

## 討15

## 石油工業の反応装置材料の問題点

—— ステンレス鋼の場合 ——

日本冶金工業

横田寿三

## 1. 石油工業反応装置材料としてのステンレス鋼

石油精製工業の初期から、装置材料は硫黄による腐食にさらされて来たためにステンレス鋼が重用されて来たが、ステンレス鋼は硫化物に対してよりも塩化物に対する耐食性上の弱点のために問題があり、近時はチタン、アルミニウムなどが新たな耐食材料として認められて来ている。一方、最近の脱硫技術の進展は、高温高压の水素並に硫化水素に対して安定な材料を求め、ここで再びステンレス鋼が主要な構成材料となっている。また改質脱硫のための多量の水素を使用するために水素プラントが石油工業の一部に加わり、これら装置の反応管材料などの耐熱鋼として高ニッケルクロム鋼が重要な役割を果たしている。表1は石油工業の反応装置材料として使用されている主なステンレス鋼、耐熱鋼の種類と用途を一覧したものである。

石油工業の反応装置材料へ期待されることは、この工業特有の腐食に対する耐食性が確保されることと、次第に大型化し高温高压下で使用される装置のための強度と寿命が保証されることである。石油工業の腐食系については石井が次のように分類している。<sup>1)</sup> すなわち、(1)高温 $H_2S$ 系、(2)高温 $H_2S-H$ 系、(3)低濃部 $H_2S-H_2O$ 系、(4) $H_2S-HCl-H_2O$ 系、(5)高温 $H_2S$ 系、(6) $HCl-NH_3$ 系。このほかに原油によつてはナフテン酸による腐食がある。

以下本文では、石油工業への装置材料についてのこれら広範な問題の中から、とくにステンレス鋼の場合について、従来から、ならびに新しく提起された問題として、次の三点について述べてみた。すなわち、硫化物と塩化物の混合系による湿食、硫化水素および水素の混合ガスによる乾食、ならびにこれと密接な関係のあるポリチオン酸による応力腐食割れについての問題である。

## 2. 硫化物と塩化物の混合系によるステンレス鋼の腐食

この種の腐食は常圧蒸留装置の精留塔・塔頂部・熱交換器、凝縮器などで代表的に示される。一般鋼材のこの場合の腐食は硫化であるが、塩酸の存在により加速される。18-8ステンレス鋼を用いた場合、従来塔頂ライニング・精留塔キャップなどで、 $Cl^-$ イオンの腐食性にもとづく貫粒性応力腐食割れを生ずる事例が多く、このためにむしろフェライト系ステンレス鋼が用いられることが多い。

表2は最近石油学会の腐食研究委員会が行った精留塔塔頂熱交換器内の腐食試験結果より抜粋整理したものである。同報告によれば、ステンレス鋼の場合はすべて孔食を主とし、またオーステナイト・ステンレス鋼やアルミニウム黄銅の応力腐食割れが再現されている。表2によると、ステンレス鋼が応力腐食割れの危険なく著しい局部腐食も生ぜず使用出来るためには温度に限界があるようである。

