

出國報告（出國類別：開會）

**赴日本參加「National Association
of Corrosion Engineers(NACE) East
Asia Pacific Area Conference 研討會」**

服務機關：台灣中油股份有限公司 煉製研究所

姓名職稱：楊富程 機械工程師

派赴國家：日本

出國期間：108 年 11 月 10 日 ~ 108 年 11 月 15 日

報告日期：108 年 11 月 29 日

摘 要

從 108 年 11 月 10 日至 108 年 11 月 15 日奉派至日本考察,於 108 年 11 月 11 日至 11 月 14 日期間至 National Association of Corrosion Engineers(NACE)所召開之 East Asia Pacific Area Conference。 本次出差搜集到有關微生物腐蝕(microbiologically influenced corrosion, MIC)、石油煉製工業腐蝕(refining industry corrosion)及材料腐蝕與防蝕(materials corrosion and prevention)等各項研討議題之相關資訊。

隨著油氣探勘的趨勢朝著更深的海域發展，因此今年石油煉製工業腐蝕的議題主要為石油生產專用管材(Oil Country Tubular Goods, OCTG)之材料選用、可操作範圍以及腐蝕裂化機制等議題的探討。由於日本的鋼鐵公司，例如：日本製鐵公司(Nippon Steel)與傑富意控股(JFE Holdings)向來頗重視硫化物應力腐蝕裂紋(SSCC)與氫誘發破裂(HIC)的鋼材研究與開發，因此這些公司在本次研討會也提供中在煉製工場的硫化氫環境(Sour Service)之下，工場的壓力容器設備之材料該如何選用才能避免上述二種裂紋之產生。工場的舊設備若須訂製新品更換時，廠商可能會提出變更材質的要求，工程師要有能力去衡量材質變更後對設備在該使用條件下的利害得失，確保設備在日後操作可以安全無虞。

除了硫化氫相關損傷機制的議題，在本次研討會亦獲得業界許多設備問題診斷案例的分析資料，涵蓋管線、氫氣重組爐、蒸汽鍋爐...等設備，可作為本公司工場設備失效根本原因分析(Root cause analysis)時的參考依據，更可以參考其他的公司針對特定問題的改善或抑制措施。

此次有機會奉派赴日本進行考察，收集到有關硫化氫損傷機制和煉製設備失效根本原因分析的新知和國外公司的寶貴案例。尤其是硫化氫損傷機制的材料選用資料屬於各公司的智慧資產，因此甚少在期刊或書籍發表，只能透過參加研討會來獲得；但

是中油公司的工場面臨須大量更換老舊設備的時間點，若有這些資料可以和本公司目前做法相互對照，並且截長補短，以提昇設備安全和操作可靠度,並且減少檢修成本以及時間。

關鍵詞:硫化氫,材料,腐蝕,石油生產專用管材

目 錄

摘要-----	2
目錄-----	3
1.目的-----	4
2.行程與工作內容-----	4
3.會議內容紀要(過程)-----	5
3.1 煉廠用於用於濕式硫化氫環境之壓力容器材料選用-----	5
3.2 石油生產專用管材(Oil Country Tubular Goods, OCTG)材料選用-----	11
3.3 各國研究單位的設備問題診斷分析案例-----	13
4.心得與建議-----	18

1.目的

National Association of Corrosion Engineers(NACE)所召開之 East Asia Pacific Area Conference 議程涵蓋國際最新煉製工廠管線及設備防蝕技術及檢測應用議題，與本團隊技術服務之業務相關。藉由參加此研討會，與專家學者交流，將來能應用在現場技術服務。本次出差搜集到有關微生物腐蝕(microbiologically influenced corrosion, MIC)、石油煉製工業腐蝕(refining industry corrosion)及材料腐蝕與防蝕(materials corrosion and prevention)等各項研討議題之相關資訊。

透過本次出國，預計將可獲致如下效益：

1. 帶回本研討會論文資料手冊。
2. 蒐集用煉廠於硫化氫環境之壓力容器的材料選用資料。
3. 蒐集石油生產專用管材(Oil Country Tubular Goods, OCTG)的腐蝕裂化機制與材料選用方法。
4. 蒐集國外石油公司及各國研究單位的煉製工廠設備問題診斷分析案例與方法。

2.行程與工作內容

起迄日期	天數	工作內容
108.11.10	1	由台北啟程前往日本
108.11.11~ 108.11.14	4	參加 National Association of Corrosion Engineers(NACE) East Asia Pacific Area Conference

108.11.15	1	由日本返回台北
-----------	---	---------

3.會議內容紀要

3.1 煉廠用於濕式硫化氫環境之壓力容器的材料選用

日本防蝕學會在今年研討會中，特別舉辦多場關於 Material Requirement and Standard for Wet H₂S (Sour) Service 的講座，並邀請多間產業界公司派工程師來主講。日本的鋼鐵公司，例如：日本製鐵公司(Nippon Steel)與傑富意控股(JFE Holdings)向來頗重視硫化物應力腐蝕裂紋(SSCC)與氫誘發破裂(HIC)的鋼材研究與開發，因此這些公司在研討會提供中在煉製工場的硫化氫環境(Sour Service)之下，工場的壓力容器設備之材料如何選用能避免上述二種裂紋之產生。

