アミン応力腐食割れ先端領域の挙動と超音波スペクトロスコピー法による測定に関する研究[†]

鈴木 茂雄*

Study on The Measurement by The Behavior and Ultrasonic Spectroscopy Method of Amine Stress Corrosion Cracking Tip Region

by

Shigeo SUZUKI*

In conventional linear ultrasonic flaw detection method, since an ultrasonic wave incident on a steel material is excited at an interface having a difference in acoustic impedance, opening crack can be detected. However, the backscattered waves at ultrasonic spectroscopy method (noise) is the most suitable for detecting and evaluating precursory minute defect size of deterioration damage to equipment along with aging of amine stress corrosion cracking. This approach focuses on power spectrum intensity of a specific frequency band, to grasp precursor behavior by comparing area values of the power spectral intensity is confirmed with an actual device, and thus life expectancy can be predicted.

Key words:

Amine stress corrosion cracking, Hydrogen embrittlement type, Intergranular cracking, Grain boundaries voids, Backscattered waves (noise), Ultrasonic spectroscopy.

1 緒 言

硫化水素を含むアミンによるガス洗浄装置の主要構成材料は炭素鋼であり、使用環境に対する溶接後熱処理 (Post Weld Heat Treatment; PWHT) は運転温度が 80~90°C 以上の機器に対しては実施していた。しかし、アミンおよび不純物などが影響し粒界型のアミン応力腐食割れ (Amine stress corrosion cracking; ASCC)^{1), 2)}が発生し、経年劣化として捉えれば腐食による解離水素の侵入/水素トラップ^{3), 4)}を伴う水素脆化^{5)~7)}による損傷となる。さらに、経年劣化になると PWHT, リーンおよびリッチアミンに関係なく溶接熱影響部 (Heat affected zone; HAZ) に微小な多数割れが検出された^{8), 9)}。

一方で、検出された割れの特徴は、硫化水素 (H₂S)、シアン (CN)、二酸化炭素 (CO₂) などの影響で微小多数割れが硬度値 HV200 以上の HAZ に集中的に発生し、割れは板厚方向に進展し、その先端領域では粒界割れ、粒界ボイドが網状的な広がり認められた。すなわち ASCC 先端域における微小欠陥は、割れ伝ばおよび進展の前駆的な駆動力となる。したがって、機器部材の内部欠陥をサイジングするのではなく、既知割れ先端域の微小欠陥の挙動を計測および把握することが監視技術として重要となる。

従来における超音波探傷検査で、欠陥検出性能を悪化 (S/N 比を低下させる) させるとされていたノイズ (超音波後方散乱波) を有効に利用することで、機器材料に入射

した超音波が ASCC 先端域の微小欠陥およびそれらの合体、連結および非金属介在物のいずれかの情報なのかを、超音波後方散乱波からのノイズ成分波形を抽出し、特定の周波数帯域のパワースペクトル強度に着目し、そのパワースペクトル強度から面積重心点移動量¹⁰⁾ $\Delta f(x)$ および面積比率を求め比較することで、割れ伝ばの前駆的な駆動力の挙動を把握することが可能となる。

従来の超音波探傷検査は、微小欠陥サイズ数十 μm を評価できない。したがって、ASCC 先端領域のひずみの影響、割れ開口域、割れ閉止域、粒界割れ、粒界ボイドおよびそれらの合体、連結のいずれの情報なのかは不明確のまま評価していることが懸念される。

本稿は、後方散乱波のパワースペクトル強度、フーリエ変換、確率密度関数から板厚方向への広がりの評価としての面積重心点移動量 $\Delta f(x)$ および微小欠陥の面積的な広がりとしての面積比率を無欠陥母材域と比較することで、ASCC 伝ばの前駆的な挙動を把握し、監視技術に寄与することを目的とした。