表1 主なステンレス鋼種とその使用例

| 鋼種         | JIS記号 | AISI, 記号<br>(ACI) 記号 | 使用装置(使用場所)                                             |
|------------|-------|----------------------|--------------------------------------------------------|
| 18/8       | SUS27 | 304                  | 水素化脱硫装置(塔、配管、配管)                                       |
|            | SUS28 | 304L                 | 常圧蒸留装置(塔)<br>塔頂改質装置(熱交換器、配管)<br>潤滑油精製装置(塔、熱交換器、配管) 等の他 |
| 18/8 Mo    | SUS32 | 316                  | 減圧蒸留装置(塔)                                              |
|            | SUS33 | 316L                 | 塔頂改質装置(塔)<br>水素化脱硫装置(熱交換器、配管) 等の他                      |
| 18/8 Ti    | SUS29 | 321                  | 水素化脱硫装置(配管、加熱炉管、熱交換器)<br>流動床分解装置(配管) 等の他               |
| 18/8 Nb    | SUS43 | 347                  | 水素化脱硫装置(塔、熱交換器、配管)<br>流動床分解装置(配管)                      |
| 25/20 (Nb) | SUS42 | 310S                 | 加熱炉管<br>水素化脱硫装置(反応塔)                                   |
| 13Cr       | SUS51 | 410                  | 常圧蒸留装置(塔)                                              |
| 13Cr-Al    | SUS38 | 405                  | 塔頂改質装置(塔、反応塔)<br>塔頂改質装置(反応塔)<br>水素化脱硫装置(反応塔)           |
| 17-7PH     |       |                      | 水素化脱硫装置(ファスナー)                                         |
| 25/12      | SUH33 | ACI HH 309           | 加熱炉(ハンガー)                                              |
| 25/20      | SUH34 | 310                  | 加熱炉(ハンガー、反応管)                                          |
| INCOLOY800 |       |                      | スチーマー・タービン・反応管<br>タービン・タービン                            |
| 25/20 鋼種   |       | ACI HK               |                                                        |
| 28/0 鋼種    |       | ACI HF               | 水素化脱硫装置(配管、加熱炉管)                                       |

塩化物下で孔食と応力腐食割れの双方の防止に有効経済的なステンレス鋼として含Moフェライト系ステンレス鋼が考えられるが、17Cr-Mo系ステンレスは実装置内スプールテストで良好な成績を示したことから、これをさらに改善した17Cr-Mo-Cu鋼が提案されている<sup>3)</sup>。また、これとは別に最近の傾向として、フェライト-オーステナイトの二相組織のステンレス鋼を応力腐食割れまたは孔食に対する耐食鋼として再検討しようとする試みが内外で発表されているので、<sup>4)5)</sup> この種用途への適用が考えられる。フェライト系ステンレス鋼または高クロムステンレス鋼の場合、実用上の問題は溶接性にあり、溶接部の脆化を回復させるために後熱処理という面制がある。従来A1S1405ステンレスの溶接時の後熱処理省略のために、溶接棒として309または310ステンレスが推奨されているが、溶着金属の応力腐食割れや熱サイクルによる破壊の問題は解決出来ない。インコネル系溶接棒は高価である。410Nb溶接棒はこの問題に対して良い解答を与えているがHAZの曲げ割れ性回復のためにはやはり後熱処理が必要であるように考えられる。

### 3. 硫化水素ならびに水素の混合ガスによる乾食

$\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 系ガス腐食は接触改質装置または脱硫装置で最も問題になる腐食で、その腐食速度は拡散に律速され初期には速くで次第に低減する。

$\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ 気流中で生成するスケールは多孔質で剥離し易いが、鋼中のクロム含有量が増せば、スケール内層にスピネル型の硫化物 $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ が生成し耐食性が保たれるという。<sup>7)</sup>

鋼中クロム含有量と耐食性の関係は図1に示される。

横軸は実用合金のクロム含有量で、低クロム側はクロム鋼を、高クロム側はオーステナイトステンレス鋼A1S1304, 309, 310などである。クロムを含有しない合金の場合、ニッケルの添加はかえって硫化に対する耐食性を損ねるが、クロムステンレス鋼よりはオーステナイトステンレス鋼の方が耐食性が良い。一方、オーステナイトステンレス鋼の場合ニッケル含有量がさらに多量になるとNi50~60%以上で再び耐食性が低下する。合金中のCr/Ni比が重要でCr/Ni<0.5が耐食性上好ましいといわれている。<sup>9)</sup>

