

解 説

UDC 669.14.018.85 : 665.6

石油化学工業における耐熱鋼とその損傷について*

阿 部 信 彦**

Heat-resisting Alloys and Associated Failures in Petrochemical Applications

Nobuhiko ABE

1. は し が き

石油化学工業における耐熱鋼は、その耐熱鋼が使用される高温装置の温度、圧力、流体環境に応じて Cr-Mo 鋼から高 Ni 合金まで広い範囲に及ぶ。これらの材料が受ける損傷も高温のクリープ現象、 σ 相析出に付随する問題、浸炭、高温下での硫化水素による腐食、バナジウム損傷と多岐にわたる。

しかし最近ではそれらの損傷の原因が部分的に解明されてくるにつれて、損傷の貴重な経験の積み重ねが材料選定にフィードバックされてますます安全な化学装置の運転が出来る様になりつつある。

高温の化学装置の損傷の中では特に大きな部分を占めていた溶接部の粒界割れの損傷が最近では急激に減少してきている傾向は、溶接部という他と化学組成、熱履歴、応力分布といった観点から遷移領域と考えられる部分をいかに上手に使用するかという点についての総合的な検討の結果と考えられる。すなわち、溶接技術の進歩および使用環境の適切な把握と熱応力を小さくするような構造上の検討といったものである。

材料に関しても 800°C 以上で使用される耐熱鋼として HK40、インコロイ 800 合金といった材料特性として互いに他を補うような合金が広く使用されるようになって、それぞれの合金の性質が良く知られてくるにつれて、材料を設計条件にかなり近い所で使用してそれらをいかに効率良く取り換えて行くかといった方向に進んでいるように思われる。これらは水素製造装置の反応管、エチレン製造装置の分解管において特に顕著である。

この小論においてはまず高温装置の種類、及びそこで使用されている耐熱合金を概観した後、高温における損傷の代表例としての水素製造装置反応管のクリープ破壊、エチレン製造装置の分解管の浸炭破壊といった問題について焦点を合わせて問題点と対策について述べてみたい。すなわち、800°C 以上で HK40、インコロイ 800

が受ける損傷に限定して述べることにする。

石油化学装置においては高温の硫化性環境の問題も非常に重要であるが、ここでは硫化腐食の問題は取り扱わないことにする。

2. 高温の化学装置

300°C 以上の流体を扱う石油精製および石油化学工業における代表的な高温装置を表 1 に示す¹⁾。この中でも水素製造装置はスチームリフォーミングプロセスの代表的な装置であり、その反応管は高温 (800~950°C) 高圧下 (5~40 kg/cm²) で使用されるため化学装置の金属材料として最も厳しい環境下の 1 つに置かれている。エチレン製造装置の分解管は圧力は低いが、管外表面温度は水素製造装置の反応管以上である。しかしこの場合は後に述べる様に分解管の浸炭が大きな原因となつて、初期の設計寿命を大幅に減ずる。又、水素化脱硫装置は温度としては上記 2 装置よりははずつと低いが高圧の硫化性環境として厳しい。

図 1 および表 2 に水素製造装置のフローシート²⁾と主な構成材料³⁾を示す。図 2 にエチレン製造装置のフローシートと構成材料の 1 例を示す²⁾。エチレン製造装置の場合には 1 つの装置の中で炭化水素の熱分解を受けもつ高温部から熱分解された製品を深冷分離する極低温部までを含む代表的なプラントである。

3. 高温装置に使用される耐熱鋼の種類

表 1 に高温装置を示した際に主な構成材料をもあわせて示したが、高温装置において使用される耐熱鋼は Cr-Mo 鋼から高 Ni 合金に到るまで種類が多い。表 3 に高温の化学装置に普通使われている耐熱合金を示す⁴⁾。高温化学装置の耐熱合金は压力容器として使用されることが多いので負荷のある場合が大部分であり、その場合の最高使用温度は、酸化速度のみを考慮した使用限界温度 (無負荷の場合) よりかなり低い。表 3 にはその温度を

* 昭和 53 年 11 月 6 日受付 (Received Nov. 6, 1978) (依頼解説)

** 日揮(株) (JGC Corp., 1-14-1 Bessho Minami-ku Yokohama 232)

表1 石油精製および石油化学工業における代表的な高温装置¹⁾

プロセスまたは装置名	流 体 条 件			構 成 材 料	装置の製品または目的	
	温 度 (°C)	圧 力 kg/cm ²	組 成			
熱 分 解	エチレン	700~950	2~5	炭化水素 スチーム, 水素 エチレン	インコロイ 800 合金 HK 40 改良形HP	エチレン
	ピスプレー キング	400~500	20~40	抜頭原油 重質燃料油	クロムモリブデン鋼 SUS 321 SUS 316	重質油, 残さ油の 粘度低下
接 触 分 解	水素化分解	350~500	70~130	水素 (50%) 炭化水素	クロムモリブデン鋼 SUS 321	LPG, ガソリン 燈油
	流動接触分解	450~550	1~2	ガソリン, 軽油 スチーム	クロムモリブデン鋼 SUS 316	ガソリン
接 触 改 質	石油接触分解	420~580	35~40	水素 (65%) 炭化水素	クロムモリブデン鋼	ガソリンの高オクタン 化
	水蒸気接触改質	350~950	5~40	スチーム (50%) 水 素 (35%) 炭酸ガス, メタン 一酸化炭素	HK 40 インコロイ 800 合金 SUS 310S SUS 316	水 素 都市ガス
そ の 他	アンモニア合 成	350~600	100~1000	水素 (60%) 窒素, アンモニア	クロムモリブデン鋼 SUS 316	アンモニア
	メタノール 合成	300~370	150~340	水素 (30%) 炭酸ガス 一酸化炭素	クロムモリブデン鋼	メタノール
	部分酸化 (合成ガス)	800~900	10~30	水素 (60%) 一酸化炭素 (35%) 炭酸ガス, メタン	HK40 インコロイ 800 合金	オキソ合成ガス
	脱アルキル	600~700	20~40	水 素 (50%) 炭化水素	クロムモリブデン鋼 SUS 316 インコロイ 800 合金	ベンゼン
	水素化脱硫	200~500	30~160	水素 (50%) 硫化水素 (0.1~10%) 炭化水素	SUS 321 SUS 347 クロムモリブデン鋼	脱 硫
	高温ガス冷却 炉(原子力)	800~1200	20~40	ヘリウム	インコロイ 800 合金 HK インコネル 600	エネルギー源

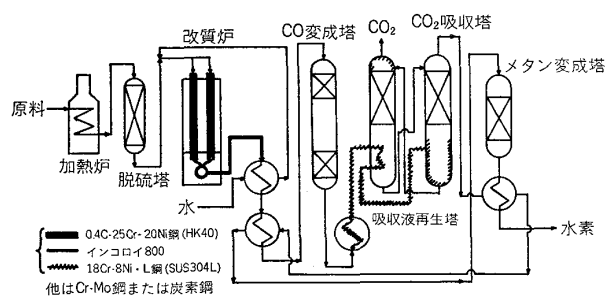


図1 水素製造装置のフローシートと構成材料の一例²⁾

もあわせて示す。

低合金鋼は Cr-Mo 鋼が主体で、大型圧力容器および低圧で 600°C 以下の加熱管、配管等に使われている。加熱管の材料としては使用中の損傷劣化が少なくきわめて信頼性の高い鋼と考えられる。13Cr のようなフェライト系ステンレス鋼は、現在のところ余り使用されていない。オーステナイトステンレス鋼は 18Cr-8Ni 型がその代表例で 800°C 以下で広く使用されている。しかし 800°C 以上になると HK40 やインコロイ 800 合金が使用

