総説 REVIEW

プラント材料の腐食劣化と診断技術[†]

今 川 博 之^{*}

Corrosion Damage and Diagnostic Technique of Plant Materials

by

Hiroshi IMAGAWA

(Toray Industris Inc., Nagoya)

1 ま え が き

最近長期間使用した装置が多くなり、保守検査の重要性がクローズアップされ、設備診断という用語が使われるようになった。この背景には、事後の修理から事前の検査ならびに処置へと変遷し、事故の予測技術と処置技術が要求されるようになったからである。しかし、これらの技術はより多くの過去のデータと経験の集積に負う面が多い。そこで本稿では、プラントに多くみられる事例を対象に、状況、検査方法、処置法などについて述べたい。

2 製造プラントの損傷事例

国内の製造設備すなわち、石油・化学・食品・薬品等の設備において、1978～1982年の間に報告された文献約255件をもとに調査した結果によると、図1のように応力腐食割れ事例が最も多い。これに局部腐食と全面腐食を加えると、腐食に関与する損傷が約58%を占めている。この他には高温における損傷と水素がらみの損傷が合計で27.6%を占めている。

図1 1978～1982年に公表された損傷事例の割合

これを材料別にみると、ステンレス鋼が最も多く(33%)、鉄鋼(29%)、低合金鋼(10%)、HK 40等(6.5%)の順に少なくなっている。さらに材料と損傷形態の相関をみると図2のように、ステンレス鋼の応

損傷形態	鉄鋼	低合金鋼	ステンレス鋼	Ni基合金	Al合金	HK 40	チタン	耐火物	その他
損耗・溶損			1	1				20	
その他の腐食	3	3	9				3	1	
浸炭・窒化	2		1	1					5
	1	1	6	2					
	1		2	1			4		
	11		6	6	3		1		1
水素侵害	6	11							
	11	3					1		1
SCC	11	2	62	1	5	7			
局部腐食	26	1	19		4				6
全面腐食	17	1	6	1	1				
損傷形態	鉄鋼	低合金鋼	ステンレス鋼	Ni基合金	Al合金	HK 40	チタン	耐火物	その他
材料	鉄鋼	低合金鋼	ステンレス鋼	Ni基合金	Al合金	HK 40	チタン	耐火物	その他

図2 材料別に見た損傷形態
(SCC 応力腐食割れ)

力腐食割れがずば抜けて多く、ついで鉄鋼の局部腐食である。これらの損傷を機種別にみると、熱交(21%)、配管(17%)が多く、ついでリフォーマーチューブ(8.8%)、タンク類(8%)などである。

以上の状況を眺めると、特別新しい損傷現象はみられず、10年前や20年前に同じで、技術の進歩がないように思われるが、以前に比し使用年数は著しく増大しており、保守技術の向上に負うところが大きく、致命傷となる損傷は今も昔もそう変わらないことを示唆している。

3 診断技術

最近のエレクトロニクスの発展によって、各種の測定器が出現し、簡便に精度よく測定できるようになり、設備診断技術も急速に進展してきた。人間に例えるなら、医学の進歩によって平均寿命が著しく延びたように、設備の寿命も10～20年から20～40年と延び、昭和30年代前半に造られたものが現実によく使われている。

わが国の設備は昭和35～45年の頃に建造されたものが多く、人間に例えるならば成人病検査と同様に、長

[†] 原稿受理 昭和59年2月14日

^{*} 正会員 東レ(株)工務第3部 名古屋市港区大江町

期使用設備に特有の検査が要求されている。重大災害を招く恐れのあるものは材料劣化等による割れと腐食減肉であり、休止時にはこれらを中心に検査が行われている。

3・1 割れ検査

3・1・1 運転中の割れ検査 材料中の微小割れが進展するときに弾性エネルギーが開放されるため音波が発生する。この音波を受信して、設備の安全性の評価に用いる手法として AE (Acoustic Emission) 法がある。²⁾ 現在このシステムが高価であって、モニタリングに関する技術(センサの取付方法、雑音、信号処理等)が発展途上にあり、十分に活用されていないが、限定された使い方によっては効果をあげている。