2 ガス洗浄系でのアミン応力腐食割れの特徴

アミン水溶液の環境下では、硫化水素、シアン、二酸化炭素の影響で、洗浄液 pH 値がアルカリ性であっても腐食による解離水素によって、水素脆化を伴うアミン応力腐食割れ (ASCC) が発生していた。ASCC は Fig. 1 に示す

[†] 原稿受理 平成28年 9月22日 Received Sep.22, 2016

©2017 The Society of Materials Science, Japan

* 正 社 員 鈴木技術士事務所 〒314-0146 神栖市平泉, Hiraizumi, Kamizu, 314-0146

ように初期割れにおいては、表面層の硬度値 HV250 を超える HAZ 域のみに発生していた。さらに、板厚方向への伝ばは硬度値 HV200 までは直線状で、表面層から 1.0～2.0mm 深さまで進展していた。

Fig. 2 の板厚方向の直線状割れは、従来の超音波探傷検査で検出可能であるが、検出精度と検査有効度¹¹⁾には限界がある。Fig. 3 に示すが、直線状割れ先端域における、微小粒界割れ、粒界ボイドおよび第 2 相粒子の水素トラップ痕などの影響を検出するのは困難である。これらの問題に対しては超音波後方散乱波による評価が最も適している。

Fig. 1 Hardness measurement result of the region where amine stress corrosion cracking occurred.

Fig. 2 Initial ASCC linear cracking was observed.

Fig. 3 Intergranular cracking observed in the crack tip region, grain boundary voids and hydrogen traps in the second phase particles.

Fig. 3 の図中①、②および③に示す粒界ボイドおよび合体、連結は ASCC の伝ば、進展の前駆的な駆動力であり、

これらの微小欠陥を検出、評価することは、割れへと転換する以前に評価が可能であることを示唆している。

3 供試材および計測結果

3・1 供試材

供試材は、2 種類をサンプリング材とした。供試材 A は、JIS-SB410 の压力容器の板厚 12mm で 15 年間運転後、定期修理検査工事 (Shutdown maintenance; SDM) における磁粉探傷検査で HAZ のみに ASCC の微小な多数割れが検出されたため、内面防食施工し 10 年間稼働後の供試材である。供試材 B は SB410 の板厚 16.0mm で 24 年間運転後、横置型槽底部の HAZ に微小な割れが検出され、その割れ除去深さが、0.5～1.0mm と腐食代内であるので、残留割れは環境遮断としての防食処理を行った。残留割れの伝ば、新たな微小割れの出現有無に対しては運転中での監視検査 (On-stream inspection; OSI) とした。

3・2 超音波スペクトロスコピー計測原理^{12)～14)}

Fig. 4 は、超音波スペクトロスコピーによる後方散乱波の計測原理の模式図を示している。機器部材に超音波を入射させると底面からの反射エコーが得られる。送信パルスと底面エコー間の波形は、機器部材内部の伝搬中で生じる超音波後方散乱波からのノイズ波形を抽出し評価する。この後方散乱波は機器部材内のひずみ、結晶粒界、粒界割れ、粒界ボイドおよびこれらの合体、連結などによって生じた情報が含まれている。この領域に板厚方向に時間ゲート G1～G5 をかけ、超音波信号を抽出してノイズ分析 (周波数成分) を導入する。すなわち、機器部材内部の劣化損傷によって微小欠陥が増加し、結晶粒界割れ、粒界ボイドなどが発生すると、後方散乱波は供試材の無欠陥母材域より増加する。増加したノイズを、周波数帯域の幅の広い超音波信号を用いることで劣化損傷量を把握する。

供試材表面からの深さ方向に X の位置に存在する散乱体の後方散乱波の周波数帯域成分 ω の強度 $P_{(x, \omega)}$ は、比例定数 C として式 (1) で与えられる。

$$P_{(x, \omega)} = C P_{0(\omega)} \sqrt{\left(\frac{dy}{d\Omega} \right)_{L, x}} \cdot \exp(-2\alpha x) \quad (1)$$

