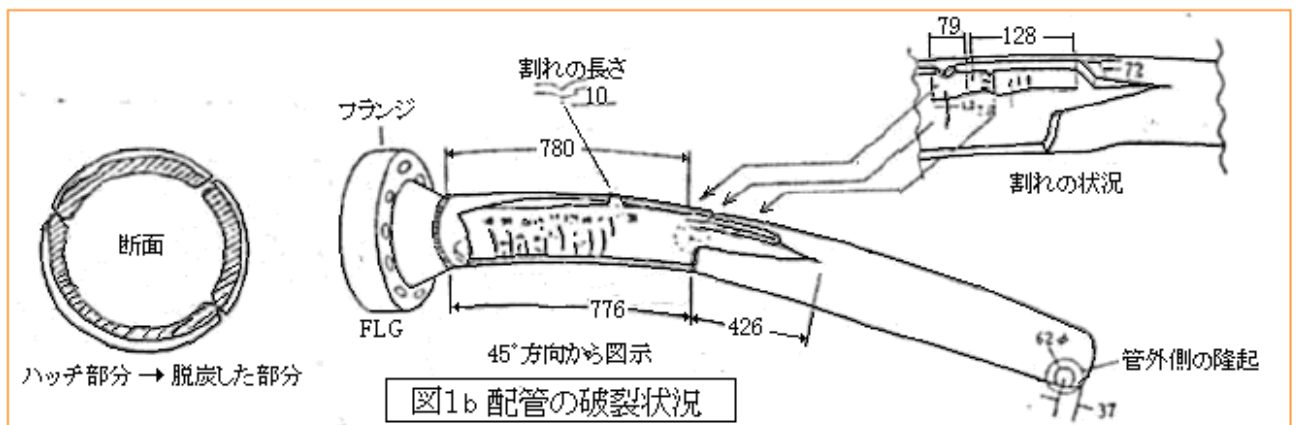
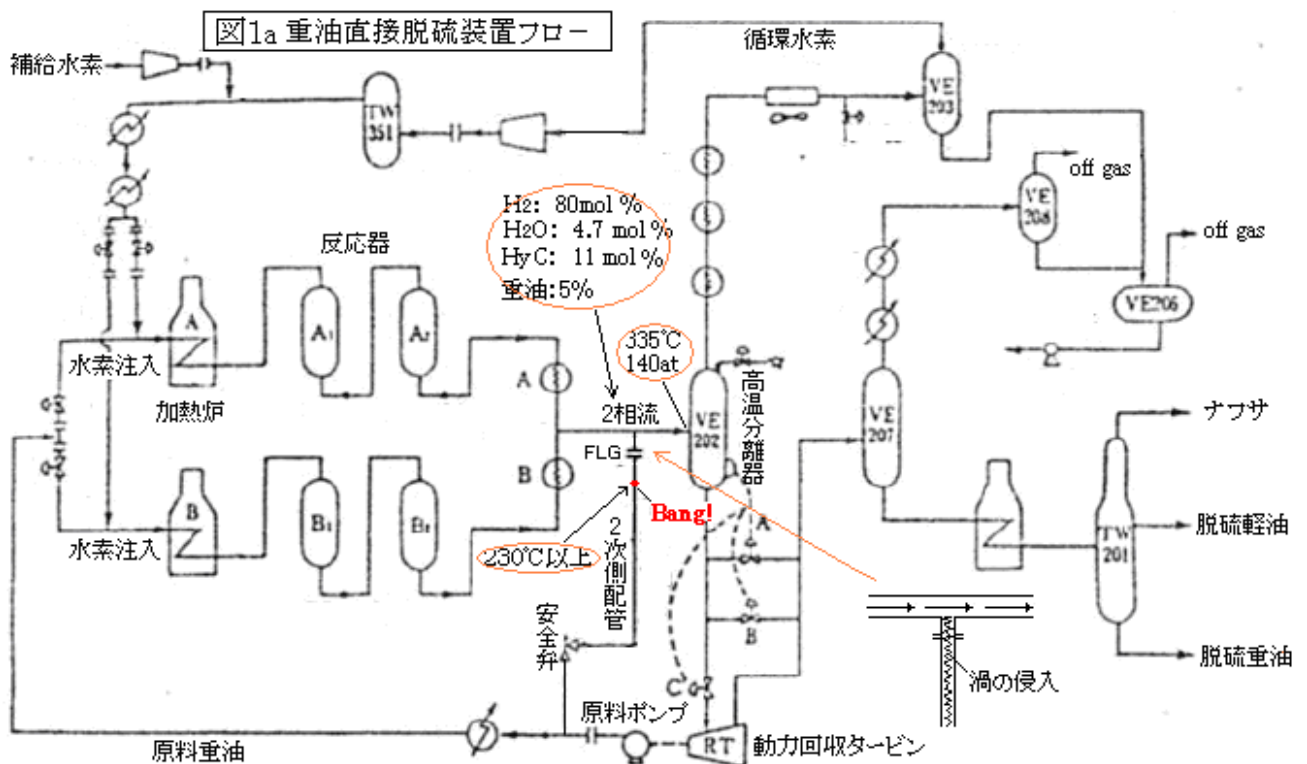


