

高温高压水素に対する压力容器の供用適性評価技術

(2.25Cr-1Mo-V 鋼石油精製压力容器の溶接継手の水素環境助長割れに対する余寿命評価への対応)

Development of Fitness-For-Service Assessment of High-Temperature, High-Pressure Hydrogen Damage

(Remaining Life Assessment of Hydrogen Environment Assisted Cracking in Welded Joint of 2.25Cr-1Mo-V Steel Heavy Wall Hydroprocessing Reactors)



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



池田 亮*
Ryo Ikeda



佐々木 元*
Gen Sasaki



北島 康児**
Kouji Kitajima



博士(工学) 本間 祐太***
Dr. Yuta Honma



博士(工学) 橋 邦彦*
Dr. Kunihiko Hashi



博士(工学) 大畑 充****
Dr. Mitsuru Ohata

要 旨

ASME BPVC Section VIII, Division 2 等の压力容器の設計製作規格における溶接欠陥許容基準では、一般的に亀裂状欠陥を一切許容しないものになっている。一方、API579-1/ASME FFS-1 等の供用適性評価 (Fitness-For-Service : FFS) 規格では破壊力学および溶接残留応力を含む設計基準 (応力解析) の適用により、亀裂状欠陥に対する許容寸法の評価手順を与えている。さらに、供用環境助長割れに対する亀裂進展速度、破壊靱性を適用した亀裂進展解析により限界亀裂寸法を評価することで、供用中に亀裂状欠陥の進展が認められている压力容器であっても、限界亀裂寸法に至るまでの期間 (余寿命期間) の継続運転を許容している。ただし、この亀裂進展解析は限界亀裂寸法や余寿命期間を保証するものではなく、余寿命期間内であっても可能な限り早急に亀裂状欠陥の除去を含む溶接補修施工もしくは更新を行うことを前提としている。したがって、各種プラントにおける機器の供用長期化が進む昨今では、圧力設備のライフサイクルを技術的、かつ定量的に評価する FFS 評価技術は、今後のプラント運営において重要な役割の一つとなっている。

水素添加分解・脱硫反応塔 (リアクター) に代表される石油精製压力容器の材料として 2.25Cr-1Mo-V 鋼 (SA-336 (M) -F22V : F22V 鋼) が使用されるようになってから約 25 年になる。リアクターは数十年にわたる長期間連続運転を前提とし、溶接部も含めて高温高压水素環境に耐える信頼性に優れた設計製作が施されているが、プラントの効率的な運営に向けた最低加圧温度 (Minimum Pressurization Temperature : MPT) ・余寿命評価が求められ、経年劣化・損傷を予測するための材料特性が必要になってきている。本稿では、F22V 鋼製リアクターの溶接継手を模擬し、運転サイクルで壁中に生じる温度、応力、拡散性水素分布の有限要素法 (Finite Element Method : FEM) シミュレーション結果に基づき水素環境助

* : イノベーションマネジメント本部 マテリアル技術研究所 Material Technology Laboratory, Innovation Management Headquarters

** : 日本製鋼所 M&E (株) 生産管理部 Production Management Department, Japan Steel Works M&E, Inc.

*** : 日本製鋼所 M&E (株) 機器製造部 Steel Structure Manufacturing Department, Japan Steel Works M&E, Inc.

**** : 大阪大学大学院 工学研究科 Graduate School of Engineering, Osaka University

長割れ (Hydrogen Environment Assisted Cracking : HEAC) を評価した最近の研究事例を紹介する。さらに、その研究で得られた水素環境助長割れの進展速度、破壊靱性を実機リアクターの溶接継手へ適用し、亀裂進展評価したケーススタディについて述べる。

— Synopsis —

The code and standard for construction of pressure vessels such as ASME BPVC Section VIII, Division 2 generally do not permit any crack-like flaws to exist in welded joint in the design and fabrication stages, however, the Fitness-For-Service (FFS) code such as API579-1/ASME FFS-1 provides the procedure for evaluating acceptable crack size during service by fracture mechanics and stress analysis (e.g. welding residual stress) . Furthermore, by evaluating the critical crack size through crack growth analysis applying the in-service environment-induced crack growth rate and fracture toughness to the crack-like flaws detected by shutdown inspection (SDI) , even in pressure vessels where they have been observed to grow during service, continuous operation is accepted until one of them is reached to the critical crack size (remaining life period) , note, however that the crack growth analysis does not guarantee the critical crack size and/or the remaining life period, based on the premise that the repair weld including removal of crack-like flaws and/or the replacement will be performed as soon as possible, even within the remaining life period. Therefore, as the use of various plant equipment become longer, FFS assessment, which technically and quantitatively evaluates the life cycle of pressure equipment, will play one of the most important role in future plant operations.

It has been about 25 years since petroleum refining reactors used in hydrocracking and hydrodesulfurization process have been made of 2.25Cr-1Mo-V steel. The reactor is designed to be operated continuously for decades, and has been constructed to be highly reliable, including the welded joints, to withstand high-temperature, high-pressure hydrogen service, but as life cycle management such as assessments of minimum pressurized temperature (MPT) and remaining life is required for efficient plant operation, material properties to predict aging deterioration are becoming necessary. This paper introduces the recent research examples in which hydrogen environment assisted cracking (HEAC) initiation was reproduced in the welded joint simulating a heavy wall F22V reactor based on the results of Finite Element Method (FEM) simulating temperature, stress and diffusive hydrogen distributions that occur in the reactor wall during operating cycle. In addition, the case study is presented in which the critical crack size each for hydrogen-pressurization at R.T. and remaining life was evaluated through crack growth analysis applying the crack growth rate and fracture toughness derived by HEAC initiation obtained in the above research to the welded joint of reactor under consideration.