ここで、 $P_{0(\omega)}$ は入射波の角周波数 ω 成分の強度で、 α は超音波減衰係数である。また、深さ分布の各ゲートにおける断面積 y の立体角 Ω による微分断面積 $(dy/d\Omega)_{L, x}$ は注目している散乱体の ASCC 先端域における粒界割れ、粒界ボイドなどの微分散乱断面積で、添え字の L は後方散乱成分である。この $P_{(x, \omega)}$ を用いて、後方散乱波のパワースペクトル $S_{(\omega)}$ 強度の計算は、式 (2) で与えられる。

$$S_{(\omega)} = \int P_{(x, \omega)} dx \quad (2)$$

式 (1) および式 (2) は、ASCC 微小欠陥を含む多結晶体に縦波が入射した場合における後方散乱波のパワースペクトル強度として求められる。

3・3 計測装置¹²⁾

測定に供した装置は Fig.4 に示すように、Pulser/Receiver 100MHz, A/D コンバータ 100MHz, 超音波波形収集・解析, 画像処理装置を用い, さらに水浸型の超音波探触子は, 周波数 10MHz の広帯域縦波垂直探触子φ10mmを用いた. ASCCが発生した範囲を中心に1.0mmのゲートを設けて, 板厚方向にゲート1箇所あたり40mm×40mm□範囲から1600点の波形情報を収集する. 図中データ採取位置に示すように, 割れ先端域の粒界割れ, 粒界ボイドとの合体, 連結および塑性域からのパワースペクトル強度の波形形状分析, 特徴的な周波数波形の面積重心点移動量 $\Delta f(x)$ を解析する. なお, 面積重心点移動量 $\Delta f(x)$ は深さ方向への広がりを求め, さらに, その時の面積の広がりにおける面積比率の比較は, 同一供試材の無欠陥母材域とした.

Fig.4 Measurement principle of ultrasonic spectroscopy.

3・4 供試材の割れ深さに対する供用適正評価

Fig.5 は, 供試材 A および類似の環境下の機器類に検出された ASCC の深さと長さの関係を示しており, さらに, HAZ に検出された多数の割れ深さは設計における腐食代内 (2.0mm) の安全域である. したがって, 安全域を超えた割れ深さは不安定巨視割れ ($K_{Ic} < K_{ISCC}$) となるので本研究では超音波スペクトロスコピーでの計測検討の対象外とした. Fig.2 に示すような ASCC の駆動力としての粒界割れおよび粒界ボイドなどの微小欠陥域の挙動を定量的に計測し把握することが最も重要となる.

Fig.5 Relationship between crack length and depth of ASCC detected in equipment.

3・5 計測結果と評価

供試材 A の ASCC 先端域の微小欠陥に対し, 板厚方向にゲートを設定, ゲート内のパワースペクトル強度を抽出し, 周波数帯域成分を式 (3) から確率密度関数 $f(x)$ として求め, 式 (4) によって高い周波数帯域成分での面積比率を比較する. 周波数帯域成分ごとの ASCC 先端領域の微小欠陥に対して, 特徴が最も現れる高い周波数帯域での面積重心点移動量 $\Delta f(x)$ および面積比率が異なるので前回検査との損傷進展状態の比較および把握できる.

各ゲートで抽出された周波数帯域成分の確率密度関数 $f(x)$ は式 (3) で求める¹²⁾.

