

UME-248	資料の出典（資料名、著者、巻、号、頁など） 第 56 回材料と環境討論会講演集 鳥羽和宏 他 D-309 p.473～ (2009)		本資料の 作成者名  梅村文夫.
整理番号	資料のタイトル サワー環境におけるチタン製空冷式熱交換器チューブの腐食解析		
失敗事例のタイトル 凝縮部の腐食性は、他の個所に比べて腐食性が高くなる			一次原因（材料要素） 腐食（凝縮水腐食）
機種 排水処理設備	部品 空冷式熱交換器チューブ	材料 チタン（Grade 2、備考①）	概略の寸法
<b>損傷発生時の状況</b> 石油精製装置で発生したガス（ $H_2S$ 、 $NH_3$ を含む）を冷却・凝縮処理する空冷式熱交換器チューブに腐食が発生した。本凝縮器（熱交換器）では、ガス中の $H_2S$ 、 $NH_3$ が冷却されて $NH_4 HS$ （水硫化アンモニウム）を含む水溶液が形成される。腐食による減肉は、熱交換器チューブの気相部に選択的に発生した。 当該機器のチューブ材質は、1971 年運転開始当初はオーステナイト系ステンレス鋼（SUS304）であったが、損傷が発生したため、1978 年にチタン（Grade 2、備考①）に変更した。但し、水素脆化の問題が発生したため、1987 年にチタン（Grade 2）に大気酸化処理を施したチューブに取り替えた。4 年後、チューブに 1800ppm の水素吸収量が検出されたため、1994 年に大気酸化処理に加えて水素吸収防止処理（備考②）を施したチタン（Grade 2）を採用した。10 年後に水素吸収量を測定した結果、55.3～70.7ppm の範囲にあり、本チューブにおいて水素脆化の問題は解決した。ところが、2007 年に全面腐食に起因する減肉が確認された。			
<b>調査内容とその結果</b> 熱交換器チューブは、水平に設置されており、上部（12 時方向、天側）は気相が流れ、下部（6 時方向、地側）は液相が流れる。腐食による減肉は、気相が流れる上部のみに発生しており、灰色あるいは黄色のスケールが見られるが、これらのスケールが剥離し、減肉が進行していた。下部は黒色の皮膜に覆われており、減肉は認められなかった。なお、腐食は熱交チューブ出口側（低温側）になるほど激しく、入口部（高温側）では認められなかった。 熱交設計シミュレーションを用いて計算した結果、次の事が分かった。内部流体温度及び金属温度は出口側に向かって従って低下する。金属温度は内部流体温度より $20^{\circ}C$ 以上低い。腐食減肉は金属温度が約 $87^{\circ}C$ 以下の領域で生じている。			
<b>損傷発生のシナリオ</b> 冷却によりチューブの金属表面温度が内部流体の温度より $20^{\circ}C$ 以上低くなり、気相部においては、金属表面で微量の凝縮水が形成された。微量の凝縮水中には腐食性物質（ $H_2S$ 、 $NH_3$ ガス）が高濃度で溶け込み、高濃度の $NH_4 HS$ が形成され、チタンを腐食させた。（シミュレーションの結果では、 $NH_4 HS$ の濃度は、液相部では温度低下とともに 8.4% まで上昇するが、気相部では 40% まで上昇する。一方、 $CN^-$ 濃度については、液相と気相の違いは少ない） $NH_4 H$ 液は弱アルカリ性（pH：9～10）であるが、30～40% 以上の濃度となると、錯イオンの形成により腐食性が高まる。			
<b>対策（損傷発生時にとられた対策あるいは現在とるべきと考えられる対策）</b> 熱交チューブの過冷却を防止する（金属表面温度が内部流体の温度に比べて、大きく低下しないようにする）			
<b>教訓</b> 凝縮部では、腐食性物質濃度が高くなり、チタンでも腐食を生じる。			
<b>備考</b> ① チタン（Grade 2）：Grade 2 は ASTM 番号であり、JIS 2 種に対応する工業用純チタン（不純物濃度； $Fe < 0.25\%$ 、 $O < 0.20\%$ 、引張り強さ $340 \sim 510 N/mm^2$ 、耐力 $> 215 N/mm^2$ 、伸び $> 23\%$ ）に相当する。 ② 製造時に形成される表面の炭化チタン、窒化チタン、炭窒化チタンを除去することにより、水素吸収の速度を遅くする。			
主要因		教訓とすべき対象者	
チェックボックス		チェックボックス	
<input type="checkbox"/>	当時の技術レベルでは不可抗力	<input type="checkbox"/>	設計者
<input type="checkbox"/>	情報伝達不備・不足	<input type="checkbox"/>	製作者 / 建設担当者
<input type="checkbox"/>	担当者不勉強/教育不十分/意識不測	<input type="checkbox"/>	検査者
<input type="checkbox"/>	指示ミス	<input type="checkbox"/>	使用者

	うっかり、ぼんやり		メンテナンス者
	その他		その他

2ページ以降に写真、図表等を添付してください