① 石油・化学プラントにおける 損傷と対策*

山 本 栄 一**

Protection for Damage of Welded Equipment at Chemical Plants*

by Eiichi YAMAMOTO**

キーワード：石油プラント、化学プラント、損傷、診断、防止策、材料選定

1. 概 要

石油精製や石油化学などのプロセスプラント（以下、化学プラントと呼ぶ）は加熱炉管、反応塔、塔・槽、熱交換器や配管など多くの溶接構造物から構成される。これらの構造物は高温・高圧条件や腐食環境など他の分野に比べて過酷な条件に晒され、溶接部についても気密性、強度、耐食性など母材と同等な品質が要求される。多くの構造物はプラント設計時に予想された腐食減肉や材料劣化を生じるものの設定以上の寿命を示が、予想されなかった腐食や材料劣化などの他、材料欠陥や製造時の溶接欠陥などに起因したトラブルの発生により補修や更新が必要になる構造物もある。しかし、経年劣化が少ない機器は設定寿命を経過してもさらに長期間使用されている。国内の化学プラントの多くは高度成長時代の1960～1980年代に建設されており、古い装置は既に30年以上にわたり運転されている。プラントの安全運転のためには各機器における損傷・劣化（以下、損傷と呼ぶ）をできるかぎり早く把握してプラントの停止、事故や災害を未然に防止することが重要である。このような背景から、保全技術がますます重要性となってきた。損傷には温度、圧力、流体、材質、構造などの多くの因子が複雑に関連して生ずることが多いため、発生原因の究明、安全性評価および対策立案から実施まで基礎的な知識に加えて経験に基づく応用知識が必要となる。

本稿では化学プラントにおける損傷とその要因および損傷防止や保全性を考慮した材料・設計の最近の動向につい

てエンジニアリング会社の立場からその概要を紹介する。

2. 化学プラントの構成材料

化学プラント用の金属材料は造船、自動車などの産業分野に比べると数量的には少ないが、高温・高圧、腐食環境などきびしい条件で使用されるため、炭素鋼を基本として低合金鋼、ステンレス鋼、ニッケル合金、銅合金、チタンなど多種類にわたる。また、ほとんどの機器、配管は高圧ガス保安法や ASME などの法規・規格の制約を受けるため、これらの要求事項を満足しなければならない。材料形態としてはソリッド材(Wrought 材、Cast 材)、クラッド鋼、表面めっき鋼、表面拡散浸透処理鋼などがある。化学プラント用材料に要求される主な特性には機械的性質（強度、延性）、成形加工・溶接性、衝撃靱性（厚肉機器、低温サービス）及び耐食性、耐経年劣化性などがある。これらの性能を満足させるため、材料規格要求に加えて化学成分（不純物など）、熱処理方法、機器製作条件での強度保証、衝撃試験、結晶粒度、腐食試験、クリープ試験、焼戻し脆化試験などの特殊規定を追加要求するケースも多い。石油・化学プラントの代表的な装置について運転条件、腐食媒と主要な構成材料を表1に示す。石油プラントでは高温 H₂S、湿潤 H₂S、高温水素、ポリチオン酸などに対する材料選定が中心となる。化学プラントでの構成材料はプロセスにより運転条件、腐食媒体は大幅に異なるため石油プラントに比べてさらに多岐にわたる。