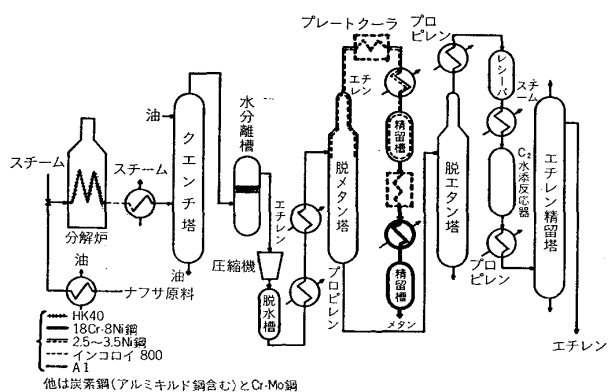


図2 エチレン製造装置のフローシートと構成材料の一例²⁾

される。HK40 を代表とする高炭素耐熱鋼はチューブサポートなどの加熱炉の部品以外は遠心铸造管が多い。多くの耐熱鋼が広く使用されるようになった理由の1つは、この遠心铸造技術が発達し材質上の欠陥が少なく、信頼のおける鋼管が得られるようになったことであろう。HK40 は高炭素ステンレス鋼であり高いクリ

ープ強度を持つが延性に乏しい。これに対してインコロイ 800 合金は、HK40 ほどのクリープ強度はないが

表 2 水素製造装置の構成材料³⁾

プロセス	液体条件		構成材料	機器
	温度 (°C)	組成		
脱 硫	350~400	炭化水素	SUS 304 SUS 321 クロムモリブデン鋼 炭素鋼	熱電対 保護管 熱交換器 配管
スチーム リフォー ミング	700~950	水素 一酸化炭素 炭酸ガス メタン スチーム	HK40, HP 型 インコロイ 800 SUS 310 SUS 316 クロムモリブデン鋼 炭素鋼 高クロム鋼 2相合金	反 応 管 配 管 熱交換器
CO コーバ ジョン	200~450	同 上	SUS 304, 304L クロムモリブデン鋼 炭素鋼 高クロム鋼 2相合金	配 管 熱交換器 部品
炭酸ガス 除去	120 V	同 上 (MEA) (K ₂ CO ₃)	SUS 304, 304L 炭素鋼	配 管 洗 浄 塔 熱交換器 配管
メタネ ーション		水素 炭酸ガス メタン	クロムモリブデン鋼 炭素鋼	配 管

HK40 以上の延性を有する。水素製造装置の HK40 による反応管、インコロイ 800 によるピグテールの組み合わせは、それぞれ特徴を生かした組合せである。反応管は吊り構造で、構造上の外部応力になるべくかからないように工夫されており、ピグテールは反応管からヘッダーに移行する場合の配管であらゆる熱応力および構造上の外部応力をここで緩和するようになってい。次に HK40 を中心とする高炭素耐熱鋼とインコロイ 800 合金について簡単に述べる。

3.1 高炭素耐熱鋼 (HK40)

HK40 を中心とする高炭素耐熱鋼は、高温強度を高くするために炭素含有量を多くする。マトリックス中に過飽和に含まれた炭素が使用中に微細な 2 次炭化物として析出し、この炭化物粒子が分散強化として働くことにより高温クリープ破断強度を高めている。初期において HK40 は民間企業で開発されたために公表された資料が少なかったが、最近では HK40 に関する多くのデータが蓄積されてくるにつれて、その材料特性も次第に明らかになり、HK40 は 800°C 以上の温度で内圧を受ける反応管材料としては標準的な材料となつた。HK40 が使用されるような超高温域では、10 万 h のクリープ破断強度を基礎に設計が行われている。HK40 のクリープ破断強度については 170 点の実験点をもとにして Larson-Miller パラメーターで処理した Estruch のバンドが良く知られている⁵⁾(図 3)。低応力、長時間側で Estruch のバンドからややはずれることが以前から指摘されている³⁾。しかし高温で低応力、長時間のデータは炭化物の凝集が不可避であり、しかも酸化の影響も大きいこと

表 3 おもな耐熱合金の最高使用温度および許容応力⁴⁾

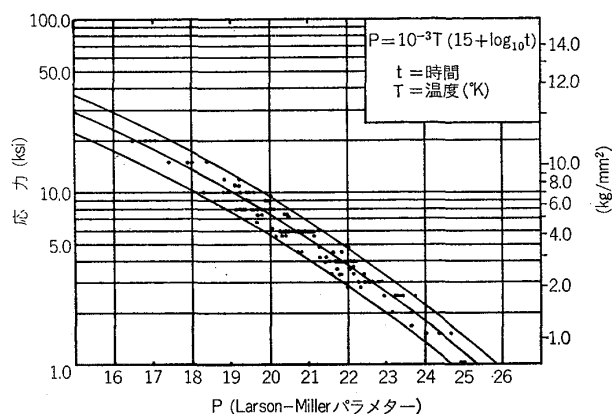
合金系	JIS, ACI 規格 または合金名	組成表示	負荷のある場合の 最高使用温度 °C	許 容 応 力 kg/mm ²		
				593°C	816°C	1000°C
炭素鋼およびク ロムモリブデン 鋼	STB 35	炭素鋼	480	(0.84) ^{*2}		
	STBA 12	C-1/2Mo	540	(2.10) ^{*2}		
	STBA 23	1 $\frac{1}{4}$ Cr-1/2Mo	565	2.80		
	STBA 24	2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo	565	2.94		
	STBA 25	5Cr-1/2Mo	565	2.31		
	STBA 26	9Cr-1Mo	565	2.31		
	フェライト系ス テンレス鋼	SUS 405 SUS 429	13Cr 16Cr	650 650	0.70 1.22	
オーステナイト 系ステンレス鋼 およびニッケル 基耐熱合金	SUS 304	18Cr-8Ni	816	3.15	0.52	
	SUS 309S	23Cr-12Ni	816	2.66	0.52	
	SUS 310S	25Cr-20Ni	816	4.20	0.52	
	インコロイ 800 合金	21Cr-32Ni	(983) ^{*1}		(1.0) ^{*1}	
	インコネル 600	16Cr-65Ni	(983) ^{*1}		(0.9) ^{*1}	
高炭素オーステ ナイト系耐熱鋼	HH	25Cr-12Ni	980		(1.5) ^{*1}	
	HK	25Cr-20Ni	1050		(1.9) ^{*1}	(0.6) ^{*3}
	HU	17Cr-38Ni	1050		(1.7) ^{*1}	
	HP	25Cr-35Ni	1100			(1.0) ^{*3}

(注) 括弧以外の数値は ASME Sect. VIII より引用。

*1 ドイツ特殊鋼 (DEW) の資料より引用。 *2 アメリカ石油協会 (API) 規定より引用。 *3 10⁵ 時間クリーププラブチャー強度の平均値。

表4 改良HP型を中心とする高炭素オーステナイト系ステンレス鋼

合金名	主な化学組成 (重量%)							最高使用温度 (°C)
	C	Cr	Ni	Mo	Co	Nb	W	
HP	0.50	25	35					1 100
IN519	0.30	24	24					1 000
KHR35H	0.40	26	35	1.2		1.5		1 100
MORE1	0.45	25	35				2	1 050
MORE2	0.40	33	50				17	1 200
Manaurite 36×S	0.45	25	35			1.5		1 100
Supertherm	0.50	28	35		15		5	1 200

図3 HK40のLarson-Miller線図 (ESTRUCHらによる⁵⁾)

からクリープデータの評価が難しい領域でもある。図3から明らかなようにHK40のような铸造材はCr-Mo鋼のような鍛造材と比較してデータがばらついて広いバンドを形成する。

最近HK40よりも高いクリープ強度および耐食性をもつ合金が開発され使用され始めている。これらはほとんどがHP型(25Cr-35Ni)を改良した形の合金であり、それらの組成を表4に示す。又各種耐熱合金の10万hの平均破断応力を図4に示す。

HK40は σ 相が出にくい材料であるが、800°C付近で長時間使用する場合にこの σ 相の影響を無視することが出来ない。

3.2 インコロイ800合金

インコロイ800合金は800°C付近で長時間使用しても σ 相を生成せず、又炭化物の析出に伴う靱性、延性の低下も少ないため、HK40ほどのクリープ強度を必要とせず、高温で延性が要求されるような水素製造装置のピグテール、サブヘッダーといった所に使用されている。又Niが多いため耐浸炭性に優れ、エチレンの分解管にも使用されている。

