

【整番】Ma-SC-NM005	【標題】硫化水素/塩化物による応力腐食割れの事例
分類：材料(基本技術)/種別：応力腐食割れ	作成年月：H17.6/改訂：Ver0.0 (H19.12) 作成者：N.Miyamoto

全4枚

よく知られているように応力腐食割れ(SCC)は、材料要因—環境要因—機械的要因の3つが、全て充足された時に発生する。即ち

割れ感受性の高い材料から作られ、かつ高い応力が生じている構造物をある種の腐食性環境で使用するとき

SCC条件が成立する。一方、これら3つの要因のうち一つでも欠けるとSCC条件は成立しない。

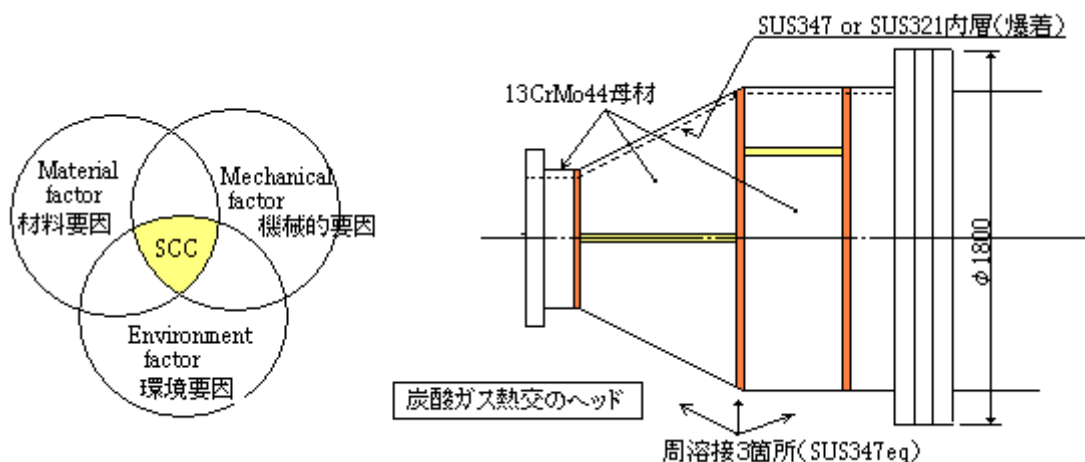
プラント設備では割れ感受性のあるステンレス鋼を用いて溶接構造物(塔槽,熱交,配管など)を作り、それを腐食性流体に曝していることが多いのでSCCの恐れが常在している。

本TSでは下記文献のSCC事例を紹介する。

“Repair of Stress Corrosion Cracking in CO Heat Exchanger” by Zheng.S et al

Int. J. Pressure Vessel & Piping 60(1994)

これは肥料プラント(30万T/Y)の炭酸ガス熱交のチャンバ(Head)で起きた硫化水素/塩化物によるSCCとその補修方法を報告したものである。



## 1. トラブルの状況

(1) 破損部分(チャンバ)の形状は上図のようである。この熱交の使用状況は次の通り。

運転圧力/温度：80 k g/cm<sup>2</sup>G / 252°C、発停サイクル：40回/400day

流体成分：CO<sub>2</sub> ;31%、CO ;4.5%、H<sub>2</sub> ;60%、CH<sub>4</sub> ;0.4%、N<sub>2</sub>+Ar ;0.3%、H<sub>2</sub>S ;0.018%

(2) トラブルの概要は次のようである。

(i) 運転スタートから～400日後の中間検査でHeadの内表面、特に3つの周溶接線と2つの長手溶接線の内側で無数のクラック(累計長さ1500mm 最大深さ11.3mm)が見つかった。

(ii) 定検まで100日残っていたのでそのまま使用してよいかどうかクラックの計測結果と運転状況に基づいてスタディと評価が行われ、その結果、

81.6KGの運転圧力を保ちかつ一時的なt3軟鋼による内面被覆の施工

して運転を続行した。しかしその後の定期検査では、内面被覆の措置は有効でなく被覆板自体が割れクラックが更に進行していることがわかった。

(iii) クラックには次の3つのタイプが見られた。

周溶接に直交する割れ / 長手溶接に平行する割れ / 爆着した内層(ライナー)の網状割れ

## 2. クラックの原因とメカニズム

(1) クラックの原因は wet H<sub>2</sub>S+Cl イオンによる SCC と思われる。実際クラックの形にははっきりした分枝(\*1)が見られる。

(2) SCC の発生条件を考える。

まず**材料要因**について。内層表面は SUS321 または SUS347 ステンレス鋼を用いている。これはオーステナイト鋼で wet H<sub>2</sub>S,Cl の SCC に対する割れ感受性が高い。

次に**環境要因**について。内層表面は“0.018%H<sub>2</sub>S+水蒸気”に曝されている。また 252°C で乾湿が繰り返されるので catalytic agent からの K,Ca イオンと接触して濃厚な塩化物ができる。これは SCC を初生し促進する。