【整番】 ME-05-TM-001	【標題】 水素に係わる材料問題 (その1・全般)
分類：材料(水素問題)／種別：技術メモ	作成年月：H23.2／改訂：Ver0.0 (H23.3)
	作成者：N.Miyamoto

全7枚

1. 使用環境から生じる材料の問題については何よりもユーザの経験にまさるものはない。しかしその経験則を盲目的に受け入れるだけではコスト合理化は進まない。広範な情報を集め一種の編集工学を駆使して、相関する情報群を活知識にまでもってゆく必要がある。

ここでは、使用環境に存在する水素/水素分子/水素イオンによって生じる材料問題を取り上げてみる。この問題は古く、その経験則/工学的知見はうず高く積みあがっている。過度な情報は、ビギナーの気分をかえって萎縮させる。情報を整理して少し見やすくし、簡単な手続きで深部にまで立ち入れるように手引きをするのが望ましい。本TSは、ビギナーをこの分野の議論にできるだけ速やかに引き込むための試みに他ならない。ここではまず、そのプロフィールを紹介する。その2、その3で水素侵食(ネルソン線図関連)や水素脆化などを説明してゆきたい。



2. 前頁の図 1a、1b は、昭和 57 年 3 月 E に、鹿島コンビナートの鹿島製油所の重油直接脱硫装置で起きた安全弁 2 次側戻り配管の破裂事故<sup>(1)(8)</sup>の様子を示している。

図のように管はかなり広範囲に割れている。図 1b の左側にその断面を示すが、ハッチ部分が脱炭して、いつの間にか、炭素鋼が生鉄に変化していた。この脱炭現象は鋼の中に拡散した水素が炭素成分と結合しメタンガス (CH<sub>4</sub>) になって結晶粒界に抜けるもので、いわゆる水素侵食 (Hydrogen attack)

と呼ばれている。図 1a のフローシートからわかるように、反応器から高温分離器に抜けるラインに繋がる安全弁 2 次戻りラインは流れがなく内部に渦が形成されて高温が保持され、上流側から水素が常に補給されて拡散侵食が進行したようである。

3. いきなり事故の話しになったが、この種の事故は単なる漏洩とは違っている。例えば、脱炭によって実質的に管は薄肉化してある瞬間に全断面で破裂を起こすので、悲惨な結果が予想できる。

