

パブリックコメント済議案の修正案リスト

添付

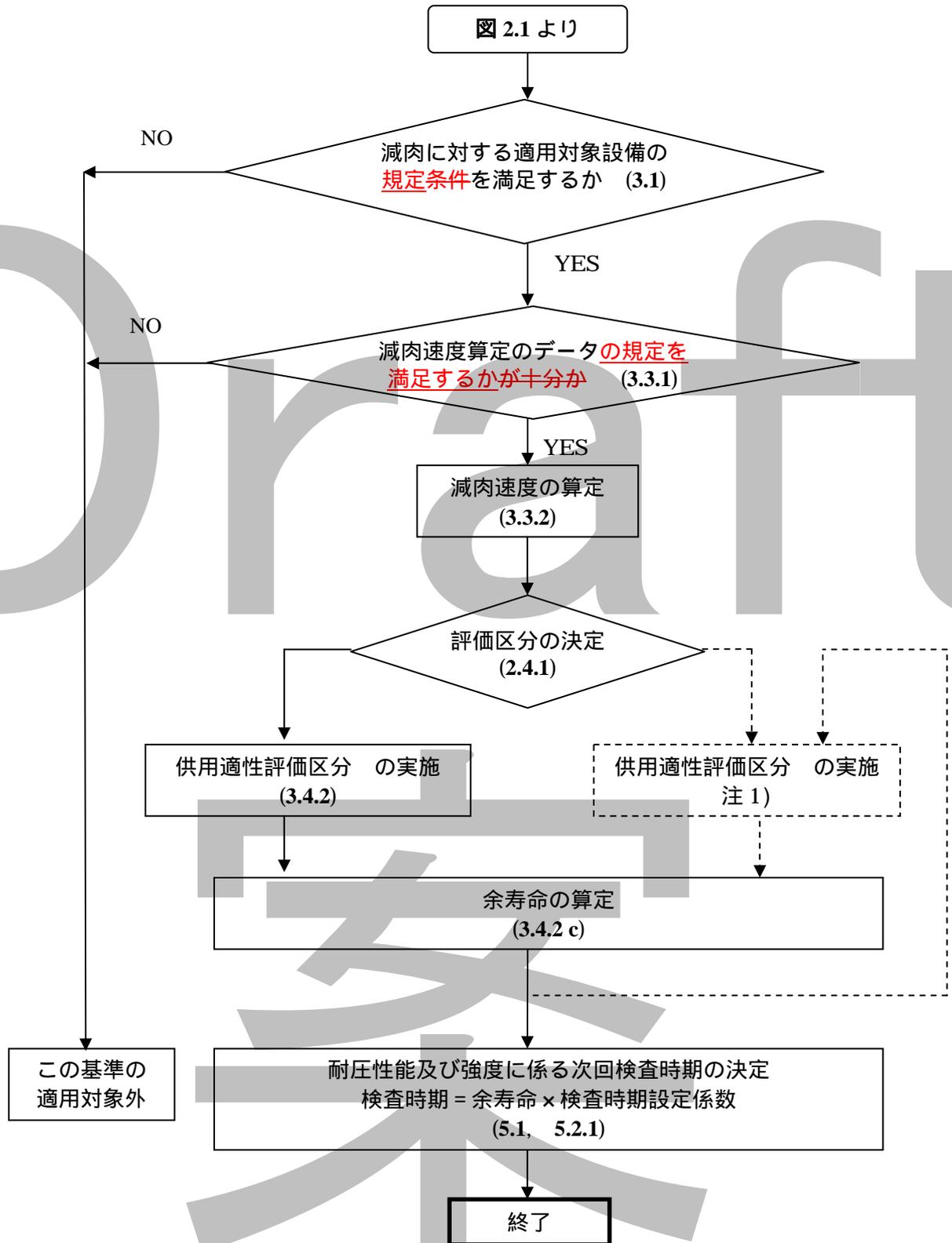
- 1 本文（ 8、 14、 16、 17、 36、 37、 38、 41、 52 の各ページの変更点）
- 2 附属書 3（附属書 3 - 6、 3 - 8 ページの変更点）
- 3 附属書 4（修正案を含む各ページの変更点）
- 4 附属書 3（附属書 3 - 2、 3 - 3、 3 - 5 ~ 8 の各ページの変更点）
- 5 附属書 9（修正案を含む各ページの変更点）
- 6 附属書 10（修正案を含む各ページの変更点）
- 7 附属書 12（附属書 12 - 1、 12 - 6 の変更点）
- 8 目次修正案

以上

表 2.1 石油精製、石油化学プラントで発生する主な損傷の分類

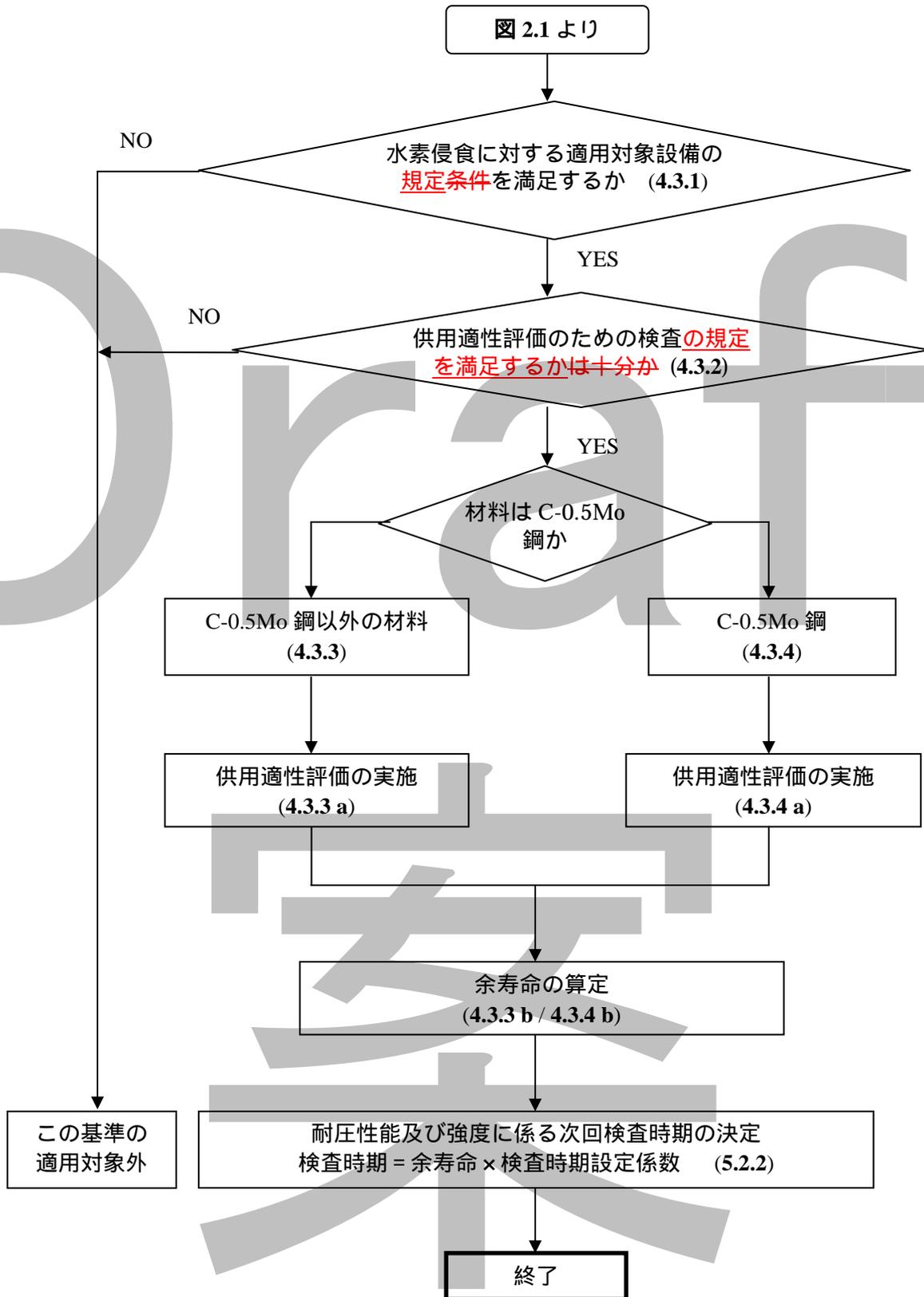
損傷の原因による分類		損傷形態					この基準での供用適性評価の対象項目
		全面腐食		局部腐食			
		均一全面腐食	不均一面腐食	孔食	隙間腐食	粒界腐食	
101	酸露点腐食						3. 減肉の供用適性評価
102	エロージョン						
103	エロージョン・コロージョン						
104	脱成分腐食						
104-1	脱亜鉛						
104-2	脱アルミニウム						
104-3	脱ニッケル						
104-4	脱炭素						
201	異種金属接触腐食						
202	酸素濃淡電池腐食						
203	無機酸による腐食						
203-1	硫酸腐食						
203-2	塩酸腐食						
203-3	硝酸腐食						
203-4	炭酸腐食						
204	有機酸による腐食						
205	アルカリ腐食						
206	アミン腐食						
207	ハロゲン化物腐食						
208	湿潤塩素、次亜塩素酸腐食						
209	冷却水、工業用水腐食						
210	海水腐食						

この基準では経時的に厚さを管理できるものを適用対象とする。



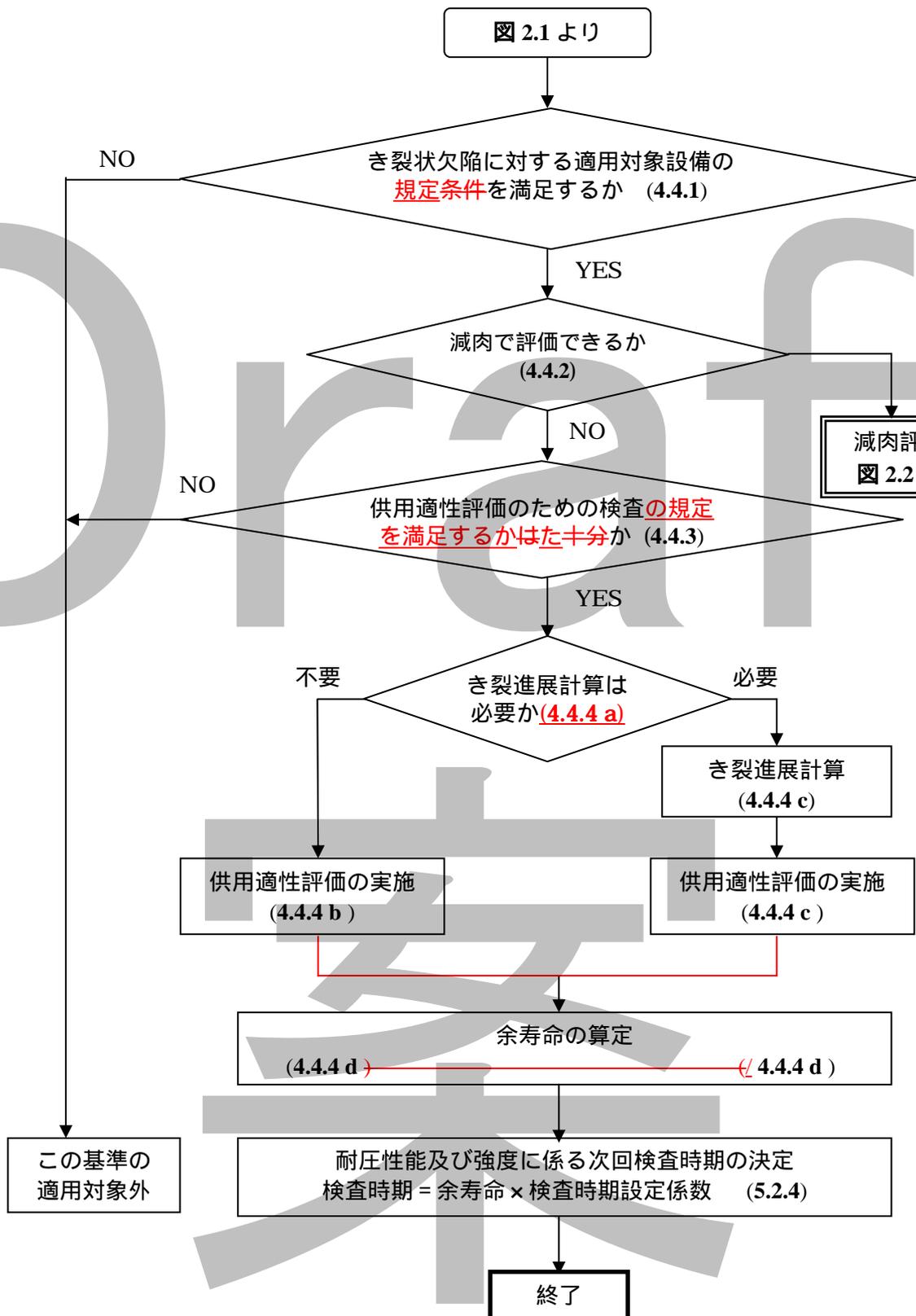
注1) 評価区分 の要領については、この基準ではまだ定められていない。
 注2) () 内の数字は、この基準での主たる該当項目の番号を示す。

図 2.2 減肉の評価手順



注) () 内の数字は、この基準での主たる該当項目の番号を示す。

図 2.4 水素侵食の評価手順



注) () 内の数字は、この基準での主たる該当項目の番号を示す。

図 2.5 き裂状欠陥の評価手順

表 4.2 水素侵食発生限界値 P_V^{cr} , P_W^{cr} [1-3]

評価対象部位	P_V^{cr}	P_W^{cr}
母材及び熱影響部（溶接後熱処理を実施し、熱影響部の硬度が H_V 230HV 以下の場合）	1) 母材の組織検査を行い、 図 4.2 及び 図 4.3 のそれぞれの曲線より求まる P_V 値のいずれか小さい値。 ただし、上限を 5.60 とする。 2) 組織検査を行わない場合は、4.95	1) 母材の組織検査を行い、 図 4.4 の曲線より求まる P_W 値。 2) 組織検査を行わない場合は、 - 9.1 → -9.0
熱影響部（熱影響部の硬度が H_V 230HV 超の場合、又は溶接後熱処理を行わない場合）	4.904.95	- 10.9 → -10.07

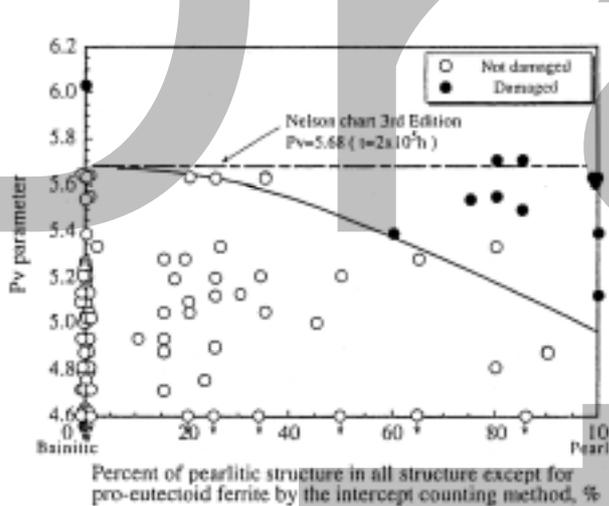


図 4.2 収集サンプルのベイナイト/パーライト面積比と、炭化物の回折線強度比と水素侵食パラメータ(P_V 値)の関係^[1] (実線は P_V^{cr} を示す。)

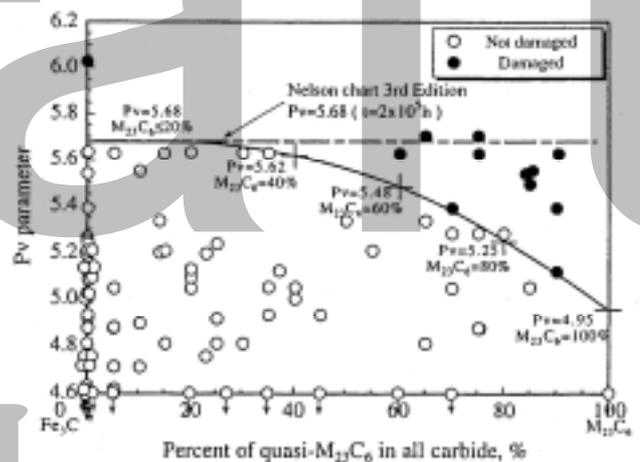


図 4.3 全炭化物中の $M_{23}C_6$ の割合と P_V 値との関係^[1] (実線は P_V^{cr} を示す。)

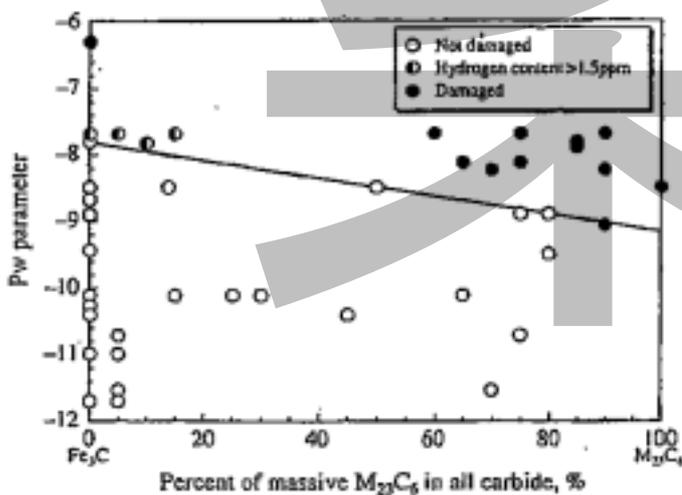


図 4.4

全炭化物中の $M_{23}C_6$ の割合と P_W 値の関係^[2] (実線は P_W^{cr} を示す。) 収集サンプルのベイナイト/パーライト面積比、炭化物の回折線強度比と水素侵食パラメータ(P_W)の関係

b) 余寿命の算定

水素侵食発生までの潜伏期間により評価した場合は、潜伏期間 t_1 よりこれまでの使用期間を除いた期間を余寿命とする。

4.3.5 減肉と水素侵食を併せて評価する場合の供用適性評価**a) 供用適性評価の評価区分**

供用適性評価は、2.5 に示す評価区分のみとする。

b) 評価区分の供用適性評価

減肉に対しては 3.2、3.3 及び 3.4 により、水素侵食に対しては 4.3.3 又は 4.3.4 により、それぞれ個別に供用適性評価を行う。

c) 余寿命の算定

減肉及び水素侵食のそれぞれの供用適性評価の結果より求まる余寿命の、いずれか短い方の余寿命を設備の余寿命とする。

4.3.6 水素侵食の供用適性評価の例

水素侵食の供用適性評価の例として、**附属書 10** を参考に示す。

[参考文献]

[1] 木村公俊、石黒徹、茅野林造、服部恭司、川野浩二、山本寛：“0.5Mo 鋼機器の水素侵食実体調査と金属組織要因の抽出” 鉄と鋼、Vol.85 No.10、(社)日本鉄鋼協会、(1999)

[2] 服部恭司、木村公俊、山本寛、岡田八郎：“0.5Mo 鋼製機器の水素侵食予測手法の構築” 鉄と鋼、Vol.85 No.10、(社)日本鉄鋼協会、(1999)

[3] “HYDROGEN ATTACK LIMIT OF C-1/2Mo STEEL”, Subcommittee on Hydrogen Embrittlement, Material Division, The Japan Pressure Vessel Research Council, (1987)

4.4 き裂状欠陥の供用適性評価

4.4.1 適用対象設備

この規定は、2.2.1 及び 2.2.2 の規定に加え、かつ、次の a) ~ f) をすべて満足する設備の供用適性評価に適用する。

- a) 設備の設計温度は、設備の材料のクリープ温度未満の温度であること。
- b) き裂状欠陥を有する部材の内半径 R と呼び厚さ t との比は、 $R/t \geq 5$ であること。
- c) き裂状欠陥を有する部材の呼び厚さ t が、150mm 以下であること。
- d) き裂状欠陥の位置は、応力集中箇所又は構造不連続部より $2.5\sqrt{Rt}$ (mm) 以上離れていること。
- e) 設備に負荷する荷重は内圧のみであること。耐震設計設備は適用対象外とする。
- f) き裂状欠陥の進展が内圧の繰返し以外では生じないことが明らかなこと。

4.4.2 き裂状欠陥を除去し、減肉として評価する場合の供用適性評価

4.4.1 の規定にかかわらず、次の a) ~ c) をすべて満足する場合には、き裂状欠陥をグラインダー、研削加工等により機械的に除去し、除去後の供用適性評価として 3.減肉の供用適性評価に従ってもよい。

- a) き裂状欠陥の発生原因を特定でき、再発防止されていること。
- b) 3.減肉の供用適性評価を適用するための条件を満足していること。
- c) き裂状欠陥を完全に除去すること。

4.4.3 供用適性評価のための検査

4.1.1 で定めなき裂状欠陥に対する各検査箇所に対し、**附属書 6 の 3.** に示す検査方法を参考にして検査を行う。

4.4.4 供用適性評価

a) 評価区分 の供用適性評価

き裂状欠陥に対する評価区分 の供用適性評価は、次の 1) 又は 2) による。

- 1) き裂状欠陥の発生原因が、表 2.1 における製作時の検査では未検出の欠陥又は遅れ割れによる場合であって、**評価対象である設備この基準を適用する事業者の使用者**が、き裂進展についての評価は不要であると判断する場合は、下記の b) に示す手順による。
- 2) **評価対象である設備この基準を適用する事業者の使用者**が、き裂進展についての評価は必要であると判断する場合は、下記の c) に示す手順による。

b) き裂進展計算が不要な場合の評価

次の手順により行う。

手順 1 : き裂状欠陥のモデル化

4.4.3 の検査によりき裂状欠陥寸法の特定を行い、欠陥形状のモデル化を行う。欠陥

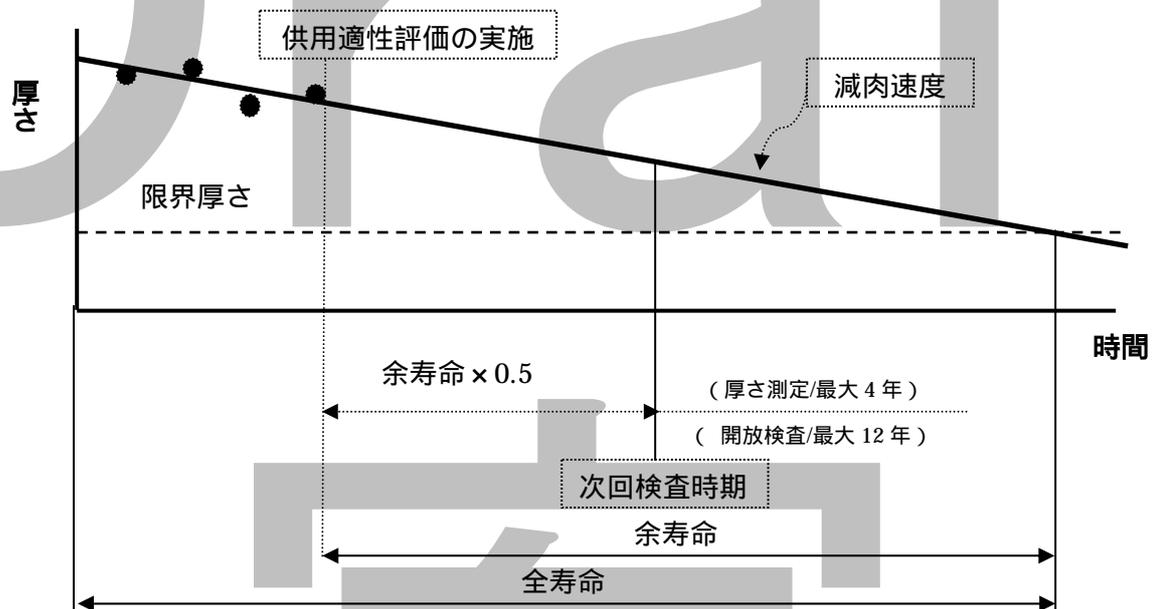
5. 次回検査時期の設定

5.1 次回検査時期

1.5 に規定する設備の耐圧性能及び強度に係る検査の次回検査時期は、損傷の種類に応じて 3. 又は 4. より得られる余寿命に検査時期設定係数を乗じて設定する。

5.1.1 検査時期設定係数

次回検査時期の余寿命に対する余裕度で、損傷の進展速度のバラツキと検査精度のバラツキの両方を考慮して設定する。損傷が減肉の場合の検査時期設定例を、**図 5.1** に示す。**図 5.1** の例では、検査時期設定係数は 0.5 としている。



備考：限界厚さとは、評価区分 の場合は最小厚さをいう。

図 5.1 次回検査時期の設定例（損傷が減肉で検査時期設定係数 = 0.5 の場合）

5.1.2 次回検査時期の区分

設備の余寿命に応じて定める設備の耐圧性能及び強度に係る検査の次回検査時期は、次の a) 及び b) の二つに区分する。

- a) 厚さ測定の次回検査時期
- b) 開放検査の次回検査時期

5.2 損傷が単独で存在する場合の次回検査時期の設定

この基準の適用対象損傷が、供用適性評価の管理単位に単独で生じる場合の次回検査時期は、

表 7.1 評価者の資格又は実務への従事経験

職務区分	評価区分	評価区分
FFS 組織の長	高圧ガス製造保安責任者（甲機）の資格に加え、次のいずれかの要件を満たしている者 ・ 5 年以上の実務経験 ・ 本社又は事業所等における、保安管理、設備管理又は運転管理を担当する部門の経験年数が通算して 10 年以上あること	
供用適性評価の最終承認者	高圧ガス製造保安責任者（甲機）の資格に加え、次のいずれかの要件を満たしている者 ・ HPI 設備診断技術者レベル 1 又はレベル 2 の資格 ・ 5 年以上の実務経験	高圧ガス製造保安責任者（甲機）の資格及び HPI 設備診断技術者レベル 2 の資格に加え、5 年以上の実務経験を有している者
供用適性評価の評価者	高圧ガス製造保安責任者（甲機又は乙機）の資格に加え、次のいずれかの要件を満たしている者 ・ HPI 設備診断技術者レベル 1 又はレベル 2 の資格 ・ 石油学会設備維持管理士（配管・設備）の資格 ・ 5 年以上の実務経験	高圧ガス製造保安責任者（甲機又は乙機）の資格に加え、次のいずれかの要件を満たしている者 ・ HPI 設備診断技術者レベル 1 又はレベル 2 の資格 ・ 5 年以上の実務経験
供用適性評価の実施者	次のいずれかの要件を満たしている者 ・ 3 年以上の実務経験 ・ HPI 設備診断技術者レベル 1 又はレベル 2 の資格 ・ 石油学会設備維持管理士（配管・設備）の資格	次のいずれかの要件を満たしている者 ・ 5 年以上の実務経験 ・ HPI 設備診断技術者レベル 1 又はレベル 2 の資格 ・ 石油学会設備維持管理士（配管・設備）の資格

備考 1 FFS 組織の長は、この基準を適用し、検査の計画、実施、評価、判定、判定後の措置及び記録の保管等の供用適性評価に係る規定基準類を整備・活用して、供用適性評価を自社内で確実に実施することに関する総括的な責任を有する者をいう。

2 供用適性評価の最終承認者とは、損傷及び損傷を有する設備等に関するデータ・状況を総合的に踏まえ、この基準を適用し、供用適性評価に基づく次回検査時期の設定の可否について最終的な判断を行う者をいう。なお、供用適性評価の最終承認者は、FFS 組織の長を兼ねることができる。

3 供用適性評価の評価者とは、この基準を適用し、供用適性評価に基づき、次回検査時期を設定する者をいう。なお、供用適性評価の評価者は、供用適性評価の実施者を兼ねることはできるが、供用適性評価の最終承認者を兼ねることはできない。

