

博士（工学） 松 田 宏 康

学位論文題名

石油化学プラントの塩素含有環境下における
金属材料の腐食と防食技術に関する研究

学位論文内容の要旨

石油化学工業は成熟産業であるにもかかわらず、未だに多くの腐食が発生している。主な理由は、現場の腐食や環境が複雑であることである。その結果、個々の腐食に対する成果が小さく、多くの腐食情報が現場から研究者までうまく流れない等のシステム的な問題がある。その腐食解決のためには、産学官が、従来以上に相互交流を図り、一体化する必要がある。その一助として、工場技術者としての私の役割があり、本研究を通じて現場の課題・解法の提供をおこなった。

本章は6章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第1章は序論であり、石油化学工場において未だ多く発生している腐食の現状とその防食技術を述べた。その中で、塩素を含む環境での腐食が多種多様で、関連設備も多いことから、その環境下での金属材料の腐食を研究目的とすることを述べた。

第2章では、450K前後のHCl、O₂及びH₂O混合ガス中におけるステンレス鋼（SUS304L、SUS310S）およびハステロイ合金（C276）の伝熱面の腐食挙動に着目した。伝熱面を模擬した試験装置を用いて腐食を再現した結果、次のことが結論づけられた。

ステンレス鋼の腐食速度は、温度が高いほど低下する。最初に、鋼中の主成分であるFeのオキシクロリネーション反応により腐食が進行し、腐食生成物としてFeCl₂、Fe₂O₃を経てFeCl₃が最終的に生成する。これは、乾食であり、熱力学的に説明できる。FeCl₃は露点よりも90℃高い温度において熱力学的に安定であるが、その温度より低い温度領域において、ガス中のH₂OおよびHClがメタル表面に吸着する。その結果、塩酸腐食環境を形成するため、ステンレス鋼の腐食が促進される。一方、C276は、鉄を少量しか含まないNi基合金であることから、吸湿せず、腐食速度は極めて小さい。

第3章では、高温、高濃度の塩素環境における非鉄金属の腐食について述べた。実験室および実機での、688KのCl₂、HCl、O₂およびH₂O混合ガス環境における金属材料の腐食挙動を調べるとともに、ガス中の粒子流動の腐食への影響を検討した。材料は、Ni、Crの純金属、Ni基合金、またはNiおよびCo基溶射各種材料である。その結果、以下のことがわかった。

純Ni材料の腐食が最も少ない。Ni基合金では、Cr、Alの添加効果は認められず、環境ガス/メタル界面皮膜は欠陥が多く局部的な皮膜剥離が認められる。また、Mo添加では、スケール中に含まれるMo酸塩化物の蒸気圧が高く、その蒸発により腐食が進むことが示唆される。

溶射材料では、Si を含む 16Cr (Ni 基) の腐食が最も小さい。Si は保護皮膜として防食効果がある可能性を持つ。エロージョン下における合金材料の腐食は、非エロージョン下よりも大きく、皮膜欠陥の存在や皮膜剥離エネルギーと頻度が増加すれば数 mm/y 以上腐食速度となる可能性がある。

第 4 章では、実プラントにおいて、河川水が 50°C 以下で循環冷却され、塩素イオン等が数 100ppm まで濃縮された水中での、炭素鋼製熱交換器チューブの腐食原因を調査した結果を述べた。微生物殺菌剤として循環水に連続的に添加される次亜塩素酸ソーダにより、実機のチューブ寿命は 2 倍以上に改善された。このことより、微生物が腐食に与える影響が大きいことが証明された。一方、燐等を含むインヒビターを吸着させた人工鉄錆膜で、実機に生成した腐食生成物を模擬し、そのアニオン・カチオン透過性を評価した。その結果、 fosfomycin 酸およびカルボン酸系のインヒビターは、錆膜表面に濃縮されることにより、塩化物イオン等の有害アニオンを阻止し、防食作用を発揮することを示唆した。

第 5 章では、前章より高濃度で数%から数十% 塩素を含む水溶液中での、ステンレス鋼の腐食に与える溶液から沈殿した物の影響を研究した。塩化マグネシウムを多量に含む実水溶液環境に長期間暴露された金属表面には $Mg_2Si_3O_8$ 付着物が形成され、塩素イオンが比較的高濃度で含まれているにも拘わらず、応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking: SCC) は認められていない。そこで、 $MgCl_2$ 溶液中におけるステンレス鋼の SCC 感受性に対する珪酸イオンの影響について、pH 滴定、分極曲線の測定、インピーダンス測定および定歪み速度引張試験 (Slow Strain Rate Tensile test: SSRT 試験) により調べた。また、実機で形成される皮膜の防食効果について、実機の $Mg_2Si_3O_8$ 付着物のイオン透過性から検討した。

$Mg_2Si_3O_8$ の添加による SCC 感受性の低下は、溶液中に懸濁する $Mg_2Si_3O_8$ 粒子の pH 緩衝作用による酸素還元反応の抑制によると考えられる。また、 $Mg_2Si_3O_8$ の沈殿型皮膜の形成速度は遅く、浸漬 100 時間程度では緻密な皮膜を形成しないが、長時間の浸漬により形成された表面皮膜は弱いカチオン透過性を示すことから、皮膜下における塩素イオンの濃縮を阻害・防食すると考えられる。