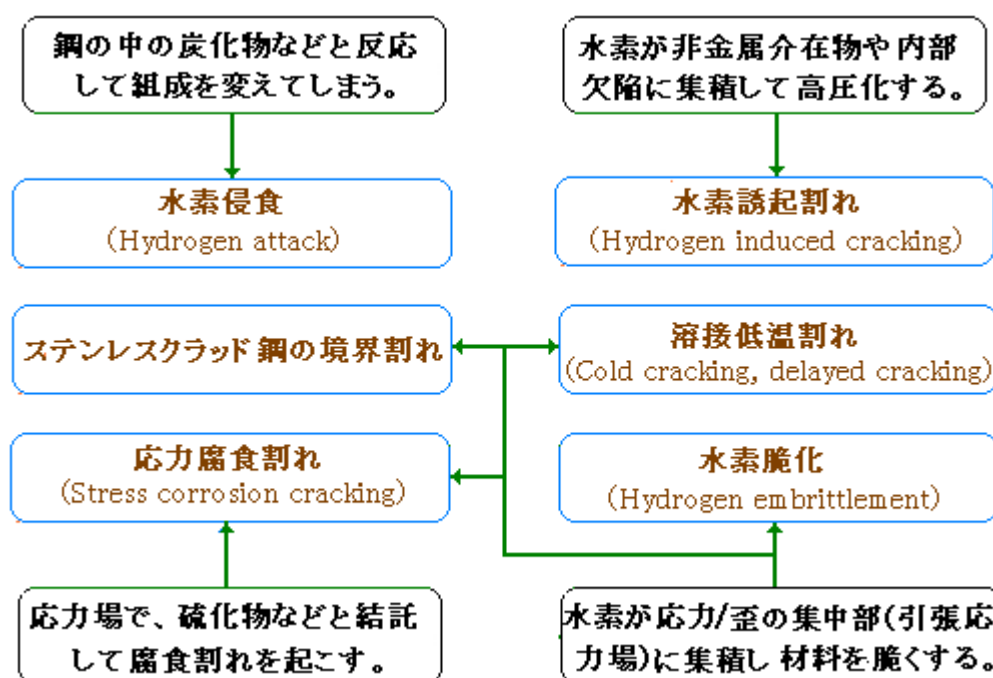
石油精製、石油化学分野では、次のような箇所ですべてリスクをはらんで水素が存在している。

水素添加装置：例えば重油脱硫装置、ナフサ脱硫装置、灯油脱硫装置、芳香族脱硫装置、接触改質装置、水素化分解装置

水素製造装置：石油精製用、アンモニア合成用、メタノール合成用、水添用

合成装置：アンモニア合成装置、メタノール合成装置、オキシアルコール合成装置

4. 水素は常温常圧でも鋼の中に拡散する。まして高温高压になればその拡散の度合いが著しくなるのはいうまでもない。鋼中に拡散した水素は更に集積して種々の厄介ごとを引き起こす。これを損傷形態に結びつけると下図のようになる。



水素の影響は構造物の製作時から始まり水素雰囲気での運転の中で進行する。例えば脱炭や腐食割れなど然り。ただ後退もあり得る。例えば 400℃で保持して、応力/歪の集中部分に集積した水素を除去することも

可能である。

また水素の影響は、材料によっても異なる。フェライト系鋼(炭素鋼/低合金鋼)は諸に影響を受けるが、オーステナイト系鋼(ステンレス鋼/高合金鋼)は影響が少ない(勿論例外はある)。これはフェライト系はオーステナイト系に比べ、水素拡散係数が高く固溶水素の溶解度が小さく水素が拡散し易いからである。

プラント設備でのフェライト系鋼の使用状況は、**図 a** から大体わかる。温度は 600°C 位までである。

## 5. 水素に係わる損傷形態について、要約的に説明してみたい。

### (1) 水素誘起割れ(HIC)

主にサワー環境(湿潤 H<sub>2</sub>S 環境)で起きる水素脆化の亜種。鋼中の介在物に拡散性の水素が集積し水素分子として高圧化して割れを起こす。割れは肉厚内部に鋼材の表面に平行して起こり UT(超音波探傷)で検出される。水素脆化との違いは応力がなくても起こることである。割れの事例を **表 a** に示す。

ペルシャ湾岸の海底パイプライン事故がよく知られており、以降、HIC 試験方法 (NACE TM0177) が作られ、耐サワーラインパイプが開発されている。

### (2) 溶接低温割れ

製作時や補修時に溶接部に起きる。拡散性の水素によるとされ、応力が関与する。すぐには発生せず冷却後、数十時間～数十日たって出てくる。いわゆる遅れ割れである。炭素鋼では溶接棒の湿分管理や予熱などの対策がとられる。炭素鋼/低合金鋼(特に高張力鋼)の製作時や補修溶接時

