p1} , I_{p2}), 不働態保持電流密度 (I_{ps1} , I_{ps2}) を求めた。添字の 1, 2 は第 1 段不働態, 第 2 段不働態の区分を示す。

硫酸濃度が高い程, 腐食電位は貴, 第 2 段不働態化電位は卑に移行する。第 1 段不働態化電位は, 電位掃引速度, 25 mV/min では明瞭に示されないが, だいたい 75% H_2SO_4 中で最も貴である。不働態化電流密度, 不働態保持電流密度に関して, 第 1 段不働態では 75% H_2SO_4 中で最小, 第 2 段不働態では硫酸濃度の高い程, 電流密度は小さい。合

金元素の影響として, Cr 量が増す程, 80 ないし 85% H_2SO_4 中における第 1 段不働態保持電流密度が小になり, 第 2 段不働態保持電流密度は 65~85% H_2SO_4 中で小さくなる。

Table 5 に 85% H_2SO_4 中に, 鋼を不働態保持電流密度が第 1 段および第 2 段不働態領域で最も小さい電位の -250 mV, 750 mV に各々 3 hr, 15 hr 保持後, 生成した腐食生成物を示す。生成した腐食生成物は電流切断後直ちに極薄のガラスチューブに採取し, 両端を密閉して, 外側のガラスごしに X 線を当てて, X 線回折を行なった。-250 mV では, $FeSO_4 \cdot H_2O$ が主に生成した。750 mV では, 腐

Fig. 14 Anodic polarization curves for steels in air-opened 80% H_2SO_4 at 110°C
Sweep rate : 25 mV/min

Fig. 15 Anodic polarization curves for steels in air-opened 85% H_2SO_4 at 110°C
Sweep rate : 25 mV/min

Table 3 Polarization data summary for steels tested in air-opened (a) 65% and (b) 75% H_2SO_4 at 110°C

Steel	Corrosion potential (mV)	First passivation (sulphation) range			Second passivation range		
		E_{p1} (mV)	I_{p1} (ma/cm ²)	I_{ps1} at -250 mV (ma/cm ²)	E_{p2} (mV)	I_{p2} (ma/cm ²)	I_{ps2} at 750 mV (ma/cm ²)
(a) 65% H ₂ SO ₄							
A-1	-840	-790	3.2	2.7	185	44.6	10.1
2	-832	-780	3.2	2.5	150	35.1	9.4
3	-855	(-750)	(2.6)	2.6	190	42.0	9.7
4	-830	-775	3.1	2.6	160	42.0	9.2
5	-844	-796	3.6	2.6	210	37.8	9.0
6	-830	-770	3.7	2.8	220	34.3	9.0
(b) 75% H ₂ SO ₄							
A-1	-835	-710	1.6	1.6	45	6.9	1.7
2	-815	-665	1.6	1.6	70	7.4	1.8
3	-840	-740	1.7	1.6	55	6.6	1.8
4	-810	-635	2.1	1.5	60	19.4	1.5
5	-820	-765	1.7	1.6	75	14.9	1.3
6	-810	-615	2.4	1.9	90	11.6	1.4

Table 4 Polarization data summary for steels in air-opened (a) 80% and (b) 85% H_2SO_4 at 110°C

Steel	Corrosion potential (mV)	First passivation (sulphation) range			Second passivation range		
		E_{p_1} (mV)	I_{p_1} (ma/cm ²)	I_{ps_1} at -250 mV (ma/cm ²)	E_{p_2} (mV)	I_{p_2} (ma/cm ²)	I_{ps_2} at 750 mV (ma/cm ²)
(a) 80% H ₂ SO ₄							
A-1	-802	-720	2.0	2.1	25	4.0	0.67
2	-798	-700	2.0	1.8	20	3.8	0.63
3	-810	-775	2.1	2.0	80	4.1	0.67
4	-775	-645	2.2	1.5	40	4.0	0.55
5	-798	-616	2.2	1.8	53	4.9	0.55
6	-766	-640	2.5	1.8	58	5.6	0.48
(b) 85% H ₂ SO ₄							
A-1	-792	-727	3.6	3.3	0	4.0	0.26
2	-795	-735	3.4	3.2	0	4.2	0.27
3	-810	-755	4.5	3.4	0	4.2	0.33
4	-780	-730	4.6	2.5	15	3.6	0.22
5	-802	-743	6.0	2.6	5	3.8	0.22
6	-766	-709	5.6	1.9	0	4.2	0.09

Table 5 Analysis for corrosion products after maintaining specimens at selected passive potential in 85% H_2SO_4 at 110°C

Steel	X-ray examination		Emission spectrographic analysis							
	-250mV, 3 hr	750 mV, 15 hr	-250 mV, 3 hr				750 mV, 15 hr			
			Si	Cu	Ni	Cr	Si	Cu	Ni	Cr
A-1	$FeSO_4 \cdot H_2O$ (ms)	× (m)	++	++	+	-	+++	++	+	-
3	$FeSO_4 \cdot H_2O$ (m)	× (s)	+++	+++	+	+	+++	++	-	+
6	$FeSO_4 \cdot H_2O$ (w)	× (ms)	+++	+++	+++	++	++	++	+	+

食生成物の量が、-250mV の場合にくらべ著しく少ない。回折像はシャープであるが、ASTM カードにはない物質が生成している。発光分光分析の結果では、Cr 含有鋼では Cr の濃縮がある。Cr の酸化物が出来ているためではないかと思われる。

