

A-02 水素侵食 (V1)

石油化学装置においては高温高压の水素を使用したプロセスが用いられている。例として、石油中の硫黄分を水素と反応させ硫化水素として除去するプロセスがある。その温度・圧力条件は 400℃ から 450℃、8MPa から 15MPa と高温、高压である。そのような環境に金属が曝されると発生する現象が水素侵食である。その機構は、次の通りである。

- 1) 分子状水素が分解して原子状水素となり、金属中に浸入、拡散する。
- 2) 浸入、拡散した水素は鋼中の炭化物と反応し、 CH_4 を形成して脱炭や割れを生じさせる。

そのような環境での材料選定指針として用いられるのがネルソンカーブとして知られている線図である。これは、図 1 に示すように、鋼材の水素侵食に対する温度と水素分圧の使用限界を示す曲線である。鋼材ごとの実験データおよび運転実績から水素侵食の発生した条件および発生しなかった条件をプロットし求められた限界曲線を引いたもので、1949 年、G. A. Nelson により発表された。

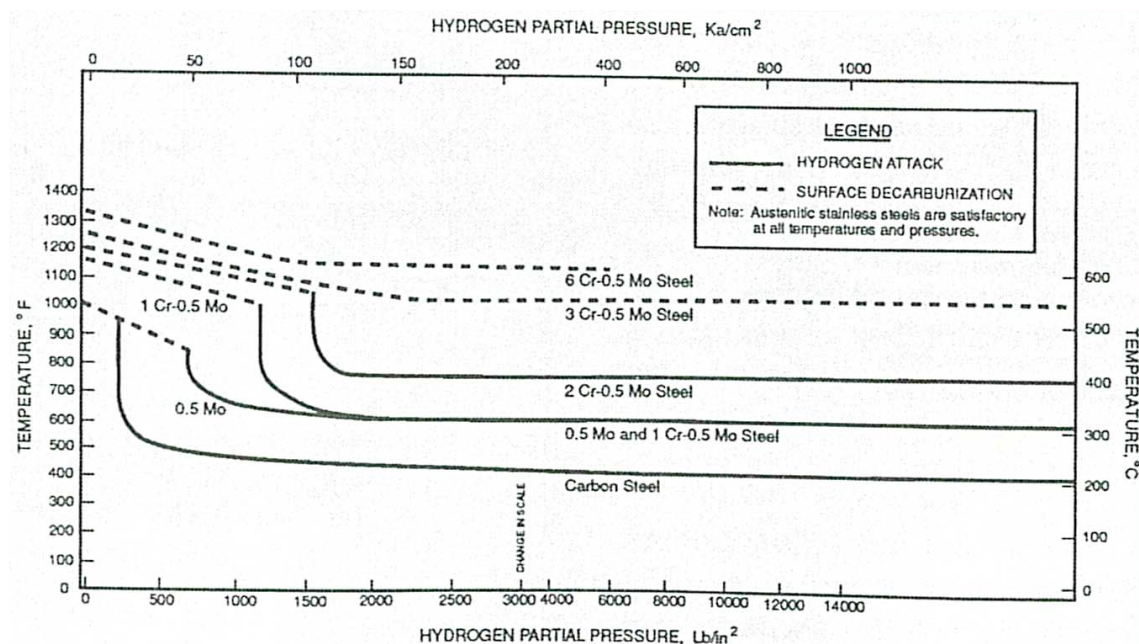


図 1 1949 年に発表されたネルソンカーブ²(簡略版)

ネルソンカーブの変遷

石油精製装置においては高温高压水素環境が多く、API の材料・腐食に関する委員会がネルソンカーブの研究・調査を引き継ぎ、1970 年、API Publication 941 として第一版が発行された。その後、6 回の改定が行われ、2005 年末における最新版は 2004 年に発行された第 6 版である。その変遷の概略を下記に示す。

1949 年：オリジナルのネルソンカーブ

1965 年：改訂版 ネルソンカーブ

1970 年：API Publication 941 第 1 版 (Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants)

1997 年：API Publ. 941 第 2 版 (C-0.5Mo 鋼事例 4 例報告、C-0.5Mo 鋼線図を低温側に移行)

1983 年：API Publ. 941 第 3 版 (C-0.5Mo 鋼事例 8 例報告、周期的に詳細な検査をすることを推奨) 図 2 にその一部を示す。まだ 0.5Mo 鋼のカーブが示されている。