3. 化学プラントにおける主な損傷

3.1 損傷の種類

損傷は化学的と物理的（機械的）な損傷に大別できる。

*原稿受付 平成 10 年 3 月 27 日

** 千代田化工建設(株) Chiyoda Corporation

表1 石油・化学プラントにおける主な構成材料

装置	運転条件	主な腐食媒体	主な構成材料
常圧蒸留	80-350°C 0.5-15kg/cm ²	H ₂ S-HCl-H ₂ O 高温H ₂ S	G.S.+TP405, Monel, Ti G.S.+TP405
減圧蒸留	350-450°C FV-30kg/cm ²	高温H ₂ S ナフテン酸	G.S.+TP405 G.S.+TP316
水素化精製	260-400°C 4-80kg/cm ²	高温H ₂ -H ₂ S ポリチオン酸	1Cr-0.5Mo鋼 +TP405, 321(347)
直接脱硫 (HDS)	400-450°C 100-200kg/cm ²	高温H ₂ -H ₂ S ポリチオン酸	2.25Cr-1Mo鋼 +TP321(347)
接触改質 (CCR)	420-550°C 3-20kg/cm ²	高温H ₂ , 浸炭 塩化物	Cr-Mo鋼, TP321 Incoloy 800, Incone!600
接触分解 (FCC)	470-780°C 0.8-2kg/cm ²	高温H ₂ S エロージョン ポリチオン酸	G.S.(Cold wall), TP304, Cr-Mo鋼 耐摩耗ライニング TP321
脱アルキル (HDA)	300-700°C 20-40kg/cm ²	高温H ₂ -H ₂ S ポリチオン酸	TP304, 321, 347 Incoloy800
テレフタル酸 (TA/PTA)	≤400°C ≤40kg/cm ²	酢酸	TP316L, 317L, 904L Hastelloy B2,B3,C276, Ti
アンモニア /尿素	≤950°C ≤40kg/cm ²	高温H ₂ , NH ₃ , CO ₂ , N ₂ カーバイド	HK, IN519, HP, Incoloy800 Cr-Mo鋼, TP304L, 316L
水素製造	100-900°C 15-25kg/cm ²	浸炭 高温H ₂ , CO ₂ Wet CO ₂	HK, IN519, HP, HP-Mod. Cr-Mo鋼, Incoloy 800, Incone!600 TP304L
エチレン	-35-900°C 0.5-40kg/cm ²	高温H ₂ , HQ 低温サービス	HK, HP, Incoloy800 Cr-Mo鋼, TP304, 316, 310 Al-Killed鋼, 3.5Ni鋼, 9Ni鋼, TP304
H ₂ S吸収	50-150°C 0.5-200kg/cm ²	アミン溶液 H ₂ S	耐HIC鋼, TP304L
海水サービス	常温, 常圧	海水	Cu合金, 二相ステンレス鋼, 高 PREステンレス鋼, モネル, Ti

化学的損傷は主に腐食現象に起因しており湿食と乾食に大別される。湿食は腐食形態により全面腐食と孔食、隙間腐食などの局部腐食や水素脆化割れ、応力腐食割れに細分される。乾食には酸化、窒化、浸炭、水素侵食などがある。水素損傷は材料中に水素原子が侵入し材料劣化や割れなどを引き起す現象であり、高温高压水素環境や腐食条件下でも問題となり、水素源、発生時期、使用環境や損傷形態により水素誘起割れ(HIC)、硫化物応力腐食割(SSCC)、水素脆化、水素侵食、水素助長割れ、水素環境脆化割れなどに分類される。

機械的損傷には疲労、熱疲労、クリープ、摩耗や過大応力による変形や延性・脆性破壊などがある。また、損傷ではないが機器寿命や信頼性に多大な影響を及ぼすものとして475°C脆化、シグマ脆化、焼戻し脆化、水素脆化などの各種の材料劣化・脆化や材料・溶接欠陥などがある。損傷や欠陥の発生時期は材料製造、機器製作、定常運転、異常運転、SDM(Shut Down Maintenance)時に大別できる。損傷発生にはプロセス条件(温度、圧力、流体、微量成分、流速など)、材質(種類、微量成分、熱処理/組織など)や機器構造、製作など多くの因子が影響している。このため、損傷原因や対策を検討する場合には主な損傷形態とその発生要因、対象となりやすい機器や部位を簡便に整理しておくことが有効である。

