



## 外面応力腐食割れ(ESCC)の感受性抽出のスクリーニング方法論と対策

鈴木 茂雄

### 1. はじめに

石油精製および石油化学プラント機器・配管の損傷メカニズムの感受性条件は、環境、材料、応力の3要素から求められ、過去の経験則からは温度パラメータによって損傷の起こりやすさを評価すると、低温領域、常温領域、高温領域で経年劣化とともに損傷メカニズムが顕在化され運転中の漏洩原因となっている。低温領域、すなわち $-50\sim 0^{\circ}\text{C}$ の運転環境下の間欠運転における外面腐食減肉、金属疲労などによる運転中での漏洩発生確率が高感受性となる。常温領域、すなわち $0^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ の運転環境下での損傷メカニズムは、腐食減肉、応力腐食割れおよび金属疲労が主な漏洩原因である。高温領域、すなわち $150^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ では高温腐食減肉、クリープ、熱疲労、金属疲労、浸炭、 $\gamma$ 相脆化が運転中での漏洩発生確率が高感受性となる。

図1.1は、調査対象の石油化学プラントにおける30年間以上に亘る運転中での漏洩発生と損傷メカニズムの累積損傷率を示している。この

円グラフから90%近くが常温領域の損傷メカニズムであり、特に外面応力腐食割れ(ESCC)に関しては、損傷の起こり易さの感受性スクリーニングでの部位、部品を抽出することが困難である。したがって、本稿ではプラントの外面応力腐食割れに関する調査結果から得られた知見および方法論を詳述する。

### 2. 外面応力腐食割れの感受性抽出

#### 2.1 外面応力腐食割れの発生部位・部品の特徴

断熱材下でのオーステナイト系ステンレス鋼製の薄肉機器および配管の溶接熱影響部または、加工誘起マルテンサイト相領域における外面応力腐食割れは、海塩粒子および断熱材からの溶解性塩化物により感受性が高まる。さらに、本稿における対象プラントの調査結果からは内部流体温度が $118\pm 13.5^{\circ}\text{C}$ が最も高感受性となり、ESCCによる貫通孔の発生、漏洩が生じている。

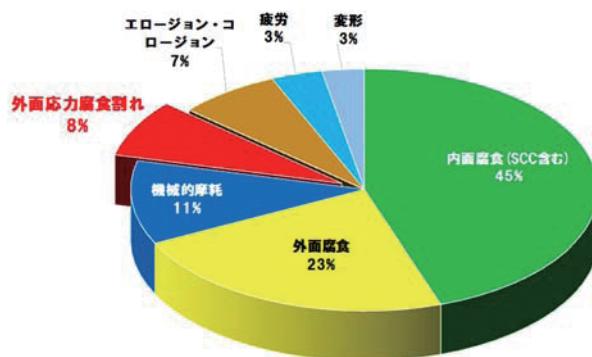


図1.1 Relationship of damage mechanisms that became the leakage over 30 years in the petrochemical plant