1. 緒 言

高温高圧水素環境で使用されるリアクターの材料選定にあたっては、強度や靱性などの機械的性質のみならず、耐水素損傷抵抗性も重要な課題である⁽¹⁾。表1および図1にリアクターの設計仕様および基本設計構造の例⁽²⁾をそれぞれ示す。リアクターの設計構造を構成する①シェル、②ヘッド、③ノズルおよびフランジなどの耐圧部材の薄肉化設計⁽³⁾を目的として、これらの母材には高強度 Cr-Mo 鋼が広く用いられている。一般的に、Cr-Mo 鋼母材の高強度化に伴い、その溶接継手の硬さは上昇する傾向にある。そのため、従来の 2.25Cr-1Mo 鋼 (SA-336 (M) -F22 : F22 鋼) よりも高い設計応力⁽³⁾を採用できる F22V 鋼製リアクターの溶接継手設計では、予熱温度や溶接後熱処理 (Post Weld Heat Treatment : PWHT) 温度を F22 鋼よりも高めに設定し、低温割れ防止や再熱割れ防止 (焼戻し過程でのバナジウム炭化物の析出による二次硬化の回避) とともに HAZ の硬さ低減を図っている⁽¹⁾。したがって、F22V 鋼製リアクター製作における溶接施工では、F22 鋼と大きく変わることはないが、焼戻しパラメータの十分な検討、再熱割れや低温割れなどを考慮した熱管理がより重要となっている⁽¹⁾。

表1 リアクターの設計仕様の例⁽²⁾

材料	2.25Cr-1Mo-V
運転条件	17.16 MPa
	427 °C
設計寿命	30 年
運転サイクル	2 年/cycle

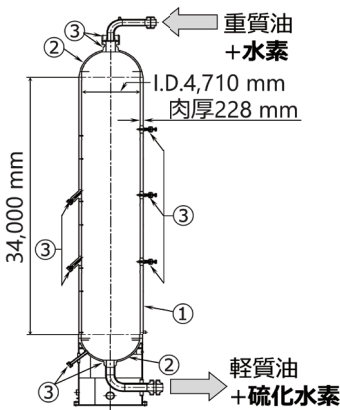


図1 リアクターの基本設計構造の例⁽²⁾

一方、リアクター材料・製作規格では、溶接継手の最低設計金属温度を -29 °C に規定するため、溶接金属に対するシャルピー衝撃吸収エネルギー (Charpy V-notch impact energy : CVN) の要求値を -29 °C で平均 55 J / 最小 48 J 以上としている⁽⁴⁾。しかしながら、この要求値⁽⁴⁾と F22V 鋼製リアクター溶接継手の耐水素脆化特性の関連性は不明で、

製作時の CVN の要求値が、スタートアップ (水素供給開始) で亀裂進展を防止するための最低加圧温度 (Minimum Pressurization Temperature : MPT) の設定や割れの除去を含む溶接補修の要否の判定に関連付けられるわけではない。当社ではこれまでの研究で、シャルピー衝撃特性と破壊靱性の相関性を明確化しており⁽⁵⁾、さらに、水素環境助長割れ進展抵抗との関連性を示唆している^{(6)・(7)}。本稿では、F22V 鋼製リアクターを対象に、高温高圧水素環境での長期間運転のシミュレーションによって明確化した水素脆化要因に基づき水素助長割れ進展抵抗を評価した。そして、CVN の要求値⁽⁴⁾を満たすが靱性が異なる溶接継手に対して、設計製作基準において水素昇圧過程で亀裂進展を防止するための最低加圧温度と、保安全管理指針において不安定破壊や急速破壊を防止するための余寿命を検討した。

2. 実験方法

2.1 高靱性溶接継手 (高靱性材) と低靱性溶接継手 (低靱性材) の模擬^{(6)・(7)}

実機シェル周溶接継手には、狭開先形状且つ鍛造シェル余肉部でのリップにより、高効率なタンデムサブマージ溶接を採用している⁽¹⁾。本研究の供試材は、実機シェルと同じ調質条件、肉厚および開先形状とした母材を用いて、PWHT 条件を除く溶接施工条件を実機と同一として製作した溶接試験板 (図2) から採取した。

靱性が異なる溶接金属を模擬するため、リアクター製作仕様範囲内の2つの PWHT 条件を溶接試験板にそれぞれ規定し、溶接金属のシャルピー衝撃特性を比較した (表2)。

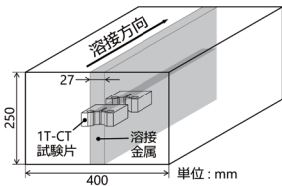


図2 試験片採取要領⁽⁶⁾

表2 仕様範囲のPWHTを施した溶接金属部の各位置のシャルピー衝撃特性⁽⁶⁾

PWHT条件	705 °C × 8 h	680 °C × 8 h
破面遷移温度 ノッチ位置 : ½W	-42 °C	① -16 °C
CVN (-29 °C) ノッチ位置 : ½W	Spec. ≥ 55 J 136 J	Spec. ≥ 55 J 75 J
CVN (20 °C) ノッチ位置 : ½W	167 J	120 J
CVN (20 °C) ノッチ位置 : ¼W	② 160 J	③ 108 J

PWHT 条件 1: 705 °C × 8 h (FATT = -42 °C)
 PWHT 条件 2: 680 °C × 8 h (FATT = -16 °C)

いずれの PWHT 条件も要求値⁽⁴⁾を満足するが、PWHT 温度により破面遷移温度 (Fracture Appearance Transition Temperature : FATT) と CVN 値は大きく異なった^(①)。また、多層溶接の影響を考慮するため、ノッチ位置を溶接金属幅 W の 1/2W と 1/4W とした 20 °C での CVN 値を比較した結果、PWHT 条件 1 では CVN 値がノッチ位置に依存しない^(②)が、PWHT 条件 2 では CVN 値がノッチ位置に依存した^(③)。

水素脆化試験に用いる 1T-C (T) 試験片は、図 2 に示した溶接試験板より採取した。PWHT 条件による溶接金属のシャルピー衝撃特性の違いを反映し、PWHT 条件 1 の溶接金属に 1/2W で予亀裂を導入した試験片を高靱性材とし、PWHT 条件 2 の溶接金属に 1/4W で予亀裂を導入した試験片を低靱性材とした^(図 3)。