接触改質装置など腐食条件が比較的苛酷でない場合ではCr%と共に耐食性は良くなるので低クロム鋼

表2. 常圧蒸留装置・主精留塔頂熱交換器内凝縮部におけるスプールテスト結果

| 蒸留温度<br>°C | 腐蝕処理<br>有無 | ドレンの<br>PH | 応力腐食割れの発生<br>(7L数/蒸入数) |     | 最大 腐食度<br>(mm/年) |      |      |
|------------|------------|------------|------------------------|-----|------------------|------|------|
|            |            |            | 304                    | 316 | 炭素鋼              | 405  | 304L |
| 40         | 有          | 6.8-7.4    | 0/5                    | 0/5 | 0.59             | 0.37 | 0.06 |
| 60         | 無          | 6.3        | 0/5                    | 0/5 | 0.10             | 0.18 | 0    |
| 60         | 無          | 6.8-7      | 0/5                    | 0/5 | 0.19             | 0.35 | 0    |
| 65         | 無          | 7-7.3      | 0/5                    | 0/5 | 0.35             | 0.16 | 0.13 |
| 65         | 無          | —          | 0/5                    | 0/5 | 0.09             | 0.19 | 0.04 |
| 70         | 有          | 6.8-7.5    | 0/5                    | 0/5 | 0.13             | 0.14 | 0.75 |
| 70         | 有          | 6.8        | 0/5                    | 0/5 | 0.22             | 0.21 | —    |
| 70         | 無          | 7.0        | 0/5                    | 0/5 | 0.03             | 0.10 | 0    |
| 75         | 無          | 7.0        | 5/5                    | 4/5 | 1.34             | 0.16 | 1.40 |
| 80         | 無          | —          | 2/5                    | 0/5 | 0.53             | 0.40 | 0.83 |
| 85         | 無          | 8.0        | 5/5                    | 4/5 | 0.24             | 0.09 | 0.14 |
| 85         | 無          | 7.5        | 4/5                    | 4/4 | 0.70             | 0.35 | 0.38 |
| 105        | 無          | 6-8        | 5/5                    | 4/5 | 0.09             | 0.25 | 0.43 |
| 109        | 無          | 6.4        | 4/5                    | 3/5 | 0.55             | 0.22 | 0.48 |
| 110        | 無          | 7.1-7.5    | 3/3                    | 5/5 | 0.18             | 0.20 | 1.00 |

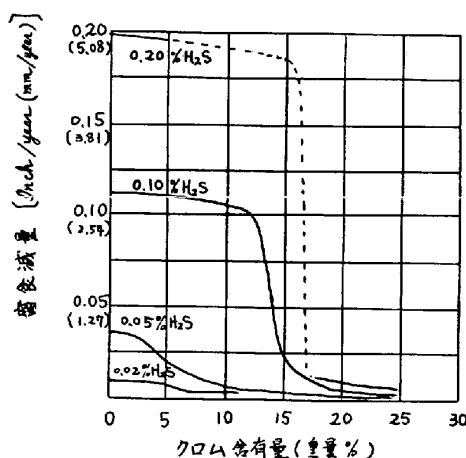


図1. 硫化水素中(635°C, 175 psig 不凝)におけるクロム鋼の腐食減量

でも効果も発揮するが、さらに  $H_2S$  分圧の高い脱硫装置の場合には 9% Cr 鋼でも軟鋼に比較してほとんど変わらない場合がある。この場合クロムステンレス鋼は合金として耐食性が得られる Cr 含有量のボーダーライン上にあるので、安定した耐食性を与える構造物材料としてオーステナイトステンレス鋼が望ましい。オーステナイトステンレス鋼の場合、Ti, Nb などと添加した安定化鋼と非安定化鋼では耐食性に対する耐食性上の大差はないが、後述するポリチオン酸腐食に対する考慮から安定化鋼の使用が望ましい。

#### 4. ポリチオン酸によるオーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れ

高温で硫化侵食を受けた装置材料が、常温附近まで冷却された過程で、硫化鉄と水分と空気との反応によりポリチオン酸  $H_2SxO_6$  または亜硫酸とポリチオン酸が生成し、これが引張応力下にあるオーステナイト・ステンレス鋼製装置材料に応力腐食割れを生じさせるといわれている。<sup>10) 11)</sup>

