技術資料

水素侵食事例とその検出技術*

長谷川 祐 蔵**

Hydrogen Attacked Failures and Its Detecting Methods*

by Yuzo Hasegawa**

キーワード：水素侵食，超音波，音速，減衰，周波数，
アコースティックエミッション，炭素鋼

1. ま え が き

溶接施工時に発生する水素は低合金鋼や高張力鋼の溶接部の低温割れの原因になることは良く知られているが、石油精製、石油化学など装置工業の分野では厳しい水素環境下で装置が運転されることが多く、プロセス流体中の水素が装置材料である鋼中に侵入し、材料の脆化及び種々の損傷をもたらす¹⁾。水素による損傷にはオーステナイトステンレス鋼オーバーレイと母材の剥離割れ²⁾、あるいは湿性の硫化水素雰囲気で使用されている炭素鋼に発生する水素誘起割れ³⁾、そして高温高压の水素雰囲気で使用される炭素鋼や低合金鋼に発生する水素侵食がある。中でも水素侵食は材料の機械的性質、特に靱性値を著しく低下させる損傷であり、流体が高温高压の水素であることと相まって、装置の脆性的な破壊と爆発の危険性を伴う事故の発生原因となる。

水素侵食そのものは、アンモニア合成において発生した損傷として古くからよく知られていたが、数年前に起きた重油直接脱硫装置に使用されていた炭素鋼管の水素侵食による破壊事故⁴⁾は各精油所で稼動している装置に対して運転条件と使用材料の再チェックを実施する契機となった。さらに水素侵食に対する材料の選定に実用されているネルソン線図の安全域の温度、圧力条件で使用されていた 0.5 Mo 鋼に損傷事例がしばしば報告され、遂に昨年 API (米国石油学会) で 0.5 Mo 鋼については別に限界線を記載することが提案されるに至ったことなどから、0.5 Mo 鋼を主に、限界線に近い温度圧力条件で運転されている機器、配管に対して損傷の有無の調査が精力的に行われているのが現状である。本稿では水

素侵食の事例とこれの非破壊検査技術について述べる。

2. 水素侵食と損傷事例

高温高压の水素環境下で使用されている炭素鋼あるいは低合金鋼中に侵入拡散した水素が不安定な炭化物と反応してメタンを生成し、その結果脱炭と粒界に微小なき裂が生じ、機械的性質、特に靱性が著しく低下する損傷を水素侵食と呼ぶ。その反応は(1)式で示されるが、

水素の吸着、解離、拡散など多くの反応が相互に作用し合いながら同時に進行するとされている。

現象的には、(1)粒界に微小なメタンバブルが生成し、(2)メタンバブルが合体、連結してボイド、フィッシャーを形成、(3)ボイド、フィッシャー周りでの脱炭が全体に及ぶ、の3段階に分けて損傷の進行過程が考えられている。

水素侵食の事例は古くはアンモニア合成筒あるいはメタノール変性筒に多く、その原因のほとんどは材料選定の不適性によるものであった⁴⁾。その後高温高压用材料として低合金鋼が多く用いられるようになってからは石油精製装置のフランジ、配管、加熱炉管に損傷が検出されたが、これらはネルソン線図では低合金鋼を使用すべきところに炭素鋼が使用されていたり、溶接管理が不十分だったため、溶接金属の成分不足が原因で損傷が発生したものであった^{5,6)}。しかし 0.5 Mo 鋼についてはネルソン線図の使用限界の安全側の条件で使用されていたにもかかわらず、配管や熱交換器での損傷が多く報告され^{7,8)}、0.5 Mo 鋼の使用限界については変更が行われて来たが、1985年9月の API のドラフトでは他鋼種とは別に限界図を示し、炭素鋼の使用限界以上の条件で使用されている既存の 0.5 Mo 鋼製の機器に対しては定期的に検査を実施するよう提案している。