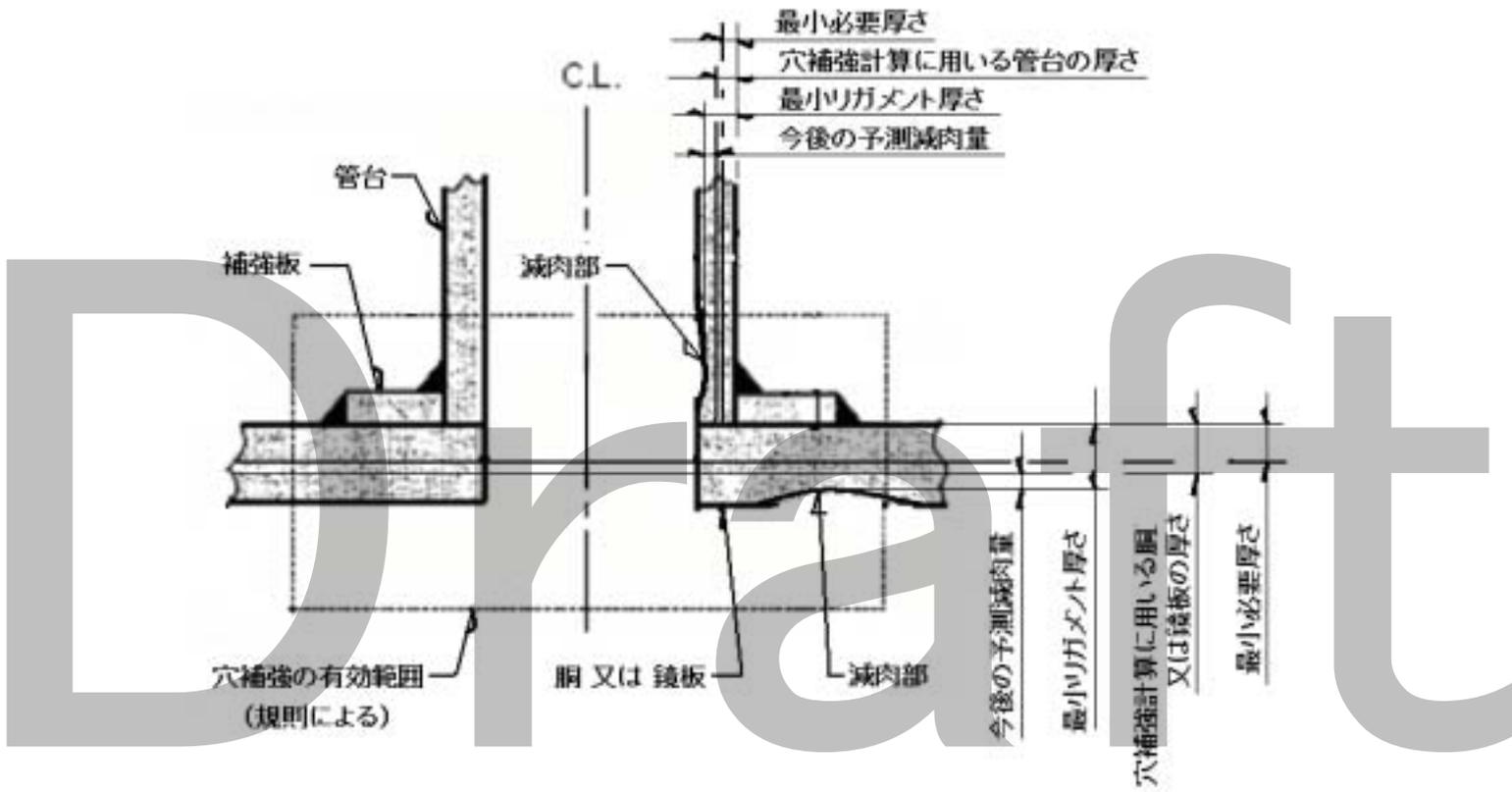
4 供用適性評価の実施者とは、この基準に定める手順に従って供用適性評価のための作業を実施する者をいう。

5 実務経験とは、損傷の検査、識別、判定などに係る業務をいう。

6 4.2 に定めるクリープ損傷の供用適性評価に関する供用適性評価の実施者及び評価者の資格については、本表の規定にかかわらず 4.2.3a) に定めるクリープ寿命評価者の規定による。

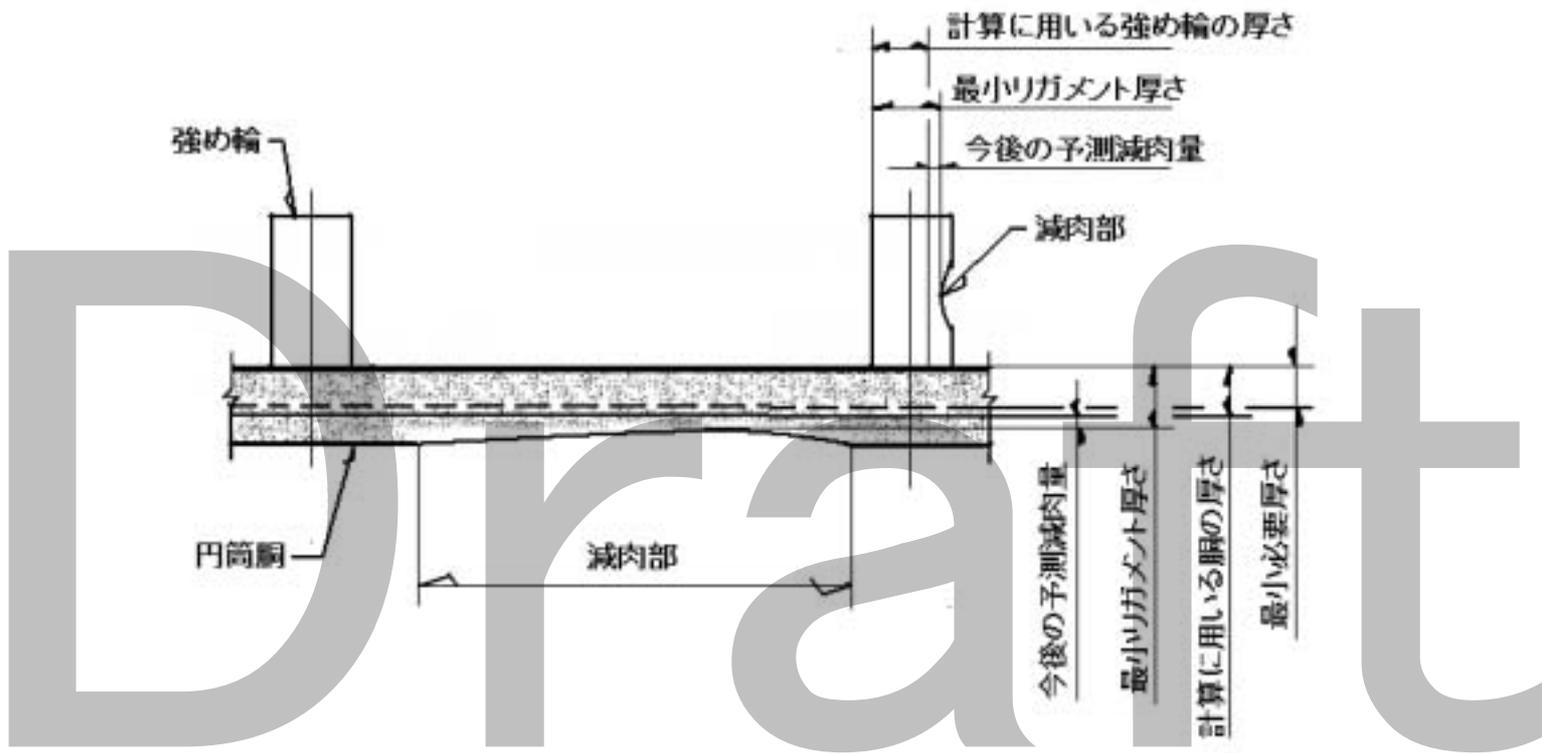
7.4 検査員の資格

供用適性評価のための検査データは、次の a) ~ c) までの検査に応じた検査員が測定したものでなければならない。



附属書 3 図 1 穴補強計算で用いる洞、管台及び補強板の厚さの求め方の例

案



附属書3 図3 外圧を受ける胴の強め輪の計算で用いる胴の厚さの求め方の例

案

附属書4 損傷の種類と特徴（参考）

序文

この附属書は、損傷の種類と特徴について参考のために記載するものであって、規定の一部ではない。

この附属書は、損傷の種類と特徴についての一般的な事項について示したものである。本基準の適用に際して、個別の損傷の評価を行う場合には、以下に掲げる参考資料又はその他の文献、最新の技術動向等を踏まえて、設備の使用環境、経験データ等を考慮して行うこと。

a) 個別の損傷についての参考資料

個別の損傷について詳細に示したのものとしては、次の1)～4)に示す図書、資料などがある。

- 1) 腐食防食ハンドブック（腐食防食協会編）
- 2) 防食技術便覧（腐食防食協会編）
- 3) JPI-8R-12-2006 劣化損傷の評価と対応（石油学会規格）
- 4) NACE（National Association of Corrosion Engineers）による各種資料

b) 石油精製装置、石油化学装置又は化学装置に関する参考資料

石油精製装置、石油化学装置又は化学装置に関する使用材料と腐食・損傷の特徴に関して示したのものとしては、次の1)～3)に示す図書、資料などがある。

- 1) JPI-8S-2-2006 設備維持規格（石油学会規格）
- 2) JPI-8S-1-2007 配管維持規格（石油学会規格）
- 3) JPI-8R-11-2006 防食管理（石油学会規格）
- 4) 石油精製装置の材料選定に関する資料(1998)（(社)石油学会）

なお、上記 a)及び b)の参考資料、文献等については最新版が発行された場合は最新版の内容も参照すること。

~~1. 損傷の形態~~

~~1 全面腐食~~

~~金属表面の全面に渡ってほとんど同一の速度で侵食が進む形態の腐食をいう。~~

~~全面腐食の典型例は、海水中での普通鋼にみられる。~~

~~2 局部腐食~~

~~全面腐食は、金属表面の全面に渡ってほとんど同一の速度で侵食が進む腐食であるのに対して、局部腐食は金属のある一部分のみ選択的に腐食が進む現象である。~~

~~3 孔食~~

~~孔食はステンレス鋼やアルミニウム、チタン、ジルコニウム、ニッケルとこれらの合金のように不働態性の金属材料に生じる。これら不働態化した金属表面にハロゲンイオン (Cl^- 、 Br^- 、 I^-) が吸着すると、この部分の不働態皮膜が壊れ、凹み状の腐食形態をとる。腐食形態から分かるように孔食内部では物質移動が困難となるため、腐食反応によって沖合いのハロゲンイオンを取り込み、金属ハロゲン化物を生成する。更に加水分解によって内部の pH が低下するため、孔食は成長し続けるようになる。~~

~~4 すき間腐食~~

~~自由表面で起こる孔食に対し、金属同士あるいは金属と非金属の間に存在するすき間で生ずる局部腐食をすき間腐食と呼ぶ。すき間内部の溶液は外部の溶液と容易に交換されないため通気差電池その他の濃淡電池が生成し、あるいはすき間内部で腐食性の腐食生成物が蓄積・濃縮することにより、すき間内部の pH が下がり腐食が進行する。実装置ではガスケットとの継手部、溶接不良によって形成された隙間、デポジット、酸化スケール、海洋生物の付着などが問題となる。~~

II. 損傷の概要

101 酸露点腐食

気体状の腐食性物質が温度の低下によって露点に達し、腐食性液体となって腐食を起こす現象である。代表的な例として、硫酸露点腐食がある。この腐食は重油などの燃料中に含まれる S 分が燃焼して SO_2 になり、その一部はさらに酸化して SO_3 となる。これに湿分が存在すると、ある温度以下で露点に達し、硫酸となってボイラや煙突などを腐食させる。

102 エロージョン

エロージョンとは、局部的、機械的、衝撃的な外力を受けて材料表面が徐々に脱離する現象をいい、化学的要因による脱離は含めない。そのような外力はキャビテーション、液滴あるいは固体粒子の衝突の際に発生する。

キャビテーション・エロージョンとは、キャビテーション（液中における蒸気またはガスを含む気泡の発生・消滅現象）が発生する、船舶のプロペラ、ポンプあるいは水車などの高速流体を取り扱う機器に見られる。金属材料にキャビテーション・エロージョンが発生する場合には、ある潜伏期間を過ぎた後に材料の小片が脱離し始め損傷が顕在化する。このような潜伏期間は、セラミックスや鋳鉄のような脆性材料には存在しない。

液滴衝突エロージョンは、液滴が高速で材料表面に衝突して発生する。雨中を飛行する飛行機や低圧の蒸気で駆動される蒸気タービンの回転羽根に見られる。

固体粒子衝突エロージョンは、スラリーを取り扱うポンプや配管、粉体の衝突する配管曲り部やサイクロンなどに生じる。損傷機構には、粒子の衝突角度、粒子の形状と大きさ、粒子の衝突速度、材料の硬さ等が複雑に影響する。

103 エロージョン・コロージョン

エロージョン・コロージョンは、流れ加速型腐食（Flow Accelerated Corrosion）とも呼ばれ、腐食性流体の流動により電気化学的腐食が加速される現象と、エロージョンとコロージョンが同時に発生する現象をさす。前者は、流動腐食と流速差腐食に分けられる。

流動腐食は、流動する環境液中で、静止液中に比べて全面腐食が加速されるエロージョン・コロージョン現象のことである。この全面腐食の加速は、流動により材料表面の境界層厚さが小さくなり、腐食のカソード反応を担っている酸素供給速度が大きくなることに起因する。また、高 TAN 値（0.5 以上）の原油を扱う場合、ナフテン酸を中心とする有機酸による厳しいエロージョン・コロージョンが生じる場合がある。

流速差腐食はマクロセル腐食^{注)}とも呼ばれ、同一金属表面で場所により流体流速が異なる場合、流速の小さい場所がアノードそして大きい場所がカソードとなるマクロセルが形成され、流速の小さい場所に著しい減肉が発生するエロージョン・コロージョン現象である。高温水のオリフィスの下流部や海水輸送鋳鉄製遠心ポンプの低流速部分などに発生する。

エロージョンとコロージョンが同時に発生する系は、キャビテーション・エロージョン、液滴衝突エロージョンあるいは固体粒子衝突エロージョンが腐食性の流体（液体、気体を問わない）

中で発生する際に見られる。

104 脱成分腐食（脱亜鉛、脱アルミニウム、脱ニッケル、~~脱炭素~~）

脱亜鉛腐食は、Cu-Zn 合金で亜鉛成分のみが選択的に溶出し、多孔質でもろい銅の相のみが残る現象である。15%以上の亜鉛を含む合金で発生する。環境としては、汚染された海水、淡水などで起こり温度が高いほど促進される。

脱アルミニウム腐食は Al を 12～17%含む Cu-Al 合金に海水中などの腐食性環境において発生し、また脱ニッケル腐食は Ni を 10～30%含む Cu-Ni 合金（いわゆるキュプロニッケル）を高温の海水中などで使用すると発生する。脱ニッケル腐食は、熱点腐食とも呼ばれる。

201 異種金属接触腐食

二つの異なった金属が電解質中で電氣的に接触しているとき、それぞれの金属の腐食電位の違いのために、より卑な金属の腐食が促進され、より貴な金属の腐食が抑制される現象をいう。一般的に海水は電導性が良好なため、特にこの腐食を受け易い。

202 酸素濃淡電池腐食

溶存酸素を含む水中において鉄は全面腐食形態をとって減肉する。しかし、鉄表面に異物が付着したり構造上のすき間があったりすると、その内部で激しい減肉が発生することがある。これが、酸素濃淡電池腐食である。この原因は、付着物下やすき間部では酸素の供給が不十分となるため、そこではアノード反応のみ進行し、一方外表面では十分な酸素が存在することよりカソード反応が進行しやすいことによる。

この腐食は、ステンレス鋼やニッケルなどのいわゆる不働態金属が、塩化物を含む環境に曝された際に生じる孔食やすき間腐食発生のきっかけともなる。

203 無機酸による腐食

金属の水溶液中における腐食は電位と水素イオン濃度に大きく支配される。水素イオン濃度の上昇は水素イオンの放電によるカソード反応速度を増大させ、更に腐食生成物や表面皮膜の溶解度を上昇させることにより腐食速度を増大させる。従って水素イオンを多量に含む酸水溶液は強い腐食性物質と言える。

一方、酸のアニオン側に着目すると物質により酸化性を有するものもある。酸化剤は自身の還元反応によるカソード反応増大に起因して腐食を促進させる場合や、金属の不働態化に寄与する場合もある。

203-1 硫酸腐食

硫酸の金属材料に対する腐食性は濃度に大きく依存する。例えば炭素鋼の場合、常温では、約 95%以上の濃硫酸にはよく耐えるが、これ以下の濃度では腐食速度が増大する。

一方、SUS304 の場合、耐食性を有する濃度は約 0.5%以下及び約 95%以上となり、これ以外の濃度域では耐食性を有さない

203-2 塩酸腐食

塩酸は金属に対し最も腐食性の強い酸の一つで、実用金属材料による取り扱いが困難なことが多い。

203-3 硝酸腐食

硝酸は酸化性を有する強酸であり、全濃度にわたって酸化性を示す。従って不働態化型の金属に極めて好都合な性質であり、耐硝酸性材料のほとんど全てが不働態型金属である。しかし不働態金属であっても硝酸濃度に伴って酸化力は変化し、低濃度では酸の強度と比較して酸化力が弱いので、不働態化能の小さい金属ではその腐食挙動が濃度によって複雑に変化する。

例えば鉄の腐食速度に対する硝酸濃度の影響は、硝酸濃度の増大に伴って腐食速度は増大して30%付近で最大を示し、それ以上では腐食速度は減少し、50%以上では不働態化が達成されて腐食速度は非常に小さくなる。

一方、ステンレス鋼では共沸濃度（68%）以下の濃度であれば安定な不働態皮膜の形成により工業的には SUS304L 鋼が使用できるが、更に硝酸濃度や温度が上がると系の酸化力が増大して過不働態腐食を生じて腐食速度は増大する。

203-4 炭酸腐食

湿潤炭酸ガスを含む油井、ガス井では炭酸ガス腐食（Sweet Gas Corrosion）と呼ばれる、激しい腐食現象が知られている。炭酸腐食の特徴は、（1）弱酸性環境にも関わらず、比較的大きな腐食速度を持ち（同一 pH の強酸と比較した場合、CO₂ 含有水による腐食の方が激しいことも報告されている。）かつ CO₂ 分圧依存性が高いこと、（2）腐食形態が虫喰い状（ringworm corrosion）あるいは台地状（mesa corrosion）になり、腐食で侵食される部分と腐食生成物によって保護される部分の対比が際立っていることである。

水素製造のリフォーマプラントの環境においては、CO/CO₂ を含むガスが凝縮するラインに炭酸腐食が生じる恐れがあり、ステンレス鋼を採用するなど適切な対策が必要となる。

204 有機酸による腐食

ギ酸は有機酸の中で最も強い酸の一つで、腐食性も最強のものに属する。鉄及びアルミニウムでは常温においても激しく腐食される。ステンレス鋼に対する腐食性は常温ではそれほど大きくないが、高温になると激しい腐食性を示し、中間濃度域でその腐食性は極大を示す。

酢酸の腐食性は低温では小さく、多くのステンレス鋼やアルミニウムなどが良好な耐食性を示す。しかし温度の上昇と共に腐食性が急激に増大し、その傾向は濃度が大きくなるほど著しくなる。また酢酸の腐食性は共存する不純物により大きく変化し、ステンレス鋼では塩化物イオンが共存する時、孔食を生じやすくなる。

205 アルカリ腐食

一般的にアルカリ水溶液は、酸に比べて金属に対する腐食性が小さい。これは金属表面に生成する水酸化物あるいは酸化物がアルカリには溶け難いこと等による。

常温での炭素鋼の腐食に及ぼすアルカリ側の pH 影響としては、中性から pH10 付近までは、酸素消費型となり、比較的大きな全面腐食性を示すが、pH10 以上で不動態化が起り、その後 48%NaOH 濃度まで使用可能な領域となる。ただし、高温では全面腐食性が増加すると共に、苛性割れ領域が存在するため注意を要する。炭素鋼製のボイラ蒸発管が水処理の不備や過負荷等の関係で、腐食や割れを起こすことがあるが、これは高温のアルカリ濃縮に起因した問題である。

ステンレス鋼は炭素鋼に比べ耐食性に優れているが、より高温、高濃度域では腐食及び苛性割れ領域に入るため使用に耐えない。ニッケル及びその合金の耐食性が最も優れており、使用温度及び濃度に見合った材料を使用する必要がある。

アンモニアは水に溶解して弱アルカリ性を示すが、その腐食性は銅への作用など特殊な例を除けば大きくはない。ただし応力腐食割れには注意を要する。

206 アミン腐食

モノエタノールアミン (MEA)、ジエタノールアミン (DEA) あるいはメチルジエタノールアミン (MDEA) は、石油精製プロセス、石化プロセスの酸性ガス (硫化水素ガスや炭酸ガス) の吸収液として用いられる。主として炭素鋼に腐食が発生し、その形態は全面腐食が一般的であるが、非常に大きい速度の局部腐食が発生することもある。

アミン腐食には以下の因子が影響をおよぼす。

a) 溶液負荷

溶液中の酸性ガスの量 (負荷) が大きいほど腐食は増加する。

b) 流速

流速が大きくなると保護皮膜となっている硫化鉄皮膜の破壊と再生が繰り返して発生し腐食が増加する。ただし、混在する不純物濃度や運転条件の影響もあり、単純な系の平均流速のみでの腐食速度の定量的な想定は難しい。

c) 不純物

アミン溶液中に混在する不純物は、一般的に腐食を加速する。不純物としては系外由来のもの (Cl⁻、CN⁻、COS、CS₂、CO₂、O₂、NH₃、有機酸等)、アミンと CO₂ との反応により生成するアミンの劣化生成物 (オキサゾリドン等) 及び通常の再生段階では分解しない熱安定アミン塩 (チオ硫酸アミン、チオシアン酸アミン等) がある。

207 ハロゲン化物腐食

ハロゲン化物溶液におけるステンレス鋼の腐食形態は塩化物溶液に代表されるように孔食、隙間腐食、応力腐食割れとなることが多い (応力腐食割れについては、300 ハロゲン化物応力腐食割れを併せて参照)。しかし、ハロゲンイオン (F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻) の種類の違いによりその腐食挙動は異なり、ハロゲンイオンのイオン半径、電子親和力、金属表面への吸着順位などの違いが腐食性の違いの原因として推定されている。

孔食については Cl⁻ 以外でステンレス鋼に孔食を発生させるハロゲンイオン種として Br⁻、I⁻ があ

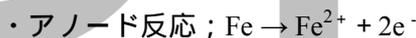
り、一方 F は孔食を発生させず全面腐食を促進する傾向にある。また孔食を発生させるハロゲンイオン種で中性からアルカリ性の溶液において比較した場合、I 環境は Cl⁻、Br 環境と比較して孔食電位は高く、孔食が起こりにくい傾向にある。

208 湿潤塩素、次亜塩素酸腐食

湿潤塩素や次亜塩素酸は非常に酸化性が強いいため、通常炭素鋼やステンレス鋼は使用できない。金属では、チタンや Ni-Cr-Mo 合金等が用いられる。

209 冷却水、工業用水腐食

各種工業で冷却水や保温水として水が使われている。特に清浄な水が必要な設備では純水が使われるが、一般には河川や湖水・井戸などの自然水が使われる。これらの水を用いた場合に生じる主な障害は、腐食とファウリング（汚れ）である。わが国の水は一般に Ca²⁺イオンや HCO₃⁻イオン等の含有量が少ない軟水であり、このような水をそのまま用いると、水中に含まれる溶存酸素の影響により炭素鋼や低合金鋼の腐食は次式の通り、酸素消費型（腐食形態は全面腐食的）となり、設備を腐食させる。



一方、冷却塔を用いた冷却システムでは冷却水は濃縮され、水温も高くなるので CaCO₃ のスケールを生成する。腐食生成物や系内に持ち込まれた塵埃、微細な土砂等が壁面に付着したり、流速の遅い所でスラッジとなり堆積する。微生物も粘着性物質（スライム）を出して壁面に付着する。スケールやスラッジ、スライム等による系内の汚れをファウリングと呼んでいる。ファウリングは、伝熱障害、圧力損失、二次的腐食、腐食抑制剤の作用の妨害などを引き起こす。これらの障害を防止するために、腐食抑制剤やスケール防止剤、殺菌剤等を用いた種々の水処理がなされている。ここでは、腐食抑制剤について述べる。

腐食抑制剤は次の三つの観点から分類することが出来る。まず、腐食抑制機構の観点から、腐食反応のアノード過程及びカソード過程の何れの過程の抑制程度が大きいかによってアノード抑制型、カソード抑制型及び混合抑制型に分類される。アノード抑制型のうち、酸化力の強い亜硝酸塩やクロム酸塩は金属を不動態化して腐食を抑制するので、特に不動態化剤と呼ばれている。一方、化学成分の観点から、無機抑制剤と有機抑制剤に大別され、さらに一般に用いられている化合物の分類法に従って分類される。また、腐食抑制剤によって形成される皮膜に着目して、酸化皮膜型、沈殿皮膜型、吸着皮膜型にも分類される。

一方、ステンレス鋼は水中では表面に不動態皮膜が形成されるため全面腐食を起こすことはなく、高流速域でも極めて安定である。しかし、塩化物が存在し、これが濃縮するような場合には、応力腐食割れや孔食、隙間腐食等を起こすことがあるため注意を要する。銅及び銅合金も中性の水中では良好な耐食性を示すが、pH が 7 を切ると腐食速度が増大する。また、高流速下ではエロージョン・コロージョンを生じるため流速制限をする必要がある。

210 海水腐食

海水の性状の特徴として、

- (1) 溶存酸素を含む中性水溶液である。
- (2) 塩化物イオンなどを多量に含む。
- (3) 高い塩濃度のため電気伝導度が高い

ことなどが挙げられる。

鋼や鋳鉄の腐食は溶存酸素の還元反応が主体となるため、その腐食速度は、溶存酸素が金属表面に拡散・到達する速さに支配される。従って、流速が増加すれば、材料表面への溶存酸素の拡散が促進されるため、腐食速度は増大する。銅系材料は表面に Cu_2O 、 CuO_2 、 CuO などの腐食生成物を形成し、これらが保護皮膜として作用するため、低流速下では良好な耐食性を示す。しかし、この皮膜は比較的低い流速で破壊されるため、流速の上限 $1.5 - 2.0 \text{ m/s}$ 数 m/s 以内に制限する必要がある。

塩化物イオンはステンレス鋼などの不働態金属に種々の形態の局部腐食をもたらす。ステンレス鋼及び一部のニッケル基合金は孔食及び隙間腐食を起こし易い。チタンも高温の海水中では隙間腐食を発生する。また、高温の海水中ではステンレス鋼は応力腐食割れを起こす危険性があるため注意を要する。

211 湿潤硫化物腐食

石油精製の分解工程等で硫黄や硫化水素を含む石油を処理した場合、処理後の流体に水と硫化物が混在する場合がある。

pH が低い場合は、炭素鋼や低合金鋼に割れや腐食を起こす。材料に応力が負荷されていたり残留応力が存在したりする条件下では、応力腐食割れを起こすが、割れが発生する条件に無い場合は、激しい全面腐食や局部腐食を起こす場合がある。

中性またはアルカリ性の場合は、炭素鋼や低合金鋼の表面に硫化鉄被膜を形成して保護するため、腐食は抑制される。しかし、pH6.6～8.8 の範囲では、硫化鉄被膜はポーラスとなるため、防食効果は少ない。またシアンが存在すると、硫化鉄被膜を溶解除去するので、腐食を加速する。従って、シアンが含まれている場合にはその対策が必要である。

注) 硫化物腐食環境での材料については、NACE MR0175/ISO15156 (Petroleum and natural gas industries—Materials for use in H_2S -containing environments in oil and gas production) を参考にするとよい。

212 水硫化アンモニウム腐食

水素化脱硫装置の反応塔生成油中には水素化脱硫、脱窒素反応などにより生成した多量の硫化水素 (H_2S)、アンモニア (NH_3)、塩化水素 (HCl) が存在するが、冷却の途中にこれらが水硫化アンモニウム (NH_4HS)、塩化アンモニウム (NH_4Cl) として析出する。

