

硫化水素応力腐食割れに関する プラント・テスト結果と工業的判定論*

Plant-test Results and their Engineering Adjudgements for
Stress Corrosion Cracking of High Tensionsteels due to H₂S

渡 邊 正 紀¹⁾
Masaki WATANABE

High tension steels with good weldability have been developed in the past about twenty years. On the while, we have experienced many troubles such as stress corrosion cracking (SCC) due to the corrosive circumstances in the using state.

The author appointed and reported the phenomenon of SCC of high tension steel due to H₂S in the LPG tank, for the first time in the world.

After many experiments in laboratory, we planed the plant—test in many storage tanks and refining towers in the petroleum industry under the backing of many factories.

In the report, we estimated the critical curves of SCC for HT 50, 60, 70 and 80 and also proposed Ni-free, 1%Cr steel for the SCC registig steel.

Here we should like to refer to the fact that such kind of high tension steels are now used for the general constructions not only for the SCC registig object.

1. 前 言

使用状況が、低温である場合には一般に応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking, SCC) の問題は起り難いが、LPGのように常温、加圧式液化タンクの場合には重要な問題である。筆者がLPGタンクの漏洩事故の調査を行なったのは約20年前の昭和34年(1959年)であった。当時はSCCの問題は余り一般に知られておらず、昭和20年代末期に日本に紹介された U. S. A. 開発の Quench & Teraper (Q. T材) の70キロ級高張力鋼として有名なT-1鋼などの溶接にみられる溶接ビードの横割れ現象を思い、最初は鋼材の溶接性について種々試験を行なったが、その鋼材(当時高張力鋼の発展の初期に当たっており、いわゆる日本製鋼のQ & T材の2H鋼が使用されていた)に特別問題にすべき点はなく、タンク事故の直接的原因を把握するに到らなかった。がその後約2年余りの試行錯誤の後タンク中のLPG中に約3000ppmのH₂Sが混入していることが判明し⁽¹⁾、研究は軌道に乗り、筆者の研究室に一大研究体制をしくと共に、筆者の主催する「化学機械溶接研究会」(加盟会社約40社)に「高張力鋼耐食分科会」を設置し、関係業界の協力の下に、実験室的研究を促進すると共に、プラント、テスト

*昭和54年12月11日原稿受理

1) 大阪産業大学工学部

の実施を計画したのは昭和37年のことである。

その後種々の迂余曲折はあったが、石油学会の協力も得て各石油精製メーカーとの話し合いが付き、昭和38年3月から10月に至る間に試験片を各種機器装置に投入し、1年ないし2年の試験期間の経過後逐次とり出し、昭和40年8月をもって全試験片をとり出した。その間の実験室的報告は「高張力鋼の硫化物腐食割れに関する研究」と題し昭和38年5月、また「プラント・テスト完了報告書」は昭和40年11月に取りまとめられた。

これらの報告は高張力鋼のSCC現象の存在を実験室的のみならず、各種実験装置にも起り得ることを明にしたもので、各方面の研究者、技術者に強い関心をひいた訳である。

現在、H₂SによるSCCの現象は一般に広く認められ、これに疑念を懐く人はないが、初期(昭和37年)において、我々が“高張力程SCCを起す恐れがある”と学協会で発表した時は、当時高張力鋼の需要拡大の時期に当たり、漸く80キロ級高張力鋼が実用段階に入らんとする時であった関係もあって、実験室的な研究で実物タンクの事故は速断出来ないとの多数の批判をうけると共に、我々の研究発表によりせつかくまとまっていたHT80のタンクが破談になったとまでの話を聞かされたことも附言しておきたい。

また前記報告書発表後、高張力鋼のSCCの研究は盛んになって来ており、多数の研究発表が行なわれて来ているが、未だ工業的には充分な成果が得られていない。

次に二、三のタンク・テストによる破壊事例を紹介し、その考え方について言及する。

2. タンク・テストの二、三の事例紹介

(1) ナフサ水添脱硫装置 Prod. セパレーター気相部

このセパレーターはリアクターからのナフサとH₂S, H₂, H₂Oなどの混合物を高圧下(22.5±1kg/cm²)で液相と気相に分離する装置で、操業温度は27±5℃である。