首先定義濕式硫化氫環境的狀態，當設備的內容物之水相所含總硫化物符合以下條件時，須留意硫化物應力腐蝕龜裂(SSCC)或是氫誘發破裂(HIC)的腐蝕裂化機制對設備所造成的危害：

1. 水相之總硫化物濃度>50ppmw。
2. 水相的 pH 值<4，且水相之總硫化物濃度>=1ppmw。
3. 水相的 pH 值>7.6，且水相之總硫化物濃度>=1ppmw，且水相之游離氰化物 >=20ppmw。
4. 氣相之硫化氫分壓> 0.3 kPa absolute (0,05 psia)。

濕式硫化氫環境會在設備的接觸面產生硫化鐵，同時產生氫原子，氫原子滲入材料內部，使材料所含的氫原子濃度逐漸增加，當滲入的氫原子濃度高於該材料的飽和氫原子濃度時，氫原子便會形成氫氣，在材料內部形成的氫氣壓力極高，再加上材料受拉應力時就會產生裂紋，形成硫化物應力腐蝕龜裂(SSCC)，形成的機制如圖 1。

5 / 5

Reaction in Sour Service

Reaction H₂S and Fe in wet environment
(湿潤環境における硫化水素と鉄の反応)

$$\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{FeS} + 2\text{H}\cdot$$

Atomic Hydrogen (原子状水素) is related to SSC/HIC mechanism

Mechanism of SSC/HIC and Prevention Methods for these cracking (SSC/HICの原理と防止法)
will be explained in next sessions.

圖 1 濕式硫化氫環境對設備產生應力腐蝕的機制

由於煉製工廠所使用的壓力容器內容物的 pH 值會較石油探勘生產的設備要來的高，因為石油探勘生產的環境通常含有高濃度的二氧化碳，而二氧化碳溶於水呈現酸性，如圖 2 所示。因此 NACE 針對煉製工廠壓力容器設備所訂定的材料規範也不同於石油探勘生產的設備，這一點要特別注意到，例如：NACE MR0175 適用於石油探勘生產的設備，NACE MR0103 適用於煉製工場的設備，如圖 3。

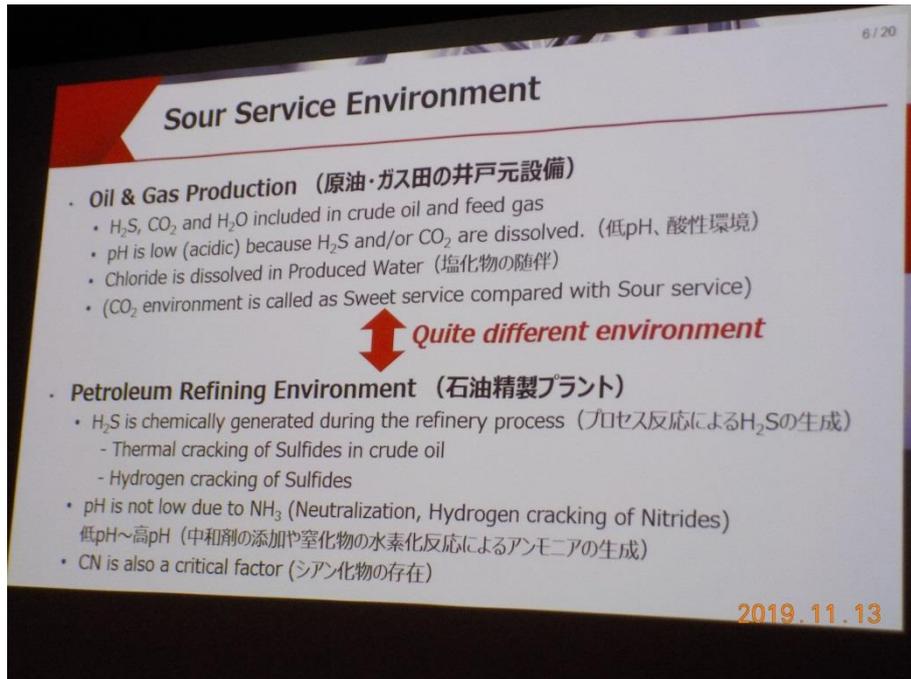


圖 2 濕式硫化氫環境在煉製工廠與石油探勘生產的差異

List of NACE Standards for Sour Service

Standards	Title
NACE MR0175/ISO15156	Petroleum, Petrochemical and Natural Gas Industries — Materials for Use in H ₂ S-containing Environments in Oil and Gas Production —
NACE MR0103/ISO17945	Petroleum, Petrochemical and Natural Gas Industries — Metallic Materials Resistant to Sulfide Stress Cracking in Corrosive Petroleum Refining Environment —
NACE TM0177	Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H ₂ S Environments
NACE TM0284	Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking
NACE SP0472	Methods and Controls to Prevent In-Service Environmental Cracking of Carbon Steel Weldments in Corrosive Petroleum Refining Environments