(3) 次に**機械的要因**について。溶接及び製作時の残留応力による。周溶接線のクラックの大半は溶接引張残留応力と直交する方向に起きている(\*2)。破面分析では大半のクラックはストレートに走って小さく分岐している(但し1部で粒内貫通割れが SUS309 中間ステンレス層近くの亀裂先端で起きている)。また腐食生成物の中に高濃度の塩化物がみられる。以上のことからクラックは大きな溶接残留応力と腐食媒体の結合効果で急速に伝播したと考えられる。爆着層の網目状クラックも製作過程で生じた大きな残留応力に由来すると思われる。円錐部分にはわずかに溶材部分でクラックがみられる程度である。これはロール成形後の熱処理によって引張残留応力が緩和されたためと思われる。

結論的には、このような雰囲気でもオーステナイト鋼の内層を用いたことは設計ミスであった。

## 4. ヘッドの修復

コスト/納期の理由で新しいヘッドに更新するのが難しく、定期検査時にヘッドの補修を行うことにした。このために新たに低C2相ステンレス溶接棒を設計/製造してクラディング材に用いた。

この材料はオーステナイト系ステンレスに比べ SCC に強いとされる。その理由は

(a)単相材に比べ降伏応力が高い。

(b)鋼中の第2相は SCC の伝播を防ぐのみならず電気化学的な防御機能をもっている。

この2相ステンレス溶接棒には十分なフェライト含有量をもたせオーステナイト粒をフェライト粒で囲むように設計され、Cl,S による SCC に強い。その主成分は C<0.03%、Cr21.7%、Ni12.4%、Mo 2.35%。この Mo 量はピット状の腐食に誘起される SCC の防御にも良好とされる。

補修手順は次の通り (Fig.5 参照)。

(i) ヘッド内のクラックを全て機械加工により除去。

(ii) 熱処理による水素除去。ヘッドは高い水素分圧で使用されており、クラックより母材の中に水素が侵入し蓄積されているため。

(iii) 溶接手順は Fig.6 のように行う。即ち 13CrMo44 基盤部にクラックが進行している時は機械加工で更に 3mm 深く掘り込んで CMA-96MB 低合金溶接棒でその跡地を埋める。クラディング層の1層目は SUS309L 溶接棒で行い、熱処理した後、更に2相ステンレス溶接棒で行う。

(iv) クラディング層には浸透液探傷試験を施行する。

最終クラディング層のフェライト量は 17~23%となった。

この補修の後、4年間運転されたがクラックは一切でていない。

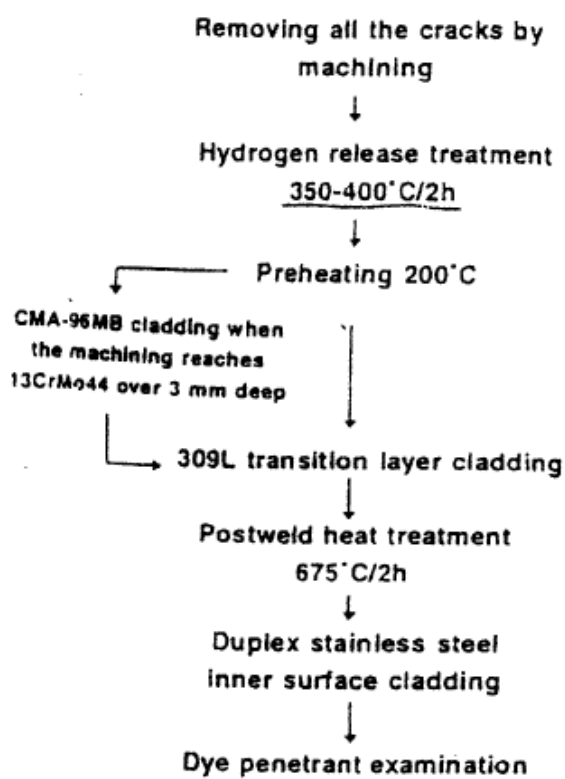


Fig. 5. Flowchart of repair procedures.

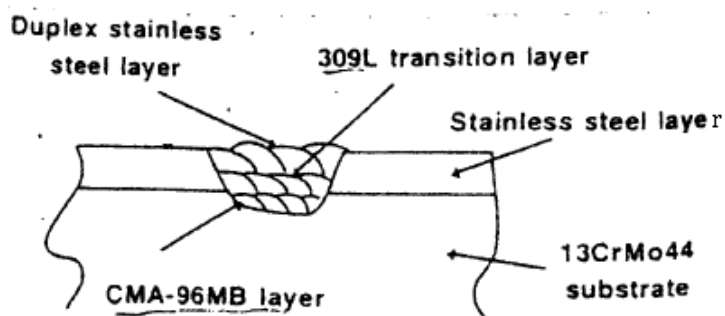


Fig.6. Schematic illustration showing general welding procedures.