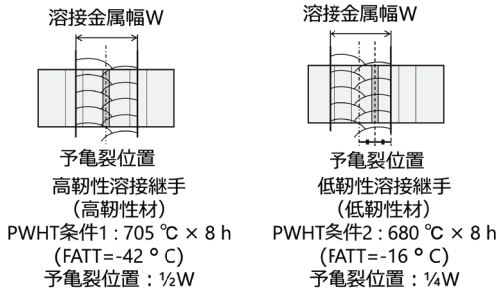


図 3 高靱性溶接継手 (高靱性材) と低靱性溶接継手 (低靱性材) の模擬⁽⁶⁾

2.2 供用中リアクターの壁中の現象の明確化と水素助長割れ試験への反映⁽⁷⁾

リアクターの運転サイクルは (1) スタートアップ、(2) 定常運転、(3) シャットダウンに分類される。これらの運転における内部流体温度と内圧の時間変化に基づき運転サイクル中のリアクター壁中に生じる温度、応力および拡散性水素分布をシミュレートした。表 3 には、シミュレーション結果から得られた水素脆化要因と水素助長割れ試験方法の関係を示し、リアクターの運転サイクルと同等の条件下で試験するための方法について検討した。

1) スタートアップと同等の条件下での水素助長割れ試験方法

100 h のスタートアップ期間のシミュレーションでは、内部流体温度の 12 °C から 425 °C への昇温および内圧の 0 MPa から 17.13 MPa への昇圧により、リアクター壁中の周方向応力は 0 MPa から 187 MPa へ上昇した。また、この期間にリアクターへの水素ガスの供給が開始するため、壁中

の拡散性水素含有量は 0 mass ppm から 5.20 mass ppm へ上昇した。そこで、このようなリアクターの水素圧力による上昇荷重を再現するため、事前に水素チャージしていない 1T-C (T) 試験片を用いて、設計圧力と同等の 20 MPa 水素中オートクレーブ内で漸増荷重 (ライジングロード) を与えた (水素環境助長割れ (Hydrogen Environment Assisted Cracking : HEAC) 試験)。またその際、リアクター壁中に内在した拡散性水素が重畳するかどうかを検討するため、事前に水素チャージした 1T-C (T) 試験片を用いた水素環境助長割れ試験と比較検証した。水素助長割れ進展開始境界の定義には、事前に水素チャージした 1T-C (T) 試験片を用いた場合と、事前に水素チャージしていない 1T-C (T) 試験片を用いた場合の水素環境助長割れ試験で得られる荷重 - 変位曲線が、標準試験とする事前に水素チャージしていない 1T-C (T) 試験片を用いた大気中のライジングロード試験で得られる荷重 - 変位曲線から逸脱を開始する点 (デビエーションポイント)⁽⁸⁾を適用した。このデビエーションポイントでの荷重を用いて算出した ASTM E 1820 による K 値を水素助長割れ進展開始の下限界応力拡大係数 K_{IH} として評価した。

2) 定常運転と同等の条件下での水素助長割れ試験方法

17363 h の定常運転期間のシミュレーションでは、内部流体温度は 425 °C、内圧は 17.13 MPa に保持され、また、リアクターへの水素ガスの供給も維持されるため、壁中の温度は 425 °C、周方向応力は 187 MPa で一定となり、また、拡散性水素の含有量も 5.20 mass ppm と一定となった。そこで、このようなリアクターの水素圧力保持により壁中で一定となる応力と拡散性水素を再現するため、事前に水素チャージした 1T-C (T) 試験片を用いて、設計圧力と同等の 20 MPa 水素中オートクレーブ内で水素助長割れ進展開始境界まで荷重を漸増させた後、その荷重を最大 10 日間保持したホールディングロード試験を適用した。このデビエーションポイントでの荷重保持から得られた試験片破面 SEM 像を基に、ホールディングロード試験中に安定亀裂進展したと考えられる亀裂長さ増分 Δa を測定し⁽⁹⁾、荷重線変位増分 $\Delta \delta$ との相関性を求めた。

表 3 リアクターの水素脆化要因と水素助長割れ試験方法の関係⁽⁷⁾

運転分類 (期間)	水素脆化要因			水素助長割れ試験方法		
	金属 温度	周方向応力 (内圧)	拡散性水素 含有量	1T-C(T) 試験片	試験条件	温度
スタートアップ (100 h)	12 °C ↓ 425 °C	0 MPa (0 MPa) ↓ 187 MPa (17.13 MPa)	0 mass ppm ↓ 5.20 mass ppm	なし 450 °C × 25 MPa × 48 h	20 MPa 水素中 漸増荷重	室温
定常運転 (17363 h)	425 °C	187 MPa (17.13 MPa)	5.20 mass ppm	450 °C × 25 MPa × 48 h	20 MPa 水素中 一定荷重	室温
シャットダウン (57 h)	425 °C ↓ 12 °C	187 MPa (17.13 MPa) ↓ 194 MPa (0 MPa)	5.20 mass ppm ↓ 0 mass ppm	450 °C × 25 MPa × 48 h	大気中 漸増荷重	150 °C 室温