*原稿受付 昭和62年7月29日

**正 員 日揮メンテナンス(株) Member, JGC
MAINTENANCE SERVICES CO. LTD

図1 水素侵食により破裂した炭素鋼配管

一方、国内では1982年3月に重油直接脱硫装置で発生した都規模な爆発火災事故⁹⁾が装置点検の引き金になった。

破裂した6^B炭素鋼配管を図1に示す。配管は上部側半分が飛び散り、破裂の反動で斜下方に曲っている。管内側の金属組織を図2に示す。脱炭と共に結晶粒界には無数の微細な割れが発生しており、調査の結果、水素侵食と断定された。この炭素鋼配管は本ラインの20^Bステンレス鋼配管に安全弁を作動させるために接続されたパイパスラインで安全弁が作動する時以外は炭素鋼管中に流れは無く、装置運転中においても温度は200℃以下と想定して設計されていたため、水素侵食の発生は全く予想されていなかった。破口部の状況からは、肉厚変化が見られず極めて脆い状態で破壊した事が推測され、急激な破壊に対処する間も無く大事故につながったことがうかがえた。この事故を契機として、高温高压の水素雰囲気で使用されている装置の運転条件と材料の見直し、及び、水素侵食の検出技術への要求が高まることとなった。

3. 水素侵食の非破壊検出法

3.1 水素侵食の損傷形態と検出法

水素侵食が割れや膨れとして表面に現われている場合には、機器開放時に詳細に目視検査を行うか、浸透探傷試験法により検出が可能である。一方脱炭及び微細な割れが内在する形で発生している場合には早期に発見することは難しい。金属組織の観察が可能な場合には水素侵食の発生の有無を知ることは可能であるが、スンプ法による表面の金属組織の観察だけでは製造時の表面脱炭が存在する場合もあり、損傷の判断に注意を要する。装置の安全性を考慮した場合、少なくとも粒界の微細な割れが連なり、大きな割れに進展する以前に検出する必要がある。これらのことから水素侵食の非破壊的な検出技術としてはもっぱら超音波が用いられているのが現状である。

図2 炭素鋼配管の内面に発生した水素侵食

水素侵食が鋼材中を伝搬する超音波に与える影響については減衰¹⁰⁻¹⁴⁾、反射¹⁵⁾、音速^{14, 16)}、周波数¹⁴⁾などに関するものが報告されている。ここでは、音速変化を中心にこれら超音波の特性変化を利用した水素侵食検出法について述べる。

3.2 音速比による水素侵食検出技術

水素侵食が発生した炭素鋼管の肉厚測定結果の一例を図3に示す。測定は超音波肉厚計とキャリパーを用いて行われ、超音波肉厚計は日本非破壊検査協会の標準試験片 STB A1 を用いてキャリブレーションされた。図から明らかな様に超音波肉厚計による測定ではキャリパーによる測定値を10%以上越える大きな値が得られ、水素侵食による脱炭及び結晶粒界の微少な割れの存在により

図3 水素侵食を受けた炭素鋼管の超音波による肉厚測定値と実測値の比較

鋼材中の音速が変化していることが予想された。そこで水素侵食が発生している管を10mm厚さに輪切りにし、水素侵食部と健全部での超音波を区別して観察できるように超音波を管軸方向に入射させた。5MHz、6.4mmφの縦波探触子を水素侵食部と健全部の境界に置いた場合に得られた超音波の多重反射信号を図4に示す。

L_S は健全部からの反射信号を示し、 L_A は水素侵食部からの反射信号を示す。また各々の信号に付した数字は底面からの反射回数を示す。反射回数が増えるに従い減衰のため信号が小さくなっているが、各々の反射信号を見ると水素侵食部(A)での反射信号が健全部(S)からの反射信号より遅れて到着していることが観察される。すなわち、水素侵食部では健全部に比して超音波の音速が明らかに遅くなっていることを示している。これと同一個所に横波の垂直探触子を置いた場合の結果を図

0.5V/Div. 1μs/Div.

図4 水素侵食による縦波の音速変化
 L_S ；健全部よりの反射波
 L_A ；水素侵食部よりの反射波

0.5V/Div. 2μs/Div.