高温高压設備において、損傷部の溶接補修を行った場合、運転時に割れが再発しかつ進行しているか否か、³⁾ 箇所を限定しての監視などに用いられている。

この他に微小割れの成長の監視や、液体アンモニウムタンクの腐食割れ発生防止効果の確認などに使われている。⁴⁾

3・1・2 休止時の割れ検査 化学プラントは年1回の解放検査が一般に行われ、内外面からの割れ検査に染色浸透探傷検査(非磁性材)、磁粉探傷検査(強磁性材)、超音波検査、放射線検査、渦流探傷検査などが行われている。

染色浸透・磁粉・超音波等の探傷検査は記録性に乏しく、判定に個人差が入りやすい。⁵⁾ 一例として簡便で精度の高い磁粉の例を図3に示す。このように割れ長さ5mm以下のものは検出精度が悪い。したがって現在自動化が検討されているが、今後の技術開発に期待するところが多い。一方、放射線検査は記録性に富んでいるが、微細割れの検出能力に劣り初期割れの検査には不向きである。

保守検査において非破壊検査が主流であるが、作業性、再現性、精度の面からみると、まだ多くの改良の余地を抱えている。現在割れはすべてグラインダー除

図3 磁粉探傷検査による割れ長さ別の割れ検出率とグループ差

去とされているが、対象物によっては許容され得る小さい割れがあるはずで、この当りの検討もなされている。⁶⁾

3・2 厚み測定

腐食漏れ防止のため、塔・そう・配管・熱交類を対象に主要部の肉厚測定がプラント休止時に行われる。内面が目視可能な場合は、定点の他に、異状腐食部を選んで測定した結果をもとに総合判定がなされるが、タンクの底板や配管などのように、両面もしくは目視のできない面が腐食されている場合は測定結果の判定が難しい。

厚み測定は10φ程度の面積の代表値を求めており、いくら多くの点を測定しても全体の数千分の一にしか達せず、全体の状況を予測することは困難である。そこで最近、腐食減肉による漏れ危険性の評価に極値解析法が用いられるようになった。^{7)~10)}

極値解析法は、腐食の進行程度をある時間で眺めた場合、 n 数が多くなれば指数分布となることから、任意の抜取り検査で最大侵食度を推定する方法で、簡便な方法として極値確率紙が用いられている。その例を表I、図4に示す。求めた値から著者は次のように判定して実用に供している。

侵食深さが	A : 元厚みの50%以下	一安全一良好
	B : 元厚みの50%を超え70%以下	一要注意一要注意
	C : 元厚みの70%を超え85%以下	一やや危険一要更新計画
	D : 元厚みの85%を超えるもの	一危険一要更新

図4 極値確率紙による熱交チューブ (STB-38) の最大侵食度の推定

表Ⅰ 極値解析用に測定した各サンプルの侵食深さ
(平均ランク法)

順 (<i>J</i>)	侵食深さ (<i>X</i>) 横 軸 (mm)	累積相対確率 (<i>φ</i>) 左 縦 軸
1	0.75	0.0909
2	0.75	0.1818
3	0.80	0.2727
4	0.80	0.3636
5	0.85	0.4545
6	0.90	0.5455
7	1.00	0.6364
8	1.05	0.7273
9	1.15	0.8182
10	1.20	0.9091

J : 小さい順序に並べたサンプル侵食値の順番

X : 各サンプルの最大侵食深さ (mm)

φ : 累積相対確率, 打点位置とも言い, $J/(N+1)$ から求める

N : サンプルの数, ここでは10である

25φ×3×4 000 の 250 本からなる熱交から 1 本抜き, 200 mm のサンプル10個を切り出し測定した。

3.3 その他の材質劣化判定法

保守検査において非破壊試験による材質劣化の判定法として, 電磁気的方法による浸炭層や焼入層の測定, 電気抵抗値の変化による材質変化の測定など, 検討が進められている。現在多く用いられているものは表面の硬度測定, SUMP 法による表面の組織観察などで, 熱処理状態, 析出物の状態, ミクロ割れやボイドの状態, 浸炭や脱炭の有無, などの測定が行われる。しかしこれらはいずれも表面の状態を知るのみで, 厚さ方向の変化をつかむことはできない。