インコロイ800合金には従来耐食性を主目的として溶体化温度を低目としたGrade1と、高温強度を高くすることを目的として溶体化温度を高目としたGrade2があつたが、最近ではインコロイ800およびインコロイ

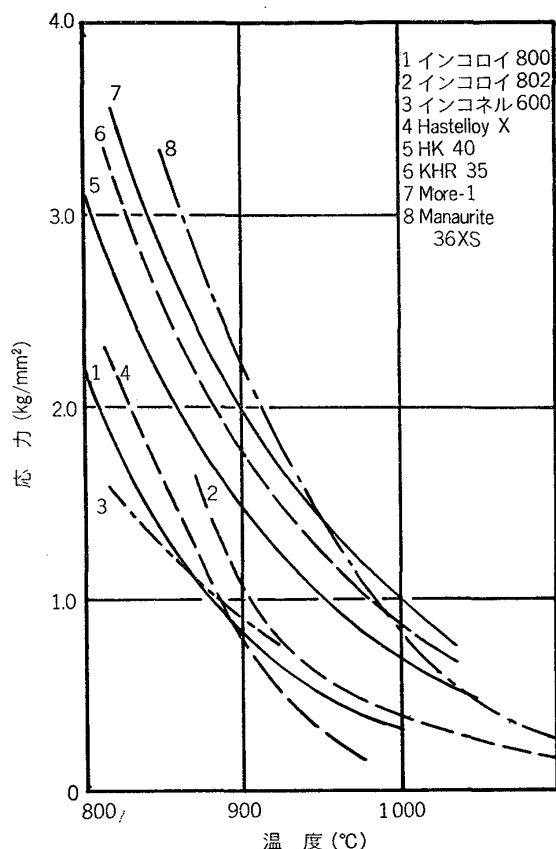


図4 短時間クリープ破断データより外挿した耐熱合金の10万時間クリープ破断応力

800Hとして使い分けられている。インコロイ800Hはインコロイ800と同じ組成を有するが、インコロイ800のC含有量(0~0.10%)の上半分(0.05~0.10%)を規定し、さらに結晶粒度をASTM No. 5以下の粗粒となるような熱処理を行わねばならないとしている。この他にCを増加させたインコロイ802、耐食の目的にTiを増加させたインコロイ801が開発されている。代表的なインコロイ800系合金の平均組成を表5に示す。

4. 高温装置における損傷事例

表6は高温の化学装置について過去10年間に経験した高温損傷167件についてまとめたものである⁶⁾。表中

表 5 インコロイ 800 系合金の平均組成 (重量%)

成分	Ni	Cr	Fe	C	Mn	S	Si	Cu	Al	Ti
合金系										
インコロイ 800	32.5	21.0	46.0	0.05	0.75	0.008	0.50	0.38	0.38	0.38
インコロイ 800H	32.5	21.0	46.0	0.08	0.75	0.008	0.50	0.38	0.38	0.38
インコロイ 801	32.0	20.5	44.5	0.05	0.75	0.008	0.50	0.25		1.13
インコロイ 802	32.5	21.0	46.0	0.35	0.75	0.008	0.38	0.38		

表 6 化学工業における高温損傷事例⁶⁾
(1964~1973年)

損傷の種類	事 例 数		
	過去 5 年間 1964~1968	最近 5 年間 1969~1973	1964~1973 10年間
(1) 腐食	33	21	54
a) 硫化, 浸炭, 酸化, 窒化	(26)	(11)	(37)
b) バナジウム損 傷	(7)	(10)	(17)
(2) 割れ	66	21	87
a) 溶接部の粒界 割れ	(36)	(3)	(39)
b) 異材溶接部の 割れ	(20)	(2)	(22)
c) 熱応力による 割れ	(3)	(4)	(7)
d) クリープ破壊	(7)	(12)	(19)
(3) 材質の劣化による 割れ	22	4	26
a) シグマ相脆化 による割れ	(12)	(4)	(16)
b) 水素損傷	(10)	(0)	(10)
合 計	121	46	167

には損傷の発生の推移を示すために、過去および最近の5年間に区別して示した。高温損傷は大別すると次の3種である。

- 腐食損傷：例えば酸化、窒化、硫化、浸炭、水素バナジウム損傷
 - 外力又は熱応力による損傷：例えばクリープ変形、クリープ破壊、熱疲労割れ
 - 材質の劣化：例えば σ 相脆化、475°C脆化
- 高温の損傷の多くは単独の損傷原因で起ることは少なく、高温で使用されることによつて起る材質の劣化と、外力又は熱応力等の組合せで起ることが多い。表6から結論されることは、

- 溶接部の損傷事例の減少
- 水素損傷および硫化、酸化等の腐食損傷の減少
- 長年月使用した場合の材質劣化(σ 相脆化を含む)およびクリープ破壊の増加
- 加熱炉内のバナジウム損傷の増加

である。又表7に材質別の耐熱合金の損傷事例を示す。表7の結果は表6と合わせて見るとはつきりした傾向をつかむことが出来る。すなわち、Cr-Mo鋼、18Cr-8Ni型ステンレス(SUS 304, SUS 321 など)といった使い

なれた鋼の損傷が少なくなっている。それに比較してHK40, インコロイ 800 といったこの統計をとつた時点で開発されてまだ間もない耐熱鋼の損傷が増加している。すなわち、HK40, インコロイ 800 といった合金が800°C以上の厳しい環境で使い出されて行つた過程を示すと考えられないこともない。これに対してCr-Mo鋼や18Cr-8Ni型のステンレス鋼については、ますます設計に役立つデータの集積のもとに、材料の特性を生かした環境に適合するような使い方が行われてきたと考えられる。水素損傷に対するNelsonカーブは、その代表例であろう。

5. 高温損傷の問題点と対策

ここでは水素製造装置の反応管、エチレン製造装置の分解管を中心にHK40, インコロイ 800の高温損傷に焦点を合わせて述べる。

5.1 σ 相

オーステナイトステンレス鋼の使用中にあらわれる σ 相析出による問題点は、 σ 相が析出することによつて常温付近の衝撃値を下げることによるいわゆる σ 相脆化と σ 相が析出することによつてクリープ強度を下げる場合の2つに分けられる。

表8は各種オーステナイト系ステンレス鋼の σ 相が生成しやすい温度と上限温度とを示したものである⁷⁾。図5は σ 相の量とシャルピー衝撃値の関係を示したものであるが⁸⁾、5%以上の σ 相が析出すると脆化が大きい。しかし σ 相の脆化に対する影響は、単に σ 相の量だけでなく、析出時の形態に大きく影響を受ける。粒界に連な

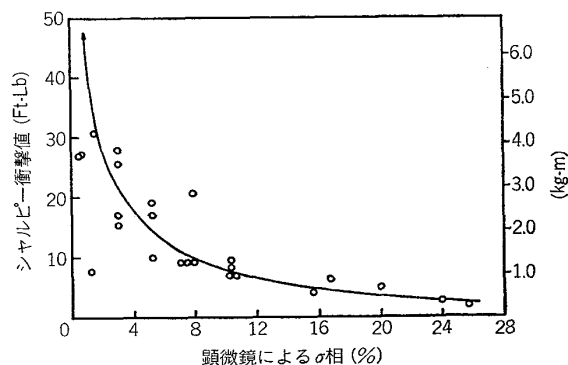


図 5 オーステナイトステンレス鋼の衝撃値に及ぼす σ 相量の影響⁸⁾

表7 合金別高温損傷事例 (1964~1973年, 10年間)

