

応力腐食割れの検査と補修方法

Maintenance Procedures for Stress Corrosion Cracking

(化)第1製造部 製缶課
渡辺 和義
Kazuyoshi Watanabe
新小田 満
Mitsuru Shinkoda

In case of chemical reactors made of austenitic stainless steels and cladding materials, corrosion damages are mainly caused by stress corrosion cracking (SCC).

It will be relatively difficult for customers to inspect and repair the damaged reactors. Shinko-Pfaunder has manufactured a large number of process equipment in corrosion resistant materials and has been encountered various kinds of SCC trouble. This paper represent the procedures of repair and inspection for reactors caused SCC from the standpoint of fabricator.

まえがき

各種化学機械はその使用条件によって異なるが、運転開始と共に、過酷な条件下にさらされ、腐食などの劣化が始まる。この劣化が進行し、機器本来の機能が低下すれば生産を中止せざるを得なくなり、生産性の低下をもたらすばかりでなく、さらには事故や災害の発生にもつながる危険性をもっている。

このため、機器の保全にはその劣化の進行度をチェックすることが設備保全上、重要なポイントとなる。

特にオーステナイト系ステンレス鋼またはステンレス・クラッド鋼製反応機の場合の腐食事故は、その大半が応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking: 以下 SCC と略す) であり、この SCC 事故はいまだに後をたたない状況にある。

そこで本稿は、SCC に対する保全技術の参考にしていただければと考え、化学機器メーカーとして過去いろいろな反応機を点検、補修した経験を基に、SCC の検査方法ならびに各補修方法について簡単に紹介する。

1. SCC の発生因子

SCC は第 1 図に示すように、材料・環境・引張応力の 3 因子がある特定の条件に合致した時に、はじめて発生する。

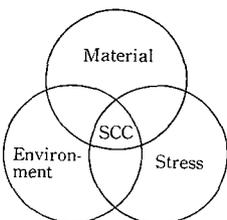
ある機器での点検を想定すると、その場合に注目する点は、3 因子中の材料は別にして、(1) 環境の差異、(2) 引張応力の有無が上げられる。

1.1 反応機内の環境

SCC の場合、環境因子として問題になるのは一般に Cl⁻ イオン濃度であるが、1つの機器において、その腐食環境は同一であるとはいえないので、その点について注意を払っておく必要がある。

とくに注目する点としては

- (1) 内容液が濃縮されやすい箇所
例えば内容物が附着、成長する部位



第 1 図 SCC の発生要因
Fig. 1 Principal factors of SCC

- (2) 常時乾湿が繰り返される箇所

例えば気相-液相の境界

が上げられる。

1.2 反応機内の引張残留応力

引張応力に関しては、SCC は引張残留応力測定試験である、といっても過言ではないほど、その引張残留応力の高い部位に顕著に発生している。

そのため、機器を点検する際は、引張残留応力がある部位について十分注目する必要がある。

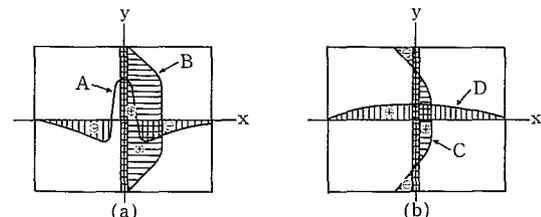
1) 溶接による残留応力

第 2 図¹⁾ は突合せ継手の残留応力分布を示す。溶接線方向応力の分布は、溶接線上では引張降伏応力にも達している。この図より溶接による残留応力は著しく高いものであることが理解されると共に、SCC の補修法として単なる溶接補修では残留応力を高め、かえって寿命をも短くしてしまう可能性があることを示している。

2) 鏡成型の残留応力

プレス加工で総型一発成型できない径 (約 1000 mm) 以上の鏡は、プレス皿押し成型後、スピニング加工によりナックルアール部を所定のアールに成型する。この場合、圧力容器用鏡としては、板厚が厚い場合やクラッド鋼では一般に熱間スピニング加工されることが多い。

