

6) 化学プラント

日本冶金工業(株) 武井隆幸
技術研究所 課長代理

まえがき

化学プラントとは、化学製品を生産する工場施設や装置の総称である。種々の原料を化学的に反応させて生成物を得るため、化学プラント内部は、高温高压に曝されたり、反対に低温低压（負圧）になる。プラント内容物も多岐に渡り、可燃性物質、毒性物質、腐食性物質などを扱う。そのため、化学プラントに適用される材料は非常に厳しい環境に曝される場合がある。

◇ 用途

化学プラントへのステンレス鋼の用途は様々である。まず、材料の強度が求められるところに金属材料がよく用いられ、メインの反応器（装置本体）だけでなく、その途中の配管や各種継手に適用される。さらに各環境での使用条件を満たすために炭素鋼を基本材料としながらも、求められる特性に応じて低合金鋼や各種ステンレス鋼、高合金、チタン、ジルコニウムなどの多種多様な材料が使用されている。ここでは一例として、石油化学プラントの各種装置に適用される各種ステンレス鋼／合金を示す（表1）。

◇ 特性

化学プラントで用いられるステンレス鋼に求められる主な特性は2つあり、それは耐熱性と耐食性である。耐熱用途として用いられるステンレス鋼には高温強度、耐クリープ性、耐酸化性、耐高温腐食性などが必要である。耐食性は、耐孔食・すきま腐食性、耐応力腐食割れ性、耐全面腐食性などに分類され、腐食環境により必要な特性が異なる。ここでは各種特性を説明する。

1. 耐熱性

一般的にはNi含有量が高いほど高温強度（クリープ強度も含めて）が高く、Crが高いほど耐酸化性が高くなる。

1.1 高温強度

想定される使用温度での強度を維持する必要がある。図1は代表的なステンレス鋼の高温引張特性である²⁾。一般的にオーステナイト系ステンレス鋼はフェライト系より強度は高く、また、マルテンサイト系ステンレス鋼は低い温度域での強度に優れる。

表 1 化学プラントにおける主な装置と構成材料と腐食形態の例（参考文献（1）を元に作図）

装置	プロセス	環境温度	腐食因子	使用される ステンレス鋼／合金	損傷形態（耐熱）
					損傷形態（耐食）
常圧蒸留	原油の精製	80－350℃	H ₂ S-HCl-H ₂ O 高温H ₂ S	SUS405、SUS329J4L NW4400、チタン	減肉 減肉、孔食、SCC、水素脆化
流動接触分解 (FCC)	重油を分解反応し 高オクタン価のガソリンを生成	470－760℃	高温、 ポリチオン酸	SUS304、SUS321 Cr-Mo鋼	クリープ SCC
水素化 脱アルキル (HAD)	トルエン、キシレンからアルキル基を水素で 置換してベンゼンを生成。 浸炭防止にS添加	300－700℃	高温H ₂ -H ₂ S、 ポリチオン酸	SUS304、SUS321 SUS347	クリープ、再熱割れ SCC
水素製造	脱硫されたナフサを触媒下で スチームと反応させ水素を生成	100－900℃	高温H ₂ 、CO ₂ 、 湿潤CO ₂	SUS304L、NCF800、 NCF600、Cr-Mo鋼 SUS304L	クリープ、焼戻し脆化 減肉
尿素	アンモニアと炭酸ガスを反応させ 尿素を生成	≤250℃	カーバメイト	SUS304L、SUS316L SUS329J4L、Cr-Mo鋼	— 腐食
海水	プロセス流体の冷却に使用	常温常圧	海水	SUS329J4L、NW4400 SUS312L、チタン	— 減肉、孔食、 すきま腐食、SCC