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (3)$$

式 (3) で求めた, 各ゲートでの面積重心点移動量 $\Delta f(x)$ ^{14), 15)} を式 (4) から高い周波数帯域成分の面積比率を求める.

$$Arearatio = (a \leq X \leq \infty) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_a^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2}} dx \quad (4)$$

Fig.6 は, 供試材 A での超音波スペクトロスコピー法の計測結果から得られた, パワースペクトル強度の周波数帯域成分ごとの確率密度関数の比較を示している. 図中 bb は Fig.3 の微小欠陥域を示し, ASCC 先端域でひずみ域, 粒界割れ, 粒界ボイドおよびそれらの合体, 連結からの高い周波数帯域成分の面積重心点移動量 $\Delta f(x)$ を示している. 最も高い周波数帯域での変化量が大きい ASCC 先端域 bb と無欠陥母材域 dd での $\Delta f(x)$ 差は 2.0MHz である. 図中 cc は, 1.0mm 板厚方向に移動したゲートからのデータで, ASCC 先端域 bb と無欠陥母材域 dd の中間域 cc である. $\Delta f(x)$ における cc と dd の差は, 1.1MHz となる. 図中 dd は, さらに 1.0mm 板厚方向に移動し, 全体的に均一な低い周波数帯域成分側に収束している.

Fig.6 Comparison of the probability density functions of each frequency band and the probability density functions of the area center of gravity movement amount in specimen A.

Fig. 7 は、周波数帯域成分での面積比率を求め、ASCC 先端域での図中 bb;0.5 として基準化した。無欠陥母材域 dd;0.07 と ASCC 先端域での高い周波数帯域での面積比率が大きいことを示している。つまり、粒界割れ、粒界ポイドおよびそれらの合体、連結域が広い面積範囲でかつ高い周波数帯域成分として敏感に反応している。中間域では cc;0.3 となり面積比率では bb と dd の中間を示している。

Fig.7 Comparison of frequency and area ratio in each gate section of Specimen A.

供試材 B は、運転中検査 (OSI) としての調査結果を Fig. 8 に示す。図中 ZZ は無欠陥母材域を示し、図中 YY は中間域、図中 XX は ASCC 先端領域を示している。面積重心移動量 $\Delta f(x)$ の比較として、XX と ZZ の差は 0.8MHz、XX と YY の差は、0.5MHz および YY と ZZ の差は、0.3MHz となっている。供試材 A と比較すると $\Delta f(x)$ の差は小さいので、深さ方向の広がりも少ないことを示している。

Fig.8 Comparison of the probability density functions of each frequency band and the probability density functions of the area center of gravity movement amount in specimen B.

Fig. 9 は周波数帯域成分での面積比率を ASCC 先端域である図中 XX; 0.5 として基準化した。無欠陥母材域 ZZ; 0.22 および中間域 YY; 0.32 となっている。供試材 A と比較すると、無欠陥母材域と中間域は僅かな変化量を示している。この要因として事前の磁粉探傷検査において、供試材 A と供試材 B とでは表層 HAZ に検出された微小割れ指示模様の分布密度の差に相違がある。供試材 A での半定量的な評価として表面層割れ分布密度 100% とすると、供試材 B は 30% 程度である。これは、供試材 A の割れ先

端領域での面的な広がりおよびひずみ量が増加し、高い周波数帯域の変化量が敏感に作用していることを示唆している。

Fig.9 Comparison of frequency and area ratio in each gate section of Specimen B.

● Specimen A: Intergranular cracking in ASCC tip area, and grain boundary voids were observed. (ASCC occurred after more than 15 years of operation).
△ Comparative specimen: Intergranular cracking in ASCC tip area, and grain boundary voids were not observed. (ASCC occurred within one year).

Fig.10 Comparison of ultrasonic velocity measurement results of ASCC detected in long term and short term.