脱硫装置、水素化分解装置何れにも共通して反応塔は高温高压の水素雰囲気さらされるので、その材料は高温強度と耐水素性から Cr-Mo 鋼が使用されており、内面は耐高温硫化腐食性を考慮して SUS347 ステンレス鋼オーバーレイが施工され使用されている。一方、エフルエントクーラ

一等の低温部では腐食性が緩やかと考えられて炭素鋼が使用されているが、流体の激突部、乱流部等の流動の影響を強く受けた部位で NH_4HS 、 NH_4Cl に起因したと思われる異常腐食が経験されている。

【腐食防止対策】

- 1) K_p 値 $\{(\text{mol}\%\text{H}_2\text{S}) \times (\text{mol}\%\text{NH}_3)\}^{\text{注}}$ により推定される流体の腐食性に対応した適性流速の適用。

注) “Survey of Corrosion in Hydrocracker Effluent Air Coolers”, R.L. Piehl, Material protection, Jan.1976

- 2) 水注入によるドレン水中の NH_4HS 濃度管理(NH_4HS 濃度 2 wt% 以下の場合には腐食が生じないといわれ、水注入による希釈の目安とされている。ただし、近年流速 3.5 m/s 以下では 10 wt% 以下、流速 3.5 m/s を超える場合には 4 wt%以下でもよいといわれている。)
- 3) 注入水質管理 (脱気が望ましい)
- 4) 適正流速を維持する為の配管構造
- 5) スケール堆積防止

213 HCl-H₂S-H₂O による腐食

石油精製の主蒸留塔の塔頂部で発生する湿性腐食である。原油中に含まれる塩類のうち塩化マグネシウムや塩化カルシウムは加水分解により塩化水素を発生させる。これと原油中に含まれる硫化水素及びスチームの凝縮水とで pH が低下し激しい腐食が発生する。

対策としては、アンモニアにより中和処理、アミン系防食剤、ソーダの注入などが行われる。この際、塔内で生成する中和生成塩を系外に取り出すことが難しいため、チューブの閉塞や二次的な腐食を引き起こす可能性も有り、中和剤の選定には注意を要する。管理値としては、オーバーヘッドレシーバー凝縮水で管理され、pH は 6 ± 0.5 程度、塩化物イオンは 20ppm 以下が望ましいとされている。

装置材料には、チタン、フェライト系ステンレス鋼あるいはモネルなどが用いられる。

214 迷走電流腐食、土壌腐食

地中の金属体は、その規模、埋設深度にもよるが、地層の不均一性のほか異種金属・隣接施設などの影響を受けるので、水中に比べその腐食は複雑な様相を呈する。地中における自然腐食は土壌中に含まれる水分に起因するもので、本質的には水中の腐食と同じ電気化学的機構に支配される。従って、その腐食性は金属側因子による影響を受けるが、単一金属の場合、腐食性は環境因子である土質に多く支配される。土質としては、土壌の組成、含有ガス、バクテリアなどの化学的因子のほか、土壌の粒径分布、通気性、含水量などの物理的因子が重要である。特に土壌の抵抗率と復極性とが腐食速度を決定することが多い。土壌の電導性は含水量と溶解塩類により、また復極性は土壌の通気性及び微生物作用により左右される。

土壌腐食は鋼や鋳鉄などの埋設配管などで問題になることがあるが、この防食法として、流電陽極法、外部電源法などの電気防食と塗覆装 (タールエポキシ塗装やポリエチレン被覆など) による防食を併用するケースが一般的である。また、電車などの迷走電流による腐食もあるので、

対応策について考慮する必要がある。

215 液体金属腐食

溶融金属による材料の損傷は、単純な溶解、質量移行、不純物の反応、液体金属脆化、液体金属による合金化、液体金属元素の粒界への侵入に分類される。ここで、単純な溶解及び質量移行が滅内に該当する。

附属書 4 表 215 にステンレス鋼の主成分の液体金属への溶解度を示すが、溶解度が大きい場合に溶解が進むことはもちろんである。しかし、溶解度が ppm レベル以下と小さい場合であっても溶解が進むことがある。溶融金属中に溶解した金属が飽和すれば溶解は停止するが、同一系内に温度勾配があると高温部と低温部で差があるために、一般に高温部で溶解が進み、低温部で析出し溶解は継続する。いわゆる温度差質量移行現象により腐食が起きる。このような質量移行は、温度が一定であっても、異種金属が使用されていると異種金属の共通成分元素の活量に差があり質量移行が生じる、等温質量移行現象である。

<引用文献> 腐食防食ハンドブック 腐食防食協会編(丸善):p.239

溶融金属中への合金金属成分の溶解度が大きい場合に溶解が進むのは当然であるが、溶解度が ppm オーダーである場合でも溶解が進行する場合がある。溶融金属中に溶解した金属が飽和すれば溶解は停止する。しかし、同一系内に温度勾配があると高温部と低温部で溶解度に差があるために、一般に高温部で溶解が進み、低温部では析出が生じて溶解は継続し、温度差質量移行現象により腐食が生じる。このような質量移行現象は温度が一定の場合でも異種金属が使用されていると共通成分元素の活量差に起因して質量移行(等温質量移行現象)が生じる。

附属書 4 表 215 ステンレス鋼成分の液体金属への溶解度 (700 (973K))

溶媒	溶質 (at%)		
	Cr	Fe	Ni
Li	<0.01	<0.01	0.019
Na	<0.01	<0.01	<0.01
K	不明	0.01	<0.01
Mg	不明	0.04(?)	20
Al	0.35	2	4
Zn	3 ~ 5(?)	4	5
Cd	<0.01	<0.01	30
Hg	<0.01	<0.01	0.05(?)
Sn	2	1.5	14
Pb	0.5(?)	0.001	3
Sb	13	5	7
Bi	0.15	0.012	63

216 微生物腐食

微生物腐食は、バクテリア、菌類及び藻類が直接的あるいは間接的に関与して、腐食が加速される現象である。直接的関与とは、微生物がアノード反応やカソード反応を促進することを意味し、間接的関与とは、微生物の代謝物が腐食を加速することを意味する。

微生物には大きく分けて、嫌気性菌(代表的なものは硫化水素雰囲気中のバクテリア)と好気性菌(一般の細菌)があるが、いずれの場合にも微生物腐食を起こす可能性がある。

微生物腐食は、炭素鋼、低合金鋼、各種ステンレス鋼、アルミニウム、銅及びニッケル基合金等非常に多くの鋼種で発生する。

微生物腐食が発生するには水が必要であり、それが滞留した低流速の状態が微生物成長を加速させ腐食を発生させる。環境は概ね次のような所である。

- a) 底水の残った熱交換器
- b) 水の滞留した配管
- c) 未殺菌の井戸水等で水圧試験を行いその水が残存したタンク
- d) 消火システム（スプリンクラー）

対策としては、水を使用する系の殺菌、水の滞留部や低流速部を無くす設計、水圧試験後の完全脱水、設備の内面コーティングなどがある。

217 外面腐食

外面腐食の一つとして、保温や保冷材下で起こる炭素鋼の保温材下腐食外面腐食（CUI: Corrosion Under Insulation: CUI）があり、は、その検出が非常に困難である点で設備管理上非常に大きな問題となっている。

炭素鋼の CUI の支配因子は以下のような事項が挙げられる。

- a) 運転温度
材料表面に水分が結露し得る温度（例えば -4 ~ 150 ~~-10 ~ 120~~ 程度）で発生しやすい。
- b) 雰囲気の要因
沿岸部やクーリングタワーからの飛沫の影響を受ける場合には促進される。一方、乾燥条件では緩和される。
- c) 塗装の品質
外面の塗装の有無、また塗装があったとしてもその品質（例えば、下地処理の良否や重塗装の有無）で耐食性は大きく左右される。
- d) 断熱材の状態良否
断熱材の外装が不十分であったり、シールに不備があったりすると水分の浸入を許す。
- e) 配管サポート
配管が梁の上に直接乗ってサポートされていたりすると、CUI は加速しやすい。

218 高温酸化

金属が高温で酸化性の気体や熔融液体に触れて酸化される現象で、一般に高温の酸素または空気雰囲気下で金属が酸化される現象を指す場合が多い。高温酸化の範囲は明確ではないが、一般に酸化速度が放物線則に従う温度範囲（約 300 以上）からの酸化現象をいう。酸化反応を大別すると界面反応と拡散反応とに分類される。前者は金属原子が金属イオンと電子に分離して、酸化物皮膜内を移動する反応（ $Me \rightarrow Me^+ + e^-$ ）で、一方、酸化物と酸素ガスとの界面反応は金属表面に付着した酸素ガスが酸素イオンとなって、酸化物皮膜内を移動する反応（ $O + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ ）となる。後者は拡散する物質の大小が問題で、大きいものに比べ小さいものの方が拡散しやすい。

219 高温ハロゲン化腐食

ポリビニルモノマー分解炉、廃却炉、都市ゴミ焼却炉などでしばしば遭遇する高温腐食である。Cl₂、HCl などのハロゲンガスは腐食性が強く、たいいていの金属、合金は激しく腐食される。腐食

生成物である金属ハロゲン化物、例えば FeCl_3 、 CrCl_3 は融点及び沸点が低く、そのうえ蒸気圧が高く揮発性に富み容易に昇華するため、遷移的存在で腐食を著しく促進させる。金属塩化物の融点、沸点を次表に示す。

附属書 4 表 219-1 塩化物の融点及び沸点

材 質	M.P. (°C)	B.P. (°C)
FeCl_2	677	1012
FeCl_3	308	315
CrCl_2	815	1300
CrCl_3	昇華	945
NiCl_2	963	915
CoCl_2	740	1053
MoCl_4	317	410

<引用文献> 腐食防食ハンドブック 腐食防食協会編(丸善) : p.147

もう一つの特徴は、Cr のような活性合金元素が容易にハロゲン化腐食を受けやすいことである。Cl を含むプロセスガスに O_2 が共存する場合、ステンレス鋼のように Cr_2O_3 皮膜が鋼表面に均一生成するような材料はガスが Cr_2O_3 皮膜と反応して蒸気圧の高い CrO_2Cl_2 を生成するため鋼は腐食される。酸素と共存する場合は、更に低融点で揮発性の高いオキシ塩化物 (CrO_2Cl など) を生成する。また KCl や NaCl が共存しているとより蒸気圧の高い錯化合物(例えば K_3CrCl_6 、 NaFeCl_4) を生成して腐食を促進する。HCl ガスも Cl_2 ガスと同様な挙動を示す。

220 水蒸気酸化

水蒸気中での鋼の高温酸化は事業用ボイラの過熱器管、再熱器管、主蒸気管等で見られ、水蒸気酸化として知られる。鋼種により酸化量に差はあるが、水蒸気酸化速度は大気酸化速度の 10 ~ 20 倍の速さである。その理由として LeMay は水蒸気酸化の場合生成する Cr_2O_3 皮膜が水に溶解して運び去られる為に酸化が激しく進行すると考えた。

水蒸気酸化で形成されるスケールは 2 層構造になっており、外層側がヘマタイトとマグネタイトで、内層側が Fe、Cr、Ni を含むスピネル型酸化物である。ステンレス鋼が水蒸気と接すると表面に Cr 酸化物が生成し、その欠陥部を鉄が拡散して酸化鉄が生成する。一方酸素は内部に拡散して内層を形成すると考えられている。

水蒸気酸化に対する結晶粒度依存性は大きく、結晶粒度が小さい程酸化減量は小さくなっている。また合金元素については Cr の影響が大きく、Cr 含有量の増加に伴い酸化減量は減少し、Cr 含有量が 25% 以上になれば結晶粒度の影響を無視しうる程度になる。

水蒸気酸化防止対策としては、1) 材料選定、2) 表面仕上げ、3) 結晶粒度調整等が挙げられる。

221 高温硫化

S 蒸気や H_2S 等による硫化現象が知られている。一般的に硫化は酸化に比べて作用が著しいと言われている。その理由は硫化物が酸化物に比べて、1) 安定度が小さく、2) 容積比が大き過ぎ、3) 格子欠陥が多く、4) 融点・沸点が低く蒸気圧が高く、5) 金属あるいは酸化物との共晶点が高い

く (Ni-NiS 645、FeO-FeS 935、Fe-FeS 985) 6) 低原子価硫化物を作る等の性質がある、からと言われている。

一般的に耐酸化性の大きい耐熱鋼 (高 Cr-Al 系等) は耐硫化性に優れているが、Ni や高 Ni 合金は融点 (787) の低い NiS を生成するため硫化に耐えない。

Cr、Al、Si は耐硫化性改善に有効な元素である。高温硫化腐食を防止するには鋼中の Cr 濃度を高めることが著しく効果的である*。水素化脱硫装置の例では、高温硫化対策として 350 ~ 400 の高温高压条件下で 5 ~ 9Cr-Mo 鋼、ステンレス鋼又はそのクラッド材が使用される。また、硫化水素は 350 を越す高温では激しい腐食性を示すため、耐食性皮膜として $FeCr_2S_4$ が必要となり、この皮膜を安定に作るには 12%以上の Cr 含有が有効であることから、ステンレス鋼又はそのクラッド材が用いられる。

参考文献

- 1) Backensto, E.B. et al., "High Temperature Hydrogen Sulfide Corrosion", Corrosion, 12, 22 (1956)
- 2) 西野、山本、"脱硫装置の金属材料"、石油学会誌、12、No.6、pp450 (1969)

222 溶融塩腐食、バナジウムアタック

溶融塩はイオン性融体であり、そのイオン自体が腐食反応の酸化剤となる場合と雰囲気中からの酸素等が酸化剤となる場合がある。溶融塩腐食は、これら酸化剤の作用で通常的气体腐食と比較すると大きな腐食反応を示し、加速酸化する現象である。

重油を燃焼するボイラでは、重油中に不純物として含まれる V、Na、S が低融点油灰の主成分となって高温部に付着堆積し、構成材料を加速酸化させる現象がある。特に、油灰中の V が顕著な腐食作用を及ぼす現象がバナジウムアタックであり、溶融塩腐食の一種である。

バナジウムアタック環境の腐食性を評価するには、対象部位の付着灰の化学成分に関する知見が必要である。ボイラの過熱器、再熱器などの高温伝熱部に付着した燃焼灰の融点を付着灰の化学成分との関係で整理した結果が報告されており、その報告では付着灰の溶融開始温度は付着灰の (Na + S) / V (原子比) で整理でき、付着灰中に V が多いほど、Na、S が少ないほど灰の溶融開始温度は低くなり、ボイラ管の腐食が懸念されることを示している。

バナジウムアタック防止策として燃料に Mg 化合物などを添加し、付着灰の融点を上昇させる防食法の採用や、優れた耐食性を示す 50Cr-50Ni クラスの合金の使用などが挙げられるが、本材料は加工性に乏しい問題点がある。

223 浸炭、メタルダスティング

浸炭は、炭素鋼又は合金鋼が高温の CO/CO₂ 雰囲気又は炭化水素雰囲気に曝されたとき、次のメカニズムで生じ、引張強度、延性、靱性の低下が生じる。

- a) 熱解離による炭素の生成、
- b) 金属表面の酸化皮膜の局部的破壊、
- c) 酸化皮膜破壊部より金属中への炭素の侵入・拡散、 $M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 などの炭化物の形成。

一般に、高温ほど浸炭が促進されるが、雰囲気ガスの種類によって影響は異なる。CO ガスの

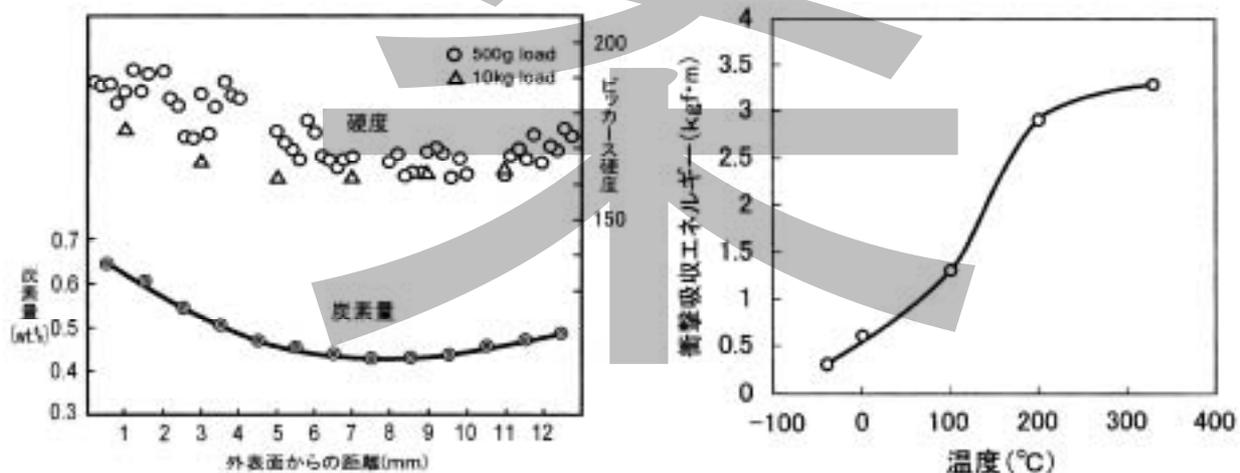
場合は、CO が高温ほど安定となって炭素が生じにくくなることから 700 付近が最も浸炭速度が大きくなる。メタンなどの炭化水素の場合は温度が高くなるほど不安定となって炭素が生じやすくなることから、高温ほど浸炭が促進される。

附属書 4 図 223-1 及び**同図 223-2** は、流動接触分解装置の内部部材（650～700 で約 16 年間使用された 2.25Cr-Mo 鋼）の浸炭事例であり、板厚方向の炭素量の変化と硬度的変化、及び衝撃吸収エネルギー値の試験温度による変化を示した。

浸炭に対する主な対応を以下に示す。

- Cr、Ni、Si などの元素が耐浸炭性の改善に有効であり、特に高 Si 系 HK40 や HP 材が開発、使用されて以降、浸炭損傷が激減している。また、内表面の平滑仕上げが浸炭防止に有効であることが知られておりこれらの対応が望ましい。
- 硫黄分（S）の添加は浸炭防止に有効である。これは、S が金属表面に吸着し、炭素析出、浸炭速度を遅らせるためと説明されている。
- 局部加熱が浸炭に影響することが知られており、コーキング防止、周期的なデコーキングなど運転管理面からの対応が望ましい。
- 浸炭は、まず鋼材表面から発生し、徐々に板厚方向に進展する。従って、浸炭が発生したからといって直ちにそれが問題となることはない。浸炭層の厚さを除いた健全層の厚さが、設備の強度上の必要厚さ以上に確保されていれば問題はなく、浸炭層の厚さを計測し、それから求められる健全層厚さの経時変化を直線回帰などを行い、余寿命を予測するのが一般的である。

メタルダスティングは、浸炭部がグラファイト、金属、炭化物、酸化物などの粉体となって離脱する現象である。この現象は、酸化物保護皮膜が不安定な 700 以下の環境で観察されることが多い。石油精製装置では、例えば、連続再生式接触改質装置における加熱炉管（2.25Cr-1Mo 鋼及び 9Cr-1Mo 鋼）のメタルダスティング事例があり、2.25Cr-1Mo 鋼の場合、625 くらいからメタルダスティングが起きはじめ、650 で最大の侵食度を示し、9Cr-1Mo 鋼の場合、650 以上になると浸炭が激しくなると報告されている。



附属書 4 図 223-1

浸炭部材の炭素量と硬度的変化

附属書 4 図 223-2

浸炭部材の常温及び高温における衝撃試験結果

附属書 4 - 14 試験結果

<引用文献> 石油学会規格 劣化損傷の評価と対応 JPI-8R-12-2003

224 窒化

高温のアンモニアガスなどの活性な窒素化合物は、350 程度になると金属表面で金属の触媒作用により N、H などに解離する。窒化は、その解離した N 原子が金属内部へ侵入し、材料が硬化、脆化する現象である。窒化の過程は浸炭と同じく、次のメカニズムで生じると考えられる。a) 金属表面への物質移動と吸着、b) 金属表面での解離（触媒反応）、c) 金属中への N 原子の侵入・拡散、 Fe_4N 、 Cr_2N 、 CrN などの窒化物の形成。

窒化速度に影響を及ぼす因子として、温度、アンモニア分圧、合金組成がある。温度は一般に高温ほど顕著であるが、550～700 程度でピークを示す報告もある。アンモニア分圧に関しては低圧ほど穏やかである。合金組成については概して Ni が高いほど耐窒化性が高く、低合金鋼に比べてオーステナイト系ステンレス鋼の耐窒化性は格段に良い。Cr-Mo 鋼では、Cr 量の増加は窒化を抑える効果がある。

窒化を受けると材料が硬化や脆化を生じるが、窒化層は剥離しやすいので減肉も進む。ステンレス鋼の場合は、窒化とともに脆化と Cr 欠乏（Cr が窒化物として固定されて母相中の Cr 量が低下する現象）が起る。そのため所要の Cr 量によって維持されている諸特性（耐酸化性、耐水素侵食性）が低下する。

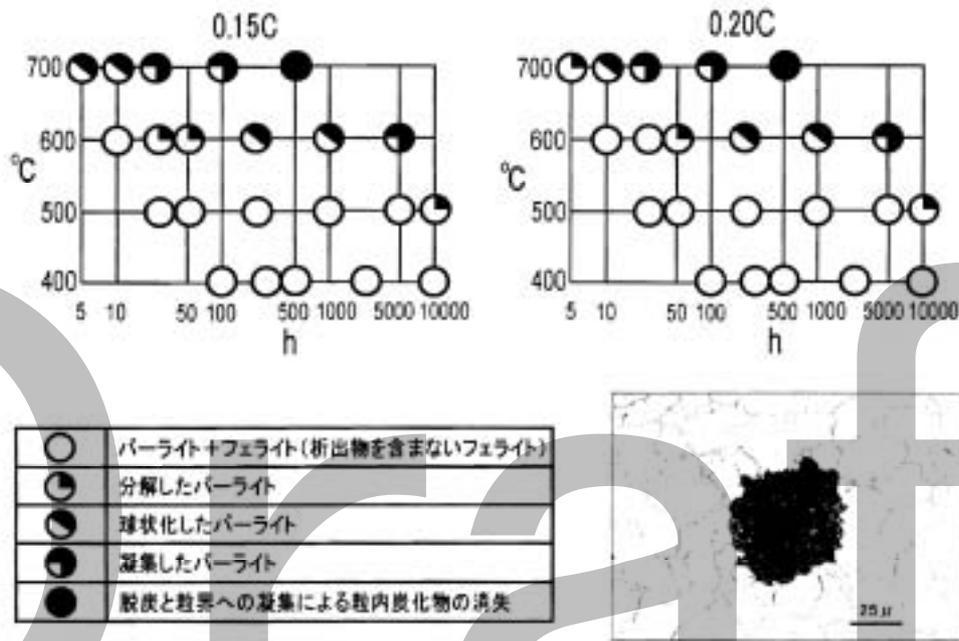
225 黒鉛化

黒鉛化は、炭素鋼や C-0.5Mo 鋼が 450 程度以上の高温に長期間曝されると、パーライト組織やベイナイト組織中の炭化物が分解し炭素が凝集析出し、強度低下を招く温度・時間依存型の劣化現象である。この現象で注意すべき点は、溶接熱影響部に鎖状に連なった黒鉛（溶接融合線にほぼ平行な分布形態となる）であり、材料強度にも影響を与えることがある。

附属書 4 図 225-1 は炭素鋼（0.15C 及び 0.20C）の長時間加熱による組織変化を示したものであり、いずれの場合も、600 ×5000hr で黒鉛（グラファイト）が確認されている。黒鉛化に対する最高使用温度は国内外規格で規定されているが、その値は規格によりやや異なる。JIS 規格においては、圧力容器用鋼材 SB 材（炭素鋼）は 450、SB-M 材（C-0.5Mo 鋼）は 475 をそれぞれ超える温度で長時間使用する場合は、材料の黒鉛化に注意しなければならない。

黒鉛化に対する主な対応を以下に示す。

- a) 上記の最高使用温度を超える運転温度で炭素鋼又は C-0.5Mo 鋼が使用されている場合は、黒鉛化による劣化現象が現れる以前に金属組織中の炭化物の変化が生じることから、それらを確認することにより黒鉛化の兆候を知ることができる。
- b) 材料選定においては Cr や Mo は炭化物を安定化させて、耐黒鉛化性能を高めるので有効である。



附属書4 図225-1 炭素鋼の加熱による組織変化

<引用文献> 石油学会規格 劣化損傷の評価と対応 JPI-8R-12-2003

案

300 ハロゲン化物応力腐食割れ

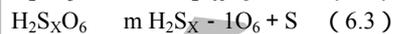
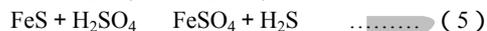
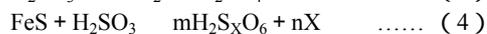
応力腐食割れについては何れのハロゲンイオン種においても応力腐食割れを起こす。F環境における応力腐食割れ事例としては、湿性HF(酸性)環境においてNi基合金のモネル400、NCF600、NCF750が粒内及び粒界応力腐食割れを起こした事例、低濃度の中性NaF溶液にて鋭敏化熱処理したSUS304鋼が粒界応力腐食割れを起こす事例が挙げられる。(207 ハロゲン化物腐食を併せて参照。)

301 ポリチオン酸応力腐食割れ

ポリチオン酸^{注1)}応力腐食割れ(以下、ポリチオン酸SCCと略す。)は、オーステナイト系ステンレス鋼の鋭敏化^{注2)}、応力の存在及び環境の3因子が条件的にそろった場合に発生する。

材料が鋭敏化する可能性は、製作時と使用中とに大別できる。製作時の鋭敏化は鋼種、溶接入熱及び溶接後熱処理などによって異なり、使用中の鋭敏化は使用温度によるところが大きい。応力源としては加工又は溶接による残留応力が一般的である。ポリチオン酸は、装置の停止中など、硫化鉄が存在し、かつ水と酸素が存在する環境で発生する。鋭敏化した箇所はポリチオン酸により粒界型の割れを生じる可能性がある。

注1) $H_2S_XO_6$ ($X=3\sim 6$)の分子式で表される無機酸。高温硫化物腐食によって生じた硫化鉄が装置の停止中に、水分及び酸素と以下のように反応して生成する。



注2) ステンレス鋼中のクロムがクロム炭化物として結晶粒界に析出することにより、結晶粒界近傍のクロム濃度の低下が生じ、その部分が選択的に腐食を受けやすい状態になること。ステンレス鋼が高温の一定範囲に保持されると生じ、オーステナイト系ステンレス鋼ではこの温度範囲はおおよそ600～800の範囲にあり、650～750の範囲では極めて短時間に鋭敏化する。

【損傷を受けない事例】

応力腐食割れは材料の鋭敏化と応力の存在、ポリチオン酸の生成という3条件によって発生するため、3条件がそろわない下記の場合、ポリチオン酸SCCは生じないものと評価できる。

- 1) オーステナイト系ステンレス鋼を使用していない設備
- 2) 硫化物がない環境で使用されている設備
- 3) 安定化ステンレス鋼を用い、安定化熱処理を実施するなど溶接部を含む耐圧部材が鋭敏化する恐れのない条件で製作され、若しくは安定化ステンレス鋼以外のステンレス鋼にあっては鋭敏化が認められないことが確認されたもので、430以下の温度で使用される設備。

