

## 石油工業の反応装置材料の問題点\*

座長 早大理工 工博 長谷川 正義

## 講演 石油脱硫関係装置材料の問題点\*\*

日石本社 石井 正義

【質問】 興亜石油 麻里布 種本和男

1. 反応塔およびその周辺機器の大型化に伴う材料の問題点については、均質性、強度、靱性、溶接性、加工性などの点で問題ないことを必要とするほかに、かなりやつかいな耐食性の問題がある。熱壁単肉型にこれらすべてを満足するよう求めることは不可能ではないにしても、非常に高価なものづく。むしろ、冷壁単層または多層、熱壁多層型が今後の大型化に対して研究開発されるべき方向ではないであろうか。

2. 脱硫装置におけるステンレス鋼のポリチオン酸および塩化物による応力腐食割れは大きい問題点であるかCr, Alなどの耐硫化金属や合金のコーティングのごとき表面処理技術の適用についての開発が今後の急務である。

【回答】

反応塔の大型化、高圧化に伴い極厚肉の熱壁単層では肉厚 250 mm 程度まで実績がある。しかし現状よりさらに大型化、高圧化が進めば私は熱壁多層化へと進むものと考えている。というのは単肉で 300 mm をこえるものは Cr-Mo 鋼といえども強度、靱性、均質性、加工性の保証などでより一層困難なこととなり、一方冷壁は多層も含め現在使用されているキャストブル断熱ライニングに今一つ信頼を置くことができなからで、高温高圧水素下でかつ分解による炭素の沈着を考え、さらに満足すべきライニング材の開発がない限り使用中に亀裂の発生によるホットスポットの生成、鋼材面の開放、検査難などの点で難色がある。熱壁多層は熱伝導度の低下による熱歪、層減ゆるみなどの問題もあるが比較的解決のやさしいものと考えられる。なお三菱重工で開発されている溶造技術も期待されるものである。

2. 同感である。Al についてはすでに Cr-Mo 鋼などに溶融メッキとしてまた拡散浸透メッキとして実用されている。Cr については水素製造装置ではクロマイズ浸透処理材も用いられている。前者では低圧高温硫化物雰囲気程度と思われるが問題は溶接である。配管のように片面溶接の場合は全層ステンレス鋼継手では異材継手となり高温使用上炭素移動などの問題がある。内面のみステンレス鋼としてもその上の Cr-Mo 鋼への境界部溶接法が十分確立されていない。オーステナイトステンレス鋼へのアルミメッキも効果的である。一方クロマイズでは 1000°C をこえる高温処理であるため鋼材の劣化が問題となる。これらを高温高圧に用いるにはさらに開発すべき技術が多く残されている。

なお最近開発されている高 Cr-低 Ni 2 相合金は応力

腐食割れにかなり抵抗力があるため、表面処理材と競合するものと思われる。

【コメント】 三菱重工神戸研 氏家 昭

石油脱硫関係装置材料の問題点について、日石、石井氏が系統的にユーザーの立場から問題点を指摘されている。われわれは、これらの問題点に対しファブリケーターの立場からの意見を述べさせていただきたい。

1. 極厚単肉材反応塔製作について

1.1 単肉材の厚さは 200 mm 程度で粗粒、靱性の低下ありとされているが、われわれの経験では、 $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼で鋼板 200 mm 鍛鋼 200 mm、原子力用 Mn-Mo 鋼板 250 mm 程度のものを実用化しており、いずれも規格値を満足している。さらに、高吸収エネルギーを有するにかかわらず破壊のおそれについては、NDT と水圧温度のコントロールを十分に管理すれば問題ないものと考えている。なお、米国の原子力用材は 300 mm 程度までは可能と考えている現状である。

1.2 極厚材の成形性および溶接性については、上記のごとく、Cr-Mo 材、Mn-Mo 材ともに 250 mm 程度の板はプレス成形は可能で、かつ、溶接継手としても現在のところ、サブマージドアーク溶接で何ら問題は起こっていない。

1.3 極厚材を調質 (NT, QT) することにより、板厚減少をはかる点について、品質管理、設備上の問題点に関してはご指摘の通りであるが、原子力用 Mn-Mo 鋼は原則として、曲げ加工後、あるいは溶接加工後調質による衝撃値の向上の必要性があり、設備および品質管理ともに 250 mm 前後の実績を有している。したがって、今後 Cr-Mo 材についても主として強度向上の観点から調質を行ない、板厚の減少を計ることは可能である。これに関するわれわれの研究結果並びに見解は、石油学会誌第12巻第5号 (1969) 「極厚石油反応塔の製作に関する諸問題」および三菱英文技報 Jan. 1969 などに述べているので参照していただきたい。