第 3 図²⁾ は熱間スピニングされたステンレス・クラッド鋼製鏡板の残留応力測定結果の一例を示したものである。図からわかるように、熱間スピニング加工によるステンレス・クラッド鋼製鏡板の残留応力は、合せ材側 (ステンレス) で円周・半径方向ともに引張残留応力が存在し、その



σ_y : stress for weld line direction

A: σ_y on x axis

B: σ_y on y axis

σ_x : stress for right angle direction to weld line

C: σ_x on y axis

D: σ_x on x axis

第 2 図 2 枚の板を溶接した場合の残留応力の分布

Fig. 2 Distribution residual stresses of welded two plate

大きさおよび分布は加工温度に依存する。したがって材質と腐食性ふん囲気の組み合わせいかんによっては、熱間スピニング後応力除去焼鈍することが望ましいことになるが、ステンレス・クラッド鋼の応力除去焼鈍は、複合材ゆえにソリッド鋼のように完全に除去できないため、残留応力がさけられない面もある。

3) 胴成型の残留応力

ロール成型での胴内面側には圧縮残留応力が支配的であり、SCCとして問題となる例は少ないが、胴長手溶接部では、1.1(1)の溶接残留応力の影響により、発生することがある。

2. 反応機でのSCC発生部位とその特長

反応機でのSCC発生部位は1項で述べたように、環境因子と引張残留応力がある条件に合致した時に表われ、当社の過去の経験も含めて考えると、第4図に示す範囲によく発生している。

(SCC発生部位毎の特長は第4図右にまとめる)

第4図に掲げている部位全てに同時にSCCが発生することはないが、これらの部位は日常保全していく上で、十分点検することが必要であり、重要なポイントとなる。

3. SCCの検査法

3.1 目視検査 (VT)

SCCは非常に微細な割れのため、初期の段階において目視ではほとんど確認することは困難であるため、次に述べる浸透探傷検査と共に併用することを推奨する。第5図にSCCの表面観察での進行パターンを示す。

3.2 浸透探傷検査 (PT)

現在SCCの発生側より行われる非破壊検査として最も有効な方法である。ただし、SCCのPTについては、特に下記に注意して実施する必要がある。

- 1) 表面に内容物等の付着がなく、かつ金属光沢面を呈していると思われる場合でも、欠陥が微小な場合が多く、その判定を間違えることが多いので、必ず前処理としての#150-#300パフを行った後、脱脂洗浄する。

2) 浸透処理・洗浄処理・現像処理は、取り扱い説明書に基づいて忠実に操作すること。

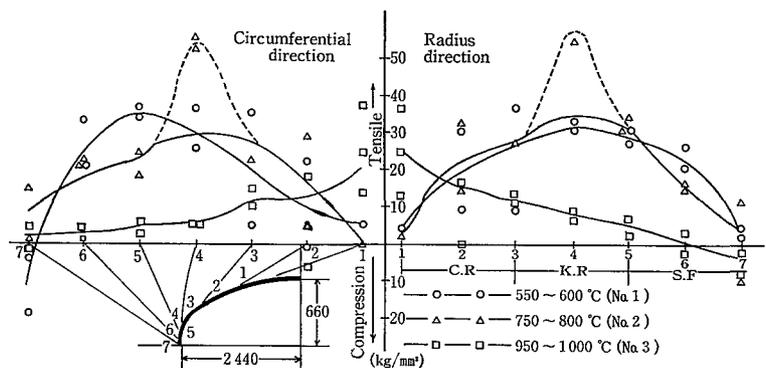
3) 熟練者 (NDI有資格者等) により指示模様の観察を適確に行うこと。写真1にSCCが発生した攪拌軸のPT写真例を示す。

なお、反対側より発生したSCC貫通部のPTを行う場合 (例: 外套側より発生したSCCを本体内面側でPTする場合)、指示模様は、極微小のピンホールか微細なヘアークラック状で確認されることがほとんどであるので、前処理、浸透・洗浄・現像処理は前述同様1)~3)項を忠実に行う必要がある。