Fig.10 は、供試材表面からの影響および安定した計測のため、水槽にて水浸型探触子 (10MHz) による供試材 A の音速測定結果を示している。粒界割れ、粒界ポイドおよびそれらの合体、連結域ほど超音波音速は増減傾向を示している。なお、比較および確認材として、運転後 1 年以内に発生した応力先行の ASCC 供試材に対する超音波音速測定では、逆に損傷域ほど散乱減衰による音速低下傾向となる。したがって、割れ伝播が急激であるために、結晶粒内および粒界割れが開口として発生に伴い、結晶粒の体積が増加するため、密度の低下、ヤング率の低下の影響である。

3・6 高い周波数帯域と面積比率との関係

Fig. 11 には供試材 A および B から得られた面積重心移動量 $\Delta f(x)$ および面積比率の関係を示している。縦軸に $\Delta f(x)$ MHz を示し、横軸に面積比率 (area ratio = 1 - (Area ratio of microcracks / Area ratio of no

defect))としている。したがって、割れ深さがFig.5における安全域内であれば、面積重心点移動量 $\Delta f(x)$ と面積比率とは良い相関関係を示していた。

Fig.11 Relationship between area center of gravity movement amount and area ratio.

4 考 察

供試材 A での長期供用 ASCC 先端領域の挙動に対し、送信パルスと底面エコー間の超音波後方散乱波から得られたパワースペクトル強度の解析結果、高い周波数帯域成分の積分強度からは ASCC 先端領域の前駆的な駆動力である、微小欠陥、粒界割れ、粒界ボイドおよび合体、連結が含まれる範囲では、高い周波数帯域成分の面積重心点移動量差および面積比率が大きく、一方で無欠陥母材域では低い周波数帯域成分へとシフトし収束する。これは、微小欠陥の範囲を破壊力学 K_{IC} の視点からは ASCC 先端領域では塑性変形が生じ、伝ぱに伴い割れ先端において新たな塑性域が形成されるので、割れ伝ぱに要するエネルギーは塑性域形成に要するエネルギーとなる。式(5)では、塑性域に要するエネルギー γ_p は表面エネルギー γ と比較するとけた違いに大きいので、 γ の代わりに γ_p とすることができる。したがって割れ先端領域の周りにはひずみが生じ、これが高い周波数帯域成分に関与していると考えられる。なお、 E' は弾性率である。

$$K_{IC} = \sqrt{2E'\gamma_p} \quad (5)$$

超音波音速に関し、Fig. 12 は著者¹³⁾らのラウンドロビン炭素鋼試験片による高サイクル疲労試験の疲労損傷比 0.2 から超音波音速が上昇し、疲労損傷比 0.75 から表面ピットを起点として微小な割れ(Fig. 13)が観察されるが超音波音速は増加傾向を示している。したがって、ASCC の先端域と同様に固執すべり帯の局所塑性変形⁵⁾を伴っているため、結晶粒での密度の増加、ヤング率の増加の影響で音速は通増し、高い周波数成分も増加傾向を示した。高サイクル疲労の場合、小規模降伏条件下でのき裂伝ぱ則は、 K_I によって整理されていることから、アミン応力腐食割れ深さが安全域内であるならば、類似のメカニズムとして捕えることができる。

Fig. 14 は、ラウンドロビン炭素鋼試験片による面積重心点移動量 $\Delta f(x)$ の比較を示している。損傷比 N/N_c 0.2 と N/N_c 0.9 での $\Delta f(x)$ 差は 1.2MHz となる。

Fig. 12 Ultrasonic velocity measurement results for each damage ratio of high cycle fatigue round robin carbon steel specimens.

Y: Cracks generation from surface pits. 1000μm

Fig. 13 Status of fatigue cracks observed on the surface at a damage ratio of 0.75.

Fig. 14 Comparison of probability density function of each frequency band and area center of gravity point movement amount.

一方で、Fig. 15 は損傷比 N/N_c 0.9 での面積を 0.5 とし、基準化した面積比率の比較では、 N/N_c 0.2 から

N/N_c 0.75 間では、0.04 と軽微な変化であるが、 N/N_c 0.75 からは Fig. 13 に示すように表面層ピットと微小割れが認められ、この時点から面積比率の比較は、 N/N_c 0.75 ; 0.33 と明確に面積に差が発生していた。つまり、局所的な塑性変形を伴う損傷メカニズムでは、Fig. 11 に示すように縦軸に $\Delta f(x)$ 1.2MHz、面積比率 0.6–0.66 をプロットすると、ベストフィット曲線となり良い相関関係であることが示唆される。

Fig.15 Comparison of frequency and area ratio in each gate section.