この際、ご指摘のごとく、焼もどし温度を現規格の焼鈍温度に上げると、Cr-Mo 材では、結晶粒の成長、炭化物の粒界析出による脆化さらには溶接部のフェライトバンド (図1) 肉盛境界部の硬質炭化層の発達 (図2) などの不利は、われわれの実験結果からも明らかであり、応力除去は、600~650°C に改善すると (ASME では  $2\frac{1}{4}$ Cr-1Mo は 678°C Min) 好都合であるのみならず、応力除去本来の目的としての溶接部の硬度、延性、衝撃値などについても何ら問題ないデータを得ている。

1.4 反応塔材料の応力腐食、脆化の問題についてはまず、水素侵食については Nelson カーブによる安全領域を十分考察する必要があるが、従来ファブリケーターとしては、主としてユーザーの指示による材料選択決定を行なっている。ただ、ご指摘のごとく、熱処理、組織、肉厚、硬さ、溶接などの因子が不明であるとされている

\* 昭和 44 年 9 月本会講演大会にて発表

\*\* 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S 752~755

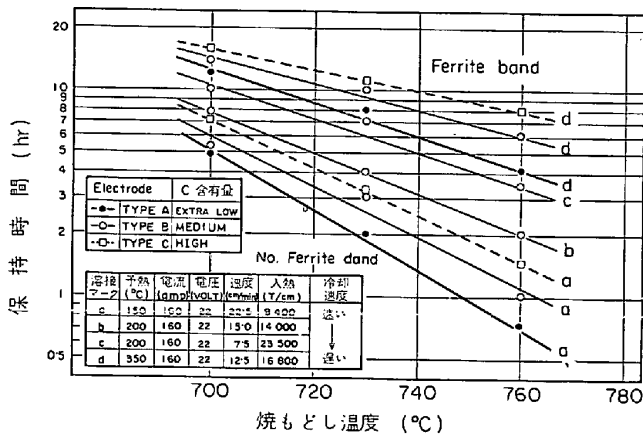


図 1 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo 鋼溶金フェライトバンド生成と焼鈍温度、保持時間および溶接条件の関係  
[論文: 氏家, 佐藤, 長岡: Influence of Procedure condition on ferrite band in weld metal of 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo steel pipe, IIW-XI-108-64]

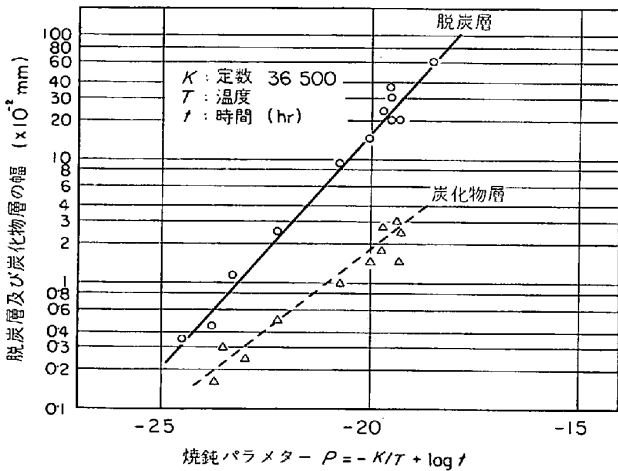


図 2 肉盛境界部の炭化物層および脱炭層幅と焼鈍条件の関係  
(論文: 三菱重工研究結果, 未発表)

点については次のごとく考えられる。

熱処理組織については、石塚氏も述べられているごとく、調質による組織の微細化は水素侵食に対し好適とされている。また肉厚、硬さ、溶接については明確なデータはないが、少なくとも溶接については安全性の点から母材よりも Cr-Mo 量の多いものを採用すること、肉厚、硬さについては、調質管理を十分に行ない、品質のパラツキを少なくすることが必要と考えられる。

次に、水素脆化については、とくに開放時のポリチオン酸腐食に対しては、開放点検時の諸注意を十分行なうとともに、ステンレス肉盛溶接を行なったものは Fr を入れることにより問題が防止でき、肉盛溶接を行なわないものについては軟質の母材と同成分の肉盛溶接を施すなどのことを行なえば解決できるのではないかと考えられる。

さらに、水素脆化雰囲気中での長時間使用におけるクリープ強度の挙動などについては、今後の研究にまつべきものと考えられる。

## 2. 肉盛溶接

高濃度 H<sub>2</sub>S 環境における protector として 18-8 系ステンレス鋼の肉盛溶接、クラッドなどが用いられるがまずクラッドは、われわれの実績から 100 mm 程度であり、それ以上のものについては肉盛溶接が必要である。