図5 水素侵食による横波の音速変化
 S_S ；健全部よりの反射波
 S_A ；水素侵食部よりの反射波

5に示す。横波の場合についても、縦波と同様、水素侵食部で音速が低下していることが観察された。この実験から次の2点が明らかとなった。すなわち、超音波の音速は鋼材中の水素侵食部では健全部に比して低下すること、さらにその低下の割合が縦波と横波で異なり、縦波の低下割合が大きい。

音速変化を測定することにより水素侵食の発生の有無を検知することが期待されるが、鋼材中の音速は材料そのもので異なり、また使用中の機器の肉厚を機械的に正確に測定することは現実問題としては不可能に近く、材料の音速を求めることは極めて困難なため、音速の変化そのものを水素侵食の検出に適用することは難しい。ところで、超音波の往復伝搬時間を正確に測定することは比較的容易である。一方材料の同一点の音速変化を往復伝搬時間の変化として考えれば、往復伝搬時間が変化し、長くなれば鋼材中に水素侵食が発生しているものと推定することは可能である。しかし、この場合でも超音波減衰法と同様、継続的な計測が必要であり、伝搬時間の遅延が認められた場合でも水素侵食の発生している厚さを評価することはできない。

現場の機器への適用を考え、前述の問題点を解決するため、縦波と横波を組み合わせた方法について検討した。すなわち、鋼材中の超音波の音速は水素侵食部では健全部に比し低下し、その低下割合は縦波と横波で異なることから、両者の音速を比較することにより水素侵食域の厚さを求めることが可能と考えた。図6に縦波と横波が水素侵食の発生した試験体中を伝搬する場合の模式図を示す。縦波と横波の伝搬時間 t_L , t_S と水素侵食部の厚さ T_A との関係を図6に基づき求めた結果、近似的として(2)式を得る。

$$\frac{t_L}{t_S} = \left(\frac{V_{SA}}{V_{LA}} - \frac{V_{SS}}{V_{LS}} \right) \frac{T_A}{T} + \frac{V_{SS}}{V_{LS}} \quad \dots\dots(2)$$

図6 水素侵食の発生した試験体中の超音波の伝搬

ここで V_{SA} , V_{SS} は各々横波の水素侵食部、健全部の音速, V_{LA} , V_{LS} は各々縦波の水素侵食部、健全部の音速である。(2)式は縦波と横波が試験体中を往復伝搬する時間の比から、試験材の厚さの問題あるいは試験体の素材自体の影響を受けずに試験体の厚さに対する水素侵食部の厚さの割合を求めることが可能であることを示している。そこで超音波の伝搬時間の比と水素侵食部の厚さとの関係を求める実験を行った。

実験に供した試験片を表1に示す。試験材 A は水素侵食の発生した炭素鋼管で、これから 15 mm 厚さの試験片を採取したが、特に健全部、水素侵食部から 10 mm 厚さの試験片を加工し、A-1, A-6 として実験に供した。試験材 G, H は同種の鋼材であるが、金属組織観察により水素侵食の発生が無いと判断されたもので、特に H は高温高圧の水素雰囲気中で使用されていたものである。試験材 S は標準試験片 STB A 1 で、正常な材料の代表例として実験に供した。試験材 F は炭素量 0.007 % の極低炭素鋼で、超音波の音速低下が金属組織あるいは炭素量によって影響されるのか否か調査する目的で用いた。表1に示した水素侵食部の厚さ T_A は、各試験片の両側面について探触子の直径 (6.4 mm ϕ) に相当する範囲の金属組織を 100 倍の顕微鏡を用いて観察し、結晶粒界に微小な割れが観察される領域を 1 mm 間隔で試験片厚さの方向に測定して求めた。

一方、超音波の伝搬時間の計測は 5 MHz, 6.4 mm ϕ の縦波及び横波垂直探触子を各試験片の同一個所に交互に置き、パルスレシーバからの出力信号を 10 ns でサンプリング、デジタル化し、CPU に取り組んだ後、第 1 反射波と第 2 反射波のピークアドレスから超音波の往

復伝搬時間を求めた。なお計測は横波の振動方向を考慮し、各試験片について 2 方向で行った。

超音波の伝搬時間の計測結果及び試験片の板厚から計算した音速の結果を表2に示す。試験片 A-6 と A-1 の結果から明らかなように水素侵食域では健全部に比して縦波の場合約 13%, 横波の場合約 7 % 音速が低下している。音速比については A-1, H など水素雰囲気で使用されながら水素侵食を受けなかった材料では 0.546 ~ 0.548 となった。一方標準試験片 STB A 1 を用いた S の結果では 0.547 ~ 0.548 であり、水素雰囲気中使用されたものでも金属組織の観察で水素侵食が認められなかった材料については正常な炭素鋼と同じ音速比を示すことが明らかとなった。試験片全体が水素侵食域となる様に加工した試験片 A-6 の音速比は 0.579 ~ 0.588 となり、部分的に水素侵食されている他の試験片 (A, I) の音速比はこの A-6 と正常な材料が示す音速比の間の値を示した。なお、音速が低下する原因については、極低炭素鋼の試験片 F の結果では音速は標準試験片 S よりも若干増加し、伝搬時間の比は余り差が無いことから、水素侵食による音速の低下と伝搬時間の比の上昇は主として結晶粒界に発生した微小な割れが原因であり、この微小