2019. 11. 13

圖 3 NACE 針對濕式硫化氫環境所訂定的材料相關規範

除了 SSCC 之外，另外一種在濕式硫化氫產生的裂化機制為氫誘發破裂(HIC)，此機制的發生與材料所受的應力無關，而是氫原子滲入材料中的夾雜物或析出物，例

如：氧化鋁、氧化鈣、硫化錳、碳化鈮以及氮化鈦之後，在夾雜物或析出物的位置形成氫氣將材料撐開，將其產生的機制與 SSCC 比較如圖 4 所示，HIC 若在材料表面產生，會在材料表面形成起泡的現象；若在材料中間形成則會產生夾層。

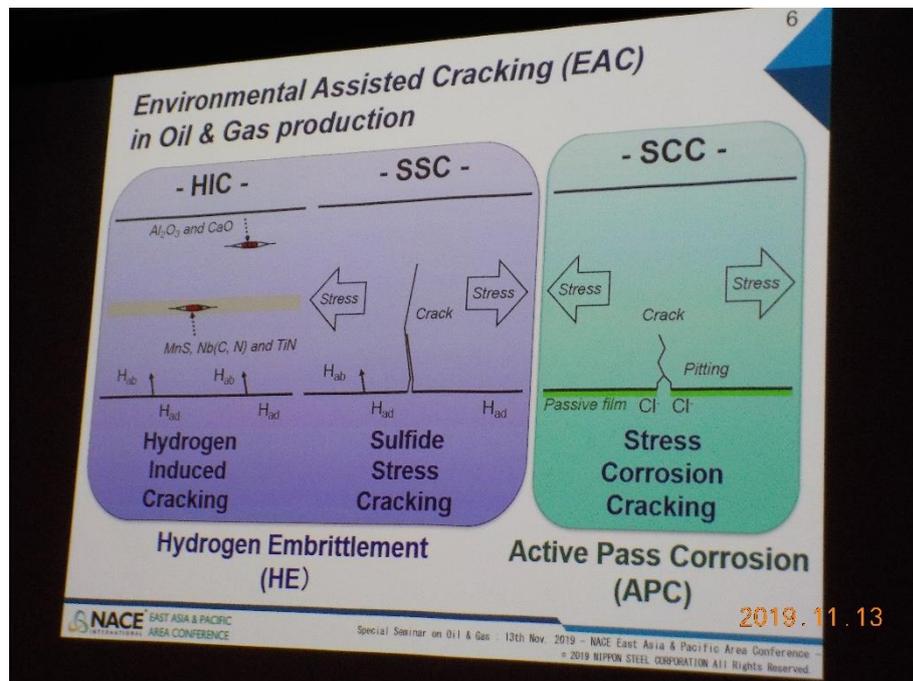


圖 4 SSCC 與 HIC 產生的機制比較

在西元 1940 年至 1970 年之間，世界各地陸續發現因為設備在濕式硫化氫環境中發生非預期失效的案例，因此日本的材料工程師開始投入大量的研究，並在研究結果中發現防範 SSCC 與 HIC 發生的方法，防範的方法如下所述。

防止碳鋼材料所製造之壓力容器發生 SSCC 的材質選用方法:

材料中不含刻意添加的鉛與硫元素。

材料的最終狀態必須符合下列其中一項的熱處理條件:

熱軋

退火

正常化處理

正常化與回火

正常化+沃斯田鐵化+淬火+回火

沃斯田鐵化+淬火+回火

材料 **Base Metal** 的硬度不需要控制。

當材料受彎曲加工後，其硬度必須小於 225 HBW。

材料的化學組成必須符合以下規定: 碳當量(Carbon Equivalent, CE) <0.43 ， $V<0.02$ wt%， $Nb<0.02$ wt%， $V+Nb<0.03$ wt%。

銲接後，材料必須實施至少 620°C 以上的銲後熱處理，且材料熱影響區的硬度 <248 HV10，銲道硬度 <200 HBW。

在預防 HIC 的材料選用方面，首先要注意不管是在 JIS 或 ASTM 的材料規範上，目前均沒有特別規範抵抗 HIC 的鋼板，甚至在 NACE 的標準之中，因此目前訂購設備時，訂立允收標準仍是屬於業主的責任，因此業主為了確保用於濕式硫化氫的設備之安全，自訂用於抵抗 HIC 的材料允收規範格外重要。目前 NACE 已經訂立 NACE TM0284 的材料抵抗 HIC 能力的測試標準，因此業主可以根據該標準，自行評估該使用何種鋼板才能適用於自身工場。雖然預防 HIC 的材料選用標準，仍尚未完全明朗；但是在研討會上，不管是日本製鐵公司與傑富意控股所發表的內容都可以看出目前材料選用的方向為以下幾點：

選用含極低磷、硫元素的材料，其中磷 <100 ppm，硫 <10 ppm。

選用經過加鈣脫氧的鋼材，目的是為了去除鋼材中的硫化錳。

盡量使用鍛造、鑄造或抽製成型的材料，避免使用軋延的板材

選用改善中心偏析的鋼材，可從材料中的碳與錳含量看出。

Prevention of HIC (HICの防止方法)

