ものは米国の規格値とほとんど同じに定め、硬質のものは実測値を参考にして定めた。

h) 衝撃試験

塗膜の耐衝撃性を見る試験である。塗装管の取扱中に受ける衝撃は、塗膜へ直接の場合と、間接の場合とがあるので、それぞれの場合についての試験が規定されている。米国規格を基準にして硬質、軟質ともに同じ値とした。

i) 皮剥ぎ試験

塗膜の接着性の良否を見る試験で、加熱処理後の接着性の変化も試験するようになっている。米国規格では 80°, 100°, 120°, 140° および 160°F (27°, 38°, 49°, 60° および 71°C) で試験することになっているが、本基準では 30°, 40°, 50°, 60°, 70°C で試験するように決めた。

j) 電気抵抗試験

塗料の電気抵抗を測定する試験である。コールドロールエナメルについては従来規格化されたものがないので、本基準では NACE および米国アスファルト協会にある

アスファルト系保護塗覆装に関する暫定規格をそのまま採用した。

k) 吸水性試験

吸水性試験は測定条件を詳細に規定して採用することにし文献および実測値を参考にして数値を決めた。一般にコールドロールエナメルはアスファルト系よりも吸水率の少ないことが認められている。吸水率は添加される充填剤の種類によっても異なり、アスファルトの場合は特に著しい。

4. 合成樹脂系塗装材料

合成樹脂系プライマーとしては JIS G 3491 (1952) 水道用鋼管塗覆装方法には樹脂等の 10% 以下の使用が規定されているが、最近では合成樹脂を主体とした焼付プライマーが盛んに用いられている状態であるので、本基準では、これについて簡単に規定した。

プライマーの性能を向上させるための適当な添加物の使用を認めているが、これは乾性油やドライヤー等が考えられている。

石油精製および石油化学設備の高温腐食*

E. N. Skinner**, J. F. Mason** & J. J. Moran**

高温腐食は石油精製およびこれに関連する石油化学工業において格別の関心事である。この現象を研究するために用いる方法は多くの場合入り組んでいる。確かに高温腐食は水溶液中の腐食に比べて概念的には単純な形を示すけれども、実際は大気温度からはるかにかけ離れた温度で反応が進む関係上、憂慮すべき混乱を招いている。たとえば高温反応をその温度で観察するのは不便であり、その上室温にまで冷却した腐食生成物は反応生成物から相当かけ離れているかも知れない。さらに使用温度では連続的で保護的である表面スケールも、試験のために冷されるまでに亀裂を生じたり剝離する例が多い。またスケール、合金またはその両方が運転中の温度と、観察や試験に都合のよい温度との間で相変化を起こすこともあろう。

腐食環境を厳密に明確化しようとしても、同様の障害が起こる。高温で採取したガスサンプルは低い温度で分析する前にその性質を変えてしまうだろうし、さらに高温では熱拡散が活発になり、たとえば合金組成が常温に

おいて正確に分析できても、拡散によりある少量の成分が表面に濃縮され、逆に合金内部ではその量が不釣り合いになるので、問題がよけいに複雑になる。

この方面の研究に特有のむずかしさがあるにもかかわらず、金属が高温で腐食する機構を知るために、過去 30 年にわたって相当の進展が見られている。少なくとも半ば定量的な水準で腐食過程を示すいくつかの速度式が明らかにされており、またこの式を立証し、これらの偏差を説明するために明らかにされた莫大な文献が蓄積されている。このような研究は必要であり望ましいことではあるが、高温条件に適した材料選定を目的とした応用は、温度の変動によって妨害される。酸化に対する基礎研究ならびに他の高温腐食の研究発表のほとんどは、一定温度、最少の応力条件下での比較的薄い被膜に限られている。結果の定量的な再現性を保とうとするためには、合金表面に連続的で密着性の被膜が存在することが根本条件であるがゆえに、この制限を必要とする。しかしながら、応力、温度の変動、相変化およびスケール自体の厚さの増加などは、すべてスケールの連続性を崩す傾向を示す。結局、与えられた環境に対して、合金の適応性を判断するための理想的に調節された条件下での特定の抵抗性よりも、苛酷な条件下での割れやスポー

* 訳者：石田 拓 (昭和石油(株))

** International Nickel Co., Inc.

(原文) High Temperature Corrosion in Refinery and Petrochemical Service, *Corrosion*, 16, No. 12, 593 t~600 t (1960) Dec.