表2 超音波の伝搬時間の計測結果

試験片	伝 搬 時 間		音 速		t_L/t_S
	縦 波 $t_L(\mu s)$	横 波 $t_S(\mu s)$	縦 波 $V_L(m/s)$	横 波 $V_S(m/s)$	
A-1	3.41	6.23	5.87×10^3	3.21×10^3	0.547
	3.41	6.24	5.87	3.21	0.546
	5.62	9.84	5.34	3.04	0.571
A-2	5.62	9.90	5.34	3.03	0.567
	5.69	9.85	5.27	3.05	0.578
A-3	5.70	9.99	5.26	3.00	0.571
	5.64	9.82	5.32	3.05	0.574
A-4	5.66	10.01	5.30	3.00	0.565
	5.70	9.83	5.26	3.05	0.580
A-5	5.70	9.96	5.26	3.01	0.572
	3.94	6.70	5.08	2.99	0.588
A-6	3.95	6.82	5.06	2.93	0.579
	3.62	6.43	5.52	3.11	0.563
A-7	3.62	6.45	5.52	3.10	0.561
	5.07	9.25	5.92	3.24	0.548
G	5.06	9.25	5.93	3.24	0.547
	3.38	6.17	5.92	3.24	0.548
H	3.38	6.20	5.92	3.23	0.545
	7.67	13.87	5.81	3.22	0.553
I	7.66	13.89	5.82	3.21	0.551
	8.44	15.42	5.92	3.24	0.547
S	8.45	15.42	5.92	3.24	0.548
	3.35	6.14	5.97	3.26	0.546
F	3.36	6.19	5.95	3.23	0.543

表1 試験片の種類

試験片	板 厚 $T(mm)$	水素侵食域の厚さ $T_A(mm)$			T_A/T (%)
		最小	最大	平均	
A-1	10.0	0	0	0	0
A-2	15.0	10.5	12.0	11.1	74
A-3	15.0	12.7	14.1	13.4	89
A-4	15.0	13.3	14.5	13.7	91
A-5	15.0	13.2	14.5	13.7	91
A-6	10.0	10.0	10.0	10.0	100
A-7	10.0	5.5	6.3	6.0	60
G	15.0	0	0	0	0
H	10.0	0	0	0	0
I	22.3	5.5	9.0	7.1	32
S	25.0	—	—	0	0
F	10.0	—	—	0	0

な割れにより密度の低下、縦弾性係数、剪断弾性係数の低下がもたらされるためと考えられる。

実験で得られた水素侵食域の試験片厚さに対する割合 (T_A/T) と縦波と横波の伝搬時間の比 (t_L/t_S) の関係を図 7 に丸印で示す。図中の破線は試験片 A-1, A-6 のデータを基にした式(2)の関係を示したものである。部分的に水素侵食が発生した試験片の実験結果はこの関係と合致していないが、この原因として水素侵食の発生状態が板厚方向で一様でなく、部分的に水素侵食の発生している試験片では水素侵食が板厚方向に対して次第に軽微になり微小な割れの発生状況が試験片 A-6 の場合と異なるため、超音波の音速比に差が生じたと考えられる。したがって、実機の水素侵食の発生の評価にあたっては実験点から得られた図中の実線を用いるのが妥当と考える。試験片 I は A とは別の水素侵食を受けた機器から採取したもので、実形状のまま計測を行ったが、A で得られた結果と良い一致が得られた。ここで問題となる点は横波の振動方向による材料の異方性の問題と、材料自体の音速比のバラツキの程度である。前者については図 7 に方向を変えて測定した結果も合せて示したが、縦波に対する横波の伝搬時間比が最大になる点により評価する事が望ましいように思われる。また後者の問題については現場でネルソン線図の十分に安全範囲内で運転されている反応塔、熱交換器、加熱炉管、配管など材料の種類として炭素鋼, C-1/2 Mo 鋼, 1/4 Cr-1/2 Mo 鋼, 2/4 Cr-1 Mo 鋼を含む計 181 点について計測を行ったが、これらの計測結果は図 7 の点線で示す伝播時間の比 0.543~0.551 の間に分布していた。0.551 となった試験体は 1 点のみでこれの金属組織を観察した結果では水素侵食は観察されず、介在物が多数存在する事が確認され