ここで、安定化ステンレス鋼とは、次のような成分調整によって割れ抵抗性を高めたものをいう。

鋼 種	Ti/C	鋼 種	Nb/C
SUS321	7	SUS347	10
SUS321 低 C	10	SUS347 低 C	15

備考 低 C とは、炭素含有量が 0.02 ~ 0.03% をいう。

- 4) ポリチオン酸 SCC 防止対策を実施し、その効果が確認されている設備。防止対策の例としては、下記が挙げられる。

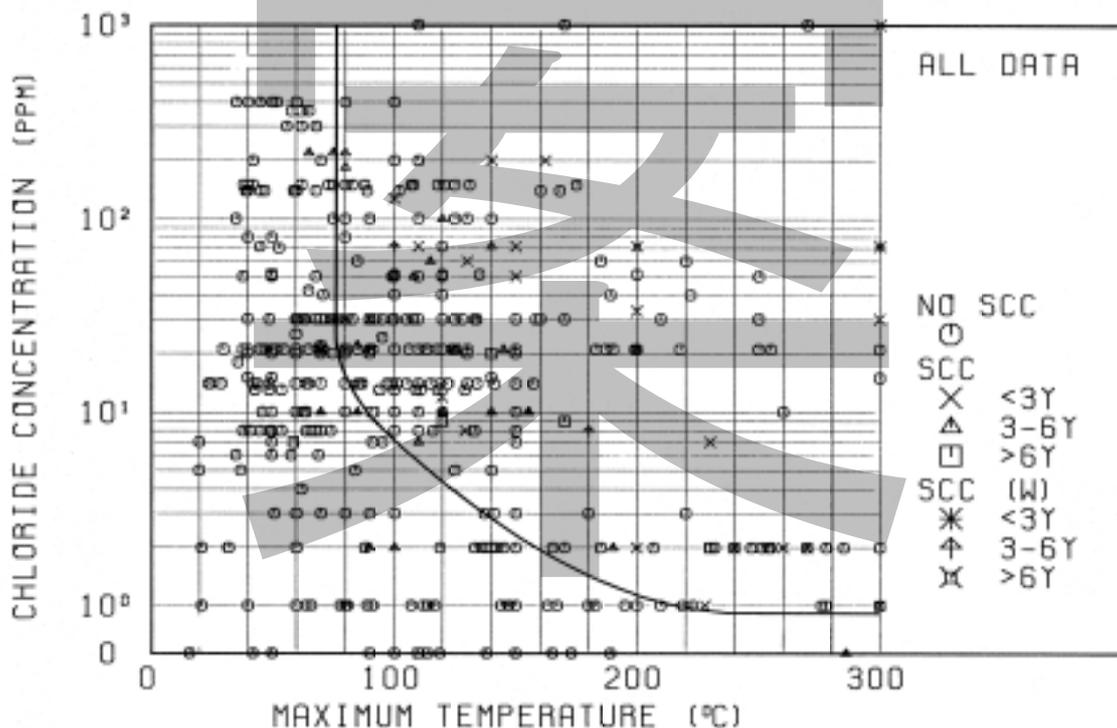
- 装置停止中の機器の保管又は開放時において、NACE RP 0170 (2004) 「Protection of Austenitic Stainless Steels and Other Austenitic Alloys from Polythionic Acid Stress Corrosion Cracking During Shutdown of Refinery Equipment」などに基づき、酸素侵入の防止、水分侵入の防止などのポリチオン酸生成防止対策、中和洗浄などポリチオン酸 SCC の発生防止を行っている設備。

302 塩化物応力腐食割れ

塩化物応力腐食割れ（以下、塩化物 SCC と略す。）は工業用水、海水、その他塩化物（主に塩化物イオン）を含む水溶液または流体中に塩化物イオンを含むプロセス流体環境で使用されるオーステナイト系ステンレス鋼の溶接部、冷間加工部など引張残留応力が存在する箇所に発生する。

オーステナイト系ステンレス鋼における割れ発生要因としては塩化物濃度、温度、溶存酸素、残留応力又は負荷応力が関係する。塩化物溶液中の割れ形態は主に粒内割れであるが、応力集中の程度又は溶接若しくは熱処理による鋭敏化により粒界割れを発生することもある。

塩化物 SCC の発生の有無の調査データ例として、図 302-1 はステンレス鋼製熱交換器の応力腐食割れ使用実績調査結果を示す。



附属書 4 図 302-1 ステンレス鋼熱交換器の応力腐食割れ事例

【損傷を受けない事例】

塩化物 SCC は、使用環境、材料及び引張応力の有無の組み合わせにより発生するため、これらの要素の組み合わせにならない場合、塩化物 SCC は発生しないと評価できる。

- 1) 炭素鋼、フェライト系ステンレス鋼を使用している設備
- 2) 使用環境中に塩素イオンのない設備
- 3) 使用温度が 40 以下の設備
- 4) SCC 防止対策を実施し、その効果が確認されている設備。

防止対策の例としては、下記が挙げられる。

- プロセス溶液中の塩化物イオンと溶存酸素を低減させる措置を講じた設備
- 防食塗装、コーティング等環境遮断を行っている設備
- Ni、Si の添加、P を低減した塩化物 SCC の感受性を下げたオーステナイト系ステンレス鋼を使用している設備

303 アルカリ応力腐食割れ（苛性脆化）

アルカリ応力腐食割れ（以下、アルカリ SCC と略す。）は、アルカリ溶液（NaOH、KOH）環境下で、一定のアルカリ濃度及び温度以上で使用される炭素鋼、低合金鋼、オーステナイト系ステンレス鋼並びに高ニッケル鋼の溶接、冷間加工による残留応力又は負荷応力による引張応力が存在する箇所が発生する。大部分の割れは結晶粒界割れ（典型的な割れは粒界に沿った網目状割れ）で溶接金属、HAZ に隣接する母材に発生する。

【損傷を受けない事例】

応力腐食割れは材料の種類、応力の存在及び使用環境（アルカリ溶液濃度と使用温度）の 3 条件によって発生するため、3 条件がそろわない以下の場合、アルカリ SCC は生じないものと評価できる。

- 1) 炭素鋼、低合金鋼、オーステナイト系ステンレス鋼並びにニッケル合金鋼を使用していない設備
- 2) 水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを取り扱わない設備
- 3) 溶接後熱処理等により応力除去を行っている設備
- 4) 水酸化ナトリウムを下記の条件で使用している設備

- 「Caustic Soda Chart [注](#)」において、応力除去が必要のない領域（使用温度及びアルカリ濃度）で使用されている炭素鋼又は低合金鋼の設備。但し、スチーム等のトレースにより加温している設備、運転停止時もしくは設備開放時の残留ソーダを水洗等により除去せずにスチーミングを行っている設備を除く。

[注](#)）例えば、[NACE Corrosion Data Survey Six Ed. \(1985\)](#)を参照。

- SCC が発生しない領域の使用温度、NaOH 濃度で使用されている SUS304、316 ステンレス鋼仕様の設備
- SCC が発生しない領域の使用温度、NaOH 濃度で使用されているニッケル合金鋼。

- 5) アルカリ SCC 防止対策を実施し、その効果が確認されている設備。例としては、下記が挙げられる。
- 樹脂コーティング、溶射など環境遮断による損傷防止対策を実施している設備

304 アミン応力腐食割れ

アミン応力腐食割れ(以下、アミン SCC と略す。)は、アミン水溶液^{注)}環境下で使用される炭素鋼または低合金鋼の溶接、冷間加工による残留応力又は負荷応力による引張応力が存在する箇所が発生する。割れ形態は粒界割れが中心で、H₂S 濃度の低いリーンアミン溶液中での SCC 発生事例が多く報告されている。

石油化学、石油精製装置で使用されるアミン類は、MEA (Monoethanolamine)、DEA (Diethanolamine)、DIPA(Disopropanolamine)、MDEA(Methyl-diethanolamine)、DGA(Diglycolamine)があり、アミン SCC はこのようなアミン環境下で、引張応力が存在する箇所に発生する。

注) LPG や生成ガス中の炭酸ガスや硫化水素などの酸性ガスを選択的に吸収除去して洗浄する工程で 사용되는吸収液。石油化学、石油精製では DEA 又は DIPA を使用するケースが多い。その他、MEA、MDEA、DGA などのアミンも使われている。

【損傷を受けない事例】

応力腐食割れは材料の種類(炭素鋼又は低合金鋼)、応力の存在及び使用環境(アミン水溶液環境)の3条件によって発生するため、3条件がそろわない下記の場合、アミン SCC は生じないものと評価できる。

- 1) 炭素鋼又は低合金鋼を使用していない設備
- 2) アミン水溶液を取り扱わない設備
- 3) 溶接後熱処理を施工した炭素鋼又は低合金鋼の設備
- ~~4) リーンアミンに曝されない設備~~
- 45) MEA、DIPA 以外のアミン水溶液を 80 未満 (DEA のアミン水溶液の場合は 60 未満) で取り扱う設備。ただし、スチーム等のトレースにより加温している設備、運転停止時もしくは設備開放時に残留アミンを水洗等により除去せずにスチームングを行っている設備を除く。
- 56) アルカリ SCC 防止対策を実施し、その効果が確認されている設備。
防止対策の例としては、下記が挙げられる。
- 樹脂コーティング、溶射など環境遮断による損傷防止対策を実施している設備

305 外面応力腐食割れ (ESCC)

外面応力腐食割れ (ESCC) は設備外部に最も一般的に生じる損傷で、オーステナイト系ステンレス鋼に生じる割れである。割れの要因は大気中の Cl の鋼表面への付着、若しくは保温材中への吸収蓄積、保温材中の Cl の溶出による。

ESCC はスプリンクラーなどの噴霧、海水飛沫に直接曝される環境にある設備、Cl 含有量の高い保温材を使用する設備の溶接部、曲げ加工部等残留応力の大きい箇所できこりやすい。

【損傷を受けない事例】

応力腐食割れは材料の種類、応力の存在及び使用環境の 3 条件によって発生するため、3 条件がそろわない下記の場合、~~ESCC アミン SCC~~ は生じないものと評価できる。

- 1) オーステナイト系ステンレス鋼を使用していない設備
- 2) 運転温度が 60 未満、150 以上の設備
- 3) ~~溶接後熱処理~~ ~~応力除去熱処理~~ を実施している設備
- 4) SCC 防止対策として、防食塗装、コーティングなどの環境遮断を行っており、その有効性が確認されている設備

306 アンモニア応力腐食割れ

アンモニア応力腐食割れ（以下、アンモニア SCC と略す。）は、流体中に含まれるアンモニアイオンにより、引張応力の存在する部位で 10%Zn-Cu、8%Al ブロンズ、20%黄銅などの銅合金に発生する。また、アンモニア SCC の発生には水の存在と酸素が必要条件であり、運転中よりも停止中の短期間のうちに発生することが多い。緑青色の腐食生成物が存在することが多く、割れは応力レベルにより結晶粒界又は粒内に発生する。

また、液体アンモニアを取扱う炭素鋼、低合金鋼の貯蔵及び輸送設備において応力腐食割れが発生する。

【損傷を受けない事例】

a) 銅合金の応力腐食割れ

応力腐食割れは材料の種類（銅合金）、応力の存在及び使用環境（アンモニア、水、酸素）の 3 条件によって発生するため、3 条件がそろわない下記の場合、アンモニア SCC は生じないものと評価できる。

- 1) 銅合金を使用していない設備
- 2) 70Cu-30Ni 系合金などの Cu-Ni 系銅合金を使用している設備
Cu-Ni 系銅合金は、耐 SCC 性を有しアンモニア SCC が発生しないことが確認されている。
- 3) アンモニア、水及び酸素に曝されない設備
- 4) アンモニア SCC 防止対策を実施し、その効果が確認されている設備。

防止対策の例としては、下記が挙げられる。

- 運転中は SCC を発生する条件のない設備であって、開放前又は開放後直ちに大量の水でアンモニアの洗浄を行っている設備。

アンモニア SCC の発生には、水の存在と酸素が必要条件であり、運転中よりも停止中の短期間のうちに発生することが多い。

b) 液体アンモニアを取扱う設備の応力腐食割れ

SCC 防止対策を実施し、その効果が確認されている設備。防止対策の例としては、下記が挙げられる。

- 樹脂コーティングなど環境遮断による損傷防止対策を実施している設備

307 カーボネイト応力腐食割れ（以下、カーボネイト SCC と略す。）

カーボネイト SCC は、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $(NH_4)_2CO_3$ などの炭酸塩を含むアルカリ溶液環境若しくは CO 、 CO_2 ガスを含む湿潤環境（水分が存在する環境）において、炭素鋼、低合金鋼の溶接又は曲げ加工による残留応力の存在する箇所発生する。附属書 4 図 307-1 に示すように CO 、 CO_2 を含む湿潤環境における割れ発生は、 CO 分圧と CO_2 分圧に支配される。

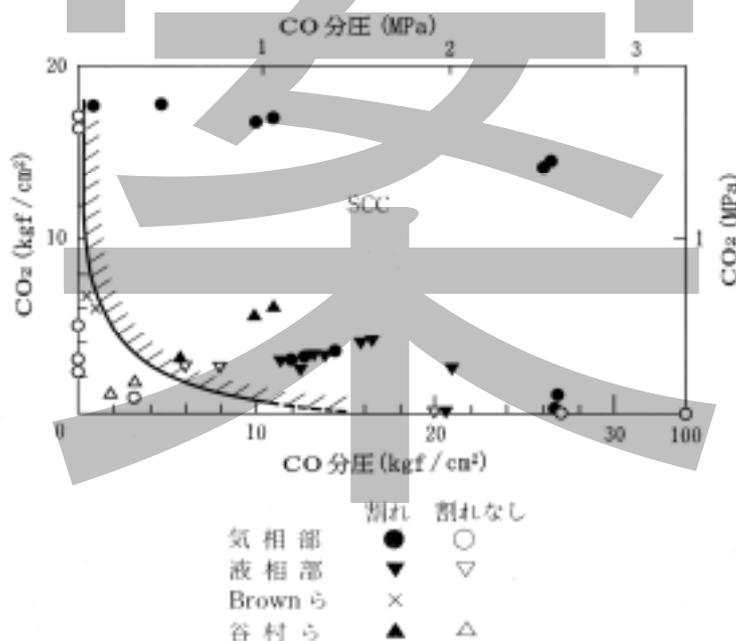
割れ形態は粒界型で、割れ先端のスケールからは、 Fe_3O_4 及び $FeCO_3$ が検出されている。

【損傷を受けない事例】

応力腐食割れは材料の種類（炭素鋼、低合金鋼）、応力の存在及び使用環境（炭酸塩を含むアルカリ溶液若しくは CO 、 CO_2 ガスを含む湿潤環境）の 3 条件によって発生するため、3 条件がそろわない下記の場合には、カーボネイト SCC は生じないものと評価できる。

- 1) 炭素鋼又は低合金鋼を使用していない設備
- 2) 応力除去焼鈍を施工した炭素鋼または低合金鋼の設備
カーボネイト環境下で使用される炭素鋼については、損傷防止対策として溶接部の応力除去焼鈍の有効性が確認されている。
- 3) 炭酸塩を含むアルカリ溶液、 CO 、 CO_2 ガスを含む湿潤環境に曝されていない設備
- 4) 遊離水（炭酸塩を含むアルカリ溶液）の pH が 7.5 以下の環境で使用される設備
- 5) 遊離水（炭酸塩を含むアルカリ溶液）の硫化水素濃度が 50ppm 以下の環境で使用される設備
- 6) カーボネイト SCC 防止対策を実施し、その効果が確認されている設備。

防止対策の例としては、樹脂コーティング、溶射など環境遮断による損傷防止対策の施工が挙げられる。



附属書 4 図 307-1 炭素鋼及び低合金鋼の応力腐食割れに及ぼす CO、CO₂ 分圧の影響

308 水素助長割れ、オーバーレイ剥離

1) 水素助長割れ

ステンレス鋼オーバーレイ側に割れが存在する場合、装置停止ごとの水素吸蔵により助長される割れで、Cr-Mo 鋼母材側に進展する場合に問題となる。従って、水素吸蔵した場合の母材の靱性評価が重要である。特に、2.25Cr-1Mo 鋼又は 3Cr-1Mo 鋼については、焼戻し脆化との重畳作用についての評価も必要である。溶接金属には、通常高温割れ防止の目的で 5～10%程度のデルタフェライトを含んでおり、製作時の後熱処理によりこのデルタフェライトがシグマ化して、水素脆化による割れ感受性を高める。

2) オーバーレイ剥離

ステンレス鋼オーバーレイと母材との境界層の遷移領域における割れで、境界層への水素の集積（水素脆化）により発生する。割れ（剥離）は、オーバーレイの Cr 炭化物の析出した粗大晶粒界に沿って進展する場合が多い。オーバーレイ剥離には、環境要因の影響が大きく、水素分圧及び運転温度が高いほど発生しやすく、また、高温・高圧水素に曝露した後の冷却速度が大きいほど発生しやすい。

【損傷を受けない事例】

- 1) オーステナイト系ステンレス鋼のオーバーレイを使用していない設備
- 2) ステンレス鋼オーバーレイ剥離の発生域で使用されていない設備
- 3) 水素助長割れの発生域で使用されていない設備

309 水素誘起割れ（HIC）、水素膨れ

水素誘起割れ（以下、HIC：Hydrogen Induced Cracking と略す。）は、炭素鋼及び低合金鋼が硫化水素を含む湿潤環境に曝された場合、腐食により発生した水素が鋼中に侵入し、鋼に内在する非金属介在物などに局部的に凝集し、鋼材の圧延方向に平行な割れを発生する現象である。侵入した水素が捕捉されやすい場所は、板厚内部のフェライト組織に存在する延伸された介在物（例えば、MnS など）又は板厚中心部の中心偏析組織に形成される高硬度の低温変態組織である。鋼の表面に膨れとして観察される場合は、ブリストア（blistering）又は水素ふくれ（hydrogen blistering）と呼ばれる。

HIC の特徴は、外部応力が存在しなくても発生することである。また、板厚に平行な割れの場合は層成胴^{注)}と同構造になると考えられ、材料強度に与える影響が殆どないことが知られている。よって、HIC を受けている材料の健全性はリガメントの厚さ、若しくは HIC 面積率で評価されている。ただし、板厚方向に高密度で発生しステップ状の割れとなった場合には材料強度に悪影響を及ぼす可能性があることから、評価する際には留意する必要がある。

注) 板を同心円状あるいはうず巻状に重ね合わせて積層し、円筒を形成して作った胴

炭素鋼がフッ化水素水溶液若しくは無水フッ化水素環境に曝された場合、フッ化水素による腐食反応で発生した水素により HIC/SOHIC を引き起こす場合がある。

【損傷を受けない事例】

HIC の形成過程は次の 4 つに分けられる。1) ~ 6) に示すように、各過程における形成要因のないもの若しくは形成要因に対する対策がとられている場合、HIC は発生する恐れはないと評価できる。

水素の発生及び鋼表面への吸着

水素の鋼中への浸入と拡散

非金属介在物または偏析部の低温変態組織による水素の捕捉と割れの発生

割れの進展と合体によるステップ状の割れの進展

- 1) 炭素鋼、低合金鋼を使用していない設備
- 2) 耐 HIC 鋼を使用している設備

耐 HIC 鋼は MnS などの非金属介在物を減らし鋼の静浄度を高め、更に Cu 添加による鋼中水素濃度の低減、Ca 添加による板状介在物の球状化による HIC 発生臨界水素濃度を高めるなどにより の過程への冶金的対策を施している。

- 3) 使用環境に硫化水素、フッ酸が存在しない設備 (の過程が生じない。)
- 4) 使用環境に水分が存在しない設備 (の過程で鋼の湿性の腐食反応により発生する原子状の H が存在しない。)
- 5) 硫化水素は存在するが 150 以上で使用している設備 (温度の上昇とともに流体中の H₂S 濃度の低下、硫化鉄皮膜の形成による防食効果、生成皮膜の状況などにより の過程の鋼中への水素の吸収量が抑制される。)
- 6) HIC 防止対策を実施し、その効果が確認されている設備。

防止対策の例としては、下記が挙げられる。

- ステンレス鋼クラッド、ステンレス鋼ライニング、耐酸モルタルライニング、樹脂コーティング等環境遮断を行っている設備 (の過程で湿性の腐食反応が生じない。)
- 運転条件またはインヒビターの添加により PH 管理をおこなっている設備 (の過程で原子状水素の鋼中への侵入を抑制する。)

310 SOHIC

HIC の特殊なケースとして、SOHIC (Stress-Oriented HIC) が知られており、NACE RP 0296-2000 「Guidelines for Detection, Repair, and Mitigation of Cracking of Existing Petroleum Refinery Pressure Vessels in Wet H₂S Environments」では、小さな HIC が応力にほぼ直角方向に連結したもので、溶接熱影響部近傍などの高引張応力が作用する箇所に、その例が見られるとしている。SOHIC の場合、HIC と異なり、応力 (溶接の残留応力、内部圧力による作用応力など) が割れの進展機構に關与するので、溶接後熱処理による残留応力低減が SOHIC の感受性を下げる有効な方法である。

311 硫化物腐食割れ

硫化物応力割れ (以下、SSC : Sulfide Stress Cracking と略す。) は、硫化水素を含む湿潤環境下

で炭素鋼、低合金鋼、高張力鋼、フェライト・マルテンサイト系ステンレス鋼を使用している設備に発生する。

- ・ 材料要因では、硬度が増すほど割れ感受性は高くなる。特に、硫化水素飽和溶液中では硬度 $H_{RC}22$ HRC 以上で割れが発生する可能性があるため、NACE ではこの硬度を限界硬度として規定している。
- ・ 環境要因では、遊離水中での硫化水素濃度が高いほど、硫化物応力割れは発生しやすい。また、pH が酸性側ほど割れは発生しやすく、pH6 以下で特に発生しやすい。一方、アルカリ性環境においても CN^- などが存在すると、透過水素量が増加し割れを発生しやすい環境となる場合がある。

NACE Standard MR0103-2005 「Materials Resistant to Sulfide Stress Cracking in Corrosive Petroleum Refining Environments」では SSC の発生する環境として、下記を挙げている。

- ・ 液相に遊離水が存在し、かつ、
 - 遊離水中の溶存硫化水素が 50 wt. ppm を越える環境、又は
 - 遊離水の PH が 4 未満で硫化水素が溶存している環境、又は
 - 遊離水の PH が 7.6 を越え、水中に 20 wt. ppm の HCN (hydrogen cyanide) と硫化水素が - 溶存している環境、又は
 - プロセスガス中の硫化水素分圧が 0.0003 MPa (abs.) を越える環境

また、温度は、室温近傍で最も割れやすく温度上昇と共に割れにくくなる。

SSC は作用応力、金属組織変化、残留応力の働きにより応力に直角方向に生じる割れで、ほとんどが結晶粒界割れであるが、粒内割れで擬へき開破面を示すことがある。この割れは鋼の腐食反応により生じた水素原子が鋼中に侵入し、その結果生じた水素脆化といわれている。

【損傷を受けない事例】

応力腐食割れは、材料の種類、応力の存在及び使用環境（硫化水素を含む環境）の 3 条件によって発生するため、3 条件がそろわない下記の場合、SSC は生じないものと評価できる。

- 1) 炭素鋼、低合金鋼、フェライト・マルテンサイト系ステンレス鋼を使用していない設備
- 2) 溶接部の PWHT を実施している設備で、次に該当するもの。
 - 溶着金属の硬度が $HB200$ HBW 以下のもの
 - 溶接部の硬度が $HB237$ HBW 以下のもので水相中にシアンがなく、水中の硫化水素濃度が 10,000ppm 未満で pH が 5.5 以上 9.0 未満で使用されている設備
 - 使用環境の水相にシアンがなく、水中の硫化水素濃度が 50ppm 未満で使用されている設備
- 3) PWHT を実施していない設備で、次に該当するもの。
 - 溶着金属の硬度が $HB200$ HBW 以下で、HAZ の硬度が $HB248$ Hv 以下であることが確認されているもの。

但し、溶接施工試験の WPQ で硬度が確認されており、溶接時の母材の化学成分、予熱管理、入熱管理が行われている場合は、HAZ の硬度確認は要しない。

- 4) 使用環境に水分が存在しない設備
 - 5) 使用環境に硫化水素が存在しない設備
 - 6) 使用環境の硫化水素濃度を割れ発生領域外に管理している設備
 - 7) SSC 防止対策を実施し、その効果が確認されている設備。
- 防止対策の例としては、樹脂コーティング等環境遮断が挙げられる。

312 クリープ損傷

クリープ損傷は、高温域（低合金鋼の場合約 450 以上）において金属材料に一定の荷重が加わった状態が続くとき、時間の経過とともに変形が進行し、結晶粒界でボイドが発生、結晶粒界割れへ進展、最終的に破断に至る現象である。通常、ミクロ割れが発生する以前に次のような微視的な変化を伴う。

- 金属組織の変化
- 結晶粒の変形
- ボイドの発生・成長

これらの変化は、使用材料、供用温度などによって異なり、また、必ずしも同調して起るものではないが、変化自身は、各鋼種ともほぼ似た経過をたどる。

【損傷を受けない事例】

- 1) クリープ温度領域で使用されていない設備
- 2) Larson-Miller などのパラメータで整理されたクリープ破断応力マスターカーブを用い、実機の使用温度、負荷応力から計算された消費寿命に十分な余裕がある設備

313 クリープ脆化

クリープ脆化は、クリープ温度域において時間の経過とともにクリープ中の相変化、析出、転位組織の変化などにより材料が脆くなる現象である。代表的事例としては、接触改質装置の反応塔など 500 前後のクリープ温度域で運転される、主として 1.25Cr-0.5Mo 鋼製機器のマンホール取付け溶接部の溶接熱影響部に発生する割れがある。割れ形態は溶接熱影響部の結晶粒界に沿った明瞭な粒界割れを呈する。鋼種によって割れの起りやすいものとそうでないものがあり、低合金鋼では、1Cr-0.5Mo 鋼及び 1.25Cr-0.5Mo 鋼が比較的感受性が高いといわれている。

クリープ脆化割れに影響する要因として、下記が挙げられる。

- ・ Cr 量の違いによる炭化物形態携帯の違い
- ・ 不純物元素の溶接熱影響部粒界への偏析（偏析が大きいと脆化が加速）
- ・ 溶接後熱処理温度（温度が低いと延性が低下）
- ・ 応力集中部の存在（割れ発生の加速）

314 高サイクル疲労 及び 315 低サイクル疲労

疲労は、使用材料に変動する荷重が負荷され続けた場合、静的に負荷されれば問題ない材料の降伏点以下の応力で材料の損傷（き裂の発生・進展）が生じる現象であり、主に構造不連続部な

どの応力集中部を起点とし、その多くは材料表面に優先的に発生する。疲労破損に至るには、先ず、材料が繰返し応力を受けて、内部に疲労損傷が蓄積される段階があり、さらに繰返し応力を受けて、微小き裂の発生、進展する段階を経る。

一般に、繰返し応力が降伏点未満で破断までの負荷回数が多いのが高サイクル疲労、降伏点以上の繰返し応力により比較的少ない繰返し回数で破断に至る現象を低サイクル疲労という。

疲労は材料表面に優先的に発生・進展し、主に構造不連続部等の応力集中部を起点とする。応力振幅が高い場合、き裂の起点は外表面の溶接止端部であるが、応力振幅の低下に伴い、その起点は管内面のルート部となる場合が多い。割れはフェライト系、オーステナイト系合金とも粒内割れが多く、割れの破面にストライエーションが認められる。

繰返変動応力としては、圧力変動等の荷重に加えて、流動変動（脈動、カルマン渦列などを含む）及び機械的振動、さらには温度変動（熱応力）がある。疲労による損傷に及ぼす因子としては、材料、部材の形状、繰返し応力（応力振幅と平均応力）等があり、設計・製作時に考慮する必要がある。

316 熱疲労

熱疲労は、熱応力の繰返しにより発生する損傷であり、損傷の基本的な特徴は一般的な疲労と同じである。熱的過渡による低サイクル熱疲労に加えて、高温と低温の流体が共存する設備では、熱成層化、間欠流、混合流、熱的衝突による高サイクル熱疲労が問題となる。また熱サイクルの過程において、高温域での保持時間は熱疲労寿命に大きく影響し、高温で一定時間保持される場合にはクリープ効果を考慮に入れる必要がある。設備の部材、圧力容器の支持部、ノズル部などの構造不連続部などが起動・停止に伴って温度変動を受ける場合、熱疲労が発生することがある。また、線膨張係数の異なる材料による異材溶接部なども、負荷変動を受けやすい。

さらに、温度差のある流体の合流部で温度が変動する（揺らぎ）場合に、高サイクル疲労が発生する例がある。

割れはフェライト系、オーステナイト系合金とも粒内割れが多く、割れの破面にストライエーションが認められる。オーステナイト系合金の熱疲労破壊部近傍では、著しい硬化を生じるが、フェライト系合金では、硬化が殆ど認められない。