3) シャットダウンと同等の条件下での水素助長割れ試験方法

57 h のシャットダウン期間ではリアクターへの水素ガスの供給が停止するが、シミュレーションでは運転温度 425 °C からの降温に伴い壁中に高含有量の拡散性水素が内在している状態で応力が上昇し、運転サイクルにおいて最大値の 194 MPa を示した。この応力上昇は内面ステンレスオーバーレイ (Weld Overlay : WOL) とその外側の耐圧部材である F22V 鋼の熱膨張率の差異や降温速度に関連する内外面側の温度差により WOL 直下の F22V 鋼に顕在化する熱応力に起因するものである。そこで、このようにリアクター壁中に高含有量の拡散性水素が残留した状態での応力上昇を再現するため、事前に水素チャージした 1T-C (T) 試験片を用いて、試験温度を 150 °C と室温として大気中で漸増荷重を与えた (内在水素助長割れ (Internal Hydrogen Assisted Cracking : IHAC) 試験)。その際、リアクター降温に伴う壁中の原子状水素の拡散が温度により水素助長割れ進展開始に作用するか否かを検討するため、150 °C と室温での内在水素助長割れ試験で得られる荷重 - 変位曲線が、150 °C と室温での標準試験で得られる荷重 - 変位曲線から逸脱を開始する点 (デビエーションポイント) ⁽⁸⁾ が現れるか否かをそれぞれ評価した。なお、水素助長割れ進展開始の下限界応力拡大係数 K_{IH} は、これらのデビエーションポイントでの荷重を用いて算出した ASTM E 1820 による K 値である。

2.3 試験片へのリアクター壁中の拡散性水素の模擬付与 ⁽⁷⁾

リアクター壁中と同等の拡散性水素含有量を試験片にチャージさせるため、試験片をオートクレーブでリアクターの定常運転と同等の高温高压水素へ暴露した直後に水冷する ⁽¹⁰⁾。試験片に水素添加するための水素チャージ圧力と時間を 25 MPa と 48 h に設定し温度をそれぞれ 375 °C、450 °C、500 °C に場合分けすることで、水素チャージ後に常温大気中に放置した時間と 1T-C (T) 試験片に残留した水素含有量の関係を求めた結果を図 4 に示す。水素チャージ温度 450 °C の場合に水素の散逸が最も低いこと、また、常温大気中に 9 h 放置してもリアクター壁中で内在する拡散性水素の最大値 5.20 mass ppm を十分に上回ることから、この条件を 1T-C (T) 試験片への水素チャージ条件とした。

一方、水素チャージ後に 150 °C の大気中に放置し、分析試料採取位置をテストクーポンの表面と中心部として残留水素含有量を調査した結果を図 5 に示す。5 h 程度であれば、150 °C の試験中に試験片から水素が散逸することを考慮しても、リアクター壁中に内在する拡散性水素の最大値 5.20 mass ppm を上回る水素が試験片に残留することが予測される。

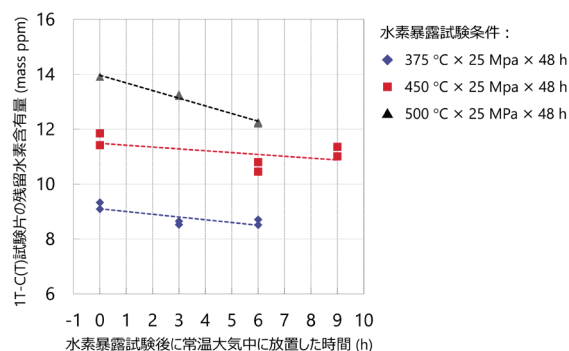


図 4 水素暴露試験後に常温大気中に放置した時間と 1T-C(T) 試験片の残留水素含有量の関係 ⁽⁷⁾

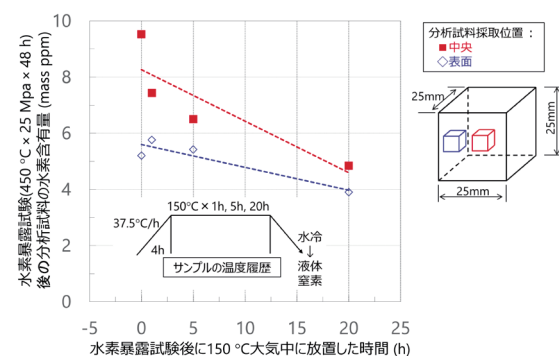


図 5 水素暴露試験後 150 °C 大気中に放置時間と分析試料採取位置による残留水素含有量の関係 ⁽⁷⁾

3. 実験結果および考察

3.1 スタートアップ時の水素助長割れ試験結果 ^{(6), (7)}

事前の 1T-C (T) 試験片への水素チャージ有り無しにより、水素環境助長割れ試験結果を比較した。図 6 に、事前に水素チャージした場合としていない場合の低靱性材試験片の室温、20 MPa 水素中での荷重 - クロスヘッド変位曲線と、同一荷重での標準試験片の荷重線変位との差をあわせて示した。また、本結果より評価された水素環境助長割れ進展開始限界荷重と K_{IH} を同図に示した。図 7 には低靱性材の試験後の SEM 破面観察結果を示すが、試験片への事前の水素チャージ有り無しにかかわらずいずれも荷重漸増時に破壊に至っており、ほぼ完全に擬劈開破面を呈していた。また、荷重 - クロスヘッド変位曲線からは 5% 非線形が生じる前に急速破壊に至ったと判定され、その荷重から算出した K_{IH} 値を水素脆化が作用した場合の破壊靱性値として K_{IC-H} と定義し図 6 に示した。その結果、事前に水素チャージしていない試験片で得られた K_{IH} と K_{IC-H} の値は、事前に水素チャージした試験片で得られた値を下回ることを確認した。一方、高靱性材の場合では、試験片への事前の水素チャージ有り無しにかかわらず荷重漸増時に破壊に至らず、試験後に強制破断した破面を SEM 観察した結果で

は、いずれも擬劈開破面にディンプル破面が混在化し急速破壊への抵抗性が認められた。また、試験片への事前の水素チャージ有り無しにより K_{IH} の値にもほとんど差異がなかった。したがって、荷重漸増に伴う水素環境助長割れ進展挙動に、鋼中に既存する拡散性水素は重畳しないと判断された。

