性を示すにとどまり、しかもプロセス流体の流れの影響あるいは試験片の大きさの制限（寸法効果、断面の影響、残留応力）などの問題があり、結果の適用にあたっては十分注意する必要がある。表2はスプール試験片を用いて行なった実地試験結果である。No.1~3は同じ蒸留塔内で行なった結果であるが、試験場所の違いにより腐食の程度もかなり異なる。したがって試験片はできるだけ多くの場所に装入し、きめ細い解析が必要である。熱流速があるときはスプール試験片では評価できない要因があるため実装置の一部として試験片を組込む方法がとられる。また、試験片の評価の際は腐食に伴う材料ぜい化をも考える必要がある。

6. 質疑応答

上記話題提供のあと参加者から質問票の提出があり、スピーカーおよびパネラーから応答が行なわれた。質問の主なものは下記のとおりである。

- (1) SCC に対する適材選定までにどの程度のテストが必要か。
- (2) SCC の環境として NaCl と $MgCl_2$ によって挙動が異なる理由を 1 価と 2 価の金属塩の差として意味づけることが可能か。
- (3) SCC に対する付与応力、薬液の種類、温度、濃度の影響を示すデータを教えて欲しい。
- (4) テストピースの残留応力を簡単に実測する方法を教えてください。
- (5) アルカリ性洗浄液（洗剤など）による表面の SCC に対する影響について所見を伺いたい。
- (6) 腐食性の材料（SUS 27）を装置内の適当な場所に入れておくとき本体（SUS 32）の防食が可能か。
- (7) 300°C、100 kg/cm² の条件下で飽和食塩水と酸素雰囲気中の反応器材質テストを行なうためのテスト装置の材質をチタンクラッドにして問題ないか。また、テストすべき試験項目は？。
- (8) 多管式熱交換チューブなど、テストピースを入れにくいときの現場試験の方法は？。取付け方法は？。
- (9) 1~5 g/l HCl、70°C の環境で用いるタンクに金属材料を金属溶出数 ppm 以下で使用することは不可能か。

[Session 4] 化学プラントの防食設計*

北 村 義 治**

昭和 47 年 10 月 5 日（水）14：00~17：30

チェアマン 北村 義治（味の素（株）中央研究所主席研究員）

スピーカー 木 島 茂（近畿大学理工学部教授）

西 野 知 良（日本揮発油（株）研究開発本部
取締役副本部長）

パネラー 水 野 誠（日本金属工業（株）顧問）

奥出達郎（石川島播磨重工業（株）
化工機事業部副事業部長）

防食を考慮してプラントを設計し製作するということは、多くの防食技術のうちもっとも積極的で合理的な手段である。ここでは、化学プラントの防食設計について、まずその基本的な考え方が述べられ、ついで化学プラントの損傷事象から見た防食設計のうち、とくに溶接部に注目しての紹介と解析がなされ、つづいて実施例による材料の耐食限界と環境因子の考察を、また現場腐食環境の適切な把握と予測などに関して、スピーカーおよびパネラーから話題提供があり、それにこれらの問題に関連した質疑応答が活発に行なわれた。

* 昭和 47 年 12 月 22 日受理

** Yoshiharu Kitamura 味の素（株）中央研究所

1. 防食設計についての考え方（木島 茂）

1.1 まえがき

装置の各部材が腐食を起こさないよう、設計上の義務を果すことが防食設計の目的である。そのためにはまず、なんといっても腐食そのものを理解することが必要である。しかし、応力の効果が加わらない湿食にしても乾食にしても、いろいろの形態と様式の腐食があるから、そのすべてを知りつくすことは容易なわざではない。さらに応力の作用を受ける腐食を併わせ考えると、それらを理解することの困難は相当なものとなる。とくに防食手段の分野まで理解を広げようとする、関連する学問領域が多岐にわたってくるから、防食設計が効果的になされるためには、それぞれ専門家の知識をかりるという考え方も大切である。

防食設計管理に含まれるものは、経済的評価（経済制御）、有効度の向上（有効度制御）、構造的考慮（構造制御）、適材の選定（材料制御）、防食法の選定（環境制御と界面制御）となるであろう（図1）。いうまでもなく、

とくに溶接部に発生しやすい。溶接技術の進歩は最近の化学装置の発達に大いにあずかってきた。化学装置の90%以上が圧力容器としての適用を受けるが、その継手には、信頼性が高く、経済的であることから、溶接が広範囲に利用されるに至った。しかし、損傷は溶接が関係する場合の非常に多いことも事実である。溶接部は形状がやや不規則であるほかに、溶接時の熱の急速な出入、材質の局部的な不均一性が腐食を誘発しやすい。