### (3) 水素脆化

サワー環境の代表的割れであるが、SCC や HIC にもつながり広範囲に及ぶ。陰極反応で発生した拡散性水素が鋼中に入り原子状のまま格子間に侵入するとともに水素分子が結晶粒界や介在物の周辺に蓄積されて起きる(**図 d** 参照)。特に応力や歪の高い所に集まり脆化割れになる(鋼材強度が高い程起き易い)。なお、冷却速度が速いと鋼中の水素濃度が高くなり脆化しやすくなるので、プラントによっては冷却速度を制限している。材料選択基準としては、NACE の MR0175 がある。水素脆化と水素侵食の比較を **表 b** に示す。

### (4) 水素侵食

鋼中に侵入した水素が固溶炭素や炭化物と化学反応を起こしてメタンが発生し、そのメタンが結晶粒界に溜まって圧力でマイクロなボイド、ブリスタを生じ、それが連結してクラックになる(**図 b**)。必然的に脱炭(あるいは浸炭)現象を伴う。また延性の低下や機械強度の低下をもたらす。炭化物生成を安定化させるための M<sub>n</sub>, V, Ti, C<sub>b</sub> の添加が効果的である。特例的に、一部のステンレス鋼や SUS347 溶接金属にも脆化がある。材料選定基準としては有名なネルソン線図<sup>(10)</sup>(例として**図 c**)がある。この基準は実績/経験をベースにしており、細かい溶接条件/熱処理条件は与えられていない。**表 c** に事故例を示す。

### (5) 応力腐食割れ

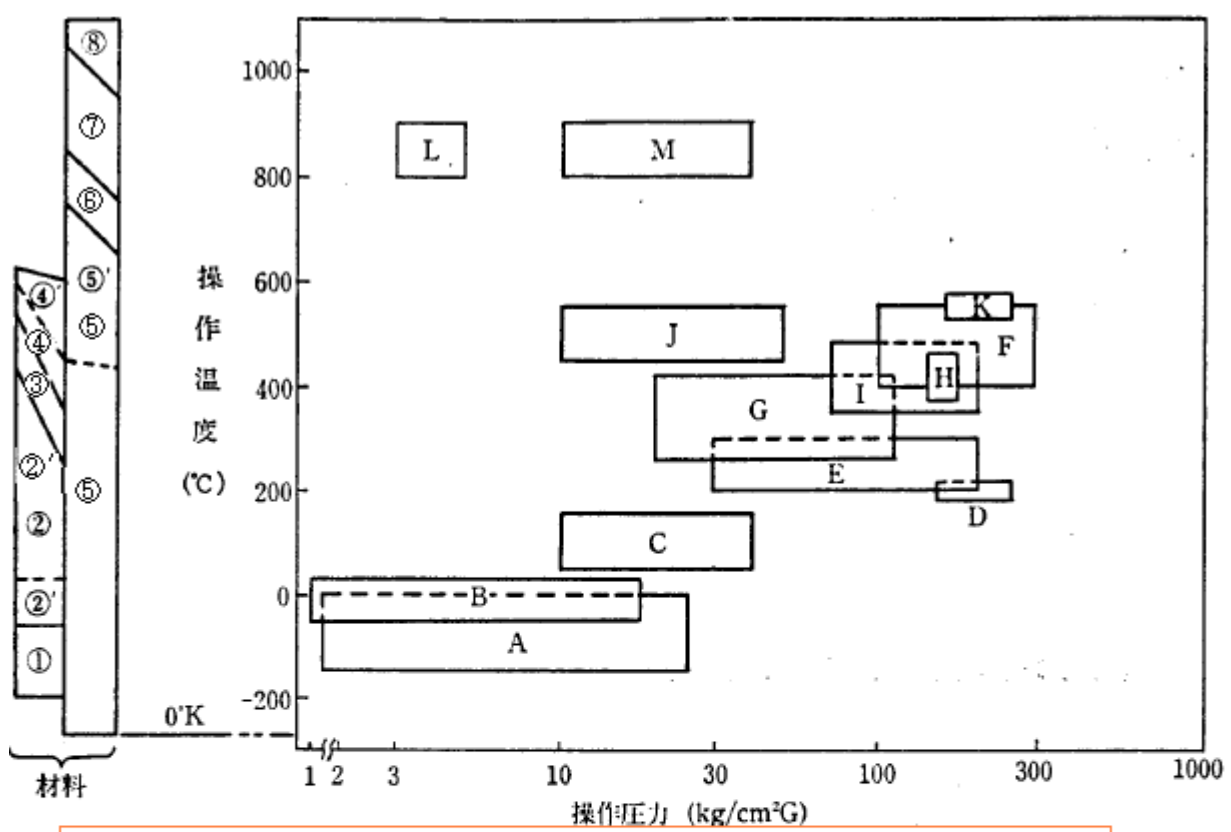
硫化物 SCC や液安 SCC。陽極反応によって割れの先端部分が溶解し引張応力場によって割れが進行するもので、水素脆化を随伴している(**図 d** 参照)。いずれにしても水素イオンの介在による。

