

S-01 水素ブリストア
水素誘起割れ (HIC)
SOHIC (stress-oriented HIC)
硫化物応力腐食割れ (SSC)

S-01-1 損傷の種類

この章では湿性 H₂S 環境での炭素鋼、低合金鋼の割れ・膨れを起こす四つの形態について論じる。

(a) 水素ブリストア

水素ブリストアは内面・外面上の表面膨れまたは管・圧力容器の肉厚中に形成される。膨れは硫化物腐食中に鋼表面で発生する水素原子によって起こるもので、水素は鋼中に拡散して介在物や層状欠陥として不連続部に集まる。水素原子結合して水素分子ができると、水素分子は大きすぎるため拡散しきれず、内圧が生まれる場所で局部変形を起こしふくれを形成する。膨れは腐食による水素発生に起因するもので、プロセス蒸気の水素ガスによるものではない (図 1 および 2)。

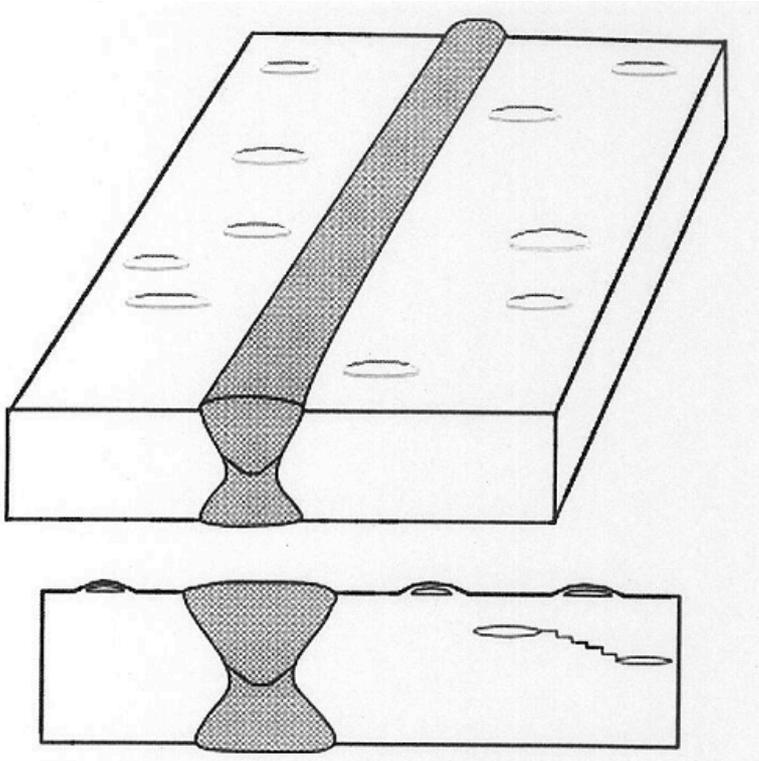


図 1 水素によるブリストア (膨れ) と水素誘起割れの模式図¹⁾

(b) 水素誘起割れ (HIC)

プレート中心部や溶接部付近など、水素膨れは鋼表面の肉厚方向深さの様々な位置に発生する。わずかに深さの異なる膨れ付近・隣接面では互いに連結する場合がある。膨れ同士が連結した亀裂は段状に現れ、そのため HIC は「ステップ割れ」とも言われる (図 3)。