5 結 論

アミン応力腐食割れの先端域の計測方法として、超音波スペクトロスコピー法から得られたパワースペクトル強度における面積重心点移動量 $\Delta f(x)$ および面積比率を、無欠陥母材域と比較することで、運転中監視検査の有効性を明確にし、経年劣化が卓越的に進む機器の安全性と寿命延伸技術に寄与する知見が得られたので以下に述べる。

(1) アミン応力腐食割れは、硫化水素、シアンなどの影響で水素脆化としての損傷メカニズムとなる。さらに、割れ先端領域では、肉厚方向に広がりを持った粒界割れ、粒界ボイドおよびそれらの合体、連結も認められた。

(2) 微小欠陥(粒界割れ、粒界ボイドおよび合体、連結)のパワースペクトル強度からノイズ波形を求めた面積重心点移動量 $\Delta f(x)$ を無欠陥母材域と比較すると、微小多数割れ域では高い周波数領域が顕著である。さらに音速も無欠陥母材域と比較すると増傾向となる。

(3) 微小欠陥の深さ方向での面積重心移動量 $\Delta f(x)$ と微小欠陥の面積の広がりとは、一定の相関関係がある。

参 考 文 献

- 1) API RP 571, "Damage mechanisms affecting fixed equipment in the refining first edition", (2003).
- 2) K. Togashi and K. Sugimoto, "Influence of trace alloy elements on the intergranular stress corrosion cracking of carbon steel in the amine in the environment", Zairyo-to-Kankyo, 44, pp.430-435 (1995).
- 3) M. Nagumo, "Embrittlement mechanism behavior of the basic hydrogen of hydrogen embrittlement", Uchida rokakuho, pp.318-327 (2008).
- 4) Y. Fukai, "Those super-large amount of vacancy generation brings with hydrogen (III) involvement of the hydrogen embrittlement", The Japan Institute of Metals, Vol.51, No.1, pp.8-15 (2012).

- 5) M. Nagumo, "Fracture process of hydrogen embrittlement, mechanism of hydrogen embrittlement", JHPV, Vol.46, No.4, pp190-199(2008).
- 6) M. Nagumo, "Characteristics of fracture involving hydrogen", materials and environment, Vol. 56, pp. 127-142 (2007).
- 7) M. Nagumo, "Hydrogen brittleness mechanism II", materials and environment, Vol. 56, pp. 382 - 394 (2007).
- 8) S. Suzuki, "Equipment diagnosis conservation against aging damage in a humid environment", Japan facility management", Vol8, No.3, pp.190-203. (1996)
- 9) S. Suzuki, "Equipment diagnosis and lifetime prediction management in wet alkaline environment of carbon steel equipment", Piping technology, Vol.141, No.14, pp.23-29(1999).
- 10) M. Nakashiro, "Assessment for damage and degradation of structure material by ultrasonic techniques", Fuel Association Journal, Vol.69, No. 5, pp.343-354(1990).
- 11) API RP581, "Risk-based inspection technology", (2008)
- 12) N. Mikoshiba and A. Ikushima. "Ultrasonic spectroscopy advanced guide", BAIFUKAN CO, LTD pp.195-198 (1990).
- 13) A. Ikushima, "Ultrasonic spectroscopy fundamentals", BAIFUKAN CO, LTD, pp.271-278 (1990).
- 14) T. Yokono, M. Shioya, K. Mukai, Y. Nagano and T. Imanaka, "Non-destructive evaluation of creep damage by ultrasonic spectroscopy (Association)", Japan material Society lecture, Papers 47, pp.15-16(1998).
- 15) Japan Institute of Plant Maintenance, "Report of investigation of fatigue damage measurement and evaluation", p.53 (1996).