317 腐食疲労

腐食環境下で生じる疲労現象で、材料の疲労特性（疲労強度、疲労寿命）は環境の影響を受ける。大気中で明らかに疲労限が現れる材料でも、腐食環境下では疲労限が消失し S-N 曲線が低下する。大気中で明確に疲労限が出現しないアルミニウムなどの材料では、S-N 曲線における時間強度が低下する。時間強度の低下は疲労寿命（破壊までの繰返し数）の低下を意味する。この特徴は一般に腐食性が強いほど、低速低サイクル疲労の方が著しいとされている。

大気中における疲労き裂の進展機構は繰返し応力による材料表面でのすべり帯の発生とその成長による。これに対して、腐食疲労の場合は繰返し応力負荷状態において、腐食により材料表面に発生した腐食ピットが成長するとされている。

401 遅れ割れ

鋼材、溶接材料、施工条件などが不適当な場合に溶接部に割れ、融合不良、溶け込み不足、ブローホール、アンダーカットなど種々の欠陥が発生する。施工時の欠陥のうち割れについて3種類に分類し記載する。溶接部の割れの発生例を**附属書4図 401-1**に示す。

a) 低温割れ（遅れ割れ）

200～300 以下の温度域で発生する割れで、拡散性水素の作用によるものは溶接後しばらく時間が経過（溶接後数時間から数日後）してから発生することが多く溶接遅れ割れとも呼ばれる。**附属書4図 401-1**の熱影響部のルート割れ、止端部割れ、ビード下割れ、溶接金属のラメラテア、ヒールクラックは低温割れに分類される。

遅れ割れは、炭素当量 C_{eq} （または割れ感受性組成 P_{CM} ）が高く継手の拘束度（または板厚）が大きく溶接時の冷却速度が大きく水素量が多い場合に起こり易い。一般に、 C_{eq} 0.4（%）、 P_{CM} 0.25（%）、板厚 25mm のとき起こり易く、この場合、 C_{eq} 、 P_{CM} 及び板厚に応じて予熱や低水素系の溶接棒を用いることが必要となる。また、 P_{CM} 値に溶接金属中の拡散性水素量（ H ml/100g）と板厚（ t mm）の影響も考慮した P_c 値で遅れ割れ評価も行われている。

特に、低合金鋼（Cr-Mo鋼）は焼き入れ性が高く、予熱・パス間温度を適切に管理しないと低温割れ（遅れ割れ）が生じ易い。

b) 高温割れ

溶接中及び冷却中の高温度域（一般に 300 以上）で発生する割れで、凝固割れ、HAZの液化割れは高温割れに分類される。

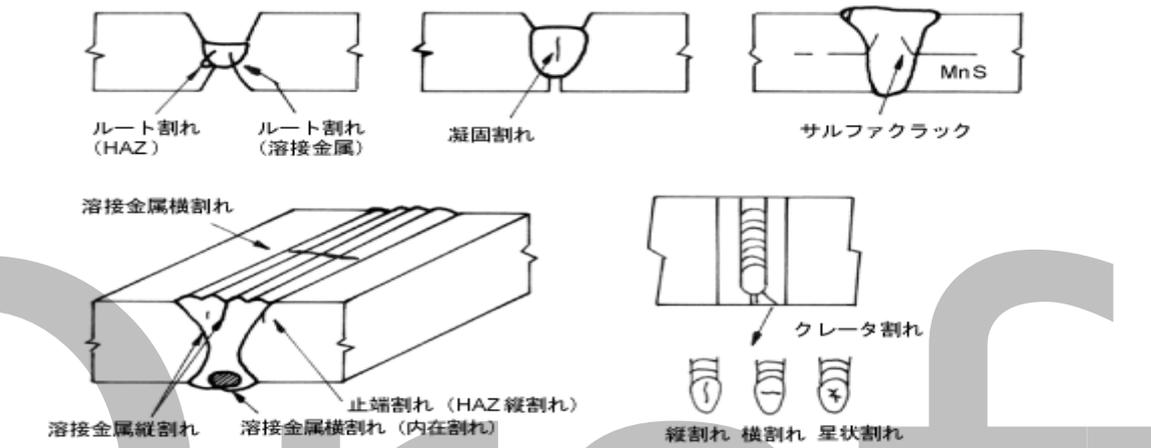
c) 再熱割れ

応力除去や脱水素処理などの溶接後熱処理（PWHT）中に生じる割れであり、一般に溶接割れに含められる。発生位置は止端の HAZ 粗粒域であり、完全な粒界割れである。再熱割れが生じるおそれのある材料には、HT780、Cr-Mo-V系低合金鋼や一部オーステナイト系ステンレス鋼及びNi基合金がある。材料の割れ感受性を評価するのに、次式に示す指数が提案されており、ともに値が 0 の場合に割れ発生のおそれがあるとされている。

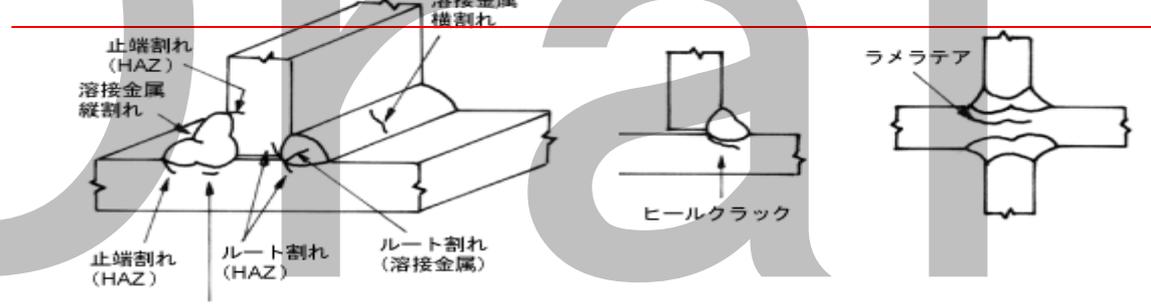
$$\Delta G = Cr + 3.3Mo + 8.1V - 2 (\%)$$

$$P_{SR} = Cr + Cu + 2Mo + 10V + 7Nb + 5Ti - 2 (\%)$$

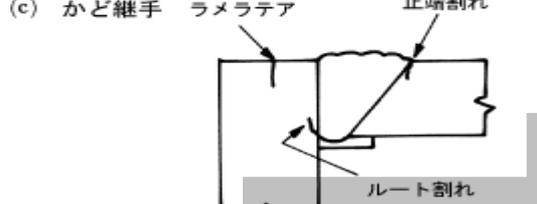
(a) 突合せ継手



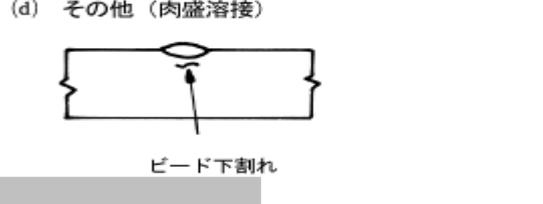
(b) すみ肉継手

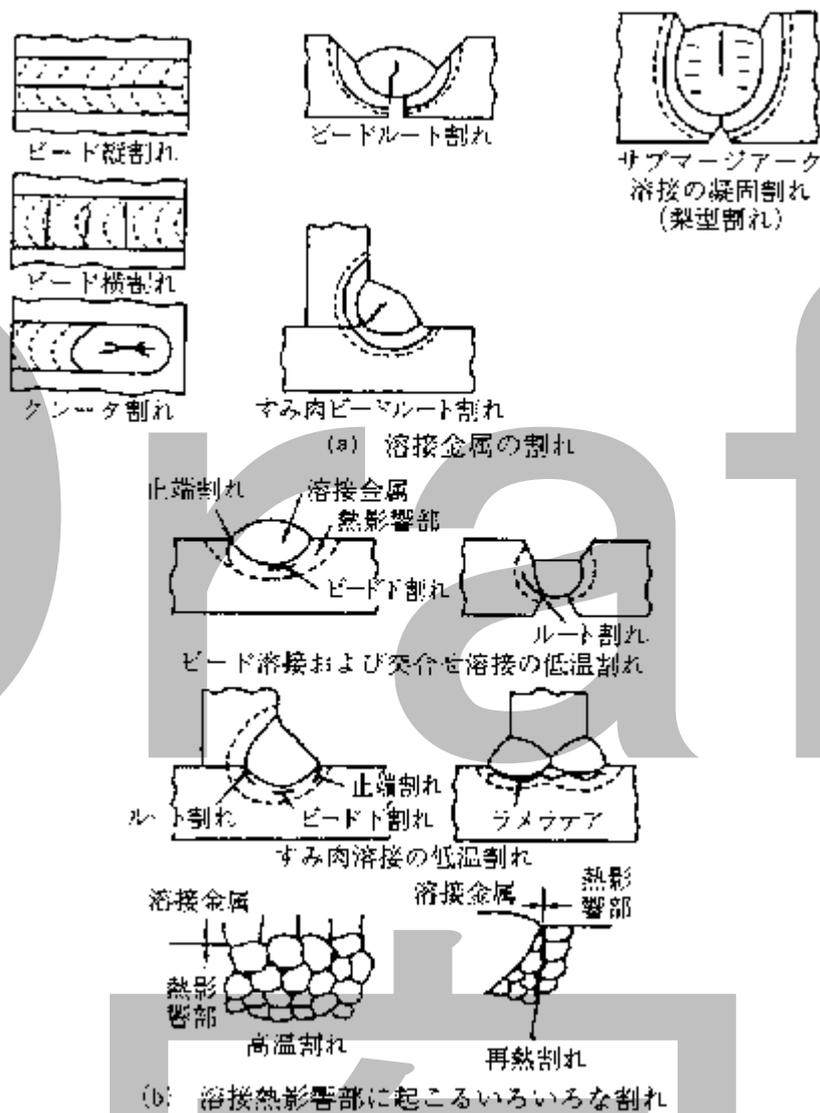


(c) かど継手



(d) その他 (肉盛溶接)





附属書 4 図 401-1 発生位置、形状より分類した代表的な溶接割れの種類

402 脆性破壊

ほとんど変形を伴わない脆い破壊の総称で、鋼構造物の製作中、完成時あるいは供用中の耐圧試験時などに起こる急速破壊に限定して呼ぶこともある。一般的な特徴として以下の諸点があげられる。

- 1) 温度が低いほど生じやすい。
- 2) 破面は板表面にほぼ垂直かつ平坦で板厚の減少がなく、特徴的な山形模様がみられる。
- 3) 構造、形状、材質などの不連続部から発生する。
- 4) 降伏点以下の低応力でも発生する。

403 水素侵食

水素侵食は、高温高压水素環境で使用される炭素鋼、低合金鋼製の圧力容器、配管、加熱炉管などに発生するおそれがある。この損傷は、鋼材に侵入した水素と鋼中の炭素との反応によりメ

タンが生成し、鋼材は脱炭するとともに、生成したメタンが結晶粒界、炭化物又は非金属介在物の界面に集積し粒界割れを生じさせる現象である。潜伏期間を経て設備内面側に発生し、徐々に板厚方向に損傷が進行し、寿命に達することが知られている。

損傷として、水素分圧が高い条件では内部脱炭とマイクロフィッシュが、水素分圧が低く使用温度が高い条件ではマイクロフィッシュを伴わない表面脱炭が認められる。

水素侵食の発生限界は API RP 941 のネルソン線図(水素分圧と使用温度を関数にして水素侵食が起こるかどうかを判定する線図)に示されている。なお、C-0.5Mo 鋼の材料に関しては 1990 年にネルソン線図より削除されたため、評価としてこの基準の本文 4.3 及び附属書 10 に示される Pv 値又は Pw 値が採用されている。

【損傷を受けない事例】

以下の場合、水素侵食は発生しないものと評価できる。

- 1) 炭素鋼、低合金鋼を使用していない設備
- 2) ネルソンカーブの安全域で使用されている設備
- 3) 本規格により、潜伏期間を評価し、水素侵食の発生に至らないと判断された C - 0.5Mo 鋼を使用している設備。

404 水素脆化

水素脆化は、金属中に固溶した原子状水素による脆化であって、引張強度や硬さには目立った変化はないが、常温付近での材料の伸び・絞り低下する現象である。高温高压で水素を扱う設備は、運転中に水素を吸収するが、吸収した水素は運転停止工程で容器外に散逸していく。

しかし、オーステナイト系ステンレス鋼がオーバーレイ^{注)}として使用されている場合、オーステナイト系ステンレス鋼は水素の拡散速度が小さく、母材部(Cr-Mo 鋼)は厚肉のため、境界層の水素が放出されにくくなる。水素の拡散速度は 300 以下では遅くなるため、運転停止後も過飽和に水素が残留した場合に水素助長割れ、オーバーレイ剥離などの問題生じることがある(308 水素助長割れ、オーバーレイ剥離を参照。)

注) 母材を単体でそれぞれの形状に加工した後に、母材の保護を目的として、母材表面に耐食あるいは耐摩耗性材料を溶接により肉盛すること。

【損傷を受けない事例】

運転停止操作時の冷却過程で、運転中に吸収された水素を圧力容器外に散逸させ鋼材中に水素が残留しないようなシャットダウン操作(脱水素操作)をおこなっている設備

405 焼戻し脆化

焼戻し脆化は、Cr-Mo 鋼などの低合金鋼を約 360 ~ 575 の温度範囲に徐冷又は長時間保持した時に生じる脆化で、常温での靱性が低下し粒界破壊を伴う脆性破壊^{注)}が生じやすくなる現象である。この脆化は旧オーステナイト粒界に P、Sn、As、Sb などの微量不純物元素が拡散偏析し、粒界強度を減少させるためと一般的に考えられている。クロムモリブデン鋼、特に 2.25Cr-1Mo 鋼

及び 3Cr-1Mo 鋼でその傾向が顕著であり、1.25Cr-0.5Mo 鋼にもその傾向が認められるが、炭素鋼には焼戻し脆化感受性がないことが知られている。

注) 殆ど変形を伴わないもろい破壊の総称。鋼構造物の製作中、完成検査時あるいは使用後の耐圧試験時などに起こる急速破壊に限定してこのように呼ぶこともある。

鋼材の脆化感受性は下記に示す J-Factor、 \bar{X} などの焼戻し脆化パラメータをもとに評価されている。

主に 2.25Cr-1Mo 鋼 : $J\text{-Factor} = (\text{Si} + \text{Mn}) \cdot (\text{P} + \text{Sn}) \times 10^4$ [wt%]

主に 1.25Cr-0.5Mo 鋼 : $\bar{X} = (10\text{P} + 5\text{Sb} + 4\text{Sn} + \text{As}) / 100$ [ppm]

焼戻し脆化は、設備の使用期間中のある時期以降、脆化の進行が停止する飽和型の劣化であり、余寿命を予測する性格の劣化ではない。また、焼戻し脆化による靱性値の低下が問題となるのは常温時であることから、溶接補修時の常温下での耐圧試験時、装置のスタートアップ、シャットダウン時の操作手順などに十分な配慮が必要である。そのため、焼き戻し脆化のおそれのある設備においては、昇圧時の脆性破壊防止対策が一般的となっている。

【損傷を受けない事例】

- 1) 360～575 の温度範囲で使用されていない設備
- 2) 1.25Cr-0.5Mo 鋼、2.25Cr - 1Mo 鋼、3Cr-1Mo 鋼、が使用されていない設備

406 475 脆化

475 脆化は、Cr 量が約 12%以上のフェライト系、マルテンサイト系及びオーステナイト・フェライト系ステンレス鋼を約 320～540 の範囲で長時間加熱又はこれより高い温度に加熱後この温度域で徐冷したときに、常温での硬度、強度が上昇し、延性、靱性が低下する現象である。

475 付近での脆化速度が最も大きいために 475 脆化と呼ばれる。

この現象は、Cr リッチなフェライト相 (α' 相) が Fe リッチなフェライト (α 相) から分離析出することにより引き起されると考えられているが、600 以上の短時間加熱を行い空冷することにより、靱性が回復する可逆的な脆化である。

475 脆化の検査方法は、硬度測定が一般的であり、脆化を受けると硬度が高くなることから、硬度を測定することにより脆化の度合を評価することが可能である。脆化した材料でも、温度の上昇とともに、衝撃吸収エネルギーが上昇し 475 脆化の発生温度域では、衝撃吸収エネルギーが安全な領域まで回復する。よって、475 脆化は装置停止時の検査や補修工事など常温下で衝撃荷重がかからないように注意すれば問題となることはない脆化現象である。

【損傷を受けない事例】

- 1) 12%以上のフェライト系、マルテンサイト系及びオーステナイト・フェライト系ステンレス鋼を使用していない設備
- 2) 320～520 の温度範囲で使用されていない設備

407 シグマ相脆化

シグマ脆化の原因となるシグマ相は、フェライト系ステンレス鋼、オーステナイト系ステンレス鋼、オーステナイト・フェライト系ステンレス鋼が 500 ~ 900 の温度に長時間曝されることにより発生する。シグマ相の発生温度、発生面積比などは鋼種、加熱時間などにより左右される。

フェライト系ステンレス鋼は一般的にシグマ相が析出しやすいとされているが、その析出速度は、クロム量によって異なる。シグマ相の組成に近い Cr 量に近づくと析出速度が速くなるが、Cr 量の低いフェライト系ステンレス鋼（例えば、13Cr 鋼）では、析出速度が緩慢である。オーステナイト・フェライト系ステンレス鋼のフェライト相は、シグマ相が析出しやすい組成であるが、この材料をシグマ相の析出温度域で使用することはほとんどない。オーステナイト系ステンレス鋼の溶接部は、通常高温割れ防止の目的で 5~10 %のデルタフェライト^{注)}を含んでおり、このデルタフェライトからシグマ相が生成しやすい。オーステナイト系ステンレス鋼の高温加熱によるシグマ相の析出は、溶接部に限定されるわけではないが、実用上、母材に比べ溶接部が問題となることが多い。

シグマ相は Fe-Cr が 1 : 1 の極めて硬く、もろい金属間化合物であり、この析出により延性及び靱性が低下する。ただし、シグマ相が析出したものでも 930 ~ 980 に加熱急冷すれば消失する。また、シグマ相は、常温における延性低下の原因となるが、環境温度の上昇とともに、延性が回復するので、これが析出するような高温においては、比較的延性があり、運転中にシグマ相の析出のみで問題となることはない。

シグマ相の析出状況は硬度測定検査、金属組織検査又はこれらの組み合わせにより検査されている。また、オーステナイト系ステンレス鋼の溶接部に対してはフェライトメーターなどの磁気検査が適用できる。金属組織検査において、特にシグマ相と炭化物とを区別して観察する場合には、村上試薬（赤血塩 + 苛性カリ + 水）等による浸漬エッチングを行い着色して観察する。

この脆化現象を評価するためには、シグマ相の生成量が延性低下に及ぼす影響及びシグマ脆化した材料が使用温度でどの程度回復するかについて定量的に把握する必要がある。また、他の劣化現象との重畳作用についても評価することが重要である。

注) 1392 から融点までの温度範囲で純鉄は安定な状態にあり、デルタ鉄と呼ばれる。デルタ鉄の固溶体をデルタフェライトと呼ぶ。

【損傷を受けない事例】

- 1) フェライト系ステンレス鋼、オーステナイト系ステンレス鋼、オーステナイト・フェライト系ステンレス鋼を使用していない設備
- 2) 500 ~ 900 の温度範囲で使用されていない設備
- 3) 溶接材料のデルタフェライトの低減対策、インターナル取り付け部の最終溶接部の応力除去焼鈍の廃止などシグマ相の生成への対策を採用しているオーステナイト系ステンレス鋼の設備

408 等温時効脆化

等温時効脆化は、低合金鋼が 400 を超えて長時間使用された場合、機械的性質、特に延性、靱性の低下を示す現象である。現象的には焼戻し脆化と類似しているが、焼戻し脆化が P や Sn などの不純物元素が粒界に偏析して脆化するのに対し、等温時効脆化は層状炭化物が分解、球状化、凝集し粒界に集まることにより起るものであり、発生メカニズムが異なる。通常、焼戻し脆化の問題がないか、又はその傾向が少ない 0.5Mo 鋼、1Cr-0.5Mo 鋼及び 1.25Cr-0.5Mo 鋼が等温時効脆化の対象となる。

等温時効脆化は、焼戻し脆化及びクリープなどと同じような運転条件で発生することから、各々の発生メカニズムを理解した上で管理する。

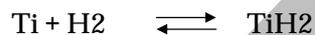
高温長時間使用後の組織変化及び機械的性質の変化は、材料ごとに詳細な調査結果が報告されており、これらの調査結果を参考に Larson-Miller パラメータと硬度、室温衝撃値、破断応力などとの関係から長時間使用後の各々の機械的性質が推定できる。等温時効脆化は、発生メカニズムは異なるものの現象的には焼戻し脆化と同現象であり、常温時の靱性低下が問題となる損傷であり、余寿命を予測する性格の劣化ではないといえる。

【損傷を受けない事例】

- 1) 低合金鋼を使用していない設備
- 2) 400 の温度範囲で使用されていない設備

409 チタンの水素脆化

チタンの水素脆化は腐食に伴う発生期の水素などを吸収しチタンの水素化物を析出、延性が著しく低下する現象であり、外的衝撃が加わると破損に至る場合がある。常温におけるチタン中の水素固溶度は 20～50ppm 程度であり、これ以上の水素を吸収すると、次の反応により水素化物を析出し、脆化するとされている。



チタン中の水素の拡散速度は、水素脆化に関して重要な因子であるが、温度及び鉄量に支配され、80 以上で急速に大きくなる。チタン表面層の鉄汚染は、チタンの水素吸収を促進しやすく、これは鉄が水素の吸収サイトとなるためと説明されている。また、硫化水素もチタンの水素吸収を促進する環境因子とされている。

チタン材料が水素化物を形成し脆化した部分は、金属組織的には針状組織となるため、組織観察で容易に観察できる。また、脆化部分は硬さの変化として現れるが、チタン材は薄肉で使用されることが多く硬度測定が困難なため、硬度の経時変化は捉えづらい。ただし、チタン材は水素化物を形成することにより電気抵抗が増加することが判明しており、この現象を利用して精密渦流探傷法などにより水素吸収量の測定が可能である。

【損傷を受けない事例】

- 1) チタンを使用していない設備

- 2) 使用環境温度 70 以下及び硫化水素濃度 1 wt%未満で使用されるチタン材料を使用した設備
- 3) 水素脆化防止対策を実施し、その効果が確認されている設備
防止対策の例としては、下記が挙げられる。
 - 純チタンにパラジウム処理、大気酸化処理などの表面処理を行い耐チタン水素脆化性を向上させた材料の使用。
 - 電気防食などによる腐食に伴う発生期の水素の抑制

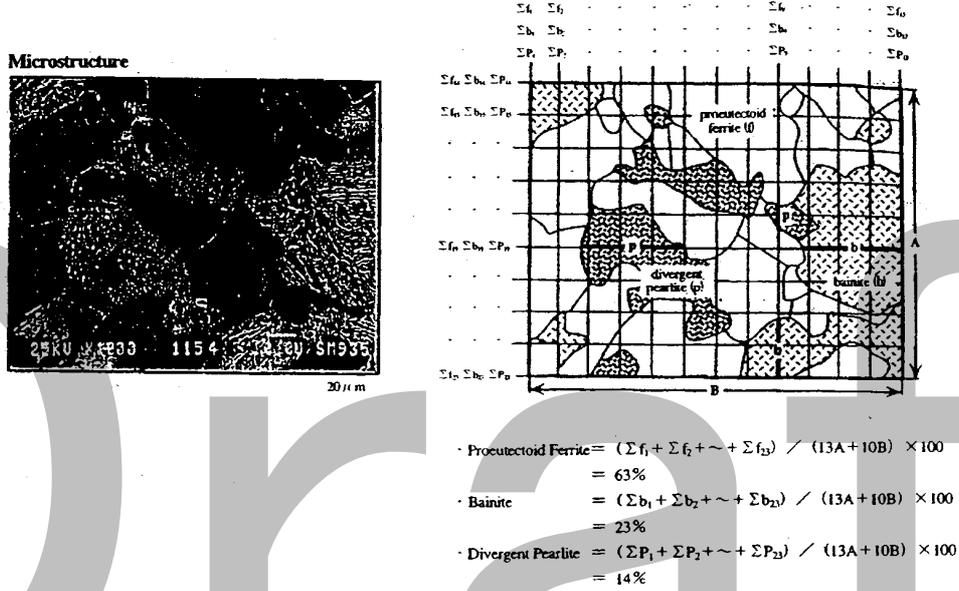
501 製作時の検査では未検出の欠陥の検出

設備建設時の検査では、その位置、検査方法、検査範囲の規定等により検出されなかった欠陥で、供用開始後に発見又は具現化した欠陥をいう。

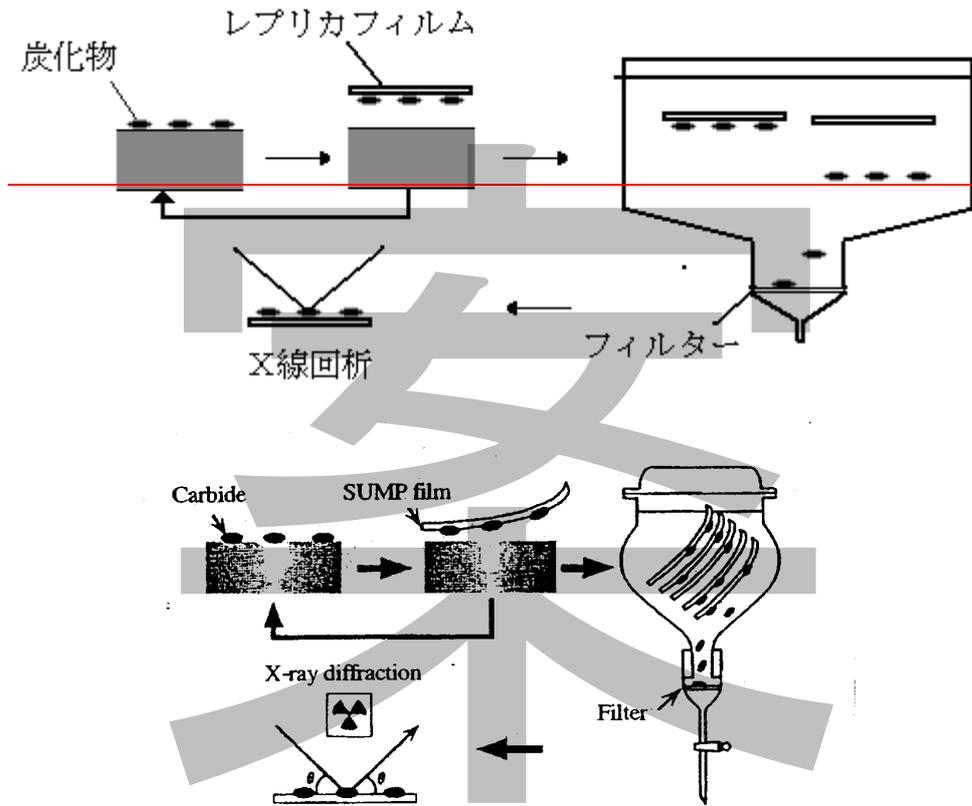
例として、下記が挙げられる。

- ・材料内部のラミネーションの検出
- ・運転（温度負荷）による未検出欠陥の開口
- ・溶接部のアンダーカット、クレータ等の検出
- ・溶接部の放射線透過試験による新たな割れ、ブローホール等の検出

