《 特 集 号 》

化学装置の使用損傷とその防止対策

Service Failures and Prevention in Chemical Plants

展 望

使用中損傷の概観と対策の動向*

向 井 喜 彦**

Outline of Service Failures and their Preventions*

by Yoshihiko Mukai**

1. は し が き

近年、工業の発展に伴い、装置の大型化、高温高圧化；さらに化学工業においては新プロセスの開発などが進み、使用環境はますます過酷となっている。それに伴い、装置構成材料およびその溶接部も過酷な条件下で使用され、損傷事例特に応力腐食割れ（以下 SCC と略す）などは年々増加の傾向にすらある。¹⁾ しかも、これら使用中損傷は溶接部又はその近傍で起こっていることが決して少なくない。これは、溶接熱影響による金属組織の変化、溶接残留応力、余盛り止端部や各種溶接欠陥による応力・ひずみの集中、さらには異種金属継手におけるガルバニック腐食効果などのいずれかが悪影響因子として働いたことによるものである。腐食環境中で使用される溶接構造物の安全確保の上で、これら広義の溶接欠陥が使用中の強度又は損傷におよぼす影響を明らかにし、適確な防止対策を確立することが急務である。

この種損傷の現状の実態とその防止対策の実際については、本稿に続く 4 編の技術資料で御紹介いただいた。本稿はそれらの前言的な位置づけとして、損傷事故の全望とその防止を配慮した強度設計観点からの研究の一端を概説することとした。

表 1 化学装置における損傷事例（西村）

材 質	ステン レス鋼	普通鋼	銅合金	その他	計	比率 (%)
事例の分類						
応力腐食割れ	65	9	3		76	45.6
孔食	23	11	1		35	21.0
全面腐食	4	10			14	8.5
粒界腐食	5	1	2		8	4.9
すきま腐食	1				1	0.6
疲労による割れ	7	5	1	1	14	8.5
高温酸化腐食	2	6			8	4.9
熱応力割れ	1				1	0.6
バクテリア腐食		1			1	0.6
濃食・脱亜鉛腐食			2		2	1.2
水素脆性		5			5	3.0
低融点腐食		1			1	0.6
合 計	107	49	9	1	166	100
比 率 (%)	64.5	29.5	5.4	0.6		

2. 使用中損傷例の展望

表 1 は 1965 年頃から以降 10 年間の化学装置の損傷事故を材料と損傷の種類別に整理した一例である²⁾。損傷の種類も極めて多種にのぼり、又材料ごとで起こりやすい種類のあることが伺える。たとえば、SCC や孔食はステンレス鋼でよく起こっているが、全面腐食は普通鋼の方がむしろ多い。又、疲労破壊では材料による片寄りがあまり顕著でない。

このような分布特性のみられるのは、各損傷現象には材料と環境との組合せ選択性に特殊性があることによる

*原稿受付 昭和53年12月20日

**正 員 大阪大学工学部 Member, Faculty of Engineering
Osaka University

ものである。実装置では、その種類や部位によって環境条件は大略きまってくるし、又そこに使用される材料にも選択の範囲がある。その結果、装置の部位ごとでよく経験される損傷事故の主なものはある程度集約しうる。一例として表2のような区分もできる。(なお、本特集号の技術資料は大略この区分によって企画してある。)

表2 使用中損傷事例の区分の一例

材 料	環境条件	装置および損傷の例
高合金鋼 (たとえば ステンレス鋼)	高 温 性 乾 燥	重油炉におけるバナジウム・アタック 高温酸化
	常温又は高温 湿 性	石油精製装置におけるポリチオン酸腐食、塩化物 SCC 発電用軽水炉における高温高圧水 SCC パルプ製造釜のカセイソーダー SCC など
低合金鋼 (たとえば 高張力鋼)	高 温 性 乾 燥	アンモニア合成塔での高温高圧水素によるハイドロゼン・アタック など
	常 温 性	LPG球型タンクの SCC 液体アンモニアタンクの SCC など

3. 使用中損傷防止に対する現状の概観

各種損傷を強度・設計的な見地から次のように分類することもできる。

- 1) 強度上寸法不足をもたらすもの：全面腐食、粒界腐食、孔食、すき間腐食、高温酸化など
- 2) ぜい化するもの：水素ぜい化、475℃ぜい化、 σ 相ぜい化、炭化物の析出によるぜい化、結晶粒成長など
- 3) き裂が発生伝播するもの：SCC、水素アタック、バナジウムアタック、腐食疲労など

1) に属するものは使用中時間の経過と共に部材が全体的又は局部的に衰耗していく。したがって、定期検査によってその経過を掌握することが可能な場合が多い。長期にわたる使用実績データを蓄積して、これら衰耗に対する耐性の高い材料および溶接継手の選定の参考資料とすることが肝要である。現状の対策としては耐性のすぐれた材料および溶接継手の選定に重点がおかれている。又、全面腐食に対しては腐食代を設計板厚に加えているし、すき間腐食に対しては有害なすき間をなくするような構造改良をするなどの設計面での配慮もされている。