- HIC resistant steel plate (耐HIC鋼板)
 - NOT defined by JIS and ASTM
 - NOT defined by NACE Standards
 - Client and Licensor often require to apply HIC resistant steel (for both Oil & Gas Production and Petroleum Refining)
 - HIC resistance is evaluated by NACE TM0284
- Example of Client's requirement on chemical contents (化学成分制限の要求例)

	C	S	P	Ca Treatment
ASTM A516 Gr.60	0.25 max.	0.035 max.	0.035 max.	Not Specified
HIC resistant CS plate	0.20 max.	0.0020 max.	0.010 max.	Required*

*) Not required if S < 0.001%
2019.11.13

圖 5 防止 HIC 發生的方法

HIC Resistant Steel

A. Ikeda, Tetsu-to-Hagane (1984)

耐サワー材には
 (1) ppmオーダーの化学成分調整
 (2) 中心偏析制御
 (3) 制御圧延-制御冷却を駆使したマイクロ組織制御
 ⇒ 一貫製造技術が必要

Steel making technologies of sour resistant line pipes

- (1) Pure and clean steel**
Reduction in P and S contents (P<100ppm, S<10ppm, Ca treatment)
- (2) Improvement of center-segregation**
Reduction in C and Mn contents / Soft reduction
- (3) Uniform microstructure**
Thermo-Mechanical Control Process

NACE EAST ASIA & PACIFIC AREA CONFERENCE
 Special Seminar on Oil & Gas : 13th Nov. 2019 - NACE East Asia & Pacific Area
 © 2019 NIPPON STEEL CORPORATION All Rights Reserved. 2019.11.13

圖 6 日本製鐵公司提出抗 HIC 鋼板選用方法

3.2 石油生產專用管材(Oil Country Tubular Goods, OCTG)材料選用

隨著油氣探勘的趨勢朝著更深的海域發展，然而深海油氣井的設備與管線面臨更高的溫度與腐蝕性更強的環境，因此瞭解石油生產專用管材(Oil Country Tubular Goods, OCTG)的材料選用與腐蝕裂化機制日趨重要。

OCTG 的材料選用考慮第一步為該口井的二氧化碳分壓，可以用 20kPa 當分水嶺，當二氧化碳的分壓低於 20kPa，則不需要使用到合金鋼，使用碳鋼即可。在可以使用碳鋼的前提下，第二步為該口井的硫化氫分壓度。若硫化氫的分壓低於 0.3kPa 視為 Non-sour 的環境，可以選用沒有一般碳鋼；但是硫化氫的分壓高於 0.3kPa，則要選用抵抗硫化氫的碳鋼。當二氧化碳的分壓高於 20kPa，需要使用到合金鋼，因為過高濃度的二氧化碳溶於水會降低 pH 值進而對碳鋼造成嚴重腐蝕。目前合金鋼的使用種類大致可以分為鎳基合金、雙相不銹鋼、麻田散鐵-肥粒鐵不銹鋼(17Cr)以及麻田散鐵不銹鋼(13Cr)，其抵抗腐蝕的能力由前向後遞減。各類合金鋼的適用環境可以依照硫化氫分壓與井的溫度進行考慮，OCTG 材料選用的方法如圖 7。可以特別留意的地方是過去材料的分級從麻田散鐵不銹鋼(13Cr)再往上一級的材料僅有雙相不銹鋼；然而目前日本鋼鐵公司正在積極開發麻田散鐵-肥粒鐵不銹鋼(17Cr)來填補這個空缺。

