

講演 石油改質装置における鋼材の水素による脆化*

東亜燃料 笹口 昭三郎
早大理工 工博 長谷川 正義
館野正毅・佐野正之

【質問】 興亜石油 種本和男

東燃ハイドロフォーマーのリアクタープロダクトライン、リサイクルガスラインにおける炭素鋼管および5%Cr-Mo 鋼管溶接部の割れ、および同ライン中で長期間プラントテストされた炭素鋼、C-Mo鋼、1¹/₄Cr-Mo 鋼および18-8 ステンレス鋼の脆化程度に関する試験結果は今後究明すべきいろいろの問題を接供しているが、当社プラットフォームの反応塔張込ライン(炭素鋼)、反応塔内金物(5%Cr-Mo 鋼)、加熱炉管(2¹/₄Cr-Mo鋼)、リアクタープロダクト関係の熱交チューブ(9%Cr-Mo)の水素脆化調査結果を総合すると、高圧水素ガスとの接触による鋼材の脆化については下記の傾向がみられる。もつとも、これらの材料は選定当初は Nelson curve で水素損傷の問題はないと見なされていたものである。

当社の反応塔内金物や東燃のプラントテストのごとく密閉された水素雰囲気内にある材料は非可逆的な脆化(いわゆる、水素侵食)をうけやすいようである。これは下記2. に比し鋼中水素濃度が大きなることと、これが鋼材全般に浸透しているためであろう。

2. 一方、実際の容器、配管、加熱炉管、熱交チューブのごとく、内側が水素雰囲気、外側が大気その他の雰囲気下にある機器については可逆的な脆化(いわゆる水素脆化)が比較的多く、当社の例では、現に脱水素熱処理により再使用中のものもある。再使用の例は添付一に示されるとおりである。

なお、東燃ハイドロフォーマーの場合は雰囲気中に水素炭化水素のほかに窒素を含んでおり、水素のみによる脆化のほかにCNの生成や、窒化の影響についてはふれていないが、Cr-Mo 鋼のみならず18-8 ステンレスまでも非可逆的な著しい脆化をうける点につき、水素外以の成分による脆化影響が水素脆化と重畳することについてはいかがであろうか。

添付一

9%Cr-Mo熱交チューブの水素脆化と脱水素処理

1. 使用経歴

当材料は ASTM A213-T9, 外径 25.4 mm×肉厚 3.6 mm の 9%Cr-Mo 製Uチューブでプラットフォームのスタビライザーリボイラーに約 30 300hr 継続使用された。その際の環境条件は下記のとおりであった。

	チューブ側		シェル側	
	入口	出口	入口	出口
運転温度	496°C	260°C	238°C	246°C
運転圧力	35.2 kg/cm ²	34.2 kg/cm ²	21.1 kg/cm ²	21.1 kg/cm ²
水素分圧	24.0	23.2	0	0
	〃	〃		

* 鉄と鋼, 55 (1969) 11, S 764~767

水素濃度	68.0% mol	0
H ₂ S濃度	0.03% mol	Nil.
流体名	Reactor Effluent	Stabilizer Bottoms

続いてこの熱交換器はアイソマックス装置のデプロパナイザーリボイラーに転用され約 6 380hr 使用後開放点検が行なわれた。使用時の環境条件は下記のとおりである。

	チューブ側	シェル側
運転温度	240°C	91°C
運転圧力	10 kg/cm ²	14.8 kg/cm ²
流体名	水蒸気	Depropanizer Bottoms

開放点検後、シェル側の耐圧テスト(21 kg/cm²)が使われたが、規定圧まで昇圧しないうちにUチューブの曲げRの付け根部が破断した。

2. 破断チューブの試験結果と再熱処理

破断チューブの破面は脆性破面を呈しており、試験片採取の上、引張試験、偏平試験、硬度試験およびマイクロ組織観察を行なった。これらの結果は表1の項目(a)にみられるとおりである。

組織観察の結果、micro fissure などの割れは認められなかったが、carbide の凝集の傾向があり、層状のパーライトが減少してフェライト部にかすかな網状の縞が認められ、かなり水素脆化が進行していることが認められた。

次に再使用可否を調査するためまず偏平用試験片で加熱による脱水素処理の効果をみるため 500°C×10 min, 500°C×1hr, 700°C×10 min, 700°C×20 min および 750°C×2hr それぞれ電気炉中で加熱保持し、冷却後、偏平試験を行なった。