硫化物 SCC はサワー環境で起きる。高張力鋼製の LPG 球形タンクの SCC 割れはよく知られている(**図 e** 参照)。液安 SCC は溶接廻りの割れ、水素脆性よりも CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> と関連すると言われる。

SCCの発生環境を表dに示す。

**(6) ステンレスクラッド鋼の割れ**

あるいはステンレス鋼のオーバーレイ部分。いろいろ云われるが、クラッド境界付近の水素の不連続挙動に加え、熱応力による水素脆化の促進が考えられる。



- |                     |                         |
|---------------------|-------------------------|
| A: 液化エチレン貯槽         |                         |
| B: 液化アンモニア貯槽        |                         |
| C: 脱炭酸装置(熱炭酸カリプロセス) | <u>フェライト系鋼</u>          |
| D: 尿素合成             | ①Ni鋼                    |
| E: メタノール合成          | ②炭素鋼 ②'細粒アルミキルド鋼        |
| F: アンモニア合成          | ②''SB鋼、PMS鋼             |
| G: ナフサ・灯油、重油間接脱硫    | ③1/2Mo鋼                 |
| H: 重油間接脱硫           | ④Cr-Mo鋼、④'9Cr~10Cr鋼     |
| I: 水素化分解            | <u>オーステナイト系鋼</u>        |
| J: 接触改質             | ⑤18Cr-8Ni、16Cr-12Ni-Mo鋼 |
| K: ボイラー             | ⑤'18Cr-10Ni-TiまたはNb鋼    |
| L: ナフサ熱分解(エチレン製造)   | ⑥Alloy800               |
| M: 水蒸気接触改質(水素製造)    | ⑦HK-40                  |
|                     | ⑧HP                     |