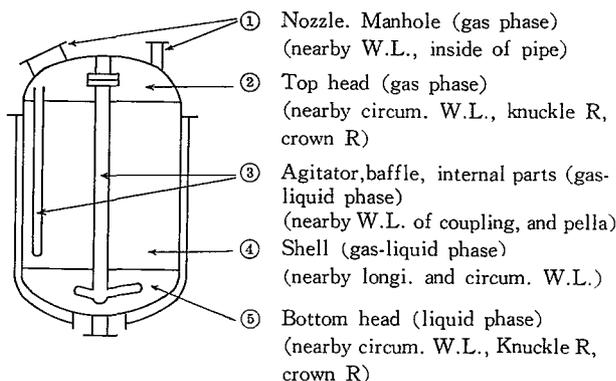
3.3 超音波探傷検査 (UT)

UTでSCC深さを測定することは、³⁾

- (1) 組織がオーステナイト系であり、数多くのエコーが現われること。
- (2) SCCが狭い割れで、末端部が複雑に分枝していること。
- (3) 溶接部が柱状晶組織を呈するため、境界面で反射したり、柱状晶に沿って横波が伝播したりする。などの理由により、測定は困難である。しかし、PTの



第3図 熱間スピニングされたステンレス・クラッド鋼製鏡板の残留応力分布 (内面合せ材側)
Fig. 3 Residual stresses distribution of hot formed head plate (Inside cladding material)



第4図 反応機でのSCC発生部位
Fig. 4 Reactor's portions causing SCC

部位	SCC発生集中部位	発生要因	備考
①上鏡	主としてナックルアール部	鏡スピニング成型時の残留応力および熱間加工での鋭敏化	目視で気付かない場合が多い。
②下鏡	主としてナックルアール部	鏡スピニング成型時の残留応力および熱間加工での鋭敏化	①と②では腐食形態が異なる場合が多い。
③ノズル・マンホール	取り付け溶接の熱影響部 (鏡側と管台内面側)	取り付け溶接の熱影響部 (鏡側と管台内面側)	管がソリッド材で薄肉のため割れ事故多い。
④ペラ・バッフル	主として気相部の溶接熱影響部	取り付け溶接の熱影響部 (鏡側と管台内面側)	切損事故へ発展する可能性がある。
⑤胴	主として気相部の溶接熱影響部	長手、周溶接の熱影響部	一般的には問題となっていない。

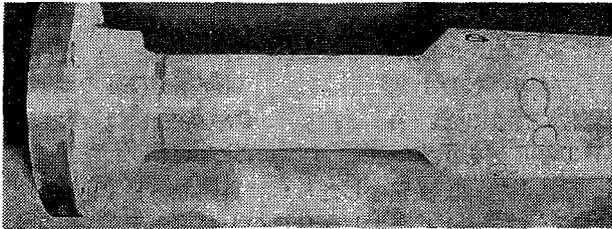
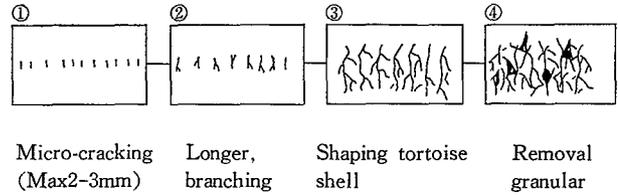


写真 1 SCCのPT写真例
Photo. 1 SCC Penetrant test photograph



Micro-cracking (Max2-3mm) Longer, branching Shaping tortoise shell Removal granular
第5図 SCC表面観察の進行パターン
Fig. 5 Visual inspection of SCC Propagation

目視で検査できない、反対側(例えば外套側等)より発生したSCCの非破壊検査としては期待されるため、現在いろいろな研究がなされている。次にその具体例として端部ピークエコー法によるSCCの測定について紹介する。

1) 較正

第6図(a)の試験片を用いて、時間軸・入射角の較正を行う。

2) 探傷感度

第6図(a)試験片の3φキリ穴からの最大エコー高さを80%にし、探傷は6dB増で行う。

3) 探触子

5MHz 45°の点焦点形斜角探触子を用いる。

4) 走査・深さ測定

走査により、欠陥が最も深い方向の走査の探傷図形より欠陥深さを推定する。(第6図(b))