2-1 肉盛の厚さについては、ファブリケーターとしては普通ユーザーからの指示により有効肉盛厚さを決定するが、従来の実績経験からの肉盛厚さ仕様は、3.2~6.7 mm 程度であるが、これを 20 年間の耐用年数から考えると、腐食代は 0.16~0.335 mm/year となる。なお、ご指摘のごとく文献によれば最高 0.7 mm/year のものもありこれは逆算すると 14 mm 程度の肉盛厚さとなるが、この程度は肉盛溶接可能の領域であり、溶接技術上問題はない。

2-2 肉盛溶接用材料は普通 AISI 347 など安定化材料を使うが、この際溶接性の問題から Fr を若干必要とするが文献によれば、15% までは  $\sigma$  相発生の危険性はないとしている。実際には、割れと  $\sigma$  相防止の点から Fr 5~10% 程度で肉盛溶接が可能の実状である。

2-3 肉盛溶接の健全性については、溶接部の管理はもとより大切であるが、最近では溶接後超音波検査を行なうことにより、さらにその健全性は十分なものとなっている。

## 3. 改質反応管

改質反応管 (HK 40) は従来遠心铸造が用いられているが、铸造欠陥と不純物編析の問題がかかっている。三菱では最近、溶着金属のみで成形加工する連続溶接管により、HK 40 改質反応管を製作し、実験および一部実用に供した結果、ご指摘のごとき铸造特有の欠陥は除去できることに成功した。

【コメント】 三菱重工広島研 宇都善満

### 1. まえがき

本題における日石、石井正義氏の論文について全面的に賛意を表す。

石油脱流装置の反応容器大型化 (肉厚 200 mm 以上) に伴う材料の問題における靱性、加工、耐食性、耐水素脆性は、容器の構造とその材料構成よりすぐれた特徴を出すことができるので、国内で開発された渦巻式層成容器 (coilayer) について、従来の極厚単肉容器と対比しながら付言させていただき、ご意見拝聴したいと考える。

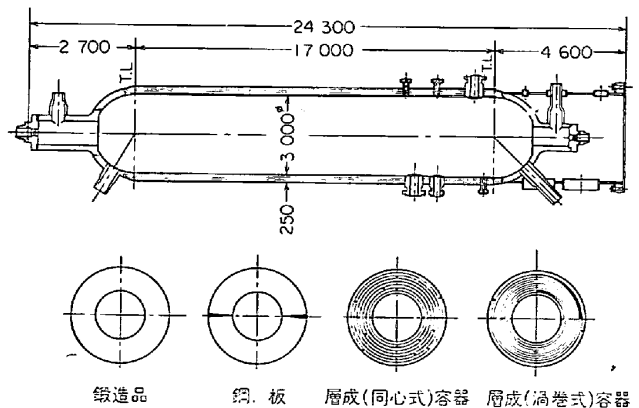


図 3 高温高压容器

表1 大型極厚化の単肉容器と層成容器の比較 (胴体)

		単肉容器 (鋼板 鍛造 クラッド)	層成容器 (渦巻式)
材質	高張力化 材質均一性 靱性(脆性破壊) 加工比 耐水素材	50~80 kg/mm <sup>2</sup> 不安 不安 少ない 0.5Mo~3Cr-1Mo 鋼現用	50, 60, 70, 80 kg/mm <sup>2</sup> 薄肉のため均質 (3.5~4.5 mm) よい (薄肉のため伝播し難い) 大きい 0.5Mo~3Cr-1Mo 鋼現用
工作加工	曲げ加工 溶接  応力除去焼鈍	厚肉のため熱間加工要注意 厚肉のため予熱後熱要注意  可	薄肉 (内外筒) のため容易 開先面にバタリングして行なうため不安なし (1) 内筒に達する検知孔があるため層間空気の膨出なく変形なし (2) 層間のゆるみなし
耐食性	ステンレス鋼肉盛 ステンレスクラッド鋼	胴体全面肉盛工数大きい 極厚板のクラッド鋼は製造寸法制限あり, 耐食性も低下	肉盛より肉筒のみクラッド鋼推奨 内筒 (35~50 mm) のみ使用 (薄いため製造容易で耐食性もよい)
耐水素性	鋼材中の水素分圧  肉盛クラッド部の膨出, 剝離	極厚のため材中の鋼水素の分圧が大きい  考えられる	内筒が薄いため水素の分圧が非常に低い (層成部は警報孔があるため水素圧なし)  あまり考えられない
構造	型式 熱応力	熱壁, 冷壁可 実際操業上問題なし	熱壁, 冷壁可 実際操業上問題なし