図 a 高圧設備の操業条件と使用材料

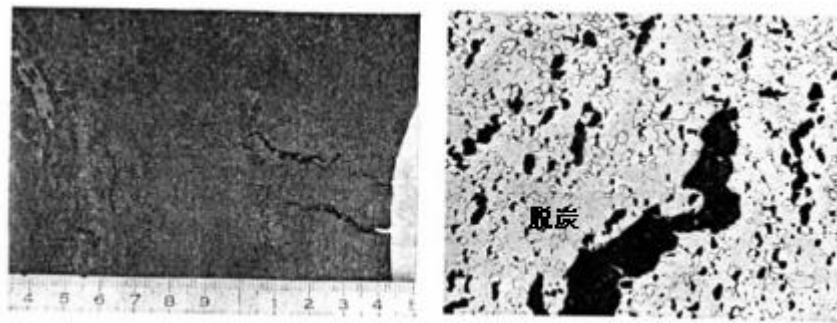


図 b 炭素鋼管の水素侵食例 - 文献(5)より引用

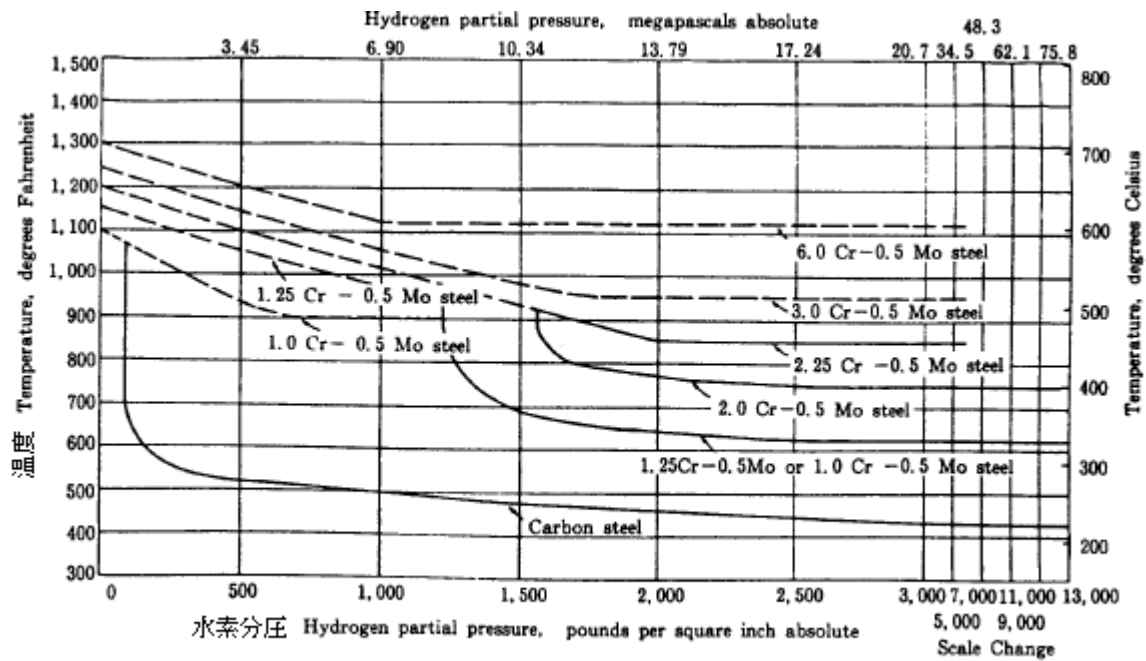


図 c ネルソン線図 第4版 (1990年発行) - 文献(7)より抜粋

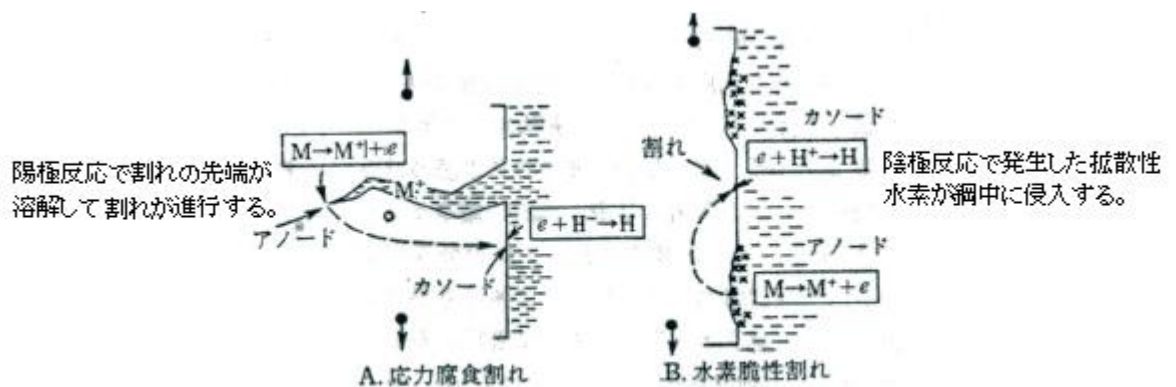
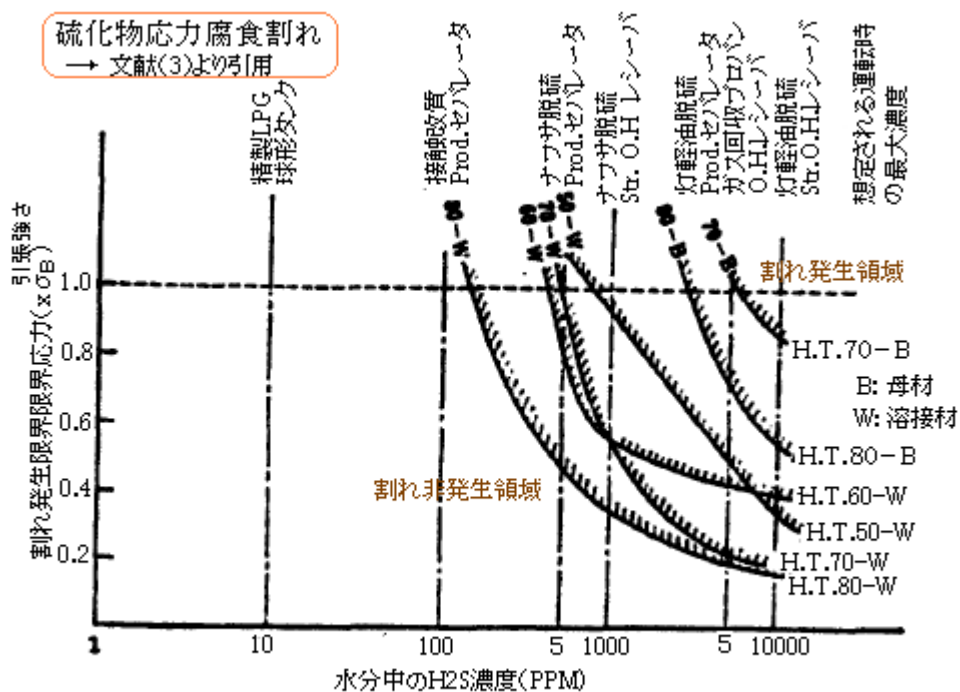