リングに対する抵抗性の方がスケールの強さを示す場合が多いようである。

構造用基本材料は軟鋼であるが、これよりも高価な合金鋼への切り替えは経費と性能の兼ねあいから決定しなければならない。しかしながら、過剰なスケールの発生を防止するには、温度が 950°F 以上で Cr の存在が必要となる。この実際上の必要量は予想される使用温度に関係してくる。さらにこれより苛酷な高温条件、特に高温強度を必要とする条件では、種々のオーステナイト系不銹鋼やニッケル系合金が使用される。ここでは製油所の装置に使う前述の合金の選定を左右するいくつかの因子について考えてゆくことにするが、オーステナイト系の材料については、他の材料に比し、いくらか重点を置く。

酸 化

空気酸化は他の高温反応よりも詳しく研究され、多くの基礎研究が土台となって実用上役立っている。金、白金を除けば、いかなる鈍金属や合金も常温空气中で不安定である。従って酸化問題では、反応が起こるか起こらないかを判断することは少なく、むしろ反応速度の検討にしばられる。残念なことには、反応速度の問題は熱力学の問題よりも、一般にはるかに複雑なので単純化できない。少し高い温度でのガスと金属間の反応は比較的早く完了してしまう。これは金属とガス間にあって反応速度を制御し連続した早い反応を防止する中間層である反応生成物のためである¹⁾。

実験上の証明に基づく学説の多くは、通常放物線的速度則に基づく保護スケールの生長に対し、拡散の機構を仮定している（スケールの生長は試験時間の平方根に比例する）。しかし前述のごとく材料選定に携わる人々は、

図 1 合金の空気酸化に対するニッケル含有量の影響¹⁾。各サイクルは 1,800°F に 15 min 保った後 5 min 空冷した。

基本的な機構もさることながら、合金類の使用前後の条件についても考慮しなければならない。たとえば一定温度で試験する場合、Fe-Ni-Cr 合金の酸化に対する耐食性は主として Cr 含有量に関係し、合金中の Fe と Ni が占める比率のバランスは二次的な影響しか示さない。しかしながら、循環する温度条件が大きく現われる場合には、耐食性の順序が大幅に変わり、合金およびスケールの物理的性質に影響をおよぼす全成分の釣り合いがより重大な要素となろう。このように Ni 含有量の増加は金属とその酸化物との熱膨張の差を少なくし、それに相当するスケールと金属間の応力を減少させるのに効果がある²⁾。この結果を図 1 に示した。

Cr 以外の元素も一定温度条件下でスケールの生成に影響をおよぼし得る。Si は比較的少量存在しても、鋼中で著しい効果を示す。図 2 に示すように³⁾ 低 Cr の条件下では、Si は重量百分率基準で Cr より効果的であり、Cr 含有量の広い範囲にわたって耐酸化性を大幅に改善する⁴⁾。

図 2 1,250°F における種々の Cr 含有率の 0.5% Mo 鋼の酸化速度に及ぼす Si の影響 (Timken Digest の資料を図化した)

Cr と同様に Al は Fe 系合金の耐酸化性を改善する⁵⁾ が (図 3)³⁾、これの多量の添加は機械的性質を悪くするので好ましくない。溶射、浸漬、拡散浸透などによって Al を表面層だけに適用するならば、この欠点は避けられる。この適用は、ほどよい高温条件における低合金鋼の耐酸化性に対して、特に適切である。これに強い金属結合を作らせ、金属表面に金属 Al をなくしてしまうた

図 3 1,470°F の空气中における鋼の酸化速度に及ぼす Cr または Al の影響

めに、拡散処理を行なえば高温条件において効果的である。使用温度が Al の融点を越える場合には、この処理がぜひ必要になる。

他の添加物を加えない Fe-Ni-Cr 系合金に話を戻すが、空気酸化の環境で多量のスケールを発生しない最高温度限界は、12Cr 合金で 1,400~1,450°F、18-8 鋼や 17Cr 鋼クラスで 1,550~1,600°F、25Cr-12Ni、25Cr-20Ni や Cr 含有の Ni 系合金⁶⁾では 2,000°F までである。前述のように、これらの使用温度限界も周期的な加熱条件下では低減するだろう。高合金鉄合金ではおそらく 100°F 以上のものであろう。十分な技術設計であっても、運転条件の予想外の混乱によって失敗を招くこともあるが、種々の耐熱鋼の能力と限界は十分研究され、その結果が発表されているので、単純な酸化による予想外の失敗はまれであり、一般に不必要である。凝縮水が付着する機会がある場合は、運転停止後に始めて高温条件にさらすことの激しい影響が明らかになることもある。この問題については後で詳しく述べよう。

硫 化

硫黄腐食は空気酸化に次いで頻繁に起こり、その結果の損耗がおそらくより激しいので、酸化よりもむしろ重要である。硫黄腐食は石油精製工程のみならず石油製品の消費に当たっても遭遇することに注意しなければならない。

硫黄が有害な形で存在するときは、常に構造材料の選定を指示し、硫化に対して最高の耐食性を得るために、強度に対しては妥協を必要とすることさえある。

酸化と同様に、硫黄腐食も金属を硫化物スケールに転化して進行し、そのスケールは表面に付着して、腐食していない健全な金属をいくらか保護している。しかしながら硫化物スケールは酸化物に比べてより砕けやすく、剥げ落ちやすいので、酸化よりも破壊的である。さらに酸化物が耐熱性であり、その金属の溶融温度よりもやや高い温度で溶融するのに対し、硫化物は比較的融点が低く、ある系では金属が腐食に伴って共融混合物を形成し得る。下層の金属組成もまた硫化物スケールの融点に影響を与える⁷⁾ (図 4)。