案



附属書 6 図 31 線分法による組織面積率の測定例



附属書 6 図 32 レプリカ法による炭化物の抽出方法

附属書 9 クリープ損傷の供用適性評価（参考）

序文

この附属書は、クリープ損傷の供用適性評価について参考のために記載するものであって、規定の一部ではない。

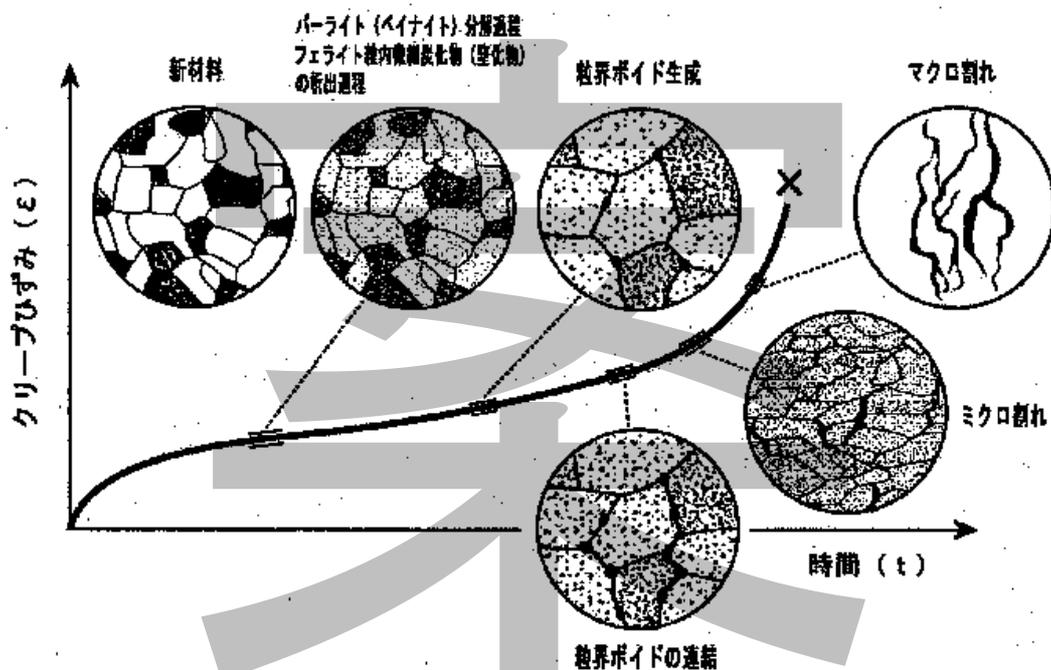
1. クリープ損傷

クリープ損傷は、高温域において金属材料に一定の荷重が加わった状態が続くとき、時間の経過とともに変形が進行し、結晶粒界でポイドが発生、結晶粒界割れへ進展、最終的に破断に至る現象である。

附属書 9 図 1 は、低合金鋼のクリープ損傷の発生過程を概念図として示したものであるが、通常、マイクロ割れが発生する以前に、次のような微視的な変化を伴う。

- 金属組織の変化
- 結晶粒の変形
- ポイドの発生、成長

これらの変化は、使用材料、使用温度などによって、また、必ずしも同調して起こるものではないが、変化自身は各鋼種ともほぼ似た過程をたどる。



附属書 9 図 1 クリープ損傷の発生、進展過程^[1]

石油精製装置及び石油化学装置で、クリープ損傷の発生の可能性のある主要装置を附属書 9 表 1 に示す。

附属書 9 表 1 石油精製装置・石油化学装置でクリープ損傷発生の可能性がある主要装置⁽¹⁾

装置	系統	流体主成分	運転温度 ()	運転圧力 (MPa)
接触改質装置	反応系	脱硫ナフサ、 水素ガス、軽質ガス	460～540	0.3～1.5
連続再生式 接触改質装置	反応系	水素、 炭化水素	360～640	0.3～1.0
	連続触媒再生系 (再生塔廻り)	触媒、窒素、 オフガス、 炭化水素	450～570	0.002～0.6
重質油 水素化脱硫 水素化分解装置	反応系	減圧軽油、 常圧残油、 減圧残油、 エフルエント	300～450	2.9～19.6
流動接触分解装置	反応系	C ₃ /C ₄ LPG、 ガソリン、LCO	490～530	0.1～0.2
	再生系	排ガス	650～800	0.1～0.2
水素製造装置	脱硫系(石油系)	LPG、 ナフサ、水素	150～400	2.5～2.9
	改質系(石油系)	LPG、ナフサ、 水素、スチーム	360～920	1.9～2.3
	改質炉(石化系)	水素、メタン、CO ₂ 、 水蒸気	810	1.37
	改質炉(石化系)	水素、メタン、CO ₂ 、 水蒸気	926	2.28
アンモニア製造装置	改質炉	水素、メタン、 CO ₂ 、O ₂ 、水蒸気	710～854	2.35～3.3
芳香族製造装置	反応塔加熱炉	水素、炭化水素	630	1.372
	ハイディール 反応塔加熱炉	水素、炭化水素	735	4.018
	加熱炉	トルエン、ベンゼン、 メタン、水素	700	6.3

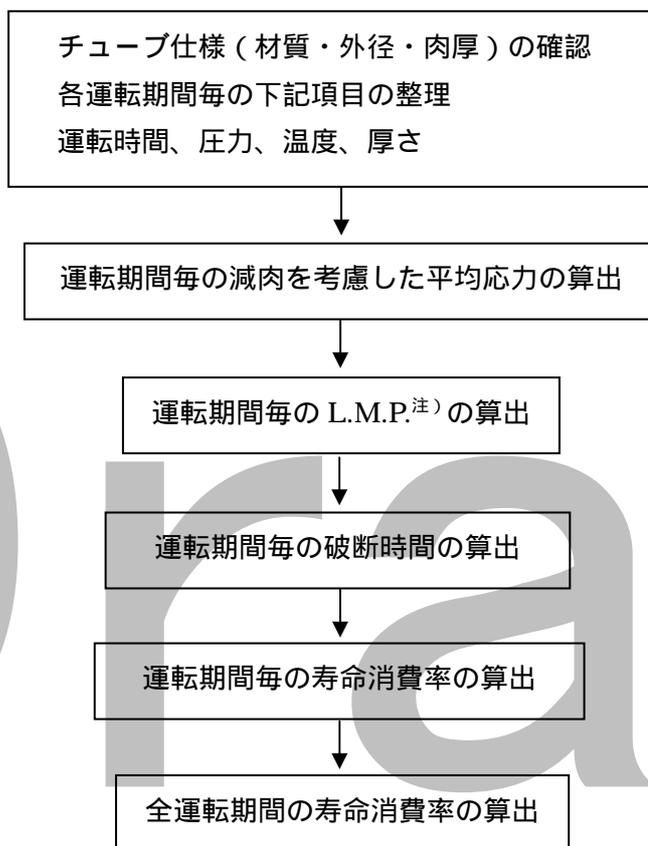
2. クリープ損傷による余寿命の評価時期

クリープ損傷に対する余寿命評価は、有意な結果を得るために、通常はクリープ寿命消費率が 50% を超えた時点で行われる。

クリープ寿命消費率の算定方法については、運転時間、圧力、温度および腐食率などの運転履歴を考慮した寿命消費率の算出例が“API STANDARD 530 Annex A (informative)”に記されているので、この手法に従って算出することができる。ここで、寿命消費率の算定には、クリープ試験について十分な知見を有する者が定めた、評価材又はその同等材のマスター線図(“Minimum rupture strength”)を用いる。マスター線図が API STANDARD 530 に記載されている場合は、これを用いてもよい。

なお、供用適性評価に用いる圧力、温度等の値については本文 4.2.2 を参照する。

ここに、寿命消費率の算定手順を**附属書 9 図 2**に示す。



注) L.M.P. : ラーソンミラーパラメータ

附属書 9 図 2 寿命消費率の算定手順

3. 各種の余寿命評価方法

クリープ損傷の余寿命評価法には、大きく別けて3つの手法がある。

a) 運転データから推定する方法

この方法は、構造部材の使用環境（温度、使用応力）の履歴と材料のクリープ特性データとの関係から余寿命を評価する方法であり、具体的には下記の手法が採用、提案されている。

- 1) 寿命比則による方法
- 2) ひずみ比則による方法
- 3) 定損傷則による方法
- 4) MPC Ω 法
- 5) 非弾性解析による方法

b) 対象部材の一部からクリープ試験片を採取し、クリープ試験あるいはクリープ破断試験を行って評価する方法で、具体的には下記の手法が採用、提案されている。

1) クリープ破断試験による方法

応力加速クリープ試験、温度加速クリープ試験、ラーソンミラーパラメータを用いる方法、寿命比則を用いる方法など。

2) クリープ試験による方法

θ 投影法による方法、Ω 法による方法など

c) 対象部材に対して非破壊検査を行い、物理的、機械的特性から損傷状態及び余寿命を評価する方法で、具体的には下記の手法が採用、提案されている。

- 1) ひずみ測定による方法
- 2) A パラメータ法
- 3) ボイド面積率法
- 4) 組織対比法
- 5) 硬度測定による方法
- 6) 電気抵抗、超音波、電磁気特性などの物理的特性の変化を調べてクリープ損傷の兆候を捉える方法

ここでは、以下に代表的な余寿命評価法について、その概要を紹介する。

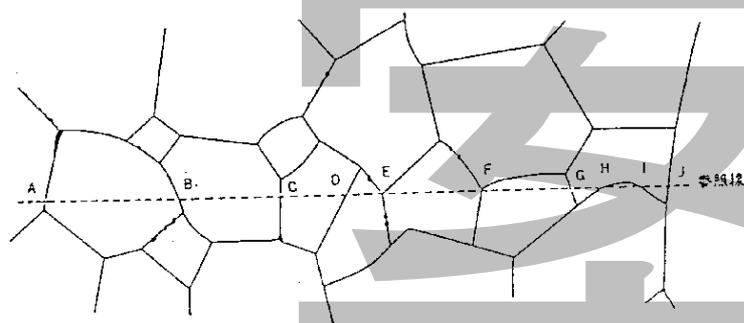
3.1 A パラメータ法

A パラメータ法の概要、方法ならびに留意事項は、下記の通りである。

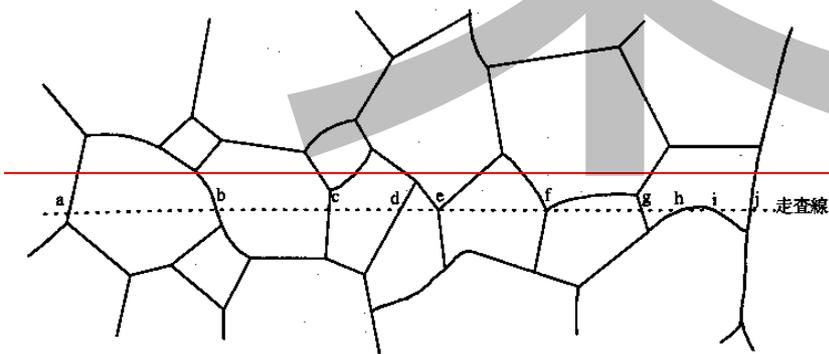
a) 概要

クリープ損傷過程で生じるクリープボイドの発生状況とクリープ損傷の関係をクリープボイド発生粒界数に着目してクリープ余寿命を評価する方法である。具体的には、

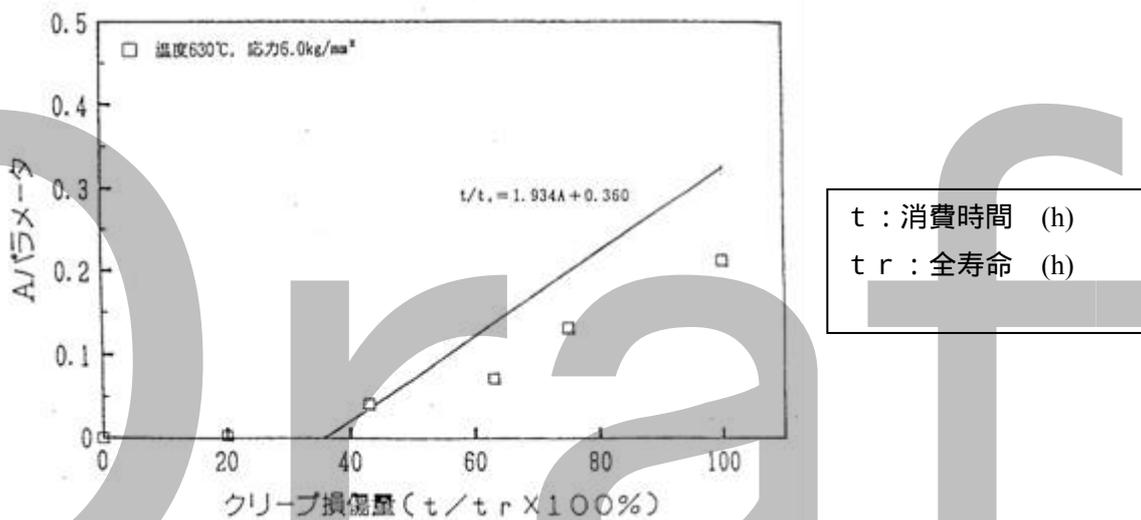
- 1) **附属書 9 図 3** に示すとおり、診断部位の組織をレプリカなどにより転写し、ボイドが生成している粒界の割合 (A パラメータ) を求める。
- 2) 上記で得られた A パラメータを使用し、**附属書 9 図 4 ~ 図 6** に示す A パラメータと損傷量との関係を示すマスターカーブにより損傷量を求める。
- 3) 損傷量と評価時までの累積運転時間により余寿命を求める。



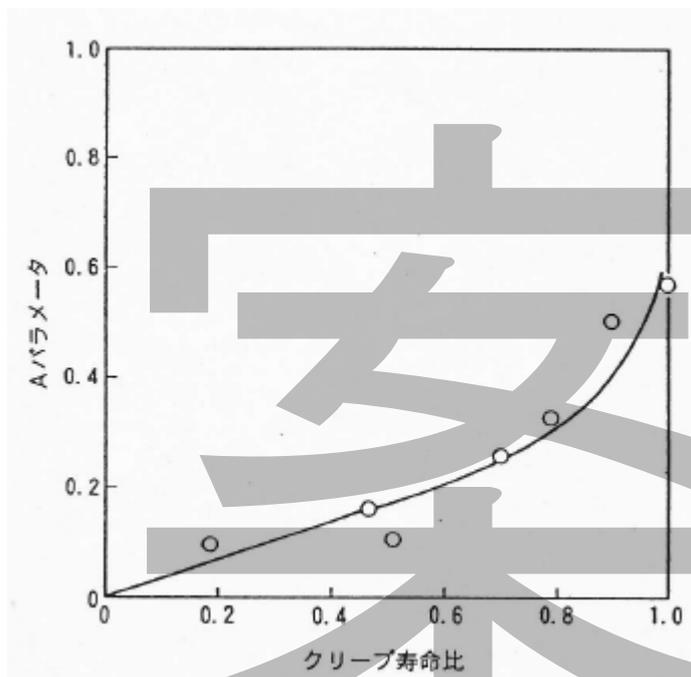
N_v 損傷ボイドのある粒界 : Aa, Bb, Ce, Ee (数 : n_D)
 n_U 非損傷健全な粒界 : Dd, Ff, Gg, Hh, Ii, Jj (数 : n_U)
 $n_{De} = 4, n_U = 6$
 $A = n_{De} / (n_{De} + n_U) = 0.4$

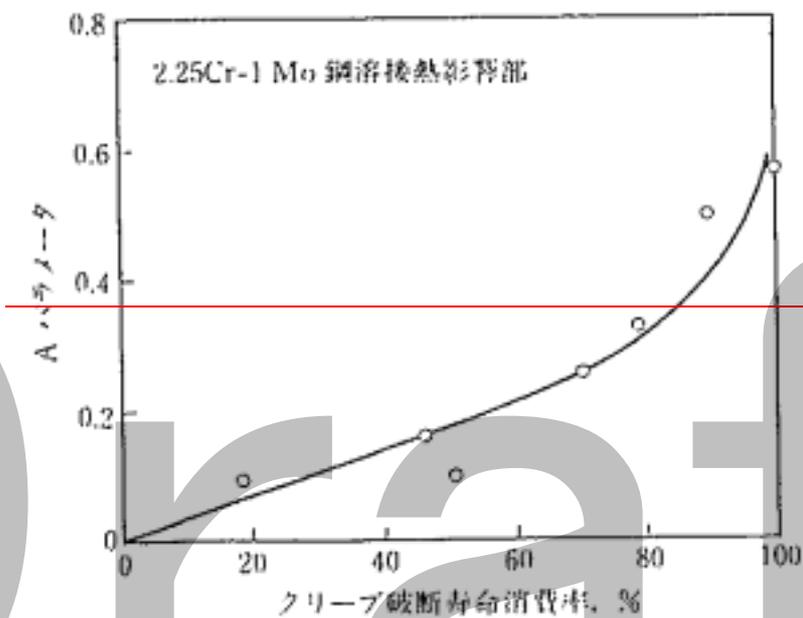


附属書 9 図 3 A パラメータ_Aの求め方^[2]

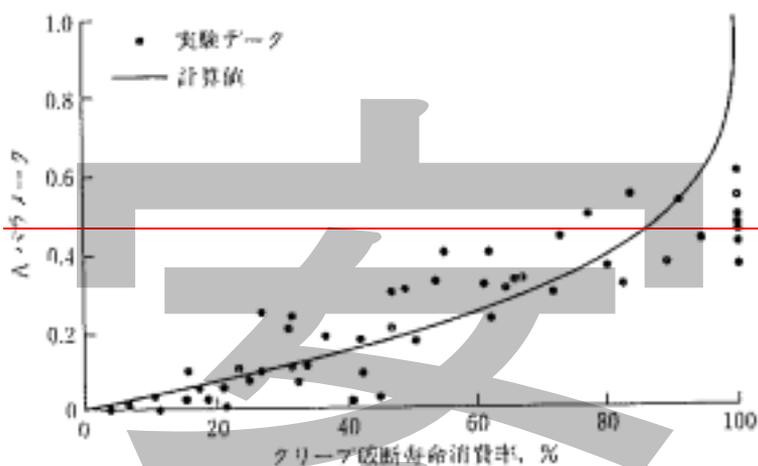


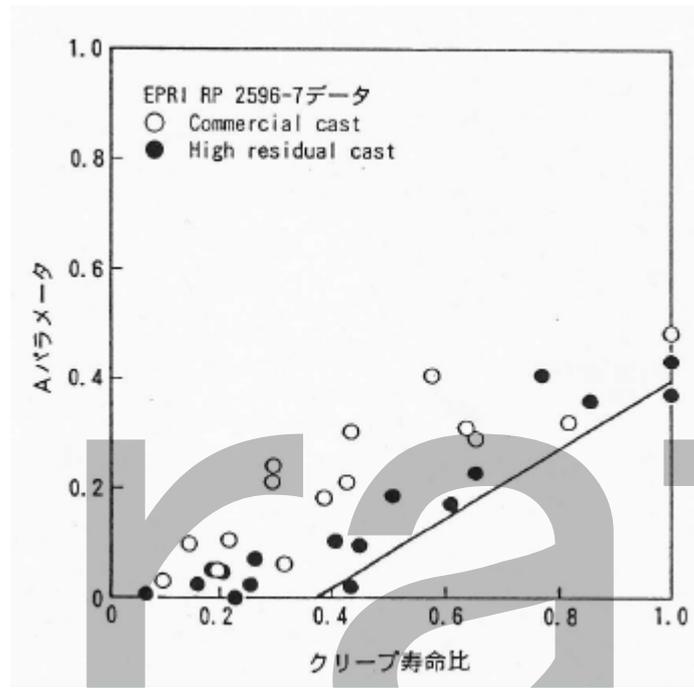
附属書9 図4 A パラメータ_A法のマスターカーブ
(クリープ損傷量とAパラメータ_Aの関係)の一例^[2]





附属書 9 図 5 A パラメータによるクリープ破壊寿命評価線図消費率との関係の一例(ERA データ)^[3]
 (2.25Cr-1Mo 鋼)

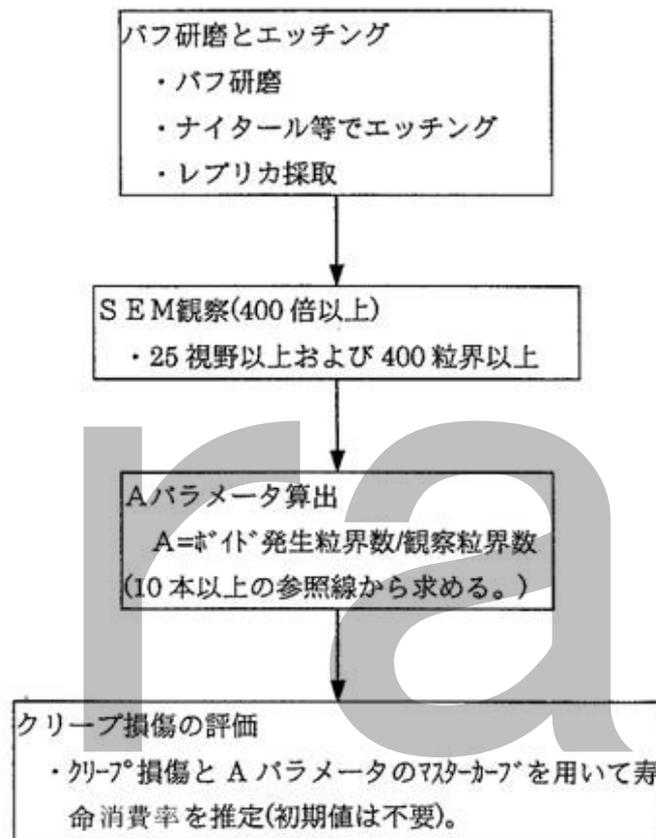




附属書9 図6 Aパラメータによる α とクリープ破断寿命評価線図消費率との関係の一例(EPRIデータ)^[3]

b) 手順・方法

余寿命評価を行う手順・方法を、附属書9 図7に示す。



附属書9 図7 余寿命評価を行う手順・方法^[2]

c) 留意事項

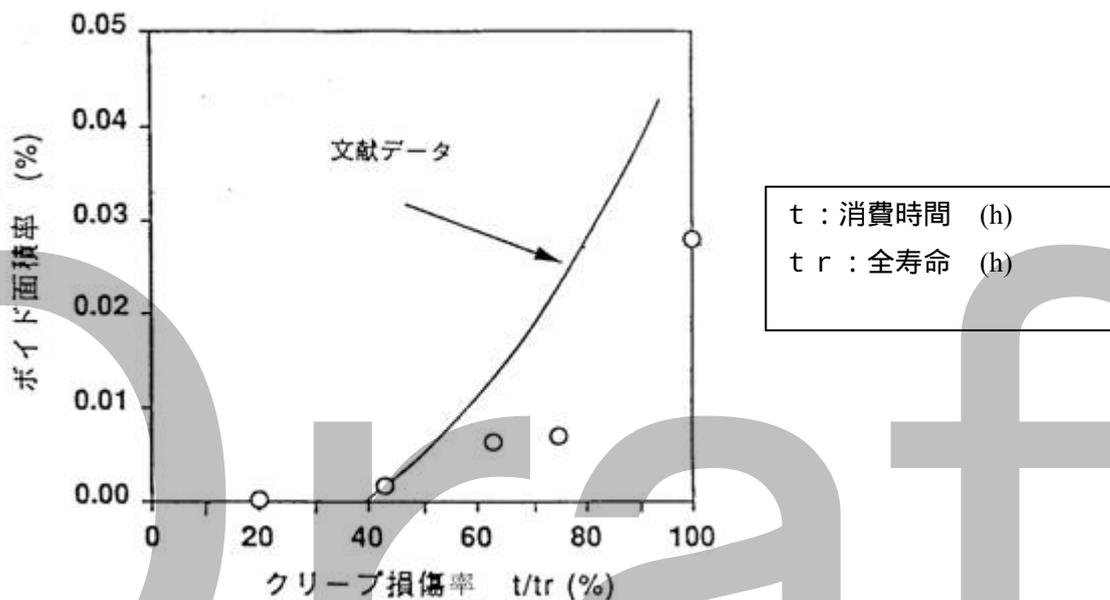
- 1) 診断の適用範囲：HAZのみに対して寿命の50%以後に適用する。
- 2) レプリカを採取する場合、HAZのエッチングが強すぎるとボイドと見誤り易い炭化物等の脱落を生じる可能性があるため、注意する。

3.2 ボイド面積率法

a) 概要

クリープ損傷過程で生じるクリープボイドの発生状況とクリープ損傷の関係をクリープボイド面積に着目してクリープ余寿命を評価する。具体的には、

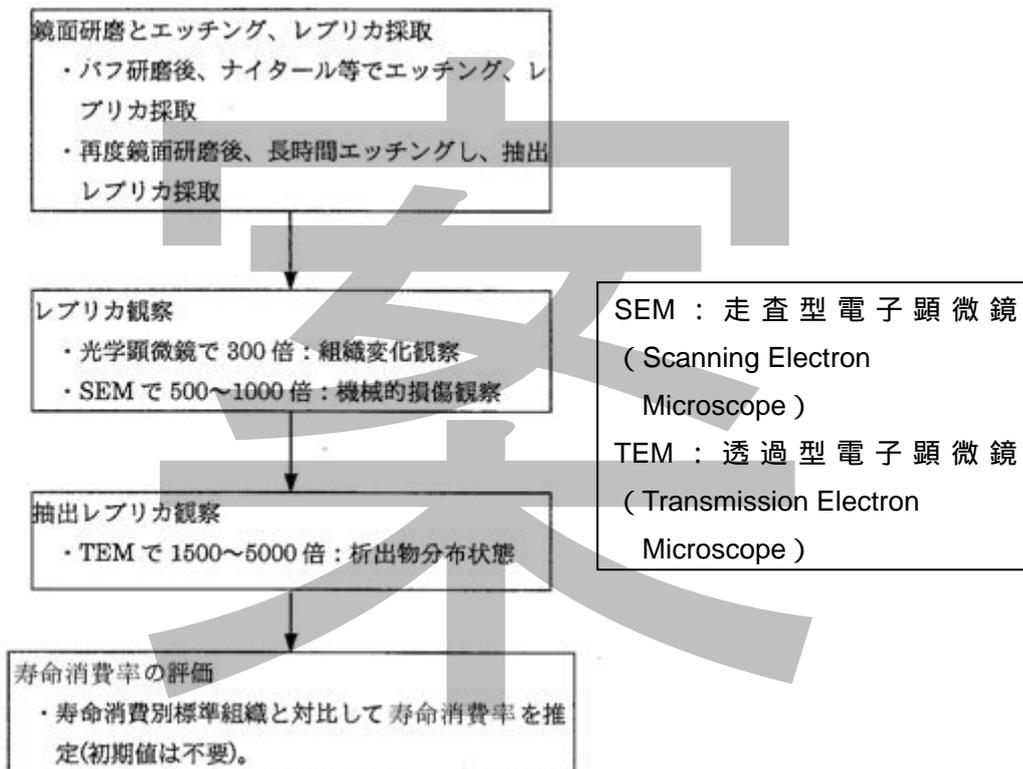
- 1) 診断部位の組織をレプリカなどにより転写し、単位面積当たりのボイドの面積（ボイド面積率）を求める。
- 2) 上記で得られたボイド面積率を使用し、附属書9 図8 に示すボイド面積率とクリープ損傷量との関係を示すマスターカーブにより損傷量を求める。
- 3) 損傷量と評価時までの累積運転時間による余寿命を求める。



附属書9 図8 ボイド面積率とクリープ損傷とのマスターカーブ^[2]

b) 手順・方法

余寿命評価を行う手順・方法を、附属書9 図9 に示す。



附属書9 図9 余寿命評価を行う手順・方法^[2]

c) 留意事項

- 1) 診断の適用：HAZ のみに対して寿命後半以降に適用する。
- 2) レプリカを採取する場合、HAZ のエッチングが強すぎるとポイドと見誤りやすい炭化物等の脱落を生じる可能性があるため、注意する。

3.3 組織対比法

a) 概要

次の 1) ~ 3) に記すとおり、機械的損傷および光学顕微鏡組織、析出物分布の各変化状況から総合的にクリープ余寿命を評価する方法である。損傷分類の例及び組織対比法 (HAZ) の損傷評価マスターカーブの一例を、**附属書 9 図 10 ~ 図 13** に示す。