図 d 応力腐食割れと水素脆性割れの原理図 文献(8)より引用



図e 高張力鋼の割れ発生限界応力と雰囲気水分中のH<sub>2</sub>S濃度との関係

表 a 水素誘起割れの事例<sup>(3)</sup>

プラント・機器	材料	使用条件	対策
重油脱硫装置： 凝縮器シェル/シェルカバーノズル	SB42 SR	38℃ & 48.5 kg/cm <sup>2</sup> H <sub>2</sub> S+H <sub>2</sub> O	オーステナイトステンレス クラッド鋼使用
水素化脱硫装置： プロダクトクーラー プロダクトセパレータ ストリップ塔頂凝縮器 ストリップ塔頂受槽	SB42B SB42B SB42B SB42B	H <sub>2</sub> S+H <sub>2</sub> O、24～40℃ 17～33.1 kg/cm <sup>2</sup>	405 ライニング モルタルライニング 405 ライニング モルタルライニング
脱硫装置： ナフサユニファイニング プロダクト凝縮器、 ストリップ凝縮器遊動頭 カバー	SB42B SB42+アルミ青銅 (SB42 側の割れ)	H <sub>2</sub> S+H <sub>2</sub> O 25～110℃ & 33 kg/cm <sup>2</sup> H <sub>2</sub> S+H <sub>2</sub> O 25～110℃ & 33 kg/cm <sup>2</sup>	アルミ青銅単体に変更
サワーガスパイプライン		プロダクション関係	

表 b 水素侵食/水素脆化の比較<sup>(5)(6)</sup>

	水素侵食	水素脆化
組成/水素源	水素分圧が高い程発生	高温高压の水素、電解反応による水素、 溶接時に発生侵入する水素、湿性 H <sub>2</sub> S など
環境温度の影響	温度が高い程発生。高温では脱炭	常温付近で最も発生しやすい。
潜伏時期/発生時期	運転時に経時的に進行する。 炭化物-水素反応によるメタン生成	応力集中部への水素拡散を経て、短時間で発生、脆性が見られるのは低温状態