図 4 硫化水素環境で Fe-Ni-Cr 合金に生じる腐食生成物の溶融温度

硫化に対しても Fe, Ni またはその両方と組合せた Cr が主に耐食性に寄与する。合金元素を加えない Fe はむしろ急速にスケールを発生し、純 Ni は多量のスケールが生じないうちに完全に脆化して、ひどい侵食を受ける。主な成分としては、酸化の場合と同様に Al と Si がある程度の保護作用を示す。

時間、温度、腐食性物質の濃度に加えて、硫化は硫黄が存在している形によって著しい影響を及ぼし、ある硫黄化合物に対して耐食的である合金も、他の硫黄化合物に対しては実際に激しい腐食が起こり得る。製油所装置に対する注目すべき 3 種類の硫黄化合物は次の通りである。

- 1) 有機硫化物
- 2) 硫化水素
- 3) 硫黄燃焼生成物

有機硫化物

製油所装置のやや高い温度条件においてサワー原料を採取うものでは、Cr または Cr-Mo 鋼を伝統的に使用し、好結果を得ている。5Cr-1/2Mo 型は 5% も S を含んでいる原料を処理しても良い結果を示した。もちろん 5Cr で耐食性が得られない場合には、12% Cr まで使用できる。温度が 750°F を越え、凝縮水が存在しない蒸留塔底部や原油加熱管などでは 5Cr 鋼が満足に使用できる代表的な例である (図 5 参照⁸⁾)。

図 5 775°F の高温油中の合金鋼の腐食

硫化水素

前に述べた材料は、高オクタン燃料の源である接触改質装置が現われる以前には、問題なく使用できた。この装置では硫黄がかなりの压力下に H_2S の形で存在し、腐食の性質もかなり変っている。 H_2S による鉄の硫化物生成反応は、一般に硫黄に接する Cr 鋼に見られるような比較的密着性の連続スケールを生成しない^{9~10)}。有機硫化物の経験と異なり、中程度の Cr 合金では H_2S に対する耐食性を失ってしまう¹¹⁾。このように腐食速度が増大するばかりか、さらにわずらわしいことには剝離してしまった FeS のスケールが沈着し装置を閉塞する。

図 6 鋼の硫化物腐食に及ぼす Cr の影響

この問題についての研究と莫大な調査では、17% 以上の高 Cr 鋼で問題点が最少であった。これらの水準と適当な加工性を得るための最良の方法は 18-8 系の不銹鋼の使用である（図 6 参照）¹⁰⁻¹¹⁾。H₂S の反応を有効に防ぐ他の方法に Cr 鋼上の Al 施行がある。表面に完全施行された Al の多い被膜は H₂S 環境に対して根本的に不活性である¹⁰⁾。

硫黄燃焼生成物 (SO₂)

これは硫黄化合物のうち最も危険性が少なく、従って金属材料選定に当って一般に多くの材料が選ばれる。SO₂ ガスに接する前にすでに酸化被膜が形成されており、環境が常に酸性化であるときには、単純な空気酸化の速度と大差がない。ともかく、たとえ空气中で生成する硫化物を含まない酸化物に比し密着性にとぼしくても、酸化物と硫化物の混合物は S の吸収を遅らせるのに効果がある¹²⁾。高 Cr 鋼はこの環境で有効な耐食性を示し、Al や Si も酸化物の安定度および母材への密着性に寄与し得る。一般にチューブサポートやスパーサーは、反応生成物の流れで冷されるチューブに比べて燃焼生成物の影響を強く受ける。ここには高 Cr (20~30%) 鋼で、しかもオーステナイト系にしてすぐれた強度を保たせるだけの Ni (12~20%) を加えた合金が鋳物として多く使用される。

浸炭

耐熱合金の性能に影響する異なった型の高温反応に浸炭がある。この現象は金属の減耗が起こるという常識からすれば、実際には腐食ではない。しかしながら、製油所や石油化学工業の材料選定上考える必要のある加熱炉用合金の性質に深い影響を及ぼしている。

浸炭の第一歩は金属表面への炭素の吸着によって現われる。炭素は主としてガス相から、時折液相から吸着され、固体からの吸着はまれである。温度が十分高いと、炭素は合金中を拡散してゆき安定な Cr 炭化物および限られた範囲内で Fe 炭化物を析出する原因になる。Ni は

限られた熱安定性の炭化物を生じるに過ぎないので¹³⁾、高 Ni 合金の浸炭の主要な結果では、固溶体から Cr が逃げ去る。組織中の固くて脆い炭化物相の生成は合金の高温強度を増し、同時に延性を減少するなど一般的な影響を示す。結晶粒間にほとんど連続的な網目状の炭化物を生成するのに都合のよい条件下では、脆化の影響は一般に最も激しく、炭化物相の結合を促進する温度変動がある場合にはそれほど激しくない。

炭素の吸着作用は化学的性質にも影響を与える。その程度は最初の Cr のうち残存しているものの量に関係する。それゆえ、硫黄腐食や酸化に対して耐食的な合金の作用、すなわち含有 Cr の特性が、浸炭の発生により逆効果を示すことを知る必要がある。