以上の結果から、スタートアップ時の水素助長割れ進展抵抗を、事前に水素チャージしていない試験片を用いた水素環境助長割れ試験により保守的に評価できることがわかった。

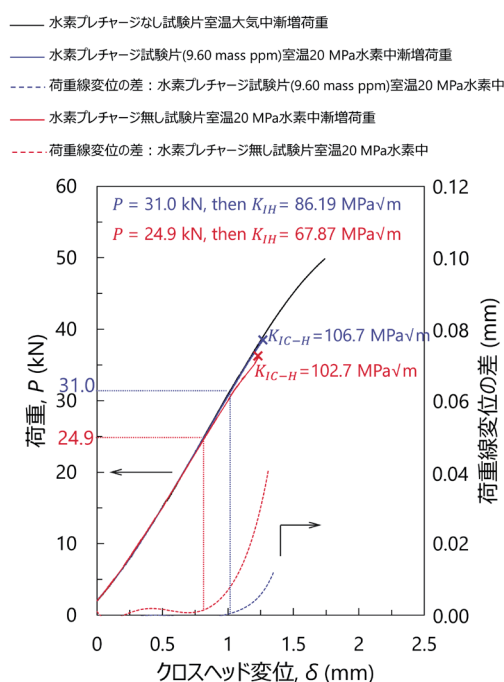


図6 事前の1T-C(T)試験片への水素チャージ有り無しによる水素環境助長割れ試験結果の比較(低靱性材)^{(6),(7)}

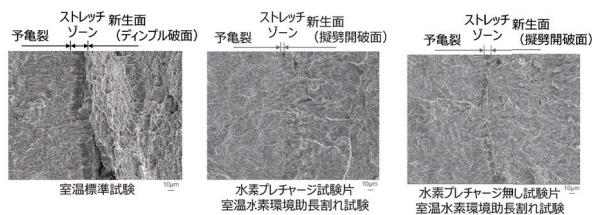


図7 事前の1T-C(T)試験片への水素チャージ有り無しによる水素環境助長割れ試験後のSEM破面観察結果の比較(低靱性材)^{(6),(7)}

3.2 定常運転時の水素助長割れ試験結果^{(6),(7)}

水素環境助長割れ進展開始限界の荷重を最長10日間保持した結果、高・低靱性材にかかわらず亀裂は進展し続け、ライジングロード試験とホールディングロード試験での K_{IH} 値に差異はほぼ生じなかった。よって、定常運転時の水素助長割れ進展抵抗はスタートアップ時と同等に評価でき、さらに水素環境助長割れ進展開始限界の荷重を保持するホールディ

ングロード試験により K_{IH} の妥当性を確認できることがわかった。図8は、これらのホールディングロード試験後の高・低靱性材試験片破面SEM像から測定した荷重保持期間中に進展した擬劈開亀裂長さ Δa と荷重線変位増分 $\Delta\delta$ との相関性から数値的に da/dt と K の関係を導入した亀裂進展速度モデルである。高靱性材と低靱性材のいずれにおいても10日間のホールディングロード試験では破壊には至らなかったが、安定亀裂進展であっても亀裂進展速度が靱性の高低に依存するのが認められた。

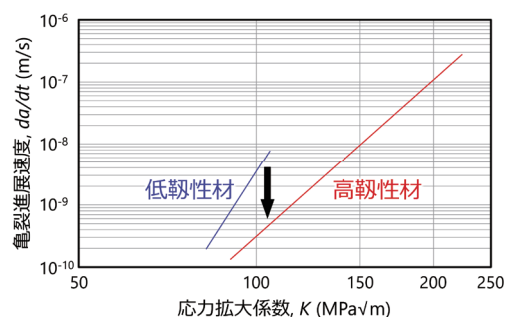


図8 ホールディングロード・フラクトグラフィ法⁽⁹⁾による高・低靱性材の擬劈開亀裂進展速度モデル⁽⁷⁾

3.3 シャットダウン時の水素助長割れ試験結果^{(6),(7)}

試験温度150℃と室温における内在水素助長割れ試験結果⁽⁶⁾を比較した。図9に、事前に水素チャージした低靱性材試験片の大气中における150℃と室温での荷重-クロスヘッド変位曲線と、同一荷重での150℃と室温での標準試験片の荷重線変位との差をあわせて示した。また、本結果より評価された内在水素助長割れ進展開始限界荷重と K_{IH} を同図に示した。その結果、常温では内在水素助長割れは進展せず、温度の高い150℃でのみ K_{IH} が計測された。なお、室温での内在水素助長割れ試験後の破面を分析した残留水素は約9.77 mass ppmであり、試験片に所望の水素を含有した状態で試験が実施できていることを確認している。図10は試験後の低靱性材試験片を強制破断した後の破面をSEM観察した結果を示すが、ストレッチゾーン近傍の破面は両者で差異はなく、いずれも延性亀裂進展を呈することがわかった。すなわち、既存の鋼中拡散性水素は、室温ではバナジウム炭化物とマトリックスの界面にトラップしていたが、より高温の150℃では再び拡散することで内在水素助長割れ進展が開始すると判断された。また、この150℃での内在水素助長割れ進展開始限界を示す K_{IH} の値は高・低靱性材で差異が生じていないことから、水素助長割れ進展抵抗と靱性の高低の関係は150℃で消失したのが確認された。これらの結果から、シャットダウン時の水素助長割れ進展は、バナジウム炭化物の水素トラップ効果を超えて拡散する鋼中の原子状水素による内在水素助長割れが支配的であることがわかった。

以上の結果から、シャットダウン時の水素助長割れ進展抵抗を、事前に水素チャージした 1T-C (T) 試験片の 150 °C でのライジングロード試験により評価できることがわかった。

— 水素プレチャージなし試験片 150 °C 大気中漸増荷重
— 水素プレチャージ試験片 (7.05 mass ppm) 150 °C 大気中漸増荷重
- - - 荷重線変位の差：水素プレチャージ試験片 (7.05 mass ppm) 150 °C 大気中
— 水素プレチャージなし試験片 室温大気中漸増荷重
— 水素プレチャージ試験片 (9.77 mass ppm) 室温大気中漸増荷重
- - - 荷重線変位の差：水素プレチャージ試験片 (9.77 mass ppm) 室温大気中