	から粒界割れの核発生まで潜伏する	のみ(水素吸収時期と脆性発現時期は別になる)。
損傷の形態	脱炭、マイクロフィッシャー、ブリストター、クラック。主としてポイドを含む粒界割れ。割れの周囲が脱炭していることが多い。	脆化(延性/靱性の低下)、応力があればクラックが起きる。主としてポイドを含まない粒界割れ(脱炭なし)、粒界面に粒内の一部をもぎ取ったと思われるヘアラインが見られる。
応力の影響	応力があれば侵食/脱炭が加速されるが、応力がなくても進行する。	引張応力が必要である。応力/歪速度の影響が大きい。
可逆性	不可逆である。	クラックが発生する前は水素を放出させれば延性が回復する。
損傷を起こし易い材料	炭素鋼、低合金鋼(炭化物安定化元素 Mo 等の少ないもの)	炭素鋼、低合金鋼(引張強さ/硬さが大なるほど感受性が大。合金元素は2次的になる)

表c 水素侵食に関する装置の事故例 - 文献(8)より引用

No	装置名	材 料	水 素 圧 (kg/cm <sup>2</sup> )	温 度 (°C)	使用期間	事故原因	文 献
1	アンモニア合成筒	Ni 鋼 (内径110, 肉厚24mm)	不 明	不 明	80hr	材料選定の不適正	Chem. Fabrik, (1933)
2	高圧水素導管	St 45 (炭素鋼) (内径200, 肉厚40mm)	250	350	1.5year	同 上	Stahl u. Eisen, (1960)
3	石油接触改質熱交換器	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Cr-1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Mo 鋼	26.4	510	3year	溶接棒の使用ミス (Cr, Mo 量不足)	Corrosion, (1961)
4	メタノール変生筒	SB42 (内径1455, 肉厚40mm)	11.4	410~430	4year	材料選定の不適正	日本製鋼研究報告 (1962)
5	アンモニア合成筒	1Ni-0.85Cr 鋼 (内径760, 肉厚120mm)	全圧 300	480~580	10year	同 上	日本製鋼技報 (1964)
6	IG 法アンモニア合成炉	4.4Cr- 0.76Mo鋼	150	400~500	6month		日立造船研究報告 (1965)
7	アンモニア合成筒ライナー	炭 素 鋼	120~160	150~230	40year	材料選定の不適正	日本製鋼研究報告 (1968)

表 d 炭素鋼、低合金鋼機器の応力腐食割れ環境 - 文献(3)より引用

環 境	使 用 分 野	
湿潤硫化水素	脱硫装置低温セパレーター, シェルコンデンサカバー, サワーガスドラム, 原油パイプライン, 原油タンク, LPGタンク	水素誘起割れおよび応力腐食割れ
液体アンモニア	貯蔵タンク (ドラム)	応力腐食割れ
CO-CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	化学プラント (水素製造装置等) の熱回収部機器, CO <sub>2</sub> -CO ガスポンプ, 都市ガス配管	応力腐食割れ
か性アルカリ	か性アルカリ使用の容器, 配管	応力腐食割れ
硝 酸 塩	肥料プラント, パイプライン	応力腐食割れ
炭 酸 塩	パイプライン	応力腐食割れ
メタノール	容器, 配管	応力腐食割れ

引用文献：

- (1) 「鹿島石油所重油直接脱硫装置爆発・火災事故調査報告書」(1982) 高压ガス保安協会
- (2) 「高温高压水素雰囲気で使用される圧力容器の設計、製作および使用上の問題点」渡辺 (圧力技術 Vol.15 No.1(1977))
- (3) 「高压設備の腐食とその抑制策」丹羽 (圧力技術 Vol.17 No.3(1979))
- (4) 「高压設備の材料と診断」柴田、喜田 (高压ガス Vol.23 No.9(1986))
- (5) 「水素侵食」佐藤 (高压ガス Vol.23 No.5(1986))
- (6) 「ラインパイプ用鋼管の水素脆化について」朝日 (配管技術 2001.1)
- (7) 「解説—ネルソンカーブの歴史と変遷」野村 (配管技術 '92.1)
- (8) 「水素侵食とネルソン図について」稲垣 (高压ガス Vol.20 No.1(1983))
- (9) 「中心偏析に起因する水素誘起割れ発生挙動」村上,土田,小林,中田,遠藤 (鉄と鋼 Vol.85 No.4(1999))
- (10) API RP941「Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressure in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants」