

石油精製および石油化学プラントにおける圧力容器の 供用適性評価技術 （亀裂状欠陥評価方法 - 第3段階評価）

Serviceability Assessment for Safe Operation of Hydroprocessing Reactors and LDPE Pressure Vessels (Level 3 Assessment of Crack-Like Flaws)



米国ケンタッキー州登録技術士 安富 章忠
Akitada Yasutomi, P.E.

要 旨

大型の石油精製用水素添加分解・脱硫反応塔や石油化学プラントの低密度ポリエチレン（LDPE：Low Density Polyethylene）製造用機器（オートクレーブ型反応器および分離器）が稼働し始めてから50年以上経つ。このような圧力容器の老朽化に伴い、保全検査の方法や検出対象とする損傷の分類、検出された損傷に対する継続稼働の可否判定基準や余寿命評価を規定する供用適性評価（FFS：Fitness-For-Service）規格の整備が世界的に進められている。しかしながら、これらの指針やデータだけでは圧力容器の個々の製造条件の違いによって発生している経年変化の違いに対応することができないので、長期間稼働後の材料特性の劣化の程度や損傷の進行を予測することが難しい。そのため、経年劣化・損傷が発生している圧力容器の供用適性評価には、それら製造時の技術・品質レベルを把握することが重要となっている。

当社では自社製品に関わる材料製造、構造設計および製作時の検査・試験成績のデータ蓄積があり、これらのデータに基づき長期間稼働による経年変化を評価することで、保全検査実施後の最低加圧温度や余寿命の解析をより高精度で実施することが可能となっている。本報では、石油精製用水素添加分解・脱硫反応塔とLDPE製造用機器の保全検査で検出され得る損傷の分類と供用適性評価手法／データ、ケーススタディについて紹介する。

— Synopsis —

More than 50 years have passed since hydrocracking and hydro-desulfurization reactors in petroleum refining plant and low density polyethylene (LDPE) manufacturing pressure vessels (autoclave-type reactor and separator) in petrochemical plant began to be operated in the world. With aging of these pressure vessels, Fitness-For-Service (FFS) Codes, which provide the shutdown inspection (SDI) procedures, the damage classes to be detected, the judgement criteria of whether continuous operation is possible for the detected damages, and the remaining life assessment, is being promoted worldwide. However, it is difficult to predict the progressive degradations and deteriorations after long-term service caused by differences in the individual manufacturing conditions of pressure vessels since the recommended practice and data provided in these FFS Codes alone cannot cope with them. Therefore, it is important to understand their technical grades and quality levels at the time of manufacturing of them and evaluate their material properties that change depending on their individual manufacturing conditions.

We have accumulated data on material manufacturing, structural design and fabrication related to our products, and by evaluating changes due to long-term service based on these data, it is possible of aging and/or damaged pressure vessels to be analyzed the minimum pressurized temperature (MPT) during startup and shutdown procedures and the remaining life. In this report, the typical location and type of damages detected in SDI for hydrocracking and hydro-desulfurization reactors and LDPE manufacturing pressure vessels (autoclave-type reactor and separator) and the case study of FFS applied to them are introduced.

1. 緒言

本報では、石油精製用酸素添加分解・脱硫反応塔と石油化学プラントのLDPE製造用機器を対象に、現状の供用適性評価(FFS)規格では適用するための材料特性が与えられていない亀裂状欠陥評価方法の第3段階評価について述べる。

石油精製用酸素添加分解・脱硫反応塔に関しては、1964年から1972年に製作された2.25Cr-1Mo鋼製反応塔を対象に1960年代模擬鋼を用いた実機酸素環境を再現した材料試験と亀裂状欠陥評価法の高精度化について説明する。

石油化学プラントのLDPE製造用機器に関しては、1970年代に行われたオートクレープ型反応器向け4Ni-1½Cr-½Mo-V鋼および分離器向け¾Ni-½Mo-½Cr-V鋼の材料試験データに着目し、当時の機器製作時の材料試験結果から得られる材料特性と実機へのFFS適用について例示する。

2. 石油精製用反応塔に関する亀裂状欠陥評価法の高精度化

1960年代に酸素添加分解・脱硫などの石油精製プロセスが導入され、反応塔のCr-Mo鋼やステンレス鋼オーバーレイ溶接に発生する経年劣化・損傷を防止するための研究開発が行われてきた。その代表的な結果として、次を挙げる。

1973年から1980年:

- ①耐焼戻し脆性に優れた真空カーボン脱酸プロセス(VCD: Vacuum Carbon Deoxidization法)による低SiCr-Mo鋼(J-factorの低減)の導入
- ②長手溶接継手を不要とする口絞りシェルや一体成形ヘッドの導入
- ③内部材取付部やRTJガスケット溝の設計構造の改良
- ④周継手やノズル取付溶接の自動化および高速大電流OL法などの溶接技術の改良

1990年:

- ⑤高温高压酸素環境下での長期連続運転に対応できる高強度Cr-Mo-V添加鋼製反応塔の導入

1993年:

- ⑥反応塔の製作と保全検査におけるTOFD(Time Of Flight Diffraction)の適用

しかしながら、これらの技術導入や改良前に製作された古い反応塔については、図1⁽¹⁾に示す高温高压酸素環境における長期連続運転での脆化や酸素侵食などによる損傷が今後も進行する可能性があり、損傷の検出と余寿命評価、補修溶接の施工可否判断基準および補修や部分

更新後の健全性評価等を含めた総合的な損傷評価が求められている。

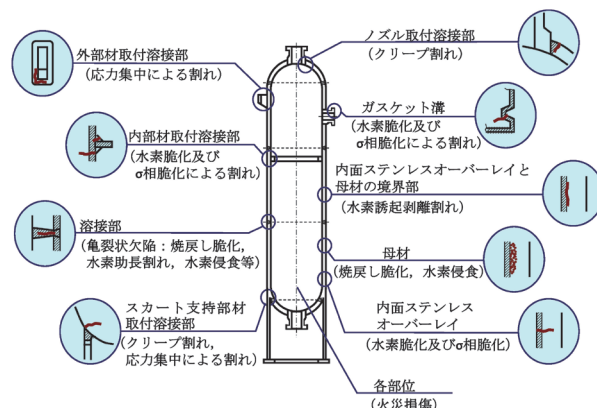


図1 石油精製用反応塔の保全検査で検出され得る損傷分類と部位⁽¹⁾

2.1 2.25Cr-1Mo鋼製石油精製用反応塔の酸素供用環境を再現した材料試験

1964年から1972年に製作された2.25Cr-1Mo鋼製反応塔に関しては、経年劣化・損傷として焼戻し脆化材への酸素脆性の重畳作用が評価対象となることが知られている⁽¹⁾。当社で提案している反応塔の余寿命評価手順には、焼戻し脆化材が酸素を吸蔵した状態での亀裂状欠陥の進展性やそれを起点とした急速破壊若しくは遅れ破壊の判定、酸素助長割れ進展による欠陥の成長と限界欠陥サイズの予測が含まれている(図2⁽²⁾参照)。

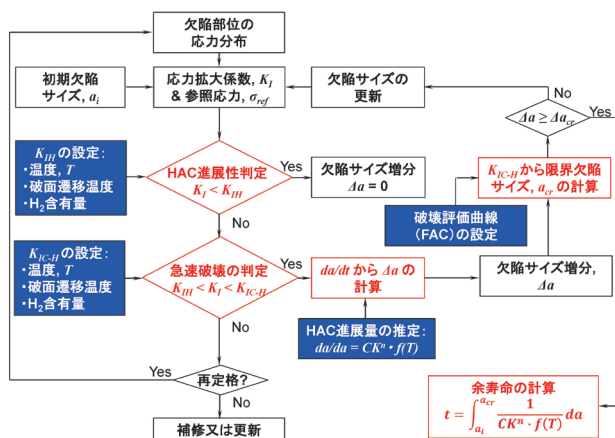


図2 石油精製用反応塔の余寿命評価手順⁽²⁾

2.1.1 試験片への酸素供用環境の再現

図3⁽¹⁾は反応塔の定常運転からシャットダウン後のCr-Mo鋼/オーステナイト系ステンレス鋼オーバーレイ肉厚方向の酸素濃度分布の時間推移をシミュレートした例で、シャットダウン後7.5時間および15時間においてCr-Mo鋼母材内表面側では2~3ppm程度の酸素が残留している結果が得られている。

供試材として1960年代と1980年代の製造鋼を模擬した2.25Cr-1Mo鋼試験材の化学成分および強度・靱性値をそれぞれ表1⁽²⁾と表2⁽²⁾に示す。ここで、J-factor = (%Si+%Mn) (%P+%Sn) × 10⁴ は鋼の焼戻し脆化感受性を示すパラメータであり、1980年代模擬鋼は高純度精錬技術の進歩により100レベルまで低減している。このJ-factorは1973年に導入されており1960年代では制限値が規定されていなかったため、導入時の制限値である300を狙った焼戻し脆化高感受性材を1960年代模擬鋼として製造した。尚、実機の2.25Cr-1Mo鋼製反応塔製作と同じく供試材には焼入・焼戻し、8時間のPWHTの熱処理を施した後、焼戻し脆化の加速試験として知られており材料証明書(CMTR: Certificate Material Test Report)において要求されるステップクーリング法⁽³⁾を適用して焼戻し脆化を促進した⁽²⁾。