2. 材質

2.1 高張力化

層成材は 3.2~4.5 mm の薄い鋼板 (酸洗材) を使用するため材料の高張力化は容易であり, 内筒, 外筒材とも 80 kg/mm<sup>2</sup> まで国内製鉄メーカーで開発されている。

2.2 均一性, 靱性 (脆性破壊)

層成材は薄いため均一性, 靱性ともにすぐれており, 特に脆性破壊は, 割れの発生ばかりでなく, 伝播にも有利である。

2.3 耐水素材

0.5Mo 鋼から 3Cr-1Mo 鋼まで国内の製鋼メーカーで開発されている。

3. 工作加工

3.1 曲げ加工

単肉極厚のものは加工に慎重を要するが, 層成容器は容易である。

3.2 溶接

極厚単肉のものは慎重を要する。渦巻式層成容器は縦継手がなく強度応力上縦継手の半分の応力しかかからない周周継手のみで有利である。しかも開先面に前もって肉盛溶接を行ない, そののち継手溶接を行なうので欠陥

の発生は生じ難い。特に開先肉盛時には図4のように溶接部近傍に vent hole が設けられており, プロホール

3.3 応力除去焼鈍

大型容器であるため焼鈍設備が必要である。層成容器は薄板構造のため一般に使用温度 350°C 以下の場合には高圧協会の取り決めより焼鈍を省略してよいことになっている。しかし, Cr-Mo 鋼や溶接部の硬化が大きい材料は焼鈍が必要である。層成容器の場合は胴体に外面より円筒に達する vent hole および inspection hole があり層間の空気は膨張して外部に逃げるため変形膨出は全く見られない。また図4のようにロールで押えつつ巻くので pre stress はなく, 焼鈍による層間のゆるみは見られない。したがって, 実際に焼鈍が施行されている。

4. 耐食性

4.1 内面肉盛溶接, クラッド鋼

内部の高温 H<sub>2</sub>S などの反応上, 内面はステンレス鋼の肉盛やクラッド鋼を使用するが, 層成容器はクラッド圧延しやすい 35~50 mm の内筒材を使用するので, クラッド鋼の接着強度均一性や耐食性がすぐれている。したがって, 単肉容器のように肉盛溶接や極厚のクラッド鋼を使用しないのでよい。

5. 耐水素性

5.1 鋼材中の水素圧力

容器の内面には高温, 高圧の水素があり, 鋼材中に水素が滲透して行くが, a) 鋼材は長期使用において水素脆化する。b) また, 内面耐食性保持のためのステンレス鋼肉盛溶接部あるいはステンレス鋼クラッド部と母材の境界の欠陥部に水素が蓄積され, 水素圧で膨出や剝離を起こすことがあるといわれている。これら水素による障害について層成容器は単肉容器に比して非常に有利で

