

氫誘發破裂破壞理論與檢查

陳志平、蔣政芳、李榮源

高雄煉油廠工安組設備檢查課

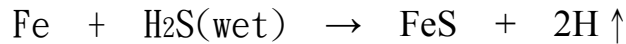
一、前言

早期煉鋼廠真空精煉技術尚未臻成熟(例如 RH 脫氣、低矽真空碳脫氧 VCD 製程)，致使鋼液殘留氣體氧、氫、氮等含量較高，凝固時易在鋼板內部形成非金屬介在物(SiO_2 、 MnO 、 Al_2O_3 等)或空孔，目前這些鋼鐵製品仍大量使用於壓力容器設備；而在石油煉製過程中，包含諸多碳氫化合物原料或中間產物含有硫化氫(H_2S)，二氧化碳(CO_2)或其他酸性成份。此類酸性物質對於最終煉製產品的品質及下游工場煉製設備運轉安全及壽命均有相當不利的影響，特別值得注意的是硫化氫，因為氫能進入鋼鐵構件內部途徑有(1)冶煉時(2)進行酸洗或電鍍(3)在含 H_2 或 H_2S 氣體環境(4)應力腐蝕過程，陰極反應式為放氫反應時，氫能直接進入鋼鐵之中；尤其是石油煉製壓力容器設備碰到濕潤硫化氫(H_2S)環境，氫原子就容易擴散進入鋼鐵之中，進而發生氫誘發破裂(Hydrogen Induced Cracking)。

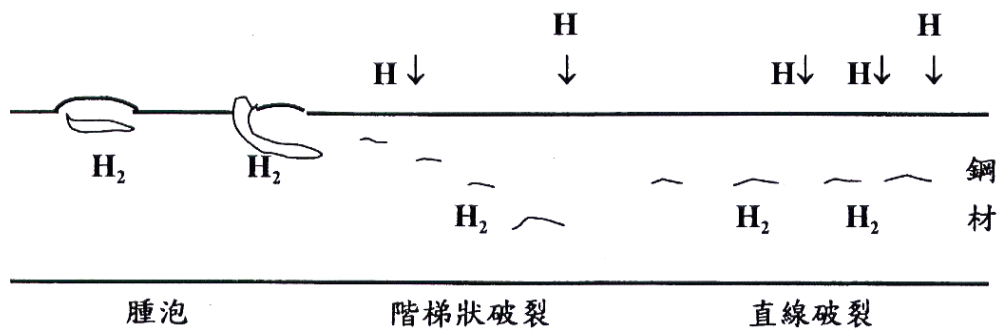
一、氫誘發破裂機構

氫誘發破裂(Hydrogen Induced Cracking)是材料腐蝕問題，鋼材與濕潤硫化氫或硫化氫溶液反應生成之氫原子，在進入鋼材內部進行擴散時，遭非金屬介在物(如硫化錳，氧化鋁等)補捉阻擋氫原子繼續移動，致停留或聚集在鋼材不乾淨的地方，而這些無法移動之氫原子會與其他氫原子結合成氫分子(H_2)，氫分子太大不能穿越鋼材，造成該空隙內氫壓力增加；而越來越多氫分子形成及聚集，氫分子濃度增加，內壓力亦隨之增大，最後內壓力超過臨界壓力則可能在鋼材內部形成裂縫(Cracking)或在鋼材表面形成腫泡(Blister)。鋼材與濕潤硫化氫反應如下，在材料表面形成硫化鐵及

氫原子(H)



氫誘發破裂現象可分為直線破裂、階梯狀破裂及腫泡，如圖一所示；通常階梯狀破裂是由鄰近直線裂縫因塑性變形、應力場等交互作用使裂縫連結成梯狀；而腫泡則是由於氫分子聚集之部位靠近表面，鋼材表面受內壓增大關係呈鼓脹或剝開現象。