- 1) 対象部位の組織をレプリカなどにより転写し、次に示す 3 手法により各損傷量を求める。
 - 1.1) ポイドやき裂の発生状況を観察し、これらの状況と損傷量の関係を示す標準組織写真と対比することにより損傷量を求める。
 - 1.2) 組織を観察し、組織の状況と損傷量の関係を示す標準組織写真と対比することにより損傷量を求める。
 - 1.3) 炭化物の析出状況を確認し、析出状況と損傷量の関係を示す標準組織写真と対比することにより損傷量を求める。
- 2) 上記で得られた結果より損傷量を総合的に判断する。
- 3) 損傷量と評価時までの累積運転時間により余寿命を求める。

区分	標準組織 1 (光学顕微鏡)	標準組織 2 (電線型電子顕微鏡)	判定基準
Ⅰa			<ul style="list-style-type: none"> ● 電線的に観察し、又は孤立したクリープポイド発生 (クリープポイド密度) 65mm^{-2} 以下 <p>電線型電子顕微鏡組織</p>
Ⅰb			<ul style="list-style-type: none"> ● クリープポイドの連続 <p>電線型電子顕微鏡組織</p> <p>クリープポイド</p>
Ⅱa			<ul style="list-style-type: none"> ● 組織き裂の発生 (組織境界の全長に連続したクリープポイドが発生した状態を組織き裂とする) <p>組織き裂</p> <p>クリープポイド</p>
Ⅱb			<ul style="list-style-type: none"> ● き裂の発生 (組織き裂が少なくとも 2 結晶粒間にわたったものをき裂とする) <p>クリープポイド</p> <p>き裂</p> <p>組織き裂</p> <p>光学顕微鏡組織</p>

附属書 9 図 10 機械的損傷による損傷分類^[2]

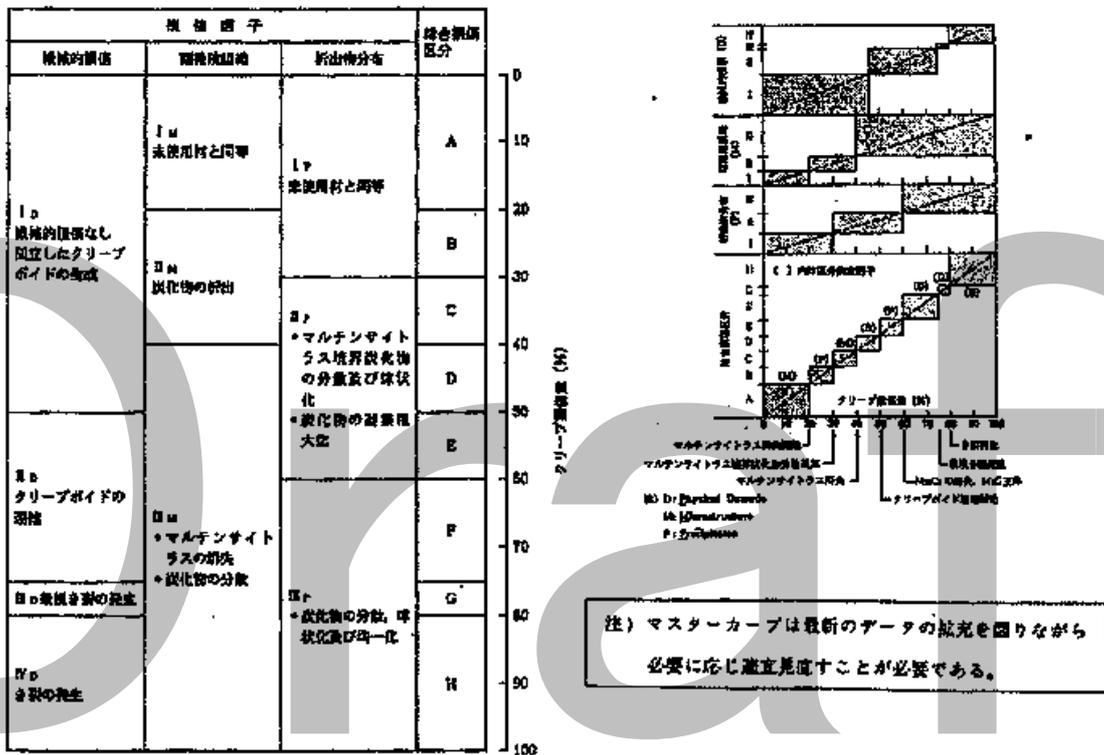
区分	顕微鏡組織		判定基準	
I ₁			<ul style="list-style-type: none"> ● 未使用材と同様 	 マルテンサイトラス 相オーステナイト粒界
I ₂			<ul style="list-style-type: none"> ● 炭化物の析出 (マルテンサイトラス境界上の炭化物が光学顕微鏡領域でも明確に観察されている) 	 マルテンサイトラス 境界上に炭化物が析出
I ₃			<ul style="list-style-type: none"> ● マルテンサイトラスの消失 ● 炭化物の分散 (マルテンサイトラスが消失し、ラス境界炭化物が分散するとともにオーステナイト粒界上に炭化物が析出している) 	 粒内炭化物の 粗大化及び分散 粒界炭化物の析出

附属書 9 図 11 顕微鏡組織による損傷分類^[2]

区分	顕微鏡組織		判定基準	
I ₁			<ul style="list-style-type: none"> ● 未使用材と同様 マルテンサイトラス境界に粒状炭化物が析出している 	 マルテンサイト ラス境界 粒状炭化物
I ₂			<ul style="list-style-type: none"> ● マルテンサイトラス境界炭化物の分散及び球状化 ● 炭化物の粗大化 (粒状炭化物が粗大化した板状炭化物が析出するとともに、ラス境界上にも球状化した炭化物が析出し、分布状態が分散化している) 	 粗大炭化物が 粗大化した板状 炭化物
I ₃			<ul style="list-style-type: none"> ● 炭化物の分散、球状化及び均一化 (粗大化した炭化物が均一に析出している) 	 粗大炭化物が 球状化した粒 状炭化物

3 μm

附属書 9 図 12 析出物分布状況による損傷分類^[2]



附属書9 図13 組織対比法 (HAZ)の損傷評価マスターカーブの一例
(損傷区分とクリープ損傷との関係) ¹²¹

b) 手順・方法

余寿命評価を行う手順・方法は 3.2 b)による。

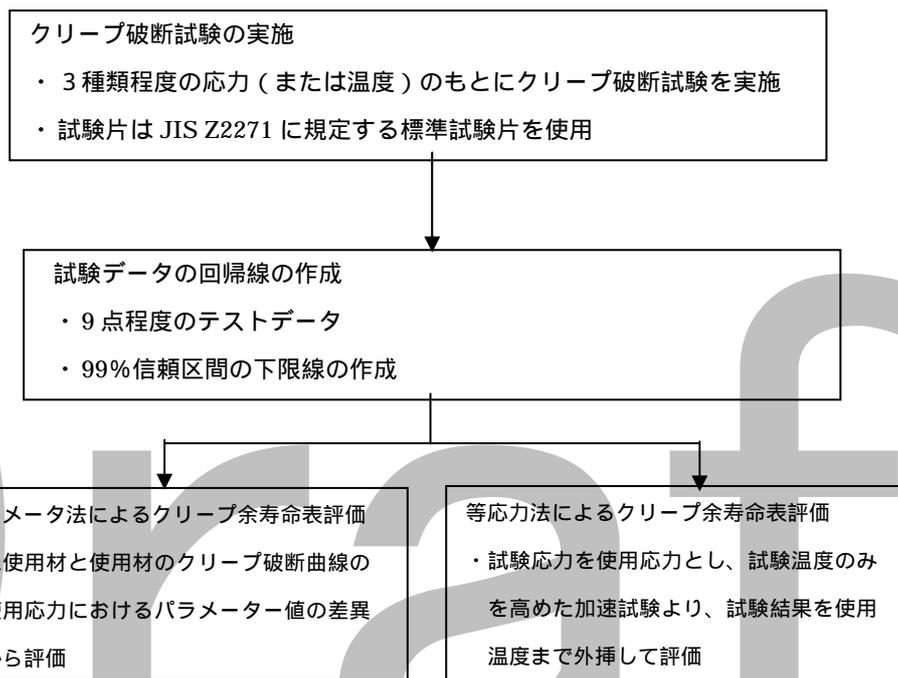
c) 留意事項

- 1) 鮮明なレプリカおよび抽出レプリカを採取することが重要である。採取要領はマニュアル化し、レプリカは採取したその場で携帯用顕微鏡によりその鮮明度を確認する。
- 2) 最も組織変化の大きい位置の組織を採用する。

3.4 クリープ破断試験

クリープ破断試験方法は、JIS Z 2271 金属材料のクリープ及びクリープ破断試験方法による。また、「パラメーター法」と「等応力法」が、この試験方法に含まれる。余寿命評価までの手順を、附属書9 図 14 に示す。また、破断試験の実施に際しては、次の a)~c)に留意することが必要である。

- a) サンプルに当たってはクリープ損傷が最大となる高温・高応力部位を選定する。
- b) 加速試験の条件は、条件の加速によってクリープ損傷の過程が実機と異ならないように、極端な加速は回避する。
- c) 評価曲線は、パラメータ法では通常 2 次回帰曲線として求める。等応力法では片対数軸上で直線外挿する。



附属書 9 図 14 余寿命評価までの手順^[2]

3.4.1 パラメータ法

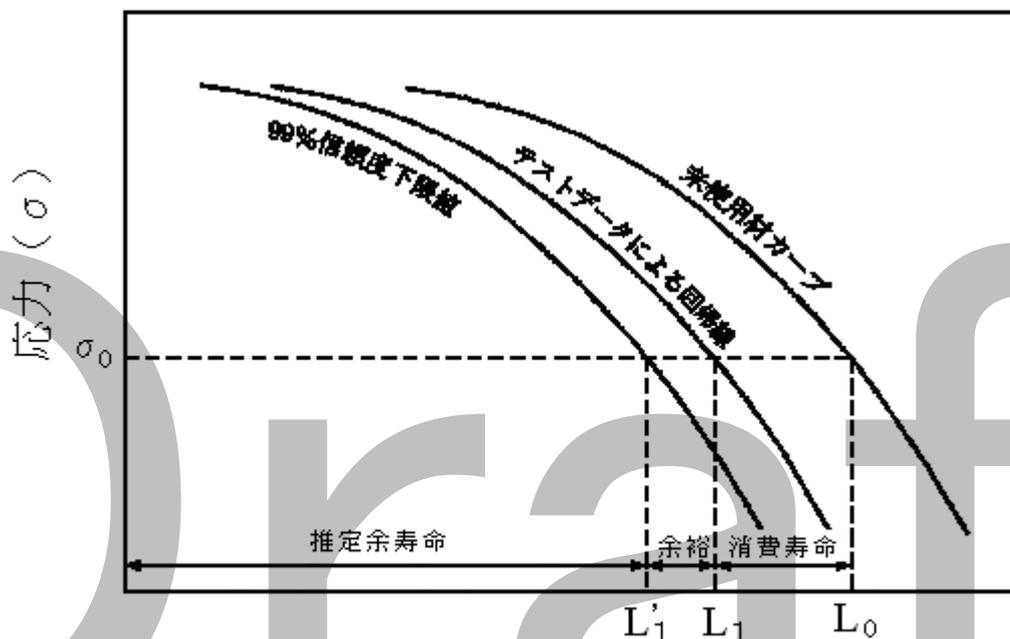
a) 必要とするデータは次のとおりである。

- 1) 材質
- 2) 温度 ()
- 3) 圧力 (MPa)
- 4) 外径 (mm)
- 5) 厚さ (mm)

b) 余寿命算定法

使用材と未使用材のクリープ破断強さを比較して、使用材がこれまで消費した寿命とそれまでの平均使用条件を推定し、残された寿命を求める方法を以下に示す。

附属書 9 図 16 は、未使用材のカーブ、使用材のクリープ破断試験結果による回帰線及び 99% 信頼度下限を示すものであり、次の連立方程式を解いて余寿命を求める。この場合、未知数は、全寿命 (t)、余寿命 (t_r) 及び寿命中一定と考えたときの等価な使用温度 (T) である。また、実際にはテストデータのばらつきを考慮し、附属書 9 図 16 の 99% 信頼度下限値の L.M.P.(L_1') を使用して算定する。



$$L.M.P. = (T + 273) (\log t + C)$$

$$L_0 = (T_1 + 273) (\log t + C)$$

$$L_1 = (T_1 + 273) [\log(t - t_1) + C]$$

$$t_r = t - t_1$$

ここに、

L_0, L_1, L_1' : 未使用材、使用材及び 99%信頼度下限値の L.M.P.

T_1 : 使用材の温度 ()

t : 全寿命 (hr)

t_1 : 使用期間 (hr)

t_r : 余寿命 (hr)

C : 材料定数

ここで、 C (材料定数) は **附属書 9 表 2** から選択する。また、応力 (σ) は、以下の式より求める。あるいは、有限要素法などの他の方法により応力を求めてもよい。

$$\sigma = \frac{P}{2} \left(\frac{D_o}{t} - 1 \right)$$

ここに、 σ : 応力 (MPa)

P : 圧力 (MPa)

D_o : 外径 (mm)

t : 厚さ (mm)

附属書 9 図 16 未使用材 / 使用材の比較による寿命算定方法^[1]

附属書 9 表 2 各鋼種の C (材料定数)

材 質	C	材 質	C
低炭素鋼	20	SUS304,304H	15
C-0.5Mo		SUS316,316H	
1.25Cr-0.5Mo		SUS316L	
2.25Cr-1Mo		SUS321,321H	
3Cr-1Mo		SUS347,347H	
5Cr-0.5Mo		Alloy800,800H	
5Cr-0.5Mo-Si		HK40	
7Cr-0.5Mo			
9Cr-1Mo			
9Cr-1Mo-V		30	

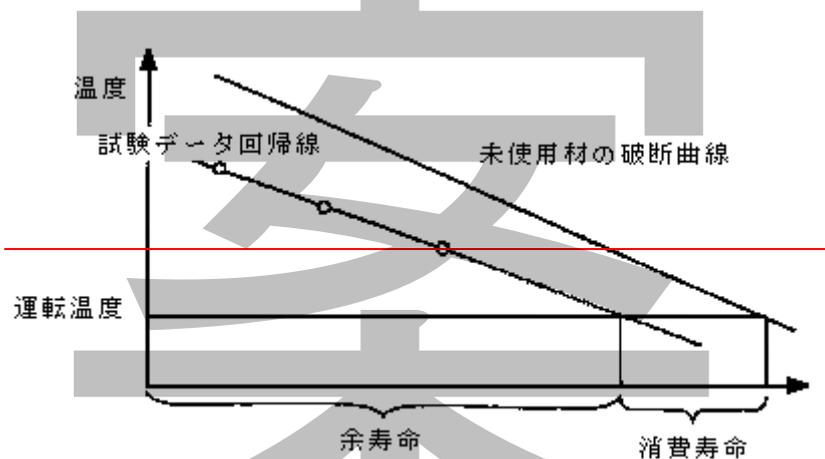
3.4.2 等応力法

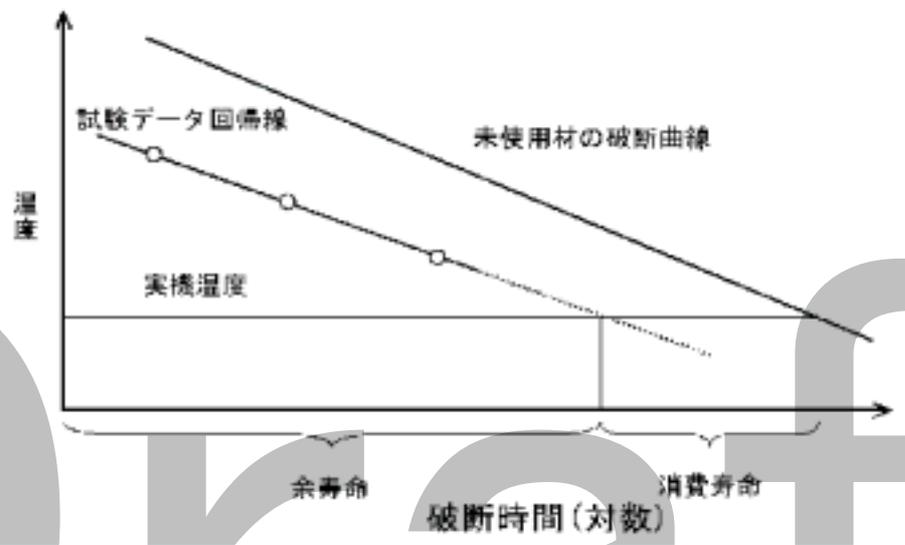
a) 必要とするデータは次のとおりである。

- 1) 材質
- 2) 温度 ()
- 3) 圧力 (MPa)
- 4) 外径 (mm)
- 5) 厚さ (mm)

b) 余寿命算定法

得られた試験結果を使用温度まで外挿し、附属書 9 図 17 に示す通り余寿命の算定を行なう。





附属書9 図17 等応力法による余寿命算定法^[4]

草案

4. 加熱炉管等の局部過熱、コーキング等に関する配慮

4.1 運転中点検

a)～g)の記載事項を参考として点検項目、点検箇所等を纏めたチェックリスト等を作成し、そのリスト等に基づいて点検を実施する。これらの点検は運転中に加熱炉等の覗き窓から内部の状況を確認するもので、その状況を把握して保全検査に反映させることが重要である。

点検に際しては、あらかじめ、運転条件（主要部の燃焼ガス温度、使用燃料の種類、通油条件（油種、油の入、出口温度、通油量など）、チューブ表面温度など）を把握して置くことが重要である。

a) 火炎の状態（均一燃焼か、火炎が直接チューブに当たっていないか）

火炎が直接チューブに当たっていると懸念される場合は直ちに運転上の改善を図るとともに、局部的に過熱されたチューブは、引張り強さや靱性の低下が起こることがあるため、開放検査時に当該チューブの材質劣化に関する検査を計画する。

b) ホットスポットの有無

目視検査で認められた場合は放射温度計によるチューブ表面温度測定を検討する。チューブ表面温度測定結果により、チューブ外面の高温酸化やチューブ内面の腐食等の増加が予想される場合は、開放検査時の検査を計画する。

c) 異常振動の有無

d) 輻射部の管の曲がり、変色、汚れ状況

高温に晒されていると推測される場合はチューブ表面温度測定を実施する。

e) 耐火材、断熱材の脱落

f) 炉壁、内部付属品等の損傷、変形、変色、汚れ状況

g) チューブ表面温度測定

チューブ表面温度計が設置されていない場合は、定期的に、放射温度計による測定を実施する。

4.2 コーキング及びスケール堆積状況の検査

a)～d)に示すチューブは、温度の高い箇所の火炎側に付着物が発生しやすいので、主として当該部を対象にコーキング及びスケールの堆積状況を把握することを目的とした放射線検査などの検査を計画する。コーキングの保全及びクリーニングの実施時期を考慮のうえ決定することが重要である。

a) 設計温度以上に、過熱されたおそれのあるもの

b) コーキング、スケール傾向のあるもの

c) 膨出及びしわが認められたもの

d) 加熱炉バーナーの焚き方が不均一であるもの

チューブ表面温度のトレンドからチューブ内面にコーク又はスケールが認められた場合は、チューブ表面温度のトレンドからの予測（次回の内部検査時期までに運転阻害要因となるか否かの判断等）、コークなどの付着厚さなどを総合評価してクリーニングの要否を検討する。クリーニン

グを計画する場合は内面付着物の性状、クリーニングによる副次的損傷などを考慮し、スチームエアデコーキング、ケミカルクリーニング、メカニカルクリーニング、スチールショットブラスト、サンドランデコーキングなどからクリーニング方法を選択する。

副次的損傷が懸念される場合は、クリーニングの前後に検査を実施し、損傷の有無を確認する。例えば、スチールショットデコーキングによるエロージョンが懸念される場合では、エロージョンを受けやすい部位に定点を定め、デコーキング前後の厚さ測定を行い、減肉の有無を確認する。

4.3 定期検査時の留意事項等

附属書 9 表 3 に示すような点に留意する。

附属書 9 表 3 定期検査時の検査実施上の留意事項

検査箇所	検査方法	検査実施上の留意事項
<ul style="list-style-type: none"> ・加熱炉管 ・スチームコイル ・リターンベント ・チューブ表面 温度計の取付け 溶接部 	<ul style="list-style-type: none"> 目視検査 寸法測定 磁粉探傷検査 浸透探傷検査 超音波探傷検査 鋭敏化度測定 浸炭検査 	<p>1. 目視検査の留意事項 加熱炉管、接続配管、フィッティング類外面の変色、割れ、変形（湾曲、膨出、しわ等）について点検する。 変色は主として高温酸化により発生し、火炎が直接チューブに当たっている場合には、局所的なチューブの変色や高温酸化スケールが発生することがある。よって、変色若しくは高温酸化によるスケールアップが認められる場合は加熱炉管等の劣化の有無、チューブ内面のコーキングの検査を検討する。 目視検査において、たわみ、膨出などの異常が認められたチューブは、適宜チューブの外径、たわみ量などを測定する。 クリープ温度領域で使用されているチューブは、定期的にチューブの外径測定（限界ゲージによる点検を含む）、管長手方向の伸び測定（クリープバー間の長さ測定など）を行い、その変化量の傾向管理を行なう。 コンベクションチューブにスタッドチューブを使用している場合はスタッドの脱落の有無を検査する。</p> <p>2. 非破壊検査を実施する場合の留意点 下記の事項に該当するチューブは使用条件や材質等を考慮のうえ、浸透探傷試験又は磁粉探傷試験、超音波探傷試験、硬度測定、金属組織検査の実施を検討する。また、必要に応じ、チューブのサンプリング破壊検査を行い劣化状況を確認するなど、各種検査を総合的に評価し、チューブの余寿命管理を行う。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・設計温度を超えて過熱されたおそれのあるもの ・コーク、スケール等の付着傾向のあるもの ・たわみ、曲がり、膨出及び長手方向のしわが認められるもの ・目視検査で割れ状の欠陥を検出、若しくは環境により割れの発生が懸念されるもの ・水素浸食の可能性があるもの ・長時間、鋭敏化温度領域で使用されているオーステナイト系ステンレス鋼チューブ（組織検査若しくは鋭敏化度の測定） ・加熱炉バーナーの焼き方が不均一であり、コーキング付着傾向にあるもの。 <p>浸炭が発生する環境で使用されているオーステナイト系ステンレス鋼は電磁誘導法などによる浸炭検査を計画する。</p>
<p>備考</p> <ul style="list-style-type: none"> 1) 直接目視できない部分は、鏡、ファイバースコープ等を使用する。 2) 劣化損傷、膨れ、変形等の原因究明に必要なデータを採取する。必要な場合は、放射線透過試験、金属組織観察試験または、破壊検査等を行う。 3) 余寿命算定に必要なデータを採取する。 		

4.4 局部加熱、コーキング等の発生有無の判断

局部加熱、コーキング等が生じたかどうかの判断については、本文 4.2.3 a) のクリープ寿命評価者が行う。判断のため、必要に応じて、炭化物形態を調査するなどの適切な検討をする。

【参考文献】

- [1] JPI-8R-12-2006 劣化損傷の評価と対応、(社)石油学会、2006
- [2] HPIS Z 102 TR 圧力設備のクリープ損傷評価に関する技術報告書、(社)日本高圧力技術協会、2002
- [3] 耐熱鋼の高温クリープおよびクリープ疲労損傷材のレプリカ法による非破壊的損傷量 / 寿命評価、(社)日本鉄鋼協会 特定基礎研究会 構造材料の信頼性評価技術部会、1991
- [4] NISA-234c-05-7 火力設備における電気事業法施行規則第 9 4 条の 2 第 2 項第 1 号に規定する定期事業者検査の時期変更承認に係る標準的な審査基準例及び申請方法等について、経済産業省原子力安全・保安院、平成 1 7 年 1 1 月

Draft
草案

附属書10 水素侵食の供用適性評価（参考）

序文

この附属書は、水素侵食の供用適性評価について参考のために記載するものであって、規定の一部ではない。

1. 水素侵食の発生範囲

水素侵食の発生限界は API RP 941 のネルソン線図^[1]に示されている。

水素侵食の発生の可能性がある主要装置及び系統（石油精製装置・石油化学装置）の例を**附属書10表1**に示す。これらの系統に設置されている設備には、一般的に、C-0.5Mo、1Cr-0.5Mo、1.25Cr-0.5Mo、2.25Cr-1Moなどの低合金鋼がネルソン線図に基づいて選定されている。また、防食を目的として、フェライト系ステンレス鋼、オーステナイト系ステンレス鋼などの耐食材料も使用されるが、これらは熱交換器チューブ若しくは設備内面のクラッド又はオーバーレイ材として使用される場合が多い。

附属書10表1 水素侵食の発生の可能性がある主要装置及び系統（石油・石化設備）

装置	系統	流体主成分	運転温度 ()	運転圧力 (MPa)
ナフサ水素化脱硫装置	反応系	ナフサ、水素、軽質ガス	300～380	2.0～3.9
軽質油水素化脱硫装置	反応系	灯油、軽油、水素、軽質ガス	300～400	2.9～6.9
重質油水素化脱硫装置	反応系	減圧軽油、常圧残油、 減圧残油、エフルエント	300～450	2.9～19.6
	液・ガス分離系	エフルエント	200～380	0.5～17.6
接触改質装置	反応系	脱硫ナフサ、水素、軽質ガス	460～540	0.3～1.5
連続再生式接触改質装置	反応系	水素、炭化水素	360～550	0.3～1.0
水素製造装置	脱硫系	LPG、ナフサ、水素	150～400	2.5～2.9
	改質系	LPG、ナフサ、水素、スチーム	360～920	1.9～2.3
	変成系	水素、炭酸ガス、スチーム	300～420	1.8～2.0
	メタネーション系	水素	200～380	1.6～1.8
アンモニア製造装置	メタネーター	水素、窒素、二酸化炭素、メタン	343～380	2.1～2.6
	一酸化炭素変性	水素、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、水蒸気	425	3.05
	改質系	水素、窒素、一酸化炭素、メタン	440	2.75
エチレン製造装置	メタネーター	水素、メタン	222～290	2.9～3.24
	分解ガソリン水添系	水素、ヒドロカーボン	340	2.54
	脱メタン水素回収工程	水素、メタン	280	3.04
芳香族製造装置	水添	水素、メタン	220	4.5
	メタネーター	水素、メタン	268	2.16

2. 水素侵食発生の可能性がある設備の健全性の評価とその検査方法

水素侵食が発生する可能性がある設備については、当該設備の開放検査時など定期的に検査を行い、設備の健全性を評価する。附属書 10 表 2 に設備の健全性評価のための検査手法と検査箇所を示す。検査にあつては、設備の構造、設計条件、運転条件、運転履歴及びこれまでの検査データなどを考慮し、適切な検査手法及び検査箇所を選定して実施する。

附属書 10 表 2 設備の健全性の評価のための検査手法と検査箇所

	検査手法	検査箇所
健全性評価のための検査	目視検査 磁粉探傷法 超音波探傷法 浸透探傷法	母材、溶接熱影響部 母材、溶接熱影響部 母材、溶接熱影響部 母材、溶接熱影響部

3. 水素侵食の評価

3.1 C-0.5Mo 鋼の水素侵食評価

水素侵食は、潜伏期間を経て設備内面側に発生し、徐々に板厚方向に損傷が進行し、寿命に達することが知られている。設備の設計時には、ネルソン線図に余裕をみて材料選定が行われているが、1990 年の API RP 941 (第 4 版) で C-0.5Mo 鋼の曲線が削除されたため、ここでは C-0.5Mo 鋼の水素侵食が発生するまでの潜伏期間の評価法を示す。

3.2 C-0.5Mo 鋼の P_v 、 P_w パラメータによる評価

日本圧力容器研究会議 (JPVRC) は、C-0.5Mo 鋼のオートクレーブによる水素曝露実験を行い、水素曝露条件を水素分圧、温度及び時間の関数である 2 つの水素侵食パラメータ P_v 及び P_w として整理した^{[2][3]}。 P_v は日本材料学会がネルソン線図の時間依存線図を Larson-Miller のパラメータで近似したもの、また P_w は P.G.Shewman が提案したメタンバブルの生成における膨張速度式を基にしたものであり、次による。

$$P_v = \log(10.2PH_2) + 3.09 \times 10^{-4} T(\log(t) + 14) \dots\dots\dots (1)$$

$$P_w = 3\log(PH_2) + \log(t) - 9918 / T \dots\dots\dots (2)$$

ここに、

PH_2 : 水素分圧 (MPa)