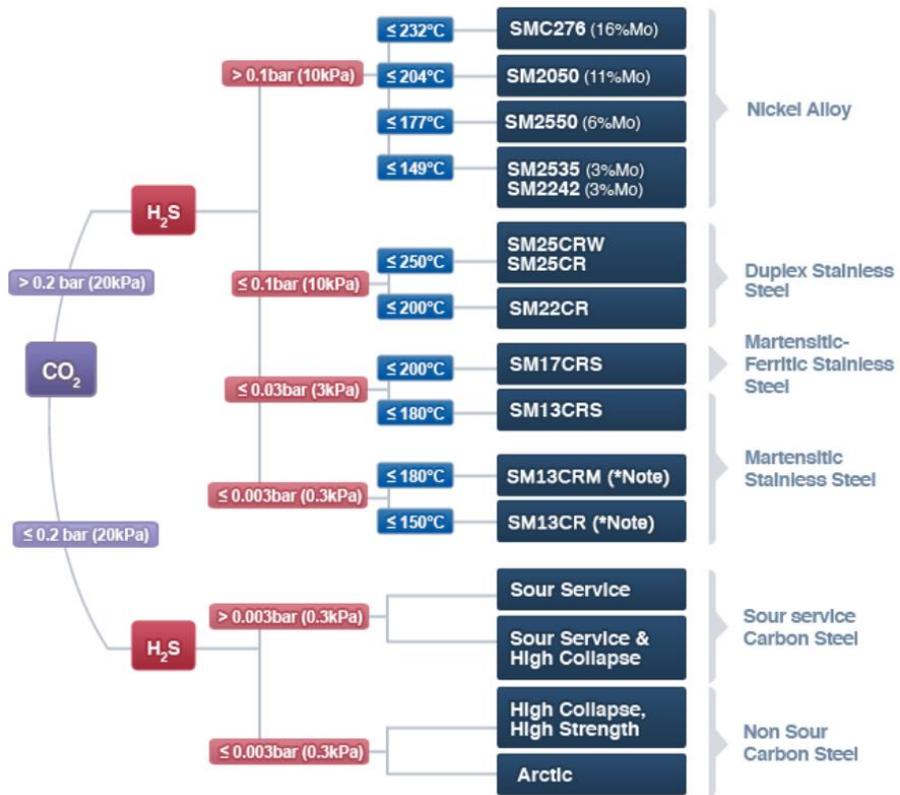


圖 7 日本製鐵公司整理 OCTG 材料選用的方法

從各種 OCTG 材料的交貨等待時間與成本的比較來看，如圖 8，可以發現麻田散鐵不銹鋼(13Cr)與雙相不銹鋼(22Cr)的交貨等待時間與成本可以差異到幾乎 2 倍，若井的操作條件適合使用麻田散鐵-肥粒鐵不銹鋼(17Cr)的環境，可以考慮採用。

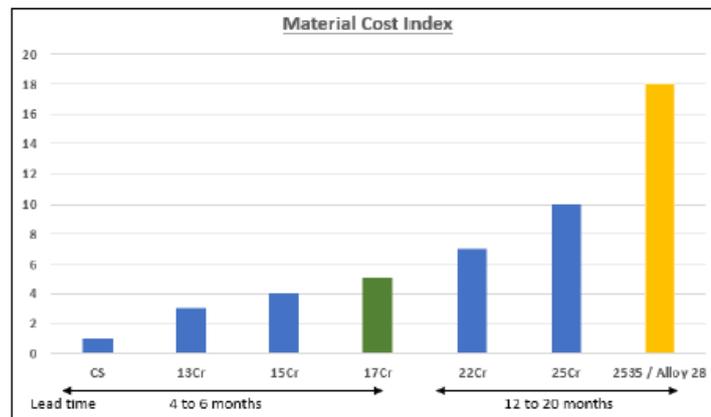


Figure 1: Indicative cost difference of the various OCTG steel grades

圖 8 各種 OCTG 材料的交貨時間與成本的比較

3.3 各國研究單位的設備問題診斷分析案例

日本旭化成公司-設備發生 CUI 之統計研究

旭化成公司 Dr. Nakahara 發表了一份研究報告，題目為 Management of Corrosion Under Insulation (CUI) in Japan。該研究中統計 9 個日本的化工廠，並且以 NDE 檢測 6000 點位置是否發生 CUI，若有發生則以拆除保溫方式直接量測腐蝕深度，並且依照設備的類別、操作溫度與腐蝕深度進行分析，分析方法如圖 9。

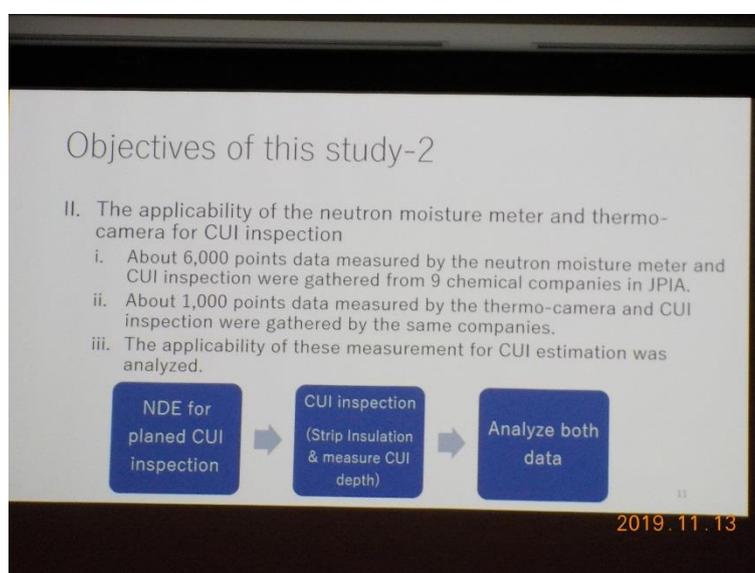


圖 9 旭化成的 CUI 統計分析方法

分析結果如圖 11 所示，從分析結果中發現塔槽發生 CUI 機率最大，然而儲槽、管線以及換熱器發生 CUI 的機率幾乎一樣。若從不同設備發生 CUI 的位置來分析腐蝕深度(亦為腐蝕嚴重程度)發生的機率分布，在管線的部份可以看到垂直的插管有較高的嚴重腐蝕分布，其次為垂直的彎頭。在儲槽的部分，加勁環或風樑有較高的嚴重腐蝕分布，其次為附件或插管。在塔槽的部分，加勁環或風樑有較高的嚴重腐蝕分布，其次為附件或插管。