1990 年：API Publ. 941 第 4 版、図 3 に示すように C-0.5Mo 鋼の線図を削除した。

1997 年：API Recommended Practice 941 第 5 版 (1.25Cr-0.5Mo 鋼および 2.25Cr-1Mo 鋼の安全域での発生事例を報告、検査方法について詳述)

2004 年：API Recommended Practice 941 第 6 版の発行。図 4 に一部を示す。

これらの改定の中で、大きな影響を与えたのは、C-0.5Mo 鋼である。1983 年の第 3 版で、C-0.5Mo 鋼の安全域で運転されていた接触改質装置の機器および配管で 8 件の水素侵食が発生していることが報告さ

れた。その後、配管においても同様に安全域で運転されていたにもかかわらず水素侵食を発生していた事例が報告された。そのため、1990 年の第 4 版では、材料選定指針のメインとなっている図 3 から C-0.5Mo 鋼の線図が削除された。さらに、1997 年の第 5 版で、1.25Cr-0.5Mo 鋼および 2.25Cr-1Mo 鋼の安全域で発生した事例の報告が掲載された。1.25Cr-0.5Mo 鋼の事例 3 件では、その Cr 含有量はその規格値の下限近くで、不純物量も多く、運転条件が限界曲線図上にあるものであった。また、2.25Cr-1Mo 鋼の事例は、低温のメークアップ水素がプロセス流体に混合するミキシング T で発生した貫通割れで、熱応力が水素侵食の加速要因になったものではないかと考えられる端緒となったものである。

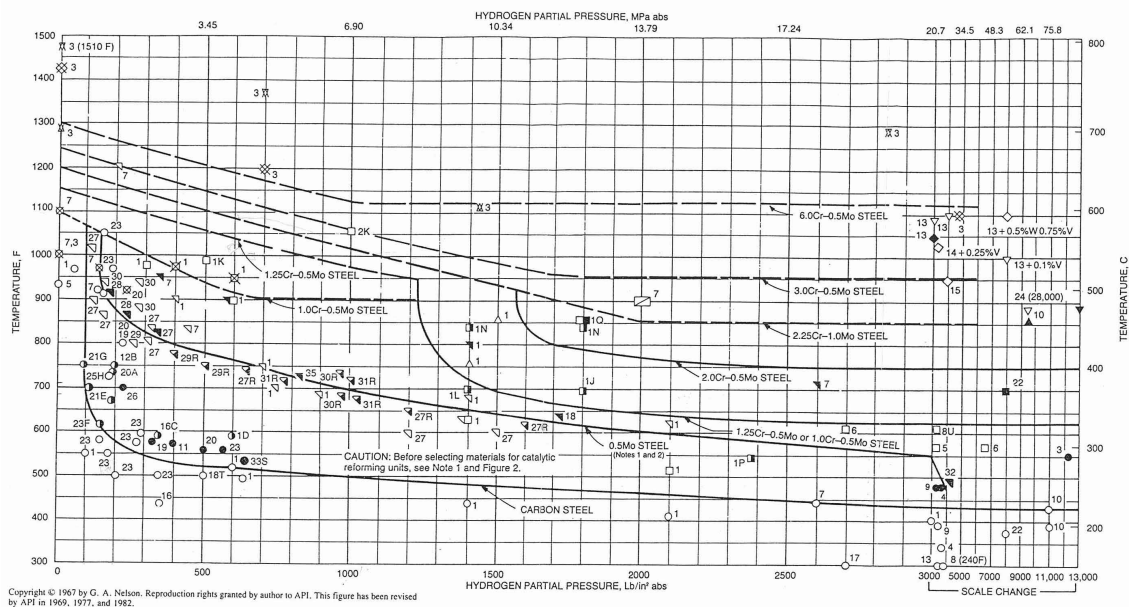


図 2 1983 年に発表されたネルソンカーブ³(第 3 版)