ESCC の損傷事例の特徴を下記にまとめる。  
また、**図1.2**には配管での ESCC の特徴を、発生部位・部品を可視化として捕らえた模式図を示す。

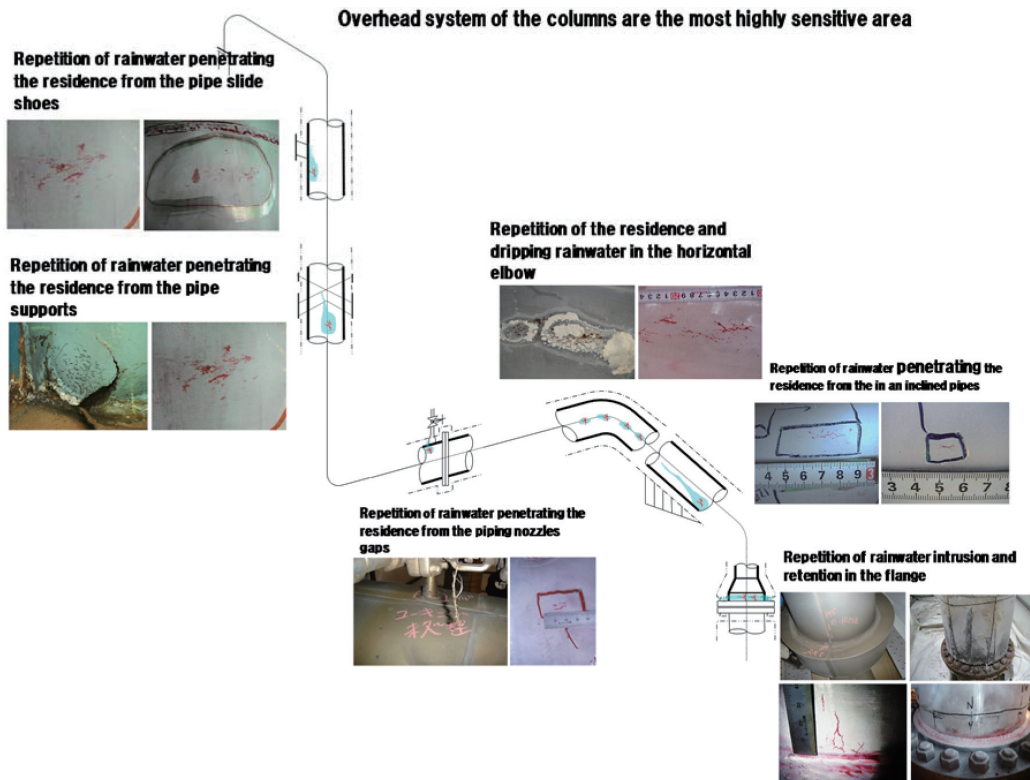
- 1) 材料は全て SUS-304製、加工および溶接後には熱処理は実施していない。
- 2) 配管、機器の設計肉厚は、4.5mm-12.0mm である。
- 3) ESCC の発生は溶接部、溶接熱影響部、母材とも発生している。
- 4) 建設後5年以内に ESCC が発生している機器は、時間依存型劣化ではなく強制劣化型である。
- 5) 構造的な不連続部の鉄板カラーシール機能低下による雨水滞留、保温材の一部溶解付着部位(特に配管母材の断熱材付着部)が顕著である。

**図1.2**は、構造的に不連続領域であるために、運転中での配管軸方向変位の影響による保温材鉄板カラー目地部のシール機能が失われ、長期間に亘る湿潤・乾燥の繰返し、断熱材の一部溶解付着による機器母材間における隙間腐食での孔食に起因した ESCC が発生しやすい部位を示している。

**図1.3**は、横置型機器の場合には上部にノズル・M/H 取付、保全用架台の設置などによって、鉄板カラー加工による切欠き、雨仕舞の困難な部位・部品に雨水浸入と滞留、溶解断熱材による酸素濃淡電池の形成、隙間腐食に起因し ESCC が高感受性となる。

## 2.2 外面応力腐食割れ設備の海塩粒子環境

**図1.4**は、調査プラントの外面腐食に対する海塩粒子の影響を示したもので、瀬戸内海に設置されたプラントの海塩粒子の付着量を1.0と



**図1.2** The relationship between the stress corrosion cracking and rain waer retention area under the insulation materials



Rainwater penetration with pitting regions from the clearance of equipment M / H



ESCC in the corrosion regions

図1.3 The relationship between the rainwater retention and corrosion with ESCC of equipment