補足説明：

(\*1) 通常、クラックが分岐するのが SCC の特徴。クラック先端で定義される応力拡大係数(K)がその限界値  $K_{ISCC}$  をオーバーするとクラックの進展が起きて  $K_{I\ II}$  まで直線進行し、さらに K が大きくなるとクラックは分岐して進行する。これは破面解析での着目点になる。下図参照。

(\*2) 円筒形の周溶接部分では溶着金属の収縮によって内側で引張、外側で圧縮の残留応力が発生する。この場合、円筒はタガ締めを受けたように変形し周方向内側に最大の残留応力がでて、溶接線に直交する形でクラックが生じる(下図参照)。なお長手溶接線では溶接線に平行してクラックがでていますが、これも開いた板の長手方向の残留応力によるものと思われる。

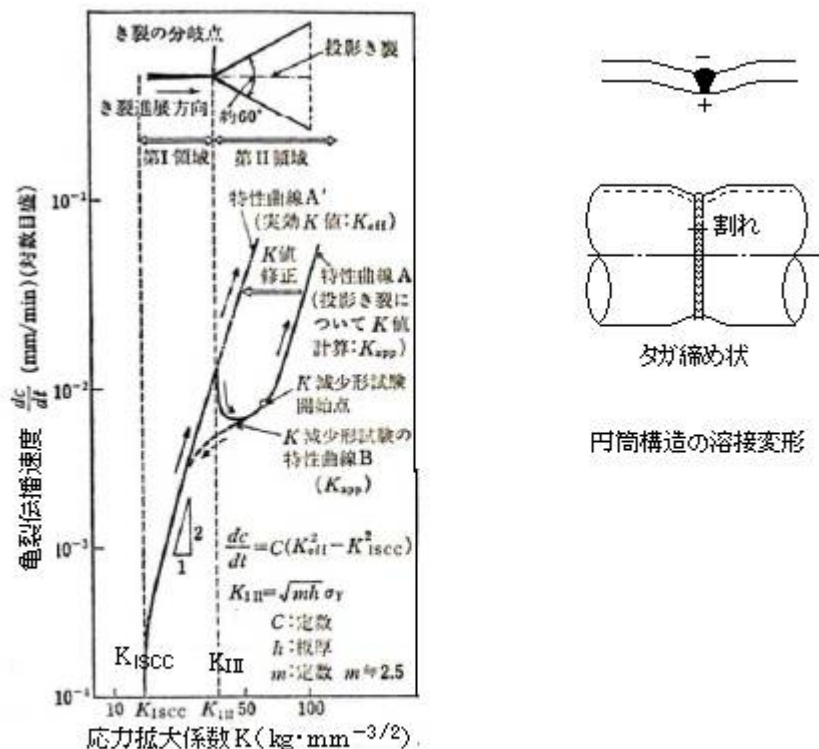


図6.31 応力腐食割れにおける亀裂伝播特性(向井、村田)

<「溶接工学」向井ほか(理工学社)抜粋>

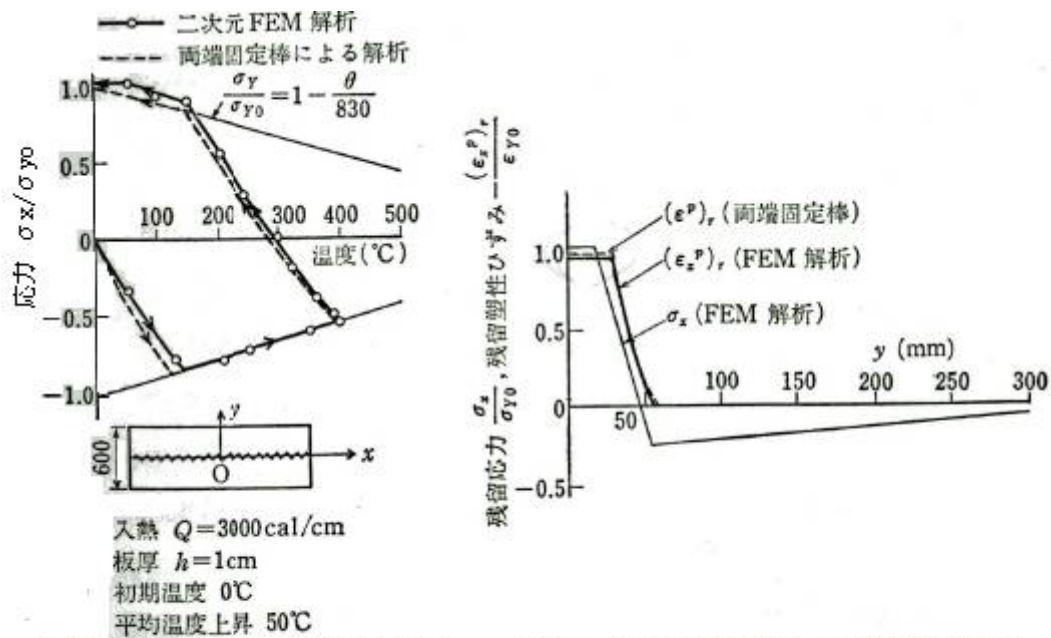


図 3-8 細長い矩形板の過渡的熱応力と残留応力・残留塑性ひずみ分布の計算例(佐藤・寺崎)