2・2 化学装置における損傷事例

表1は最近5年間(1967~1971)に経験した化学装置における損傷事例をまとめたものであり、併せて過去5年間(1964~1968)の事例を示した。

表1に対して、特記すべき点はつぎのとおりである。

(1) 稼動している装置が著しく増加しているにもかかわらず、最近の損傷件数は著しく減少している。これにはいろいろの理由があるが、防止対策の進歩したことが大いにあずかっている。

(2) 損傷の約2/3は低温損傷であり、高温損傷が著しく減少している。前者の中では応力腐食割れが多い。

最近の技術進歩に伴って、材料選定、検査、鋳造、溶接あるいは防食対策などのミスに基づく損傷は少なくなったが、高圧化、高温化、高濃度など、環境の苛酷化に伴う損傷は増加の傾向を示している。硫化物応力腐食割れ、クリープ破壊、バナジウム損傷などはそのよい例である。これらの損傷の中で溶接部に関連した損傷は少なくなったとはいえ、総損傷件数の40%以上を占めている。

2・3 溶接部の損傷事例

溶接部の損傷はその80%がオーステナイトステンレス鋼に関するものである。表2はオーステナイトステンレス鋼の溶接部の損傷事例をまとめたものである。

表3は表2に示した損傷について、設計および製作の観点から分類したものであり、表2の損傷原因を推測する一つの足がかりになると考えられる。

2・4 溶接部の損傷防止

溶接部が防食の立場から母材と著しくちがう点をあげるとつぎようになる。

(1) 形状が不規則であり、異物が付着しやすい。また、母材部より厚肉になり、その周辺部に応力集中が起こりやすい。

(2) 溶接部および熱影響部を含めて、金属学的組織成分が不均一であり、一般に腐食環境に敏感である。

(3) 溶接部の急速な加熱冷却による溶接残留応力が存在する。

これらの点を除き、または緩和するには、設計、製作の段階で総合的な配慮が必要である。

表1 化学装置における損傷事例

番号	損 傷 の 種 類	件数*	件数**
1	低温損傷(比較的低温の湿性環境下)	130	84
	(1) 全面腐食(漬食を含む)	26	12
	(2) 局部腐食(孔食、露点腐食)		
	付着物腐食、選択腐食など	25	28
	(3) 応力腐食割れおよび腐食疲労割れ	57	33
	(a) オーステナイトステンレス鋼	(32)	(19)
	(b) 炭素鋼および低合金鋼	(20)	(12)
	(c) 銅 合 金	(5)	(2)
	(4) 脆性破壊	3	0
	(5) その他(析出物の堆積不明)	5	2
2	高温損傷(高温環境下)	121	37
	(1) 腐 食	33	13
	(a) 硫化、浸炭、窒化	(26)	(2)
	(b) バナジウム損傷	(7)	(11)
	(2) 割 れ	66	19
	(a) 溶接部の粒界割れ	(36)	(4)
	(b) 異材溶接部の境界層の割れ	(20)	(1)
	(c) 熱応力による割れ(溶接部を除く)	(3)	(2)
	(d) クリープ破壊	(7)	(12)
	(3) 材料の劣化	22	5
	(a) シグマ相脆化	(12)	(4)
	(b) 水素損傷	(10)	(1)
3	材料の欠陥	6	
4	溶接欠陥	39	
	合 計	296	134

* 1964~1968年(5年間) ** 1967~1971年(5年間)

表2 オーステナイトステンレス鋼溶接部の損傷事例

損 傷 の 種 類	件 数*	件 数**
1 低 温 損 傷	59	23
(1) 熱影響部の塩化物応力腐食割れ	34	14
(2) 熱影響部の粒界腐食割れ	20	7
(3) 溶着部の腐食割れ	4	2
(4) 異種金属の接触腐食	1	0
2 高 温 損 傷	81	10
(1) 熱影響部の粒界腐食割れ	36	5
(2) 異材溶接部の脱炭層の割れ	21	0
(3) シグマ相脆化による割れ	11	1
(4) 溶着部の腐食割れ	8	0
(5) 浸炭による局部腐食	3	2
(6) クリープ変形または破壊	1	2
(7) バナジウム損傷	1	0
3 溶 接 欠 陥	34	7
合 計	174	40

* 1964~1968年(5年間)

** 1967~1971年(5年間)

3. 材料の耐食限界と環境因子(水野 誠)

化学工場における金属材料の評価特性値として耐食限界が問われるわけであるが、この表現は個々別々の環境に対応したものであって、一般概念としての耐食限界値の設定は不可能であることはよく知られているとおりである。したがって化学工場における金属材料の使用環境因子については、その種類と変動幅について十分に調査

