化学装置で用いられたタンタル製部材の水素ぜい化の 非破壊的評価と寿命管理*

中原 正大^{*1}, 庄子 哲雄^{*2}

Nondestructive Evaluation of Hydrogen Absorption Embrittlement of Tantalum and Life Management in Chemical Plant

Masao NAKAHARA and Tetsuo SHOJI

Tantalum (Ta) has excellent corrosion resistance, but is rather expensive. Therefore, Ta has been used for critical components in chemical plants operating in highly corrosive environments. However, one typical degradation phenomenon of Ta is hydrogen absorption embrittlement. The object of this paper is to present the case study of a failure analysis on a Ta sheath tube of a thermometer used in a sulfuric acid-containing environment. In the analysis, the nondestructive evaluation (NDE) method for estimation of hydrogen concentration and the changes in mechanical properties of Ta with hydrogen absorption was examined. Furthermore, with the aim of life extension of the components of interest, a hydrogen desorption procedure to recover the mechanical properties of the samples was also examined. Based on NDE of hydrogen concentration of Ta and hydrogen desorption heat treatment on service-exposed materials, life estimation and management procedures of components in chemical plants are proposed.

Key Words: Hydrogen Embrittlement, Life Prediction, Nondestructive Inspection, Material Testing, Tantalum, Failure Analysis

1. 緒言

タンタル (Ta) は、非酸化性から酸化性までの広範囲の酸環境に対してすぐれた耐食性を示す。このため、化学工場では腐食性の著しく過酷な環境における装置の材料として用いられている。しかし、Ta は、水素を吸収しぜい化することも知られている⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。Ta の水素ぜい化による材料損傷事例が、いくつかの環境において報告⁽³⁾されている。Ta の水素吸収によるぜい化、及びこれに起因する破壊を回避するためには、水素吸収が生ずる環境条件、水素吸収量と機械的強度の関係さらに水素吸収量の非破壊的評価方法を開発する必要がある。また、Ta 製部材の寿命を延長するためには、さらに Ta 中に吸収された水素を脱離する方法、及びそれによる Ta の機械的強度回復の可能性についても定量化する必要がある。

本報告では、化学工場における硫酸酸性の環境で用いられていた Ta 製の温度計保護管の損傷事例の解析過程において、以上の各項について実験的検討を行い、それらを総合して Ta 製部材の水素ぜい化に対する寿命管理方法を検討したので、それらの結果について報告する。

2. 使用条件及び実験方法

2・1 Ta 温度計保護管の使用条件 損傷の発生した Ta 製温度計の保護管は、約 373 K から 393 K の高温の硫酸酸性の反応環境で約 6 年から 10 年使用されたものである。環境の主な組成は、硫酸 5 % (重量%)、以下同様) から 14 %、重硫酸 50 % から 70 %、水 10 % から 30 %、他は有機物である。容器自体は、ガラスライニング製であり、Ta 温度計保護管は、環境中で他の金属材料と接触しない状態で用いられていた。

2・2 Ta 温度計の寸法 割れ状の損傷の発見された温度計の保護管は、図 1 に外観を示すが、全長 180 mm、鞘部の外径 14 mm、この部分の肉厚 2 mm、フランジ部の板厚 4 mm である。材料は、工業用純タンタル (JIS H 4701) である。

2・3 Ta の水素吸収測定方法 Ta の水素吸収量の測定は、サンプルの一部を切り出し、不活性ガスインパルス加熱融解-熱伝導度法 (JIS Z 2614) により行った。

* 原稿受付 1995 年 9 月 20 日。

^{*1} 正員, 旭化成工業(株) (〒210 川崎市川崎区夜光 1-3-1)。

^{*2} 正員, 東北大学工学部 (〒980 仙台市青葉区荒巻)。

Fig.1 The photograph of cracked sheath tube

2・4 機械的強度の測定 引張試験と衝撃試験を実施した。引張試験は、サンプルの鞘部より肉厚 2 mm、平行部幅 4 mm、標点間距離 20 mm の試験片を用いた。これ以外に板厚 1.5 mm の平板より、平行部幅及び標点間距離が同じ試験片を加工し、室温で試験に供した。引張速度は、5 mm/min であった。平板試験片は、水素加圧のオートクレーブ中に最長 540 日間保持し、水素吸収を生じさせた後に、引張試験に供した。