圖一：常見氫誘發破裂

二、氫誘發破裂基本條件及影響因素

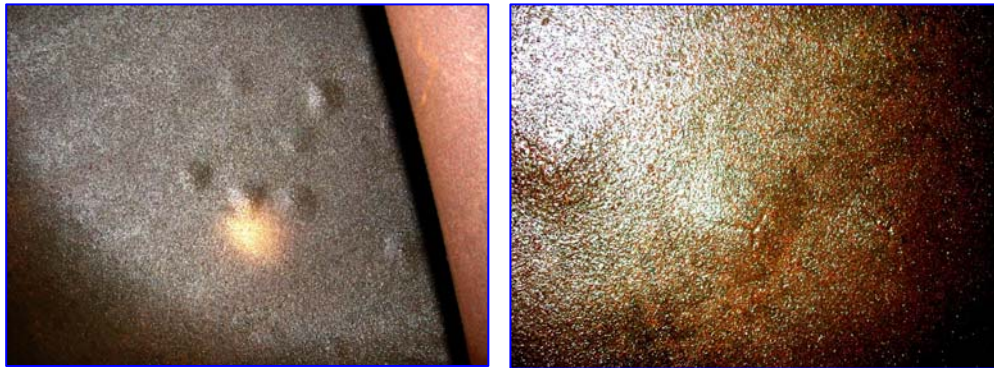
石化煉製工廠中常見氫誘發破裂的設備，其操作環境及影響因素大致可歸納為

- (1) 內容物含濕潤硫化氫(H₂S)：常見於製程內容物為酸氣、酸水、凝結水、氫氣及水、氫氣及石油氣、燃料氣等設備，尤其系統中硫化氫分壓大於 0.05psi 或水溶液中硫化氫濃度大於 50ppmw 即可能發生氫誘發破裂。
- (2) 溫度範圍：0~150°C 之間均可能發生，溫度範圍大且不需高溫，常溫情況下氫原子就容易擴散進入鋼鐵構件中。
- (3) 發生位置：常見氫誘發破裂發生於非金屬介在 MnS、Al₂O₃ 等、偏析嚴重部位、夾渣；所以不只焊道及熱影響區會發生氫誘發破裂，壓力容器母材本身亦容易發生氫誘發破裂，就經驗而言設備人孔、進出口發生機率高。
- (4) 不受應力影響：基本上氫誘發破裂的生成機構與應力無關，應力釋放熱處理對於此種破裂防制亦無多大助益，所以此種破裂亦能

發生於不受力或受張應力之鋼鐵構件中。

三、氫誘發破裂的檢查規劃

- (1) 工廠停爐大修規劃檢查計畫中應將上述操作環境中，內容物含濕潤硫化氫的設備清查出來；特別值得注意的是有些設備內容物標示並無硫化氫，但製程中仍可能有硫化氫混入(如內容物為氫氣及水之液氣分離槽)，須詳細確認；必要時可取內容物或油泥化驗成份。
- (2) 選擇最有可能發生氫誘發破裂(HIC)的設備(如反應器、換熱器、儲槽、管線等都有可能)且風險較高者優先檢測：一般選擇最有可能發生氫誘發破裂原則以在硫化氫的環境且沒有不銹鋼作內襯(Lining)或被覆層(Weld Overlay)，或在硫化氫的環境下使用超過十年以上的壓力容器優先檢測。
- (3) 檢測方法及程序：針對可能發生氫誘發破裂(HIC)的設備之檢查，可分成 A. 腫泡 B. 裂紋兩類，A 類腫泡檢查，如圖二有賴設備開放檢查時機，經由目視檢查即可檢測。



圖二：氫誘發破裂引起典型腫泡

B 類裂紋檢查，首先必須以傳統式超音波測厚對全座設備大面積測厚，不能只隨便測厚幾點了事，如果有氫誘發破裂(HIC)的問題，超音波測厚結果會發現多處局部區域有厚薄不均且厚度差異甚大(與設計厚度差 10mm 以上都有可能)，但經驗顯示此結果並