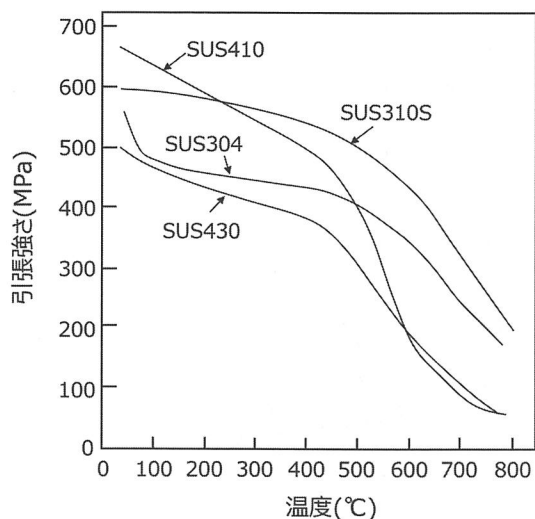


図 1 代表的なステンレス鋼の高温での引張強さ
(参考文献 (2) を元に作図)

1.2 クリープ特性

クリープとは、高温にさらされた金属材料が耐力（塑性変形が生じない最大応力）よりもずっと低い応力であっても、ゆっくりと塑性変形してしまう現象である。長時間の使用では一般的な高温引張試験の強度だけでなく、その使用温度域におけるクリープ強度も設備設計に重要な指標となる。

1.3 耐酸化性

高温で材料が使用される場合は、酸化による減肉を考慮しなければならない場合が多い。表面に酸化スケールが形成することで、酸素の鋼中への侵入が抑制されるため、緻密な酸化スケールを形成するような鋼種が求められる。緻密な酸化スケールを形成するために有効な元素はCr、Si、Alなどがある。

1.4 高温腐食

CO₂、CO、H₂O、H₂、NO_x、SO_x、などのガス成分を含む雰囲気中での腐食を総称して高温ガス腐食と呼び、高温硫化、浸炭、窒化、ハロゲンガス腐食等がある。有効な元素が環境によって異なり、例えば高温硫化にはCrは有効な元素であるが、ハロゲンガスに対してCrは有効ではない。一方、高温でガスではなく熔融塩（常温では固体の塩（NaClなど）が加熱され液体になったもの）を作る環境もあり、例えば重油焚きボイラやごみ焼却炉がある。NaClやアルカリ硫酸塩が付着・溶融

する環境であり、耐酸化性に有効なCr、Al、SiおよびREMを含有するステンレス鋼／合金がこの環境でも有効である。

2. 耐食性（湿食）

プラント内容物に腐食性物質が含まれ、かつ、水も用いる場合には湿食の環境となる。Crが有効な元素である場合が多く、一方で、他元素の有効性は環境や生じる腐食の形態によって様々である。以下に腐食の形態と有効な元素を記す。

2.1 孔食・すきま腐食

ステンレス鋼の表面には不動態皮膜と呼ばれるCrを主体とする厚さが数ナノm程度の酸化物（水酸化物）が形成されており、それが保護皮膜となり大気中や水環境において鉄に比べ優れた耐食性を示す。しかしながら塩分（塩化物イオン）が含有されている環境中では、不動態皮膜が局部的に破壊され、孔食やすきま腐食が発生することがある。これらの局部腐食に対して効果のある元素はCr、Mo、Nであり、PRE（Pitting Resistance Equivalent：孔食指数）でよく整理される。これらの腐食に対する耐食性を評価する腐食試験として、ASTM G48 Method C（孔食試験）やMethod D（すきま腐食試験）などがある。なお、この試験では、温度を変化させた溶液中で材料が腐食する臨界（最低）の温度（CPT: Critical Pitting Temperature）で比較することで耐食性の序列がわかる（図2）。

2.2 応力腐食割れ

応力腐食割れ（SCC: Stress Corrosion Cracking）とは、腐食作用と静的応力が同時に働いたときに起こる割れであり、延性に富む金属材料が腐食環境中で破断応力より低い引張応力で破断にいたる現象のことである。すなわち、材料・環境・応力が組み合わさったときに起きる現象であり、その対策はどれか1つの因子を取り除くことが有効である。SCC へは鋼中Ni含有量が影響することが知られており、沸騰42%MgCl₂溶液中でのSCC破断時間はNi含有量が10%程度のときに最も短くなる⁴⁾。つまり、SUS304などの汎用ステンレス鋼に対して高合金化による耐SCC性の向上は、高PRE化により腐食が生じにくくなることだけでなく、高Ni化による割れ破断への耐性の両面から有効である。