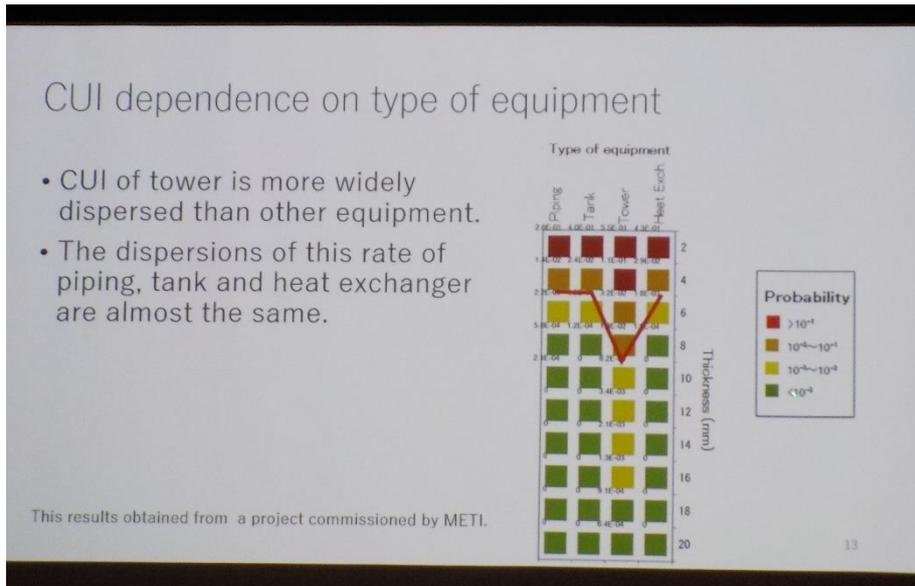


圖 10 旭化成的 CUI 統計分析結果-不同設備發生機率



圖 11 旭化成的 CUI 統計分析結果-不同設備位置發生 CUI 的腐蝕深度

旭化成從研究結果中發現不同設備發生 CUI 的分度分布範圍也有顯著差異，塔槽

容易發生 CUI 機率在溫度 80~120°C 最高，儲槽則是 40~80°C，管線則是 175°C 以上，由此可以看到若對照 API 581 所給予的不同溫度下的腐蝕速率可以發現幾點不同：

API 581 僅依照溫度範圍區分；但是不同設備的 CUI 溫度分布也不盡相同。

API 所訂定的碳鋼材料設備的 CUI 發生溫度範圍為-12~175°C，但是旭化成似乎發現在更高溫仍有可能發生；但這部分並沒有在簡報中更詳細的報告，因此仍沒有更進一步被證實。

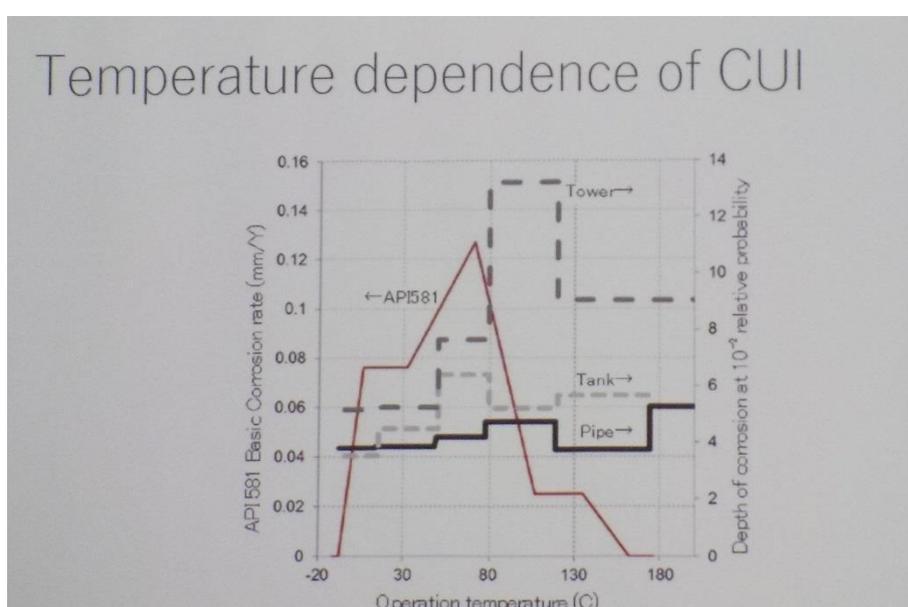


圖 12 旭化成的 CUI 統計分析結果-不同設備位置發生 CUI 的溫度分布

沙烏地阿拉伯海水淡化技術研究所-高壓鍋爐水牆管破損分析

來自沙烏地阿拉伯的 A. Al-Sahari 發表 Water wall tubes failures under localized attack in high-pressure boiler 的研究報告。水牆管的功能是吸收高壓鍋爐的熱量，並讓管內的水急遽加熱蒸發為蒸汽，並帶動汽渦輪機組發電，為動力廠的重要設備。由於水牆管承受高溫與高壓，因此鍋爐的飼水的水質非常重要。在正常鍋爐的操作下，水牆管的管內會形成一層具有緻密的三氧化四鐵保護層，可以防治鍋爐管腐蝕減薄，但