各部の測定値をもとに寿命推定を行う場合, 測定の技術が優れていても, 全面測定は不可能なため一般に抜取検査となる。この場合に最も苛酷な条件の位置を予測し検査をする見立ての技術が最も重要であり, この技術は現在なお個人の技量に負う点が多い。

4 損傷事例と診断技術

4.1 腐食割れ

4.1.1 ステンレス鋼の塩化物応力腐食割れ ステンレス鋼の応力腐食割れが多い要因として, 過去に使用されていなかった分野, 例えば温水ボイラー等への適用が増えたことも無視できない。

ステンレス鋼の塩化物応力腐食割れが多くみられるのは熱交換器のチューブで, 主に管板への取付け部付近に発生する。この部分は応力腐食割れの要因となる応力 (拡張や溶接時の) -Cl⁻ (水や蒸気中の) -温度 (60℃以上) の 3 条件がそろいやすいためである。

熱交換器チューブの応力腐食割れに対しては材料面からも種々検討がなされているが, JIS 化されていない材料は法定構造のボイラーに使用し難い面があり, 構造や加工面からの対策が別途検討されている。

構造面からステンレス鋼製熱交換器の実績をみると,¹¹⁾ 多管式固定管板で縦置きの場合図 5 のように, 温度が高いと応力腐食割れを発生しやすい危険領域 C, 割れたり割れなかったりの準安全領域 B, 割れを発生し難い安全領域 A に分けられる。この C 領域では構造変更や加工面からの改善がなされるならば長期使用が可能である。¹²⁾ 一方横置きの場合は水が充満して流れていれば, 全く応力腐食割れは発生せず, 事実 チューブ内 140℃ シェル側の水 60℃ で 6 年以上使用されているが多い。

図 5 固定管板式縦置き冷却器でシェル側に水が流れる場合の応力腐食割れ発生状況

応力腐食割れは一般に 2～3 年以内に発生すると言われるが, 冷却器チューブや温水ボイラーの例をみると,¹³⁾ 4～10 年の間においても発生件数はほぼ横ばいの傾向にあり, いつまでも油断のできない現象である。

最近応力腐食割れの防止法として, ショットピーニングや急冷法が採用され効果をあげている。それにはパイプを連続的に水冷しながら反対の面 (外側) を高周波にて 300～500℃ に加熱する方法や, 管内面を水冷しながら外面を溶接する方法,¹⁴⁾ 溶接後直ちに割れの発生が懸念される側を水冷するか水ショットピーニングを行う方法,¹⁵⁾ などがある。いずれも応力腐食割れを発生しやすい面に圧縮応力を残存させることによる防止法で, 原子力プラントのステンレス製配管などに実例が多く, 化学プラントへの例も報告されている。¹⁶⁾

ステンレス鋼の応力腐食割れの検出は開放検査が主体となり, 染色浸透と渦電流による探傷検査が行われ

ている。前者の場合は検査落ちが多く溶接当板を行うと周囲の微細割れが大きくなることがある。加熱後裏面から水冷して割れを開口させた状態で浸透探傷検査を行うと検査落ちがない。一方渦流探傷検査は検出能は優れているが、表面形状等多くのノイズを拾うため、判定に高度の技術を要し、一般には割れを検出した場合の確認に用いられる場合が多い。

4・1・2 ステンレス鋼のポリチオン酸割れ 石油化学プラントにおいて H_2S を含む系の SUS 304, 316 材が休止時に割れを発生する例があった¹⁸⁾。割れに至るまでの期間は数か月から数年で、使用期間よりも休止時の状態に左右され、湿度の高い時期に長期間（1か月以上）開放検査のため放置していると発生しやすい。

これは運転中に生成した硫化鉄が空気中の酸素と水分と反応して $H_2S_xO_6$ ($x=3, 4, 5$, ポリチオン酸) を生成し、鋭敏化されたステンレス鋼に粒界型の応力腐食割れを発生するためといわれている。

環境面からの対策としては、休止時の N_2 封入、露点以下にならないような加熱、開放前のアルカリ洗浄などが考えられているが、実作業上の困難さと系全体の処置に対する信頼性に疑問を抱き、多くは採用されていない。