図1は試験Prod. セパレーターを、また表1は試験期間中のガス組成の分析結果の大体の変動範囲

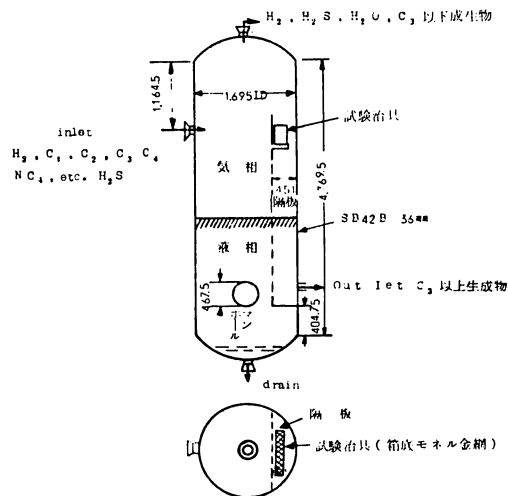


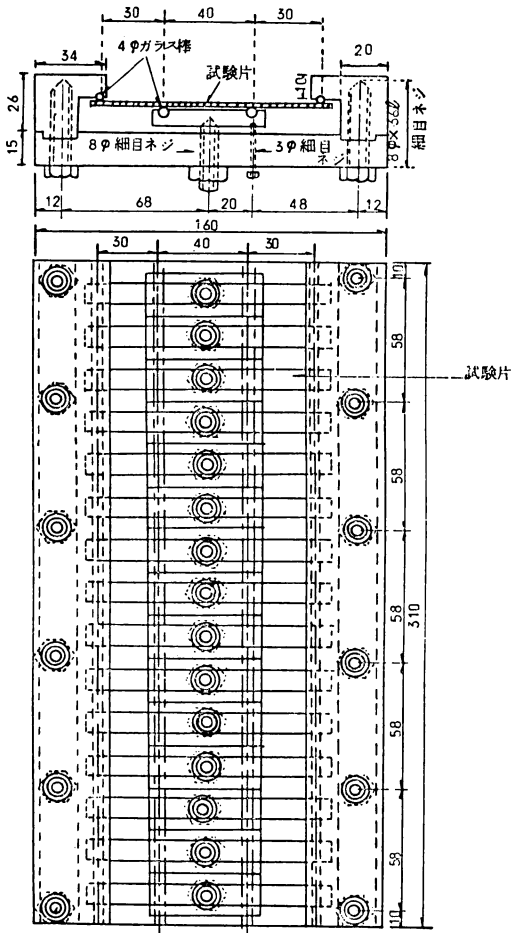
図1 試験Prod. セパレーター

注) C₁:Methane, C₂:Ethane, C₃:Propane, C₄:Butlane, C₅:Pentane

表1 試験中の気相部ガス組成の
大体の変動

成分	濃度 Vol%
H ₂	6.8 ~ 8.0
CH ₄	1.5 ~ 2.3
C ₂ H ₆	3.5 ~ 7
C ₃ H ₈	0.5 ~ 1.2
H ₂ S	0.1 ~ 0.2
H ₂ O	0.5 ~ 0.8

を示す。試験体は図2に示す15連式を主体とし、応力は降伏点(σ_y)を基準にとり0.2σ_y, 0.6σ_y, 0.8σ_y, 1.0σ_yの5種類、材料はHT50, HT60, HT70およびHT80とした。更にHT80には「末尾の附記」に示した筆者の提唱によるNi-free鋼(無Ni, 1%Cr)とNi含有鋼を採用した。HT80の使用鋼材の分析例を表2に示した。因に試験期間は416日であった。



(I) 15連式4点支持型
図2 応力付加用治具

試験結果の要約

- a) 含NiのHT80を含めて母材だけの時には割れは発生していない。
- b) ただし、溶接試験の場合には含Ni鋼HT80の $1.0\sigma_y$ 応力下において割れが発生した。これに反して無Ni鋼の場合には全く割れが発生しなかった。
- c) 平均侵食度は各鋼とも $0.03\sim 0.04\text{mm/year}$ 程度であった。
- d) 気相部は H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 が主成分で、 H_2S は $1,000\sim 2,000\text{vol. ppm}$ 、水分は inlet に注水した時としない時で変わるが、大体 $5,000\sim 8,000\text{vol. ppm}$ 含まれていた。

