

氏 名	中 原 正 大
授 与 学 位	博 士 ( 工 学 )
学 位 授 与 年 月 日	平 成 8 年 3 月 26 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項
研 究 科 , 専 攻 の 名 称	東 北 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 ( 博 士 課 程 ) 機 械 工 学 第 二 専 攻
学 位 論 文 題 目	化 学 装 置 の 経 年 的 材 料 劣 化 と 寿 命 予 測 に 関 する 研 究
指 導 教 官	東 北 大 学 教 授 庄 子 哲 雄
論 文 審 査 委 員	東 北 大 学 教 授 庄 子 哲 雄      東 北 大 学 教 授 近 藤 達 男 東 北 大 学 教 授 渡 邊 忠 雄

## 論 文 内 容 要 旨

規制緩和・国際化の流れの中で、日本の化学工業では、既設の化学装置の寿命を合理的に予測し、安全にかつ安定した生産を維持することが、企業の存続にとって重要な課題となっている。化学装置材料の代表的な損傷現象である腐食に関しては、統計的な手法を用いた寿命予測の研究も成されているが、系統的な寿命予測・管理に関する研究は、十分になされていないのが現状である。

本論文は、化学装置に発生する腐食による経年的材料劣化を対象に、具体的な事例研究に基づき寿命予測の課題とその解決方法について研究したもので、全編7章により構成されている。

### 第 1 章 序 論

本研究の背景と課題について述べ、本研究の目的を明らかにした。

### 第 2 章 化学装置材料の寿命予測の視点と課題

化学装置材料の寿命を支配する主要な現象は、溶液環境における腐食現象である。腐食現象の発生や進行、寿命となる限界状況の把握や予測及び制御を行うためには、以下の2つの視点が重要と考えられる。

第一の視点は、装置の使用期間及び更新装置の設計を含めたライフサイクル全体を通しての劣化現象に関する情報の整理や、各段階での寿命管理のための適切な対応が必要である。

第二、材料損傷形態毎に情報を整理しておくことが有効と考えられる。各腐食形態毎に発生条件、進行要因、評価手法、使用限界条件等を明確化しておく必要がある。

本論文では、腐食の形態を「表面損傷型」「き裂型」「材質劣化型」の三種に分類し、各分類の形態の寿命予測の課題を明らかにした。これらの課題について、各分類の形態毎に事例研究を通して、第3章から第5章で検討を加える。

### 第 3 章 炭素鋼製熱交換器伝熱管の冷却水環境での孔食に関する研究

淡水にて冷却する炭素鋼製熱交換器（熱交と略す）は、冷却水側から孔食が発生するため、寿命予測が必要である。この寿命予測については、抜管等の部分検査より、極値統計を適用して熱交全体としての最大孔食深さを推定し、その値の経時変化より寿命を推定する手法が近年適用されている。しかし、孔食の進行の時間依存性が明確でないとか、孔

食の加速要因も不明確である、等の課題がある。

このため本研究では、冷却水側からの孔食に関して極値解析の特性データ、熱交の設計及び使用条件、冷却水の水質のデータを収集し検討を加えた。

その結果、極値分布の特性値である位置パラメタ（最頻値： $\lambda$ ）や尺度パラメタ（極値分布の勾配の逆数： $\alpha$ ）は、使用期間の長期側で飽和する傾向を示すこと、これらのパラメタの使用期間依存性は対数則により最も良い相関を示すことが明らかになった。孔食の進行に対する熱交の使用条件や水質の影響を検討するため、孔食進行の特性値（ $\lambda$ 及び $\alpha$ ）を目的変数として、熱交の使用条件を説明変数とする多変量解析を行った。その結果、両特性値に対して寄与の大きい使用条件（水質含む）が明らかになった。この多変量解析の結果と極値統計の基本式より、熱交の寿命を使用期間や使用条件より推定する寿命予測式を導いた。これにより、熱交寿命を延長するためには、冷却水の飽和指数を高く維持することが有効であることを明らかにした。