実機の2.25Cr-1Mo鋼製反応塔のシェル肉厚と供用環境を再現するため、上記の条件を与えて製造した1960年代模擬鋼から大型3.5T-CT試験片を採取した。更に、反応塔シャットダウンを想定して、この大型3.5T-CT試験片を高圧高大型オートクレーブ装置にて水素をチャージ[反応塔の定常運転条件と同等の420°C × 12MPa (高

温試験では480°C × 20MPa)水素中に96時間曝露]し、曝露後は水冷して水素を試験片に保持した。この結果得られた3.5T-CT試験片における水素保持効果を図4⁽²⁾に示す。試験直後では約3ppm、2週間後でも約2ppm、86°Cでは100時間後でも3ppmを超える水素を保持しており、反応塔休止冷却時とほぼ同等の水素供用環境を再現できている。

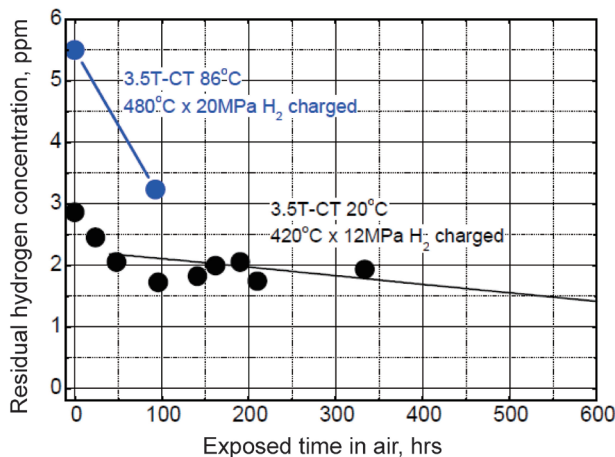


図4 3.5T-CT試験片における水素保持効果⁽²⁾

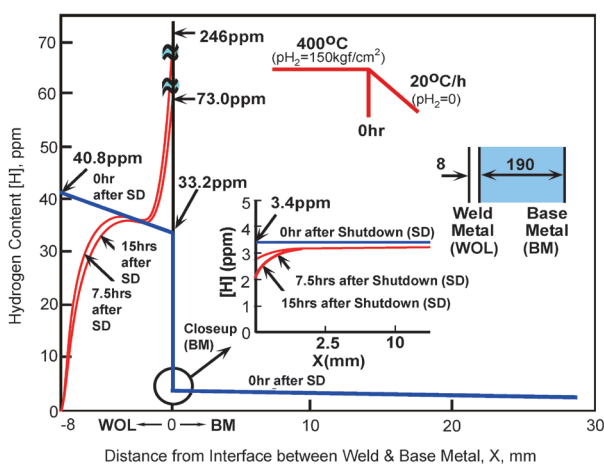


図3 反応器シャットダウン前後の肉厚にわたる水素濃度分布のシミュレーション結果の例⁽¹⁾

表1 1960年代と1980年代の製造鋼を模擬した2.25Cr-1Mo鋼試験材の化学成分 (mass.%)⁽²⁾

材料	mass. %										J-factor
	C	Si	Mn	P	Ni	Cr	Cu	Mo	Al	Sn	
1980年代 模擬鋼	0.14	0.08	0.55	0.005	0.21	2.42	0.06	1.08	0.019	0.010	95
1960年代 模擬鋼	0.14	0.25	0.56	0.014	0.16	2.43	0.07	1.05	0.025	0.022	292

J-factor = (%Si+%Mn) × (%P+%Sn) × 10⁴

表2 1960年代と1980年代の製造鋼を模擬した2.25Cr-1Mo鋼試験材の強度・靱性値⁽²⁾

材料	常温での引張強度				衝撃値 (Aft. S.C.)		破壊靱性値 K _{IC} [MPa√m]
	YS [MPa]	TS [MPa]	伸び [%]	絞り [%]	FATT [°C]	CVN _{JIS} [J]	
1980年代 模擬鋼	475	614	28.8	82.4	-76	335	532
1960年代 模擬鋼	504	648	28.5	80.1	+22	233	490

2.1.2 水素脆性割れ進展特性

水素脆性割れ進展特性を得るために、2.1.1項の試験片を用いて直流電位差法による亀裂進展計測を実施した。

図5⁽²⁾は適用したひずみ速度条件(①極低速、②低速、③高速ひずみ条件および④ひずみ速度が減少する条件)とひずみ速度によるKとda/dtの関係を示す図式モデルであり、亀裂進展速度に与えるひずみ速度効果を以下に示す。

- ①極低速下での亀裂進展は低K_{IH}で亀裂進展開始後、荷重の増加に依存しないプラトー特性を示す。
- ②荷重負荷速度の上昇に伴い高K_{IH}亀裂進展開始、亀裂進展速度が増加、K_{IC-H}に漸近して亀裂進展速度が急増(急速破壊)する。
- ③K_{IC-H}を超える高荷重を短時間で与えた場合には、ある一定時間後に遅れ破壊が発生する可能性がある。
- ④荷重が減少する場合には亀裂進展速度が減少し、K_{IC-H}>K>K_{IH}の条件下における亀裂進展がK_{TH}で停止する。

図6⁽²⁾に破壊靱性の遷移挙動を示す。括弧内の数値は試験後の残留水素含有量である。焼戻し脆化感受性の高い2.25Cr-1Mo鋼にステップクーリング法を適用して焼戻し脆化を促進させ、反応塔シャットダウンを想定した水素チャージにより水素を吸蔵した場合には、実線に示すK_{IH}で定義する水素助長割れ進展が始まり、一定時間の安定亀裂成長後に亀裂進展速度が急激に増大する現象(急速破壊)が顕著となる。この急速破壊への限界

を K_{IC-H} と定義し、破線に示すように破壊靱性値が水素の吸蔵によって低下している。一方、試験温度が 20℃、50℃、86℃ と上昇するのに伴い K_{IH} 値および K_{IC-H} 値は上昇する傾向があり、150℃ では急速破壊は発生せずに安定亀裂成長を維持している。このことは焼戻し脆化材が水素を吸蔵したとしても、破壊靱性値の低下に伴い急速破壊として現れる水素脆性の影響は、150℃ 程度の温度上昇によってほぼ消失することを意味する。

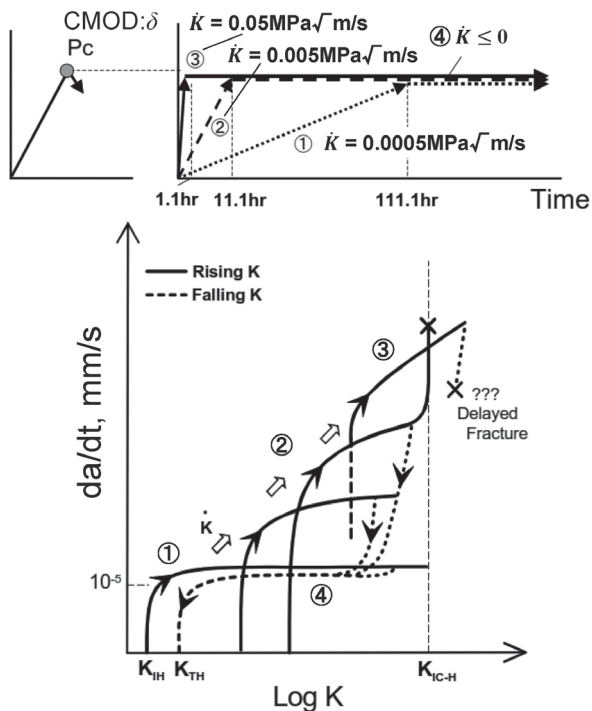


図5 ひずみ速度条件による K と da/dt の関係の図式モデル⁽²⁾

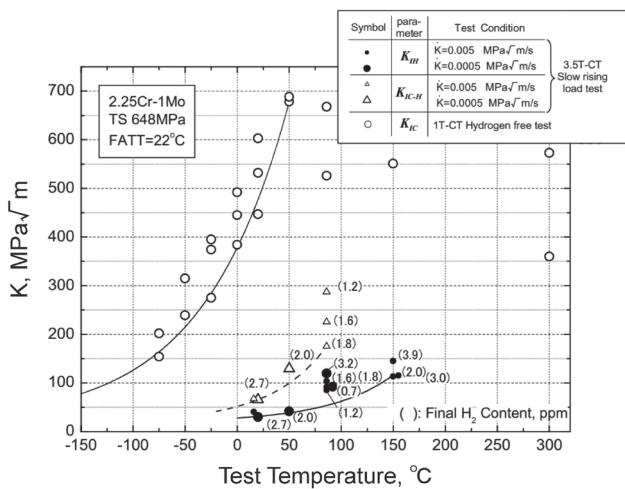


図6 破壊靱性の遷移挙動⁽²⁾

安定亀裂成長域での水素助長割れ進展速度は、ひずみ速度 \dot{K} と応力拡大係数 K への依存性から式(1)により定義できる⁽²⁾。

$$\left. \frac{da}{dt} \right|_{RT} = CK^n = 0.03733\dot{K}^{0.6067} \times K^{1.269+0.330 \log K} \quad (1)$$