(注) この場合、途中で他の欠陥エコーが現われる場合があるので第6図(c)に示すごとく、BからPの移行が連続していることを確認する必要がある。

3. 4 気密試験

SCCの貫通可能性があり、気密試験を実施する場合、SCCの特長として超微量リークなため、石ケン水等のエアソープテストでは、検知不可能なことが多い。またフロンテストではSCC以外の洩れ部(フランジ嵌合部等)を検知する可能性があり、リークの指示跡の確認ができない点もあり、あまり推奨できない。

ここでは、SCCの洩れ試験の一つとしてリークの指示跡の確認できるアンモニアリークテスト法を紹介する。

第7図(4)のごときテストフローを組み、具体的に下記手順で検査する。

1) 検査面洗浄

アセトン等溶剤で検査面の水分・油分・アルカリ分を完全に除去する。

2) 外套側の昇圧

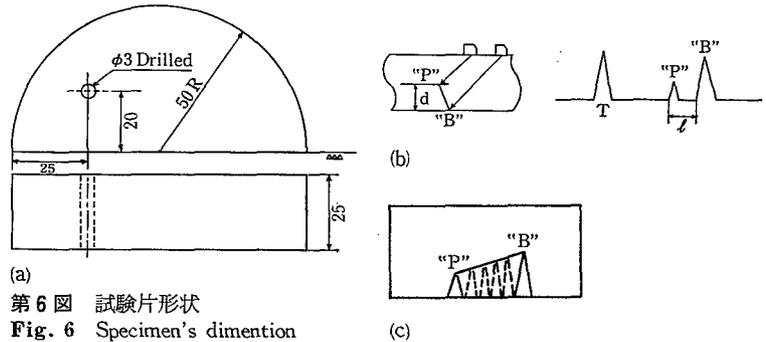
アンモニアガス濃度0.1—1.0%(0.5%程度。濃くても構わない。)で設定圧(不明の時は2~5 kg/cm²)まで昇圧する。

3) 検知剤の塗布

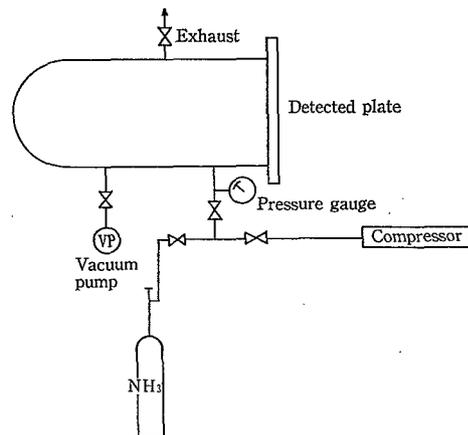
検査面に一様にリークカラーを塗布する。(タイホー工業製 リークカラー)

4) 保持

5時間以上保持する。(圧力が低下した場合には設定



(a) 試験片形状
Fig. 6 Specimen's dimension



第7図 アンモニアリークテストフロー図
Fig. 7 NH₃ Leakage detection method

圧に保持する。)

5) 検査

リーク部は黄色より紫色に変色する。(この場合、検知剤が空気中に含まれたごく微小のアンモニアによって変色する場合があるので、その外気雰囲気注意到注意すること。)

4. 補修法

前述の試験・検査で補修が必要となった場合、その補修方法を以下に述べる。

4. 1 本体胴・鏡のライニング補修方法⁵⁾

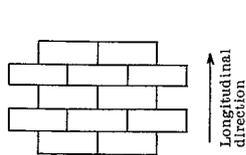
ライニング材を接合する方法として、

- ・プラグライニング法
- ・ストリップライニング法
- ・プラグライニングとストリップライニング法との併用が代表的なライニング方法である。

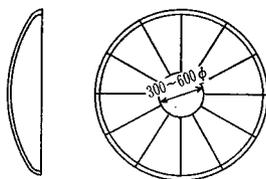
第 1 表 プラグライニングの一例

Table 1 Plug-lining

Temp. °C	Lining size (W×L) mm	Plug pitch mm	Plug line	Q'ty of test hole
T < 100	1 000 × 2 000	bellow 250	4	2 holes per 2 sheets
≤ 100 T < 150	500 × 2 000	bellow 200	2	4 holes per 2 sheets
≤ 150 T < 230	500 × 2 000	bellow 150	3	4 holes per 2 sheets