表 3 オーステナイトステンレス鋼溶接部の損傷原因

番号	損傷を誘起したミスまたは欠陥	件数*	件数**
1.	設 計	19	14
	a. 構 造 設 計	10	5
	b. 溶 接 設 計	9	2
2.	材 料	25	6
	a. 母 材 の 選 択	14	6
	b. 母 材 の 構 造	10	0
	c. 材 料 管 理	1	0
3.	溶接作業および前後処理	30	7
4.	装 置 の 運 転	6	2
5.	設計または建設時の技術水準など	94	13
	a. 装置についての経験が少ないこと	18	11
	b. 当時の技術水準が低いこと	51	7
	c. 材料選択時の経済性の過視	21	0
	d. 検査不可能なための溶接欠陥の目のがし	4	0
	合 計	174	40

* 1964～1968 年 (5 年間)

** 1967～1971 年 (5 年間)

しておく必要があり、その定量的把握のもとにおいて金属材料の耐食限界を調査しておくならば、防食対策として万全の備えができるわけである。しかし実際には環境因子とその変動幅のすべてを知りつくすことができず意外の腐食事故を招くことがある。もっとも困難な問題は孔食、すき間腐食、応力腐食割れなどにより代表される局部腐食における環境因子とその変動幅の把握であろう。防食技術の上からよりすぐれた耐食材料の開発と同時にそれ以上に重要なことは、これら環境因子の定量的把握と制御であろうと考えられる。

4. 腐食環境の適切な把握と予測 (奥出達都摩)

防食設計というものが防食管理の出発点であり、帰着点であるという考え方にたち、設計をするときに、「どんなものを作るか」という考えとともに、「どう使われるか」という点に力を注がねばならない。腐食反応は、材料側、環境側両因子の複雑な相互作用によって生ずるものであるから、材料そのものが腐食環境に耐えるからといっても材料の加工によって生ずる影響、使用する場所によって腐食現象が発生してくる場合がある。

したがって、設計段階において、プロセス側、材料側、製作側と緊密な接触を行なって、おたがいに腐食される条件をもとにして使用条件を把握し、腐食を予測した後に材料の選定、加工方法を立案しなければならぬ。プロセス側よりその機密上詳しく説明できず、またせず、加工側も腐食については保証外として深く立ち入らない傾向にあり、その結果、意外のところから腐食が発生し経済的に大きく被害を受ける場合がある。

現場環境の把握については、プロセス側、材料側、製作側の問題意識の持ちかけによって向上することができ

る。「どんなものを作るか」より一歩前進し、「どうやって使用するか」、「どうやって作るか」に問題意識が移ってゆき、腐食予測の適切なチェック・リスト（たとえば北村、日本機械学会誌、74-635 (昭 46-12), 1661)をもとにして計画、設計すれば、現在あらわれている腐食現象はかなり減少するであろう。

5. 質疑 応 答

パネルメンバーのコメントのあと、参加者からの質問票を回収し、スピーカー、パネラーからそれぞれ応答が行なわれた。その主なものはつぎのとおりである。

- (1) ふっ素イオンによるオーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れ事例があるか。

答：ふっ素イオンはステンレス鋼に対し応力腐食割れを起さないと思う。またそのような報告も見たこともない。ただし、塩素イオンが混在しているときは注意が肝要である。

- (2) アンモニア水あるいは高温、高圧のアンモニア水蒸気環境で、オーステナイトステンレス鋼に応力腐食割れ発生の可能性があるか。

答：アンモニアはステンレス鋼に対し応力腐食割れを起さないが高温の蒸気で割れるおそれがある。

- (3) 濃硫酸を扱う SUS 316 製タンクで、接液面が腐食することがある。対策如何。

答：濃硫酸タンクの液面部腐食は、空気中の湿気によって硫酸がうすめられるため起る。密閉系であれば窒素で液面を封じたりして、空気が入り込まないようにしておけば腐食しないはずである。

- (4) 塩素含有の腐食環境であるポリプロピレンのドライヤーおよび遠心分離機用適正材料は。

答：フラッシュドライヤーを取除いた設計のものでは、SUS 316 製ロータリードライヤー加熱チューブに 応力腐食割れが発生した例がある。原因はポリプロピレン粉末の付着による。

- (5) ステンレス鋼の孔食を防止するための設計上の留意点。

- (6) 耐海水ステンレス鋼における Fe_2O_4 、 Cl_2 注入の比較およびチューブに沈積するカーボンの除去について。

- (7) Session 3 の話で、二相合金など新しいステンレス鋼管の試験結果でありよくない例があったが、そのような場合でもクリーニング、海水の管理などをよくすれば実用上問題はないか。