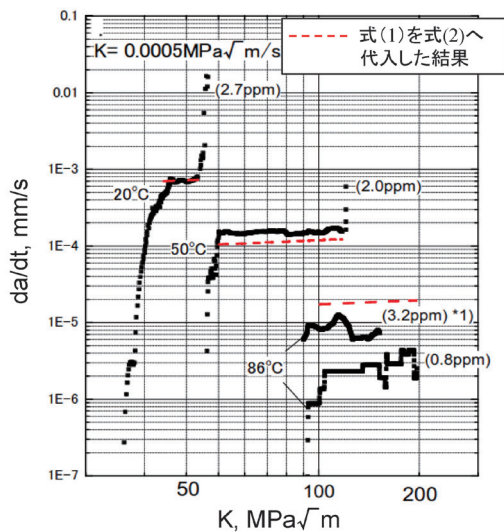
(mm/s, MPa√m, MPa√m/s)

図7⁽²⁾は各試験温度で得られた亀裂進展速度を示す。これらの亀裂進展速度は試験温度の逆数 $1/T$ に対する線形依存性を示すことから、温度 T ℃ における亀裂進展速度を式(2)のように表現することができる。赤色の破線は式(1)で与えられる常温の $da/dt|_{RT}$ を各試験温度の $da/dt|_{T^{\circ}C}$ へ代入した結果を示す。

$$\left. \frac{da}{dt} \right|_{T^{\circ}C} = \left. \frac{da}{dt} \right|_{RT} \times \exp \left\{ 6206 \times \left(\frac{1}{T+273} - \frac{1}{293} \right) \right\} \quad (2)$$

(mm/s, °C)

このようにひずみ速度と温度の組合せ作用を統一することにより、亀裂進展速度をモデル化することができる。



()内は試験後の H_2 含有量を示す。
*1): 水素チャージ条件: 480℃, 20MPa, 初期Hppm = 6.0ppm

図7 各試験温度での亀裂進展速度⁽²⁾

2.1.3 亀裂状欠陥評価法の高精度化

図8⁽⁴⁾に示すように、反応塔の水素供用環境を再現した材料試験により得られた破壊力学特性から、実機で検出され得る亀裂状欠陥の挙動は次の4つの領域に分類され、これらの損傷状態に応じて反応塔の運転管理方法を与えることができる。

領域 I ($K > K_{IC}$) :

最低加圧温度の管理。最低加圧温度以下での加圧で脆性破壊が発生する可能性が高い。

領域 II ($K_{IC} > K > K_{IC-H}$) :

反応塔の更新が必須。スタートアップ・シャットダウン時に水素助長割れ進展速度が急増または急速破壊に至る、若しくは遅れ破壊が発生する可能性があり、破壊評価線図 (FAD) で継続運転不可と判定される。該当部位の補修の実施若しくは反応塔の更新が供用適性評価 (FFS) 規格により要求される。

領域 III ($K_{IC-H} > K > K_{IH}$) :

シャットダウン中の脱水素運転および時間に対する温度と圧力の関係の適正化が必須。Cr-Mo 鋼継手における製作時の溶接欠陥等を起点としてシャットダウン毎に水素助長割れ進展が発生する可能性が高い。保全検査での亀裂状欠陥の検出時から領域 II への遷移期間（水素助長割れ進展期間）が余寿命と判定される。継続監視による亀裂進展性の確認と余寿命評価の更新を必要条件として、破壊評価線図 (FAD) による判定から継続運転が許容されるが、該当部位の補修検討若しくは反応塔の更新計画の開始を推奨する。

領域 IV ($K_{IH} > K$) :

脱水素運転の検討が必要。内面オーステナイト系ステンレス鋼オーバーレイの亀裂状欠陥や水素誘起剥離割れが Cr-Mo 母材に進展していない、若しくは、境界部で停留している場合に相当する。

2.2.1 2.25Cr-1Mo 鋼製石油精製用反応塔の余寿命評価

対象とした水素化分解反応塔の仕様を表 3⁽⁶⁾ に示す。評価対象欠陥は、この反応塔の定期的な保全検査で実際に検出された下記の Cr-Mo 周溶接継手の内部欠陥とし、その断面マクロを図 9⁽⁷⁾ に示す。

表 3 検証で対象とした水素化分解反応塔の仕様⁽⁶⁾

内径	2,000mm
肉厚	150mm (内面 Type 310/308 ステンレス・オーバーレイ溶接 4mm を含む)
材質	2.25Cr-1Mo 鋼板 SA387-Gr.22, Cl.1 (焼きなまし材)
規定最小降伏強さ / 規定最小引張り強さ	205MPa / 415MPa
設計圧力 / 設計温度	10.9MPa / 420°C
運転期間	・米国で1964年から26年間供用。 ・保全検査により亀裂状欠陥が多数検出されたために更新

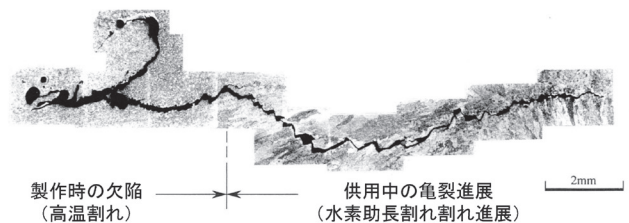


図 9 検証対象欠陥の断面マクロ⁽⁷⁾

K_{IH}	水素助長割れ亀裂進展に対する下限破壊靱性値
K_{IC-H}	焼戻材が水素を吸蔵した条件下で亀裂進展速度が急増又は、急速破壊が発生する破壊靱性値
K_{IC}	水素を含まない破壊靱性値

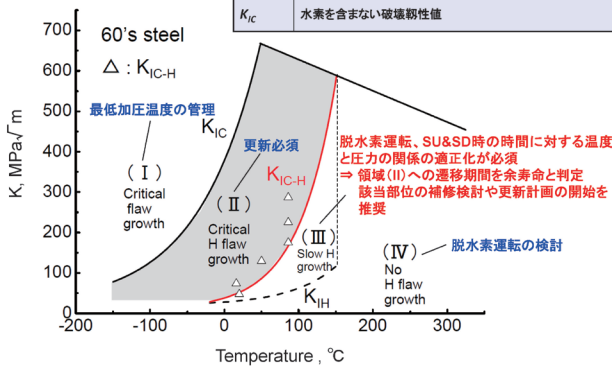


図 8 経年劣化した反応塔材料の破壊力学特性と運転管理方法の関係⁽⁴⁾

2.2 既存 FFS Code への 2.25Cr-1Mo 鋼の水素脆性割れ進展特性の導入

反応塔の水素供用環境を再現した材料試験により得られた破壊力学特性を API579-1/ASME FFS-1 Part 9 Assessment of Crack-like flaws Level 3 assessment⁽⁵⁾ へ適用し、亀裂状欠陥評価法の高精度化による延命効果を検証した。

・欠陥形状のモデル化：円筒周方向の楕円状内部亀裂

・亀裂深さ： $2a = 21\text{mm}^*$

・亀裂長さ： $2c = 90\text{mm}^*$

・楕円状内部亀裂の中心線からの距離：

$$d_1 = 42.5\text{mm}^*, d_2 = 95.5\text{mm}^*$$

・Cr-Mo 母材厚さ： $t = d_1 + d_2 = 138\text{mm}^*$

ただし、オーステナイト系ステンレス鋼 Type310/308 オーバーレイ厚さ 11mm^{*} を除く。

*：当時の現地保全検査記録に基づく。

この内部欠陥は水素助長割れ進展と定義され、反応塔製作の溶接施工時における高温割れを起点として稼働期間中に亀裂が進展し、この各階段状の亀裂進展は 26 年間の供用におけるシャットダウンサイクルに相当していると報告されている⁽⁷⁾。そこで、温度低下に伴い鋼中の水素が過飽和状態となり、水素圧平衡を保つように内部欠陥内に水素が集積する現象に着目し、脱水素運転なし且つ圧力を保持したまま急冷するシャットダウンを仮定した。この仮定したシャットダウンに起因して欠陥内に内圧が存在している状態⁽⁶⁾となった場合の応力拡大係数⁽⁸⁾を評価した。進展の起点となった溶接内部欠陥を初期欠陥と仮定したシャットダウン中の初期欠陥内水素昇降とそれに伴う応力拡大係数の計算結果を図 10⁽⁹⁾と図 11⁽⁹⁾にそれぞれ示す。ただし、この初期欠陥内水素圧は、欠陥の大きさと水素破壊靱性値に依存す

るため、更なる欠陥内部への水素集積が生じないようなどきには、図10⁽⁹⁾に示すように亀裂開口などの僅かな欠陥体積の増加によって急激に低下することが想定されている⁽⁶⁾。そのため、式(3)を仮定したプラトー特性（そのためにシャットダウンサイクルに相当して階段状の亀裂進展を呈することが考えられる）により式(2)の亀裂進展速度モデルを与え、亀裂進展解析を実施した⁽⁹⁾。