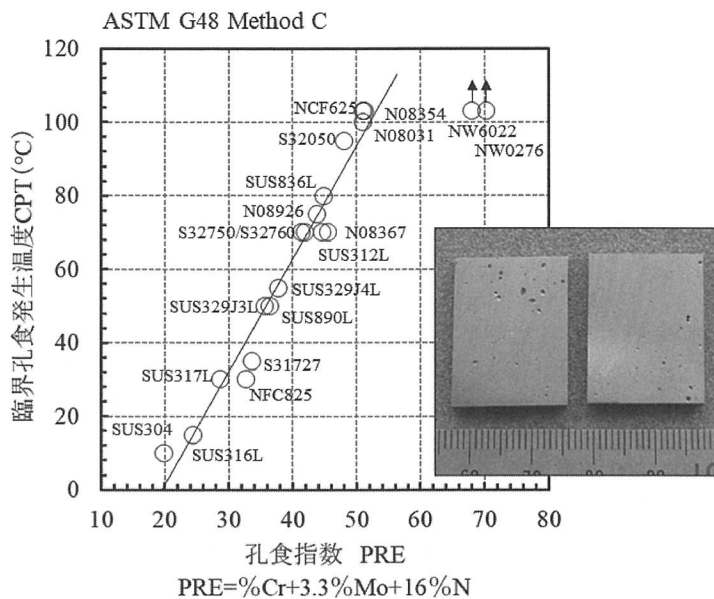


図 2 各種ステンレス鋼及びNi基合金の孔食指数PREと臨界孔食発生温度CPTの関係³⁾
(ASTM G48 Method C 孔食試験による。図中の写真は孔食が生じた試験片の一例)

2.3 耐酸性 (全面腐食)

強い酸の中ではステンレス鋼の不働態皮膜が維持できず、腐食する。不働態皮膜が維持できるpHは合金元素の種類や含有量によって変化し⁵⁾、Cr、Mo、Niが有効な元素である。硫酸などの還元性の酸の中にはCuも有効な元素であり、代表的ステンレス鋼SUS304と比べ、Ni、Mo、Cuを多く含んだ鋼種の耐食性が優れることがわかる (図3)。

むすび

先に述べたが化学プラントで使われる材料は多種多様であり、様々な環境で使われている。使用温度における材料の強度だけでなく、酸化・腐食の度合いも材料の選定には重要である。そのため実績がない用途の場合には、実環境で予備試験を行って材料選定をすることが好ましい。

参考文献

- 1) 山本栄一： 溶接技術、7 (2010)、128
- 2) 細井祐三監修：ステンレス鋼の科学と最新技術—ステンレス

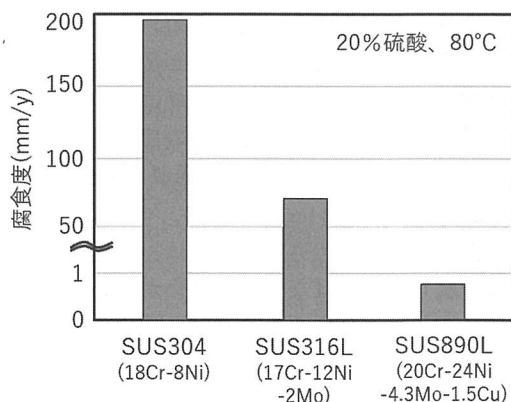


図 3 各種ステンレス鋼の硫酸中における腐食度 (文献 (6) を元に作成)

鋼100年の歩み一、ステンレス協会編 (2011)、189

- 3) 武井隆幸、及川誠：ふえらむ、29 (2024)、7
- 4) H. R. Copson: Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, Interscience Publishers (1959)、247
- 5) 小野山征生、辻正宣、志谷健才：防食技術、28 (1979)、532
- 6) 日本冶金工業HP https://www.nyk.co.jp/pdf/products/NAS_255_J.pdf