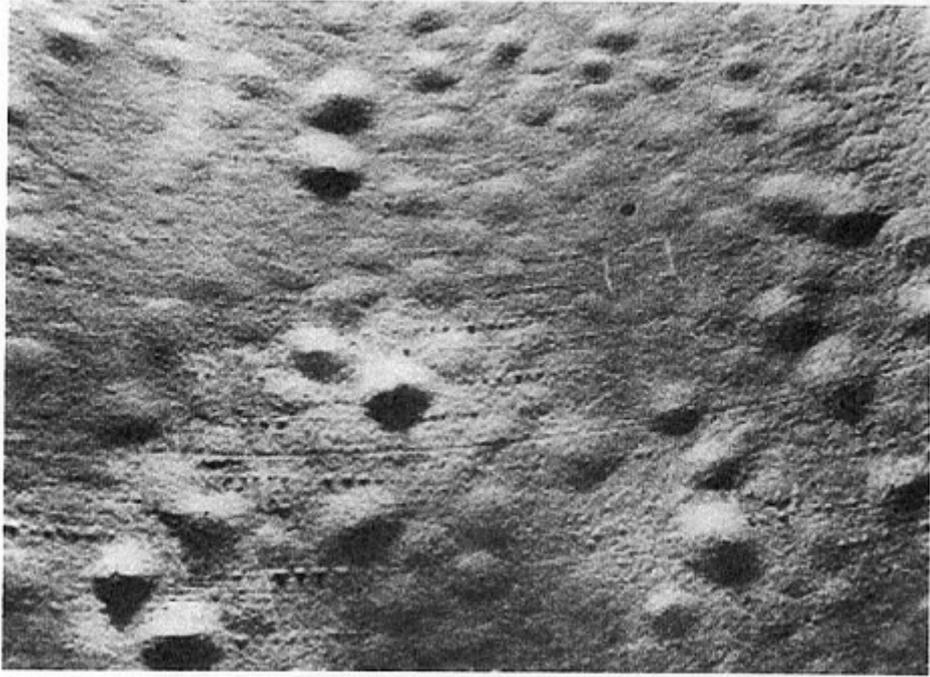


図2 鋼製圧力容器表面の水素ブリストア（膨れ）¹⁾

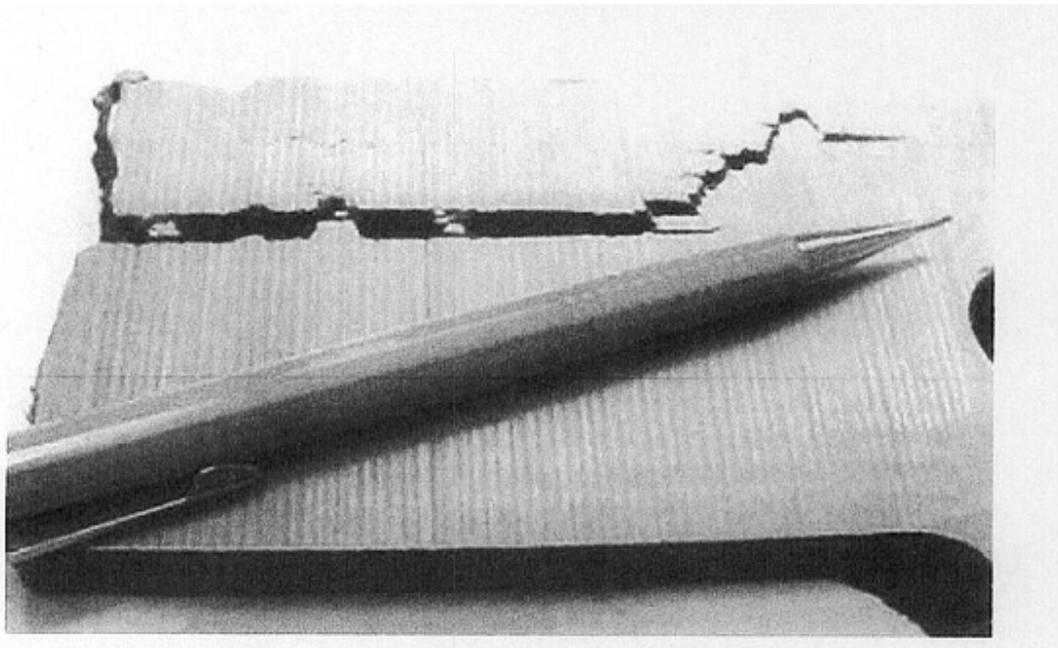


図3 水素プラント蒸気冷却器胴板における水素誘起割れの断面観察¹⁾

(c) SOHIC (stress-oriented HIC)

HIC に似た機構であるが、この割れは HIC よりも致命的な、表面に集まった割れとなって表れる。その結果、高い残留応力・負荷応力によって発生する割れは表面に垂直に貫通する。HIC 損傷、硫化物応力割れなどによる割れ・欠陥から発生し、通常は溶接熱影響部に隣接した母材部に現れる。

(d) 硫化物応力腐食割れ (SSC)

硫化物応力腐食割れは湿性 H₂S 環境の存在する所で引張応力と腐食が同発することで

発生する割れである。SSC は金属表面の硫化物腐食によって生じる水素原子の吸収による水素応力腐食割れ形態である。SSC は熱影響部や溶接部におけるきわめて狭い高硬度部分の金属表面から発生する。この高硬度域はしばしば、最終溶接パス部や焼き戻し（軟化）がされていない取り付け溶接部に見受けられる。PWHT は SSC 感受性に関わる硬さや残留応力を低下させることができる。高強度鋼も SSC 感受性が高いが精錬工場で利用されるものに限られる（図 5-27、5-28）。炭素鋼は通常の応力除去温度で焼き戻ししていない熱影響部に硬い残留領域がある。予熱によりこの硬さを最小化できる。