(2) 灯軽油水添脱硫装置H.P.セパレーター

図3は試験H.P.セパレーターを示し、ステンレスで固定し、モネル金網で流失を防いだ。試片挿入の液相部の組成、操業条件は表3の通りである。

試験結果の要約

- a) 含NiHT80の溶接試験片1本が $1.0\sigma_y$ 応力下で割れたが、他は割れなかった。もっと割れると予想していたが、これは油と水の交互接触により、腐食が緩和されたものと思われる。
- b) 試片には鉄酸化物と共に相当量の硫化鉄の成生がX線回析により認められた。
- c) 腐食は軽微で $0.002\sim 0.007\text{mm/year}$ 程度であった。

表2 共試鋼板

鋼種	記号	板厚	化学成分 (%)													機械的性質					熱処理			
			C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Al	B	Y.P. (kg/mm ²)	T.S. (kg/mm ²)	El (%)	RA (%)	HV	EO (kg-m/cm ²)				
HT80 鋼 板	HT80-A ₁	28	0.16	0.23	0.85			0.26	0.90	0.30	0.40						73.0	84.0	35.0				Q-T	
	HT80-A ₂	25	0.13	0.15	0.75	0.014	0.010	0.24	0.83	0.49	0.47	0.046	0.007	0.003			L766 C772	84.0 84.6	22 20	66 53	271	10.5	Q-T	
	HT80-B	26	0.14	0.26	0.90	0.019	0.017		0.84	0.54	0.51	0.06			0.0028		L822 C821	86.1 85.9	21.3 21.3	51 50				Q-T
	HT80-C	25	0.12	0.24	0.73	0.018	0.016	0.22	1.14	0.45	0.35						799	83.1	35.1		262	19.2	Q-T	
	HT80-D	25	0.13	0.18	0.94	0.018	0.011	0.30	0.75	0.54	0.48				0.003		73	80	38				7.2	Q-T
	HT80-E ₁	25	0.15	0.25	0.77	0.012	0.008	0.25	1.02	0.48	0.43	0.07					80	86	22					Q-T
	HT80-E ₂	25	0.16	0.31	0.89	0.018	0.010	0.28		0.93	0.36				0.0012		81.3	87.1	23.7					Q-T
	HT80-E ₃	25	0.18	0.23	0.93	0.013	0.009	0.27		1.08	0.40						71.6	81.6	21.9					Q-T

註 HT80-E₂ & E₃は筆者提案による耐H₂S応力腐食割れ鋼としての証明に入るNi-freeのHT80を示す。
その他はNi含有鋼である。

表3 液相部の組成と操作条件

液組成	油種	軽油又は灯油
	H ₂ S 濃度	0.1 ~ 0.6%
水分量	水分量	3 ~ 6%
	操作条件	
操作条件	圧力	51 ~ 54kg/cm ²
	温度	15 ~ 25°C
	通油量	13 ~ 14kl/hr

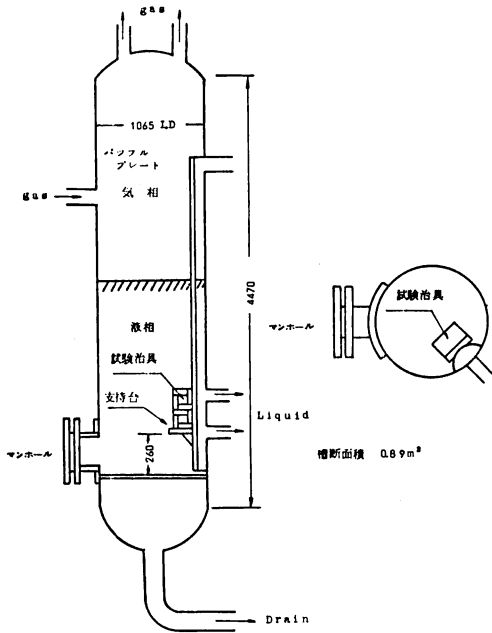


図3 試験H.P. セパレーター

注) (1) H.P.セパレーター液相部のH₂Sは直接測定不能のため、次の処理段階であるL.P.セパレーターを通るH₂Sは殆んどがガス化する事よりL.P.セパレーターガス中のH₂S (kg/hr)とレシーバーガス中のH₂S (kg/hr)の和を通油量 (kg/hr)と注水量 (kg/hr)の和で除した。

