

討17 石油改質装置における鋼材の水素による脆化

東亜燃料工業 K.K.

○笹 口 昭三郎

早稲田大学理工学部

工博

長谷川 正義

大学院

舘 野 正 毅

佐 野 正 之

1. 緒 言

現在わが国の製油工業では、各種の接触分解、改質プラントが多数稼動しており、高温・高圧の水素を取り扱う機会が多くなっている。したがって実用の精製プラントにおいて、その構造用鋼材が炭化水素の分解に基づく水素脆化や水素腐食のごとき水素に起因する材質の変化または破損を経験するようになり、これの対策も急務となつている。この種の問題に関して、筆者の一人はすでに1960年に中高温・中高压下の石油装置材料に発生したクラックが水素によるものと推論し、また1965年にこれを立証すべくプラントテストを行い、それぞれ報告してきたが^{1), 2)} 本報告ではこれらをまとめ、今後の計画についてもふれておく。

2. 装置における実例

ハイドロフォーマー・プラントが約4カ年を経てからパイプラインの溶接部にクラックを生じ、さらに約1年たつと全ラインの取り換えを余儀なくされるに致つた。主要部は同プラントの Reactor Product line (R.P.ライン) および Recycle Gas line (R.G.ライン) である。管内の流体の条件は位置によつて異なるが、鋼管内壁温度は465~565°F (240~300°C)、水素分圧は約110~173 psia (7.7~12.1 kg/cm²) の範囲である。使用鋼材はR.P.ライン、R.G.ラインいずれも同種のものであるが、その一例は下記のごとくである。

フランジ ASTM A182-55T-F5
または JIS SF-45, S20C
パイプ ASTM A106-55T Grade B
または JIS STB35
外径 16"~6"
溶接棒 B-17

この条件は図1に示すいわゆる Nelson curve によれば、ほぼ炭素鋼使用限界内の条件ではあるが運転期間が数年の長時間に渉るにしたがつて、このように水素に基づくクラックが発生したと考えられる。そこで筆者らはこれら両ラインの各部より多数の試片を採取して各種の試験をした。

水素分析：鋼管内外面および溶接部の水素分析を行い、またアルゴン中および真空中で焼鈍した試料の水素含有量の変化を測定した結果をR.P.ラインについて総括すれば表1のようである。すなわち、いずれの場合も使用後の管内側の水素量は鋼材の平均含有量に比してかなり高く、また溶接部はとくに高い水素吸収のあることがわかる。

顕微鏡組織：炭素鋼の内側にはきわめてわずかの脱炭層を認める部分があるが、その深さは0.2~0.3 mm程度である。しかし5Cr-Mo鋼では脱炭層は認められない。また内面溶接部のクラックにそつて脱炭部分

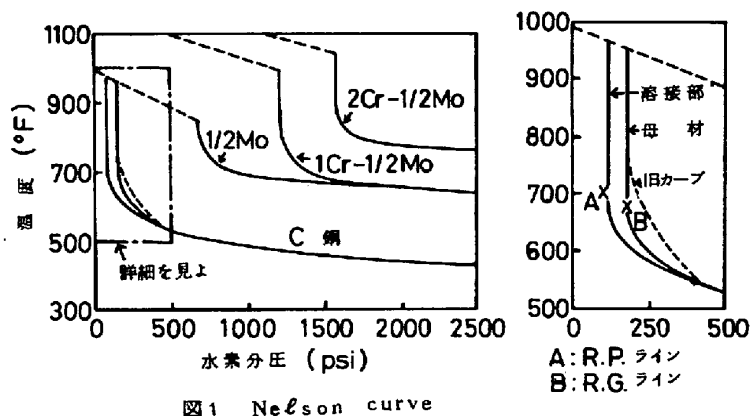


図1 Nelson curve

表1 R.P.ラインの平均水素量

試料	条 件	水素量 ₅
内 面	5年後	10~18
外 面	"	9~11
溶接部	"	25~28
内 面	600°C Ar 中焼鈍	5~9
"	600°C 真空中焼鈍	2~4
"	使用せず	7~9