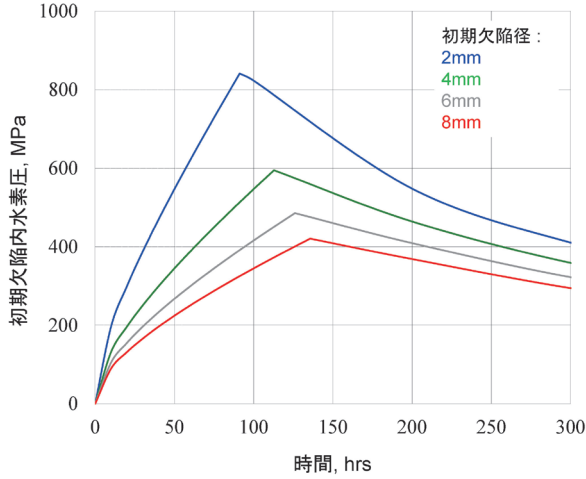


図10 シャットダウン時の初期欠陥内水素圧昇降⁽⁹⁾

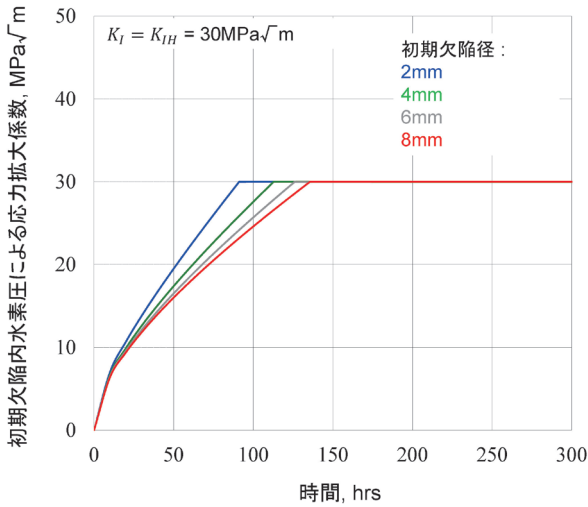


図11 シャットダウン時の初期欠陥内水素圧による応力拡大係数⁽⁹⁾

$$K_I = K_I^P + \Phi K_I^{SR} + K_I^{hydrogen} \rightarrow K_{IH} \text{ with } \dot{K} \quad (3)$$

ここで、 K_I^P は内圧による応力拡大係数、 K_I^{SR} は溶接残留応力による応力拡大係数、 $K_I^{hydrogen}$ は欠陥内の水素圧に起因する応力拡大係数、 Φ は塑性相互係数である。

この亀裂進展解析から得られる亀裂進展曲線を図12⁽⁹⁾、亀裂進展に伴う参照応力および応力拡大係数の分布をそれぞれ図13⁽⁹⁾ および図14⁽⁹⁾ ($\phi = \pm \pi/2$)、図15⁽⁹⁾ ($\phi = 0$)、これらの参照応力値および応力拡大係数値を破壊評価線図(FAD)にプロットした軌跡を図16⁽⁹⁾に示す。また、

図17⁽⁹⁾は亀裂進展解析結果の図式モデルである。図16⁽⁹⁾および図17⁽⁹⁾に示したように、4番目の運転でのシャットダウン時に内部欠陥から内表面欠陥へと成長し、破壊評価線図(FAD)により5番目の運転での定常運転に対して継続運転は不可と判定されるため、評価対象とした欠陥検出時から4サイクルの継続運転期間が余寿命となる。

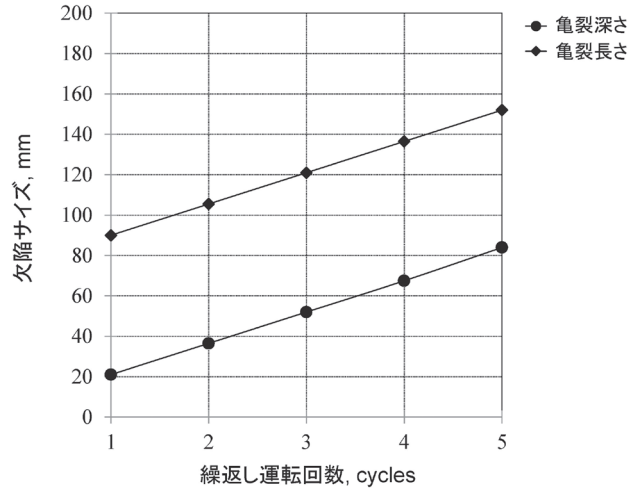


図12 定常運転時の亀裂進展曲線⁽⁹⁾

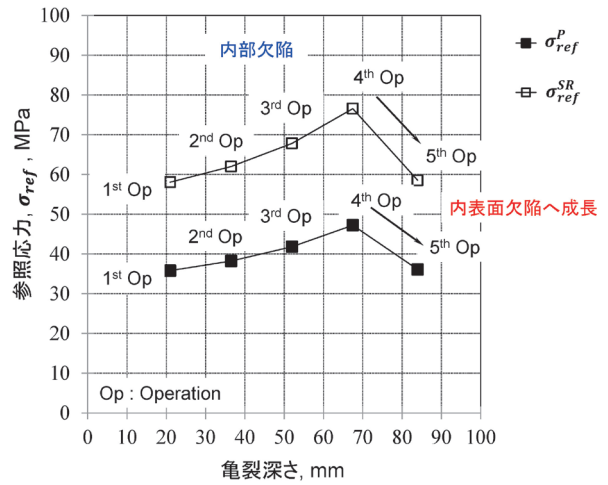


図13 定常運転時の参照応力分⁽⁹⁾

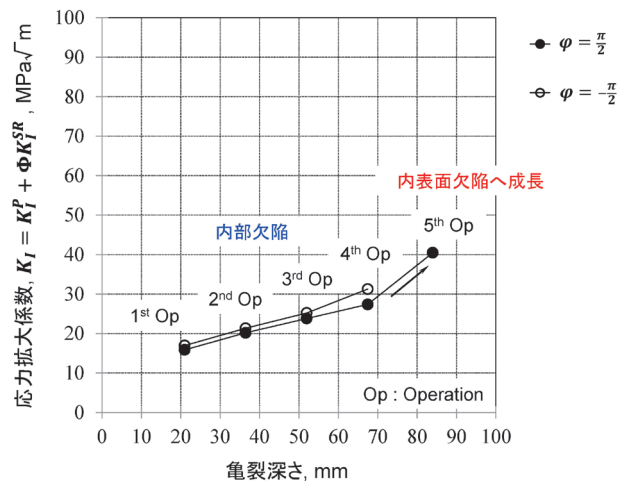


図14 定常運転時の応力拡大係数分布（径方向）⁽⁹⁾

この反応塔は評価対象とした亀裂状欠陥を主要因として更新されたことが報告されており⁽⁷⁾、延命効果として4サイクルの継続運転が得られることが分かる。

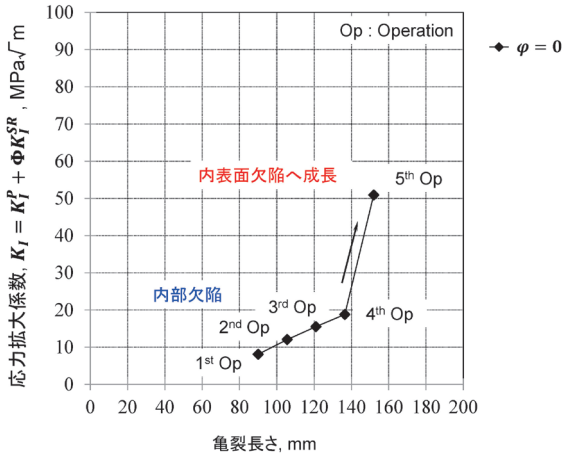


図15 定常運転時の応力拡大係数分布（周方向）⁽⁹⁾

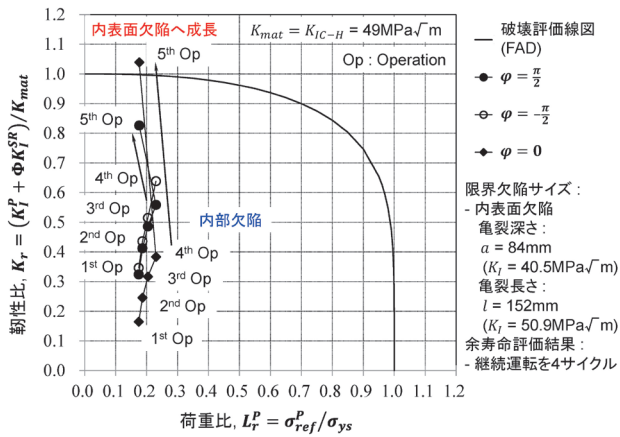


図16 定常運転時の破壊評価線図 (FAD) 評価点の軌跡⁽⁹⁾

2.2.2 2.25Cr-1Mo 鋼製石油精製用反応塔の延命効果

亀裂進展解析結果では、内部欠陥として成長した4サイクルの運転では定常運転時の亀裂進展は認められず、シャットダウン中の水素助長割れ進展を示している。ただし、5番目の運転においては表面欠陥へと成長しているため、シャットダウン時の欠陥内に生じる水素圧に起因した応力拡大係数による作用は消失している。ここで、欠陥寸法、応力及び下限破壊靱性値に対する部分安全係数は1.00と設定した。従って、反応塔のシャットダウン中の脱水素運転および時間に対する温度と圧力の関係の適正化により水素助長割れ進展を防止できたことが考えられる。これは、保全検査による欠陥の早期検出と運転管理方法の導入、余寿命評価への継続監視結果のフィードバックにより更なる延命効果が期待できることを意味する。

3. 石油化学プラントのLDPE 製造用機器への保全検査とFFSの導入

当社では、1966年から19ヶ国36ヶ所の石油化学プラントに合計116基のLDPE製造用機器(オートクレーブ型反応器および分離器)の納入実績があるが、1960～1970年代に製作された機器の老朽化に伴い、最近では保全検査、補修や修正加工、(部分)更新の検討が求められる傾向にある。

LDPE製造用オートクレーブ型反応器は、円筒胴体の内外径比が約2の厚肉容器が広く使用されており、その運転圧力は150～280MPa、運転温度は約300℃、スタートアップ・シャットダウンの回数は30年間の運転で2,000～3,000回という仕様になっている。図18⁽¹⁰⁾