合金系	合金名	事例数			主な損傷
		1964~1968	1969~1973	1964~1973	
炭素鋼およびCr-Mo鋼系	炭素鋼 Cr-Mo鋼	51	15	66	クリープ破壊, 異材溶接部境界層の割れ, 水素損傷, 腐食
フェライト系ステンレス鋼	SUS 430 シクロマル	2	1	3	バナジウム損傷 シグマ相脆化
オーステナイト系ステンレス鋼 および 高炭素 オーステナイト系 耐熱鋳鋼	SUS 304 SUS 316 SUS 321	50	9	59	クリープ破壊, 粒界脆化, 浸炭酸化 硫化応力腐食割れ
	SUS 309 SUS 310 HH	12	15	27	シグマ相脆化, バナジウム損傷, 浸炭
	HK40 HU	3	6	9	クリープ破壊, 熱応力による割れ, 浸炭酸化
ニッケル基耐熱合金	インコロイ 800	1	4	5	クリープ破壊, 浸炭酸化
	インコネル 600 インコネル X	2	0	2	粒界腐食
合計		121	50	171	

表8 種々のオーステナイトステンレス鋼の σ 相生成の最も速い温度と上限温度⁷⁾

鋼種	σ 相生成温度 (°C)	
	最も速い	上限
SUS 304	593	706
SUS 347	593	704
SUS 316	760	843
SUS 309	788	900
SUS 310	816	982

るように析出したり, Widmanstätten 状に析出する σ 相は危険である。

一般に σ 相は低炭素より高炭素の方が少ない。これは高炭素の場合, Cr 炭化物の析出によつて σ 相にとつて有害な有効 Cr 量を減少させるためである。SUS 310では σ 相が出やすいが高炭素の HK40 では σ 相が出にくいとされていたが, 成分のバランスが悪い場合に 800°C 付近の温度で長時間使用されると σ 相の析出をみる。

写真1にエチレン分解管のリターンバンド部に使用された HK40 が σ 相を多量に析出し, この部分の肉厚の違いから来る熱応力との相乗作用によつて割れに到つた例である。この他にも HK40 が水素製造装置のヘッダーやレデューサーのような所に使用される場合に σ 相が多量に析出すると, 肉厚変化, 形状変化から来るあらゆる形の熱応力が拘束応力として働くので注意しなければならない。

水素製造装置の反応管で σ 相が原因となつて破壊に到つた例は見られないが, 笠原⁹⁾は操業温度が水素製造装置より低い都市ガス製造装置の反応管で σ 相析出が原因

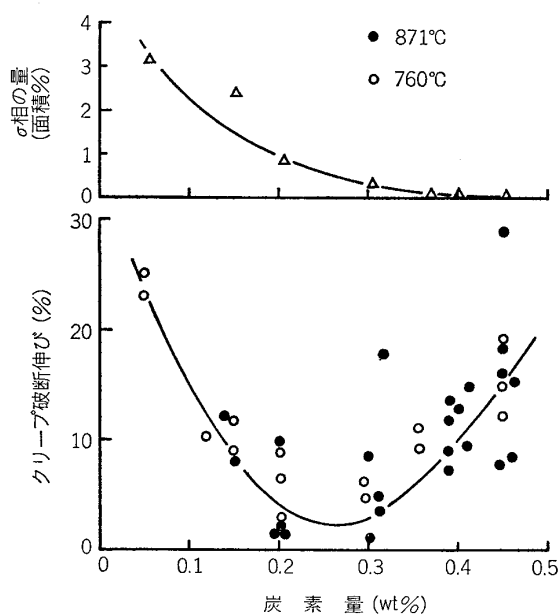
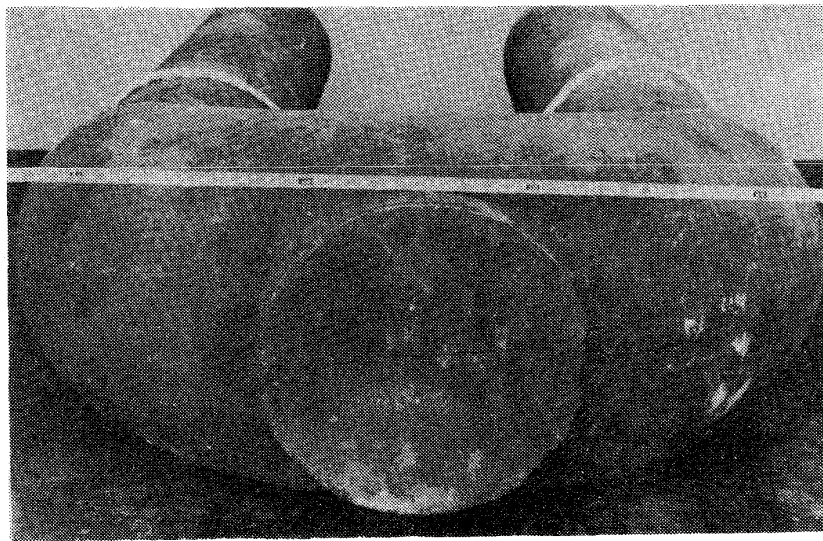


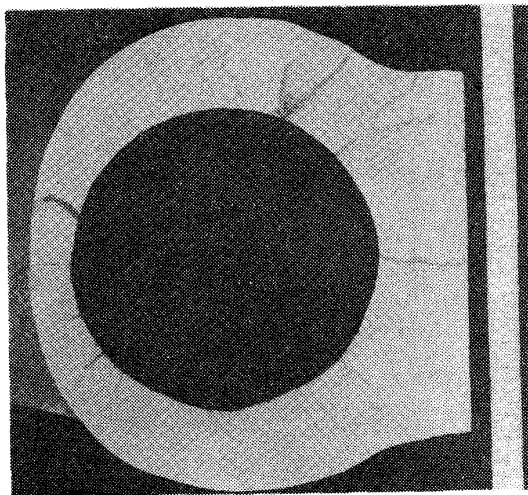
図6 金型遠心鑄造管 HK40 の炭素量とクリープ破断伸びおよび試験中に析出した σ 相の量と関係³⁾

となつてクリープ強度の低下をもたらし実際にクリープ破壊した例を報告している。図6には HK40 の金型遠心鑄造管の炭素量とクリープ破断伸びおよび試験中に生成した σ 相の量との関係を示す³⁾。この結果は σ 相単独では高温の延性があるが, 炭化物と共存すると破断伸びが小さくなることを示している。この場合の割れは, 炭化物と σ 相の共存する領域を貫通しやすい。

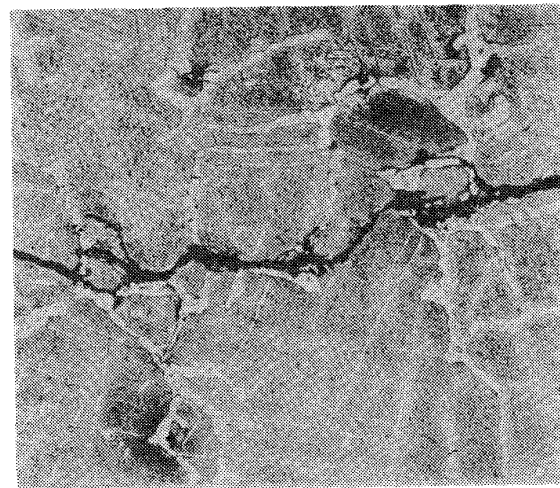
σ 相は Fe-Cr 2 元系に典型的にあらわれる金属間化合物であり, Fe-Ni-Cr 3 元系にも平衡相として析出す



(a)



(b)



(b)

×200 (3/4)

(a) 外観
 (b) 液体浸透探傷試験による割れ
 (c) 割れのマイクロ写真 (割れはσ相を貫通している)

写真1 σ相析出と熱応力によって割れたリターンベンド (HK40)

る。図7に 649°C⁽¹⁰⁾ および 800°C⁽¹¹⁾ における Fe-Ni-Cr 3 元系の等温切断面を示すが、インコロイ 800 が σ 相を生成せず、SUS 310 や HK40 といつた 25Cr-20Ni の合金が σ 相を析出することが理解できる。

太田ら⁽¹²⁾ は、Ni 基合金のオーステナイト相の安定性を調べる目的で導入された PHACOMP の考え方を HK40 の σ 相の問題にも適用し、平均電子空孔数 \bar{N}_v が 2.70 以下であれば長時間使用しても σ 相が析出しない HK40 を得ることが出来るとしている。この場合、HK 40 中に含まれる C はすべて Cr₂₃C₆ として析出すると仮定し、残りの Cr, Fe, Ni, Si, Mn からなるマトリックスについて次式により \bar{N}_v 値を求めている。

$$\bar{N}_v = 6.66[\text{Si}] + 4.66[\text{Cr}] + 3.66[\text{Mn}] + 2.66[\text{Fe}] + 0.66[\text{Ni}]$$