この結果、偏平密着試験で割れが発生しない程度まで靱性が回復するには 750°C×2hr の脱水素処理が必要であることが判明した。更に当熱処理時の機械的性質をみるため、別に 750°C×2 hr で熱処理したサンプルに引張試験を行ない、強度、靱性とも正常に復帰したことを認めた。

これらの結果をまとめると表1項目(b)以降のとおりである。

熱処理により抗強力、伸びとも増加し、硬度が正常値に下がっていることは脱水素による回復が得られたことを意味し、この結果から水素脆化した当チューブバンドルは重油炉中で 750°C×2 hr の熱処理後、再使用された。

更に1年運転後、再度Uチューブより試験片をとり、偏平試験を行なったが、密着偏平で割れは認められず靱性が確保されていることが再確認された。

表 1

項目 No	脱水素の熱処理条件	引張試験		偏平試験	硬度 (BHN)
		抗張力	伸び		
a	ASTM規格なし	42.2 kg/cm ²	30%以上	H=17 mm以上まで偏平にしても割れないこと	163 以下
b	500°C × 10 min	44.2 kg/cm ²	3%	H=23で割れ	364
c	500°C × 1 hr	—	—	H=22で割れ	—
d	700°C × 10 min	—	—	H=22で割れ	—
e	700°C × 20 min	—	—	H=21で割れ	—
f	750°C × 2 hr	56.7 kg/cm ²	39.4%	H=21で割れ 密着しても割れず	153

添付-2

機器名	リアクタープロダクトセパレーター	スタビライザーレシーバー
運転温度	38°C	38°C
圧力	31.7 kg/cm ²	21.1 kg/cm ²
H ₂ 濃度	68% mol	1.6% mol以下
H ₂ S 濃度	0.03% mol	0.03% mol以下

【回答】

1. 今回報告した内容についても、実際の事故例の場合、使用中の配管は内部が水素雰囲気、外部は大気中である。一方プラントテストの場合同一条件であつてもスライドで説明したような密閉された雰囲気である。この結果は、プラットホームの場合と同様に前者は可逆的、後者は非可逆的な脆化を示している。その原因については、ご説明のあつた点も十分考えられるが、今後さらに調査したいと思う。

2. N₂ 分圧が低いのでとくに考慮していないが、とくに (i) オーステナイト鋼の場合この条件では窒化は起こりにくい、(ii) 表面硬度の測定によつても、窒化による硬度上昇は認められなかつた、(iii) 曝露した試験片で、ノッチをあらかじめ入れたものと、曝露後にノッチを入れたものとの衝撃値の差は認められない (日野氏への回答のスライド参照)、などのことより N₂ による影響はなかつたと思う。

【質問】 日本揮発油材研 西野知良

実際の装置がかなり系統的な試験をなされ、有意義な結果を発表なさつたことに敬意を表す。

1. 実装置の雰囲気の中に装入している間にかかりの

材質上の変化を来たしているように思われる。しかし、240~300°C に4年間置いても、軟鋼のパーライトが粗大化したり、1¹/₄Cr-1/2Mo 鋼に脱炭層が発生するなど、非常に考えにくいことである。普通の熱活性的変化であれば、十万時間以上はかかるはずである。装入前の試験片の準備または装置の温度に問題はなかつたか。

2. 18-8鋼がやはり長時間装入により、衝撃値のかなりの低下をきたしていることも興味がある。この分野の研究報告が最近多くなつてきたことから、必然的な理由であると思う。ラミネーションまたは清浄度との関連があるとも思うが破面の状況および切欠とラミネーションの位置的關係についておうかがいたい。

【回答】

1. 運転条件は問題となるような変動はない。300°C 程度でも金属組織変化は十分考えられる。一例として以前筆者らが別に研究していた長時間加熱の結果を引用して回答したい。0.11%C 鋼はもちろん 0.13%C-0.5% Mo 鋼においても 327°C × 34 728hr の加熱によつて、パーライトの粗大化およびラメラ状のセメンタイトが多少球状化しているのが認められる。なおこの場合引張硬さ試験結果にはあまり変化が認められないが、衝撃値の減少が著しい傾向を示した。一般に長時間加熱を受けた鋼材は種々の性質に影響があるが、とくに金属組織変化と靱性の低下が著しいようである。

2. ご指摘のとおりステンレス鋼ではこれらの点を考慮する必要があるが、本実験ではとくに注目しなかつた。しかし光学顕微鏡程度の金属組織、非金属介在物検査よりラミネーションは観察されないし、介在物などについても変化は認められなかつた。