T : 運転温度 (K)

t : 運転時間 (hr)

また、 P_v 、 P_w の水素侵食発生限界値 P_v^{cr} 、 P_w^{cr} は、それぞれ附属書 10 表 3 と求められており [2-6]、運転温度、水素分圧及び運転時間から水素侵食が発生するまでの期間が予測できる。

なお、母材及び溶接後熱処理を行う熱影響部の P_v^{cr} 、 P_w^{cr} は、鋼材の炭化物の形態や金属組織などによりバラツキがあるとされており、使用材料の組成を把握したうえで限界値を選定する必要がある。

附属書 10 表 3 水素侵食発生限界値 P_v^{ef} 、 P_w^{ef}

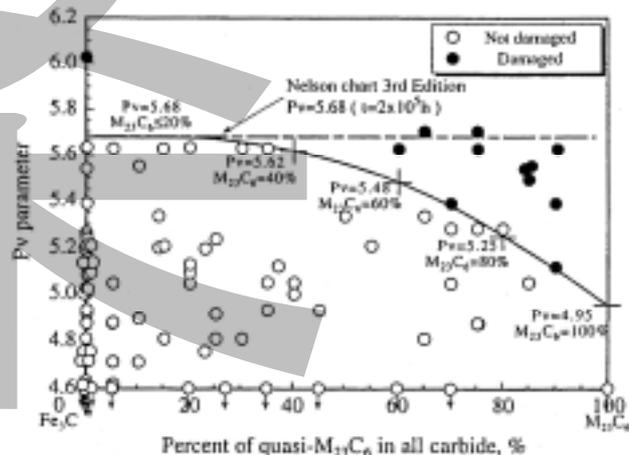
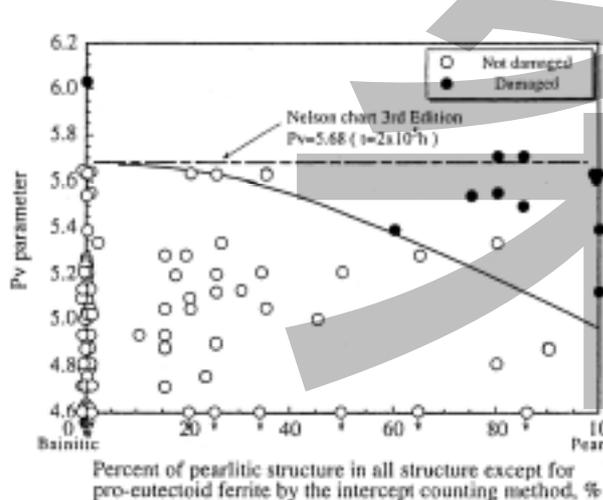
区分	P_v^{ef}	P_w^{ef}
母材	6.27	-6.06
熱影響部 (溶接後熱処理を行う場合)	6.1	-6.83
熱影響部 (溶接後熱処理を行わない場合)	5.15	-10.07

附属書 10 表 3 水素侵食発生限界値 P_v^{cr} 、 P_w^{cr} [2][4][6]

	P_v^{cr}	P_w^{cr}
母材及び熱影響部 (溶接後熱処理を実施し、熱影響部の硬度が 230HV 以下の場合)	1) 母材の組織検査を行い、附属書 10 図 1 及び図 2 のそれぞれの曲線より求まる P_v 値のいずれか小さい値。ただし、上限を 5.60 とする。 2) 組織検査を行わない場合は、 4.95	1) 母材の組織検査を行い、附属書 10 図 3 の曲線より求まる P_w 値。 2) 組織検査を行わない場合は、 -9.1
熱影響部 (熱影響部の硬度が 230HV 超の場合、又は溶接後熱処理を行わない場合)	4.90	-10.9

3.3 金属組織と水素侵食発生限界値 P_v^{cr} 、 P_w^{cr} の関係

C-0.5Mo 鋼の水素侵食の感受性は、金属組織と塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物に密接に関係があり、パーライトの比率が高いほど塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物が増加し、水素侵食に対する感受性が高くなるとされている。溶接後熱処理組織の C-0.5Mo 鋼については、附属書 10 図 1 に示すように、パーライトの比率が高くなるにつれて塊状 $M_{23}C_6$ 炭化物の比率も高くなり、その比率に応じ P_v 値が低下する。附属書 10 図 2 は、これらの傾向を限界線図として整理したものである。同様に $M_{23}C_6$ 炭化物の比率と P_w 値の関係を整理したものが附属書 10 図 3 である。

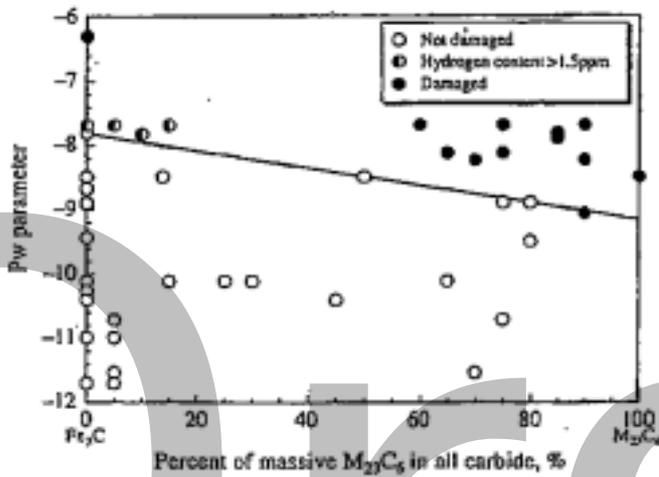


附属書 10 図 1

収集サンプルのベイナイト/パーライト面積比と、炭化物の回折線強度比と水素侵食パラメータ (P_v 値) の関係^[43]

附属書 10 図 2 全炭化物中の $M_{23}C_6$ の割合量と

P_v 値との関係^[4]



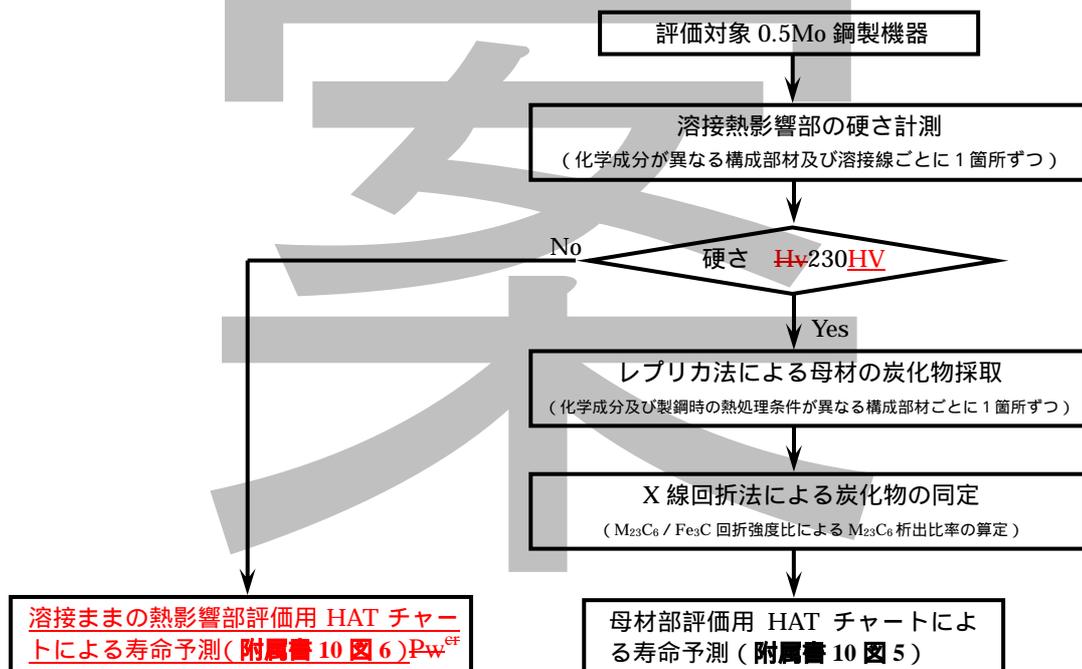
附属書 10 図 3

全炭化物中の $M_{23}C_6$ の割合と P_w 値の関係^{[5][6]}

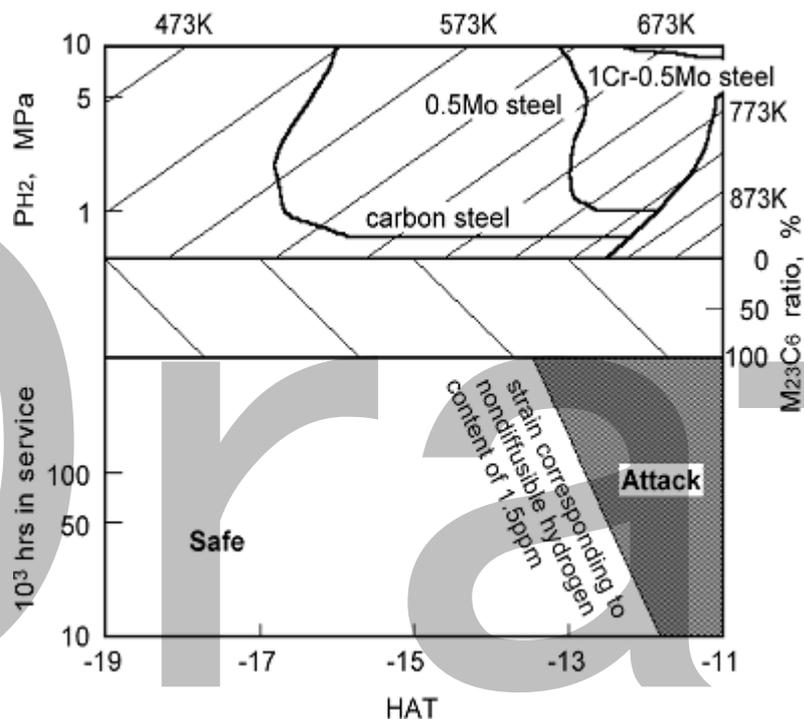
収集サンプルのベイナイト/パーライト面積比、炭化物の回折線強度比と水素侵食パラメータ (P_w) の関係

3.4 HAT チャートによる評価

HAT チャートは、前掲の P_w 定義式をベースに作成されたものであり、母材は P_w と $M_{23}C_6$ 型炭化物の析出比率により、また、熱影響部は P_w と熱影響部の硬さにより水素侵食発生限界を評価できる。具体的な評価方法は、**附属書 10 図 4** のフローチャートに示すとおりであり、熱影響部の硬さが H_v230HV を超える場合は、機器の水素侵食抵抗力は炭素鋼並と判断して、**附属書 10 図 6** に示す HAT チャートを使って寿命を予測する。一方、熱影響部の硬さが H_v230HV 以下の場合、**附属書 10 図 5** に示す HAT チャートを使って表 3 の水素侵食発生限界値 $P_w^{ef} = -10.07$ を使用して寿命を予測する。



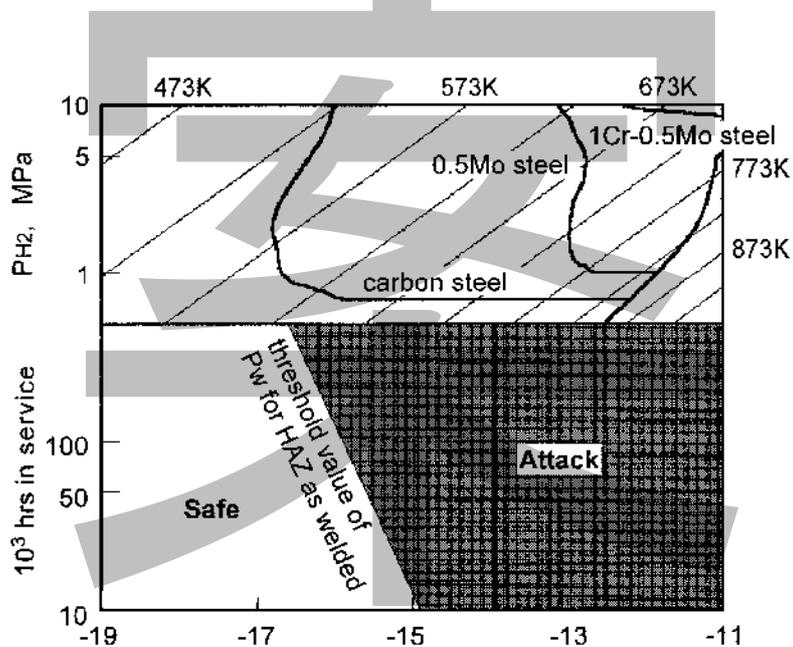
附属書 10 図 4 C-0.5Mo 鋼製機器の水素侵食抵抗性評価用フローチャート ^{[2][3][5][6]}



$$HAT_{BM} = 3 \times \log(PH_2) - 9.92 \times 10^3 / T + 1.3 \times (M_{23}C_6 \text{ ratio}) / 100$$

(PH₂ : 水素分圧(MPa), T : 運転温度(K))

附属書 10 図 5 母材部評価用 HAT チャート [5-7][4], [5]-



$$HAT_{HAZ} = 3 \times \log(PH_2) - 9.92 \times 10^3 / T$$

(PH₂ : 水素分圧(MPa), T : 運転温度(K))

附属書 10 図 6 溶接ままの熱影響部評価用 HAT チャート [5-7]

4. C - 0.5Mo 鋼の水素侵食評価のための検査

4.1 水素侵食の評価のための検査方法と検査箇所

水素侵食は、内面に脱炭や粒界マイクロフィッシュが発生し、肉厚方向に進行していく。そして粒界マイクロフィッシュが成長し、マクロ的な割れへと成長していく。C - 0.5Mo 鋼の水素侵食の検査は、割れ等が顕在化するまでの潜伏期間の評価を行うもので、潜伏期間の評価に必要なデータを採取する検査である。検査方法の例を、**附属書 10 表 4** に示す。

附属書 10 表 4 C-0.5Mo 鋼の水素侵食の評価のための検査方法の例

水素侵食発生までの潜伏期間評価のための検査	組織観察 (SUMP 法) 炭化物同定 (レプリカ法) 硬度測定 (HVHV)
-----------------------	---

検査箇所の選定に際しては、設備の使用条件 (温度及び水素分圧) を基に、選定する必要がある。また、**附属書 10 表 5** に示すような検査箇所を抜き取りにより検査する。

附属書 10 表 5 各種検査方法と検査箇所との組合せ

	検査手法	検査箇所
水素侵食発生までの潜伏期間評価のための検査	組織観察 (SUMP 法)	母材
	炭化物同定 (レプリカ法)	母材
	硬度測定 (HVHV)	溶接熱影響部

材料の組織は製作された状況により異なるため、組織・炭化物同定試験は、部品毎に行う必要がある。製作ロット毎に組織検査を行い、パーライト組織を呈しているものについては炭化物同定試験を行い、もっとも厳しい評価となる部位を決定する。設備毎に、そのようにして決定された P_v^{CT} または P_w^{CT} を余寿命の限界値とする。

4.2 適用検査技術

金属組織検査法は C-0.5Mo 鋼の水素侵食に対する脆化感受性が、金属組織又は炭化物の種類・形態により判定されていることから、採用されている検査方法である。金属組織の判定法、炭化物の同定法は、附属書 6 の 5.2.6 金属組織検査法 (レプリカ法) の例による。

4.3 C - 0.5Mo 鋼の P_v 値による水素侵食暴露下の余寿命評価事例

a) 評価データ

機種名	槽	稼動開始年	1980 年
検査年	2001 年	稼動時間	136,000 hr

材料名	A204GrB	焼鈍有無	有
使用温度	420	使用圧力	1.785MPaG
水素分圧	0.745MPaA		
検査方法	SUMP, UT	検査結果	M ₂₃ C ₆ 炭化物比率：60% 損傷きず認めず

b) P_v 値評価

$$P_v = \log(10.2PH_2) + 3.09 \times 10^{-4} T (\log(t) + 14) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$P_v = \log(7.6) + 3.09 \times 10^{-4} \times (420 + 273) \times (\log(136000) + 14)$$

$$= 4.978$$

評価：5.48 以下のため、OK

なお、限界値 5.48 は、**附属書 10 図 2** より読み取った。

c) P_v 値評価による余寿命評価

上記運転条件での P_v 値 = 5.48 に達するまでの時間は

$$5.48 = \log(7.6) + 3.09 \times 10^{-4} \times (420 + 273) \times (\log X + 14)$$

$$\log X = (5.48 - \log(7.6)) / 3.09 \times 10^{-4} \times (420 + 273) - 14$$

$$X = 30 \text{ 百万時間 } \quad 3,423 \text{ 年}$$

評価：使用期間 21 年ゆえ OK

4.4 C - 0.5Mo 鋼の HAT チャートによる水素侵食の余寿命評価事例 (**附属書 10 図 7^[86]**参照)

a) 使用条件

水素分圧 4.5MPaA, 400 (673K), M₂₃C₆ 型炭化物 0% 及び 70% の場合について

b) 評価手順

1) 手順 1

上**段部の A**ゾーン (**左斜線の領域**) で、4.5MPa を左軸より水平に伸ばし、400 (673K) を上部軸より図のガイド斜線に平行に左斜め下へ伸ばし、交点を求める。

2) 手順 2

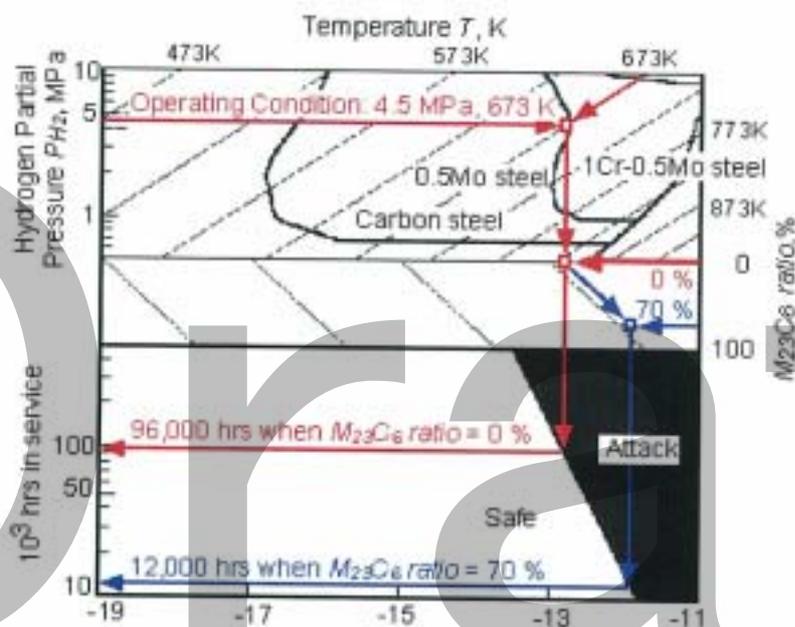
手順 1 で得られた交点を垂直に下に延長し、**中段 B**ゾーン (**右斜線の領域**) 上部との交点を求める。その交点を図のガイド斜線に平行に伸ばし、右軸の M₂₃C₆ 型炭化物の量から水平に伸ばした線との交点を求める。ただし、M₂₃C₆ 型炭化物が 0% の場合は、上部軸が交点となる。

3) 手順 3

手順 2 で得られた交点を垂直に下に**最下段 C**ゾーンまで延長し、Safe / Attack 境界線との交点を求める。交点より水平に左方向に水平に延長し、左軸との交点と同条件での全寿命となる。

$M_{23}C_6$ 型炭化物 0%の全寿命 : 96,000 時間

$M_{23}C_6$ 型炭化物 70%の全寿命 : 12,000 時間



附属書 10 図 7 HAT チャートによる水素侵食評価例

参考文献

- [1] API RP 941 “Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants”, American Petroleum Institute (2004)
- [2] [“HYDROGEN ATTACK LIMIT OF C-1/2Mo STEEL”, Subcommittee on Hydrogen Embrittlement, Material Division, The Japan Pressure Vessel Research Council, \(1987\)](#)
- [32] 0.5Mo 鋼の水素侵食材の材料評価, 日本圧力容器研究会議編集, (社)日本鉄鋼協会 (1997)
- [43] 木村公俊、石黒徹、茅野林造、服部恭司、川野浩二、山本寛: [“0.5Mo 鋼機器の水素侵食実体調査と金属組織要因の抽出”](#) 鉄と鋼、Vol.85 No.10、(社)日本鉄鋼協会、(1999)
- [54] 服部恭司: “0.5Mo 鋼製機器の水素侵食寿命予測技術に関する研究”(1999) 東京工業大学機会物理工学専攻 博士論文
- [65] 服部恭司、木村公俊、山本寛、岡田八郎: “0.5Mo 鋼製機器の水素侵食予測手法の構築” 鉄と鋼、Vol.85 No.10、(社)日本鉄鋼協会、(1999) pp.743-750
- [7] [JPI-8R-12-2006 “劣化損傷の評価と対応”](#)、(社)石油学会、(2006)
- [86] HAT チャートによる寿命予測、プラントライフ社、<http://www.plantlife.co.jp>、(参照時期 2009 年 7 月)

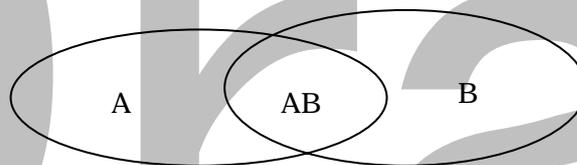
附属書 12 ベイズの定理 (参考)

序文

この附属書は、ベイズの定理について参考のために記載するものであって、規定の一部ではない。

1. ベイズの定理 (Bayes' Theorem) とは (出典: 日本材料学会編—实用信頼性工学—)

- a) 事象 A と B があり同時に起きる事象を AB とする。



- b) A、B、AB それぞれの事象が生じる確率を $P[A]$ 、 $P[B]$ 、 $P[AB]$ とする。和事象 $A \cup B$ の確率は $P[A \cup B]$ 。

$$P[AB] = P[A] \cdot P[B] \quad (1)$$

$$P[A \cup B] = P[A] + P[B] - P[AB] = P[A] + P[B] - P[A] \cdot P[B] \quad (2)$$

- c) B が起きたという条件のもとで A が起きる条件付確率を $P[A|B]$ で表す。

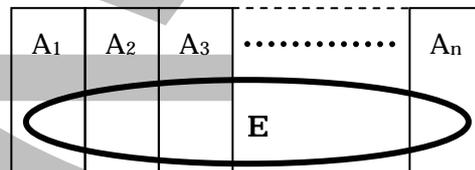
$$P[A|B] = \frac{P[AB]}{P[B]} \quad (3)$$

- d) 式(3)より $P[AB] = P[B] \cdot P[A|B]$ 。A と B を交換すると $P[BA] = P[A] \cdot P[B|A]$ 。
 $P[AB] = P[BA]$ であるから、式(3)と合わせて

$$P[A|B] = \frac{P[A] \cdot P[B|A]}{P[B]} \quad (4)$$

- e) ここで n 個の事象 A_1, A_2, \dots, A_n が排反事象 (共通部分を持たない) で、

$P[A_1] + P[A_2] + \dots + P[A_n] = 1$ とすると、



$$\begin{aligned} P[E] &= P[EA_1] + P[EA_2] + \dots + P[EA_n] \\ &= P[A_1] \cdot P[E|A_1] + P[A_2] \cdot P[E|A_2] + \dots + P[A_n] \cdot P[E|A_n] \end{aligned} \quad (5)$$

一方、式(4)から任意の A_i 事象に関して

$$P[A_i|E] = \frac{P[A_i] \cdot P[E|A_i]}{P[E]}$$

$$8 \text{ 年目の事象 2 の確信度合い} = \frac{0.1 \times 0.100}{0.9 \times 0.900 + 0.1 \times 0.100} = 0.012$$

12 年目は事象 2 が起こっているため、検査有効度が逆になる。

$$12 \text{ 年目の事象 1 の確信度合い} = \frac{0.1 \times 0.988}{0.1 \times 0.988 + 0.9 \times 0.012} = 0.900$$

$$12 \text{ 年目の事象 2 の確信度合い} = \frac{0.9 \times 0.012}{0.1 \times 0.988 + 0.9 \times 0.012} = 0.100$$

16 年目は事象 1 が起こっているため、検査有効度は再び元に戻る。

$$16 \text{ 年目の事象 1 の確信度合い} = \frac{0.9 \times 0.900}{0.9 \times 0.900 + 0.1 \times 0.100} = 0.988$$

$$16 \text{ 年目の事象 2 の確信度合い} = \frac{0.1 \times 0.100}{0.9 \times 0.900 + 0.1 \times 0.100} = 0.012$$

草案

目 次

1. 総則 1

1.1 基準の目的 1

1.2 高圧ガス設備の耐圧性能及び強度に係る検査 1

1.3 設備管理帳票類の作成及び損傷の管理 1

1.4 供用適性評価と設備の余寿命 2

1.5 次回検査時期の設定 2

1.6 用語の定義 2

2. 適用範囲 3

2.1 適用法規及び関連規格 3

2.2 適用設備 3

2.3 適用対象の損傷 5

2.4 損傷と供用適性評価区分 5

2.5 複数の損傷が混在する場合の供用適性評価 6

2.6 高圧ガス設備等耐震設計基準（告示第 515 号）の取り扱いについて... 6

3. 減肉の供用適性評価 18

3.1 適用対象設備 18

3.2 減肉の検査点及び検査方法 18

3.3 減肉速度 20

3.4 減肉の供用適性評価 22

3.5 外面減肉の取り扱い 24

4. 減肉以外の損傷に対する供用適性評価 27

4.1 供用適性評価のための損傷の検査 27

4.2 クリープ損傷の供用適性評価 28

4.3 水素侵食の供用適性評価 34

4.4 き裂状欠陥の供用適性評価 38

5. 次回検査時期の設定 41

5.1 次回検査時期 41

5.2 損傷が単独で存在する場合の次回検査時期の設定 41

5.3 損傷が複数存在する場合の次回検査時期の設定 43

5.4 厚さ測定又は開放検査に伴う次回検査時期の見直し 43

6. 運転条件の変更等に伴う供用適性評価の再評価 45

6.1 供用適性評価の再評価 45

6.2	運転条件の変更を行う場合の再評価	45
6.3	設備に防食対策を行う場合の再評価	46
6.4	設備に補修を行う場合の再評価	48
7.	基準適用のための運用体制	51
7.1	体制	51
7.2	役割	51
7.3	FFS 組織の長及び要員の資格	51
7.4	検査員の資格	52
7.5	基準類の整備・活用	53
8.	記録の作成及び保管	56
8.1	記録の作成	56
8.2	記録の保管	56

附属書

附属書 1	設備管理帳票類（規定）	附属書 1-1～3
附属書 2	用語の定義（規定）	附属書 2-1～5
附属書 3	減肉 - 評価区分 追加規定（規定）	附属書 3-1～9
附属書 4	損傷の種類と特徴（参考）	附属書 4-1～34
（附属書 5 減肉の評価区分 の供用適性評価）注）		
附属書 6	設備及び部材の標準検査点及び検査方法（参考）	附属書 6-1～42
附属書 7	熱交換器伝熱管の供用適性評価（参考）	附属書 7-1～7
附属書 8	外面減肉に対する措置例（参考）	附属書 8-1～25
附属書 9	クリープ損傷の供用適性評価（参考）	附属書 9-1～19
附属書 10	水素侵食の供用適性評価例（参考）	附属書 10-1～8
附属書 11	き裂状欠陥の供用適性評価（規定）	附属書 11-1～13
附属書 12	ベイズの定理（参考）	附属書 12-1～6
附属書 13	環境遮断、電気防食及び環境改善の防食対策（参考）	附属書 13-1～11
附属書 14	補修溶接施工要領書の内容例（参考）	附属書 14-1～26

注）減肉の評価区分 の供用適性評価については、この基準ではまだ詳細が定まっていない（詳細は附属書 5 として追加する予定である。）。