図 7 超音波の縦波と横波の伝搬時間比による水素侵食域の厚さ推定

た。これらの結果から超音波の伝搬時間比 0.550 を水素侵食の有無を判断する基準と考えている。

3.2 減衰法

鋼中を伝搬する超音波は拡散以外に結晶粒や組織によって散乱されエネルギーを損失する。この超音波の減衰は底面反射エコー高さの低下及び多重反射回数の減少として観察されるが、水素侵食により結晶粒界に発生した微小な割れはさらに著しい超音波の減衰をもたらす¹⁰⁻¹⁴⁾。健全な鋼材と水素侵食を受けた鋼材の超音波の底面エコーの多重反射波形の一例を図 8 に示す。EXXON が行った水素侵食の発生と減衰率の関係についての実験結果を図 9 に示す¹³⁾。実験は試験材の片面から水素が加圧されるよう工夫し、温度を変化させて水素侵食の発生を調整した試験材に対し 5 MHz の超音波を用いて減衰率が計測された。減衰率 α (dB/mm) は式(3)で計算されている。

$$\alpha = \frac{1}{2t} \times \frac{1}{n} \times 20 \log 10 \frac{A_o}{A_n} \quad \dots\dots(1)$$

t は試験体の厚さ (mm), n は計測した底面エコーの反

健全部

水素侵食部

図 8 水素侵食による超音波の底面多重反射の変化 (周波数; 5 MHz)

図9 種々の温度の水素雰囲気中に曝された炭素鋼の超音波減衰

射波の数, A_n は底面反射エコーの振幅である。健全部の平均減衰率 0.12 dB/mm に対し水素侵食部では 0.35 dB/mm となっている。 $\alpha = 0.16 \text{ dB/mm}$ 以上の減衰を示す試験片ではその94%に水素侵食が発生していることから、この値を水素侵食の有無を判断する目安とすることもできる。一方、減衰率の増大と衝撃試験の吸収エネルギーの低下の様子が良い対応を示すことが報告されている¹²⁾。

ところで超音波の減衰率は材料そのものによっても異なる。したがって、減衰率を水素侵食の検出法として用いる場合、装置稼動前における試験体の減衰が計測されていることが望ましいが、これが実施されていない場合は同種の材料で製作され、水素侵食発生に関して十分な安全域で使用されている機器での計測値を参考にするか、あるいは継続的に計測を実施し、その計測値の変化を観測する必要がある。また、試験体表面の状況あるいは形状も計測値に大きな影響を与えるため、出来るだけ均一な仕上げ、あるいは形状による計測値の補正が必要である。さらに試験体の表面と底面が平行でない場合、あるいは内面側が腐食などを受けている場合は減衰法では水素侵食の検出は困難である。また、水素侵食が鋼板の圧延方向に層状に発生している場合には底面反射が得られない場合もある。

3.3 超音波パルス反射法

鋼中を伝搬する超音波は材質の不連続な部分では反射

する。この超音波の反射を利用した垂直探傷法は鋼板の製造時の欠陥検出法として一般に広く用いられ、二枚割れ、非金属介在物、あるいはクラッド鋼の剥離などが検査の対象となっている。稼動中の機器に対してはこれらの欠陥の他に腐食による減肉や湿性の水素雰囲気で使用されている機器に発生する水素誘起割れの検出にしばしば適用されている。これらの欠陥検出に適用される場合に比し10倍程度を高くして探傷することにより水素侵食の検出が可能であることが報告されている¹⁵⁾。炭素鋼鍛造ノズル(肉厚 138 mm)に発生した水素侵食を 4 MHz 、 $24 \text{ mm}\phi$ の探触子を用いて外面より探傷した結果の例を図10に示す。