Cr との反応に加え、内部に拡散した炭素は Ti や Nb などの不銹鋼に使用する炭化物安定元素と結合する。炭化物の安定化または超低炭素鋼の使用は、高温腐食の耐食性には必ずしも必要ではない。これは感受性の安定であるから、結晶粒界の Cr 炭化物の析出は電解質の存在する条件下でのみ重要である。しかしながら、腐食性凝縮物が存在しさえすれば、運転停止期にこのような条件になることは確実である。この一般対策は低炭素合金や安定化した材料の使用である。

浸炭に及ぼす合金組成に関する限り、現場経験および現場のテストピース試験は、ともに浸炭に対する抵抗性の主要因が Cr であるとしている¹⁴⁾。同一環境において、430 型に吸収される炭素の量と、446 型のそれとを比較すると、高 Cr 合金での炭素の拡散がより遅い。またオーステナイト鋼でも Cr は重要な元素であり、高ニッケル合金においてその効果が大きい。ある実験の例では 310 型が 309 型や 304 型に比べて炭素の吸収量が少ない（表 1）。添加合金元素の中では、約 2.5% 以下の Si が炭素吸収を防ぐのに最も効果的で、これら添加物は 302B 型、314 型で知られるように 18-8 系、25-20 系中で特に効果がある。

表 1 固体浸炭試験*

合金	化学組成	Si 含有量 (%)	炭素含有量の増加 (%)
"80-20"	80 Ni, 20 Cr	1.46	0.06
インコネル合金	78 Ni, 15 Cr	0.15	0.11
"60-15"	60 Ni, 15 Cr	1.28	0.02
インコロイ合金	34 Ni, 21 Cr	0.34	0.04
Type 330	35 Ni, 15 Cr	0.47	0.23
Type 330	35 Ni, 15 Cr+Si	1.00	0.08
Type 310	20 Ni, 25 Cr	0.38	0.02
Type 314	20 Ni, 25 Cr+Si	2.25	0.03
Type 309	12 Ni, 25 Cr	0.25	0.12
Type 347	8 Ni, 18 Cr+Cb	0.74	0.57
Type 321	8 Ni, 18 Cr+Ti	0.49	0.59
Type 304	8 Ni, 18 Cr	0.39	1.40
Type 302B	8 Ni, 18 Cr+Si	2.54	0.22
Type 446	28 Cr	0.34	0.07
Type 430	16 Cr	0.36	1.03

* 1,800°F において 25 hr, 40 サイクル (各サイクル後浸炭を繰り返す)

加熱炉用チューブの付着炭素除去の際に、固体の炭素を多少とも制御が乱れることによって不適当に燃焼すると、典型的な浸炭が起こる。このような条件は局部的に非常に高い温度をまねき、過熱によりふくれが起こる可能性があるほか、炭素吸収の危険性やふくれた部分の延性の減少をも招く（図7参照）。

図7 エチレン加熱器の付着炭素除去の際に生じた 34 Ni-Cr 合金管のフクレと浸炭

触 媒 作 用

浸炭とコークス生成は石油および石油化学装置で起こる。この関係についてより詳しく調査する必要がある、特に付着したコークスの量が構造材料のせいであるか否かを知ることが望ましい。高温での炭化水素ガスの分解に対する触媒作用の可能性と種々の管材の影響に関しては、二つの大幅に異なった説がある。触媒作用によらない熱分解量が、容器材料の物理的性質にはあまり影響されず、多くは運転条件の変動によって影響を受け、触媒作用の程度を不明瞭にするので、これに対する明確な結論を得ることはむずかしい¹⁵⁾。

適当な条件においては、Ni, Co, Fe が炭化水素の炭素と水素への分解に対し触媒作用をなす。十分な反応を得るためには、粒子の大きさが小さくて比表面積が大きく、かつ温度が約 300°C 以上でなくてはならない¹⁶⁾。同種金属の管材についてもある研究者は触媒作用があると報告しているのに対し、他の研究者はほとんど無触媒反応であるとしている¹⁵⁾。これらの矛盾した結論はたぶん比表面積の小さい材料が被毒作用を受け易いために起こるのであろう。なかでも水蒸気、 H_2S 、 CO_2 が触媒毒として例記されている¹⁵⁾。また 80 Ni-20 Cr や 70 Fe-30 Cr のような二元合金に触媒作用がないと報告されているのに、研究者は 74 Fe-8 Ni-18 Cr (18-8 不銹鋼) の触媒作用を見つけ出している例があるのは明らかに異常であることに注目しなければならない。さらに、合金本来の触媒的性能よりも触媒毒の量が反応を左右するとの結論を出さざるを得ない。

炭化の原因を追求するには、付着物である炭素の形に注意する必要がある。触媒作用による炭素は煤状で壁に密着せず、ガスの流れがやや高流速になれば、反応生成物とともに加熱炉の外に運び出されてしまう。さらに、この種の炭素は金属容器のある成分を含有し、容器の破壊原因にもなる。最後にこの種の炭素は、入り込んだ金属粒が原因になって、それ自体が触媒作用を示す¹⁵⁾。