オーステナイト・ステンレス鋼の粒界性応力腐食割れは、塩化物中で発生する貫粒性応力腐食割れと異なり腐食媒質には必ずしも  $Cl^-$  イオンの存在を必要としない。粒界性応力腐食割れは、粒界鋭敏化熱処理を受けたステンレス鋼を粒界腐食性の腐食環境下に引張応力を与えたままにすることにより発生するので、例えば、鋭敏化処理されたステンレス鋼は代表的な粒界腐食液である シトラウス 溶液中で容易に粒界割れを生ずる。粒界性応力腐食割れに対する材料対策は粒界鋭敏化の防止であり、一般に溶接二番部や熱間加工品に生ずる 1/8 鋼粒界性応力腐食割れは低炭素ステンレス鋼を使用すれば防止出来る。

表 3 は京都の行った再現試験結果で、500℃で生成させた硫化鉄を用い人工的にポリチオン酸腐食条件をつくり、試片に 20 kg/mm<sup>2</sup> の引張応力を与えたまま、13 日間の浸漬試験を行った結果の割れの有無を示した。割れは鋭敏化処理されたステンレス鋼に発生する粒界性応力腐食割れである。SUS 29, 43 など安定型ステンレス鋼がよほどクロム含有量で δ フェライトを有する溶着金属の場合には長時間の鋭敏化熱処理を与えた試片でも割れは発生しない。脱硫装置の場合、使用温度が丁度ステンレス鋼の粒界鋭敏化温度に相当する場合があるので、長時間の鋭敏化熱処理に対して安定であることが必要なので、耐粒界腐食鋼のうち低炭素鋼では必ずしも充分でなく、Ti または Nb 添加鋼が良く、場合によっては、これに安定化熱処理を施したものが必要であるとされている。

表 4<sup>12)</sup> はわが国および外国にて実装置に生じた腐

食事例とその対策を示したもので、SUS 29, 43 などの安定型ステンレス鋼の使用と装置のアルカリ洗滌が防止策としてほぼ確立されている。

高温の使用条件が 18-8 ステンレス鋼よりもさらに高合金の AISI 310 ステンレス鋼やインコイなどをも必要とする場合にもこれら合金の敏感化を防止するための合金成分上の配慮が必要と考えられる。高ニッケルクロムのオーステナイト鋼は一般に粒界鋭敏化し易いことに問題がある。また、実際の事例では、必ずしも粒界割れのみでなく貫粒性応力腐食割れが生じている例が報告されており<sup>14)</sup>、これは恐らく塩化物によると考えられるのでこの点に対する応力腐食割れ対策も無視出来ない。近時この分野でもオーステナイト・フェライト二相合金の使用が提案されており<sup>15)</sup> 表 1 に示した改良型 ACI Type HF 鋼

表 3 硫化鉄分解生成物による応力腐食割れ試験結果

| 鋼 種     | 熱処理状態       |        |                |                            |
|---------|-------------|--------|----------------|----------------------------|
|         |             | JIS 記号 | AISI<br>AWS 記号 | 625℃×100 時間<br>625℃×100 時間 |
| SUS 27  | AISI 304    | ○      | ●              | —                          |
| SUS 28  | AISI 304L   | ○      | ○              | ●                          |
| SUS 32  | AISI 316    | ○      | ●              | —                          |
| SUS 29  | AISI 321    | ○      | ○              | ○                          |
| SUS 43  | AISI 347    | ○      | ○              | ○                          |
| SUS 38  | AISI 405    | ○      | ○              | ○                          |
| D 308 L | AWS E 308 L | ○      | ○              | —                          |
| D 316 L | AWS E 316 L | ○      | ○              | —                          |
| D 347   | AWS E 347   | ○      | ○              | ○                          |
| D 309   | AWS E 309   | ○      | ○              | ○                          |
| D 410   | AWS E 410   | ○      | ○              | ○                          |