是在某些狀況之下會破壞此保護層，可能造成破管。目前中油公司有使用鍋爐設備的地方為各煉油廠與石化廠的公用工場，主要負責提供蒸汽給各工場使用，若鍋爐發生問題，有可能造成其他工場停擺，在最近本公司也有一些鍋爐設備發生水牆管破損的案例，因此這個研究報告具有參考價值。

發生破管的鍋爐已經操作 27 年，採用 Bunker-C Oil Burner 燃燒器，燃燒器共有三排，每一排燃燒器共有三座。在發生破管事件的前一年為重新換管的工程，該鍋爐在操作過程中，因為壓力超載而跳機，經過停爐檢修後發現圖 14 紅色箭頭所指的位置發生脹裂破管現象，破損管的外觀觀察如圖 15。

Table 1. Technical Information of Boiler Specifications.

Boiler type	Non-reheat pressurized radiant boiler
Rate Capacity	109.7 kg/s
Temperature	525 °C.
Pressure	85 bar
Tubes Alloy	SA210 A1 grade

圖 13 高壓高爐操作參數

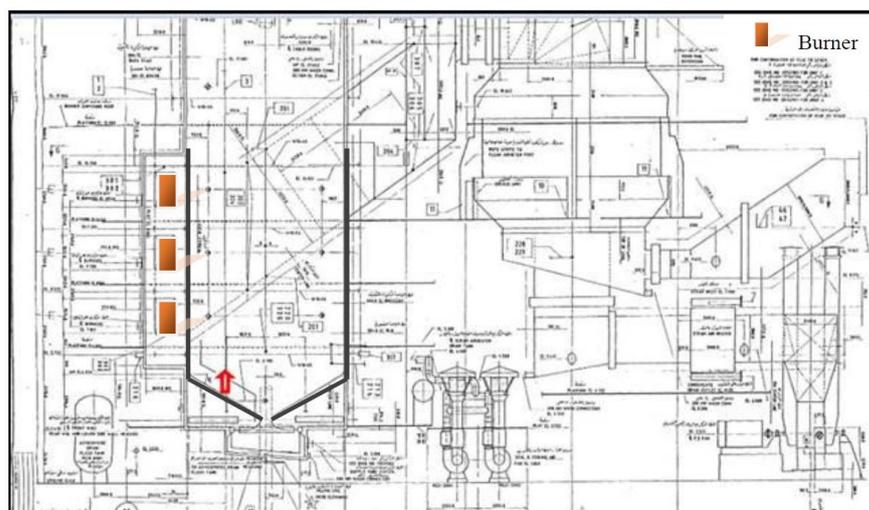


Figure 1. Location of Ruptured Tubes (Red Arrow) in left sidewall tubes (south to the burners).

圖 14 水牆管發生破管的位置

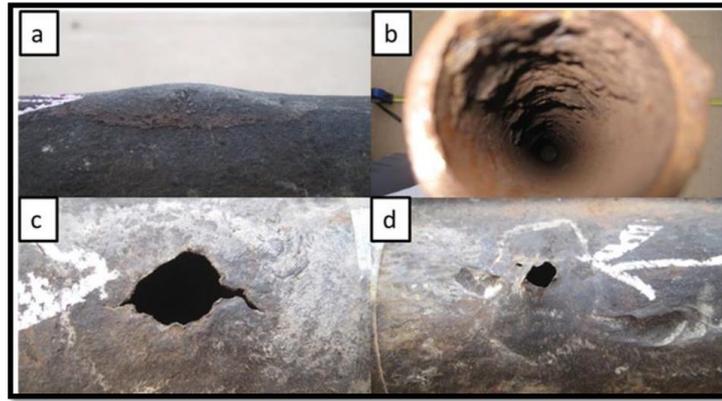


Figure 3. a) Bulging of tube # 22 b) internal heavy deposits of tube # 22 c) pin hole of tube # 26 d) pin holes of tube # 27.

圖 15 破損水牆管的目視觀察結果

分析結果中顯示，發生破管的水牆管是因為發生減薄而導致無法承受內壓力而脹裂，其壁厚減薄率為 30~43.8%，材質分析結果顯示破損水牆管的成分符合 SA210 Gr.A1 的規範，從破損管內表面的 XRD 分析中發現 hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ & maricite (NaFePO_4) 磷酸鹽之成分，如圖 16。

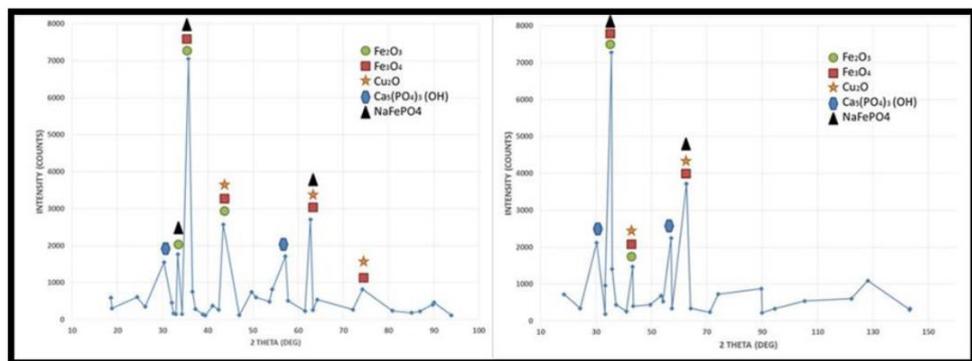


Figure 6. XRD spectrum of deposit collected from internal surface of tubes 22 (left) & 27 (right)