ここで [] はマトリックス中の各元素の原子濃度比

である。このように HK40 については規格の範囲内でも微妙な成分バランスにより σ 相が出たり出なかつたりすることを示している。これは従来から知られている、C, Ni, N が低く、Cr, Si が高いと σ 相が生成しやすいという事実を定量化している。ここで C, N はこの式にあらわれないが、Cr 炭化物、Cr 窒化物として析出し、σ 相生成への有効 Cr 量の減少に寄与していると考えられる。JIS 規格では σ 相生成を考慮して高圧用遠心鋳鋼管として Cr と Ni 量を別に定めている。

5.2 水素製造装置の反応管のクリープ破壊

5.2.1 クリープ損傷の重要性

表9は水素製造装置を代表例とするスチームリフォーミング装置の反応管に発生した損傷 (過去約 10 年の間に経験した損傷を集計したものであるが⁽¹³⁾)、この場合損傷の件数は原因の究明および対策の樹立が必要となつた

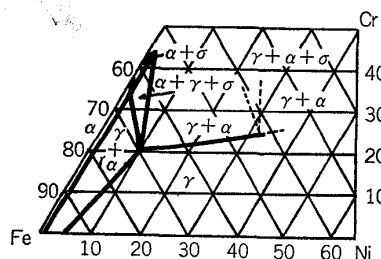
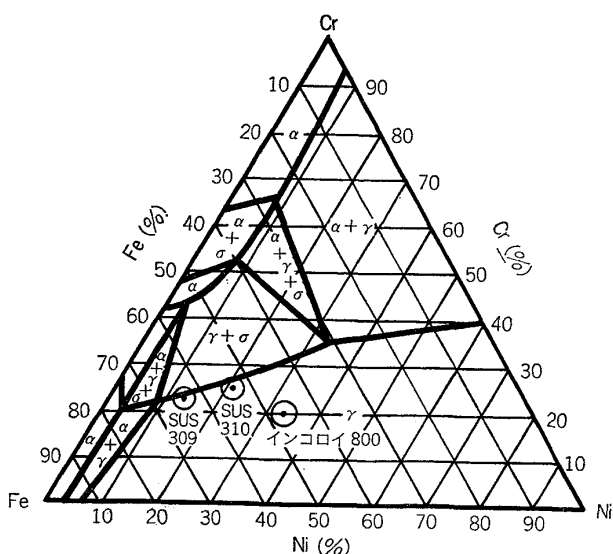


図7 Fe-Ni-Cr 3元系状態図の 649°C¹⁰⁾ および 800°C¹¹⁾における等温切断面

表9 水素製造装置を代表例とするスチームリフォーミング装置にあらわれる反応管の損傷¹³⁾

損傷の種類	材料	損傷件数
クリープ破壊長手方向	HK40	30
クリープ破壊溶接部円周方向	HK40	6
浸炭, 酸化	{ HK40 インコロイ800	6
鑄造欠陥	HK40	4

場合に限定した) および公表された文献から集録したものである。言うまでもなくこれらの損傷件数の集計は全ての場合を網羅したものではないが、スチームリフォーミング装置の反応管の損傷の傾向を代表していると考えてよい。反応管の損傷の特徴はクリープ破壊によるものが全体の約 80% と圧倒的に多いことである。最近では鑄造欠陥および浸炭酸化の例が見られないので、ますますクリープ損傷の比率は高くなっている。(注、この表の中にはσ相によつてクリープ破壊をした例は1件もない)。写真2には内圧によつて反応管の長手方向にクリープ破壊を起した典型的な例を示す。反応管のクリープ破壊の直接的な原因としては炉内の不均一な温度分布による過熱、又触媒の充てんの不均一や粉化に端を発する局所的な管表面温度の上昇等である。このクリープ破壊が溶接線付近(反応管の入口に近い、割合温度の低い

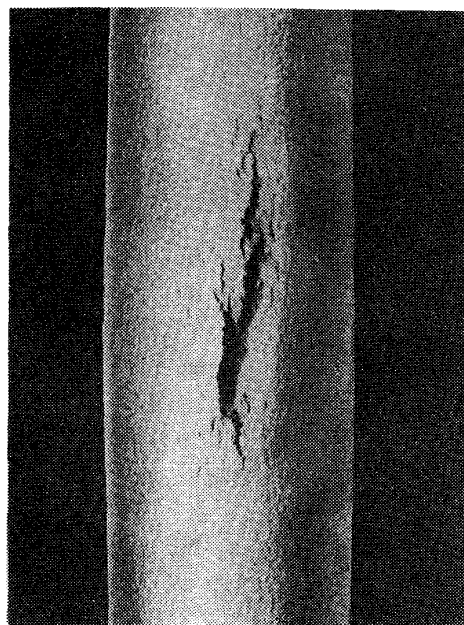


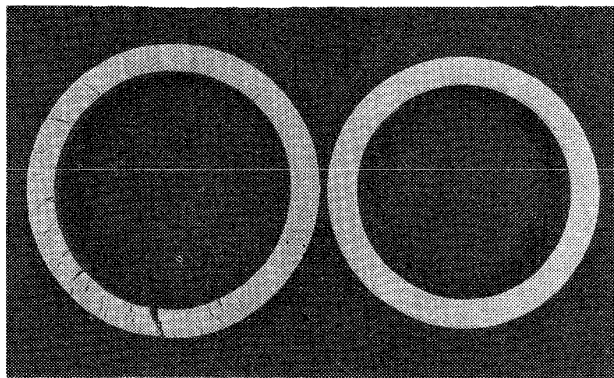
写真2 反応管(HK40)に発生したクリープ破壊

部分) に見られる場合には、円周方向に割れが出ることもある¹⁴⁾¹⁵⁾。この場合には内圧による円周方向に働く応力よりも大きな長手方向の何らかな応力が作用していたと考えねばならず、熱応力が有力な原因と考えられるが、溶接時の残留応力といったものも複雑に作用しているかも知れない¹⁵⁾。

5.2.2 反応管の設計条件

実際の反応管の設計は、管外表面温度を用いて ASME Sect. VIII の平均径の公式より算出される円周方向の応力に対して 10 万 h のクリープ強度をもつような設計がなされている。現在の所、HK40 の許容応力は ASME に規格化されていない。この場合に、図3で示した Estruch のバンドに代表される HK40 の Larson-Miller 曲線のバンドの平均値を取るか下限値を取るかと言うことは、単に下限値を取っているから安全であると言う訳ではなく、管外表面温度の評価との兼合いで決まる。すなわち、平均値を取つて管外表面温度を高く取る設計と、下限値を取つて管外表面温度をそれ程高く取らない設計とは寿命に対する効果は同じである。しかしいずれにしても反応管の運転中の管外表面温度の寿命に与える影響は大きく、普通の反応管の場合、円周方向に 1 kg/mm² 内外の応力が働くが、この場合 900°C 付近で温度が 20°C 上昇すると寿命が約 1/2 に減少する。

又実際の運転では、製品の組成が反応管の出口温度に支配されるため、出口温度が一定になるような改質炉の運転が行われている。改質炉に 100 本以上の反応管がある場合、全ての反応管の管外表面温度を一定にすることは極めて困難である。この場合に反応管のクリープ損傷の進行の程度が各反応管によつて異なる状況が出現する。



破裂した反応管 未使用材
写真3 クリープ破壊した反応管の断面

5.2.3 クリープ損傷の評価

反応管は高温高圧のもとで内圧によつてクリープ破壊を起すことは前に述べた通りである。クリープによつて生ずるポイドが肉厚の1/3位の所に最初にあらわれることは、反応管のクリープを考える際の応力源が内圧だけでなく熱応力が大きく寄与していることの1つの証明であると考えられている。実際に円周方向の応力に寄与する成分は、使用初期の時点では熱応力が内圧よりかなり大きい、熱応力の方は時間と共に応力緩和を起して行くので長時間使用する場合にはやはり内圧の寄与が重要になる。肉厚内部に生じたポイドがマイクロフィッシャーに成長し、最初肉厚方向の内側に、次に外側へと連なり最終的に破断に到る。このようにして破裂した反応管の断面を写真3に示す。右は健全な未使用材、左はクリープ破壊したものである。