材料面からの対策としては、²⁰⁾ Ti 入りの SUS 321 (Ti/C の比を 7 以上)、Cb 入りの SUS 347 (Cb/C の比 10 以上) や低炭素の SUS 316L (C : 0.20 以下) など、耐粒界腐食性に優れたものへの変更がなされ、現地溶接部の熱処理は 900℃ 程度の応力除去焼なまし¹⁹⁾ が推奨されている。

保守検査は上述の原因を考慮して、復旧直前に再度内面のフランジ溶接部周辺の検査を行うことにより完全を期しているようである。

4・1・3 炭素鋼の液体アンモニア腐食割れ 液体アンモニアを貯蔵する高張力鋼製のタンクには多数の微細な応力腐食割れが発生し、貯蔵の温度が 0℃ 以上で温度の高いもの程特に著しい。²¹⁾ この割れの形態を図 6 に LPG タンクと対比して示す。

幸いにこの割れの進行速度は小さく、平均 0.1 mm/

状況	環 境	
	LPG	液体アンモニア
最も多い	割れ 	割れ
次いで多い		
特徴	溶着金属に多い	母材部に多い

図 6 LPG タンクと液体アンモニアタンクの割れの相異（表面状況）

年のオーダーである。中には応力の過大な所で 1 mm/年に達するものが無いとは言えず、引張強さの大なるもの程深く多くの割れがみられる。

この割れは NH_3 中の CO_2 と O_2 による活性溶解形の応力腐食割れで、伝ばには水素も関与すると考えられている。

環境面からの対策として、水や油の添加、温度低下などが提示されているが、品質汚染と法規制があって実用化されていない。最近採用された信頼性の高い防食法は、割れの発生する溶接線を中心に全幅 300~400 mm に渡って厚み約 200 μ の亜鉛溶射を施すことで、著者らは現地タンクに適用し 2~3 年を経るが好結果を得ている。この場合の亜鉛の溶出は年間 15~30 μ で、アンモニア中の Zn は 0.1 ppm 以下となり品質の汚染もなく、1 回の溶射で 10 年近く耐え、亜鉛溶射の上から保守検査（磁粉探傷検査や超音波探傷検査）が行え、信頼性の面からも問題ないようである。

4・1・4 炭素鋼のアルカリ割れ 炭素鋼がアルカリ割れを起すことは古くから知られている反面、苛性ソーダの配管や貯そう類は軟鋼製と言う考えが古くからある。したがって今なお苛性ソーダによる腐食割れの事例が絶えない。

工業用苛性ソーダの濃度は以前 25% であったが、技術の進歩によって昭和 45 年頃から 50% 近くになり、冬場は凍結防止のため加熱が必要となった。ところが、加熱にて液温が上昇すると炭素鋼は応力腐食割れを発生する。図 7 から明らかなように、濃度の上昇によって、炭素鋼の安全使用範囲が著しく狭まり、過去の炭素鋼であれば問題ないと言う常識がくつ返された。このことが一般に知られていないため苛性ソーダによる炭素鋼の割れ事例が絶えない。

50% の苛性ソーダに対しては温度管理が厳密に行われ、炭素鋼の場合は温水加熱にするか、ステンレス鋼製スチームコイルによる液の加熱を行い、タンクや配管の壁は加熱しないような構造設計面からの対処がな

図 7 力性割れの温度濃度線図

されている。中にはステンレス鋼やゴムライニング製のタンクも採用されている。

この炭素鋼のアルカリ割れは溶接部付近に発生し、磁粉探傷検査で容易に検出できる。割れを発生した場合はまず温度調節を検討すべきである。

4・1・5 炭素鋼の水素誘起割れ 水素誘起割れは湿潤硫化水素の環境で1年前後でもみられるものがあり、サワーガス輸送パイプや石油化学の水素化脱硫装置のコンデンサなど H_2S 0.2～6% 含み、温度 10～150℃の環境でみられる。類似の割れとして H_2S による LPG タンクの応力腐食割れがあり、その形態上の相異を図8に示す。²³⁾

	応力腐食割れ (SSCC)	水素吸蔵割れ (HIC)
低強度材	表面 応力 → [] ← 応力 [] 内部に割れ発生	表面 [] 内部に割れ発生
高強度材	→ [] ← [] 内部に割れ発生	↓ [] 内部に割れ発生
特徴	応力の作用大	強度・応力に関係なく板厚方向に進展する