(2) 水分についても測定出来ないので注水量 (kg/hr)を通油量と注水量の和で除した。

(3) ナフサ水添脱硫装置ストリッパーO.H. レシーバー

ストリッパーO.H.レシーバー (ストリッパー塔頂部よりのガスを気相と液相に分離する)の気相部に図4の如く試料を設置する。

気相部のガス組成測定例を表4に示す。なお温度は14~30°C、圧力15kg/cm²である。なお測定した水分は割合に低い、試験期間中バルブ故障のため、運転を停止し、4回スチーミングを行なっているため、コンマ数%の水分が試片に附着したとみてよからう。

表4 雰囲気気の測定例

成分	濃度 vol%
Methane	12.9
Ethane	33.4
Propane	18.5
Butane	3.4
Pentane	0.3
H ₂	31.5
} 100%	
H ₂ S の平均濃度	13,000wt・ppm
H ₂ O	8~10vol・ppm

注) 水分が試験片の表面に存在していたと考えられHT50高張力の場合ですら微小割れが発生した。又スケールのついていることが確認された。

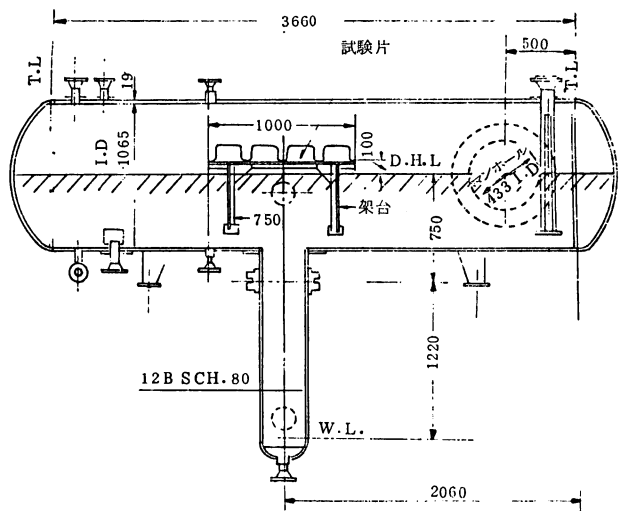


図4 試験O.H. レシーバー

試験結果の要約

(1) 母材については、1.0σ_yまで割れていない。

(2) 溶接試片については、熱影響部において次の応力状態で割れた。

HT50 $\sigma=1.0\sigma_y$

HT60 $\sigma>0.6\sigma_y$

HT80 $\sigma>0.4\sigma_y$

(3) スチーミングの影響もかなりうけていると想定される。

(4) 灯軽油水添脱硫装置のストッパー-O. H. レシーバー

図5は試片装着の状況を示す。気相部の水分量は分析していないが、ドレインが約3 l/hr 発生していることから、操業時、飽和蒸気程度の水分は充分存在していたと考えられることと、更に水分中の

H₂S 濃度も一時ストッパーのstripping効果が悪かったためか最高9,500 ppm、平均2,300 ppmもあったと推測され、常温での飽和濃度と同程度、またはそれ以上のH₂S濃度を含んだ水分が試験片の表面に存在していたと考えられ、HT50ですらその溶接試片の熱影響部またはボンド部に0.4σ_y付加応力ですら微小割れが発生していた。

