

氏 名	長 野 博 夫 なが の ひろ お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 862 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	低合金鋼の硫酸露点腐食に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 吉 沢 四 郎 教 授 村 上 陽 太 郎 教 授 遠 藤 吉 郎

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は重油専焼ボイラの腐食問題として重要なボイラ低温部の硫酸露点腐食に関して、実際の現象を再現しうる実験室的試験方法を開発し、これによって腐食機構を解明し、さらにこれを応用して新しい耐食材料を開発するに至った研究をまとめたもので、緒論、8章及び総括からなっている。

緒論では本研究の目的と概要を述べている。

第1章は鋼の硫酸露点腐食に及ぼす各種要因の影響と防食対策について従来の研究をまとめたものである。燃焼ガス中に存在する SO_3 の生成機構、 SO_3 濃度に及ぼす燃料油中の S と燃焼時の過剰空気率の影響、腐食速度と燃焼ガスの酸露点及び金属表面温度との関係並びに種々の防食対策について述べている。またこの中で本研究の目的である耐硫酸露点腐食性低合金鋼の開発の重要性について述べている。

第2章は耐硫酸露点腐食鋼開発のための実験室的腐食試験法に関するものである。従来行われて来た硫酸中の浸漬試験では、実地試験結果との間の相関性が乏しかった。そのためボイラ腐食環境の解析を行い、金属表面に凝縮する硫酸の比液量並びにボイラデポジット中に大量に含まれる活性炭の働きを有する未燃炭素の作用に着目して、高濃度硫酸-活性炭混合物中での浸漬試験を行なった。その結果、この実験室的方法による試験結果と実地試験結果との間に良好な高相関性を見出している。

第3章では高温、高濃度硫酸-活性炭あるいは硫酸-ボイラデポジット中の鋼の腐食電位及び高温、高濃度硫酸中のアノード分極曲線の測定より、硫酸露点腐食機構の解明を試みた結果を述べている。その結果、鋼の硫酸露点腐食を経時的に第1（低温、低濃度硫酸による活性態下での腐食）、第2（高温、高濃度硫酸による活性態下での腐食）、第3（未燃炭素存在下での腐食）の3段階の腐食過程が存在することを明らかにし、その過程中的耐食鋼と非耐食鋼との差違を観察している。

第4章及び第5章は耐硫酸露点腐食性に及ぼす合金元素の影響に関するものである。3段階の露点腐食過程に対応した実験室的試験法として60℃、30%硫酸（第1段階に対応）、160℃、85%硫酸（第2段階に対応）及び110℃、85%硫酸-活性炭混合物（第3段階に対応）を用いて試験し、特に第3段階の腐食に対

する耐食性を重視して Cu-Ni 鋼, Cu 鋼, Cu-Cr 鋼ベースで合金元素の影響を検討している。その結果第1段階には S, 第2段階には Si, 第3段階には Cr 及び B が有効であることを認めている。耐硫酸露点腐食性の上では, 第3段階の腐食に対し第1段階の不働態化が重要であることがわかったので, 第5章において高温, 高濃度硫酸中における鋼のアノード分極挙動に及ぼす各種合金元素の影響を検討している。その結果, 耐硫酸露点腐食性を向上させる元素は第1段階の不働態保持電流を著しく小さくする働きがあることがわかった。

第6章及び第7章は露点腐食の第1段階の腐食に関連した希硫酸中における含銅鋼の腐食機構に関する研究をまとめたものである。

第6章では, Cu を0.3%前後含有する鋼の希硫酸に対する耐食性についてしらべ, S 量が0.007%以上であれば, 非常に耐食的であるが, S 量が0.007%以下, C 量/S 量の比が20以上では却って腐食が促進される現象を見出している。その機構について Cu^{2+} イオン及び H_2S の影響の検討並びに分極曲線の測定によりしらべ, その結果, 耐食性含銅鋼においては, 耐食性 Cu_2S 皮膜が鋼表面に生成し, 主にカソード活性点を被うことにより耐食性が発揮されることがわかった。しかるに低硫黄含銅鋼では, 鋼中のセメントタイトがカソード活性点として腐食の引金となり, 溶出 H_2S が不足するために耐食性 Cu_2S の生成が困難で逆に経時的に Cu が再析出してカソード活性点の面積増大を促す結果腐食反応が増大するものと考えた。

第7章では, 合金元素添加による腐食加速効果をしらべている。すなわち S 量が0.015%以上の合銅鋼に, Y, Zr, Ti, W, Mo, V などを添加すると腐食が促進されることを認め, その原因を検討している。その結果, Y, Zr, Ti 添加鋼では, 鋼中に酸に不溶性の硫化物を生成し, また V, Mo, W 添加鋼では腐食過程で VO_3^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} などのイオンが生じ耐食性皮膜である Cu_2S の生成を妨害することが腐食速度増大の原因と考えている。