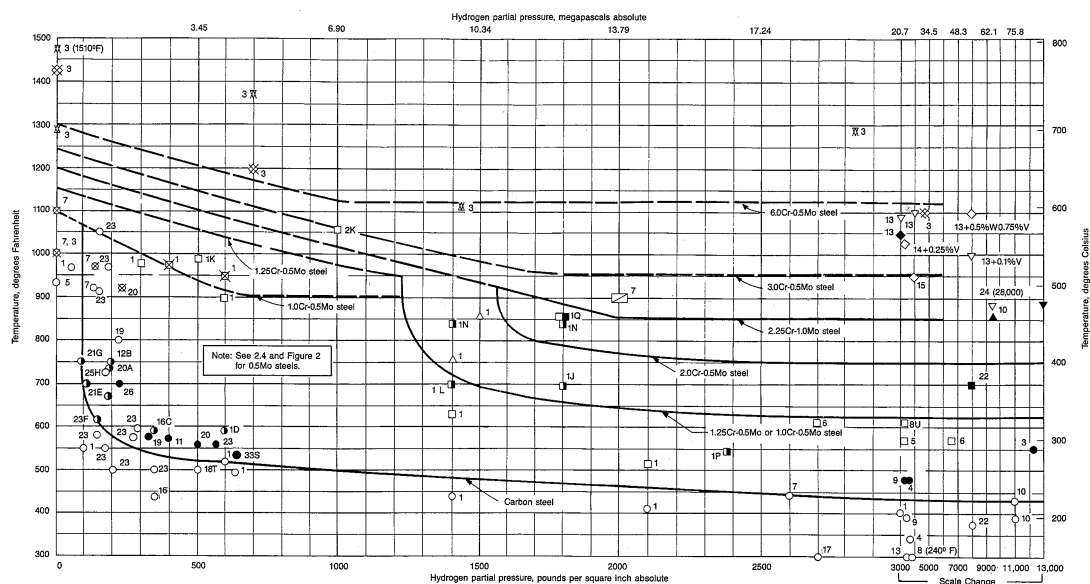


図 3 1990 年に発表されたネルソンカーブ⁴(第 4 版)

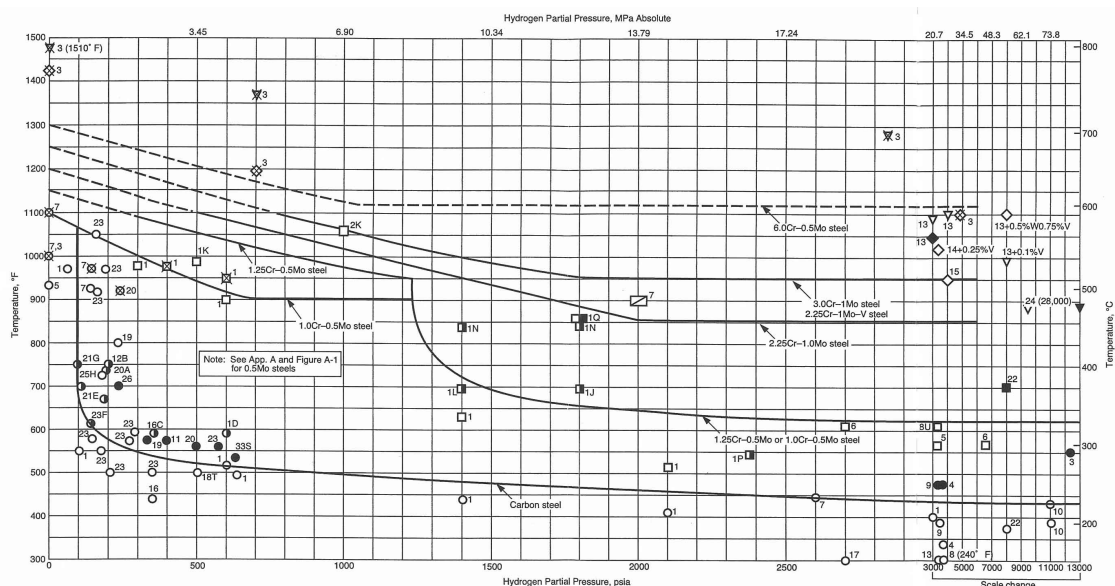


図4 2004年に発表されたネルソンカーブ⁵(第6版)

材料選定と寿命

ネルソンカーブは高温高压の水素環境に曝される材料の選定指針として使用され、各材料の限界曲線以下の温度、水素分圧下で材料を使用するので、水素侵食は起こらないように設計されていると考えるべきで、余寿命という考え方はもともとなかった。

しかし、上記の変遷に見られるように安全域とされていた条件で水素侵食事例が報告され、それに合わせて改定が行われてきている。古い線図で設計されたものでは、水素侵食発生の可能性があるということが示唆される。そのような中で、ネルソンカーブの理論的検討が行われ、ある材料を特定した時、その使用温度、水素分圧、使用時間により水素侵食が発生するか否かを判定するための2つのパラメーターが提案されている。そのパラメーター値がそれぞれの材料(化学組成、熱処理などを考慮)に対して設定された限界値に達するか否か、水素侵食の発生の可能性を判定するものである。これらのパラメーターに因子として使用時間が入っていることから、余寿命算定の可能性も示唆される。