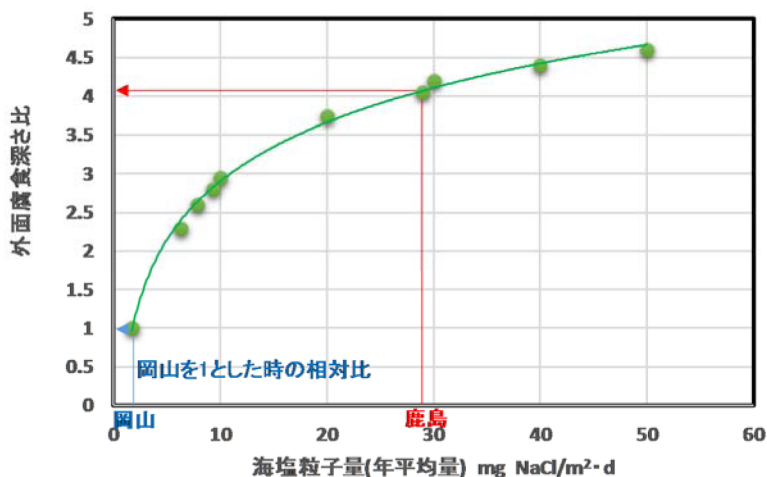


図1.4 海塩粒子と外面腐食比の関係

した場合に、約4.0倍の腐食減肉深さが生じていることがわかる。さらに、プラント内において、海岸方位から常時風が吹いており一部配管に海塩粒子の影響と考えられる特定箇所に着しい外面腐食減肉、漏洩が数件認められた。

### 2.3 外面応力腐食割れの発生時期の評価

外面応力腐食割れは、予知、予測またはスクリーニングから感受性抽出し、ESCC を検査によって検出し、さらに、進展速度を監視することは少ないと考える。一般には、機器・配管での割れを運転中での漏洩に至ることで多くの場合に高感受性であることが確認され、類似部

位・部品の水平展開で新たに検出される。

図1.5は、運転中漏洩または、非破壊検査で検出された機器の肉厚と検出された時期との関係を示し、データプロットからラインを描写するとバスタブ曲線に近似した形状となる。このことは、環境が特異な DFR (Decreasing Failure Rate) 期間を除けば、建設時の加工硬化、残留応力の相違によって進展速度に差がでてくる。したがって、一般的なオーステナイ系ステンレス鋼 SCC での下限界応力値100MPa 程度なので、CFR (Constant Failure Rate) および IFR (Increasing Failure Rate) 領域において

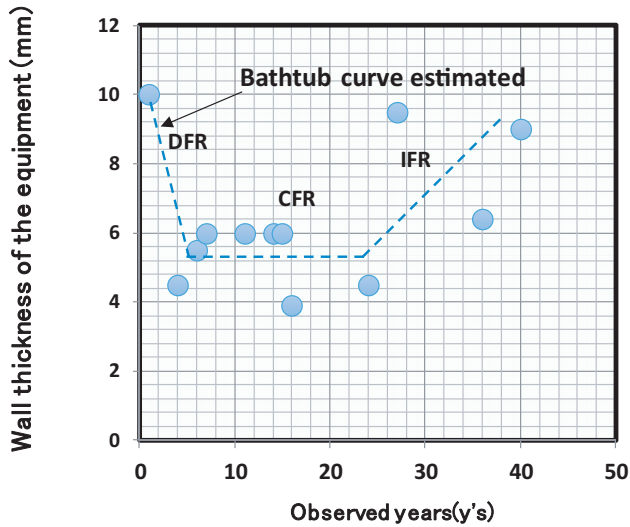


図1.5 Relationship of Detected years and equipment wall thickness of the ESCC

0.5~0.75×降伏値で評価する。

機器、配管に検出された ESCC は実際問題として、どこの部位・部品がどのような割れ消費寿命パターンなのかを、ワイブル分布のパラメータ解析を行うことで、分布形状を決定するとともに、その値の変化により破損時間の変化を検討した。一般にワイブル分布における故障率は、初期故障型 DFR、故障率一定またはランダム故障型 CFR、故障率増加または集中故障型 IFR のパターン分けを行うことで、相対的な故障の発生時期と損傷予測が可能となる。このワイブル分布は形状母数  $m$ 、尺度母数  $\eta$  という二つの母数を持ち、次の式(1.1)であらわされる。<sup>[1]</sup>

$$F(t) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\eta}\right)^m\right] \dots\dots\dots (1.1)$$