探傷感度は超音波探傷用 G 形感度標準試験片 (STB-G) の V 15-1.4、80%の感度(探傷面から 150 mm の位置に存在する $1.4 \text{ mm}\phi$ の平底穴からの反射エコーが超音波探傷器の CRT 画面上で80%となる感度)で、これは JIS G 0801 (圧力容器用鋼板の超音波探傷検査)に規定されている探傷感度に比べ12倍程度高い感度である。なお、この探傷条件で反射エコーが得られた検出限界部での水素侵食は $30 \sim 40 \mu\text{m}$ の粒界割れが $150 \sim 200$ 個/ mm^2 存在する程度の損傷であった。一方、クラッド鋼を用いた実験ではクラッド鋼側から探傷する場合、探傷部までの探傷距離が短くなるため、より高い周波数の適用が可能であり、 10 MHz 垂直探触子を用いた場合に最も明瞭な欠陥エコーが得られたと報告されている。この場合 9.5 mm 深さの $2.4 \text{ mm}\phi$ の横穴からの反射エコー80%に 18 dB 増した感度で、エコー高さ CRT 画面上10%となる損傷が検出限界である。この位置での水素侵食は $10 \sim 20 \mu\text{m}$ の粒界割れが $100 \sim 150$ 個/ mm^2 存在する程度の損傷であった。

なお、超音波垂直探傷法による水素侵食の検出限界部での材料の機械的性質については 10 MHz を用い損傷部に近い面から探傷した場合、伸び、絞り は約80%に低下するが、引張り強さや、耐力には低下は認められなかつ

図10 超音波パルス反射法による水素侵食の検出例 (4 MHz) T; 発振パルス, F; 欠陥エコー B; 底面反射エコー

た。一方、外面から4 MHzで探傷した場合の検出限界部では引張強さが75%、伸びが20%、絞りが25%程度に各々低下しており、損傷発生部に近い面から高周波で探傷した場合の方がより軽微な損傷の検出が可能と言える。外面からと内面からとは探傷に適した周波数が異なり、検出可能な損傷の程度も異なるが、これは超音波の伝搬距離が長くなれば減衰が大きくなり、高い周波数では水素侵食のような微小な欠陥は検出できないことを示しており、外面からの探傷については試験体の厚さに応じ、30 mm 以下は6~10 MHz、20~150 mm では4~5 MHz、100 mm 以上は2~2.25 MHzの周波数のものを適用することが目安となろう。実際の適用に当たっては、明らかに健全な部分で前もって減衰や林状エコーの状態を調べた上で適用する周波数を選択する必要がある。また、感度を上げて探傷することから、通常の探傷感度であれば問題とならないような介在物が検出されることもあるので、水素侵食との判別に留意する必要がある。

3.4 その他の検出法

(1) Acoustic Emission (AE)法

水素侵食は高温高圧の水素環境下で装置が運転されている間に進む損傷である。したがって、AE法により装置運転中に検出できるか、あるいはモニタリングが可能であることが望ましい。実装置への適用が行われていないが、水素侵食の発生時の検出にAE法を適用した実験が行われている^{17, 18)}。

温度500°C、水素分圧250 kg/cm²の雰囲気中に炭素鋼を曝露した実験では、曝露後2.5時間程度からAE波が発生し始めたが、AE波が発生しない時間の長さは水素分圧及び温度に依存し、AE波の発生率が高い所でAE波の振巾が最も高いことが報告されている¹⁷⁾。また、この実験の中で鋼中の音速は曝露開始後一定期間は変化がなく、AEの発生が検出され始めた頃から変化し、その後は曝露時間の経過に従って直線的に遅延することも報告されている。

一方、オートクレーブ中にその内部のみに水素がチャージされるように工夫した試験体(材質; STPT 38)を入れ温度500°C、水素分圧70 kgf/cm²で約2000時間加熱してAE計測が行われた実験では、実験開始から1930時間経過した後にAEイベント数の急激な増加が見られ、実験後、試験体の内面にブリストが多数認められたと報告されている¹⁸⁾。

(2) 周波数変化

オートクレーブ中で種々の条件で水素処理を行った炭素鋼について20 MHzの探触子により送受信された超音波をスペクトラムアナライザを用いて周波数解析さ

図11 水素侵食による超音波の周波数変化
送信側; 19.6 MHz 狭帯域型
受信側; 20 MHz 広帯域型

れた結果を図11に示す。400°Cで水素処理された試験片には組織変化は見られず、また硬さにも変化が無く、受

信周波数に大きな違いは認められなかったが、450°Cでは保存時間が長くなる程、 Fe_3C の量、微小な割れの領域及び層状割れ領域の変化が大きくなり、これと共に超音波が減衰し、特に高周波成分が大きく減衰することが報告されている¹⁴⁾。