図8 硫化水素による応力腐食割れと水素吸蔵割れの相異（割れ断面）

この水素誘起割れの特徴は、(1)軟らかい炭素鋼にも発生する、(2)割れは常温にて発生しやすい、(3)外部応力が付与されなくても発生する、(4)比較的短期間に発生する、などである。割れの機構は、腐食により発生した水素が鋼中に入り、 MnS 系など伸延状介在物の周囲に集まって、介在物に沿って水素分圧により割れが発生するものと考えられている。

環境面からの対策としては、アルミニウムのメタリコンや樹脂ライニングによる遮断、および pH を高くすることなどが行われている。

材料面からは、低 S や Mn の制限、Ca や Cu の添加などを行った鋼材が出ている。

保守検査は超音波探傷が行われ、割れの検出は容易であるが、板厚方向の分布や軸方向の広がりを正確につかむことが困難であり、また危険度の判定基準もなく、個別に検討されているのが実状である。

4・2 局部腐食

4・2・1 炭素鋼管溶接部の溝状腐食 昭和45年頃以降に設置した炭素鋼管 SGP-E（電気抵抗溶接管）の溶接部の優先腐食が水系や電導性の液体および地下埋設管（外側から腐食）などにみられ、現在なお SGP-E 管の腐食は一部を縦に切ったように侵食される例が多く、溝状腐食といわれている。

この腐食は多く発生しているにもかかわらず、局部的に発生すること、内部をみてもさびが付着して溝状にみえないこと、外側からみても溶接部かどうか判別し難いことなどがあって、普通の腐食漏れとして処理されている場合が多い。

使用者側からみた場合の防止策は見当らず、亜鉛引きを使っても、亜鉛が完全に存在している間の約4年程度寿命が延びるだけで、完全な防止策にはならない。

一方、環境別に事例をみた場合、²⁴⁾ プライン＞海水＞開放循環温水＞開放循環冷却水＞工業用水＞市水の順で、発生までに2～3年から10数年と大きな差がみられる。全くと言ってよい程事例がないのは水蒸気の配管（凝縮水は除く）や油系のラインである。

この溝状対策としては2～3年前から、Cu, Ni, Caなどを添加した耐溝状腐食鋼が市販されるようになって問題の解決をみたが、使用者の関心が薄く、少量生産のため在庫が少なく、価額が高いようである。

4・2・2 保温冷部の外部腐食 炭素鋼からなる保温・保冷配管は、一般にサビ止め塗料を1回塗って、断熱材で覆いその上に薄い亜鉛引き鉄板等で覆うのが一般的である。この場合10年以上使用していると、保温材の継ぎ目などに雨水が浸入して、外側から腐食されて内液が噴き出す例も少なくない。一方ステンレス鋼製の機器についても同じ現象による漏れ事故がみられており、この場合は腐食ではなく応力腐食割れによるものである。²⁵⁾ いずれにしても、この外部腐食は温度と保温材中の可溶物質を含んだ雨水による古いプラントにみられる特異現象である。

これらの対策としては防食剤入りの保温材を用いる方法が推奨されているが、長期にわたる効果が疑問視され、保温カバーの防水対策が強化されているに過ぎない。したがって定期点検による管理が必要となる。

この炭素鋼の外部腐食の速度は図9のように最大値で水中における鋼の腐食速度と同一である。保守管理は水のたまりやすい部分の小口径配管または肉薄部から順に点検を行う、点検の時期は図9を参考に使用温

図9 溶存酸素のある水中での鉄の腐食速度と保温塔等類の外面腐食（最大）の相関

度から腐食速度を求め、元厚み／腐食速度から耐用年数を算出し、1～2年早めに行っている。この外部腐食は大気温より低い保冷配管系にもみられている。

4・2・3 埋設鋼管の外部腐食 地下埋設管の歴史は数10年以上の実績があるにもかかわらず、最近埋設管の腐食が問題となっている。昭和57年に公共施設57 629戸を点検し、腐食による漏れが396件（0.96%）みられ、漏れトラブルの半分以上を占めていることが明らかとなった。²⁶⁾

埋設管の腐食漏れが多くみられるようになった原因は、絶対数の増大に加えて、生活様式の高度化により鉄筋コンクリート造りの建物が増えこの間の通気差電池作用による腐食や、宅地造成が進み異質土壌間の電池作用による腐食、電力需要の増大に伴う迷走電流の腐食促進作用によるもの、などがあげられている。

中でも鉄筋コンクリート造りの建物に引き込まれた地中配管が図10の部位で腐食される事例が多く、早いもので2年、多くは10年前後で、孔食（径が数～10数mm）貫通に至っている。

図10 コンクリート近くの埋設鋼管の外面腐食

腐食促進作用の原理については、コンクリート内の管と土壌中の管との間に環境が異なることに起因する電位差（約0.3V）を生じ、土壌側がアノード（卑の電位）となって、その境界部に腐食電流が集中するためと考えられている。この対策としては、定期的な点検と、コンクリートと土壌との境界に絶縁管を設けるなどの指針が出されている。²⁶⁾

4・2・4 鋳鉄管の劣化 鋳鉄管は最も古くから使われており、現在でも30年以上も地中に埋設された状態で使用されているものも少なくない。鋳鉄管の損傷は突発的に発生するため、緊急事態を招くことが多く注意を要する。

鋳鉄管の腐食劣化は内面（内側）または外面（土壌側）から、黒鉛化腐食を受け、組織の一部（パーライト）が優先的に溶出し、多孔質となるため外観上の厚み変化はなく、超音波厚み計による肉厚測定が不可能である。したがって破壊検査に頼らざるを得ない。

長期間（22～79年）地中に埋設されていたねずみ鋳鉄製水道管の破壊検査結果によると、図11のように水側から0.25 mm/Y、地中側が0.1 mm/Y（土壌の性質により変化することあり）と推定され、黒鉛化の進行に伴いほぼ比例して強度が低下するようである。²⁷⁾

図11 鋳鉄の黒鉛化腐食速度

一般的には肉厚が半分となった時点が寿命とみなされ、50%の黒鉛化の時期を予測し抜取り検査が行われるとよい。また海水系にも鋳鉄が使われており、著者が測定した値を図中に×印で示す。海水は電気伝導度が大きいので水中に比し約2倍程度大きな腐食値を示している。

4・3 高温損傷

4・3・1 炭素鋼の水素侵食 高温高压で使用される圧力容器には炭素鋼およびその合金が使われ、古くから材料の選定にはネルソンカーブが参考とされていた。その後多くの実績が報告され、安全領域内でも水素侵食がみられるようになり、ネルソンカーブは1977年に改定された。²⁸⁾

一方、現在使っている装置は危ないからと言って簡単に交換することはできず、最近大々的な検査が、特に割れを発生しやすい溶接部を中心に行われている。その結果は、水素侵食による割れはみられていないが、10年前の機器であるため、許容される欠陥が新設のものより多いなど、他の問題が提示されている。

水素侵食を受けた鋼材は強度とじん性の著しい低下を起し、外観上は微細な割れが、さらに進むとふくれがみられ、顕微鏡観察では脱炭によりパーライト組織の消失と粒界に沿った割れがみられることもある。

水素侵食の検査には磁粉探傷検査による表面割れその他に、板厚の深さ方向の異状厚みを知る目的で、外側（健全部側）から高感度で超音波探傷検査が行われており、欠陥エコーが現れなければ良好で、現れた場合はエコーの高さから水素侵食層の厚みを推定する方法

が実用化されている。²⁹⁾

4・3・2 低合金鋼の高温ぜい化 高温（約 600℃まで）で使用されるプラント材料には Cr-Mo の入った低合金鋼が採用されており、長期間使用していると、ノズル取付部（内外面）、外部ラグ類の取付部、スカートの取付部など、主として外面に割れ発生をみることがある。これは低合金鋼の焼もどしぜい性の温度範囲（325～575℃）に保持されることにより、じん性が低下するので焼もどしぜい化割れと言われている。このぜい化は、 $3\text{Cr}-1\text{Mo} > 2.25\text{Cr}-1\text{Mo} > 1.25\text{Cr}-0.5\text{Mo} > \approx 5\text{Cr}-0.5\text{Mo} > 1\text{Cr}-0.5\text{Mo}$ の順に起りやすく、³⁰⁾ 原因は P, Sn, Sb, As などの不純物の平衡偏析による粒界ぜい化と考えられ、³⁰⁾ 今なお合金元素の影響等については不明の点が多い。さらにこの割れは雰囲気からくる拡散性の水素によって助長されるようである。

