

HK40 合金に析出した $\sigma$ 相の性状について\*

山崎大蔵\*\*・平田勇夫\*\*・森本立男\*\*・尾野 馨\*\*\*

## The Characteristics of Sigma Phase Precipitated in HK40-alloy

Daizo YAMASAKI, Isao HIRATA, Tatsuo MORIMOTO, and Kaoru ÔNO

## Synopsis:

Concerning the sigma phase which has precipitated in HK 40 heat resistant cast steel, a study has been carried out with the object of clarifying its properties, precipitation mechanism and the effect on material strength.

The results obtained are as follows.

(1) The sigma phase precipitating in HK 40 alloy has two types in its shape and chemical composition, i.e. the massive type and the "needle type". And it seems that the two types of sigma have different precipitation mechanism.

(2) The massive type sigma phase precipitates in the P.F.Z. (precipitate free zone) around the primary carbide and grows up to about the same size as the primary carbide. On the other hand, the "needle type sigma phase" precipitates directly from the matrix.

(3) Both types of sigma phase reduce the material strength, especially the needle type sigma phase affects it severely. But the effect of massive type sigma phase doesn't appear unless it precipitates more than 2 or 3% in volume.

## 1. 緒 言

肥料プラント、都市ガス製造プラントなどの水素製造用反応管として広く使用されている HK 40 耐熱鋳鋼の破壊損傷原因の1つに $\sigma$ 相による脆化がある。 $\sigma$ 相はフェライト系あるいは低炭素オーステナイト系合金だけではなく、比較的炭素濃度が高い、オーステナイトの安定な HK 40 にも析出し、材質の劣化や破壊の原因となることが近年になって確かめられ、多くの研究<sup>1)~7)</sup>がなされてきた。しかし、その析出機構などについては不明な点も多い。本研究は、実際に長時間使用され $\sigma$ 相の発生を伴って損傷した HK40 反応管を供試材として、 $\sigma$ 相の性状や析出状況、材料強度に及ぼす影響などについて調査検討を行ったものである。

## 2. 供 試 材

供試材は通常の組成を有する HK40 反応管で、22 000 h 余り稼動したものである。稼動中のチューブ表面温度は、下方最高温度部で 880°C 程度、上方で 800~850°C となっており、最高温度部のパーナー側にクラックの発生が認められた。Photo. 1 に供試材各部のミク

ロ組織を示すが、軸方向に発生したクラックの近傍にはクリープ損傷を示す多数のボイドと共に針状あるいは板状の $\sigma$ 相が多く析出し、クラックからやや離れた部分には塊状 $\sigma$ 相が見られた。チューブ上方には $\sigma$ 相は認められず、炭化物の粗大化傾向もチューブ表面温度分布と一致して進行している。

## 3. 実 験 方 法

$\sigma$ 相の性状を調査するため、針状、板状 $\alpha$ 相と塊状 $\sigma$ 相析出部の走査電顕観察及び XMA による線分析を行い、また、析出物を電解軸出しX線回折と湿式分析により同定した。次に、 $\sigma$ 相析出部と非析出部について常温、高温の短時間引張試験と 800°C、900°C で 2 000 h 以内のクリープ破断試験を行い、 $\sigma$ 相が強度に及ぼす影響を調査した。

## 4. 実 験 結 果

## 4.1 XMA による線分析

Photo. 2 に針状、板状 $\sigma$ 相と塊状 $\sigma$ 相の走査電顕像を示すが、針状 $\sigma$ 相の析出には方向性があること、板状 $\sigma$ 相はその輪郭が比較的規則的な多角形状をしていること

\* 昭和 53 年 10 月 16 日受付 (Received Oct. 16, 1978)

\*\* 三菱重工業(株)広島研究所 (Hiroshima Technical Institute, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., 4-6-22 Kannonshin-cho Hiroshima 733)

\*\*\* 三菱重工業(株)MCEC (Mitsubishi Chemical Engineering Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