衝撃試験は、サンプルのフランジ部より試験片を製作したため、板厚 4 mm の V ノッチ試験片（ノッチ深さ 2 mm、ノッチ先端半径 0.2 mm）である。

2・5 電気伝導度の測定 非磁性体の電気伝導度は、渦電流測定法を応用して非破壊的に測定できる⁽⁴⁾ことが知られている。ここでは、市販の測定器（オートシグマ 2000*：日本ホッキング社）を用いて Ta の電気伝導度の測定を行った。なお、電気伝導度は、銅の電気伝導度を 100 として、相対的に示す IACS %（International Annealed Copper Standard）により表示する。

3. 結果及び考察

Ta 温度計の損傷原因の解析を以下の 3・1 から 3・4 に示す。

3・1 損傷状況 定期検査のため、本体容器より取り外した時点で、図 2 に例を示すようにフランジ部分に、割れの発生している保護管が 2 本発見された。割れは、フランジ部と鞘部の溶接の端部より初生したように見受けられる。表面からの観察では、塑性変形や腐食の発生は確認されない。

Fig.2 The photograph of flange part after penetration test

破面の電子顕微鏡写真を図 3 に示す。これより、ぜい性的な破面特有のリバー・パターンが観察された。

これらより、割れはぜい性的に発生したことが推定された。

Fig.3 The fracture surface of the crack (SEM photograph)

3・2 水素量の分析と組織 温度計保護管に発生した割れが、ぜい性的な様相を呈していたため、割れの生じた保護管と、比較のために未使用、及び 10 年使用し割れが顕在化していない保護管について、フランジ部の外縁の一部切り取っての水素量の分析を行った。その結果を、使用期間に対して図 4 に示す。これより、割れの発生した Ta 部材は、300 ppm 以上の水素吸収の生じていること、割れの発生していない保護管でも環境中で使用した Ta 保護管は最高 260 ppm の水素を吸収していることが明らかとなった。

Fig.4 The hydrogen concentration of each sample

■ Cracked ● Sound ▲ Virgin

図5に約300 ppm 水素を吸収しているTa部材の金属組織を示す。これより、Tiの場合に観察されるような水素化物は観察されない。Taは水素化物を形成する可能性のある金属であるが、水素の固溶状態での吸収量も高く(1)(2)、今回観察したサンプルの場合には、吸収されている水素は、主に固溶状態にあると推定される。

Fig.5 The metallography of creaked Ta sheath tube (Optical microscope)

3・3 Taの機械的特性と水素量の関係 図4に示したように、水素量が300 ppmを越えた場合に割れが生じており、吸収水素量の増加にともない機械的特性の低下が予想される。これについて確認するため、割れの生じたサンプル、及び実験室的に高圧の水素ガス環境

中で水素を吸収させた平板試験片を用い、室温での引張試験及び衝撃試験を実施した。その結果を、引張試験については水素吸収の生じていない(10 ppm以下)試験片の引張試験結果で規格化し、衝撃試験の結果(吸収エネルギー)と合わせて図6に示す。これより、150 ppm程度までは、水素量の増加にともない強度はほとんど低下しないが、破断伸びは徐々に低下する。しかしながら320 ppmでは、強度も低下するが破断伸びがほぼ0となり、ぜい性的に破断している。吸収エネルギー