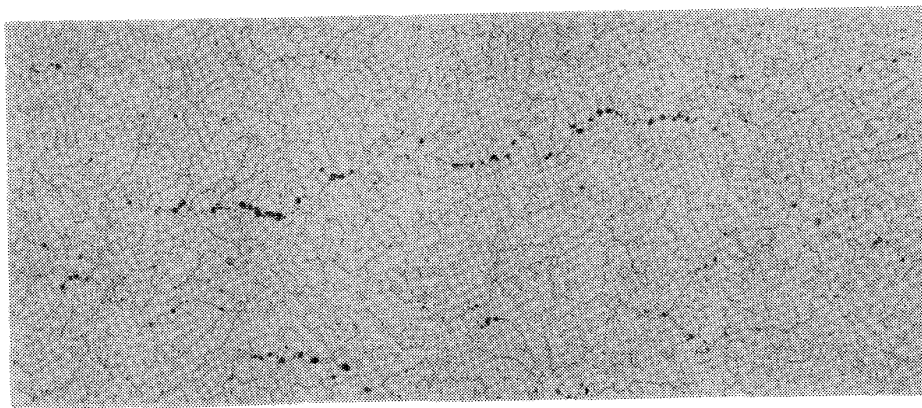
使用中の反応管のクリープ進展状況を知つて反応管の寿命を推定する方法はいろいろと試みられている。まず反応管を実際に破壊検査する方法であるが、この方法の欠点は抜き出した反応管が必ずしも全体を代表していないということである。クリープ破断試験をして残寿命を予測する場合、HK40のようにクリープデータのばらつきが大きい材料では結果の評価が困難であり必ずしも正

しい結果を示すとは限らない。これに比較すると、実際にクリープポイドの存在状態を観察する方法が一番確実な方法のように思われる。笠原ら¹⁶⁾はポイドの面積率から残寿命を算出する方法を示しているが、ポイドが観察されるような段階に到達すると、実装置でのちよつとした運転条件の変動により反応管の寿命が大きく変化する領域であり、現実にはポイドが発生し始める段階をいかに非破壊試験によつてとらえることができるかという点が最も問題になる。

非破壊試験として、現在水浸法の超音波探傷検査を用いて反応管の損傷を調べる方法が用いられ始めているが¹⁷⁾、クリープポイドが大きな割れとして多数存在する場合の検査の方法として有効であつても、初期のクリープポイドの検出に対して有効であるという報告はなされていない。

これに対して反応管のクリープ損傷の小さなクリープ歪に着目して古くから反応管の外径を経年的に測定する方法があつた。(写真3に示すように、クリープ破壊に到つた反応管は膨れを起していることがわかる。)この方法は実際に適用してみると反応管が必ずしも真円に沿つて膨れを示さないということもあつて余りうまくいかない。しかし、反応管の外周に着目すると、このわずかなクリープ歪を最大限に取り出すことができる。この外周の膨れに着目して実際に母材の長手方向にクリープ破壊を起した反応管を詳細に調査した結果、外周の膨れと内部のクリープポイドの存在状態との間に密接な関係があることが判明した。写真4に肉厚の内側から1/3程度の所に発生したクリープポイドを示す。ポイドの発生地点としては、炭化物とマトリックスとの境界がほとんどであることがわかる。そして炭化物に沿うようにポイドが連なつてマイクロ割れに到る。

実際に反応管の肉厚内部でクリープが進展する状況は複雑であるが、円周方向のクリープ歪の総和として外周に変化を与えずにはおかない。この変化は小さいであろうが十分測定可能である。実際に反応管の外周を経年的



内面側 外面側
写真4 反応管の肉厚の内側から1/3位の所にあらわれたクリープポイド ×50 (4/7)

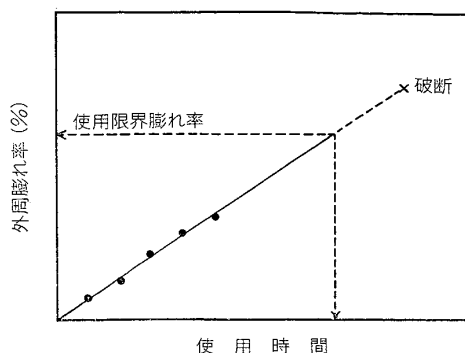


図8 運転条件が一定の場合の外周膨れ率と使用時間との関係

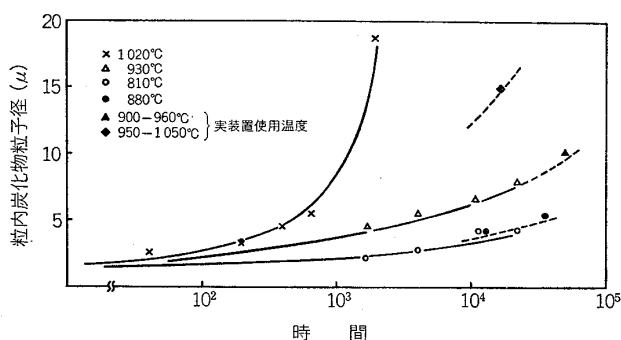


図9 HK40の粒内炭化物成長速度¹³⁾

に測定することによって反応管の寿命を予測することができる¹³⁾。図8は外周膨れ率の変化を模式的に示したものである。ここでは運転条件一定のもとに外周の膨れが大体一定の割合で増加している場合であり、運転条件の変化により直線関係からずれる場合もある。この外周測定法で留意すべき点は、微小な変化を追うので注意深い測定が必要であること、膨れが大きく観察される位置（すなわち管表面温度最大となる位置）を測定定点とすること、および測定回数を出来るだけ多くすることである。この方法により改質炉の個々の反応管のクリープの程度をかなり適確に知ることができる。

反応管として用いられるHK40は高温強度を析出する炭化物（分散強化として）によつており、使用中に起るマイクロ組織の変化は、クリープ破断強度を理解する重要な因子と考えられている。このマイクロ組織を知つてクリープ破断強度がわかれば大変都合が良い。しかし現在の所、HK40のマイクロ組織とクリープ破断強度との1対1の対応はついていない。ただ高温において長時間使用した場合にクリープ破断強度が下る原因は炭化物が凝集粗大化することによる。この現象は950°C以上で著しくなる¹³⁾。(図9)

5.3 エチレン製造装置分解管の浸炭の問題

5.3.1 分解管の浸炭損傷

エチレン製造装置の分解管も水素製造装置の反応管の場合と同様に、内圧による円周方向の応力に対して10

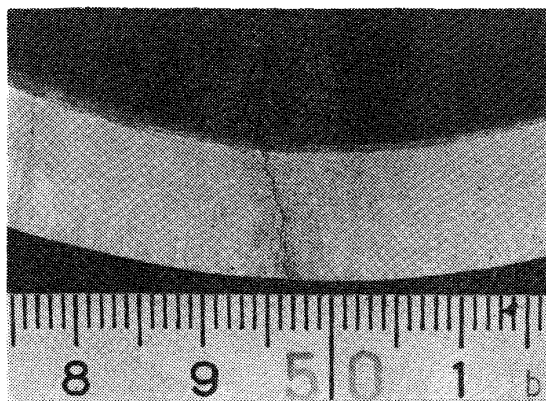


写真5 分解管(HK40)の浸炭による割れ

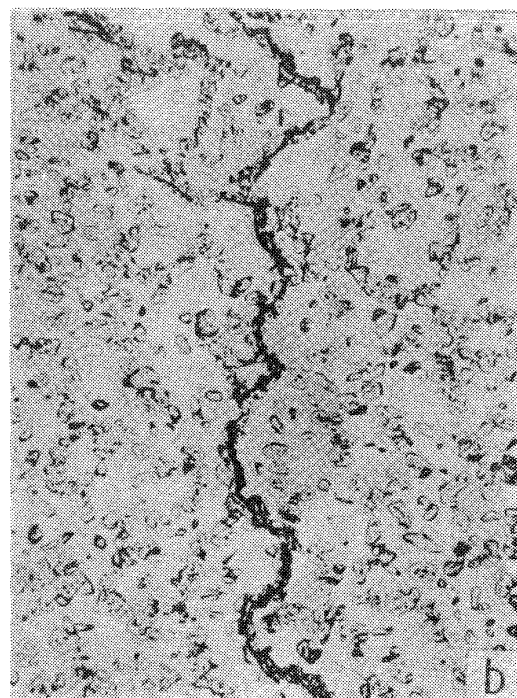


写真6 浸炭による割れ近傍のマイクロ組織

万hクリープ破断強度を基礎にした設計がなされる。しかしエチレンの分解炉の出口高温側分解管の寿命を決定するのは、内圧によるクリープではなくて主として浸炭に帰因する割れである。