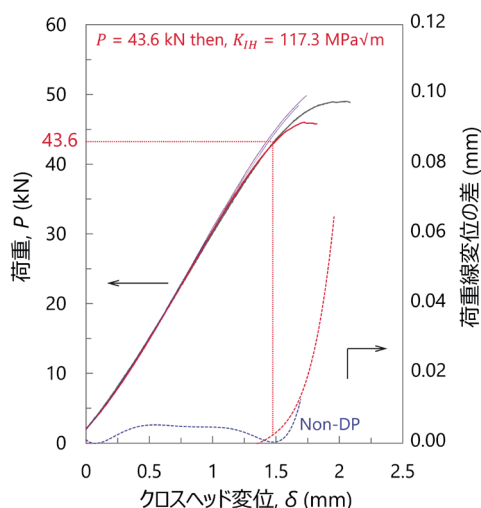


図9 試験温度を 150 °C と室温とした内在水素助長割れ試験結果の比較 (低靱性材) ^{(6)・(7)}

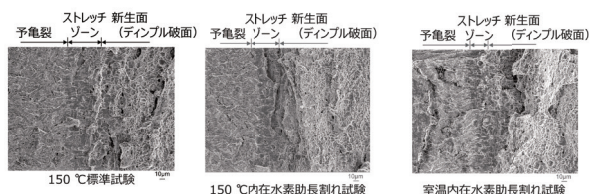


図10 低靱性材の SEM ⁽⁶⁾

3.4 シャルピー衝撃特性と水素助長割れ進展抵抗の関係 ⁽⁷⁾

リアクター製作時のシャルピー衝撃特性と供用中の水素助長割れ進展抵抗の関係性を検討するため、高・低靱性材の FATT に対して K_{IH} を一般化した。図 11 は、水素助長割れ試験温度から FATT を減じた温度である Excess temperature ⁽⁵⁾ に対して K_{IH} をプロットしたグラフ ⁽⁷⁾ を示す。低温域では、高靱性ほど K_{IH} が高い傾向が見受けられ、靱性の高低が K_{IH} に影響するのが認められた。一方、高温域では、靱性の高低が K_{IH} に影響しなかった。これは、高・低靱性材ともに 150 °C ではシャルピー遷移曲線は完全に上部棚となり同じ靱性レベルであると予測され、結果として K_{IH} の値はともにほぼ等しくなったものと考えられる。なお、同図の IHAC+HEAC は、事前に水素チャージした 1T-C (T) 試験片を用いた水素環境助長割れ試験を表す。

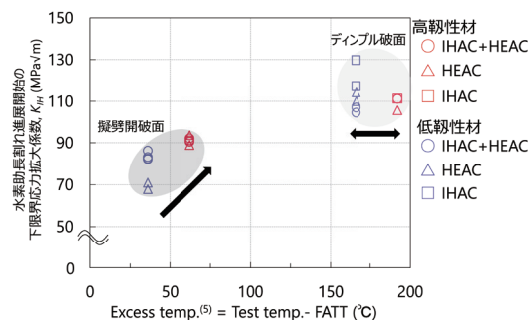


図11 水素助長割れ進展開始の下限界応力拡大係数 K_{IC} とシャルピー衝撃試験の破面遷移温度 FATT の関係 ⁽⁷⁾

4. 高靱性材と低靱性材の限界亀裂寸法のケーススタディ ^{(7)・(11)}

3章で得られた高・低靱性材の水素環境助長割れ進展抵抗に基づき、次の2種類の限界亀裂寸法をケーススタディするための亀裂進展解析を実施した。

- ① K_{IH} 値を基準とした水素環境助長割れ進展開始に対する限界亀裂寸法 (設計製作基準)：スタートアップの水素昇圧過程で亀裂進展を防止するための最低加圧温度の評価。
- ② 高靱性材の K_{IC} 値を基準とした不安定破壊と低靱性材の K_{IC-H} 値を基準とした急速破壊に対する限界亀裂寸法 (保安全管理指針)：割れの除去を含む溶接補修もしくは更新に向けた検討期間 ⁽¹²⁾ の評価。

図1のリアクター ⁽²⁾ 溶接継手において最も高応力分布となった6" I.D. クエンチノズル溶接継手を評価対象として、初期想定亀裂として亀裂長さ l_0 を亀裂深さ a_0 の6倍とした内面側軸方向半楕円亀裂モデル ⁽¹²⁾ を設定した (図12)。

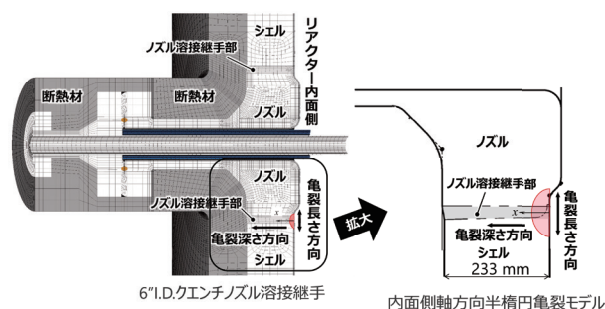


図12 初期想定亀裂の概要 ^{(7)・(11)}

スタートアップと同等の条件下での水素助長割れ試験で得られた K_{IH} 値は、高靱性溶接継手に対して 89 MPa√m ^{(6)・(7)}、低靱性溶接継手に対して 68 MPa√m ^{(6)・(7)} であった。これらの K_{IH} 値を適用してスタートアップの常温水素昇圧に対する限界亀裂寸法を評価した。ただし、初期想定亀裂に対する応力拡大係数 K_I の計算 ⁽¹²⁾ には、保守的な評価となるように、運転圧力による応力と運転温度による熱応力を1次応