ここで、

- $F(t)$  ; 不信頼度関数
- $t$  ; 時間 (year)
- $m$  ; 形状母数
- $\eta$  ; 尺度母数

形状パラメータ  $m$  の大きさによって、分布の形が次のように変化する。

- ①  $0 < m < 1$  DFR
- ②  $m = 1$  CFR

- ③  $m > 1$  IFR

機器、配管で損傷事例として得られた ESCC を、図1.6のワイブル分布<sup>[1]</sup>に打点すると3つの折れ線が得られる。それぞれ、建設から5年以内の短期間に発生する DFR  $m = 0.8 < 1$ 、6年~20年の期間に発生する CFR  $m = 1.0$  のランダム破損故障期間、21年以上で発現する IFR  $3.0(m) > 1.0$  の摩耗故障期間に相当している。

現場においての ESCC 破損発生確率を求めるには、初期破損として高感受性要因を評価する期間と経年劣化破損として評価する期間があり、前者では材質、運転条件、断熱施工による影響度を評価し、後者は機器・配管の構造的な不連続、鉄板カラーの目地シール機能劣化、多量の雨水ドリップおよび雨水滞留領域に対する検査周期の設定が重要となる。

#### 2.4 外面応力腐食割れの進展速度の評価

ESCC の割れ検出と進展速度には、SUS-304 鋼の0.2% 耐力 ( $\sigma_y$ :250N/mm<sup>2</sup>) に対する残留応力と加工変態が大きく関与していると考えられる。大気中 ESCC に及ぼす負荷応力と進展速度の影響を参考とすれば、負荷応力が小さくなるにつれて ESCC 破損発生確率は低下する。<sup>[2]</sup>

応力腐食割れ下限界応力拡大係数  $K_{ISCC}$  以下

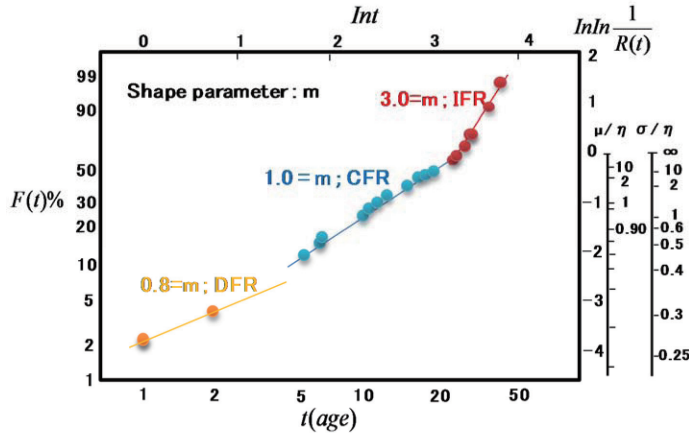


図1.6 Weibull analysis of ESCC that have been detected during the service period

でもき裂が進展するとして取り扱えば、単位時間当たりのき裂進展量  $da/dt$  は式(1.2)のように近似される。[3][4][5][6]

$$\frac{da}{dt} = f(K) = AK^\delta \dots\dots\dots (1.2)$$

初期き裂長さ  $a_i$  からあるき裂長さ  $a_t$  に至るまでの時間  $F_t$  は、応力拡大係数の式(1.2)を式(1.3)に代入して、これを積分することで計算できる。

$$\begin{aligned} F_t &= \int_0^{F_t} dt = \int_{a_i}^{a_t} \frac{da}{AK^\delta} \\ &= \int_{a_i}^{a_t} \frac{1}{A(\beta\alpha\sqrt{\pi}/E(k))^\delta a^{\delta/2}} \frac{da}{a^{\delta/2}} \\ &= \frac{a_t^{1-\delta/2} - a_i^{1-\delta/2}}{A(\beta\alpha\sqrt{\pi}/E(k))^\delta (1-\delta/2)} \dots\dots\dots (1.3) \end{aligned}$$