S-01-2 影響を受ける材料

炭素鋼、低合金鋼

S-01-3 主な要因

(a) 湿性 H₂S の様々な形態における最も重要な要因は環境（pH、H₂S 濃度、汚染物質、温度）、物性（硬さ、結晶構造、強度）、引張応力（負荷応力、残留応力）である。これらの要因を下記に示す。

(b) これらのメカニズムはすべて水素の吸収・浸透に大きく関係する。

i) pH

- ・ 水素拡散速度は pH = 7 で最も低く、pH が 7 以上でも 7 以下でも拡散速度は上昇する。水中のシアン化水素はアルカリサワーウォーター中でも水素の進入を著しく増加させる。
- ・ ブリスター、HIC、SOHIC、SSC の発生する環境は遊離水が存在する（液相中に）。
- ・ 遊離水中で溶解 H₂S が 50wppm 以上
- ・ pH 4 以上の遊離水と溶解 H₂S の存在
- ・ pH 7.6 以上の遊離水、溶液中に 20wppm のシアン化水素、溶解 H₂S の存在
- ・ 気相の H₂S 分圧が 0.0003MPa 以上。
- ・ アンモニア濃度の上昇により pH が上昇し、割れが発生する領域にいたらせる。

ii) H₂S

- ・ 液中の H₂S 濃度の上昇に伴って上昇する H₂S 分圧の上昇により水素透過が増大される。
- ・ 液相の H₂S 濃度 50wppm は、しばしば H₂S 損傷が問題となる規定濃度として用いられる。しかし、非定常操作によって H₂S 濃度の低いところで割れる場合がある。1wppm の H₂S 濃度で鋼への水素進入が発生したことがある。
- ・ 引張応力が 90ksi 以上または局所的な溶接熱影響部の硬さが 237HB 以上の領域を持つ鋼においては H₂S 分圧が 0.0003MPa (0.05psi) 以上のとき H₂S 分圧の上昇につれ SSC 感受性は高くなる。

iii) 温度

- ・ ブリスター、HIC、SOHIC 損傷は常温～150℃付近で起こる。
- ・ SSC は 82℃以下で起こる。

iv) 硬さ

- ・ 硬さは SSC で第一の問題となる。精錬装置に用いられる低強度炭素鋼は溶接部において NACE RPO472 規格での硬さ 200HB 以下にすべきである。一般的に局所の硬度が 237HB 以上でなければ SSC 感受性はない。
- ・ ブリスター、HIC、SOHIC 損傷は硬さとの相関性はない。

v) 鉄鋼材料

- ・ ブリスター、HIC 損傷は拡散した水素の濃化サイトを与えてしまう介在物やラミネーションの存在に影響される。
- ・ 化学的成分規制や製造方法も感受性に影響する。NACE 発行の 8X194 で規定される HIC 抵抗の高い合金を作り出すことができる。

- ・ 清浄度、製造工程を改善してブリストア、HIC を抑えることができて、SOHIC には感受性が残る。
 - ・ 膨れが外見に現れず H₂S 損傷が見られないとき、安全確保を怠ることがあるが、SOHIC 損傷は内部に存在している可能性がある。
 - ・ HIC は製造工程で生まれる介在物や不純物の多い、いわゆる「汚れた」鉄鋼で生じる。
- vi) PWHT
- ・ ブリストア、HIC 損傷は負荷応力や残留応力なしに進展するため、PWHT では発生を防ぐことはできない。
 - ・ 浅い硫化物割れが起こった場所などに存在する局部集中応力やノッチのような不連続面は、SOHIC の発端となる。PWHT で硬さ・残留応力を緩和することにより、SSC を防ぐのに効果的である。
 - ・ SOHIC は局部応力によって促進されるので、PWHT は SOHIC 損傷を抑えるのにも効果的である。

S-01-4 影響を受ける装置・備品

- (a) ブリストア、HIC、SOHIC、SSC 損傷は H₂S 環境の精錬装置のいたるところで発生する。
- (b) 水素プロセス装置において水酸化アンモニウム 2%以上で濃度が上昇するにつれ、ブリストア、HIC、SOHIC が起こりやすくなる。
- (c) シアン化物濃度が著しく上昇すると、ブリストア、HIC、SOHIC が起こりやすく、また損傷も致命的になる。流動接触分解器やディレドコーカー装置の蒸気回収部で顕著に見られる。典型的な部位はフラクシオネーター塔頂ドラムやフラクシオネーター、吸収塔、ストリッパー塔、圧縮段階分離器、ロックアウトドラム、熱交換器、コンデンサー、冷却器などである。水酸化アンモニアとシアン化物濃度が高いため、サワー水処理のストリッパーやアミン再生塔塔頂システムで、特に H₂S 損傷の影響を受けやすい。
- (d) SSC はボルト、安全弁バルブスプリング、400 シリーズステンレスのバルブトリム、コンプレッサーのシャフト、スリーブ、スプリングなどの高強度部品や硬い溶接部や熱影響部、高強度材で起こりやすい。