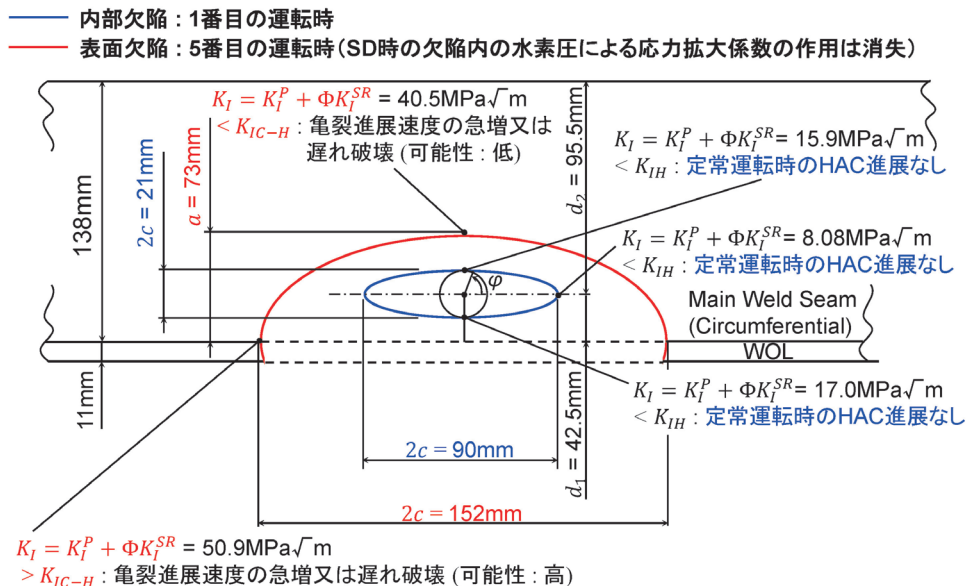


図17 亀裂進展解析結果の要約⁽⁹⁾

にオートクレープ型 LDPE 反応器の保全検査で検出され得る損傷分類と部位を示す。オートクレープ型 LDPE 反応器の設計構造では、厚肉の円筒胴体にガス注入や熱電対および安全弁の取付け用の交差孔を多数有している。このような交差孔を有する厚肉の円筒胴体の設計構造に対して ASME BPVC Section VIII, Division3⁽¹¹⁾ 等の超高压容器の設計・製作規格では、交差孔内面コーナー部での応力集中や疲労の影響に対して、該当部に想定した割れの亀裂進展解析により設計寿命を評価することが規定されている。

又、LDPE 製造用機器の多くはジャケット付きの設計構造が採用されており、円筒胴体外表面にジャケットを隅肉溶接により取付けた構造では、隅肉溶接部先端とその接合部が、スタートアップ・シャットダウン運転の繰返しに伴い発生するジャケットの熱膨張と収縮に起因する応力集中と疲労の影響下にある。

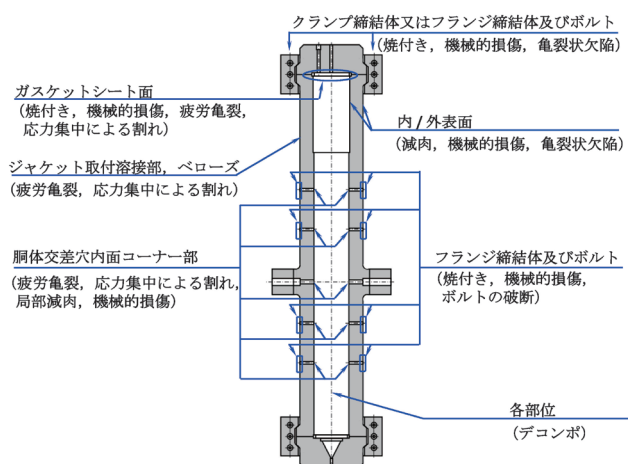


図18 オートクレープ型 LDPE 反応器の保全検査で検出される損傷分類と部位⁽¹⁰⁾

3.1 LDPE 製造用機器の保全検査での欠陥検出と有限要素解析 (FEA) モデリング

当社では、豊富な压力容器製作実績に基づき LDPE 機器部材を模擬した保全検査用キャリブレーションブロックを製作し、当社の検査員による顧客プラントでの高検出能な探傷作業に貢献している。図19⁽¹⁰⁾は交差孔を有する反応器胴体を模擬した UT キャリブレーションブロックによる交差孔内面コーナー部の亀裂状欠陥に対する検出能の検証事例である。

一方、塔内の目視検査により、図20の事例に示されるような製作時不合格欠陥に相当する交差孔での局部減肉、へこみや擦り傷も検出されている。

図21は保全検査で実際に検出された胴体交差孔の損傷領域に対する有限要素解析 (FEA) モデリングの事例を

示す。高検出能な非破壊検査方法の適用で得られる欠陥のサイジングは、それを反映した FEA モデリングによる余寿命評価での延命効果に繋がり、当社製作所搬入を含む補修や(部分)更新の検討期間を与えている。

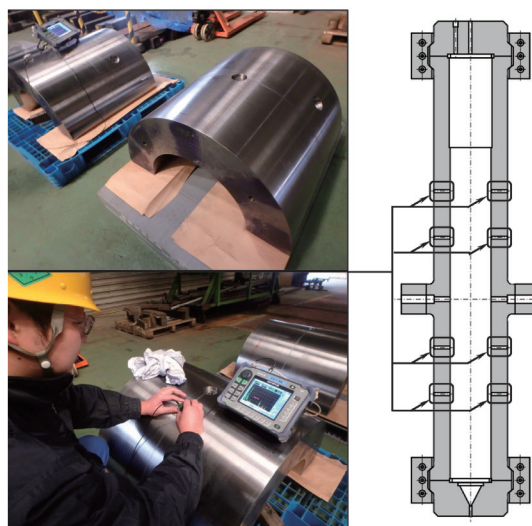


図19 交差孔を有するオートクレープ型 LDPE 反応器胴体を模擬した UT キャリブレーションブロックによる亀裂状欠陥検出能の検証事例⁽¹⁰⁾

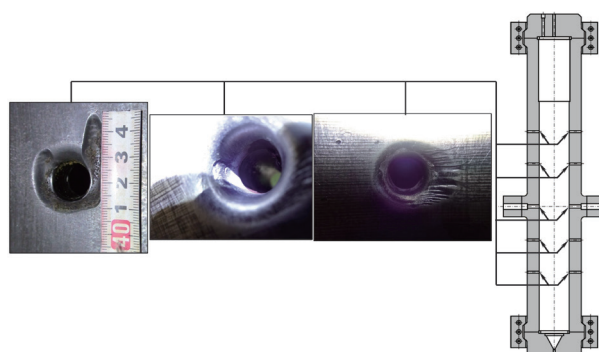


図20 オートクレープ型 LDPE 反応器胴体交差孔内面コーナー部での欠陥検出事例；局部減肉 [左]、へこみ [中央]、擦り傷（亀裂状欠陥） [右]

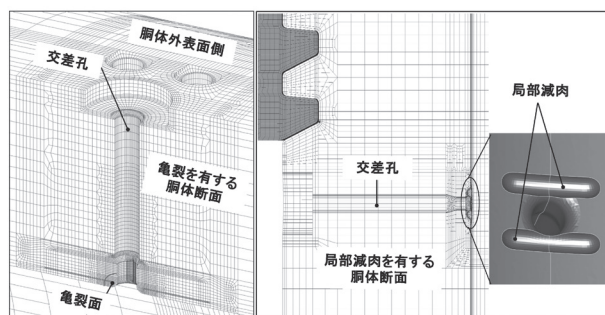


図21 オートクレープ型 LDPE 反応器交差孔の損傷領域に対する FEA モデリング事例；クロスボアクラッキング [左]、局部減肉 [右]

3.2 LDPE 製造用機器の材料特性

LDPE 製造用機器には自社開発の材料が用いられているため、材料製造仕様や材料特性の要求値が規格（値）とは異なっており、亀裂状欠陥に対する FFS に適用する材料特性が材料製造時の技術・品質レベルに依存する。そのため、当社では 1970 年代に行われたオートクレープ型 LDPE 反応器向け 4Ni-1/2Cr-1/2Mo-V 鋼および LDPE 分離器向け 3/4Ni-1/2Mo-1/2Cr-V 鋼の材料試験データを適用して、疲労亀裂の発生位置と繰返し回数および破壊靱性値を推定している。

3.2.1 低サイクル疲労

1970 年代に行われた材料試験において、図 22⁽¹²⁾ に示す Manson-Coffin 則によるオートクレープ型 LDPE 反応器向け 4Ni-1/2Cr-1/2Mo-V 鋼の低サイクル疲労データが取得されていた。このデータを応力振幅と繰返し回数の関係に変換し、図 23^{(10), (11)} に示すように応力に安全係数 2.0 を採用すると、1000 から 3000 サイクルの応力振幅が ASME BPVC Section VIII, Division 3 (Div.3 と記述)