2) に属するものは、主として冶金学的な変化を伴うもので、使用温度や雰囲気条件をふまえて使用可能な材料および溶接継手の選定に重点が置かれている。

3) に属するものは、いずれもき裂が発生伝播するものであり、構造物の強度の点からは最も憂慮すべき損傷である。これらのうちハイドロゼン・アタックやバナジウム・アタックなどは材料の冶金学的要因の影響を大きく受けるので、対策としては使用可能材料の選定に重点

が置かれているようである。たとえば、ハイドロゼン・アタックに対してはネルソン曲線³⁾によって使用可能材料を選定させている。

一方、SCC や腐食疲労は材質面の影響も少なくないが、力学的因子の影響もかなり受ける。たとえば、各種 SCC の発生限界応力 (σ_{th} ：それ以下の応力では SCC が発生しない上限の応力) と材料の降伏点 (σ_Y) との間には大略図1のような関係がある。図中たて線は APC

図1 応力腐蝕割れ発生限界応力 σ_{th} と材料の降伏応力 σ_Y との関係

型 (Active Pass Corrosion Type) でステンレス鋼の SCC などにはこれに属するといわれている。ステンレス鋼の SCC を例にとると、さらにA群、B群、中間群の3つに分けることができる。⁴⁾ A群は実験室テストとしては42% $MgCl_2$ 沸騰水溶液中での SCC など普通のステンレス鋼に対しては $\sigma_{th} \approx \sigma_Y$ の関係にある。溶接残留応力は σ_Y 近くまで達しうるので、溶接構造物の場合残留応力の軽減処理をしない限り、SCC を起こす宿命にある。この種の SCC に対する対策としては、 σ_{th} が σ_Y よりかなり高い耐応力腐食割れ鋼がいくつか開発されている。⁵⁾

B群は σ_{th} が材料の σ_Y のいかにかわらず極めて低い値になるもので、ポリチオン酸腐食割れ⁶⁾ などステンレス鋼の粒界腐食割れはこれに類するものである。腐食 (粒界腐食など) 優先型であるので、その対策としては粒界腐食を起こしにくい材料や溶接条件の選定に重点が置かれる。

中間群はA群とB群の中間的な特性を有するもので、ステンレス鋼の高温高圧水中での SCC はこれに属する。

図 1 中のよこ線は HEC 型 (Hydrogen Embrittlement Cracking Type) で、工業的に主要なものとしては高張力鋼の硫化物腐食割れと、引張強さ 130 kg/mm² 以上の高強度材料 (4340 鋼やマルエージング鋼など) にみられる環境脆化割れの二つがある。前者は後者に比べ腐食反応で発生する水量量が多いため、図でみられるように低強度レベルの材料でも割れが起こる。又、後者の図のみは切欠材についての結果であるが、環境脆化割れでは切欠がないと極めて起こりにくい傾向がある。硫化物腐食割れの場合、フェライト+パーライト組織を有する鋼では C 群に入り、 σ_{th} が σ_T と同等であるが、焼もどしマルテンサイト組織を有する調質高張力鋼では D 群に入り、 σ_T の高い材料ほど σ_{th} が低くなる傾向を示す。⁷⁾ 同様の傾向は E 群の環境ぜい化割れにおいても認められる。⁸⁾ したがって、両者とも σ_T の高い材料を用いる場合には特に注意が必要である。又、溶接継手の硫化物腐食割れの場合には、H₂S 濃度の他に熱影響部の最高かたさが高いほど割れやすくなる⁹⁾ ので、最高かたさがあまり高くないように溶接条件を選定することも肝要である。

SCC の防止対策として溶接後熱処理が有効であることは言うまでもない。しかし、ステンレス鋼では熱処理の実施によって耐粒界腐食性が劣化する二次的な悪影響もあり得るので注意を要する。

他方、腐食疲労では耐性のよい材料を選定したり、防食処理を取ったりする材料、環境側からの対策も取られるが、切欠を鈍化したりする構造上の対策も有効な場合が少なくない。事実、最近の事故調査結果¹⁰⁾をみても、SCC 事故の対策としてはその大部分が材料の改変であるのに対して、腐食疲労では材料の改変と構造改良とが半々程度であるようである。

結局、現状の対策方針としては、材料の変更、溶接条件や後熱処理条件の選定、あるいは構造設計上の改良などによって、割れない構造物を製作しようと努められている。

4. 使用中損傷防止に対する動向

(き裂進展に対する破壊力学的取り扱い)

近年、破壊力学が進歩しこの分野にもその知見が取り入れられるようになってきた。特に、腐食疲労¹¹⁾や SCC においてその方向の研究が活発である。

これは、発生したき裂が進展成長して最終の不安定破壊に到って始めて構造物が破壊又は使用不能になったと考える、いわゆる *Fail Safe Design* の思想に立つものである。不安定破壊に移行する臨界条件（たとえば脆性破壊ならば破壊じん性値 K_{Ic} 又は限界開口変位量 δ_c ）に