また、スケールの主要成分はFe₃O₄とFe₉S₈と判断され、かつ後者が50%を占めていることが確認された。

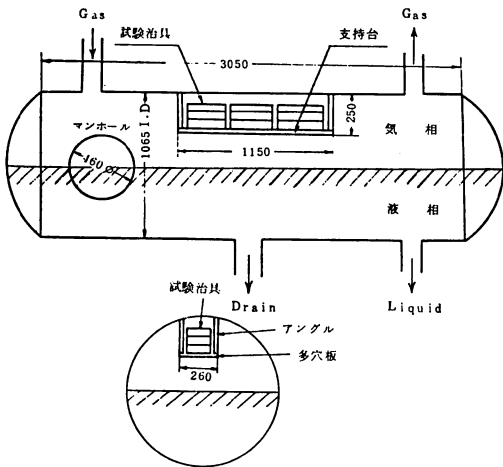


図5 試験O. H. レシーバー

(5) 接触改質 (脱硫なし) Prod. セパレーター

試片の気相部への挿入状況を図6に示す。試験日数は運転停止期間を除き348回である。なお、運転期間中のH₂Sの測定結果を表5に示しておく。

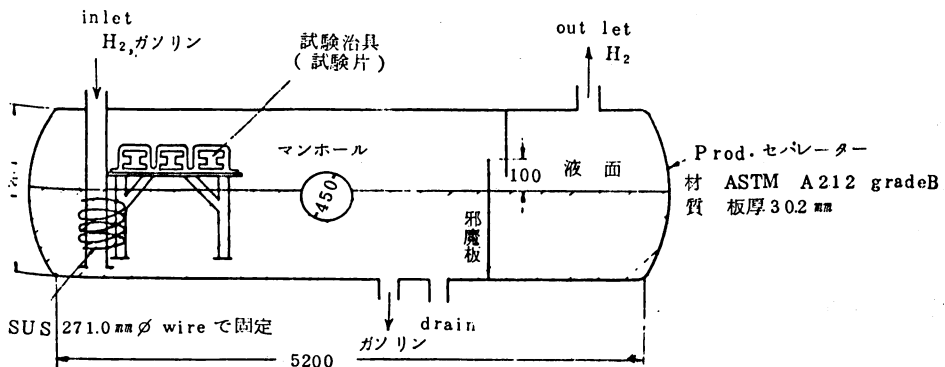


図6 接触改質 Prod. セパレーター略図

表5 試験期間中のH₂S濃度

年月日	H ₂ S濃度		年月日	H ₂ S濃度		年月日	H ₂ S濃度	
	grain/ 100CF	ppm (wt)		grain/ 100CF	ppm (wt)		grain/ 100CF	ppm (wt)
昭和38年 4月5日			8月26日	6.0	384.8	12月23日	5.1	327.1
8日	7.5	481.0	9月2日	13.5	865.8	昭和39年 1月6日	2.0	128.3
15日	4.0	266.5	11日	7.0	448.9	13日	3.0	192.4
22日	10.0	641.3	13日	3.2	205.2	20日	5.0	320.7
30日	1.2	77.0	23日	8.0	513.0	27日	2.1	134.7
5月6日	19.2	1231.3	30日	4.0	256.5	2月3日	2.2	141.1
10日			10月7日	6.0	384.8	10日	2.5	160.3
22日			14日	6.0	384.8	11日		
6月11日	9.5	609.2	21日	5.0	320.7	22日		
17日	2.0	128.3	28日	7.0	448.9	23日	3.0	192.4
7月1日	5.0	320.7	11月4日	7.0	448.9	24日	3.0	192.4
8日	4.0	256.5	11日	20.0	1282.6	3月2日	2.0	128.3
22日	9.25	593.2	18日	10.0	641.3	9日	2.0	128.3
29日	2.5	160.3	25日	1.5	96.2	4月11日		
8月5日	2.0	128.3	12月2日	2.0	128.3	14日		
13日	5.0	320.7	9日	4.5	288.6			
22日	4.0	256.5	17日	4.0	256.5	(平均)	9.2	590.0)

注) grain/100CFのppm(wt)の換算法

ガス比重(ρ)=0.276 1 grain=0.0648gram,

空気の比重 =1.295 ρ /g (0°C, 1 atm)として,

x grain/100CFを y ppmに換算するには

$$y = \frac{x \times 0.0648}{28317 \times 100} \times \frac{1}{1.295 \times 10^{-3} \times \rho} \times 10^6 \div 17.7 \frac{x}{\rho}$$

\parallel
 H₂S (g/cm) 分母: gas (g/cm)

試験結果

- a) 母材は勿論、溶接継手にも何ら割れは発生しなかった。
- b) 腐食量を調べてみると無Ni鋼の場合が一番少なく、他の鋼材に較べ約半分の0.015mm/yearであり、また全般的にいつて付加応力の大きいもの程腐食量は大きかった。