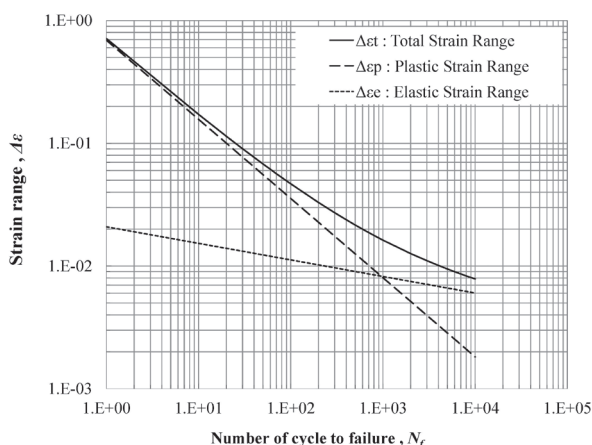


図 22 オートクレープ型 LDPE 反応器向け 4Ni-1/2Cr-1/2Mo-V 鋼の Manson-Coffin 則による低サイクル疲労データ⁽¹²⁾

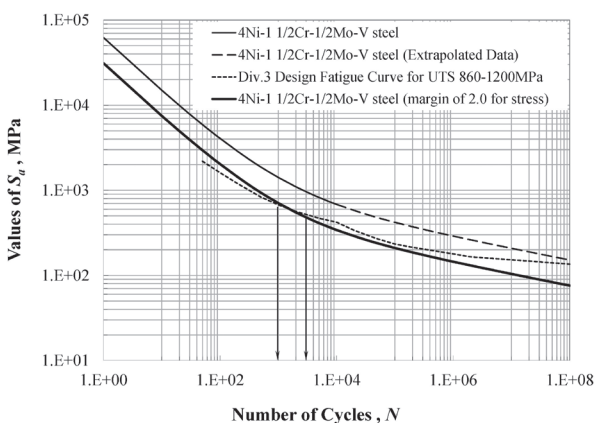


図 23 オートクレープ型 LDPE 反応器向け 4Ni-1/2Cr-1/2Mo-V 鋼の応力振幅と繰返し回数の関係と Div.3 の設計疲労曲線 (UTS 860-1200MPa) の比較^{(10), (11)}

に規定される UTS 860-1200MPa の設計疲労曲線⁽¹¹⁾と同レベルとなる。従って、反応器の設計構造が同様であれば、設計疲労寿命は ASME 材と同等となることが分かる。

一方、耐疲労設計が導入されていない 1966 年から 1970 年代製反応器への保全検査計画においては、図 22⁽¹²⁾ のデータに基づく有限要素法 (FEM) 疲労解析により推定される疲労亀裂の発生位置と繰返し回数を反映して、検査部位の選定、保全検査導入時期および検査インターバルの設定を高精度に行うことができる。ひずみベースの疲労解析を考慮すると、ひずみ集中の影響下にある胴体交差孔内面コーナー部やジャケット取付溶接部が最優先の検査対象部位となり、延命効果を得るためには該当部位での高検出能な探傷が必要となる。

3.2.2 疲労き裂進展速度

当社では、压力容器の構造設計において 1970 年代から破壊力学アプローチに着手し、破壊靱性試験や実機模擬部材を用いた亀裂進展速度測定により、応力集中と高圧サイクリックサービスが疲労寿命に及ぼす影響を実証してきた。

図 24 の実線⁽¹²⁾ は、反応器向け 4Ni-1/2Cr-1/2Mo-V 鋼を用いて製作した交差孔と胴体の内径比 d/D_i が 0.1 と 0.2 の場合の胴体交差孔模擬部材、表面ノッチ試験片、2T-CT および 1T-CT 試験片により測定した疲労亀裂進展速度データで、これらの疲労亀裂進展速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK の関係が式 (4) による Paris 則によって表現されることを示している。

$$\frac{da}{dN} = 5 \times 10^{-11} \Delta K^{2.3} \quad (m/cycle, MPa\sqrt{m}) \quad (4)$$

一方、図 24 の破線⁽¹¹⁾ は、Div.3 で規定されている降伏強度 S_y が 620MPa を超える ($S_y > 620MPa$) 高強度低合金鋼の疲労亀裂進展速度を示す。これらの比較から、1960 ~ 1970 年代製反応器の保全検査において亀裂状欠陥が検出され余寿命評価に式 (4) を適用した場合には、亀裂進展に対する継続監視と余寿命評価へのフィードバックが適切に実行されれば、ASME 材を用いて製作された反応器よりも延命効果が期待できることが分かる。

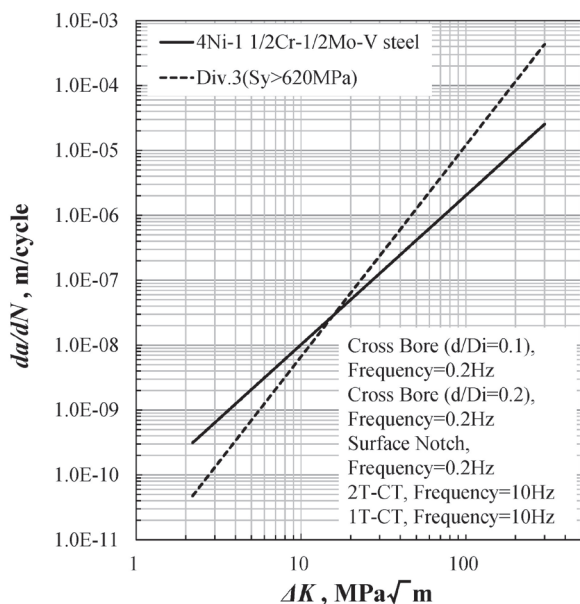


図24 オートクレーブ型 LDPE 反応器向け 4Ni-1½Cr-½Mo-V 鋼の亀裂進展速度データと Div.3 の亀裂進展速度 (Sy > 620MPa) の比較^{(11),(12)}

3.2.3 破壊靱性と温度の関係

亀裂状欠陥に対する FFS の適用⁽⁵⁾には、破壊靱性値と温度の関係が必要となる。上部柵の破壊靱性値 K_{IC-us} は、降伏強度 σ_{ys} と上部柵の Charpy 衝撃吸収エネルギー値 CVN_{us} を使用して、次の Rolfe-Novak-Barson 式(5)によって与えられる。

$$\left(\frac{K_{IC-us}}{\sigma_{ys}}\right)^2 = 0.64 \left(\frac{CVN_{us}}{\sigma_{ys}} - 0.01\right) \quad (MPa\sqrt{m}, MPa, J) \quad (5)$$

マスターカーブ法の適用により、この上部柵の破壊靱性値 K_{IC-us} と Charpy 衝撃試験から得られる破面遷移温度 $FATT$ から破壊靱性の温度遷移曲線を予測することができる⁽¹³⁾。図25⁽¹³⁾と図26⁽¹³⁾は、反応器向け 4Ni-1½Cr-½Mo-V 鋼と分離器向け ¾Ni-½Mo-¼Cr-V 鋼の破壊靱性マスターカーブをそれぞれ示している。これらのマスターカーブでは、材料開発時の破壊靱性データが、破壊靱性の測定値と上部柵の破壊靱性値の比 K_{IC}/K_{IC-us} および Excess 温度（試験温度 - $FATT$ ）の関係により工業的に整理されることを示している⁽¹³⁾。従って、1966年から1970年代製の反応器および分離器へ FFS を適用⁽⁵⁾するための破壊靱性の温度遷移曲線は、これらのマスターカーブを材料データベース化し、実機製作時の材料試験結果を入力して導き出すことができる⁽¹⁰⁾。

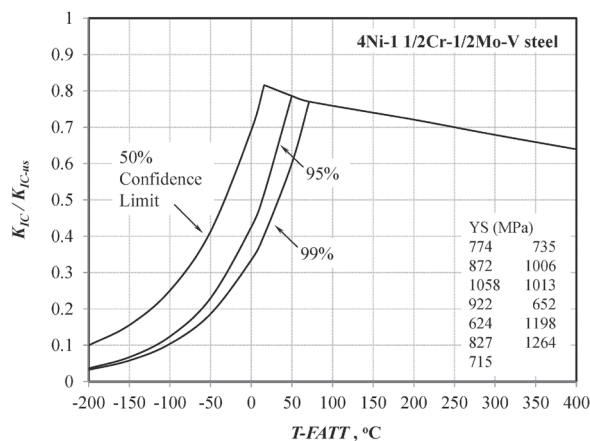


図25 オートクレーブ型 LDPE 反応器向け 4Ni-1½Cr-½Mo-V 鋼の破壊靱性マスターカーブ⁽¹³⁾

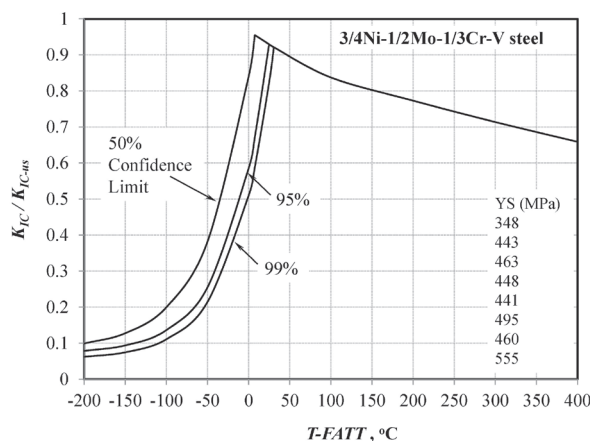


図26 LDPE 分離器向け ¾Ni-½Mo-¼Cr-V 鋼の破壊靱性マスターカーブ⁽¹³⁾

3.3 LDPE 製造用機器への FFS 適用事例

次に、4Ni-1½Cr-½Mo-V 鋼製オートクレーブ型 LDPE 反応器および ¾Ni-½Mo-¼Cr-V 鋼製 LDPE 分離器の FFS への適用事例について紹介する。