達するまでのき裂進展寿命を予測しなければならない。

そのためには、腐食環境下でのき裂進展速度と応力条件との関係についての基本特性が必要であるが、これについても最近多数の研究が行なわれている。^{11), 12)}

図 2 応力腐蝕割れにおける裂伝播特性

SUS 304 ステンレス鋼の42% $MgCl_2$ 沸騰水溶液中における SCC の基本的特性を一例としてあげると図2のようである。¹³⁾ 投影き裂長さについて算定した応力拡大係数 K_{app} とき裂伝播速度 dc/dt との関係は実線で示すように、第I、第IIの二つの領域で区別される特性をもつ。第I領域から第II領域への移行時にみられる速度の急落は、ここでき裂が分岐を開始することにより、実効の応力拡大係数 K_{eff} が低下することによるものである。この材料と環境の組合せの場合の SCC の分岐は開き角約 60° のホーク状の分岐形態を取りやすいので、この特性をふまえると、分岐後は $K_{eff} \approx 0.7K_{app}$ になることが解析の結果導びかれる。¹³⁾ この関係によって K 値を K_{app} から K_{eff} に修正すると、第II領域の実線は一点鎖線の位置に移行し、単調な傾き2の一本の直線で表現することができる。第II領域から試験を開始し、 K がき裂の進展とともに減少する試験をすると、進展の初期期

ら分岐が起きているので K_{app} と dc/dt との関係は破線のようになる。このテストではき裂が最終的に停止し、いわゆる K_{Isc} が求まる。この実験の場合、 K_{Isc} は約 $10\text{kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$ であった。又、第Ⅰ領域と第Ⅱ領域との境界の K 値 $K_{I,II}$ はき裂前方の変形が平面ひずみ条件から平面応力条件へ移行する条件と一致するようで、図2中に記載の式によって与えられる。

このような基本特性を用いて、臨界条件までの伝播寿命を求めることが可能である。¹⁵⁾

K_{Isc} に関しては、たとえば溶接割れなどの先在き裂を有する構造物で、溶接割れが環境のために使用中伸びることのないような応力条件を設定するための材料と環境にかかわる定数として重要である。 K_{Isc} は環境が一定でも材料によって異なる値をもつ。一例として高強

度材の0.2%耐力と環境脆化割れにおける K_{Isc} との関係を図3に示す。

本項では環境強度および破壊に対する破壊力学的取り扱いについて、紙面の制約上ほんの一端を覗き見る程度に終ったが、この方面の研究は現在きわめて活発に行なわれており、発表されている文献も多数に昇っている。

5. あとがき

使用中に環境条件が関与して起こる破損に関しては、今後その発生を防止する方針で、より優れた材料の開発および選定を、又より適確な溶接法や溶接条件の設定に一層の力が注がれるべきことは言うまでもない。この方向での具体的な現状については以下の4編の技術資料に詳述していただいた。

しかし、一方で現在進みつつある破壊力学的な取り扱い方についても、その知見を一日もはやく設計に取り入れ、構造物の安全性をより高めるための努力も必要である。

引用文献

- 1) J.A. Collins and M.L. Monack, *Materials Protection*, 12 (6), 11 (1973)
- 2) 西村, 第22回腐食防食討論会予稿, p.15, 日本材料学会 (1975)
- 3) G.A. Nelson, *Trans. ASME*, 73 (1951), 205
- 4) 向井, 村田, 溶接学会誌, 47 (1978), 488
- 5) 伊東, 金属材料, 13, No. 11 (1973), 23, 日刊工業新聞社
- 6) C.H. Samans, *Corrosion*, 20 (1964), 256t
- 7) 向井, 高圧ガス, 13(1976), 364
- 8) 溶接学会編, 溶接便覧, 改訂3版, (1972), p. 126, 丸善
- 9) 小倉, 溶接技術, 11(1976), 35
- 10) 日本材料学会腐食防食委員会編, 「応力腐食割れ事例の集取と解析」; 駒井, 機械の研究, 30, No. 2, (1978)
- 11) 永井, 溶接学会誌, 45(1976), 926
- 12) 駒井, 第23回材料強度と破壊国内総合シンポジウム論文集 (1978), p. 33
- 13) 向井, 村田, 丸山, 福岡, 溶接学会 全国大会講演概要, 第22集 (1978), No. 141, p. 84
- 14) 向井, 村田, 中村, 同上, 第21集 (1977), No. 233, p. 174
- 15) 向井, 村田, 丸山, 同上, 第23集 (1978), No. 239, p. 184

図3 高強度鋼の環境脆化割れにおける K_{Isc} と材料の0.2%耐力 ($\sigma_{0.2}$) との関係