力、溶接残留応力⁽¹²⁾を2次応力とした。図13には、リアクター運転サイクルにわたる高・低靱性溶接継手の K_I の履歴を示す。定常運転開始直前に K_I が K_{IH} に達するよう初期想定亀裂寸法を設定しており、高靱性溶接継手では亀裂深さ a_0 と長さ l_0 は25 mmと150 mm⁽¹¹⁾、低靱性溶接継手では a_0 と l_0 は18 mmと108 mm⁽⁷⁾である。その結果、スタートアップの水素昇圧過程において、これらの初期想定亀裂寸法に対する K_I は試験温度20 °Cにおける K_{IH} 値を超えることがないので、最低加圧温度は20 °Cと判定される。言い換えると、常温水素昇圧のスタートアップにおいて高・低靱性溶接継手の水素環境助長割れ進展を防止するための限界亀裂寸法は、これらの初期想定亀裂寸法であると評価される。ただし、リアクター製作時での該当溶接継手における非破壊検査の欠陥検出能がこれらの限界亀裂寸法を下回ることが前提とされる。

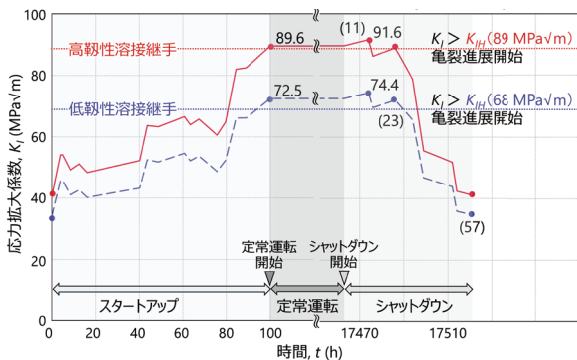


図13 K_{IH} 値を基準とした水素環境助長割れ進展開始（常温水素昇圧）に対する限界亀裂寸法の評価結果^{(7)・(11)}

次に、定常運転時の高・低靱性溶接継手における水素環境助長割れ進展開始後の進展量の計算には、定常運転と同等の条件下での水素助長割れ試験で得られた図8の擬劈開亀裂進展速度モデルを適用した。高靱性溶接継手においてはスタートアップの水素環境助長割れ抵抗試験での荷重漸増時に破壊に至らなかったため⁽⁶⁾、大気中の除荷コンプライアンス法⁽¹³⁾で求まるJ積分から換算した K_{IC} 値である283 MPa√m⁽¹¹⁾を亀裂進展解析⁽¹²⁾に適用して、水素環境助長割れ進展開始後の不安定破壊に対する限界亀裂深さおよび余寿命を評価した。一方、スタートアップの水素環境助長割れ抵抗試験での荷重漸増時に急速破壊に至った低靱性溶接継手においては、 $K_{IC-H} = 103 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ^{(6)・(7)}を用いて同様に評価した。図14には、運転サイクルの繰返しに伴い定常運転時に進展した高・低靱性溶接継手の亀裂深さと応力拡大係数 K_I の関係に、 K_I と K_{IC-H} をそれぞれ示した。その結果、高靱性溶接継手は9回目の運転サイクルで K_I が K_{IC} に達しているため、この亀裂深さが不安定破壊に至る限界亀裂深さと判定され、その限界亀裂深さ

a_c は212 mm、長さ l_c は843 mm⁽¹¹⁾と求められた。一方、低靱性溶接継手は6回目の運転サイクルで K_I が K_{IC-H} に達しているため、この亀裂深さが急速破壊に至る限界亀裂深さと判定され、その a_c と l_c は56.4 mmと108 mm（長手方向には進展せず）⁽⁷⁾と求められた。図15には、運転サイクルの繰返しに伴う高・低靱性溶接継手の水素環境助長割れ進展線図において、進展開始に対する限界亀裂深さ a_0 および高靱性溶接継手の不安定破壊と低靱性溶接継手の急速破壊に対する限界亀裂深さ a_c をそれぞれ示した。その結果、高靱性溶接継手において水素環境助長割れ進展開始から不安定破壊に至るまでの余寿命は8サイクル（=16年）⁽¹¹⁾、低靱性溶接継手において水素環境助長割れ進展開始から急速破壊に至るまでの余寿命は5サイクル（=10年）⁽⁷⁾と求められた。高靱性溶接継手と低靱性溶接継手のいずれにおいても限界亀裂寸法に至る最終運転サイクルでは亀裂の成長が顕在化するので、余寿命期間内（=最終運転サイクルの前の運転サイクルまで）での割れの除去を含む溶接補修もしくは更新の実施が妥当といえる。

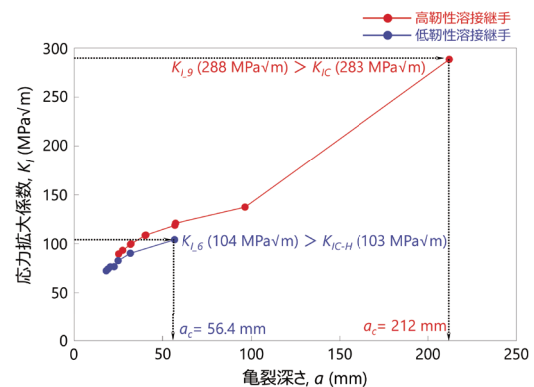


図14 K_{IH} 値を基準とした不安定破壊と K_{IC-H} 値を基準とした急速破壊に対する限界亀裂寸法の評価結果^{(7)・(11)}

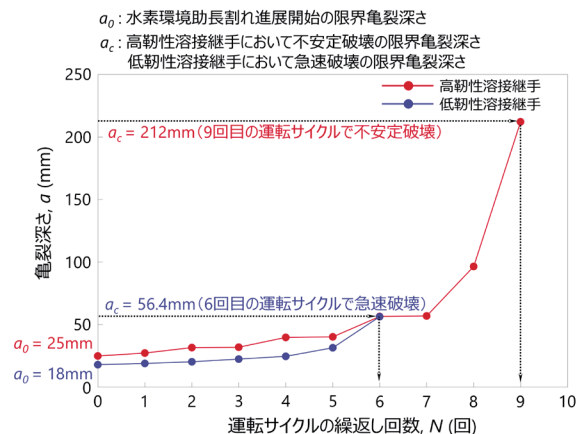


図15 不安定破壊と急速破壊に対する限界亀裂寸法を基準とした水素環境助長割れ進展開始後の余寿命の評価結果^{(7)・(11)}

ケーススタディの要約を表 4 に示す。リアクター製作仕様範囲内の 2 つの PWHT 条件を溶接試験板にそれぞれ規定し、いずれも製作における -29 °C での CVN の要求値⁽⁴⁾を満足するが、PWHT 条件により供用中の溶接継手において水素環境助長割れ進展抵抗が異なる。したがって、最低設計金属温度の規定^{(3)・(4)}ではリアクターの水素昇圧過程における水素脆化による急速破壊への移行の可能性の有無を評価できないので、設計製作時と保全検査時のそれぞれにおいて限界亀裂寸法を評価する必要があると考えられる。