3. 雰囲気中の水分とH₂S濃度

存在する水分が液相である場合と気相である場合とでは、その効果は当然異なる。すなわち、試片が液相としての水分に接する場合にはH₂Sの解離および腐食反応は容易に起るが、気相の場合には一見考え難いが、雰囲気気が気相であっても、蒸気圧程度の水蒸気を含む場合には時に凝縮し、試片に附着することも考えられる。

更に水分中に含まれるH₂S濃度の影響は実験室試験で充分確められており、プラント・テスト結果よりの特に溶接試片についての推定曲線を示したものを図7～図10に示しておいた。

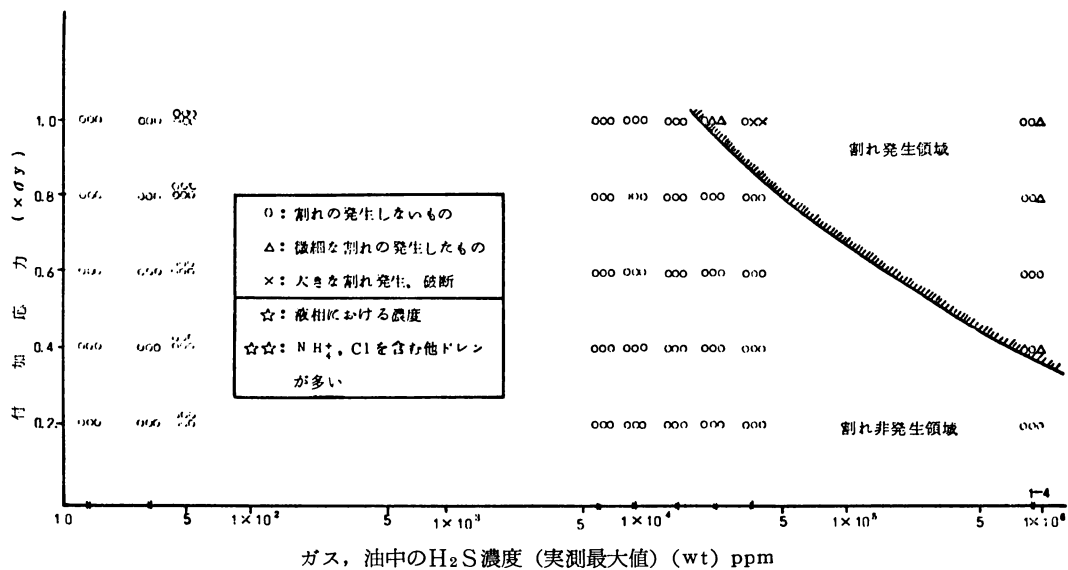


図7 雰囲気ガス，油中の H_2S 濃度割れの関係〔HT50溶接材〕

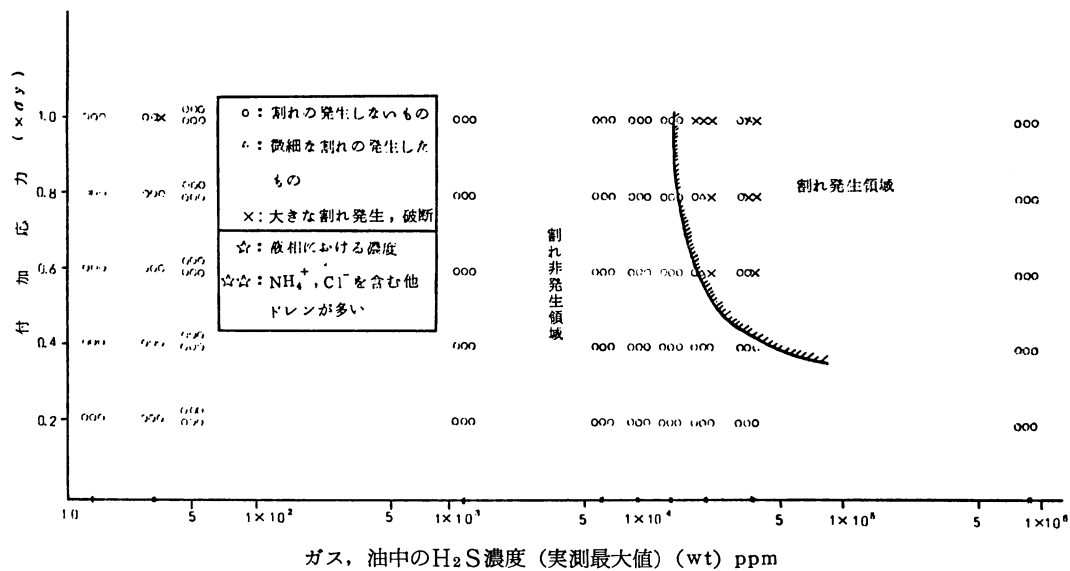


図8 雰囲気ガス，油中の H_2S 濃度と割れの関係〔HT60溶接材〕

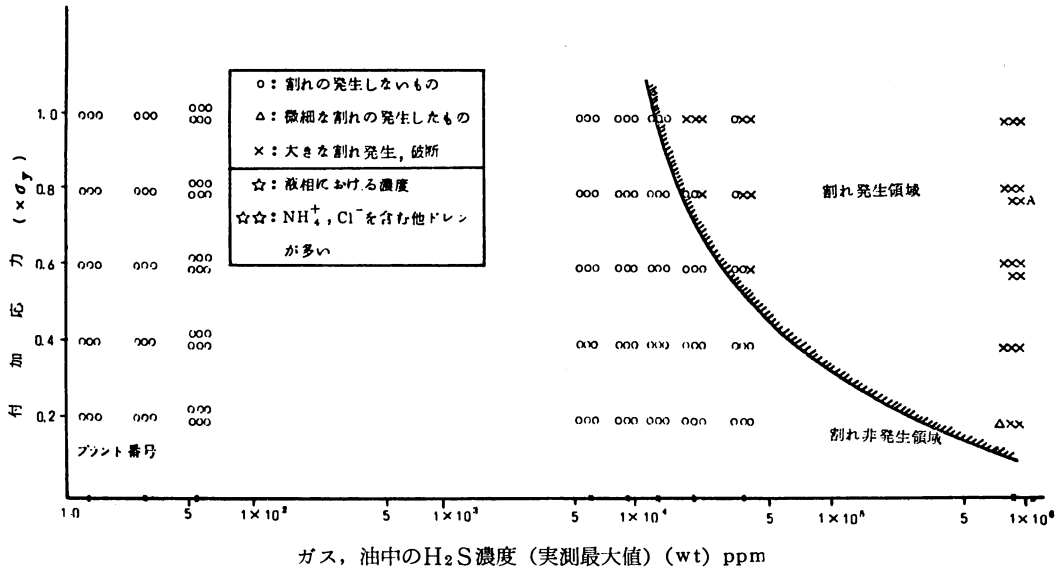


図9 雰囲気ガス，油中のH₂S濃度と割れの関係〔HT70溶接材〕

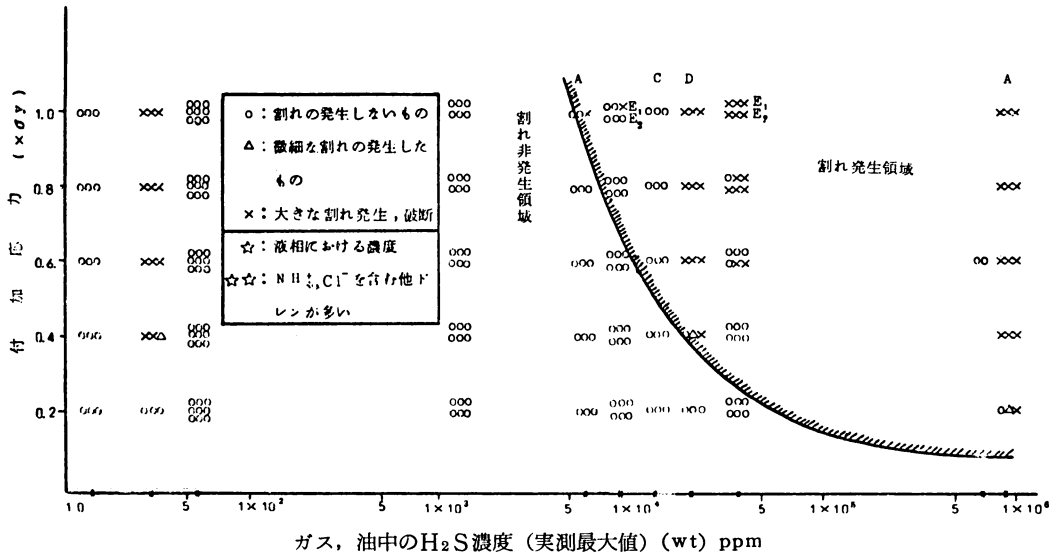


図10 雰囲気ガス，油中のH₂S濃度と割れの関係〔HT80溶接材〕

附 記

筆者提案の Ni free 1%CrのHT80材

筆者が日本国外において、高張鋼の応力腐食割れ (SCC) を起し易いと発表した時、本文中に一部記述した如く、当時、高張力鋼材の使用拡張時代で、タンクにHT80の契約が引きかけていたらしく、各メーカーより“高張力程SCCが起り易い”との筆者の学会発表は、実験室的の研究は“実物とは異なる”との見地より種々の批判をうけたことをここに述べておきたい。