#### 第4章 モリブデン含有ニッケル基合金の応力腐食割れに関する研究

Ni-Mo合金は、環境条件によって溶接熱影響部等に限定して粒界型応力腐食割れ（IGSCC）の発生することが知られている。現状ではIGSCCの発生機構は明確化されておらず、また、Ni-Mo合金として市販されている3種の合金のIGSCC感受性の差についても明確でない。

本研究では、プロセス開発の過程で、Ni-Mo合金のIGSCC感受性の材料、熱処理、及び電位依存性について、模擬環境中での定ひずみ速度試験（SSRT）及び実機環境への浸漬試験により検討した。

プロセスの模擬環境中でのSSRTより、設定電位によりSCCの形態が異なり、自然浸漬電位より貴な電位で粒内型応力腐食割れ（TGSCC）が発生し、卑な電位でIGSCCの発生することが明らかとなった。図1に示す様に3種の合金とも溶体化処理状態ではIGSCC感受性を示さず、700°C近傍での高温熱処理を受ける場合にその感受性を示すこと、3種の合金の内B合金のIGSCC感受性が最も小さく、これよりB2合金とB3合金のIGSCC感受性の大きいこと等が明らかになった。

溶接試験片を用いた実機浸漬試験から、SSRTとほぼ同様の結果が得られたが、B合金と同程度であり、B2合金に比較して小さいことが明らかになった。

以上の実験結果等より、Ni-Mo合金に発生するIGSCCは水素ぜい化の機構により発生したものと考えられる。700°C程度の高温熱処理を受けることにより規則化（ $\beta$ もしくは $\gamma$ ）変態が生じIGSCC感受性を高めたことが推測された。これに、粒界の性状変化も加速要因として関与した可能性がある。これらの結果より、IGSCC発生を抑制するためには、B合金もしくはB3合金を選択し、高温の熱処理を避ける機器製作方法の選択が有効であることが明らかとなった。

#### 第5章 タantal製部材の水素吸収ぜい化に関する研究

タantal（Ta）は、環境によって水素ぜい化の生ずることが知られている。しかし、現状で実機の非破壊的な水素ぜい化の評価方法は知られておらず、また水素ぜい化の生じたTa部材の再生方法等にも知られていない。

本研究では、高温硫酸を取り扱う装置で用いられていたTa製温度計保護管の折損事例の検討を通し、水素ぜい化の非破壊的評価方法やぜい化の回復方法、及びTa製部材の寿命管理について研究を行った。

Ta製温度計保護管に、割れの発生していることが発見された。損傷サンプルの解析より、割れの生じた原因は、使

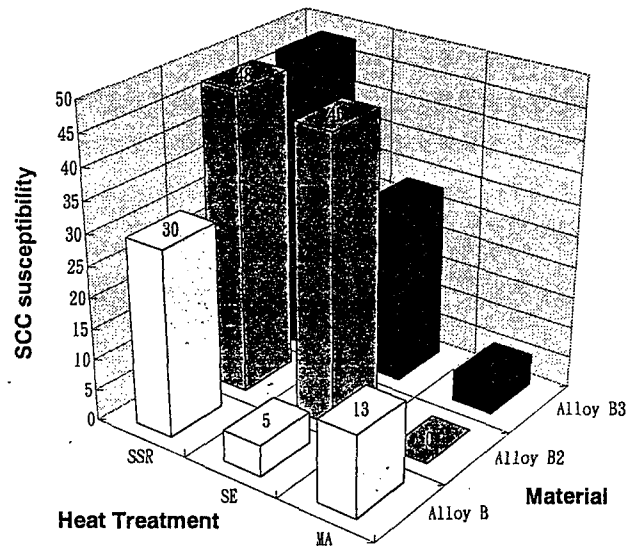


図1. Ni-Mo合金の粒界型応力腐食割れ感受性の材料及び熱処理依存性（模擬環境中での低ひずみ速度試験結果。NA：溶体化処理材，SE：700°C 1時間，SSR：750°C30分+570°C 9時間，-0.5V vs. AgCl保持）

用中に300ppm を越えた水素吸収が生じたため、ぜい性化し割れが発生したものと推定された。

一方、Ta は水素吸収が生ずると電気抵抗の増加することが知られている。このため種々の水素濃度の Ta 試験片について、渦電流測定による非破壊的な電気抵抗の測定を行った。この結果、図 2 も示す様に水素濃度と電気抵抗には良好な相関があり、電気伝導度（抵抗の逆数）が12（IACS）%を下回ると、水素吸収の発生を評価できることが明らかとなった。

Ta に吸収された水素の、高温の熱処理で除去可能性や機械的特性の回復を実験的に検討した。その結果、800℃以上の真空焼鈍で脱水素が可能であり、これにより機械的特性も健全材と同程度に回復することが明らかになった。

これらの検討結果を総合して、Ta 製温度計保護管の寿命管理を行うためのフローシートを作成した。実際に、このフローシートに従った寿命管理を現場で行い、Ta 製温度計保護管の割れ再発は抑制されている。

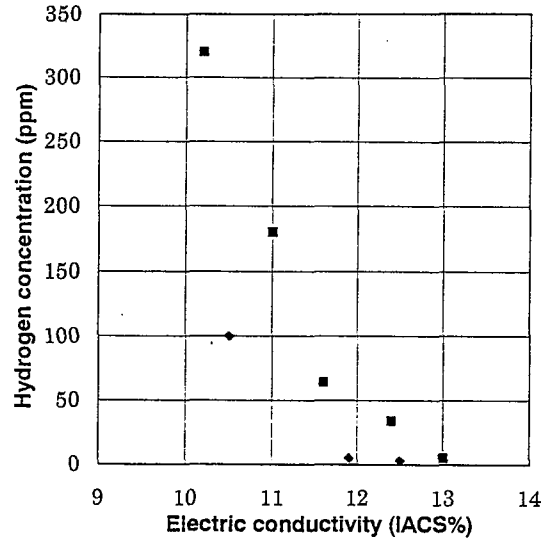


図 2. タンタルの水素吸収量と非破壊的に測定した電気伝導度との関係  
(◆温度計保護管サンプル, ■平板試験片)

### 第 6 章 化学装置材料の寿命予測

3 件の代表的材料損傷形態についての研究結果を受け、形態毎の、装置のライフサイクルに対応した「材料損傷データベース」について検討を加え、その素案を作成した。このデータベースを拡充することにより、各形態毎に設計、製作、運転、保全の各担当者が、寿命管理を行うための具体的方法を明確化することが可能となり、また寿命の判定基準や寿命延長策も明らかにすることが可能となる。また、データベース化の過程で、寿命管理をするために必要な要素技術を明確にすることも可能となる。

装置寿命を管理するためには「材料損傷データベース」以外に、各段階の検討や検査の結果を記録した「装置履歴データベース」を構築する必要がある。このデータベースにおいても、ライフサイクル全体に対応した情報の整理が有効と考えられる。