浸炭による破壊は、浸炭部の体積膨脹と熱膨脹率の減少が分解管の加熱、冷却時に非浸炭部との境界に大きな残留応力を生じて割れに到ると考えられるが、クリープによると思われるポイドが認められる場合もあつて、分解管の割れの機構は複雑である。ただし、この割れが浸炭に起因することは間違いがなく、割れの起点は次の3つの場合に大別される¹⁸⁾。

- i) 浸炭部外表面に生ずる割れ
- ii) 浸炭部と非浸炭部との境界付近に生ずる割れ
- iii) 浸炭部内表面に生ずる割れ

i) は内表面全体にわたつて浸炭が起り膨れを伴うような場合に生じやすい。ii) iii) は局部浸炭の場合に生じ

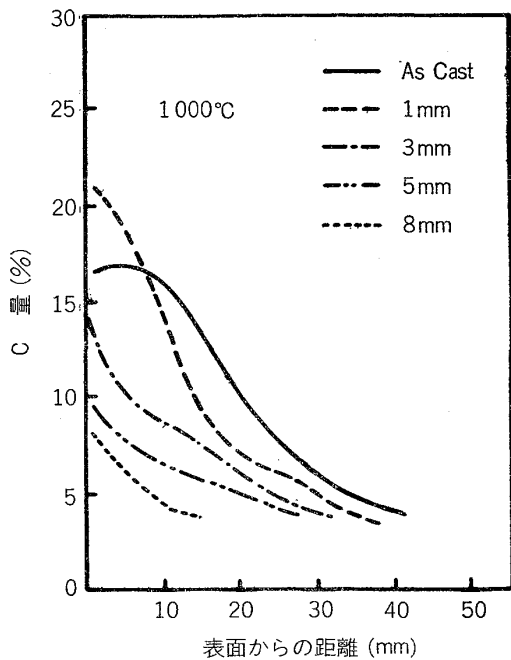


図10 HK40遠心鑄造管の内面加工深さと浸炭試験結果の関係¹⁹⁾

やすい。HK40, HP 型は局部浸炭が多く、インコロイ 800 は全面浸炭が多い。写真 5 は HK40 の分解管が浸炭によつて破壊した例であり、写真 6 はその場合の割れ近傍のミクロ組織である。浸炭は内面の加工状態に非常に敏感である。図 10 に HK40 の浸炭の程度が内面加工状態に大きく依存する実験結果を示す¹⁹⁾。又 Si を 1.8% 以上含んだ HK40 は浸炭に対して優れた効果があることが指摘されているが²⁰⁾、実績が少ないようである。最近では HK40 の他にも耐浸炭性の優れたインコロイ 800 や改良 HP 型 (KHR35H, Manaurite 36×S 等) の使用が多くなつてきた。

5.3.2 浸炭部検出の非破壊試験法

エチレン分解管の浸炭の程度を磁氣的に検出する方法は、現在では一般に行われている。浸炭誘起磁性は、浸炭により多量の Cr_7C_3 炭化物が析出することによつて、マトリックス中の Cr 濃度が減少し、結果として低 Cr 高 Ni の強磁性マトリックスになることに帰因する。図 11 は Fe-Ni-Cr 合金の常磁性から強磁性に変化する磁気変態温度の変化をまとめたものである¹⁸⁾。図 12 は、実際に浸炭した試料について、Fe, Cr, Ni, C の組成変化と実際に強磁性に変わる所を調べてみたものである²¹⁾。HK40 では約 2.5 wt% C の浸炭で磁気変態温度が室温付近になる。HK40, インコロイ 800 が浸炭した場合の炭素量と析出炭化物、磁性との関係を表 10 に示す²²⁾。HP 材が分解管に使用された場合の浸炭についてのデータはまだ少ないのが現状である。

5.4 粒界酸化

表 6 の高温損傷事例をみても溶接部の粒界割れの件数

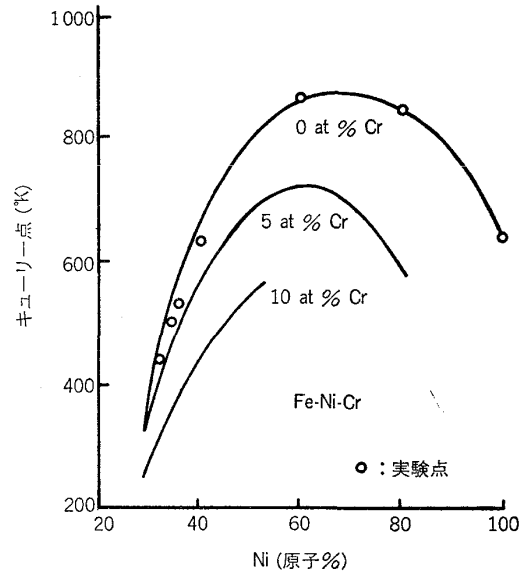


図11 Fe-Ni-Cr 合金の磁気変態温度¹⁸⁾

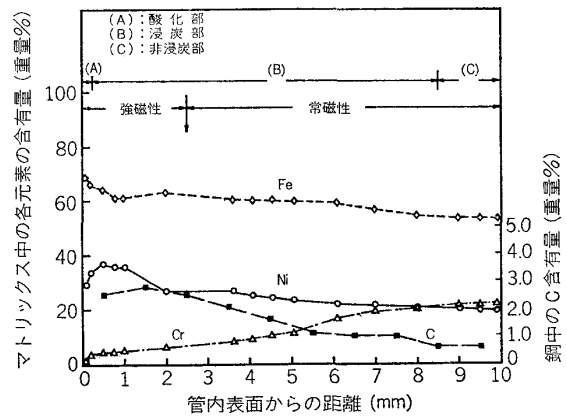


図12 HK40浸炭部におけるマトリックス中のCr, Ni, Fe およびC含有量²¹⁾

表10 浸炭した HK40 とインコロイ 800 の析出炭化物およびマトリックス²²⁾

		炭素濃度 (wt%)			
		1	2	3	4
相	インコロイ 800	$\gamma + M_7C_3$			
	HK 40	$\gamma + M_{23}C_6$	$\gamma + M_7C_3$	$\gamma + M_7C_3$	$\gamma + M_7C_3$
磁性	インコロイ 800	常磁性 → 強磁性			
	HK 40	常磁性		強磁性	

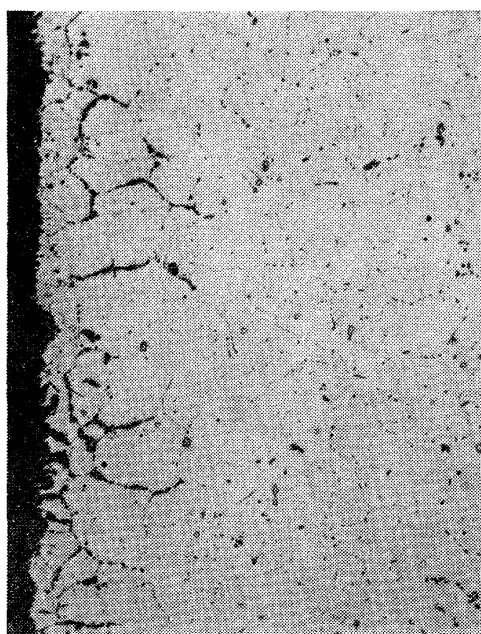
表11 溶接熱影響部の粒界割れの事例 (36件)

母材	溶接棒 ⁽¹⁾	流体温度 (°C)	流体圧力 (kg/cm ² G)	雰囲気		事例数	損傷原因 ⁽²⁾
				内側	外側		
高炭素 18Cr-37Ni 耐熱鋳鋼管	E 330	750~820	15~20	水素 スチーム 一酸化炭素	空 気	9	F, O
	インコウエルドA	780~820	17			2	
SUS 304 板	D 308	500~700	1	炭化水素 硫化水素	空 気	7	F, S
SUS 304 管	D 308	200~550	10~15	水 スチーム	炭化水素 スチーム	2	F, G
インコロイ 800 合金 ⁽³⁾	インコウエルドA	740~880	3~8	炭化水素 スチーム 水素 スチーム 一酸化炭素	空 気	7	F, O
インコロイ 800 合金		790	17			2	
SUS 316 管	D 316	550~650	3	水素 スチーム 一酸化炭素	空 気	2	F, O
		830				1	
SUS 316 板	インコウエルドA	780	17			1	
SUS 309 板	D 309	600~750	1	炭化水素 硫化水素	空 気	1	F, S
SUS 310 板	D 310	700~850	1	炭化水素 水素	空 気	1	F, σ
インコネル管	インコウエルドA	400	3	空 気	炭化水素 スチーム	1	F, O

(1) 溶接棒はすべて被覆型

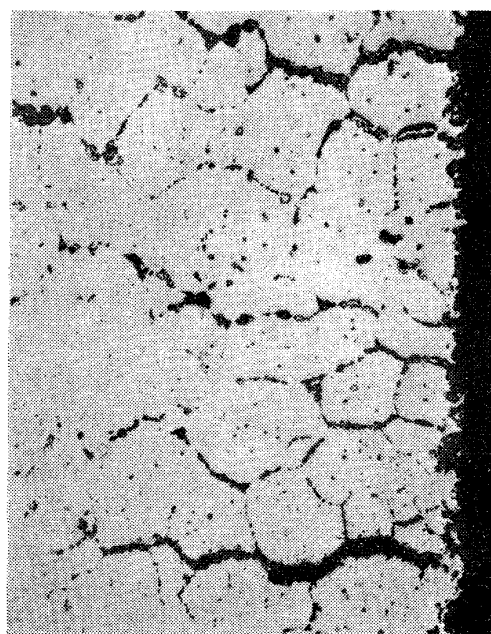
(2) F: 熱応力, O: 粒界酸化, S: 粒界硫化, G: 熱疲労, σ: シグマ相脆化

(3) Al, Ti を含まず



←内面側

×100(3/4)



×100(3/4)

→外面側

写真7 ピグテール(インコロイ 800)の粒界酸化

は最近ではずいぶん減少してきている。しかし高 Ni 合金の粒界割れ感受性が高い事実そのものには変化がないので使用する場合に十分注意を払わなければならない。表11に、表6中の溶接部の粒界割れ件数36件(1964~

1968)の内容を示す²³⁾。このうち粒界酸化と熱応力との組み合わせで起つたものは全体の70%である。配管と管支持又はレデュースーとの溶接部のように温度勾配の急激な部分に多い。高 Ni のステンレス鋼では、25°C/cm

以上の温度勾配があると危険である。このような損傷が同じ条件下でも Ni 量の少ない SUS 304 では起つていない点から、高 Ni の場合は熱膨張率は小さくなり熱応力を小さくしそうであるが熱伝導率が小さいため温度勾配がつきやすく、更にオーステナイト相の炭素の溶解量が少ないため粒界腐食敏感性が著しいといった点が上記の損傷を起しやすくしている。SUS 304 の炭素溶解度²⁴⁾に比較して 25Cr-20Ni 鋼^{25) 26)}、および 15Cr-35Ni 鋼²⁾の 800°C における炭素溶解度は約 1/5~1/6 である。

写真 7 にインコロイ 800 のピグテール溶接部付近に起つた粒界酸化の例を示す。この場合ピグテールの自重によりクリープ溶接部に引張り応力が加わつて粒界酸化が促進されたと考えられる。インコロイ 800 の場合、空气中での粒界酸化の事例が多かつたが炭素の安定化のため Ti を添加して以来、損傷がかなり減少してきている。インコロイ 800 は使用中の材質の劣化が少ない材料であるが、使用後再溶接をする場合に割れを生じやすく、この原因も粒界酸化に起因する場合が多い。粒界酸化を防ぐ方法としては応力集中を起すような部分を作らないこと、さらにこのような部分での溶接部を作らないことであり、現在、これらが考慮され損傷が少なくなつていく。

6. ま と め

以上 HK40 およびインコロイ 800 といった現在 800°C 以上の温度で広く使用されている耐熱鋼の損傷について述べた。

HK40 や改良 HP 型以上の高温強度をもつ材料、例えば 1000°C で 1 kg/mm² 以上の許容応力 (又は 10 万 h クリープ破断応力) を持つ材料の開発はもちろん望まれることではあるが、HK40 やインコロイ 800 といった合金が使用される条件下で精度の高い寿命予測技術を確立するということが今後大いに研究されなければならないと考える。

文 献

- 1) 西野知良, 前田啓吉: 日本金属学会会報, 7 (1968), p. 333
- 2) ステンレス鋼便覧(長谷川正義監修), (1973), p. 998 [日刊工業新聞社]

- 3) 西野知良, 賀川直彦: 石油学会誌, 11(1968), p. 865
- 4) 西野知良, 賀川直彦: 日本機械学会誌, 74 (1971), p. 1650
- 5) B. ESTRUCH and C. LYTH: Materials Technology in Steam Reforming Process, p. 29 [pergamon press]
- 6) 西野知良, 藤咲 衛: 日本金属学会会報, 16 (1977), p. 427
- 7) G. F. TISINAI, J. K. STANLEY, and C. H. SAMANS: J. Metals, 8 (1956), p. 600
- 8) F. B. FOLEY and V. N. KRIVOBOK: Metal Progress, 70 (1957), p. 81
- 9) 笠原晃明: 鉄と鋼, 63(1977), S 856
- 10) D. E. WENSCHHOF: INCO 社資料
- 11) 熊田健三郎: 日本金属学会会報, 2(1963), p. 261
- 12) 太田定雄, 小織 満: 学振耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, 16(1975), p. 197
- 13) 阿部信彦, 佐藤健二, 賀川直彦: 圧力技術, 15 (1977), p. 270
- 14) 武川哲也, 石丸 裕: アンモニアと工業, 28 (1975), p. 2
- 15) 竹村勝朗: 金属材料, 17(1977), p. 42
- 16) 笠原晃明, 藤田利夫: 鉄と鋼, 63(1977), S 855
- 17) R. R. DALTON: Materials Performance, 32 (1974), p. 264
- 18) 沢田昇龍, 東郷文孝: 保全技術に関する研究討論会テキスト, 石油学会(1977), p. 53
- 19) 山崎大蔵, 平田勇夫: 学振耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, 14(1973), p. 209
- 20) 小織 満, 太田定雄, 吉田 勉: 学振耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, 15(1974), p. 67
- 21) 泉山昌夫, 高山勝巳: 未発表
- 22) 泉山昌夫, 沢田昇龍: 金属材料, 17(1977), p. 49
- 23) 西野知良, 藤咲 衛: 石油学会誌, 13(1970), p. 555
- 24) E. HOUDREMONT: Handbuch der Sonderstahlkunde, Band I (1956)
- 25) 西野知良, 賀川直彦: 鉄と鋼, 58(1972), p. 107
- 26) H. W. KIRKBY and J. I. MORLEY: JISI., 58 (1948), p. 295