IV. 考 察

実験結果で次の事柄が明確にされた。ボイラー低温部の金属表面に凝縮する硫酸の濃度は、ほぼ $H_2SO_4-H_2O$ の気液平衡図に従うことを確認した。実際は、未燃炭素が多量に存在するために、 $H_2O+SO_2+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2SO_4$ の反応が未燃炭素によって触媒酸化されて進行するので⁽¹¹⁾、いくらか濃くなる傾向がある。この未燃炭素は活性炭の性質を有し、腐食機構上、市販の活性炭粉末と同じ作用をする。110°C の 65~85% H_2SO_4 -活性炭混合物中では、70 ないし 75% H_2SO_4 混合物中で、各鋼の腐食速度は最小で、鋼種間の耐食性の差はほとんどない。80 ないし 85% H_2SO_4 -活性炭混合物中で、Cr あるいは B 含有の耐食鋼の腐食速度は著しく低いが、これは第 1 段不働態化するためである。活性炭の働きは、主に、溶出 Fe^{+2} イオンを触媒酸化して Fe^{+3} イオンとすることによって、耐食鋼の不働態化を容易ならし

める⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾。軟鋼、Cu 鋼などは 80% 以上の濃度の硫酸中では不働態化し難い。

また、アノード分極特性を検討した所、耐硫黄露点腐食性の高い鋼の第 1 段不働態保持電流密度が 110°C の 80 ないし 85% H_2SO_4 中で他の鋼に比較し、かなり小さかった。

以上のデータに基づいて、鋼の硫黄露点腐食の機構を考えると Fig. 16 のようになる。硫黄露点腐食は 3 段階の過程に従って進行する。

第 1 段階は、ボイラーの運転開始、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, Si, Sb が有効で、P が害がある⁽¹⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

第 2 段階は、金属表面温度が平衡に達して、凝縮した高温、高濃度の硫酸によって腐食が進行する。この場合も腐食速度はかなり大きい。合金元素として B が有効である。

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

(12) A.C. Makrides : J.E.C.S., 108 (1961), 412.

(13) 小若, 諸石, 室谷 : 1966 年 4 月 東京大会講演概要.

(14) 寺前, 門, 乙黒, 轟 : 金属学会誌, 32 (1968), 954.

(11) K. Wickert : Werks.u.Korr., 16 (1965), 1048.

めに、その触媒酸化によって Fe^{3+} 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 段不働態化して、腐食速度を著しく減じ、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って腐食速度は大きい。腐食速度は主に第 2、第 3 段階の腐食過程によって決まるので、耐食鋼と非耐食鋼はここでその腐食速度に大きな差が生ずる。

Fig. 16 Mechanism of sulfur dewpoint corrosion of mild and corrosion resistant low alloy steels

Fig. 17 Difference of electrochemical behavior of mild and corrosion resistant low alloy steels during sulfur dewpoint corrosion

硫黄露点腐食機構を電気化学的に説明すると Fig. 17 のようになる。すなわち、第 1 段階では、耐食鋼、非耐食鋼とも活性態腐食を呈する。カソード反応は水素イオンの還元反応である。第 2 段階の高温、高濃度硫酸による腐食も活性態腐食でカソード反応としては水素イオンの還元反応が主で、 Fe^{3+} イオンの還元反応はきわめて少ない。第 3 段階では、カソード反応は、多量の Fe^{3+} イオンが存在するために、 Fe^{3+} と水素イオンの両還元反応が併行する。耐食鋼は第 1 段不働態化し、腐食速度を著しく減じ、非耐食鋼は活性態のまま腐食速度は大きい。

V. 結 言

高温、高濃度硫酸 - 活性炭混合物中の鋼の腐食電位、硫酸単独中におけるアノード分極曲線の測定より、次の結果を得た。

(1) 110°C の $65 \sim 85\% \text{H}_2\text{SO}_4$ - 活性炭混合物中で、Cr あるいは B 含有の耐硫黄露点腐食鋼の腐食電位は、経時的に著しく貴に変化し、一方、軟鋼あるいは Cu 単独鋼のような非耐食鋼の電位はほとんど無変化であった。前者は第 1 段不働態にあり、後者は活性態にあることを示す。市販の活性炭粉末と実際のボイラー付着物中の未燃炭素は、腐食機構上同じ作用をする。活性炭は、溶出 Fe^{2+} イオンを触媒酸化して Fe^{3+} を多量に生成し、耐食鋼の第 1 段不働態化を容易ならしめる働きがある。

(2) 110°C の $65 \sim 85\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 中で各種鋼のアノード分極曲線を測定した。その結果、硫酸濃度が高い程、腐食電位は貴、第 2 段不働態化電位は卑になる。第 1 段不働態化電位は、曲線には明確でないが、 $75\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 中で最も貴である。不働態化電流密度、不働態保持電流密度に関して、第 1 段不働態では $75\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 中で最小、第 2 段不働態では、硫酸濃度の高い程小さい。 80 ないし $85\% \text{H}_2\text{SO}_4$ において、第 1 段不働態保持電流密度は、Cr 量の高い程低くなるが、これは耐硫黄露点腐食性の高いことと対応する。

(3) 今迄、明らかになった事柄より、硫黄露点腐食機構は、次の 3 段階の過程より成り立つと考えられる。

第 1 段階：比較的低温、低濃度の硫酸による腐食、電気化学的には活性態腐食である。

第 2 段階：高温、高濃度硫酸による腐食、電気化学的には第 1 段階と同様に活性態腐食である。

第 3 段階：未燃炭素を多量に含む高温、高濃度硫酸による腐食である。同時に Fe^{3+} イオンが多量に存在するため、Cr あるいは B 含有の耐食鋼は第 1 段不働態化して、その腐食速度を著しく減ずる。一方、軟鋼、Cu 単独鋼などの非耐食鋼は活性態のままである。腐食速度は、主に第 2、第 3 段階の腐食によって決まるので耐食鋼と非耐食鋼の腐食速度の差はかなり大きい。