非代表厚度實際減薄。

當超音波測厚結果發現有厚薄不均現象時，此時應以超音波 A 掃描由外部作全設備掃描，將全尺度間有出現異常背面回波顯示的區域界定出來；然後再以超音波 C 式掃描(Corrosion Mapping)掃描這些超音波界定出來異常的區域，由於超音波 C 式掃描可在局部區域(面積一般設定約 100cm^2)作連續性測厚，可清楚了解氫誘發破裂(HIC)分佈情形，亦可判斷破裂現象是屬於直線破裂或階梯狀破裂。

最後再以非破壞檢測技術中液滲檢測(PT)或是磁粒檢測(MT)全面檢查設備內部是否有裂紋出現，以供後續分析判斷。

氫誘發破裂(HIC)的問題經由此一檢查方式及程序，大致可完全發現破裂深度、現象及破裂位置，且由此一檢查方式及程序也說明有關氫誘發破裂問題，尤其是內容物含濕潤硫化氫壓力容器不能只作液滲檢測(PT)或磁粒檢測(MT)，因為液滲檢測(PT)或磁粒檢測(MT)檢測出來的為表面裂痕，這些資料沒有多大用處，必須使用超音波之橫波(Shear Wave)來量測次表面裂痕(Subsurface Cracking)、內部裂痕深度，這是因為有關氫誘發破裂問題材料分析及判斷都必須知道裂痕深度。

四、案例探討

有關氫誘發破裂問題，在此列舉兩則案例探討，並將實際檢測經過及結果表列於後，其中一為發生在液氣分離槽典型階梯狀破裂之氫誘發破裂問題，另一則為發生在臥型分離槽(實為換熱器)氫起泡造成內表面凹洞之氫誘發破裂問題。