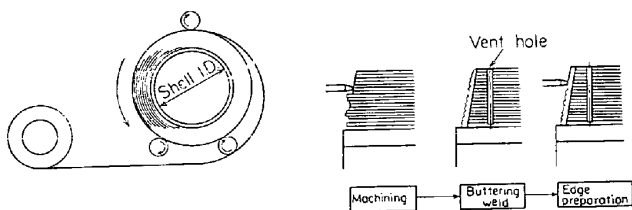


図4 層成容器(渦巻式)の巻き方と溶接部

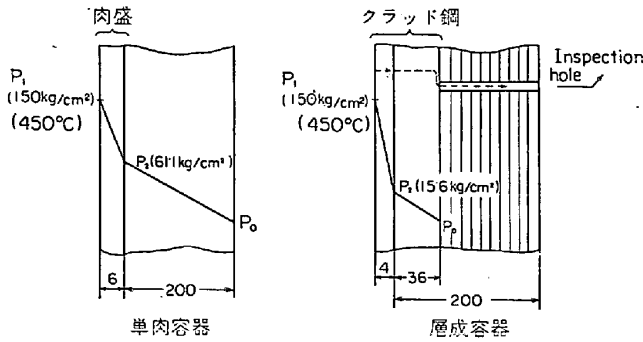


図5 単肉容器，層成容器の胴体断面各部の水素分圧

ある。

5.2 水素分圧の例

今、図5において水素が胴体材質を透過していつた場合を考えて見る。水素の内圧  $P_1$ ，肉盛あるいはクラッド部の母材との境界水素圧力を  $P_2$ ，外部の大気圧を  $P_0$  とする。単肉容器の  $P_2$  点と層成容器の  $P_2$  点では層成容器の方がはるかに低いことがわかる。一例を説明する。容器の温度  $450^\circ\text{C}$ ，圧力  $150\text{ kg/cm}^2$  とした場合耐水素脆鋼として  $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$  鋼を使用する単肉胴体では内面にステンレス鋼を6mm肉盛溶接する。したがって母材200mmは  $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$  鋼の単肉容器を使用する。層成胴体では内筒にステンスクラッド鋼40mmを使用し、ステンスクラッド部4.0mm，母材  $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$  鋼は36mmとする。このような条件で水素透過による境界  $P_2$  の水素圧力を Richardson 式より計算すると単肉の場合は  $61.1\text{ kg/cm}^2$ ，層成の場合は  $15.6\text{ kg/cm}^2$  となり層成は約  $1/4$  の圧力にしかない。

5.3 層成容器の特徴

(a) 5.2より境界部の水素圧力が高い単肉容器では膨出や剝離を生じやすいことがわかる。(b) さらに  $P_2 \rightarrow P_0$  間の母材中の水素圧力も層成の場合より高く、それだけ母材の水素脆化が大きいことが予測される。(c) また層成容器として有利なことは内筒を出た水素は vent hole, inspection hole より外部へ容易に出るため層成材の耐水素脆化は考えられないことである。したがって、層成材の材質は設計々算上の高温強度のみ保償されればよく、単肉容器のように  $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$  鋼を全厚使用せず、層成材と外筒は安価で工作容易な  $0.5\text{Mo}$  鋼でよいことになる。この場合、たとえば  $450^\circ\text{C}$  の高温強度は  $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$  鋼より  $0.5\text{Mo}$  鋼のほうが強いのでさらに有利である。(溶接継手部の構造も耐水素化されているがここでは省略する)

6. 構造

6.1 熱応力

構造として熱壁，冷壁がある。層成容器の場合は熱応力について不安があるとのことであつたが，理論計算と実体モデルによる始動，体転時の非定常状態における苛酷な高温，高圧，低サイクル疲労試験により不安がないことが判明し，熱壁，冷壁ともに採用されつつある。なお過式層成容器の高温特性を明確にするため，模型容器を製作の上，高温高圧蒸気 ( $530^\circ\text{C}$ ， $120\text{ kg/cm}^2$ ) にて急速加熱し，水スプレーにて急速冷却するといつたとき，苛酷な条件下での加熱冷却繰返し試験を行ない，非

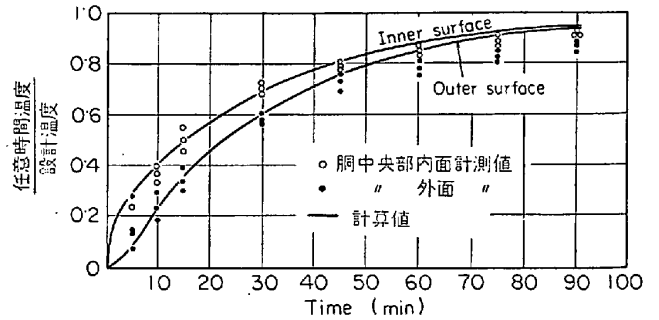


図6 非定常域における温度上昇曲線 ( $450^\circ\text{C}$ ， $120\text{ kg/cm}^2$ )

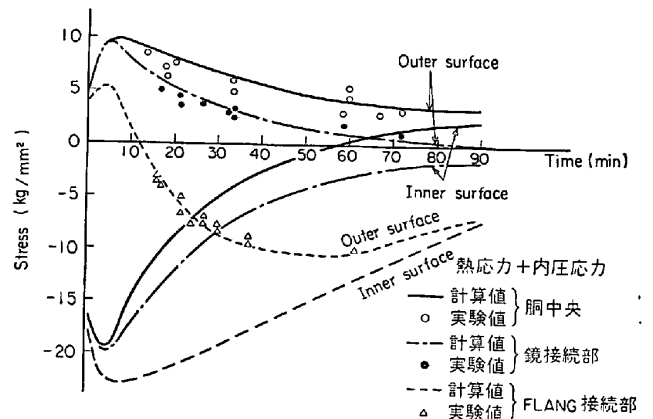


図7 非定常域における周方向応力～時間線図 ( $450^\circ\text{C}$ ， $120\text{ kg/cm}^2$ )