注 ○ 割れ発生せず

● 割れ

鋼はこれに相当する。

表4. 実装置におけるオーステナイトステンレス鋼の硫化物応力腐食割れの事例

| 装 置       | 機 器         | 材 料                                                                     | 割れに至るまでの期間              | 対 策                                                                     |
|-----------|-------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 水素化脱硫装置   | 反応塔         | SUS27 フラット<br>SUS32 ライニング<br>SUS38 フラットのSUH33密着部<br>SUS38 フラットのSUH32密着部 | 8年<br>—<br>3年<br>9ヶ月    |                                                                         |
|           | 加熱炉         | SUS27<br>SUS27, SUS43<br>SUS27<br>SUS27                                 | —<br>3年<br>3日<br>4年     | SUS29, 43に材質変更<br>SUS29に材質変更<br>SUS29に材質変更                              |
|           | 熱交換器        | SUS28 フラット<br>SUS27<br>SUS32 (ペロー)<br>SUS43 (肉盛)                        | 3年<br>5年4ヶ月<br>1年<br>1年 | N <sub>2</sub> 注入 およびアルカリ洗浄<br>0.5% アンモニア水洗浄<br>当て板補修                   |
|           | 配 管         | SUS27<br>SUS32<br>2 1/4Cr-1MoとSUS29の継手部                                 | 2年<br>4年2ヶ月<br>5ヶ月      | N <sub>2</sub> 注入 およびアルカリ洗浄<br>N <sub>2</sub> 注入 およびアルカリ洗浄<br>フランジ形式に変更 |
| 接触改質装置    | 熱交換器        | SUS27                                                                   | 2年                      | SUS29に材質変更                                                              |
| 流動床分解装置   | 配 管         | SUS27                                                                   | 1年半                     | SUS29, SUS43に材質変更。<br>その後13年経、肉盛なし                                      |
| 流動接触分解装置  | 反応塔         | SUS27                                                                   | —                       | 3% NaOH, またはソーダ灰溶液<br>で洗浄                                               |
| ナフサ分解装置   | 加熱炉管<br>配 管 | SUS27<br>SUS27                                                          | 5ヶ月<br>5ヶ月              |                                                                         |
| 硫化性触媒製造装置 | 凝縮器         | SUS27                                                                   | 2ヶ月                     | 腐食鈍化していたので安定化鈍化<br>(870°C) 実施                                           |

## 5. 結 言

以上は、ステンレス鋼の立場から、原油中の硫黄に起因する腐食の問題を主として論じた。本文ではふれなかったが、このほかに、石油工業の反応装置材料、とくに脱硫設備に関係して論じなければならない点として次のような問題が重要であろう。石油工場に水素製造装置が附随する場合、そのリフォーマーチューブその他の耐熱鋼の問題、リアクターなどの大型の圧力容器技術に附帯するステンレス溶着フラットの問題や高張力ステンレスボルトの水素脆化の問題、さらに一般的には大型化する圧力容器一般の加工熱処理技術と設計上の許容応力のとりかたおよびこれに関連して高張力ステンレス鋼の利用なども考えられる。これらはむしろ化学工業一般の問題として今後更に進展する技術分野であろう。

### 参考文献

- 1) 石井：日石レビュー 5, No.5 (1963) P.31
- 2) 石油学会：第10回腐食研究討論会講演要旨 (1969) P.20
- 3) 大岡ほか：ibid, P1
- 4) 水野：材料学会第40回腐食防食部門委員会講演資料 (1969, 7月) P.22
- 5) 日本冶金工業技術資料 No. I-2 "NAS 45M" (1969)
- 6) 龜田ほか：化学装置 11 No.3 (1969), P.11
- 7) Sharp W, Haycock E.W.: Proc. Am. Electrochem. Soc., 39 II (1959), 74
- 8) Backensto E, B. Drew R.D., Stapleford C.C.: Corrosion 12 1956, 68
- 9) Ditttrich E.: Chemische Fabrik 10 No.13/14 (1947), 145
- 10) Samans C.H.: Corrosion 20 (1964), 2564
- 11) 宇野静雄：石油学会誌 9 (1966), 354
- 12) 森田：日本金属学会誌 25 No.10 (1961) P.671
- 13) 西野ほか：石油学会誌 12 (1969), 450
- 14) Haller J.J., Prescott G.: Material Protection 4 Sept. (1965), 14
- 15) Prescott G.R., Braun C.F., Heller J.J.: ibid 7 Mar. (1968), 42