3.2 損傷の傾向

化学プラントにおける損傷は腐食などの化学的損傷が機械的損傷に比べて多く、特に応力腐食割れ(SCC)や局部腐食による事例が多いことが知られている。機械的損傷では疲労やクリープによる事例が多い。損傷の多くは

溶接部に生じやすく、腐食関連では溶接金属、HAZ部での耐食性低下による選択腐食や溶接残留応力や硬化に起因したSCCが問題となる。また、溶接による構造不連続部では応力集中によりクリープや疲労が発生しやすく、脆性破壊に対する配慮も必要になる。さらに、製作時の溶接欠陥についても評価、検討が必要になるケースが多い。損傷の大半は運転供用後1~3年の初期段階に発生する傾向がある¹⁾。

運転期間が長くなるとクリープや水素侵食などの経年的な損傷が問題となるが、応力腐食割れは長期間にわたり散発的に発生するのが特徴である。

4. 設 備 診 断

有害な欠陥や損傷が発見された場合には限られた条件下で問題解決に向けて的確な診断が必要である。設備・機器診断技術とは、各種プラント設備において、機器や配管の安全性や寿命を短縮に影響を及ぼす材料劣化や損傷の発生およびその進展の程度を主に非破壊的手法などを用いて検出し、その安全性を総合評価するとともに、適切な処置対策を導く総合技術である²⁾。

近年、保全技術が重要になるに伴い欠陥検出技術や材料評価技術が進歩してきているが、診断技術は過去の事例や経験に負うところが多く、体系的に確立されていない分野が多い。このため、設備・機器診断にはメンテナンス履歴や過去の類似事例は最も有用な情報の一つである。API(American Petroleum Institute)では機器の損傷確率とその影響度を定量的に加味した検査指針³⁾(Risk Based Inspection)を作成中でありその適用が注目されている。また、腐食減肉や欠陥が検出された場合の安全性評価法としてFitness-For-Purposeの観点から、割れなどの欠陥の安全性評価についてはASME XI Appendix A⁴⁾、BSI PD 6493⁵⁾、WES 2805⁶⁾などの規準や指針が参考とされており、高压機器のスタートアップ時における脆性破壊防止を目的とした安全加圧温度の検討に有効である。APIでは局所的な腐食減肉についてAPI 510⁷⁾を発行しているが、現在、Fitness-For-Ser-viceを目的に評価方法を体系化した指針⁸⁾を作成中である。従来は設計最小板厚(MAT)をベースに既設機器の減肉部について溶接補修や機器更新が検討されてきているが、将来的には局部減肉を考慮した評価法が採用されて行くものと考えられる。

5. 損 傷 防 止

5.1 損傷防止に関するガイダンス

機器・配管の設計規格(ASME, JIS など)では強度及び構造について規定しており、材料の腐食・防食や使

用中脆化についてはほとんど記述がない、損傷防止についての要求事項はプロセスライセンサー、エンジニアリング会社やプラントユーザーが類似装置での建設実績や運転実績で得られたノウハウに基づいて規定している。

また、APIやNACEから発行されている各種の指針・規準が採用されていることが多い、国内ではこのような指針・規準は少ないが、化学工学協会などから主としてアンケート調査結果を基にした資料が発行されており、損傷原因や防止策の検討に有用である。

一方、HDS装置用反応塔など高圧機器（Cr-Mo鋼）、水素製造やエチレン装置用反応管（ステンレス鋼鋳鋼）やボイラー管（Cr-Mo鋼、ステンレス鋼）については材料の経年劣化評価に関する研究が進んでおり、その成果が実用化されている。表2には化学プラントにおける腐食・防食に関連したエンジニアリングガイドを示す。ガ

イダンスによっては内容的にきびし過ぎたり十分でない規定もあり改善すべき点も多いが、これらのガイダンスは新規プラント建設時だけでなく既設プラントの保全においても利用されている。