4. む す び

国内での大きな事故を契機に、水素侵食の非破壊試験法の研究開発が行われ、一応母材に対してはここに述べた技術を駆使すれば検出及び評価が可能と言える。しかしながら溶接熱影響部に発生する水素侵食の検出については適用が難しい。溶接熱影響部が母材よりも損傷の感受性が高い場合があることを考慮し、母材において少しでも水素侵食の兆候が検出されれば超音波斜角探傷を入念に行うことによって、少なくとも事故は未然に防ぐことはできる。また、焼戻し脆化と水素損傷が重なり合う条件で運転されている機器に対しては、両方の面からのより慎重な試験が必要である。

最後に本稿の執筆に当り、資料の提供を戴いた八島実、緒方隆昌両氏に謝意を表すると共に、現場での水素侵食の検出に少しでも役に立つことがあれば幸である。

参 考 文 献

- 横川清志；「高温水素脆化」日本金属学会会報，Vol.21, No.10 (1982) p.783～791
- 内藤勝之，岡田八郎，渡辺十郎，大西敬三，千葉隆一；「ステンレス鋼オーバーレイを施した压力容器の水素ぜい化に関する研究」第2報，第3報，圧力技術，Vol.18, No.5 (1980) p.39～55
- 池田昭夫，寺崎富久長；「潤滑硫化水素環境下における低強度鋼の水素誘起割れ」圧力技術，Vol.16, No.5 (1978) p.16～27
- 渡辺十郎，大西敬三，千葉隆一；高温高压水素による压力容器への損傷と対策，高压ガス，Vol.13, No.11 (1976) p.30～41
- 佐藤綱一；水素侵食，高压ガス，Vol.23, No.5 (1986) p.1～10
- 渡辺十郎，千葉隆一；高温高压水素環境における压力容器の強度上の問題点と対策，溶接学会誌，Vol.48, No.3 (1979) p.27～36
- API；“Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants”，API Publication 941, Second Edition (1977)
- Ishii, K., Maeda, K., Chiba, R., and Ohnishi, K.；“Intergranular Cracking of C-0.5 Mo Steel in Hydrogen Environment at Elevated Temperatures and Pressures”，API 49th Midyear Meeting Vol.63, May (1984)
- 通産省；鹿島石油(株)鹿島製油所重油直接脱硫装置爆発・火災事故調査報告書，昭和59年9月
- Bland, J.；“Ultrasonic Inspection Used to Detect Hydrogen Attack”，Petroleum Refiner, Vol.37, No.7, July, 1958, p.115～118
- Maggerd, M. G.；“Detection of Internal Hydrogen Attack by Acoustical Absorption”，NPRA Refinery and Petrochemical Plant Maintenance Conference, Jan. 1980, p.127～133
- 佐藤嘉晃，勝山邦久；「超音波による水素侵食の検知」第13回安全工学シンポジウム，昭和58年7月
- Cross, N.O. and Ciuffreda A.R.；“Development and Application of a Nondestructive Ultrasonic Test for Detecting High-Temperature Hydrogen Attack of Steels”，API 48th Midyear Refinery Meeting, May. 10, 1983.
- 原田鉄造，緒方隆昌，高見勝治，松本敏弘，田上秀史；「水素侵食部の超音波探傷試験について」日本非破壊検査協会昭和60年秋期大会
- Yajima, M., Shozen, D. and Ohe T.；“Detection of High-Temperature Hydrogen Attack of Steel by Ultrasonic Testing”，API 49th Midyear Refinery Meeting, May. 1984
- Watanabe, T., Hasegawa, Y. and Kato, K.；“Ultrasonic Velocity Ratio Method for Detecting and Evaluating Hydrogen Attack in Steels”，ASTM Symposium, May. 1984
- 今中拓一，三木美智雄；「高温高压水素雰囲気下での鋼の音速およびAE計測と水素侵食」日本高压力技術協会，昭和60年度秋季講演会（昭和60年10月）
- 岡田八郎，中野正章，林大祐；「水素侵食現象のAEによるモニタリングの可能性の検討」石油学会，第16回装置部会研究討論会，昭和60年12月