第 8 図 胴のライニング例
Fig. 8 Lining for shell

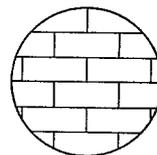


第 9 図 鏡板のライニング例
Fig. 9 Lining for head plate

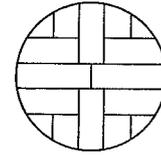
第 2 表 ストリップライニングの一例

Table 2 Strip-lining

Temp. °C	Lining size (W×L) mm	Q'ty of test-hole
T < 100	330 × 1 000 ~ 2 000	2 holes per 6 sheets
≤ 100 T < 150	230 × 1 000	2 holes per 6 sheets
≤ 150 T < 230	150 × 1 000	2 holes per 6 sheets



(a) Lining for plain head plate



(b) Lining for plain head plate (right angle type)

第 10 図 平底板のライニング
Fig. 10 Lining for plain head plate

1) プラグライニング

プラグライニングの場合、穴のピッチのほか、板の大きさ、穴の列数およびテスト穴数が問題となるが、これらは種々の施工例があり、一律に規定することは難しい。次にその一例を第 1 表に示す。

温度周期がある場合および温度勾配がある場合は、穴のピッチは必要に応じて小さくしなければならない。

プラグ溶接は完全にかつ強固に行うことが難しく、溶接士の熟練も必要であるので、真空仕様や熱的変化の激しい機器には不適な場合が多く、容器の用途によってはストリップライニングと併用されることが多い。

2) ストリップライニング

ストリップライニングの板の大きさおよびテスト穴数は容器の使用条件に応じて決めなければならない。第 2 表に使用温度に対して使用される板の大きさ、テスト穴数の一例を示す。

真空になる容器 および 加熱冷却を繰り返す容器に対しては、ストリップの幅は板厚が小さくなるに従い適宜小さくする必要がある。また実際には、比較的高温度使用の場合にはクラッド鋼での新製、切り替えが必要となることが多い。

3) 溶接継手

円筒状胴のライニングで、ライニング材を取りつける時は、第 8 図の長手方向に対して直角方向に行く。

鏡板のライニングは、第 9 図のように放射状に行う方法が最も多く用いられている。この場合、中心のライニング材の大きさ、扇形ストリップの幅は、その最も広い部分について、使用温度に対する標準例(第 2 表)を参考にすると同時に、板取りについても経済性を十分考慮して決定する必要がある。

平底板のライニングは、第 10 図 (a) のような平行型の方

法や第 10 図 (b) のようなあや型の方法があるが、容器の使用条件、施工の経済性を考慮して行うことが必要である。

4) 伝熱効率の低下

ライニング補修の場合、母材に完全に密着させてライニングすることは難しく、ライニング板とのすき間のエア層の存在による断熱効果によって、伝熱効率が著しく低下することを覚悟しなければならない。

4. 2 ノズルの補修方法

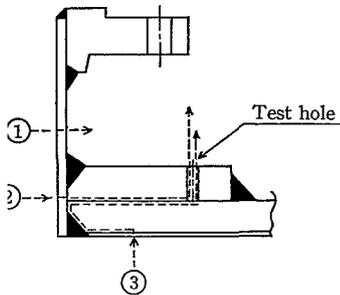
ステンレス鋼製反応機の SCC 事故で最も多いのがノズル部の洩れ事故である。これはノズルの取付溶接による高い引張残留応力とソリッド材で、かつ板厚の薄いことがその主たる原因である。

1) ノズルの取り付け詳細と SCC 洩れ経路

第 11 図に示すように洩れ経路は 3 通りあるが、SCC が発生している場合、ルート③での洩れも考慮しておかねばならない。特にノズルの補修を行う場合には、ノズル近傍部(本体内面側)に SCC が発生し、健全でないものが多いので、この部分の補修も合わせて注意が必要である。