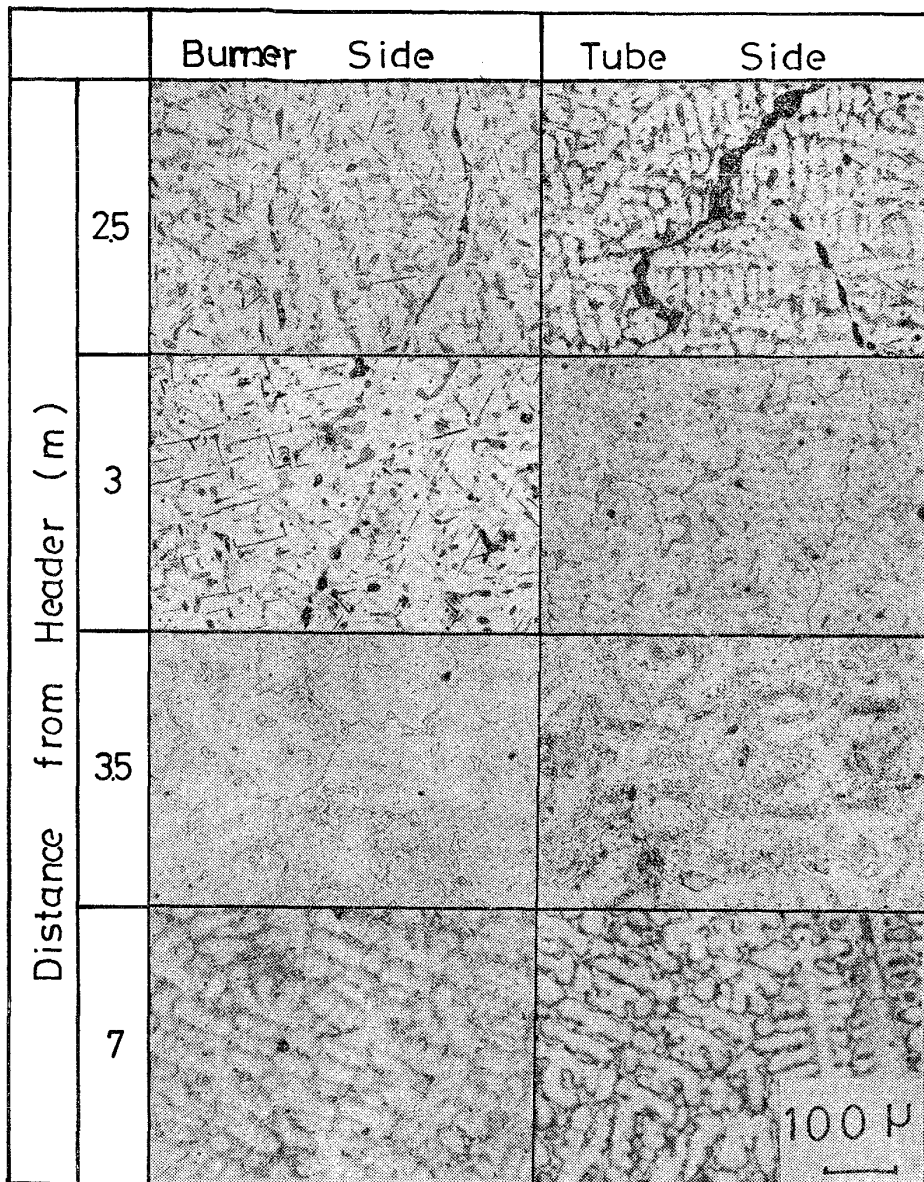


Photo. 1. Microstructure of sample tube.

がわかる。一方、塊状 $\sigma$ 相は炭化物に接して析出し、形状は複雑で大きさは炭化物と同程度である。Photo. 3に板状 $\sigma$ 相のXMA線分析結果を示すが、母相との境界において炭素濃度が高くなるのが特徴で、針状 $\sigma$ 相や塊状 $\sigma$ 相にも同じ傾向がある。Fig. 1に母相、針状、板状 $\sigma$ 相、塊状 $\sigma$ 相と初析炭化物のXMAによる組成比較を示すが、塊状 $\sigma$ 相のFe, Cr, Niなどは炭化物とよく似た組成をしており、針状、板状 $\sigma$ 相の組成は塊状 $\sigma$ 相と母相の中間的傾向を示し炭化物と似ていない。

4.2 電解抽出残渣の分析

4.2.1 炭化物

供試材の中から炭化物のみが析出している部分を選び、電解抽出によって析出物を抽出しX線回折法で解析した。その結果を Photo. 4 に示すが、炭化物は  $M_{23}C_6$

Table 1. Chemical composition of electrolytically extracted residues (carbide).

S/No.	Element	Fe	Cr	Ni	Si	C
1	wt%	11.1	79.4	1.5	1.1	5.7
	at%	8.8	67.5	1.1	1.8	20.9
2	wt%	14.8	67.8	2.6	4.4	5.3
	at%	12.0	59.0	2.0	7.2	19.9

Table 2. Chemical composition of electrolytically extracted residues (carbide +  $\sigma$  phase).