定常温度分布および熱応力を実験的に求めると同時に理論的にも解析した。その結果の一部を図6，7に示すが両者はよく一致している。なお本解析においては層成容器の熱伝導率は別途実験的に求めている。実際のプラントにおいてはその加熱冷却条件は最高  $100^\circ\text{F/hr}$  程度と考えられるのに対し，本実験では図6にみられるごとく1hrで所定温度の約8割 ( $360^\circ\text{C/hr}$ ) 以上加熱するという苛酷な条件で高温，高圧の低サイクル疲労試験を行なつたが容器は何ら異常を示さず，健全であつた。(本論文は第1回圧力容器工学国際会議発表)

7. むすび

以上，水素を取扱う高温高圧極厚容器としての材料の問題点について，容器の構成，構造より対処した層成容器の特徴を述べたが，このような容器は材料，化学，機械，溶接などのそれぞれの工学知識を結集させて開発し実用化しているもので今後の装置材料研究の進め方を示しているものと考えられる。

【質問】 住金と歌山 日野 清

1. 一般事項

1. 反応塔の大型化に伴う材料の問題点として多層構造にふれているが，多層構造が発達すれば現在の運転条件の温度，圧力はプロセスから考えてどの程度まで上昇するか。

2. 多質構造と単体構造における利害得失について説明を乞う。

3.  $\text{H}_2\text{S}$ 系に対してアルミメッキ材料の使用が望ましいと思うが，その効果，将来性について

## II. H<sub>2</sub> に関する諸問題

従来よりオーステナイト鋼は水素による脆化は生じにくいといわれているが、図2（笹口氏）のシャルピー吸収エネルギー値により脆化を発見したと述べている。しかし、吸収エネルギーが減少しているにもかかわらず伸び値はむしろ上昇傾向を示している。この点についてお尋ねしたい。

(1) 吸収エネルギーと伸びは脆化に対して同時評価値と考えてよいか。

(2) もしそうであれば、本結果はその点において異なっているのか脆化機構が異なっているのではないか。

(3) 媒体によりシャルピー試片のノッチ底部およびその他の部分は腐食により変化することはないか（試験方法に問題はないか）

水素脆化は 150°C 以下で起こりやすく、水素アタックは 300°C 以上で起こりやすいといわれているが、200°C 近辺で事故を経験しているか、もしあればその事故の形態はどのように解釈されたか。

## III. Cr-Mo 鋼板の熱処理について

QTタイプを使用する場合、設計強度を高くとるとか切欠靱性が向上するなどのメリットが考えられるが、逆に次のような点ではAタイプやNTタイプに比べて不利になるとと思われる。

(1) 溶接後再調質作業の困難性と歪の問題および再調質後の材質の均質性の問題

(2) 応力除去焼鈍の温度を焼戻温度より低く設定した場合 600°C 以下になるものと思われるが、したがってかなり長時間の焼鈍を要すると考えられる。このため作業能率の低下および温度靱性の劣化などの弊害が生ずるのではないか。

## IV. その他

最近、オーステナイト系ステンレスから二相合金あるいはフェライト系ステンレスの使用が多いように思われるが、石油業界として材料と操業の関係について新しい進め方も出てきたのか。

### 【回答】

I. むずかしい問題であるが今後高いおう残査油の直接脱硫が中心となれば現在一部で行なわれている圧力 200~250 kg/cm<sup>2</sup> 温度 500°C 前後まで達しよう。脱硫反応には低圧で十分であるが分解により生ずるコークス重質炭化水素が増加して触媒の活性低下を著しくするためむしろ高圧化とし、一方反応を促進する高温化についてはより高分子硫化物の分解のためある程度まで上げられよう。これらには多層構造反応塔の発達により必要とならう。

一般事項 2. の回答は宇都氏のコメントによる。

I. お説のとおりですすでに低圧高温硫化水素雰囲気を実用されている。高温高圧 H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub> 系にも 18-8 系鋼よりすぐれた耐食性を示すので、応力腐食割れの危険性をもつ 18-8 系鋼管にかえてアルミメッキ Cr-Mo 鋼管を期待しているが溶接法の問題、メッキ自身の信頼性の問題、実地での腐食試験など未検討事項が多く残されている。これら 18-8 の鋼へのメッキも応力腐食割れ防止策として有望とも考えられるが試用していない。米国では一部でかなり効果を挙げていると報告されており、一昨年の NACE 年次大会でも話題にもりあげられているの