焼もどしぜい化割れは表面に多く存在し、検査は磁粉や超音波探傷が行われている。一方、この割れに対しては運転上の抑制策も有効で、(1)300℃以下を徐冷して鋼材に溶解している水素が出て行く時間を十分に与えてやる、(2)50℃以下に冷さない、(3)加圧テストはスチームで加熱した後に行う、などの方策がとられている。

4・3・3 リフォーマチューブの劣化 石油化学設備の中に高温（約 900℃）、高圧（約 20 kg/cm²）下で使用する HK40（24Cr-22Ni 鋼）製のリフォーマチューブがあり、数年以上使用しているとクリープ割れやσぜい化割れによる損傷がみられることがある。

メタノールやアンモニアプラントのように操作温度が高い（約 950℃）場合には最高温度部のクリープ損傷がチューブの寿命を決定する。一方、市ガスや石油精製プラントのように操作温度が低い（約 850℃）場合にはσ相の析出による材質劣化がチューブの寿命を

左右する。³¹⁾したがって、使用温度によって劣化を起しやすい部位と現象が異なるため、より入念な管理が行われている。

クリープ損傷は 900℃に近い高温部で炭化物が粗大化して粒界にボイドが生成し、やがてチューブに変形が生じて最大応力に直角な方向の割れを発生する。

一方、σ相の析出も地との界面にボイドを生成し、σ相の析出量の増大と共にクリープ破断強度が低下してくる。いずれの現象も材質がぜい弱化してくるため、圧力や熱応力が割れの成長に関与していることは無視できない。

これら微細割れの診断方法として、超音波技術が適用され、図12(a)³²⁾のように発信探触子と受信探触子からなる装置を管に沿って回転しながら上下に自走し、図12(b)の結果を得て、損傷の程度を予測できるようになっている。

その他の劣化に、エチレン分解装置のクラッキングチューブの割れがあり、内面が浸炭を受けると非浸炭部との間で熱膨張の差により、さらにはデコーキング作業やストップ・スタート時に受ける熱応力により、ぜい化した浸炭部に割れが発生することがある。一方、浸炭相が成長すると（肉厚の1/3以上に）、浸炭部の体膨張によって、外側の非浸炭部に引張応力が作用するためクリープ破断を招くことがある。

このような内面浸炭層の厚み検査には、浸炭部は強磁性体となる（Fe-Ni 合金の組成が生成）ため磁気厚み計を利用した浸炭計によって図13³¹⁾のデータが採られ、劣化度の判定が行われている。

以上 HK 40 材の劣化診断も各種の方法が採用されており、定性的な検査から定量的な検査へと移行し、劣化が使用限界にまで進んだサンプルの入手も可能な時期となり、データをもとに残寿命の推定が検討され

図12 リフォーマチューブの劣化測定

図13 リフォーマチューブ (HK 40) の浸炭深さと磁気厚み計の読み

ている。

4・3・4 ステンレス鋼 321 材の σ ぜい化に伴うクリープ SUS 321 材 (18Cr-8Ni-Ti) は高温加熱じん性に優れているため、600～800℃の装置に使用されている。加熱チューブの場合、この材料は10万時間 (約11年) のクリープ強度を基に設計されているが、使用条件によっては寿命が長くなったり短くなったりする。この 321 材の損傷は、使用中に金属間化合物 σ 相を析出し、これが粗大化するとその回りにき裂を生じて破断に至ることである。

321 材の残寿命の推定に、川口らは組織中の σ 相の量を基準にしている。すなわち、 σ 相を 10N KOH 液中で電解エッチにて出現させ、JIS の「鋼の非金属介在物顕微鏡試験方法」に準じて定量し、片や使用中の材料やクリープ破断材などから試験片を採って、750℃ 5 kg/mm² の下でクリープ試験を行い、図14の関係を