が多く見られた。

引張試験：試験片の厚さを5 mm板または3 mm ϕ として引張試験を行つた。一般に鋼管内側より採取した長時間使用試料では、強度には有意差を認めないが、伸び、とくに絞りの値が外側に比べ平均して減少している。アルゴン中および真空中焼鈍では靱性の回復が大きい、とくに溶接部では著しい。

この他、衝撃試験も行つたが、長時間使用鋼管の内側は外側に比して標準シャルピー値で約2.3 kg-mの低下を示している。

以上の結果より鋼材の組成、雰囲気中の $H_2O \cdot H_2S$ 量、応力および時間の影響等の要素を含まない。Nelson curveでは安全範囲でも水素による脆化現象の生ずることを認めた。すなわち高温・高圧下ではなく、むしろ中高温・中高圧ともいふべき条件であり、そのための現象が現われるのにかなりの年月の経過が必要であつて、かつ溶接部の脆化、組立装置の配置応力、または操業中の応力付加などが関与するので、実験室的な加速試験による解析は困難であろうと考えられる。また5 Cr-Mn鋼はこの条件では脆化を現わさなかつたがCr-Mn, 1Cr-Mn鋼についてはデータがない。

そこであらかじめ、組成、履歴の明らかな数種の実用鋼を所定の試験片寸法に加工して、操業中のハイドロフォーマー・プラント内に長時間挿入して、いわゆるプラントテストを行つた。その結果を以下に述べる。

3. 供試材および試験方法

供試材：実用上の点を考慮して化学鋼管用の規格鋼、すなわちU.1% C軟鋼、Cr-Mn鋼、 $1\frac{1}{4}Cr-\frac{1}{2}Mn$ 鋼および18-8ステンレス鋼を採用し、このうち一部はとくに溶接試験片を加えた。なお $1\frac{1}{4}Cr-\frac{1}{2}Mn$ 鋼の溶着金属は溶接後680°Cで焼鈍処理を行つたが、他の供試材は全て受領のままで、それぞれ引張（平行部： $10_W \times 5_t \times 50 \sim 70 \ell mm$ ）、衝撃（ $10_W \times 5_t \times 55 \ell 2 mm V$ ）および曲げ（ $10_W \times 5_t \times 160 \ell mm$ ）試験片に加工して供試した。これらの試験では脆化現象を敏感にするために、すべて厚さの薄い試験片としたが、とくに衝撃試験はノッチの影響を考慮して、あらかじめ2 mm Vのノッチを付けた試験片を用いた。

試験条件：前記の実例に基きハイドロフォーマー装置内の2つのライン、すなわちR.P.ラインおよびR.G.ラインに試片を挿入したが、これらの運転条件およびガス組成は表2のごとくであり、R.G.ラインの方が水素分圧が大きく、鋼管内壁温度は若干R.P.ラインが高く、さきの実例に示した時の条件よりも運転温度は高い。この運転条件をNelson curveにプロットすれば、軟鋼がほぼ使用限界に近いが、他の低合金鋼ではこの程度の温度圧力では安全範囲内である。曝露試験期間は0年（挿入前）、2年（725日）、4年（1447日）とした。

取り出し後の試験方法：試料はプラントより取り出し、直にホルダーより試験片を取りはずして脱脂・脱ロウの後、5%クエン酸アンモニウム溶液で洗浄、乾燥した。引張試験は引張速度を最大荷重までほぼ3.7 t/min一定として、各年とも約25°Cの室内で行つた。衝撃試験には通常のシャルピー試験機を用いたが、試験片がハーフサイズのため最大吸収エネルギーが20 kg-mとなるように調節し、試験温度は20°Cとした。曲げ試験は内側半径5 mm、曲げ角度180度とし、試験の方法はJIS法によつた。なお硬さ試験も行い、また表面層、シャルピー切欠き底部溶接熱影響部などについて光学、電子顕微鏡観察を行つた。

表2 運転条件およびガス組成

条件およびガス		R.G.ライン	R.P.ライン
主 要 条 件	設計圧力 (kg/cm ²)	16.7	13.6
	設計温度 (°C)	368	374
	運転温度 (°C)	521~532	543~588
	外壁温度 (°C)	298	298
	H ₂ (mol %)	66.2	53.4
	水素分圧 (kg/cm ²)	12.1	8.2
ガス 組成 (mol %)	H ₂	50	48
	O ₂ H ₂	17	14
	O ₂ H ₂	12	10
	O ₂ H ₂	8	6
	O ₂ H ₂	3	4
	O ₂ H ₂	2	3
	O ₂ H ₂	—	10.5
	N ₂	6	3.4
	CO ₂	—	0.4
	CO	2	0.8