5.2 損傷防止についての最近の動向

前述のように化学プラントにおける損傷の多くは材料選定、材料仕様、構造設計、防食設計および製作仕様を十分に検討することで軽減できる可能性が高い。最近のプラント建設や機器更新に際しては表3に示すように既設プラントの運転・保全で経験した損傷事例を教訓として将来の保全性を考慮した仕様の採用が増加している。

腐食対策としては腐食トラブル防止、機器寿命延長及び保全コストの軽減を目的に従来に比べて高級材質を選定するケースが多く、炭素鋼からオーステナイト系ステンレス鋼へのグレードアップが多い。使用環境によって

表2 主な損傷防止と材料選定に関するエンジニアガイド例

損傷の種類	ガイド／資料	タイトル
材料選定ガイド	石油学会／材料専門委員会資料(1995.11)	石油精製装置の材料選定に関する資料
耐食性データ全般	NACE Corrosion Data Survey	各種腐食媒／材料での耐食性データ ・Caustic Soda(NaOH) Service Graph ・Code for Sulfuric Acid(H ₂ SO ₄) Graph. ・Code for Hydrochloric(HCl) Acid Graph
高温硫化	NACE TC Report Publ. 59.10 Couper & Gorman (Material Perform.) Vol.10, No.1, 1971)	Iso-Corrosion Rate Curves for High Temp. Hydrogen Sulfide Computer Correlation to Estimate high Temp. H ₂ S Corrosion in Refinery Streams
海水	Her Majesty's Stationary Office / UK-1963 化学工学会(1994.04)	Corrosion & Its Prevention at Bimetallic Contacts 海水熱交換器用チタン使用ガイドライン
アミンSCC	API RP-945-90	Avoiding Environmental Cracking in Amine Unit
塩化物 SCC	化学工学会シンポジウム(97.04) 化学工学協会アンケート(1979)	実績に基づく塩化物応力腐食割れ防止策の実用技術 多管式ステンレス鋼熱交のSCC／使用実績データ集
外面応力腐食割れ (ESCC)	化学工学協会アンケート(1984)	ステンレス鋼機器、配管の外面CI SCC調査結果
ポリチオン酸SCC	NACE RP-01-70	Protection of Austenitic Stainless Steel from Polythionic Acid SCC During Shutdown of Refinery Equipment
H S SCC	NACE MR0175-91 日本溶接協会／化学機械溶接研究委員会-1965 LPガス貯蔵タンク保安調査研究委員会-1964	Sulfide SCC Resistant Metallic Materials for Oil Field 高張力鋼の硫化水素SCCに関する研究(プラントテスト) LPガス貯蔵タンク保安対策研究報告書
水素誘起割れ(HIC)	NACE Draft T-8-16f (1995.07)	Guideline for Detection, Repair, and Mitigation of Cracking of Existing Petroleum Refinery Pressure Vessels in Wet H ₂ S Environments
Deaerator Cracking	NACE RP 0590-90	Recommended Practice for Prevention, Detection and Correction of Deaerator Cracking
炭素鋼 SCC	API RP 942-82	Controlling Weld Hardness of C. Steel Refinery Environment to Prevent Environmental Cracking
水素侵食 (Hydrogen Attack)	API 941-90(4th Edition) (4th Edition)	Steels for Hydrogen Service at Elevated Temp. & Press. in Petroleum Refineries & Petrochemical Plants
垂鉛脆化	日本溶接協会／化学機械溶接研究委員会 (94.10) ISGHO・UK-1978	ステンレス鋼の垂鉛脆化について Guide Notes on the Safe Use of S.Steels in Chemical Plant