案例 1：液氣分離槽典型階梯狀破裂之氫誘發破裂問題

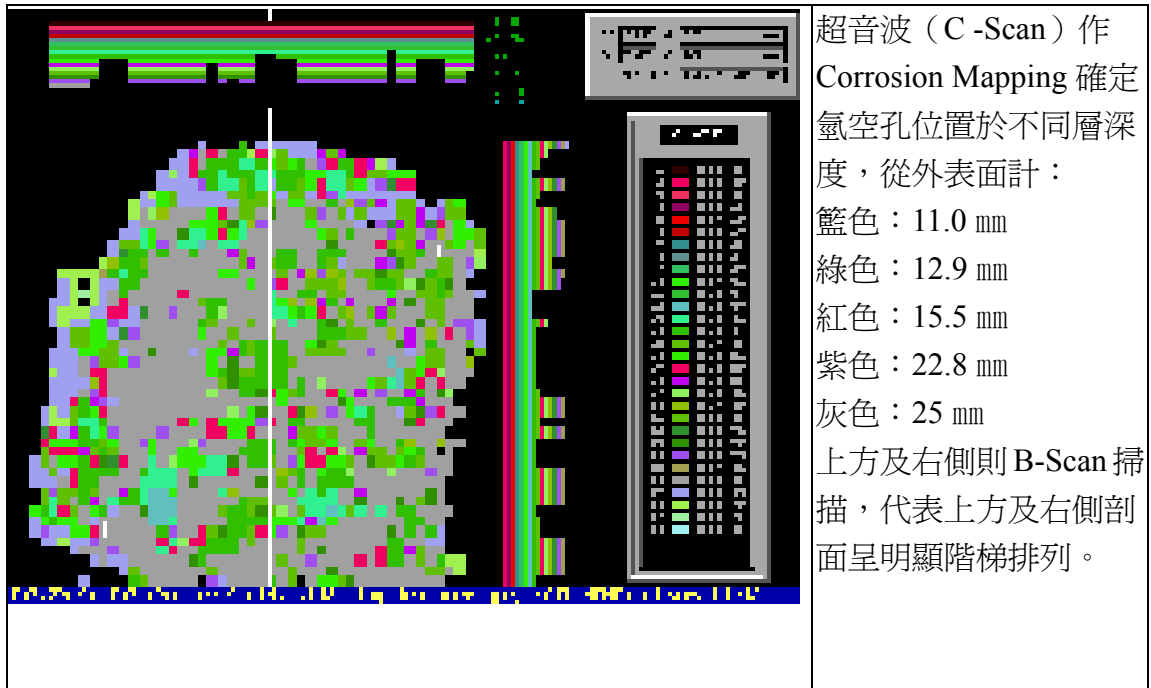
材 質	胴體 (Shell)：A516-70 法蘭 (Flange)：A105	端板：A516-70
運 轉 環 境	設計壓力： 49.2 設計溫度： 68.0 內容物： 氫、水	kg/cm ² °C
壽 命	79 年啓用	
發生日期：	89 年大修期間	破損現象：局部區域形成氫空孔。
狀 況 描 述	<p>89 年大修時，D2011 液氣分離槽作大面積測厚，先後發現多處局部區域厚度有下降至 11.4、14.9、15.4 (mm) 等厚薄不均現象，且與設計厚度 26 mm 相差甚大，因此再以超音波作全部分離槽掃描，將全尺度間有出現異常背面回波顯示之區域界定出來，如照片黃色區域所示；至此，對厚薄不均現象則懷疑是氫引裂 (Hydrogen Induce Cracking) 所引發問題，因此再進一步取槽內油泥作化驗，化驗出有硫 (1.59%) 及硫化鐵 (Fe_xS_y 1% 左右) 的成份，確定槽內 H₂S 存在，進而判定此厚薄不均現象應為氫原子進入鋼板在局部區域形成氫空孔所造成的。緊接著再以超音波 (C-Scan) 作 Corrosion Mapping 確定氫空孔位置於不同層深度。</p>	
原 因 判 定	<p>氫引裂 (Hydrogen Induce Cracking) 問題，乃材料腐蝕問題，尤其於濕的硫化氫環境中容易產生，反應機制：$Fe + H_2S \rightarrow FeS + 2H \uparrow$，鋼鐵材料碰到 Hydrogen Sulfide 會在材料表面形成 Iron Sulfide 和 氫原子 (H)，氫原子滲透進入鋼料，在材料有缺陷地方 (如 Vacancy、Disbonding、Lamination、Inclusion 等) 停留並且與其他氫原子結合成氫分子 (H₂)，氫分子太大不能穿越材料，而越來越多的 H₂ 會造成壓力並串連在一起，最後成為裂縫，因此發生部位則不限於焊道或熱影響區 (HAZ)，母材亦同樣可能出現問題；此結論與 D2011 發生氫空孔的位置吻合。</p>	
對 策	<p>1.) 目前內表面 MT 檢測結果無瑕疵發現，則應於操作中做腐蝕監測 (以 C-Scan 作 Corrosion Mapping)，第一次擬於開爐建壓三天後實施，以後則視操作情況擇期監測。</p> <p>2.) 長期則建議設備應及早辦理更新，若確定有硫化氫環境則於停機時應作適當吹氣 (Outgassing)，以降低殘留氫原子在材料表面。</p>	