4. 試験結果

4.1 機械的性質の変化

ここではR.G.ラインに挿入した試片の試験結果のみを一括して図2に示す。それによれば、降伏強さは鋼種によつてその変化は異なり、軟鋼、 $1\frac{1}{4}\text{Cr}-\frac{1}{2}\text{Mo}$ 鋼、 $5\text{Cr}-\frac{1}{2}\text{Mo}$ 鋼では曝露時間とともに上昇し、他のものは2年目までは増加するが、4年目になると再び素材の程度まで降下する。引張強さも軟鋼、 $5\text{Cr}-\frac{1}{2}\text{Mo}$ 鋼のように4年目まで上昇するもの、漸次減少するもの、2年目まで上昇し4年後に降下するものなどがあり、この結果より脆化を比較できない。しかし伸びはフェライト鋼ではすべて時間の経過とともに比例的に降下し、とくに軟鋼、 $1\frac{1}{4}\text{Cr}-\frac{1}{2}\text{Mo}$ 鋼ではその変化が著しい。さらに衝撃吸収エネルギーについてみると、溶着金属以外はほぼ直線的に急激な低下を示している。ただ溶着金属は溶接後処理が不十分なため素材と2年目ではほとんど変化がないが、4年間の曝露で著しく減少し、 $1\frac{1}{4}\text{Cr}-\frac{1}{2}\text{Mo}$ 鋼溶着金属ではその吸収エネルギーは全試料中最も小さくなる。表面の硬さは粒状炭化物を析出している組織のものは増加を、層状パーライト組織のものは減少を示し、18-8ステンレス鋼ではあまり変化がない。従来オーステナイト鋼では水素による脆化が生じにくいと報告されているが、この試験の結果18-8ステンレス鋼の衝撃吸収エネルギーも著しい減少を示すことが判つた。

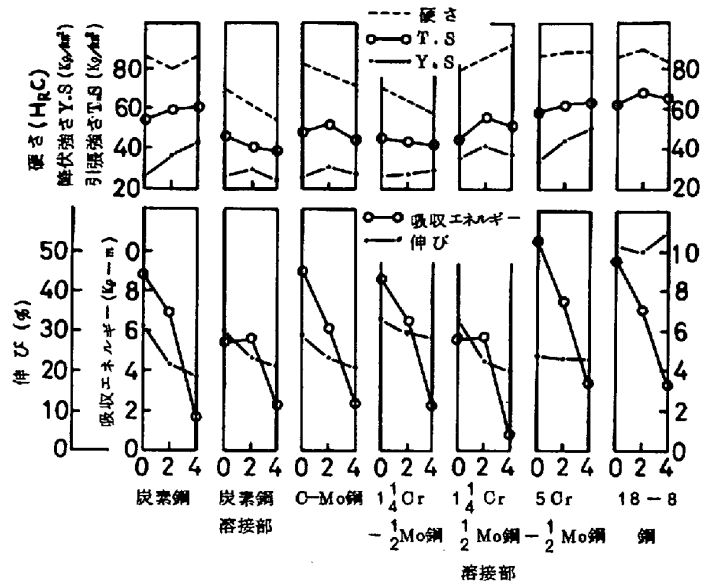


図2 R.G.ラインに挿入した試片の機械的性質の変化

2種のパイプラインについては全般の傾向には差がないが、脆化の程度はR.G.ラインの方が大きい。これにより水素ガスの温度よりも水素分圧に与える影響の大なることを知つた。