表3 石油・化学プラントにおける保全性、高信頼性を考慮した材料選定・設計の動向

区分	装置・機器	従来	改善	理由	動向 *1
腐食対策	常圧蒸留装置塔頂	炭素鋼	Ti, Monelライニング	H ₂ S-HCl-H ₂ O腐食 汚れ軽減 防食	○
		TP405クラッド鋼	樹脂コーティング		○～◎
		アルカリ中和	腐食モニターによる腐食管理とインヒビターの自動添加		
	常圧蒸留装置塔頂熱交換チューブ	炭素鋼, TP444	Ti, Ti-Pd合金	チューブ寿命、保全費用軽減	○
	水素化脱硫装置(HDS)反応塔	2.25Cr-1Mo鋼 + TP347OL	高強度3Cr-1Mo鋼 + TP347OL	強度、水素侵食性	△
	HDS反応塔出口HEなど	Cr-Mo鋼 + TP321クラッド鋼	低Cステンレス鋼(≤0.02%)	ポリチオン酸SCC	◎
	HDS反応塔出口AFCチューブ	炭素鋼	Incoloy 800, 825	NH ₃ -H ₂ S腐食	△～○
	HDS、AFC廻り配管	炭素鋼	TP321,316L		△
	HDS反応塔廻り配管	TP321	TP347(低C-N材)	ポリチオン酸SCC	△
	溶接部のSR		塩化物SCC	△	
	Wet H ₂ Sサービス配管	炭素鋼	低S鋼、耐HIC鋼	水素誘起割れ(HIC)	△
			溶接部のPWHT	硫化物SCC	△
	Wet H ₂ Sサービス機器	炭素鋼	耐HIC鋼、PWHT	HIC、硫化物SCC	◎
	アミン・ガス洗浄装置 HE	炭素鋼	TP304L, 316L	アミン、H ₂ S腐食	○
	アミン・ガス洗浄装置機器・配管	炭素鋼	PWHT範囲拡大(全濃度、温度)	アミンSCC	◎
	導圧管	TP316Lなど	TP904L, Incoloy 800など	塩化物SCC, 孔食	△
	海水熱交換チューブ	Cu Alloy	TP329J _L , 2507, 254SMO, Ti	チューブ寿命、保全費用軽減	△～○
	γステンレス鋼配管	—	低カーボン材、安定化材の採用	外面SCC	△
外面塗装			○		
材質・設計改善	接触改質装置反応塔	1.25Cr-0.5Mo鋼	2.25Cr-1Mo鋼	水素侵食、クリープ脆化	○～◎
	水素、エチレン装置: 反応管	HK40, IN519, HP	HP-Mod.	クリープ寿命	○
	Cr-Mo鋼製高圧機器		不純物規制(X, J-Factor)	焼戻し脆化	◎
			低温靱性	安全性解析	
			高応力部のPWHT後Overlay	シグマ脆化防止	○
			リングジョイント溝のR加工	応力集中による割れ防止	◎
			外部取り付け溶接の制限	保全性	○
			一体型ノズルの採用	応力集中軽減、保全性	◎
	全配管		曲げ(冷間、高周波)工法	信頼性向上、検査コスト	○
その他	全機器		補修、治具跡マップの作成	信頼性向上、検査コスト	○
	γステンレス鋼溶接部		製作時UT適用	信頼性	△

注(1) ◎:一般化、○:増加、△:少ない

は高純度フェライト系ステンレス鋼、二相ステンレス鋼、高ニッケルステンレス鋼、高ニッケル合金やチタンが採用される。材料選定に当たっては成形加工・溶接性など構造物への適用性やコストなども含めた総合的な検討が必要である。また、ステンレス鋼の採用は耐全面腐食性については期待どおりの結果が得られるケースが多いが、微量塩化物の局所的な濃縮に起因した孔食、隙間腐食やSCCなどによる早期の損傷も増加するため材料選定には注意が必要である。

SCC防止対策としては強加工部や溶接部について応

力除去(SR)を目的とした溶接後熱処理(PWHT)を行うケースも増えてきている。オーステナイト系ステンレス鋼配管についても塩化物SCC防止を目的に溶接部のSRを採用するケースもあるが、SCCは塩化物の局部濃縮部で発生しやすいため、SR以外に隙間構造となるソケット(差し込み)溶接から突合継手に変更するなどの溶接設計改善が有効である。アミンサービスでの炭素鋼機器、配管のSCC防止にはSR施工が一般化してきている。この際、内流体に触れない外部品取付け溶接部も内面側で引張残留応力を生じるためSRの対象となる。