工学的に無知の世界に議論をふっかけるのには、一研究者としては“勇気と自信”が必要であり、実験室的の多数の研究成果を基にし、実際のプラント・テストを企画した。最初に割れたという報告をプラント・テスト中に受けた時ほど嬉しかったことはなかった。

溶接すれば残留応力の発生は不可避であり、応力焼なまし (Stress Relieving, SR) をすればともかく、実際問題として、このような大型構造物では不可能であることを考え、材料学的に解決の方策を意図した。

そのために溶接研究者として各種溶接金属のSCC試験を行なうことを思い立ち、各棒メーカーの試料の寄贈をお願いした。その試料のうちの一つだけ他のものに較べて格段に優秀なもののあることを発見した。

これが Ni-free 1%Cr鋼である。勿論 Ni を含まないので靱性は他のものに劣るものであったが、これは Q & T 処理条件を研究することにより、その欠を補うことが出来るであろうことを確信し、耐SCC用のHT80鋼板の試作を各製鉄メーカーをお願いした。現在HT60級以上のHT材にNi含有のものとは無Niの二系統のものが販売されていること。また多くの大型球型タンクは勿論、最近話題になったニューヨークの100階建の高層建築にもこの種の材料が使用されたことを附記しておく。

参 考 文 献

1. M. Watanabe; Design Criterion for the Safety of Welded Constructions. The Third International Symposium of the Japan Welding Society, Sept. 1978 Tokyo
2. 渡辺; エネルギー資源と低温ガス工業 —とくに低温用金属材料の開発と溶接の問題点— 溶接学会誌 第46巻 (1979) 第1号
3. 化学機械溶接研究会 第3集 高張力鋼のH₂S割れに関する研究 (昭38.5)