Fig.6 The relationship between hydrogen concentration and mechanical property

● Normalized Strength
▲ Normalized Fracture Strain
■ Absorption Energy

(図6.の右側の軸基準)についても水素量60 ppmまでは低下していないが、320 ppmでは破面の電子顕微鏡観察の結果図3と同様のリバー・パターンが観察され、ぜい性的に破断したと判断された。これらの水素量と機械的特性の結果は、高温高濃度硫酸中でのTaの水素吸収に関する福塚(3)らの試験結果とほぼ一致している。

3・4 温度計保護管の割れ発生過程 以上の検討結果より、Ta製温度計保護管の割れ発生過程は以下のように推定される。

Ta温度計保護管の使用環境が水素ガスを含有する環境ではない。このため、本件では非酸化性酸である硫酸酸性の高温環境でTaの不動態保持に対応して表面で発生する水素を経時的に吸収し、徐々にTa中の水素濃度が上昇したと考えられる。保護管の設置されていた容器

内では、溶液の流動により保護管の付根部に曲げ応力が作用し、かつ溶接残留応力も重畳していた。この条件で Ta 中の水素濃度が 300ppm 以下であれば、応力集中部に水素の集中が生じて、Ta に変形能が残っているため割れの発生には至らなかった。しかし、Ta 中の水素濃度が 300ppm を越えると延性が著しく低下するため、液流動による曲げ応力によりぜい性的に割れ発生に至ったものと考えられる。本件における 300ppm から 700ppm 程度の水素吸収による Ta のぜい化は、図 5 に示したように水素化物が金属組織に観察されないこと、及び Ta の水素溶解度が高いこと⁽¹⁾⁽²⁾などより、水素化物形成によるものではなく侵入型固溶体として水素が Ta 中に存在することにより生じたものと推定される。

次に Ta 温度計保護管の割れ再発防止のために、Ta の水素吸収量の非破壊的測定方法、及び脱水素方法とそれによる機械的強度の変化について以下に述べる。

3・5 Ta の水素吸収量の非破壊的評価方法 Ta 製の温度計保護管の割れ再発を防止するためには、実際に使用されている保護管の水素吸収量を非破壊的に評価する必要がある。Ta の水素吸収量が増加すると、Ta の電気抵抗の増加する（電気伝導度の低下する）ことが知られている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。また、非磁性金属材料の電気抵抗は、渦電流の測定で非破壊的に可能である⁽⁴⁾ことも知られている。このため、渦電流測定法による電気伝導度測定器を用い、未使用品と実際に使用された Ta 製温度計保護管及び実験的に水素吸収を生じさせた試験片について、電気伝導度の測定を行った。その結果を試験片の水素吸収量に対して示したものが図 7 である。これより、非破壊的に測定した電気伝導度と Ta の水素吸収量には良い相関のあることが確認され、また水素吸収発生を判断する限界値は安全側に評価して約 12% であり、これを下回ると著しく水素吸収量の増加する可能性があることが明らかとなった。

3・6 脱水素処理とそれによる機械的強度の変化 水素吸収の発生していることが確認された Ta 製温度計保護管について、脱水素処理が可能で、かつその処理により機械的強度が回復すれば、再使用及び寿命の延長が可能となる。脱水素処理は、高温の熱処理により可能であるが、高濃度に水素を吸収した Ta の場合には機械的特性の回復しないことが知られている⁽⁸⁾。本件のように 300ppm 程度の水素を吸収した Ta については、脱水素の生ずる条件やその機械的特性への影響は明確でない。このため、約 300ppm の水素吸収の確認されているサンプルについて、1073K、1223K 及び 1373K の 3 種類の温度で 1 時間保持の真空焼鈍（ 10^{-4} Torr）を

Fig.7 The relationship between electric conductivity and hydrogen concentration

実施し、その前後での水素濃度測定及び機械試験（試験片形状等は 2・4 項に同じ）を実施した。その結果を図 8 に示す。なお、同図中には、未使用 Ta 材についての試験結果も合わせて示した。