で将来性については明るいものと考えられる。

II. Cr-Mo 鋼板の熱処理の問題(1)(2)とも氏家氏のコメントが回答となつている。

IV. その他(同じ質問が赤松氏(久保田鉄工)からも出された)

二相合金やフェライト系ステンレス鋼の使用はまだごく一部である。一般のオーステナイト系ステンレス鋼は従来高温高圧 H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub> 系に対する耐食材料として実用材料の中では経済性とその耐用年数の点から重用されて来たわけで、市場性のある材料中では少くとも溶接性や運転中の問題は少なかった。しかし最近のように重質油脱硫ではその耐食性も十分とはいえないうえ、開放検査時の湿環境で油中の塩化物または生成する多チオン酸による応力腐食割れ事故が増すに従いむしろ高温における耐食性が少し劣るとも割れ難い材料をという風潮が米国あたりでも出現したため 13Cr-Al 鋼程度のフェライト系ステンレス鋼が(18Cr 鋼以上は 475°C 脆性の点で難色)そして近い将来は相合金まで利用されることになる。

これは運転条件の変化によるよりもより高温高圧化に伴い突発的な割れ事故を防止しようとする考えが強調されてきたことと(これら非オーステナイト系鋼の開発が進んで従来欠点とされていた靱性劣化の改善と溶接技術の向上が市場性増大と相俟つたためと考えられる。

### 【質問】 日本揮発油材研 西野知良

綜括的な観点から石油関係の材料について、まとめられたことに敬意を表す。次の点について質問したい。

1. 1頁目、高温高圧 H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub> 系の腐食に関して、共存する水素が FeS の多孔質化を促進し、浸食度を高める。と述べているが、FeS 結晶の成長に水素がどういう役割をはたすのか。また一方、雰囲気中に酸素が共存すると、酸化に対する水素の効果が考えられます。上記2つの観点から、水素の効果についてご意見をたまわりたい。

2. S 754 頁、NT 材の溶接後熱処理について最近 ASME コードなどでも 600~650°C 程度を規定しており、わが国での諸規定の改訂がまたれる、と述べていますが、これは単なる圧力容器の場合についてであると思う。この後熱処理は現在非常に大きな問題になつており、アメリカでも(H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S)共存の雰囲気の場合 600~650°C という低温処理はなされていないのが現状であると思う。この点についてのお考えを伺いたい。

### 【回答】

1. 石油精製における高温高圧 H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub> 系は純粋な H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub> のみでなくこのほか大量の炭化水素が存在している。古くはこの炭化水素の分解により生成する炭素が FeS スケール中に入り込み、純粋の場合には高圧でもあり比較的緻密とされている FeS の相互結合を阻害し、いわば FeS としては密度の小さい(“多孔質化”という表現をとつた)状態を作り出すためもろく剝離しやすくなることから新しい金属面を露出しさらに腐食が進出すると考えられてきていたもので、私共で研究的実証は行なつていないがこれを支持していた。

一方、純粋系においては P. DELAHWY らは“427°C ~760°C での腐食速度は H<sub>2</sub> 分圧に依存しないと報告しているが [Proceedings A.P.I. 38, (III)23(1958)] その

discussion で C. M. SCHILLMOLLER が「低温高圧または高温常圧の場合には実装置からみると水素の影響は少ないが 500°F 以上でかつ H<sub>2</sub> 分圧 200 psi 以上ではかなり影響があり金属表面では水素が FeS スケールを非常に多孔質化し侵食度を高めると述べている。

また W. BAUKLOH らの報告 [Korrosion u. Metallschutz, 16 No 4, 116 (1940)] では 1 気圧下 (H<sub>2</sub>S Vol. 2%) 1112°F で H<sub>2</sub>S-S<sub>2</sub> 系のほうが H<sub>2</sub>S-N<sub>2</sub> 系に比べ炭素鋼で約 2 倍の侵食度を示している。このことは単独 H<sub>2</sub>S 系に比べ H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub> 系の方ではむしろ中 Cr 鋼の方が炭素鋼より侵食度が高いとする報文 (A. S. Couper. Proc. API. 41, 86(1961)) もあることから考えればスケールの脱着に差があるものと推定される。

最近 S. ZELOUF らはガススケール—金属面間の反応を研究し水素が FeS スケール中に侵入型プロトンとして入りこんで metal cation vacancy を増すこと、その侵入速度は H<sub>2</sub> 分圧と拋物線則の関係にあることから金属の侵食が高圧水素により加速されると発表している。(Preprint No 12-69, 34th Midyear meeting of API, 1969) 私共はこれらを支持するものである。

なお雰囲気中の酸素共存の問題は、通常プロセス内には酸素はほとんど存在しないので考えたことはない。

2. 講演概要で述べた「600~650°C」は 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-0.5Mo 鋼の場合であり 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo 鋼では 675~700°C 程度である。高温度熱処理の欠点は概要にも述べたが、今後 NT 処理や QT 処理による強度上昇材を使用する場合には当然焼戻し温度以下という制限が付加されることになる。