図14 SUS 321 材のクリープ速度と σ 相面積率の関係

提示している。これよりクラックはクリープ速度が 30×10^{-5} (σ 相の面積率 3.69%) 程度から始まっていることを見出し、管材の残寿命を次のように算出している。

$$\text{残存寿命 } L = 0.6 \left(\frac{S_{at} - C}{S_{\sigma} - C} - 1 \right) t$$

t : 使用時間 (hr), C : 定数 (この場合は 0.216)

S_{σ} : 使用管の σ 相面積率 (%)

S_{σ} : クリープ破断材の σ 相面積率 (%) (この場合は 3.69%)

5 おわりに

製造プラントなどにみられる損傷例の対策と検査の現状について概略を述べた。本稿がプラントの設計者や防食管理者達の指針としてプラント事故の減少に一部でも参考になれば幸いである。

参考文献

- 1) 化学装置材料委員会, 化学工学, **48**, 158 (1984).
- 2) 尾上守夫, “フコースティック・エミッションの基礎と応用” (1976) コロナ社.
- 3) 高橋 克, 腐食防食部門委員会資料, No. 103, p. 15 (1981).
- 4) 高橋 克, アンモニウム工業, **32**, 27 (1979).
- 5) 成田 図, 溶接技術, p. 25 (1983).
- 6) 浦辺浪夫, 日本金属学会会報, **21**, 792 (1982).
- 7) 石川雄一, 尾崎敏範, 日本金属学会会報, **21**, 133 (1982).
- 8) 今川博之, 防錆管理, **26**, 15 (1982).
- 9) 今川博之, 防食技術, **31**, 406 (1982).
- 10) 腐食防食協会, 第51回腐食防食シンポジウム資料, 装置材料の寿命予測 (1983).
- 11) 今川博之, 化学工学協会, 79化学プラント技術会議資料, p. 8-1-1 (1979).
- 12) 今川博之, 防食技術, **29**, 443 (1980).
- 13) 種田 稔, “設備と管理”, p. 43 (1981).
- 14) 矢川元基, 早瀬佑一, 荒木昌三, 中山秀一, 梅本忠宏, 渡辺隆之, 圧力技術, **21**, 4, 169 (1983).
- 15) 桐原誠信, 今井勝之, 正岡 巧, 佐々木良一, 溶接学会誌, **48**, 756 (1979).
- 16) 篠原孝順, 腐食防食協会, 第52回腐食防食シンポジウム資料, p. 22 (1983).
- 17) 吉江謙三, 長谷川淳, 長井征二, プラントエンジニアリング, No. 2, p. 29 (1984).
- 18) 西野知良, 山本勝美, 石油学会誌, **12**, 450 (1969).
- 19) NACE-Standard RP-1-70, 防食技術, **21**, 230 (1972).
- 20) 小若正倫, 工藤勉夫, 太田邦雄, 住友金属, **29**, 55 (1977).
- 21) 川本輝明, 見城孝雄, 今坂芳晴, 石川島播磨技報, **17**, 259 (1977).
- 22) 小若正倫, 腐食防食部門委員会資料, No. 90, p. 21 (1971).
- 23) 小若正倫, “金属の腐食損傷と防食技術”, p. 210 (1983) アグネ.
- 24) 正村克身, 松島 敏, 防食技術, **28**, 348 (1979).
- 25) 大久保勝夫, アンモニウム工業, **30**, 20 (1977).
- 26) 高圧ガス保安協会, “LP ガス設備の腐食・損傷防止基準” (1982).
- 27) 山本一雄, 溝口 茂, 吉光国正, 川崎淳司, 防食技術, **32**, 157 (1983).
- 28) W.A. Bonner, Hydrocarbon Processing, **56**, 5, 165 (1977).
- 29) 新川利和, 腐食防食部門委員会資料, No. 104, p. 63 (1981).
- 30) 村上賀国, 同上資料, p. 27.
- 31) 太田定雄, 同上資料, p. 1.
- 32) 日本非破壊検査協会, “保守検査便覧”, p. 304 (1980) 日刊工業.
- 33) 川口 要, 柏田 潤, 吉田 稔, 界 松成, 火力原子力発電, **33**, 899 (1982).