き裂は、半楕円表面き裂として  $a/c=0.25$  一定とする。

$$E(k) \cong \sqrt{1+1.464(a/c)^{1.65}} = 1.072 \dots\dots\dots (1.4)$$

これより、初期き裂長さ  $a_i$  は時間  $F_t$  後には、式(1.5)のき裂長さ  $a_t$  に進展成長する。

$$a_t = [a_i^{1-\delta/2} + F_t A(\beta\alpha\sqrt{\pi}/E(k))^\delta (1-\delta/2)]^{2/(2-\delta)} \dots\dots\dots (1.5)$$

負荷応力としては、DFR 期間では  $1.5\sigma_y$ 、CFR 期間では  $0.75\sigma_y$ 、IFR 期間では  $0.5\sigma_y$  の残留応力を仮定する。半楕円表面き裂  $a/c=0.25$  一定を保ったまま進展する。[2]  $a_i$  に非破壊検査で検出できる最小の欠陥深さ  $0.3\text{mm}$  を代入し、

予測されるき裂深さがリガメント厚さの最小許容肉厚値を十分満足するかを評価する。

ESCC の進展速度にはワイブル分析から3つの進展速度があり、対象機器・配管の設置時期、塗装の有効期限と負荷応力により割れの進展速度には相違がある。図1.7は、DFR 領域、CFR 領域および IFR 領域の異なった進展速度の計算結果を示したものである。

ESCC の保全計画時にこの図を用いれば、対象とする機器・配管のスクリーニング、損傷の起こり易さや抽出後の感受性を評価するのに有効と考える。

図1.8の配管シュー部に観察された ESCC の場合、DFR 期間での負荷応力は  $1.5\sigma_y$  の条件と一致することから、経年劣化よりは強制的な劣化によって ESCC が発生していると考えられる。この事例は、冬季の運転中に内部流体の結晶化による閉塞を防ぐために、配管断熱材上から直接スチームブローによる暖気を行っており、保温トレースが直接配管と接触していたために局部的に熱応力が発生し、その範囲に ESCC が発生していた。したがって、経年劣化に伴う損傷とは乖離しているので本稿では適用外とし、以下では  $0.75\sigma_y$  および  $0.5\sigma_y$  の条件で発生した ESCC のスクリーニングおよび感受性

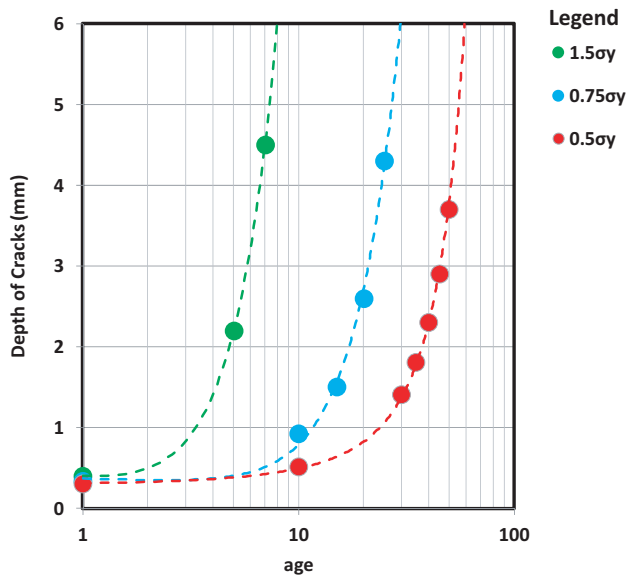


図1.7 Crack propagation rate of ESCC(calculated values)

抽出を行った。

高感受性 $0.75\sigma_y$ では、建設後の運転開始または、配管外表面に防食処理してから7年以上から20年経過後検出された ESCC の感受性領域を示している。発生領域は、雨水浸入と滞留の繰り返しが継続的なところで発生している。ESCCには塩化物イオン濃縮型と鋭敏化型があるが、機器・配管の冷間加工域、補強板の溶接熱影響部および母材部など数多くの部位・部品で割れが検出されている。さらに、雨水および海塩粒子が浸入した箇所では図1.2および図1.3に示すように、断熱材が溶解付着した範囲に局部孔食が生じていることから、塩化物イオン濃縮型の損傷メカニズムが示唆される。