これに引きかえ、石油化学で作るコークスは一般に固く高密度で密着性がある。また触媒作用を示さず、炭素が生成するに従って活性表面をおおう。多くの加熱炉運転員は、管材質よりも運転手順の方が炭化を少なくする上に重要であり、炭化の全然起こらない管材料は見出し難いと結論づけている¹⁸⁾。この結論は 27 Cr 鋼（一般に触媒作用がないと考えられている）と 18-8 不銹鋼との比較試験で、ある程度認められており、2 金属表面に生成したコークスの量に大幅な差違が認められなかった¹⁹⁾。

結局、管壁の触媒作用は熱分解に比しコークスの付着に対してほとんど影響を示さない。この理由は金属の形が触媒として不向きであることおよび原料中に触媒毒が混入することなどによる¹⁵⁾。

付 着 物

高温腐食のもう一つの問題点として金属表面への溶融相の発生または付着があげられる。一般に溶融相の発生源は燃焼によって生じた残渣と溶接後に完全除去しなかったフラックスの二つである。あるものでは V_2O_5 とナトリウム塩、他のものでは種々の弗化物と、その有害物の種類を異にするが、腐食機構はすべて同様である。

金属表面に溶融付着物を生じると、その表面から酸化物を溶融する。たとえ空気以外に不純物が存在しなくても、保護被膜が除去されると酸化は促進される²⁰⁾。しかし硫黄のような付加的な不純物が存在しても、急速かつ破壊的な腐食が起こりそうである。この理由は、ある条件下では溶融付着物が一般にガス中において危険でない

図8 高硫黄を含む加熱炉環境下で溶接フラックスの真下に生じた硫化
フラックスと接していない部分は S の影響を全く受けていない。試料は 33 Ni-21 Cr 系合金上の 78 Ni-15 Cr の溶接金属である。(×50)

濃度範囲にある硫黄のような要素を集め濃縮して付着物の下を保護性のない金属表面に変える²¹⁾からである (図 8 参照)。

溶融相の発生源を除去しようとしても、これを完全になくすことはできないので、この種の腐食における溶融因子は、活性物質としてよりもむしろ一種の触媒として作用すると考えるべきである。この問題に関しては、一般に冶金学上満足すべき解決が得られず、現在取られている対策は金属表面に接触する微量の溶融相を除去すること、環境温度を付着物の溶融温度以下に保つこと、または、燃焼残渣の場合には、添加剤を加えて溶融温度を運転温度以上に保つこと²²⁾などである。

水溶液腐食

前述のごとく、Cr 含有鋼は 600°F 以上の高温含硫油に対する耐食材料として使用される。しかしながら蒸留塔塔頂部では温度が水の露点以下であり、一般には塩化カルシウムや塩化マグネシウムの加水分解が起こって生じた少量の塩酸を伴う凝縮水が存在する。これは共存する H₂S とともに、一般の金属や合金に激しい腐食を起こさせる。表 2 に発生した腐食の程度を示す²³⁾。モネル、Ni-Cu 合金は許容し得る程度の耐食性を有することが知られ、酸腐食に対抗するために、オーバーヘッドコンデンサーチューブや受槽と同様に、ライニング、バブルキャップ、トレー、リフラックスおよび留出線用の標準材料として採用されている。

表 2 泡鐘塔塔頂部における試験結果

材 料	侵 食 度 in/yr	
	消 消	失 失
軟 鋼		0.050
5% Ni 鋼		—
18% Cr-8% Ni 鋼		0.025
17% Cr-11% Ni-3% Mo 鋼	0.053	—
モネル (69% Ni-29 Cu)	0.003	0.007
Ni	0.006	0.007
レジスト	0.051	0.013
ニ 鋳	0.181	0.043

温度: 250°F, 約 200°F

原油: West Texas, Michigan.

凝 縮 腐 食

炭化水素の燃焼装置の運転で遭遇する主要な問題は硫黄化合物の存在による侵食であり、これは Cr 合金または Cr-Ni 鋼の使用で処理されている。しかしながら、湿食の問題は運転休止時または燃焼ガスが水の凝縮温度以下になる機会に発生する。このような条件下では酸の凝縮が起こり、燃焼温度で硫黄を含むガスに耐食性を持たせるための一般使用材料に対し激しい腐食性を示す。凝縮物の腐食性は硫酸および亜硫酸の存在に由来する。経験によると、これは多くの装置破損の原因となっており、これに打勝つために Ni-o-Nel, Ni-Fe-Cr 合金、Carpenter 20 のほか 316 型および 317 型のステンレスなどの合金を使用する必要があることがある。ある

特殊な例ではハステロイ C まで使用している。これらすべての材料は、一般に凝縮物中に見受けられる燃焼生成物である硫酸および亜硫酸の腐食に耐え得る。このような酸性物質の凝縮が起こったときには、酸を中和するか、装置外に追いつすなどの処置を取らないと腐食が激しくなるので、前述のごとく Mo を含んだ材料を使用する必要が起こる。

ナフテン酸腐食

ベネズエラや南カルフォルニア産の有名な原油のあるものは硫黄化合物や塩化物のほかに、相当量のナフテン酸を含んでいる。ナフテン酸が存在すると、水が存在しなくても高温での腐食が非常に激しくなることが経験上知られている。