2) ノズル補修法

応急措置的に、スリーブ(内管)を入れて補修する方法があるが、これは、管内径の減少と言う使用上の欠点のみならず、短期に SCC 洩れ事故を再発する可能性が高く推奨できない。第 12 図に示すように、ノズルについてはすべて新製し、かつ、本体内面側にリング状ライニング板を取りつける方法が最も良策である。当ライニング板は、本体内面に発生している SCC を覆う程度に幅を設定し、ステンレス・クラッド鋼の場合、ライニング端部は合せ材(ステンレス)をはつり、母材(炭素鋼)に溶接して取りつける縁切りを行った方が 4. 2. 1) 項の洩れルート③をも防止できるので有効な方法である。



第11図 ノズルの洩れ経路
Fig. 11 Leakage route of nozzle

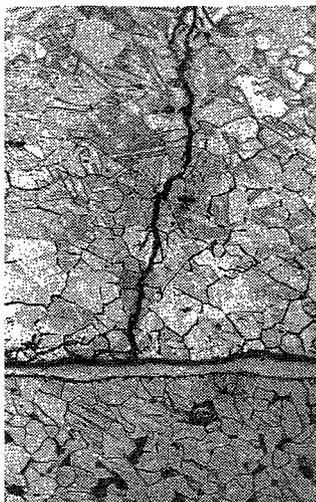
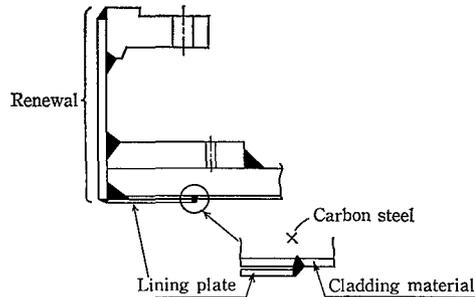


写真2 ロールクラッド材のSCC
Photo. 2 SCC of Roll-cladding steel

耐SCC材料

1 ステンレス・クラッド鋼の効用

現在、ステンレスソリッド材でのSCC貫通事故は多いが、クラッド材の場合、SCCが貫通した事例はほとんどない。この理由の一つとして、写真2に示すごとく、SCCがニッケル層で停止するという事実がある。すなわちロールクラッド製法のステンレス・クラッド材には10—30 μ mの薄いニッケル層があるが、ニッケルはオーステナイト系ステンレス鋼がSCCを起こす環境下でもSCCを生じないためである。しかし、ニッケル層は薄いため、SCCの進行過程で応力のアンバランス等からニッケル層に割れが発生し、ニッケル層を貫通する可能性はある。ただしこの場合でも、母材で割れが生ずるとは限らず、内容液にもよりますが、一般的な腐食は発生しても母材でSCCが発生しな



第12図 ノズルの補修法
Fig. 12 Repair method of nozzle

いと考えるのが一般的である。

5. 2 最近の新しいステンレス鋼

ニッケル・チタン等の純金属はコスト的に高いので、補修・新製時にコスト的に十分選定できる材料として、次に紹介するSCC性を向上した新しいステンレス鋼材の使用を推奨する。

1) SUS 317J1

オーステナイト系で溶体化域は無論のこと、鋭敏化域でもすぐれた耐食性を有する材料。

2) SUS 329J1

オーステナイト—フェライト2相系でSCC感受性のほとんどない材料

3) SUS 444, 447J1

フェライト系でSCC感受性のほとんどない材料

むすび

オーステナイト系ステンレス鋼の腐食事例で最も多いSCCは機器の保全管理者にとって点検および補修が難しいとされているのが現状と思われる。

本稿において、当社のこれまでの経験を基にオーステナイト系ステンレス鋼および、ステンレス・クラッド鋼製反応機に発生するSCCの特長とその検査方法と補修方法について述べたが、本稿が実際に機器を使用されているユーザ各位の保全技術の参考になれば幸いである。

〔参考文献〕

- 1) 木原ほか：“溶接変形と残留応力”，溶接叢書2，(1955)，産報
- 2) 神鋼ファウドラ—ニュース：1972 Vol. 16, No.3, p.8.
- 3) 米山ほか：IGSCCの超音波探傷（第1報），(1981)，石川島播磨重工技報
- 4) “LEAK COLOUR” TECHNICAL INFORMATIONS, (1974)，タイホー工業
- 5) 佐藤：ステンレス鋼溶接施工基準，(1979)，ステンレス協会