表 4 溶接金属の靱性の高低による溶接継手における水素環境助長割れ進展抵抗の比較^{(7)・(11)}

材料特性 / 限界亀裂寸法	高靱性溶接継手 (PWHT条件1: 705 °C × 8 h)	低靱性溶接継手 (PWHT条件2: 680 °C × 8 h)
CVNの要求値に対する実績	Ave.136 J ≥ 55 J & Min.126 J ≥ 48 J (-29 °C)	Ave.75 J ≥ 55 J & Min.60 J ≥ 48 J (-29 °C)
FATT	-42 °C	-16 °C
K _{IC} (20 °C)	283 MPa√m	-
K _{IH} (20 °C)	89 MPa√m	68 MPa√m
K _{IC-H} (20 °C)	-	103 MPa√m
水素環境助長割れ進展開始 (スタートアップ)の限界亀裂寸法	a ₀ = 25 mm & l ₀ = 150 mm (最低加圧温度: 20 °C)	a ₀ = 18 mm & l ₀ = 108 mm (最低加圧温度: 20 °C)
不安定破壊または急速破壊の 限界亀裂寸法	a _c = 212 mm & l _c = 843 mm (不安定破壊)	a _c = 56.4 mm & l _c = 108 mm (急速破壊)
余寿命	8サイクル(= 16年)	5サイクル(= 10年)

5. 結 言

本稿では、母材の高い設計応力⁽³⁾とその溶接継手に優れた内在水素助長割れ抵抗性を有する F22V 鋼を対象に、圧力容器の設計製作基準および保安全管理指針のそれぞれにおいて、溶接継手の水素環境助長割れに対する限界亀裂寸法を設定する必要性について述べた。現状の圧力容器設計製作規格では亀裂欠陥を許容していないが、それを保証するための最低設計金属温度の規定^{(3)・(4)}では、PWHT 条件による溶接継手の靱性の高低に起因する供用中の水素環境助長割れ進展抵抗の違い(水素脆化による急速破壊への移行の可能性の有無)の評価を網羅しないことを明らかにした。

各産業分野では CO₂ 排出フリーのクリーンエネルギーの利用を拡大しており、今後、炭素フリー燃料(水素やアンモニア)の合成や貯蔵のための機器(容器や配管等)の需要が拡大すると予測される。水素環境で使用されるため潜在的な水素損傷の問題があり、これらの機器の水素供用に対する設計製作基準や保安全管理指針の策定も石油精製リアクターと同様に重要で、本稿が一助となれば幸甚である。

参 考 文 献

(1) 茅野 林造, 新田 幸夫, 芳賀 基, 藤田 典之: “最近の石油精製圧力容器用高強度 Cr-Mo 鋼の諸性質と製造技術”, 日本製鋼所技報 No. 56 (2005) , pp. 66

(2) 安富 章忠, 荒島 裕信, 嶋木 雄二, 茅野 林造: “最近の大型石油精製用圧力容器製造実績と ASME Sect.VIII, Div.2 2007Ed. への対応”, 日本製鋼所技報 No. 62 (2011) , pp. 42

(3) ASME BPVC Section VIII, Division 2, 2021 Edition (2021)

(4) API RP 934-A Third Edition, Materials and Fabrication of 21/4Cr-1Mo, 21/4Cr-1Mo-1/4V, 3Cr-1Mo, and 3Cr-1Mo-1/4V Steel Heavy Wall Pressure Vessels for High-temperature, High-pressure Hydrogen Service (2019)

(5) T. Iwadata: “Pressurization Temperature of Pressure Vessels Made of Cr-Mo Steels” , PVP-Vol. 288, Service Experience and Reliability Improvement: Nuclear, Fossil, and Petrochemical Plants, ASME 1994 (1994) , pp. 155-163

(6) Y. Honma and R. Kayano: “Study of Embrittlement of the 2.25Cr-1Mo-V Steel Weld Metal by Hydrogen Charge and High Pressure Hydrogen Gas Environment” , Procedia Engineering 130 (2015) , pp. 571-582

(7) A. Yasutomi, R. Ikeda, G. Sasaki, Y. Honma, and M. Ohata: “Relationship between Hydrogen Embrittlement Resistance and Charpy Impact Properties of 2.25Cr-1Mo-V Steel for Oil Refining Pressure Vessels” , 溶接構造シンポジウム 2023 講演論文集 (2023 年 11 月)

(8) W. G. Clark Jr. and L. D. Landes: “An Evaluation of Rising Load KISCC Testing, ASTM STP610 (1976)” , pp. 108-127

(9) 大塚尚武, 山本寛: “定荷重フラクトグラフィ試験による K_{ISCC}, K_{IH} および割れ進展速度の評価” , 材料, 36, 402, (1987) , pp. 267-714

(10) 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

(11) 安富 章忠, 本間 祐太: “FFS と溶接力学 - 高温高圧水素環境で使用される圧力容器の設計製作基準と保安全管理指針の考え方 -” , 溶接学会誌 第 93 巻 (2024) 第 4 号, pp. 23-29

(12) API579-1/ASME FFS-1, 2021, The American Society of Mechanical Engineers / American Petroleum Institute (2021)

(13) ASTM E1820-11: Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness, Annual book of ASTM standards (2011)