4. 全 上 第6集 プラント・テスト完了報告 (昭40.11)
5. 渡辺; 化学装置 —溶接技術の進歩— 化学工学, 第33巻11号 (1969)
6. 渡辺; 高張力鋼の硫化物応力腐食割れについて 化学工学, 第31巻3号 (1967年)
7. 渡辺; 高圧ガス貯槽の硫化物腐食割れ 高圧ガス, 第4巻5号 (1967年)
8. 渡辺; 応力腐食 (主として高張力鋼) —特別講演— 第10回 腐食防食討論会集 (Oct. 1963年)
9. 渡辺; 石油精製装置での硫化水素応力腐食割れプラント・テストについて 第13回 腐食防食討論会集 (Nov. 1966年)
10. 渡辺; 高張力鋼のH₂SによるSCCに関するプラント・テスト結果の報告 石油学会誌, 第9巻5号 (1966年)
11. M. Watanabe; Some Developments of High strength steel and Electrode for H₂S Sulphide Corrosion Cracking, International Institute of Welding, IX-417-1964
12. M. Watanabe; On the Sulphide Corrosion Cracking of High Strength Steel Cracking owing to H₂S in Chemical Plant, International Institute of Welding, IX-510-1966
13. M. Watanabe; Studies on the Sulphide Corrosion Cracking of High Strength Steel Caused by H₂S International Institute of Welding, IX-450-1967