湿潤 H₂S サービスにおける炭素鋼機器は SSCC 対策として PWHT が要求される。炭素鋼配管については PWHT は要求されないが溶接部について Max. 235 BHN (あるいは 200 BHN) の硬さ規定されるため、溶接施工管理がポイントになる。Cr-Mo 鋼製機器の焼戻し脆化、クリープ脆化軽減・防止を目的にした不純物規制や厚肉機器・配管について運転供用後の安全加圧温度検討のため衝撃靱性値を要求することは一般化してきている。

従来、配管は消耗品的に考えられており機器に比べると特別な要求は少なかったが、最近は配管の保全の重要性や困難さが認識され、機器に準拠した仕様の適用が増えてきている。

文 献

- 1) 化学プラントにおける材料の損傷と寿命予測, 化学工学, Vol. 48, No. 3 (1984)
- 2) 広瀬, 鈴木, 山本「压力容器, 熱交換器類」設備診断予知保全実用辞典
- 3) API RP580-Draft 「Risk Based Inspection」
- 4) ASME Section XI Appendix A 「Rules for In-service Inspection of Nuclear Power Plant Welded Components」
- 5) BSI PD 6493 「Guidance on Some Methods for the Derivation of Acceptance Levels in Fusion welded Joints」
- 6) WES 2805 (1997) 「Methods of Assessment for Flaws in Fusion Welded Joints with respect to Brittle Fracture and Fatigue Crack Growth」
- 7) API RP 510-1992 「Maintenance Inspection, Rating, Repair & Alternation / API Pressure Vessel Inspection Code」
- 8) API RP 579-Draft 「Recommended Practice for Fitness-For-Service」

溶 接 ・ 接 合 便 覧

溶接学会編

B 5/1,520頁 定価50,470円 (本体49,000円)

主要内容

- < 第 I 編 > 溶接・接合の力学・設計
概論／熱伝導／溶接残留応力と変形／延性強度／座屈・最終強度／脆性破壊／疲労強度／高温強度／環境強度／異材接合部の強度／溶接事後処理／溶接・接合部の信頼性と品質管理／設計・生産のシステム化・総合化
- < 第 II 編 > 溶接・接合法および機器
概論／溶接・接合法の基本原則と分類／アーク溶接法の基礎／各種アーク溶接法および機器／エレクトロスラグ溶接法および機器／電子ビーム溶接法および機器／レーザ溶接法および機器／ガス溶接法および機器／テルミット溶接法および機器／重ね抵抗溶接法および機器／突合せ抵抗溶接法および機器／ろう接法および機器／固相接合法および機器／マイクロ接合法および機器／接着・ウェルドボンド法・溶着法および接着剤／ロボット技術とその応用
- < 第 III 編 > 熱加工法および熱源の新応用
概論／熱弾塑性加工法／熱切断法／肉盛り溶接法／溶射法／表面改質法／熱源の新応用
- < 第 IV 編 > 各種材料の溶接・接合
概論／鉄・炭素鋼／鋳鉄および鋳鋼／高張力鋼および超高張力鋼／耐熱鋼／低温用鋼／ステンレス鋼／クラッド材／超耐熱合金／軽金属およびその合金／活性金属 (Ti, Zr) およびその合金／高融点金属 (Mn, W, Nb, Ta) その他の金属および合金／セラミック／金属系複合材料／金属系新素材／プラスチック材料
- < 第 V 編 > 施工および管理システム
概論／施工システム／管理システム／安全・衛生／認定・検定および教育／訓練
- < 第 VI 編 > 試験・検査
概論／溶接性試験方法／継手の性能試験方法／各種非破壊試験方法／各種接合部の試験方法
- < 第 VII 編 > 溶接・接合技術の適用
概論／適用各論