3.3.1 4Ni-1½Cr-½Mo-V 鋼製オートクレーブ型 LDPE 反応器の余寿命評価

本報の3.1項における欠陥検出能を備えた保全検査により、1977年製反応器の胴体交差孔内面コーナー部に1.0mm深さの亀裂状欠陥を検出し、余寿命評価⁽⁵⁾を適用した。図25⁽¹³⁾の破壊靱性マスターカーブを用いて、製作時の材料試験結果から破壊靱性の温度遷移を図27⁽¹⁰⁾のように推定した。また、図24の実線⁽¹²⁾による疲労亀裂進展速度データを図28⁽¹⁰⁾の応力分布に適用して得られた亀裂進展曲線を図29⁽¹⁰⁾に示す。これらの結果を破壊評価線図(FAD)⁽⁵⁾にプロットした軌跡(FAD評価点)を図30⁽¹⁰⁾に示す。

図29⁽¹⁰⁾は、初期亀裂深さ1.0mmから図30⁽¹⁰⁾の破壊評価曲線(FAC)に達するまでの理論限界亀裂深さ

21.4mm に至る繰返し運転に伴う亀裂進展を示しており、この進展に要する 11,700 サイクルの繰返し運転(理論上の余寿命)内では、亀裂進展が急増していない。ただし、部分安全係数の規定⁽⁵⁾、⁽¹¹⁾により許容亀裂深さは 6.1mm、余寿命は 5,230 サイクルとそれぞれ判定される。従って、反応器に余寿命を設定して維持管理するためには、該当部に対して亀裂深さ約 6.0mm 以下の検出能を備えた探傷を要することが分かる。

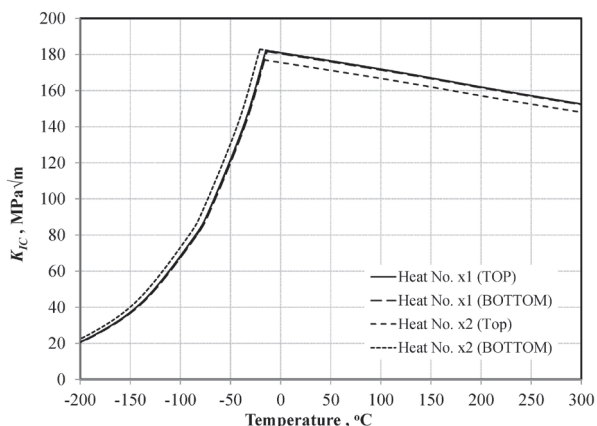


図27 1977年製オートクレープ型LDPE反応器向け4Ni-1/2Cr-1/2Mo-V鋼の破壊靱性の温度遷移曲線⁽¹⁰⁾

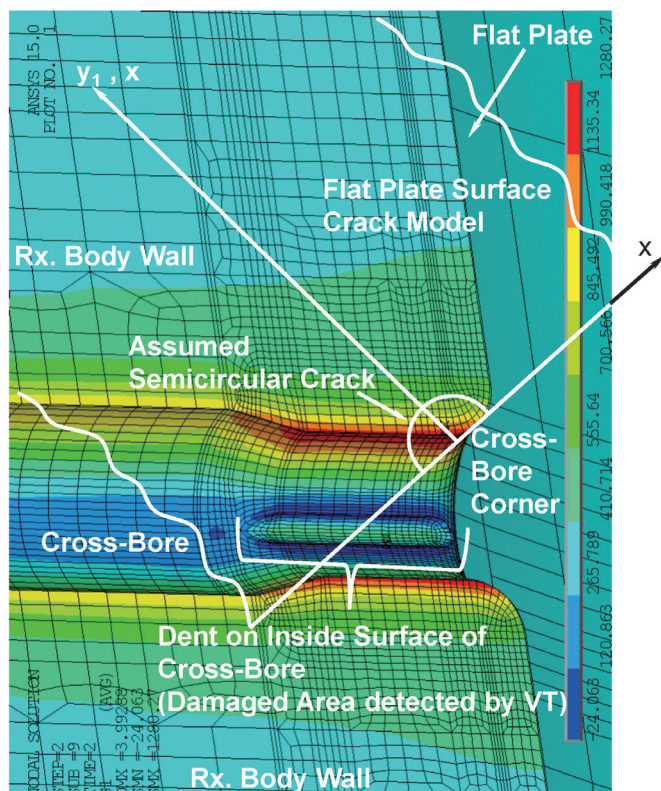


図28 オートクレープ型LDPE反応器の胴体交差孔内面コーナ部の損傷領域(局部減肉と亀裂状欠陥)の応力解析⁽¹⁰⁾

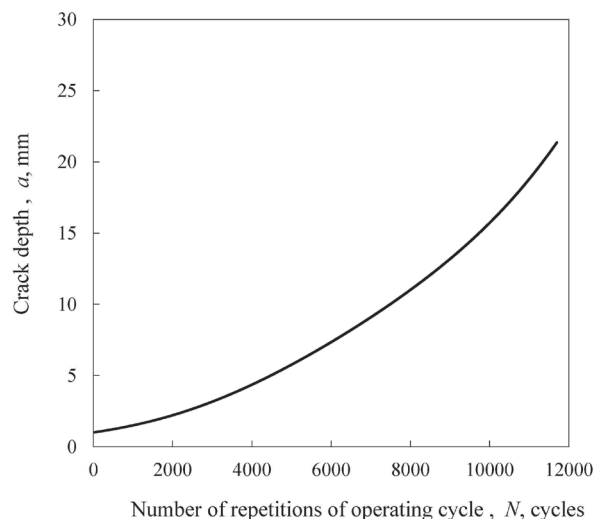


図29 オートクレープ型LDPE反応器の胴体交差孔内面コーナ部における亀裂状欠陥の亀裂進展曲線⁽¹⁰⁾

— Non-material-specific FAD
 ○ Locus of FAD assessment points by in-service crack propagation analysis (Pressure + Thermal loadings)

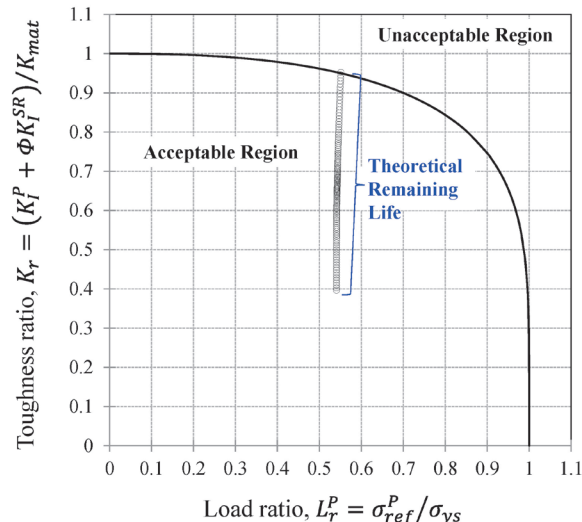


図30 オートクレープ型LDPE反応器の胴体交差孔内面コーナ部の亀裂状欠陥に対する破壊評価線図(FAD) 評価点の軌跡による限界亀裂深さの決定⁽¹⁰⁾

3.3.2 3/4Ni-1/2Mo-1/3Cr-V鋼製LDPE分離器の余寿命評価

塔内での内面からの UT 検査により、1977 年製分離器のジャケット下のボディーとボトムヘッドの溶接継手部外表面側の半径 - 周方向に 6.0mm 深さの亀裂状欠陥を検出し、余寿命評価⁽⁵⁾を適用した。ただし、保守的な解を得るために、評価対象欠陥を環状亀裂として扱った。製作時の材料試験結果から、図 26⁽¹³⁾の破壊靱性マスターカーブを用いて破壊靱性の温度遷移を図 31⁽¹⁰⁾のように推定した。また、図 32⁽¹⁰⁾の応力分布から得られた亀裂進展曲線を図 33⁽¹⁰⁾に示す。これらの結果を破壊評価線図(FAD)⁽⁵⁾にプロットした軌跡(FAD 評価点)を図 34⁽¹⁰⁾に示す。