答：具体的な使用条件が不明なので 解答できかねるが二相合金に対する使用限界内で事故が生じているのであれば、クリーニングや海水の管理により使用の可能性を考えてよいといえる。

- (8) 二相合金製海水熱交で、管板部の流速は不確定であるが使用上の注意事項は。

答：流速不確定の場合は流速 0 と仮定して使用温度を設定する必要がある。

- (9) 溶接後の熱処理について、具体的にどの程度の大きさの機器まで行なわれているか。

答：炉中全体焼鈍では直径数 m、長さ約 10 m 程度。さらに長いものは局部焼鈍を行なっている。

(10) クラッド鋼の焼鈍作業は実施されているか。またその場合の注意事項は。

答：耐食性向上のためあるいはクラッド鋼母材側からの要求により行っており、その実施例は非常に多い。

焼鈍における危険性の主なものは熱膨脹差による変形、高クロム系溶接棒を用いた場合の滲炭およびシグマ相脆化などがある。

[Session 5] 高粘度物質の撈拌技術*

大 島 栄 次**

昭和47年10月6日(金)9:30~13:00

チェアマン 大島 栄次(東京大学工学部助教授)

スピーカー 大島 栄次(東京大学工学部助教授)

村上 泰弘(九州大学工学部助教授)

コメンター 梶本彦久寿(三菱重工(株)技術本部)

林 福弘(エム・ティー・ピー化成(株))

山 浦 誠(宇部合成ゴム(株)千葉工場)

高粘度物質の撈拌技術に関連した討論会は化学プラント技術会議においても何回か企画されている。たとえば撈拌、撈拌槽のスケールアップ、重合反応などであるが、このことは撈拌の分野には未解決の問題が多く、しかも実際のな面でも関心が高いことの現われであろうと想像される。今回のセッションには高粘度物質の撈拌技術という表題がつけられたが、撈拌という言葉を広く解釈して混合あるいは取扱いに関する問題点をも対象とすることにした。

このセッションの内容を検討するに当って、高粘度撈拌装置のもつ機能に関する問題点を指摘し、性能の評価法および実用的な問題点を取上げることにした。

1. 高粘度撈拌装置のもつ機能と性能(大島栄次)

まず撈拌槽が他の単位操作に比べて特殊な操作であることが指摘された。すなわち、撈拌槽は種々の目的に用いられ、その目的によって要求される機能が異なるという点である。単純に均一化が達成されれば、それぞれの目的をかなえるすべての機能が満足されと考えることはできない。しかしごく一般的であると思われる混合について考えても混合度の定義すら決定的な表示法がない。撈拌操作のもつもう一つの機能に伝熱の問題がある。この場合は槽内において撈拌熱あるいは反応熱など

によって発生した熱も除かなければならないので、混合に比べて取扱いはさらに複雑となる。さらに蒸発を伴うような場合には蒸発表面積をできるだけ大きくすることが要求され、その上各流体塊が均等にその表面に曝される必要がある。

このように、撈拌槽に要求される種々の機能に関連して、現象論的取扱いの問題点についていくつかの指摘が行なわれた。まず、混合現象に関しては、剪断混合が取上げられ、Mohrの取扱いに見られるように剪断場における拡散現象として混合の問題を考えると推進力である濃度勾配と同時に界面積も時間とともに変化することになり、流線が限られた場合のみ実用的に解を得ることが可能である。このことは、剪断混合を理論的に対応づけようとすると、剪断場の状態に加えて全体のフローパターンが重要となることを示唆している。

つぎに対流混合に関しては、槽内流の循環時間分布が得られれば、対流による混合の特性は求めることができるとして、数種の撈拌槽について実測した結果から循環時間分布の一般的な関数近似の可能性が紹介された。

また伝熱現象に関しては熱流束を増すために伝熱係数、伝熱面積、温度差のいずれかを大きくする必要があるが、それぞれにかなり厳しい限界があるように思われる。とくに高粘度液の場合には、その制限はさらにせまめられることになる。撈拌による発熱が無視できなくなって撈拌速度の増大による伝熱係数の増加の効果も打消されてしまう。また、冷却媒体の温度を下げることは壁面の粘度を増加させ、伝熱係数の低下を招く結果となって効果が現われない。高粘度液を撈拌槽で冷却する場合に、よく用いられる手段は撈取り板による境膜の剝離の効果であるが、この効果の定量的な検討はほとんど行なわれていない。簡単な仮定に基づいて、撈取り頻度の影響について計算すると、撈取り間隔の平方根に逆比例して熱流束が増大する結果となることが示されたが、撈取

* 昭和48年2月3日受理

** Eiji O'Shima(正会員) 東京大学工学部 化学工学科