中感受性 $0.5\sigma_y$ では、6 mm/9 mm の厚肉配管溶接部の高温割れ、溶接熱影響部のアークストライク痕、治具痕などの溶接高温割れを起因とする欠陥領域が、トリガーとなり応力腐食割れに進展している。

### 3. ESCC のスクリーニングと感受性抽出による保全計画

高感受性 $0.75\sigma_y$ 、中感受性 $0.5\sigma_y$ および低感受性のスクリーニングと感受性抽出について考察した。高感受性については運転温度が非常に重要であり、断熱材内部に滞留した雨水+海塩粒子が蒸発と凝縮を繰り返す環境下では保護被膜が破壊され、さらに海塩粒子が濃縮されて割れに至る。この温度が $118 \pm 13.5^\circ\text{C}$ となると高感受性となる。一方で、図1.2に示すように配管の構造的な不連続形状部位において、経年とともに鉄板カラーつなぎ目(目地)気密シールの剥がれ、部分開口および変形が生じて容易に雨水が浸入しやすい構造となる。

図1.9の感受性抽出フローチャートによるスクリーニングでは、ESCC は時間依存型の損傷メカニズム形態であるので、該当機器・配管が SUS-304製で製作されていることおよび、使用期間、運転温度で感受性が決定される。さらに、部位・部品に関しては、構造的に雨水浸入・滞留が容易な部位、機器構造が不連続(M/H、ノズル、エルボ、T管、サポートなど)な部位、雨水ドリップ現象が生じる範囲で感受性が高くな



図1.8 Damage cases of ESCC under high stress environment in between the support shoe and the longitudinal welding of pipes

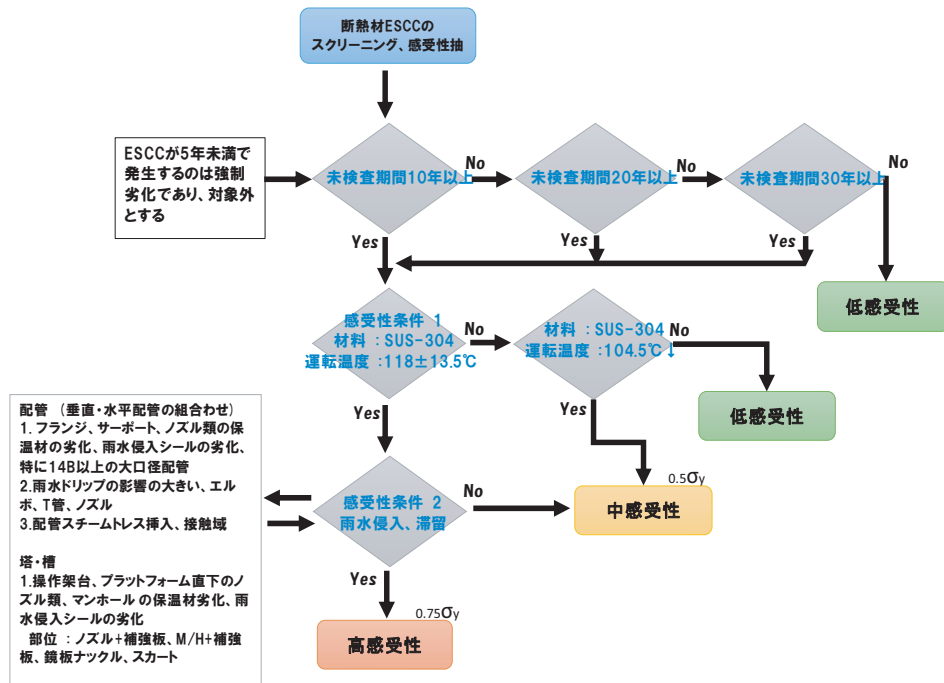


図1.9 Screening and sensitivity extraction flow chart of ESCC(SUS-304 only)