4.2 顕微鏡組織の変化

軟鋼では4年間の曝露によりほぼ全域にわたつて粒大化したパーライトが観察され、 $1\frac{1}{4}\text{Cr}-\frac{1}{2}\text{Mo}$ 鋼溶着金属では炭化物が分解して均一に分布している。また $1\frac{1}{4}\text{Cr}-\frac{1}{2}\text{Mo}$ 鋼の表面付近に粒界にそう脱炭層が認められた。しかし電子顕微鏡観察でも炭化物の形状変化の他には、溶接熱影響部にも fussuring あるいはクラックなどの欠陥は検出されなかつた。また脱炭現象については光学顕微鏡では認められなかつた。水素による脱炭現象は脱炭層として存在するよりは、むしろ水素原子の拡散が速いため全面的に脱炭すると考えられるので、初期の段階では検鏡による感知はかなり困難なようである。しかし別に行つた分析試験の結果を表3に示すが、脱炭は起きていないので、この試験の範囲内の条件下では組織的な変化はあつても脱炭現象はほとんど進行しないものと断定できる。

表3 化学組成の変化の一例

材 質		化 学 成 分 (%)				
		C	Si	Mn	P	S
炭 素 鋼	素 材	0.11	0.64	0.47	0.010	0.006
	4年目	0.10	—	—	0.010	0.006
5Cr- $\frac{1}{2}$ Mo 鋼	素 材	0.12	0.28	0.48	0.011	0.009
	4年目	0.13	—	—	0.009	0.008

4.3 脱水素焼鈍処理による変化

以上の各試片の衝撃試験に現われた著しい脆化は、当然雰囲気中の水素の作用に基くものであるが、いわゆる拡散水素による脆化ならば低温の脱水素処理で回復するはずである。そこで低温脱水素焼鈍後の衝撃試験の結果を表4に示す。これによるといずれの場合にも焼鈍による回復は全くみられない。こ

のことから本試験の脆化は非可逆的な脆化、もしくは金属学的な欠陥を生じたためのものであることが推定された。

5. 総括および今後の計画

以上のようにわが国最初のプラントテストの結果を総括すると次のようなことである。

(1)このようなプラントテストにより、脆化を拡大し、かつ容易に脆化の程度を知ることができる。

(2) Nelson curve に示された安全範囲でも、すでに脆化は進行していると考えられ、とくに鋼種間の差は小さい。

(3) オーステナイト系の 18-8 ステンレス鋼でも水素による脆化が認められた。

(4) *fussuring* やクラックの存在は明らかでないが、脱水素処理の結果よりこの脆化現象の機構は水素アタックによるものと推論した。

しかし現在までのところ推論の域を脱し得ないので、今後究明しなければならない点が多いが、とくに次のような点があげられる。

(1) 実例で述べた使用鋼材での試験では脱水素焼鈍によりかなり回復を示したが、試片を挿入してのプラントテストでは回復しなかつた点である。運転温度に多少の差があるが、これらの差異がいかなるものか、つまり水素脆化と水素腐食（水素アタック）とによる現象の重畳性についてさらに検討を加える。

(2) 組成、熱処理（組織）つまり C 量、析出物、粒度、介在物等の違いによる影響。

(3) *fussuring* あるいはクラック等の水素によつてできると考えられている欠陥の有無。

(4) 雰囲気による違い。

これらを明確にすべく、現在多数の鋼種を選び、水素だけではなく硫化水素をも含む雰囲気にて試片を挿入し、フィールドテストが進行中である。

参考文献

- 1) 長谷川、藤永；鉄と鋼，46 (1960) 10, p1349
- 2) 長谷川、佐野；鉄と鋼，51 (1965) 5, p1044

表 4 真空中の再熱処理の効果

材 質		処 材	吸収エネルギー (kg-m)	素材との比 (%)
炭 素 鋼	R.G.ライン	素 材	8.8	
		4年間曝露後	2.2	25
		焼鈍350℃10hr	2.5	28
		350℃50hr	3.0	34
		600℃3hr	2.1	24
	完全焼鈍980℃2hr	2.2	25	
	R.P.ライン	4年間曝露後	2.5	28
		焼鈍350℃10hr	2.5	28
1 $\frac{1}{4}$ Cr- $\frac{1}{2}$ Mo 鋼	R.G.ライン	素 材	8.6	
		4年間曝露後	3.3	38
		焼鈍350℃10hr	3.3	38
	R.P.ライン	600℃3hr	2.9	34
		4年間曝露後	3.4	40
		焼鈍350℃10hr	3.3	38
		350℃50hr	3.8	44
		完全焼鈍980℃2hr	2.6	30
18-8 ステンレス鋼	素 材	9.1		
		4年間曝露後	3.1	32
		溶体化処理1080℃45min	3.4	35