ナフテン酸腐食と硫黄腐食との差違を明らかにするには、鋼のような材質について腐食状況を観察すればよいことがわかっている。ナフテン酸濃度の高い流体は一般に特徴あるシャープエッジの孔食を、また高流速環境においてシャープエッジの流線に沿った溝状腐食を生じる。ナフテン酸の存在しない原油ではこのような特長ある侵食は見受けられない。またナフテン酸が存在すると、激しい腐食が起こる限界温度が硫黄だけ存在する場合よりもかなり低い。

ナフテン酸腐食を和らげるために、その除去の意味で比較的低温度で前留したり、苛性ソーダや石灰で中和する手段が考えられている。これが簡単にできない場合には腐食に十分耐え得る合金の使用に頼らねばならない。ベネズエラ原油を真空蒸留する場合に、ナフテン酸存在下に起こった激しい腐食の例を表 3 に示した。このような環境では、インコネルと同様に 304 型、316 型のステンレス鋼の耐食性が目立っている。一方モネルや Ni はこの条件で十分な耐食性を有するが、このような環境では同時に硫黄化合物が存在して 500°F を超える温度では高温条件での脆化の可能性があるので使用できない。

表 3 ナフテン酸による腐食結果の一例

材 料	侵 食 度 (in/yr)
軟 鋼	0.016
18 Cr-8 Ni	0.024
18 Cr-8 Ni-3 Mo	<0.001*
16 Cr-13 Ni-3 Mo	0.001*
インコネル	<0.001*
モネル	0.001
ニ 鋳	<0.001
レジスト	0.011
ニ 鋳	0.008

温度: 550°F, 場所: 真空蒸留塔

* 適正材料。500°F を超えると硫黄による腐食が起こり、モネルやニッケルの使用を不能にする。モネルは 500°F 以下の温度で使用する。

高流速の条件下では、不均一な腐食 (主として孔食) が起こる加熱管や熱交換器部分を除いて 502 型の鋼が手ごろな耐食性を示す。また 304 型、321 型、347 型などの不銹鋼もひどい孔食を生じるので、完全に安定した材

料とはいいい難い。このような条件下では、一般に 316 型不銹鋼やインコネルのような材料の使用に頼る必要がある。

物理的性質

多くの高温施設に対する適正合金の選定に当っては、単にすぐれた耐食性だけではなく他の因子についても考慮しなければならない。ある例では、耐食性の等しい数種類のうちでも、構造上の安定度が材料選定の主要因になる。多くの Cr 系不銹鋼は 1,000°F 以下の高温に長期さらすと脆くなる。27% Cr 鋼 (446 型) は 1,000°F よりやゝ高い温度条件では σ 相を形成して脆化を起こす²⁴⁾。また多くのオーステナイト系不銹鋼も σ 相を形成するが、やや高い温度で起こり、446 型のように頻繁には起こらない。冷間加工や少量の合金成分の差違は生成する σ 相の速さと量に大きい影響を与える²⁵⁾ (図 9 参照)。十分な Ni は Fe-Ni-Cr 系のオーステナイト合金に対し、ある場合はフェライト (高 Cr 型) が存在していても、 σ 相が生じないことを保証するのである²⁶⁾。

図 9 市販 Fe-Ni-Cr 合金の σ 相生成に及ぼす Ni 含有量の影響

冷間加工を行なったものと行なわないもので、いずれも Cr を 25% 含有している。試片は図に示した温度で 3,000 hr 試験した。

製油所の火焰の先端は燃焼変化の激しい繰り返しとともに、輻射熱と硫化の起こる環境に耐える必要がある。過去には 304 型、309 型、310 型不銹鋼が使われ、亀裂の発生に伴う早期破損により保全が度重なる問題となっていた。最近の試験では 33 Ni-21 Cr 合金が亀裂に耐え、目に見えて使用期間が延びている²⁷⁾。X線および金相学的試験が不銹鋼中に σ 相が存在することを明らかにした。しかし σ 相は高 Ni 合金では生成しないようである。また σ 相は高温での金属の強度や展性をそれほどそこなわないと主張されているけれども、この経験は高温破壊環境に悪影響を及ぼし得ることを示している。

炭化物の析出は特定の水溶液腐食環境に対し、合金を敏感にするであろうが、高温環境では二次的な影響を示すに過ぎない。延性を少し失ってもそれほど問題にはな

らず、また結晶粒界付近で使い果した Cr の影響は温度に関して明らかでない。実際に長期間にわたる高温設備では、使用時間が長いと多量の Cr が Cr の欠如した部分に移動するので、ついには合金を安定化する²⁸⁾。それは、多くの場合炭化物の析出温度が高いからである。