一方、低温処理で問題があるのは溶接部の軟化不十分による湿硫化水素による腐食割れ感受性の増大であるので、これら両面から考えると前述の温度範囲程度が妥当と考えている。なお ASME Code では最低温度が規定されており実際はどの程度で行なわれているかは調査していないが、米国の某製油所の水素化分解装置反応塔に 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo 鋼の QT 材 (σ<sub>Y</sub> 105 000 psi) を用いて運転開始直後に湿硫化水素割れを起こした例がある。(この場合の焼戻し温度あるいは溶接後熱処理温度は 600°C 以下と推定)。ASTM にも QT 材の規格があることからほかにも実用例があるものと推定されるが、この事故例から焼戻し温度を 650°C 以上まであげた鋼材を使用するように変更されたかもしれない。いずれにせよ現行わが国の法規で溶接後熱処理温度を規定した通産省令電気工作物の溶接に関する技術基準では 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-0.5Mo 鋼で 680°C 以上、2<sup>1</sup>/<sub>4</sub>Cr-1Mo 鋼で 700°C 以上とあるので 50°C 程度下げべきものと考えている。

【質問】 東燃石油化学 竹中

加熱炉に用いる HK40 の遠心鑄造管は内面切削仕上げすべきか、また柱状晶と粒状晶の比についてはどう考えるか。

【回答】

当社では reformer tube 用では内面切削仕上げを行なつた。欧州では切削仕上げが多く、米国は鑄放しが多いと聞いている。確かに切削仕上げは不経済と思われ勝ちであるが、ナフサ分解炉などでは鑄放しの方が滲炭が激しいので切削仕上げが多いとのことである。一般に内側

欠陥部を内在したまま高温高圧で使用することには不安が残るし、不要な余肉 (不健全部は必要肉厚外とするので) によりよい熱応力を大きくまた金属面温度を上昇することにもなる。低融点不純物の挙動も考慮すべきなので私は少なくとも内面のみでも切削仕上げを行なつたほうがよいと思う。

柱状晶のほうがクリープラプチャー強さが粒状晶より大きいともいわれているが、同等であるとの説もあり決定的なものはない。全厚柱状晶の場合欠陥が中央部にも存在することがあるのでむしろ粉状晶を内側に出して欠陥をここに集結させるという考えに立つて、全厚柱状晶よりも粉状晶を 5~20% 程度出してその一部を切削するほうがよいと考える。

## 講演 石油工業の反応装置材料の問題点\*

日本冶金研究 工博 横田 孝三

【質問】 日本揮発油材研 西野知良

ポリチオン酸による応力腐食割れについて。

脱硫装置の中で、オーステナイトステンレス鋼がよく割れる。これが一種の応力腐食割れであることには間違いないと思う。そして、塩化物応力腐食割れとちがつて一応防止対策ができていながら、低炭素または安定化ステンレスで防止できるといえるほどにはなっていないのではないかと思う。腐食敏感化状態、水分、応力、硫化性腐食成分の 4 因子のおおのの割合によつて、破断時間が左右されると思うが、これらの相関関係についてご意見をうかがいたい。

【回答】

市販の低炭素または安定化ステンレス鋼の JIS 規格で保証できる耐粉界腐食性は、素材が組立加工時にうけるであろう比較的短時間の熱影響を対象とするものとされている。高温の使用により長時間の鋭敏化熱処理を受けてなお粉界敏感化を生じないためには、素材の化学組成や前歴に対する一そう厳密な制約が必要と考えられる。

図 1 は Nb 安定化ステンレス鋼 (記号 A) を、とくに 1 300°C という高温で溶体化処理したのち、鋭敏化温度に時効した場合、基質から新に析出する析出相を抽出レプリカおよび電解残渣としてとらえ、電子線または X 線により同定することにより得た析出開始曲線である。M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 炭化物が比較的低温長時間の鋭敏化熱処理で優先的に析出する。Nb/C 比が低い記号 B の組成では、低炭素鋼であるが、図中に併記したように M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の優先的析出範囲はさらに広がっている。図 2 は同じ鋼 (記号 A) を 1 300°C 溶体化処理したもの、ならびに、1 300°C 溶体化処理後に図中に示した安定化熱処理したものをそれぞれを 650°C で鋭敏化熱処理し、抽出残渣の量と抽出相の X 線強度で示した相対量との変化を示したものである。前者では、時効時間と共に析出物がふえ、100~300hr の鋭敏化熱処理で一時期明りように M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> が検出されるが、後者は時効中に新たな析出物の増加がほとんどなく粉界感受性をもたらす M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の析出はみとめられない。

\* 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S 756~759