それらのパラメーターは日本圧力容器研究会(JPVRC)が提案したPv値⁶と、Shewmonらが提唱したPw値⁷である。

$$P_v = \log(PH_2) + 3.09 \times 10^{-4} (T) (\log(t) + 14)$$

$$P_w = 3.0 \times \log(PH_2) + \log(t) - 9918/T$$

ここで、PH₂: 水素分圧(kg/cm²)、T: 使用温度(°C)、t: 使用時間(hour)

API Publication 581 Risk-Based Inspection Base Resource Documentの水素侵食の感受性を評価するテクニカルモジュールの中では、Pv値と水素侵食感受性の関係を示している。表3にその一部を示す。

表3 炭素鋼と2.25Cr-1Mo鋼の水素侵食感受性とPv値の関係

鋼種	水素侵食感受性			
	高	中	低	無
炭素鋼	$P_v > 4.70$	$4.61 < P_v < 4.70$	$4.53 < P_v < 4.61$	$P_v < 4.53$
2.25Cr-1Mo鋼	$P_v > 6.53$	$6.45 < P_v < 6.53$	$6.36 < P_v < 6.45$	$P_v < 6.36$

水素侵食に対する検査法

1997年のAPI Recommended Practice 941(API RP 941)第5版では水素侵食の検査法について、その特徴、探傷性能、検査法の優位性、制限事項などの項目に分類、紹介している⁸。検査法としては、非破壊検査が主体で、その中でも超音波による検査法が詳細に解説されている。その他、磁粉探傷法、レプリカ法、AE法が挙げられている。表2にそれらの概要を示す。現在、アメリカ石油学会では第6版に向け

ての改版作業が行われているが、検査法について、特に超音波法については、最近の技術進歩を取り入れた加筆修正が行われている。その手法としては TOFD(Time of Flight Diffraction)、高周波横波法、斜角周波数解析法の 3 法である。これらの手法は溶接部、溶接熱影響部の微小損傷を検出するのに適したもので、現場での適用に大きな期待がかけられている。

浸食過程を追跡できる検査方法が確立されることによって、余寿命予測の可能性が高まると考えられる。

表 4 水素侵食に対する API RP 941 第 5 版で紹介されている検査法及び概要

検査法	特徴	検査上の制限	推奨点
超音波：音速比法	横波と縦波の音速比を測定	初期の水素侵食は検出不可	進行した母材に適用
超音波：減衰法	底面反射エコー高さを測定	内外面の平滑度が必要	推奨出来ず
超音波：横波探傷法	通常欠陥探傷法、高周波感度大	初期の水素侵食は検出不可	外面からの探傷法として推奨
磁粉探傷法	湿式磁粉探傷で表面欠陥を検出	初期の水素侵食は検出不可、深さは不明	内面からの探傷法として推奨
レプリカ法	初期欠陥をレプリカにより判定	内面に限定、深さは不明	他の検査法のフォローアップとして併用
放射線法	溶接部の欠陥探傷	初期水素侵食は検出不可	推奨出来ず
目視検査	内面ブリストリングの確認	ブリストリング以外は判定不可	他の手法との併用
AE法	損傷進展のモニタリング	現状、検査法は確立されていない	更なる開発、現場への適用が必要

引用文献

1. Calculation of Heater Tube Thickness in Petroleum Refineries, API Standard 530, Fifth Edition, January 2003
2. G. A. Nelson, Hydrogenation Plant Steels, in API Proceedings, Vol. 29m (New York, NY: American Petroleum Institute [API], 1949), p-163
3. Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants, API Recommended Practice 941, Third Edition, 1983
4. Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants, API Recommended Practice 941, Fourth Edition, 1990
5. Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants, API Recommended Practice 941, Sixth Edition, 2004
6. The Iron and Steel Institute of Japan, Subcommittee on Hydrogen Embrittlement Japan Pressure Research Committee, JPVRC Report No. 5 (1987)
7. G. Sundararajan and P. G. Shewmon, Met. Trans. , Vol. 11A, May (1980) 509 - 516
8. API RP 941, Steel for Hydrogen Service at Elevated Temperature and Pressure in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants, Fifth Edition, April 1998

千代田アドバンスト・ソリューションズ株式会社 柴崎敏和氏論文より