熱膨張はある環境では重要な因子である。異種 2 金属

を高温条件で接合

して用いるときに

は、これらの熱膨

張が適合している

ことを確認しなけ

ればならない。一

般にフェライト系

合金は最も小さい

熱膨張を示し、オ

ーステナイト系不

銹鋼は最も大き

く、Ni 系合金は

この中間にある (図 10 参照)。

膨張に無理があったり、

最少のゆがみが要求される場合は、膨張が合金選定上重

要な因子となる。一般に加工性、特に溶接性について多

く論述する必要があるが、ここではあまりふれない。た

だ、完全で亀裂のない溶接を得るためには十分な注意を

働かせる必要があり、このような問題はフェライト系の

高 Cr 合金と、例は少ないが一部のオーステナイト系不

銹鋼について知られていることを述べるに止める。後者

についての問題点は互に排他的である。すなわちこれら

の合金に亀裂のない溶接を行なうこと、または安定で、

時期を経ても脆くならない溶着金属を得ることはでき

る。しかしながら、時間がたっても脆化せず、かつ亀裂

を生じない溶接を得るのはむずかしい²⁹⁾。これは相当量

のフェライトが他のオーステナイト系溶接金属と結合し

て溶接中に亀裂の影響を少なくするのに役立つが、長期

の脆化に対する感受性を誘発する。従って高温設備に使

用する不銹鋼の接続に当っては、溶接性のよいという当

面の問題に加えて、長期の必要条件についても注意を払

わねばならない。

機械的性質

1,000°F の比較的低温度での設計は降伏点、引張り強さなど短期間の性質について行なわれるが、1,000°F を超える温度ではクリープの問題が主体となる。フェライト系合金は低温度においてはより適切であるが、クリープの起こる条件ではオーステナイト系合金が大体においてすぐれた強度を有している。オーステナイト系材料の中でも、高温においては強度水準に大巾な変動がある。高合金材料は高温ですぐれており (図 11)、硬化成分の添加や強い炭化物組織などによってさらに強度を

図 10 合金の熱膨張

図 11 合金の高温強度の水準

増加できることはいうまでもない。しかしながら、後者の添加は合金の加工性を悪くし、温度に対する感受性が大きいので、製油所や石油化学装置では適用上の限度がある。

特定の合金組成でも、製造法の差が合金の機械的作用に大きい影響を与え得る。たとえば、非常に高い温度においては合金の鋳造品はそれに相当する鍛造品よりも高強度を示す。しかしこれは低温度で逆の性質を示す^{30,31)} (図 12 参照)。前者の高温下の優秀性は鋳造物の結晶粒が粗いためだとされている。確かに金属粒子の大きさも寄与するところはあるが、融点以下の温度で容易に変形しない鋳物では不純物および少量の強度を強める元素を鍛造物より多く含み、高温強度に大きく寄与している。苛酷な温度で最大の強度を必要とするときには鋳物に対して慎重な配慮が必要である。

図 12 2種の合金の高温強度の水準

高温環境が正確に予測できるならば、鍛造合金に関して、前もって製造の過程を知る必要がある。結晶粒を粗大にする焼鈍の効果は高温で有効であるが、低温条件では鋳物の場合と同様に結晶が微細である材料がすぐ

図 13 310 型不銹鋼の高温強度の水準

図 14 34 Ni-21 Cr 合金の粗大結晶棒材と管材のクリープ破断強さ (100 hr および 1,000 hr)

れている³¹⁾ (図 13 参照)。多くのオーステナイト系不銹鋼は特例を除き、微細結晶条件で製造されていることを知っておく必要がある。

石油および石油化学工業に使用するチューブの多くは穴をあけたり冷間引抜きによらず、主として押し出されるので、高温強度に及ぼす製造方法の影響が重要となる。比較的高温で取り扱われる押し出し法は、著しく粗大な結晶を生じることがなく、破壊作用(33 Ni-21 Cr 鋼について)が焼鈍した材料のそれに近い所まで改善されていることが知られている。

高温環境に対する熱間または冷間加工の影響はすでに述べたが、たとえ日常の比較的簡単な製造工程であっても、有益で再現性のある効果が得られることが重要で実用価値がある。

結 論

ここでは特定の問題の一つ一つに対して明確な解決を与えていない。石油および石油化学製品の生産者にとっ

では、このような方法はごく限られて適用し得る問題に対して、数多くの言葉を羅列するに過ぎない。筆者らは、たとえ詳細な解決は得られなくとも、種々の合金の性能についてすぐれた洞察力と、高温装置における材料選定上注意しなければならない因子を考え得るよう期待して、総括的なやり方で化学的、物理的、機械的な性質間の関係を示すよう試みたまでである。

文 献

- 1) O. Kubaschewski & B. E. Hopkins: Oxidation of Metals and Alloys. Academic Press, New York. 1953
- 2) H. E. Eiselstein & E. N. Skinner: ASTM STP, 165, 1954
- 3) A. Dravnieks: Chicago Chapter, ASM, Nov, 1957
- 4) Digest of Steels for High Temperature Service. Timken Roller Bearing Co., Canton, 6th Ed. 1957
- 5) E. Houdremont: Sonderstahlkunde, Springer, Berlin, 1935
- 6) Steels for Elevated Temperature Service. United States Steel, Pittsburgh, 1952
- 7) E. N. Skinner: Unpublished Research, Inst. Nickel Co., Inc.
- 8) H. Kave: *British Petroleum Equipment News*, 1, 4 (1949)
- 9) A. Dravnieks & C. H. Samans: *J. Electrochem. Soc.*, 105, 4 (1958)
- 10) E. B. Backensto, R. D. Drew & C. C. Stapleford: *Corrosion*, 12, 6t~16t (1956) Jan.
- 11) G. Sorell & W. B. Hoyt: *Corrosion*, 12, No. 5, 213t~234t (1956) May