これらのデータベースを構築、維持管理しデータベースを活用して装置を健全な状態で維持するために、設計、運転、

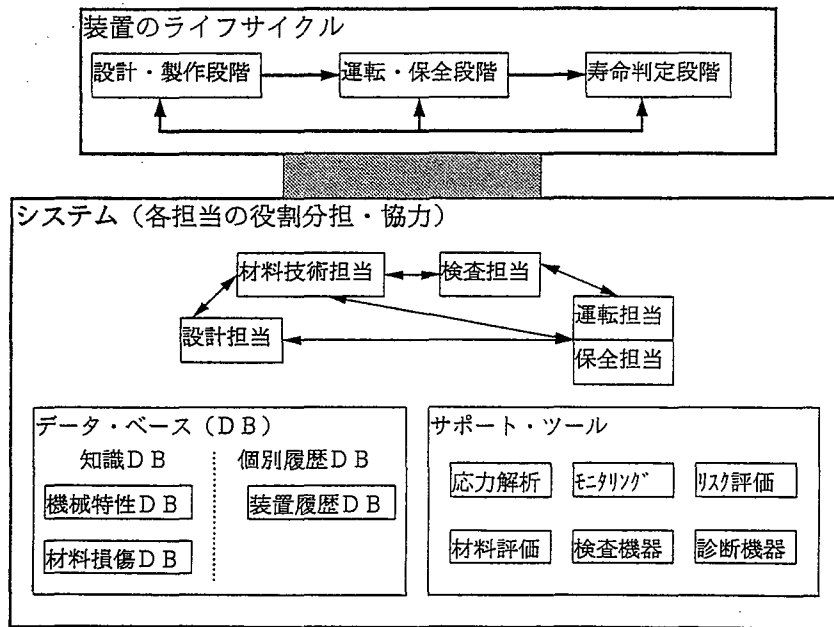


図 3. 化学装置の寿命管理のためのシステムの考え

保全のライン技術者と、材料技術者や検査技術者等のスタッフ技術者の役割分担を明確化したシステムを構築することが重要と考えられる。これらの考え方をまとめて、図3に示す。

## 第7章 結 論

本研究の成果をまとめて結論とした。

## 審査結果の要旨

装置産業に対する社会的要請である「安定生産の継続」「高効率操業」を背景として、装置寿命予測及び長寿命化の流れの中で、化学系企業における材料技術の役割は装置材料の経年的劣化を把握し、精度の高い寿命評価および寿命管理を行うことに重点が置かれてきている。

本論文では、石油化学、薬品化学等の装置で寿命を支配することの多い溶液循環系での金属材料の経年劣化現象を対象に、寿命予測を信頼性高くかつ合理的に行うための方法について得られた成果をまとめたもので、全編7章からなる。

第1章は序論である。

第2章では、化学装置に発生する種々の材料損傷を「表面損傷型劣化」、「き裂型劣化」そして「材質型劣化」の三つの劣化形態に分類し、それぞれの特徴や課題を整理し、問題点の抽出を行っている。

第3章では、炭素鋼製熱交換器伝熱管の冷却水環境での寿命を支配する損傷形態である表面損傷型劣化の典型である孔食について極値統計解析を行い、孔食の極値分布の特性値 ( $\lambda$ ,  $\alpha$ ) の定量的評価により孔食発生、成長の長期にわたる時間依存性を初めて明らかにしている。実用上有益な知見を得た。

第4章では、き裂型劣化損傷として知られている硫酸酸性溶液中におけるモリブデン含有ニッケル基合金の応力腐食割れに着目し、割れ感受性の電位依存性、組成依存性、熱処理依存性等を検討し、割れ機構として水素誘起割れと活性溶解経路割れの両方が可能である事を明らかにしている。特に規則化変態が粒界割れ感受性を著しく高めることを見出し、それに基づく割れ防止法を提案している。

第5章では、タンタルの水素吸収脆化について脆化診断手法の開発を行い、脆化を示す水素吸収限界量300ppmであることを見出すと共に、渦電流式の電気抵抗測定により容易にこの限界水素量の評価を可能とする手法を考案し、破損事故の回避と、管理手法に係わる有用な知見を得ている。

第6章では、化学装置の寿命予測について各劣化形態ごとに予測手法を整理し、ライフサイクルの観点から考察を加え、装置寿命管理システムの構築の重要性を指摘し、その具体的内容について提案している。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、化学装置の信頼性を高めるため経年的材料損傷を定量的に評価し、寿命予測手法を提案するなど重要な知見を得ており、材料強度学及び機械工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。