第8章は, 上記各章にのべられた研究成果を基礎にして新しく開発した耐硫酸露点腐食 CR1A 鋼鋼の実用化研究に関するものである。すなわち成分的特徴として, 0.3%の銅を含む鋼に対し S 量0.013~0.030% (第1段階に対する耐食性のため), Si 量0.20~0.80% (第2段階に対する耐食性のため), Cr 量1.00~1.50% (第3段階に対する耐食性のため) としたものである。実験室試験において耐硫酸露点腐食性のみならず耐塩酸性, 耐磷酸性なども CR1 鋼 (0.5%Cu-0.5%Ni-0.8%Cr) よりも非常にすぐれ, また炭素鋼と比較すると3~10%の耐食性を有することを認め, また耐高温酸化性も炭素鋼よりもかなりすぐれている結果を得ている。さらに実験試験である重油専焼ボイラの鋼管型空気予熱器及びユングストローム型空気予熱器における長期実地試験において CR1A 鋼の耐食性は CR1 鋼の約2倍, 炭素鋼の5倍以上であることが示された。

最後に以上の研究をまとめて総括としている。

論文審査の結果の要旨

重油専焼ボイラの腐食問題としてボイラ低温部で生ずる硫酸露点腐食は重要である。この研究は, まず実際の現象を再現しうる実験室的試験方法を開発し, これによって腐食の機構を解明し, さらにそれを基

礎として新しい耐食材料を開発するに至った系統的な研究をまとめたものである。

まず、緒論にて本研究の目的、概要を述べた後第1章にて鋼の硫酸露点腐食に及ぼす各種要因の影響と防食対策に関し従来の研究をまとめ解析し、実験室的試験方法の開発、腐食機構の解明、合金元素の影響についての系統的調査、含銅鋼の活性溶解機構の解明、耐食性低合金鋼の開発などの課題を提起している。第2章以下第8章に至るまで逐次これらの問題を取り上げて論じている。

実験室的試験法としては、従来の硫酸浸漬試験では実地試験結果との相関性が乏しいことを指摘し、これに代る方法として高濃度硫酸-活性炭混合物中での浸漬試験を新たに提案し、実験の結果極めて良好な相関性のあることを示している。

腐食機構の研究を行った結果、この腐食は経時的に第1（低温、低濃度の硫酸による活性態下での腐食）、第2（高温、高濃度硫酸による活性態下での腐食）、第3（未燃炭素-活性炭-存在下での腐食）の3段階の腐食過程が存在することを明らかにしている。

次いでこの機構に基づき、合金元素の影響について検討している。すなわち3段階の過程に対応し、60℃、30%硫酸（第1段階に対応）、160℃、85%硫酸（第2段階に対応）及び110℃、85%硫酸-活性炭混合物（第3段階に対応）を用いて、Cu-Ni 鋼、Cu 鋼、Cu-Cr 鋼ベースで合計21元素の影響を調べた。その結果第1段階にはSが有効、第2段階にはSiがよく、第3段階にはCr及びBの効果が大きいことを見出している。腐食の大きさから言えば、第3段階が重要であるが、第3段階の耐食性には第1段不動態化が前提であることをアノード分極挙動の測定から確かめている。

次に含銅鋼の第1段階の耐食性に関係のあるSの挙動を検討し、Sが0.007%以上では耐食性皮膜 Cu_2S が生成し耐食性があり、0.007%以下、C量/S量の比が20以上ではCuの再析出のためカソード活性点が増加し、却って腐食が促進されるという重要な事実を明らかにしている。またY, Zr, Ti, W, Mo, Vなどが含銅鋼の腐食を促進し、これらは Cu_2S 皮膜生成の妨害によるものとしている。

以上の研究結果を基礎に0.3% Cuを含む鋼に0.013~0.03% S（第1段階での耐食性付与）、0.20~0.80% Si（第2段階での耐食性付与）、1.00~1.50% Cr（第3段階での耐食性付与）を含んだ耐硫酸露点腐食鋼（CR1A）を開発し、実験室的試験、長期実地試験を通じてCR1A鋼の耐食性はCR1鋼（0.5% Cu-0.5% Ni-0.8% Cr）の約2倍、炭素鋼の5倍以上であることを確かめている。

以上要するに、この論文は低合金鋼の硫酸露点腐食に関し、合理的な実験室的試験法の開発、腐食機構、合金元素の影響などを系統的に研究し、さらにその結果を基礎にして新しい耐硫酸露点腐食鋼を開発しその優秀性を立証し実用化に成功した経過をまとめたものである。学術上、工業上寄与する処が極めて大きい。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。