る。なお、機器・配管の表面に火傷防止などの断熱材が施工されていなければ、洗い流し効果<sup>[7]</sup>により海塩粒子の濃縮はないと考え、この領域は低感受性としている。さらに、高温側では蒸発-凝縮の繰り返しは無く、蒸発のみとなるのでこの領域も低感受性となる。

#### 4. ESCC に対する保全の改善

機器・配管構造の不連続部では、断熱材との熱膨張による伸縮に差が生じるので目地および仕舞が開口し、ここから浸入した雨水および海塩粒子によって図1.2、図1.3に示すように保温材の一部が溶解し機器に付着すると、湿潤・乾燥環境の繰り返し、隙間腐食による孔食、そしてESCCの発生となるので、これらを防止・削減

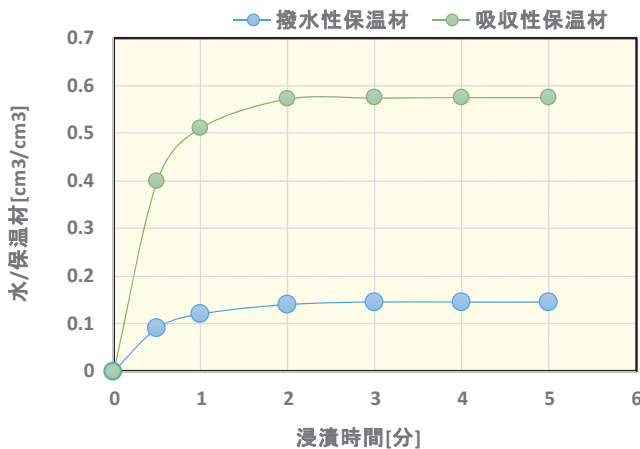


図1.10 保温材の改善 撥水性保温材の使用

する方策として、図1.10に示す撥水性保温断熱材および孔食指数(PREN)値が34以上の材料使用も有効である。さらに、ランダム故障型CFRおよび摩耗故障型IFRを示す溶接熱影響部に対しては、フッ素イオン、硼素イオンを含有する電解液にて不動態化被膜処理を行うことでもESCCき裂発生および進展に対して抑制効果が有効となる。<sup>[8]</sup>

## 5. 結言

機器・配管の構造不連続部位では、保温材との熱膨張の繰返しで鉄板カラー目地部が開口しやすく、雨水浸入による断熱材一部溶解、付着し、機器の加工誘起マルテンサイト変態、加工硬化および鋭敏化と相俟って、ESCCが高感受性となる。本稿では、事例に沿って高感受性抽出の方法論を検証した結果、これが有効であることを明確にするとともに、ESCCに対する保全改善について考察した。

## 参考文献

[1]塩見弘、トラベルフリーをめざす;信頼性・保全

- 性の考え方と進め方、技術評論社、(1983.5.10)
- [2]林原仁志、黛正巳、水谷義弘、谷純一、「SUS304ステンレス鋼の大気中塩化物応力腐食割れに及ぼす負荷応力の影響」、日本金属学会誌第70巻第12号、(2006) pp.1012-1015
- [3]西田真一；機械機器破損の原因と対策 日刊工業新聞社 (1986.12.25) pp.175-179
- [4]大路清嗣、中井善一；材料強度 (株)コロナ社 (2006.8.21) pp.92-103
- [5]小林英男；破壊力学 共立出版(株) (2006.12.25) pp.66-73
- [6]石油学会規格；劣化損傷の評価と対応 JPI-8R-12-2003 (2003.7.4) pp.82-84
- [7]武邊勝道、大屋誠、安達良、安食正太、太田芳隼也、願永留美子、北川直樹、古川貴士、松崎靖彦、麻生稔彦；橋梁桁内の付着イオンの露による洗い流し効果について Zairyo-to-Kankyo, 57, 188-193 (2008) pp.190-193
- [8]山本正登、林慶治、大田利行、中井誠；含 F,B 電解処理によるステンレス鋼の耐局部腐食性の改善 腐食防食部門委員会資料 第 285回 例会 (2012.3.7) pp.40-51