- 12) J. H. Nicholson & E. J. Kwasney: Preprint 91-28, The Electrochem. Soc., 1957
- 13) F. D. Richardson: *J. Iron Steel Inst.* (1953) Sept.
- 14) E. N. Skinner & G. F. Geiger: NACE South Central Reg. Meeting 1955 (Unpublished).
- 15) C. L. Thomas, G. Egloff & J. C. Morrell: *Ind. Eng. Chem.*, 31, (1939)
- 16) G. Egloff & C. I. Parrish: *Chem. & Ind.*, (1937) April, 3
- 17) C. D. Hurd & L. K. Eilers: *Ind. Eng. Chem.*, 26, No. 7 (1934)
- 18) P. W. Cornell, W. H. Litchfield & H. M. Vaughan: Preprint API, May 12, 1954
- 19) C. K. Buell & L. J. Weber: *Pet. Processing*, (1950) April
- 20) G. R. Pease: *Weld. J. Res. Supp.* (1956) Sept.
- 21) K. Moore: NACE, Annual Meeting, 1959 (Unpublished)
- 22) C. J. Slunder: *Corrosion*, 15, No. 11, 601t~607t (1959) Nov.
- 23) W. Z. Friend & J. F. Mason: *Petroleum Engineering*, 18, No. 8 (1947) May
- 24) H. D. Newell: *Metal Progress* (1946) May
- 25) F. B. Foley & V. N. Krivobok: *Metal Progress*, 71, No. 5 (1957)
- 26) R. J. Raudebaugh & E. P. Sadowski: *Trans. AIME*, Feb. (1959)
- 27) L. Resen: *Oil Gas J.*, (1958) May 12
- 28) H. F. Ebling & M. A. Scheil: *Metal Progress*, 76, 1, 2 (1959)
- 29) J. Heuschel: *Welding J.*, 35, 12 (1956)
- 30) ACI Data Sheets, Alloy Casting Institute, Mineola, 1954~57
- 31) C. L. Clark: High Temperature Alloys, Pitman, N. Y., 1953
- 32) E. P. Sadowski: Unpublished Research. Inst. Nickel Co., Inc.

技術トピック

National Chemical Laboratory (英国) における実用上重要な研究

1. 管および熱交換器の水中腐食

炭素鋼管材を 25, 40, 55°C の水中で各種の水速で試験している。腐食速度は試験の初期では迅速に低下する。この初期低減は 25°C においては水速が大きいほど急速である。温度が高くなると水速とともに腐食が増す。アルカリ度が高くなると腐食度の減少を助ける。

2. 腐食抑制剤の研究

放射性トレーサーによる腐食抑制剤の研究において腐食抑制の第一歩は抑制陰イオンの吸着にあると推定された。なお吸着は金属電位のゼロ荷電圧以上の部分にのみ起こることがわかった。グリットブラストした試験片を 20°C の 0.01 M 食塩水中に浸漬し安息香酸ソーダを 0.1 M 添加した。電位が -0.28 V (水素基準) より高いときは抑制効果を呈するが、それ以下では抑制効果がない。電位が高いほど抑制効果は高くなる。

3. 酸化皮膜の剝離検査

N. C. L. の酸化皮膜剝離技術によって金属面に付着している皮膜を採取し電子顕微鏡その他の方法で研究を行っている。ステンレス鋼の皮膜には Fe および Cr の酸化物を含んでいるが、Ni の酸化物は含まれていない

ことが判明した。研摩材として酸化クロムを用いれば表面皮膜中に Cr の含量が増し、アルミナ研摩材を用いれば皮膜に酸化アルミニウムが混入している。

4. 硫酸塩還元バクテリアの研究

Desulphovibrio desulphurican の分離、培養等の方法が改善された。培養液中で鉄の分極性能および腐食減量の研究を行ない基本的細菌化学と腐食作用の関係を研究している。なお自然土壌の埋設構造物に対する腐食性を支配する因子を研究するため土壌の酸化還元電位の計測装置を設計した。

5. 気化性防錆剤の効果

VCI はその有効な使用法がまだ十分に研究されていないので、全面的に使用して良いかどうかはわからないと N. C. L. では考えている。どのように作用するかを明らかにすれば使用の制限も予知できるうえ、VCI の研究も一層推進されよう。抑制的陰イオン (すなわち炭酸イオン、硝酸イオン) のみを VCI は運び、陽イオン (一般にアミン類) は運ばないので抑制効果はないという仮説を研究するため、目下炭酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、炭酸アミン、硝酸アミンを添加した溶液中に鉄試験片を浸漬して試験している。 *Corr. Prev. Contr.*, 7, No. 12, 36~37 (1960) Dec. (E. F.)