第 6 章は、本論文の総括である。

以上、石油化学工場における塩素環境を中心とした環境において形成される金属材料の比較的厚い腐食生成物または沈殿物が塩素イオンを濃縮させるか進入防止させることが腐食防食のメカニズムと言える。従って、皮膜を観察しその濃縮のメカニズムを理解することが重要である。

学位論文審査の要旨

主査教授 高橋英明

副査教授 瀬尾眞浩

副査教授 成田敏夫

副査教授 大塚俊明

学位論文題名

石油化学プラントの塩素含有環境下における 金属材料の腐食と防食技術に関する研究

石油化学工業は成熟産業であるにもかかわらず、腐食環境および腐食形態が多種多様なため、未だに腐食による事故が多数発生している。これは、ボイラー・熱交換器などにおけるエロージョンコロージョン・アルカリ腐食・高温腐食・孔食、また、貯槽タンクにおける湿食・水素脆化などの一般的な腐食問題に加え、それぞれの製造プロセスに特有な腐食問題が存在するためである。中でも、塩素を含む環境における腐食は激しく、温度、水蒸気圧、化学成分濃度、腐食生成物などにより大きく影響されるなど、そのメカニズムは極めて複雑である。本論文は、石油化学プラントの塩素含有環境における各種金属材料の腐食メカニズムの解明と防食技術の開発を目的としている。本論文は6章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第1章は序論であり、石油化学工場における腐食の現状とその防食技術について述べるとともに、本論文の研究目的を述べている。

第2章においては、403 – 463 K の HCl、O₂ 及び H₂O 混合ガス中におけるステンレス鋼およびハステロイ合金 (C276) の伝熱面の腐食挙動を調べた結果、次のことを明らかにしている。ステンレス鋼の腐食は、腐食初期に鋼中の主成分である Fe のオキシクロリネーション反応により進行し、腐食生成物として FeCl₂、Fe₂O₃ を経て FeCl₃ が最終的に生成する。FeCl₃ は露点よりも 90 °C 高い温度において熱力学的に安定であるが、その温度より低い温度領域において、ガス中の H₂O および HCl を吸収し、吸湿・溶解する。その結果、塩酸酸性湿式腐食環境を形成し、ステンレス鋼の腐食が促進される。一方、C276 は、鉄を少量しか含まない Ni 基合金であることから、吸湿せず、腐食速度は極めて小さい。

第3章においては、高温、高濃度の塩素環境における非鉄金属のエロージョンコロージョン腐食について述べている。すなわち、実験室および実機での、688K の Cl₂、HCl、O₂ および H₂O 混合ガス環境における Ni、Cr の純金属、Ni 基合金、または Ni および Co 基溶射材料の腐食に

に対する粒子流動速度の影響を検討し、以下のことを明らかにしている。腐食実験ガス環境中で、流動している粒子が試験片に接触することにより、エロージョンコロージョンが起こるため、腐食速度はかなり大きい。その速度は最大数 mm/y であり、試験片の材質に大きく依存するが、これは、試験片の材質により、生成する酸化皮膜中の欠陥の存在状態、皮膜成長挙動および剥離エネルギー・頻度が異なるためである。純 Ni 材料の腐食が最も少ない。Ni 基合金では、Cr、Al の添加効果は認められず、溶射材料では、Si を含む 17Cr (Ni 基) の腐食が最も小さい。

第 4 章では、実プラントにおいて、河川水が 323 K 以下で循環冷却され、塩素イオン等が 100ppm 程度まで濃縮された水中での、炭素鋼製熱交換器チューブの腐食挙動を調べた結果について述べている。微生物殺菌剤として次亜塩素酸ソーダを循環水中に連続的に添加することにより、実機のチューブ寿命は 2 倍以上に改善されることを見出した。また、 fosfomycin 酸およびカルボン酸系のインヒビターは、錆膜表面に濃縮することにより、塩化物イオン等を阻止し、防食作用を発揮することを推察している。

第 5 章では、 $Mg_2Si_3O_8$ 懸濁物を含む高濃度 $MgCl_2$ 溶液中におけるステンレス鋼の SCC 感受性について述べている。すなわち、pH 滴定、分極曲線の測定、インピーダンス測定、定歪み速度引張試験および $Mg_2Si_3O_8$ 付着物のイオン透過性を調べた結果、以下のことを明らかにした。塩化マグネシウムを多量に含む実水溶液環境に、長期間暴露されたステンレス鋼には、応力腐食割れ (SCC) が認められず、これは、金属表面の $Mg_2Si_3O_8$ 沈殿のためと考えられる。また、 $Mg_2Si_3O_8$ による SCC 感受性の低下は、 $Mg_2Si_3O_8$ の pH 緩衝作用による酸素還元反応の抑制のためと考えられる。 $Mg_2Si_3O_8$ の沈殿型皮膜の形成は比較的遅いが、100 時間以上の浸漬により形成される沈殿皮膜は、弱いカチオン透過性を有し、皮膜下における塩化物イオンの濃縮を阻害・防食する。

第 6 章は、本論文の総括であり、以下のことを提言している。塩素環境における金属材料の腐食は、表面に形成される比較的厚い腐食生成物または沈殿物中の欠陥の性質により大きく変化し、腐食の低減・防止のためには、環境因子を最適化することにより、欠陥のない皮膜を形成することが重要である。

これを要するに、著者は石油化学プラントの塩素含有環境下における金属材料の腐食メカニズムに新知見を得るとともに、新しい防食技術を開発し、腐食科学・防食技術の発展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。