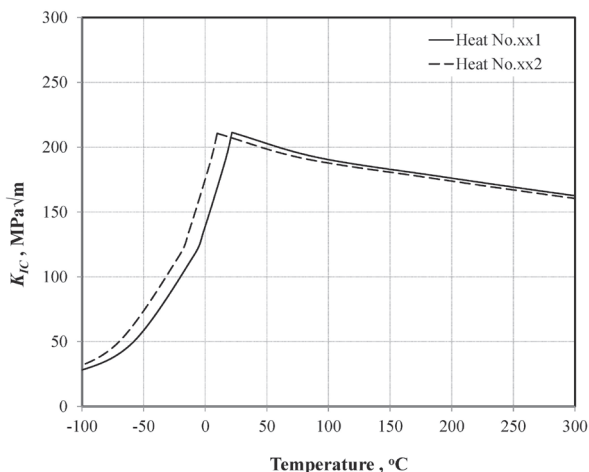


図 31 1977 年製 LDPE 分離器向け 3/4Ni-1/2Mo-1/3Cr-V 鋼の破壊靱性の温度遷移曲線⁽¹⁰⁾

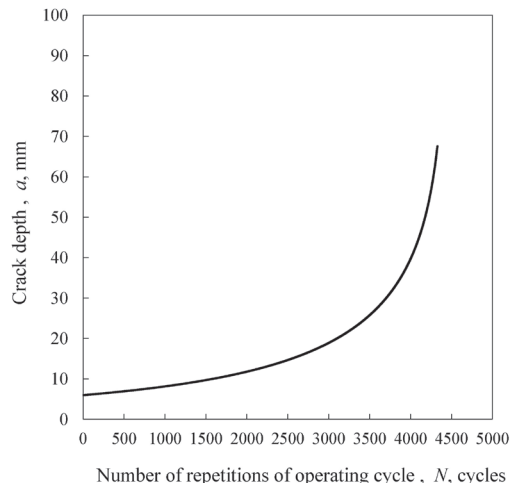


図 33 LDPE 分離器のジャケット下のボディとボトムヘッドの溶接継手部外表面側の環状亀裂の亀裂進展曲線⁽¹⁰⁾

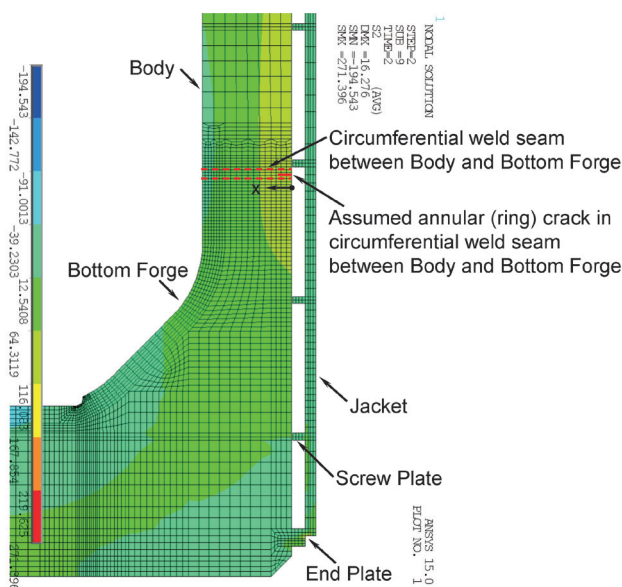


図 32 LDPE 分離器の損傷領域（ジャケット下のボディとボトムヘッドの溶接継手部外表面側の環状亀裂）の応力解析⁽¹⁰⁾

— Non-material-specific FAD

○ Locus of FAD assessment points by in-service crack propagation analysis (Pressure + Thermal loadings + Weld Residual Stress)

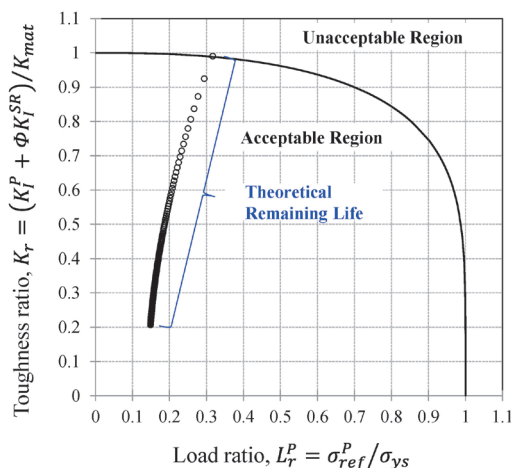


図 34 LDPE 分離器のジャケット下のボディとボトムヘッドの溶接継手部外表面側の環状亀裂に対する破壊評価線図 (FAD) 評価点の軌跡による限界亀裂深さの決定曲線⁽¹⁰⁾

4. 結 言

図 33⁽¹⁰⁾ は、初期亀裂深さ 6.0mm から図 34⁽¹⁰⁾ の破壊評価曲線 (FAC) に達するまでの理論限界亀裂深さ 67.6mm に至る繰返し運転に伴う亀裂進展を示しており、この進展に 4,330 サイクルの繰返し運転 (理論上の余寿命) を要している。ただし、部分安全係数の規定⁽⁵⁾、⁽¹¹⁾ により許容亀裂深さは 21.4mm、余寿命は 2,165 サイクルとそれぞれ判定される。従って、この余寿命期間内では定期的な保全検査での該当欠陥の継続監視を前提条件として、ジャケットの取外しと再組立て、欠陥除去、溶接補修および PWHT といった補修を施工することなく維持管理が可能である。

2.25Cr-1Mo 鋼製石油精製用酸素添加分解・脱硫反応塔を対象に、1960 年代模擬鋼を用いた実機水素環境を再現した材料試験と亀裂状欠陥評価法の高精度化について説明した。

LDPE 製造用機器 (4Ni-1/2Cr-1/2Mo-V 鋼製オートクレーブ型反応器および 3/4Ni-1/2Mo-1/3Cr-V 鋼製分離器) を対象に、1970 年代に行われた材料試験に基づく材料特性と実機への FFS 適用について例示した。

本報では当社で開発してきた以下に記す技術について解説した。

- (1) 既存 FFS Code への 2.25Cr-1Mo 鋼の水素脆性割れ進展特性の導入

- (2) 1964年から1972年に製作された2.25Cr-1Mo鋼製石油精製用水素添加分解・脱硫反応塔に関する焼戻し脆化と水素脆性の重畳作用に対する余寿命評価と延命効果を得るための運転管理方法
- (3) LDPE製造用機器の保全検査用キャリブレーションブロックによる欠陥検出能の検証
- (4) 4Ni-1½Cr-½Mo-V鋼製オートクレーブ型反応器向け低サイクル疲労データによる疲労亀裂発生位置と繰返し運転回数数の推定
- (5) LDPE製造用機器の応力集中と高圧サイクリックサービスに対する疲労亀裂進展速度データや破壊靱性マスターカーブによる疲労寿命評価
- 尚、デコンボ(反応器内での急激なエチレン分解反応による異常昇温)が発生した4Ni-1½Cr-½Mo-V鋼製オートクレーブ型反応器に対する供用適性評価の需要もあり、今後対応していく所存である。
- 国内でも保全検査で検出された割れや製作基準の不合格欠陥を残す場合における供用適性評価の適用による安全性評価が検討されているが、第2段階評価以上の亀裂状欠陥評価法は、原子力関連機器以外は官庁から承認されていないため、表面割れおよび内在割れ、製作基準の不合格欠陥は、原則としてすべて除去もしくは補修するのが現状となっている。これらが可能な限り早期に承認されることを期待したい。

参 考 文 献

- (1) 第15回PVTシンポジウム準備委員会編：“経時損傷ハンドブック「石油精製用高温高压容器の損傷評価技術と維持管理」”，pp.195-232(1997)
- (2) Y.Wada, R.Kayano, T.Hasegawa, and H.Inoue：“Hydrogen Embrittlement Testing of Aging Pressure Vessel Steels Using Large Thickness Specimen”，Proceeding ICPVT-10, July 7-10, 2003, Vienna, Austria (2003), pp.543-552
- (3) “Materials and Fabrication Requirements for 2¼Cr-1Mo & 3Cr-1Mo Steel Heavy Wall Pressure Vessels for High Temperature, High Pressure Hydrogen Service API, Recommended Practice 934 First Edition December 2000”，American Petroleum Institute (2000)
- (4) Y.Wada：“Hydrogen Embrittlement of Low Alloy Steel for Pressure Vessels Based on a Large Size Specimen”，Dept. of Nanomechanics, Graduate School of Engineering, TOHOKU UNIV., Doctor Thesis (2007)
- (5) “API579-1/ASME FFS-1, June, 2016”，The American Society of Mechanical Engineers / American Petroleum Institute (2016)
- (6) “HPIS Z 101-2:2011 圧力機器のき裂状欠陥評価方法 - 第2段階評価”，社団法人日本高圧力技術協会 (2011), pp.146-156
- (7) A.J.Bagdasarian, E.L.Berecny, T.Ishiguro, K.Kimura, and T.Tahara：“Material Degradation and Hydrogen Assisted Crack Growth of Old Generation Hydrocracking Reactor Vessel Made of 2 1/4Cr-1Mo Steel”，Corrosion93, NACE, Houston, TX (1993), Paper No.629
- (8) R.W.J. Koers：“Hydrogen Assisted Crack Growth in the Wall of Pressure Vessels Made of Conventional and V-Modified Steels”，2nd Creusot-Ioire Industrie Workshop in Burgundy, France, 22 October (1998)
- (9) A.Yasutomi：“Serviceability Assessment for Safe Operation of Hydroprocessing Reactors by FFS (Level 3 Assessment of Crack-Like Flaws)”，PVP 2017, Hawaii, USA (2017), PVP2017-65346
- (10) A.Yasutomi：“Serviceability Assessment for Safe Operation of LDPE Pressure Vessels”，PVP 2020, Minnesota, USA (2020), PVP2020-21401
- (11) “ASME BPVC Section VIII, Division 3, 2019 Edition”，The American Society of Mechanical Engineers (2019)
- (12) K.Chiba, T.Iwadate, J.Watanabe, and H.Takeda：“A Safe Analysis of High Pressure Reactors For Polyethylene Production”，Presented at the Fourth International Conference on Pressure Vessel Technology, London (1980), pp.1-6
- (13) T.Iwadate, Y.Tanaka, and H.Takemata：“Prediction of Fracture Toughness KIC Transition Curves of Pressure Vessel Steels from Charpy V-notch Impact Test Results”，PVP-Vol. 239/MPC Vol. 33, Serviceability of Petroleum, Process, and Power Equipment ASME 1992 (1992), pp.95-101
- (92)