圖 16 破損水牆管的管內沉積物分析結果

XRD 的分析結果顯示水牆管內確實存在磷酸鹽沉積的現象，因此繼續追查鍋爐的操作紀錄，發現該鍋爐在破管前的除氧設備發生異常，導致飼水溶氧濃度為 100 ppb，大幅超過標準 20ppb，另外也發現 hydrazine 的濃度也超過標準 20ppb，介於 20~100ppb 之間達 2 個月，證實鍋爐飼水的品質發生不良已經在破管前持續一段時間。

該研究也展示磷酸鹽沉積導致氧化鐵保護膜被磷酸鹽破壞而造成沉積腐蝕的特徵，如圖 17，可以看到磷酸鹽沉積在金屬管壁會造成局部產生腐蝕電池，而造成腐蝕凹坑，使水牆管壁厚減薄損失。

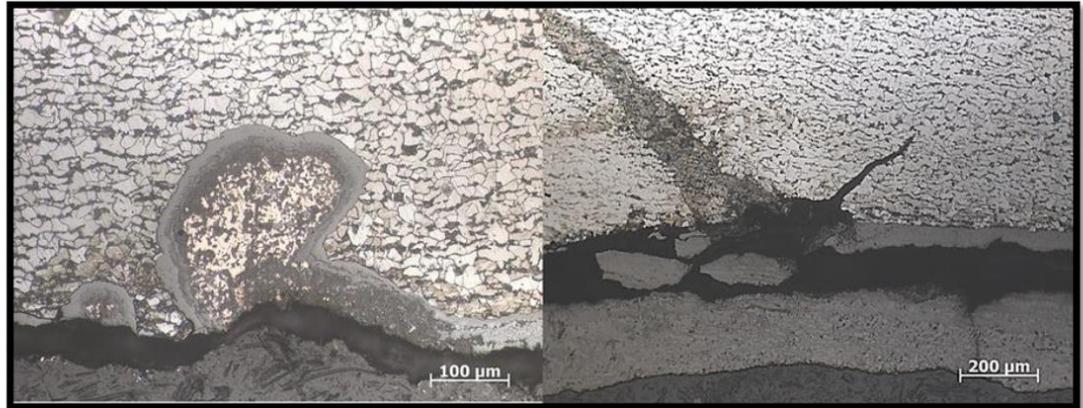


Figure 10. Copper carry over within narrow area of tube 26 & Underdeposit corrosion pit initiation on tube 27 at water side.

圖 17 破損水牆管的氧化鐵保護膜被破壞之金相

4.心得與建議

這次參加 2019 年 NACE East Asia Pacific Area Conference，實在獲益良多，尤其是瞭解到材質選用對於煉製工場硫化氫環境的設備是如此的重要，更瞭解到未來油氣探勘朝向更深的海域發展時，設備所會面臨材料腐蝕問題。

參加國際研討會不僅可以從其他國家的吸收新知，更可藉與會過程中，結識來自各方的專家，並且在未來遇到問題時能有諮詢的管道。而且在汲取許多頂尖公司的優秀工程師的研究報告後，發現日後可以進行更深入研究的題目，更警惕著我在未來的工作上不能鬆懈。由衷希望從本次研討會所帶回的資訊，能提供應用在公司目前煉製工場的硫化氫環境中設備材料選用，提高降低操作中非計畫性停爐發生的機率，提高工場操作效率及安全性。

幾點建議如下：

1. 目前公司在汰換舊設備時，尚無針對使用在硫化氫環境所可能產生之腐蝕裂化機制，例如:SSCC 或 HIC，有一套完整的標準程序讓承辦採購的人員依循。現階段承辦設備採購的人員最常見的做法為按造當初建造的圖紙進行採購；但是隨著材料製造的技術演進，或因為原有規範有疏漏之處，已經在最新版本修訂部分法規，導致原有的設備所使用的材料以現代的眼光來看已有安全的疑慮，或因為舊有材料已經很難取得，導致廠商提出修改材料的要求，若承辦採購的人員不了解針對特定環境下的材料選用，很容易被承攬廠商牽著鼻子走，導致使用到不安全的材料而造成設備安全性堪慮。建議公司的工程規範訂定單位能夠建立一套特定環境下設備的材料選用作業程序，讓承辦採購的人員能有所依循。
2. 目前石油生產專用管材(OCTG)仍在研發更高性價比，更容易取得的材料，例如：17Cr 麻田散鐵-肥粒鐵系不銹鋼材料，具有比 13Cr 麻田散鐵不銹鋼更抗腐蝕，其價格又不過於昂貴，若公司探採事業部本身有 OCTG 的使用需求，可以持續關注新材料的演進，讓探勘的設備更具可靠性與競爭力。