測厚結果呈現厚薄不均現象，26.0、14.1、11.9數值均有。



出現異常背面回波顯示之區域。



案例 2：臥型分離槽(實為換熱器)氫起泡之氫誘發破裂問題

材	胴體 (Shell)：A266-CL2	端板：A516-70	註：A266 為鍛造鋼種
質	法蘭 (Flange)：A266-CL2	導槽：A266-CL2	
運	設計壓力 (S/T)： 185.7/123.8	kg/cm ²	
轉	設計溫度 (S/T)： 90/60	°C	
環	內容物 (S/T)： 氫氣、石油氣/冷卻水		
境	註：殼側氣體來源含 H ₂ S。		
壽	80 年啓用		
命			
發	生日期： 89 年大修期間	破損現象：殼內表面凹洞 (深 0.3") 及凹面。	
狀	1.) 89 年大修時，臥型換熱器發現殼內表面被腐蝕成凹洞 (深及 0.3") 及凹面現象，對此現象懷疑是氫起泡 (Hydrogen Blister) 所引發問題；由於確定槽內存有 H ₂ S，氫原子進入鋼板在局部區域與其他氫原子形成氫 (H ₂) 空孔，再與後面形成之 H ₂ 空孔串連在一起，空孔面積越積越大，內壓也同時增加最後起泡破裂。		
況	2.) 將臥型換熱器再以超音波將換熱器作全面掃描，將全尺度間有出現異常背面回波顯示之區域界定出來，於是再以 Corrosion Mapping 作氫空孔深度層分佈分析，分析結果正常。		
描	3) 確定只有氫起泡問題，無次表面及內部裂痕等氫誘發破裂問題。		
述			

對策	<p>1.) 目前建議應實施焊補，焊補前則應確實把殘留在表面的氫逼出，因此修補前加溫至 600°F 以上持溫一段時間（隨厚度而定）並吹氣（Outgassing），然後徐冷下來。</p> <p>2.) 因存在有硫化氫環境建議於停機時應作適當吹氣（Outgassing），以降低殘留氫原子在材料表面。</p>
----	--



胴體上方內表面靠近聯結管焊道附近凹洞（深 0.3"）及胴體內表面凹面。



聯結管焊道附近凹洞近照，深度清晰可見，約0.3" (7 mm)。可能是氬起泡，表皮受壓剝落。



超音波作換熱器全面掃描，將全尺度間有出現異常背面回波顯示之區域界定出來。



以超音波 (C-Scan) 作 Corrosion Mapping 確定氫空孔深層分佈情形，Mapping 出來結果正常，如照片螢幕所示(紅色代表厚度為 62~65 mm)，設計厚度：63 mm。

五、討論

- (1) 檢測中若發現次表面裂痕、內部裂痕之氫誘發破裂問題，且內表面作過液滲檢測(PT)或磁粒檢測(MT)確認無表面裂痕者；短期內如無法更新則應定期作腐蝕監測(以 C-Scan 作 Corrosion Mapping)，第一次應於開爐建壓即實施，以後則視操作情況擇期監測，長期則建議設備應及早辦理更新。
- (2) 操作環境若確定有硫化氫則於停機時應作適當吹氮除氫 (Outgassing) 工作，時間長短依鋼材厚度而定以降低在材料表面殘留氫原子。

- (3) 若發現氫起泡之氫誘發破裂問題，短期內如無法更新，建議應實施焊補，焊補前則應確實把殘留在表面的氫逼出，因此修補前加溫至 600°F 以上持溫一段時間(隨厚度而定)並吹氣(Outgassing)，然後徐冷下來，長期則建議設備應及早辦理更新。
- (4) 氫誘發破裂屬不可逆損傷，防制之道乃選用低硫、低介在物的耐氫誘發破裂鋼板或予鈣化處理控制硫化介在物形狀；另使用時塗層保護、添加抑制劑、烘培等方法亦可達到防止及保護作用。

六、結語

以上針對壓力容器氫誘發破裂(HIC)問題作一簡單描述，尤其石化煉製設備長期操作使用後，材料都得面臨各種腐蝕、破壞、劣化等問題；此時設備檢查就扮演非常重要角色，检查工作可能於設備停機時執行，也可能於操作中檢查，不論檢查時機為何，事前設備資料收集、歷年檢查結果、國內外相關工廠資料、發生過案例、工廠製程流程、可能發生腐蝕種類等，均須詳細參考研讀整理，再配合現有檢查技術妥善規劃檢查計畫並徹底執行；總而言之，面對諸如此類設備腐蝕破壞問題，在材料方面改良固屬重要，但檢測技術之培養、資料庫之建立亦不可或缺。