これより、何れの焼鈍条件でも当初 312 ppm であった水素量が、2 ppm 以下に低下しており脱水素の可能であることが明らかになった。また、これに合わせ何れの熱処理条件でも、機械試験の結果、強度、破断伸び及び吸収エネルギーの回復していることが明らかである。以上の試験結果より、300 ppm 程度であれば、吸収されている水素の多くが固溶状態であるためか、機械的特性はほぼ未使用材なみに回復することが明らかになった。

3・7 Ta 温度計保護管の寿命管理 以上の各項の検討結果を受け、Ta 製温度計保護管を、水素吸収による割れの生ずるとことなく健全に使用するための管理方法を検討する。

図 9 に電気伝導度と衝撃試験の吸収エネルギーの関係を示す。これより安全側に評価して 12 IACS% を下回ると水素吸収によるぜい化が生じている可能性がある。

これらの結果を受けた寿命管理の流れを図 10 に示す。定期修理毎（1 年もしくは 2 年周期）に各 Ta 保護管の水素吸収量を非破壊的に電気伝導度計で評価する。この結果電気伝導度が 12 IACS% を下回る温度計保護管は、1073K で 1 時間の真空焼鈍を実施する。その後再度、電気伝導度計で 12 IACS% 以上であることが確認された後に再使用する。なお、以上の寿命管理方法を採用して以降、Ta 製温度計保護管の割れ損傷は、再発していない。

(d) Absorption energy

Fig.8 The relation of hydrogen concentration and mechanical properties

(CS:Craced Sample, V:Virgin Sample, Heat Treatment H1:1073K-1Hr., H2:1223K-1Hr., H3:1373K-1Hr.)

Fig.10 The flow sheet of life control about Tantalum sheath tube

4. 結論

化学工場における硫酸酸性の反応環境で使用され、割れ損傷の発生した Ta 製温度計保護管について、損傷原因の解析及びその再発防止を目的とした寿命管理方法の検討を行った。以下に得られた結論の示す。

割れの発生した Ta 製温度計保護管サンプルの解析より、非酸化性環境中で使用期間中に徐々に水素を吸収し、

300 ppm 以上の水素吸収量になった時点で、ぜい化が生じた。このため流体による曲げ応力が保護管部の付け根部に集中し、ぜい性割れ発生に至ったものと考えられる。なお、Ta 保護管は、非酸化性環境中で、不働態保持電流に対応して金属表面で発生した水素を吸収したものと推定される。

Ta の水素吸収量は、渦電流測定による電気伝導度計により非破壊的に評価できることを明らかにした。水素吸収の生ずる限界の電気伝導度は、12 IACS%である。

Ta 製部材に吸収された水素は、1073 K から 1373 K で1時間保持の真空焼鈍により、脱水素を行なうことが可能である。この熱処理より約300ppmの水素を吸収したことによりぜい化した機械的特性は、回復することが明らかになった。

これらの検討結果より、Ta 製温度計保護管を水素吸収ぜい化による破損を回避しつつ健全に使用するための、寿命管理手順を検討し明らかにした。

文 献

- (1) エヌ. ア. ガラクチオーノワ, 金属内の水素, (1972), 148, 日ソ通信社.
- (2) エリ. エス. モローズ, ベ. ベ. チェチューリン, 金属の水素脆化, (1968), 204, 日ソ通信社.
- (3) 木島茂, 防食工学, (1982), 175, 日刊工業新聞社.
- (4) (社) 日本非破壊検査協会編, 新非破壊検査便覧, (1992), 432, 日刊工業新聞社.
- (5) 福塚敏夫, 下郡 利, 佐藤広士, 上窪文生, N-O系化合物添加による、高温高濃度硫酸溶液中タンタルの腐食と水素吸収脆化の抑制、防食技術、30 (1981)、327.
- (6) Sperner, F., Liesner, C., Das Korrosionsverhalten von Tantal in heißer Salzsäure, Werkstoffe und Korrosion, 32 (1981), 57.
- (7) (1) に同じ, 238.
- (8) (1) に同じ, 149.