S-01-5 現象・損傷形態

- (a) 四つの H₂S 損傷の写真を図 5-20～図 5-29 に示す。
- (b) 水素ブリストアは鋼の内面・外面で膨れとして現れ、胴や圧力容器の鏡部で生じる。まれに配管や溶接部中央部でも見つかる。HIC は膨れや内部にラミネーションが存在すればどこでも生じる。
- (c) 耐圧装置で、SOHIC、SSC 損傷はしばしば溶接部で発見される。SSC も容器や高強度部品の高硬度領域で発生する。

S-01-6 防食・緩和

- (a) 湿性 H₂S 環境から鉄鋼表面を守る効果的な合金やクラッド、塗装で損傷を妨げられる。
- (b) pH やアンモニア濃度、シアン化物濃度の液性の変化で損傷を低減できる。よく用いられる方法は、FCC ガスプラントでの、洗浄水で希釈して HCN 濃度を低下させることである。シアン化物はアンモニアポリサルファイドの希薄蒸気によって無害のチオシアネートに変えられる。このような注入設備は注意して設計すべきである。
- (c) 耐 HIC 鋼はブリストアや HIC 損傷を最小にする。材料の詳細や製造方法は NACE Publication 8X194 に掲載してある。

- (d) SSCは溶接部・熱影響部での硬さ制限により妨げられる。予熱、PWHT 溶接処理、炭素量制御で硬さ 200HB に低減せしめる。運転環境にもよるが、硬さ HRC22 までの微小領域で SSC 抵抗を示す。NACE RPO0472 に詳細を掲載してある。
- (e) PWHT は SOHIC 感受性を最小にできる。PWHT でブリストー、HIC 発生を防ぐのに限界はあるが残留応力・強度を低下させるので、結局、亀裂進展を妨げることができる。
- (f) 特別な防食剤プロセスが利用される。

S-01-7 検査・モニタリング

- (a) 湿性 H₂S 損傷を促進させる配管や機器の運転状態はプロセスエンジニアや腐食・材料の専門家によって評価される。周期的にもしくは必要とされるときに、状態やその変化をモニタリングすべきである。特に水洗いやポリサルファイドの除去を行うときはモニタリングすべきである。
- (b) 湿性 H₂S 損傷では一般的に溶接接合部やノズルを検査すべきである。損傷が大きいため、精製装置では H₂S 損傷を優先的に対処すべきである。一般的な H₂S 損傷の点検は下記に示すが、方法、被覆、表面処理、読み取りなどの詳細については NACE RPO0296 の点検・修繕を参照のこと。
- (c) 割れは目視で発見可能であるが、WFMT、EC、RT、ACFM 技術により探知することが適確である。湿性蛍光磁粉探傷法を行うにはグリットブラスト、高圧水ブラストなどの表面処理が必要であるが、ACFM にはその必要はない。浸透探傷試験法では閉じた割れが探知できないため、信頼してはいけない。
- (d) 外部より横波超音波探傷法 (SWUT) などの UT 技術が利用される。SWUT は体積を持つ欠陥の検査や亀裂大きさ診断に利用される。電気抵抗法は亀裂深さ測定には有効ではない。
- (e) アークエアーガウジングによる亀裂除去や亀裂研削は亀裂深さの決定として有効な手段の一つである。
- (f) AET は亀裂成長のモニタリングに用いられる。

S-01-8 関連事項

- (a) SSC は水素応力腐食割れ (水素脆化) 形態である。
- (b) アミン割れと炭酸塩割れも湿性 H₂S 環境で問題となり、類似した現象が起こるため、湿性 H₂S 損傷と混同してしまう場合がある。

参考文献

- 1) WRC BULLETIN 489 p120-122 (2004)

日本機械学会資料の概説

水素誘起割れ (遅れ破壊) 応力が負荷された条件において金属中に原子状の水素が拡散進入して生じる時間依存型破壊である。高強度鋼の亀裂進展過程に着目すれば、一般に応力拡大係数が低い領域では旧オーステナイト粒界割れ、応力拡大係数の中間領域では粒内の流れ模様、応力拡大係数が高い領域では微小空洞の成長と合体(ディンプル)を示すという特徴がある。

ASME 資料の概説

水素吸収によって金属が低靱性となる状態。降伏点以下の静的応力下で金属が自然に割れることがある。