Element	Fe	Cr	Ni	Si	C	
Composition	wt%	31.0	54.8	6.4	1.8	2.4
	at%	28.0	53.3	5.5	3.3	9.9

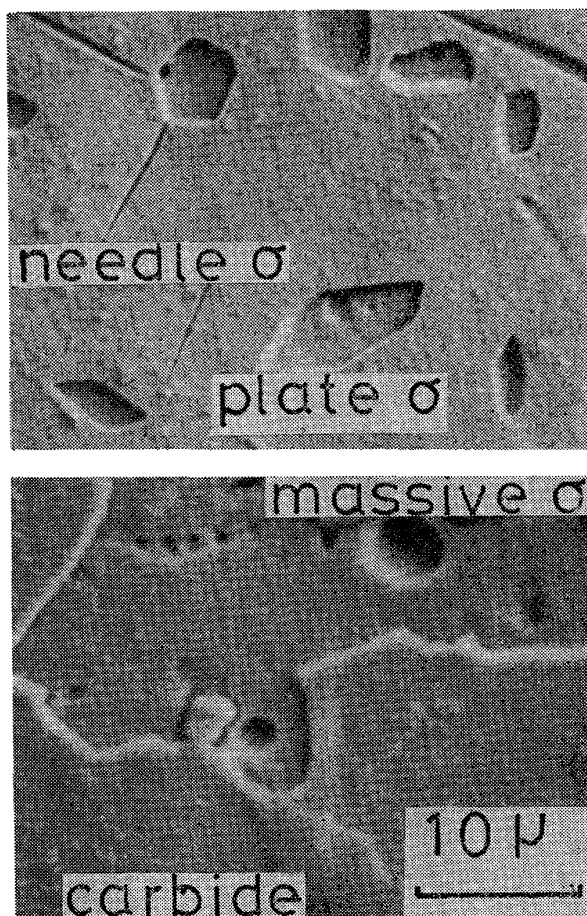


Photo. 2. Secondary electron image of  $\sigma$  phase and carbide.

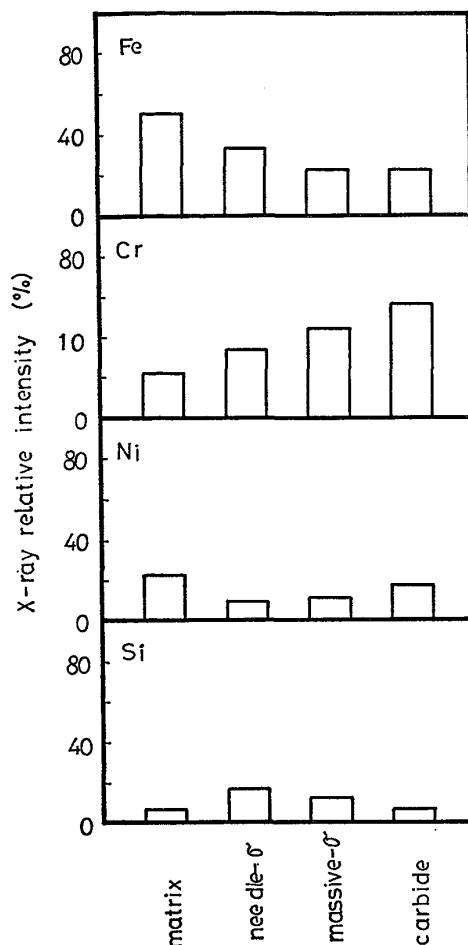


Fig. 1. Line analysis by X.M.A.

であり、その湿式分析結果 (Table 1)とあわせ考察し、炭化物の組成は  $(Cr_{83-88}Fe_{17-12})_{23}C_6$  であるという結果を得た。

#### 4.2.2 針状・板状σ相

針状、板状σ相析出部の抽出残渣についてX線回折と湿式分析を行った結果を Photo. 5, Table 2 に示す。析出物は  $M_{23}C_6$  型炭化物とσ相であり、炭化物の組成が前項に示したようであるとしてσ相の組成を求めると Fe 50%, Cr 30%, Ni 13%, Si 7% となる。また析出物残渣の走査電顕像を Photo. 6 に示すが、針状と板状のσ相は薄板状をした同じものであることが確認された。(以下、この2つのσ相を“針状σ相”と称する。)

塊状σ相析出部についても同様な実験を試みたが、炭化物の析出が多いためX線回折法で同定できなかった。

#### 4.3 短時間引張試験

Fig. 2, 3 に常温と高温の引張特性とσ相析出量の関係を示すが、常温の場合σ相の析出量が3~5%を越えると、急激に伸び、絞り低下する。Photo. 7に破断面の走査電顕像を示すが、σ相が脆性的に割れている様子

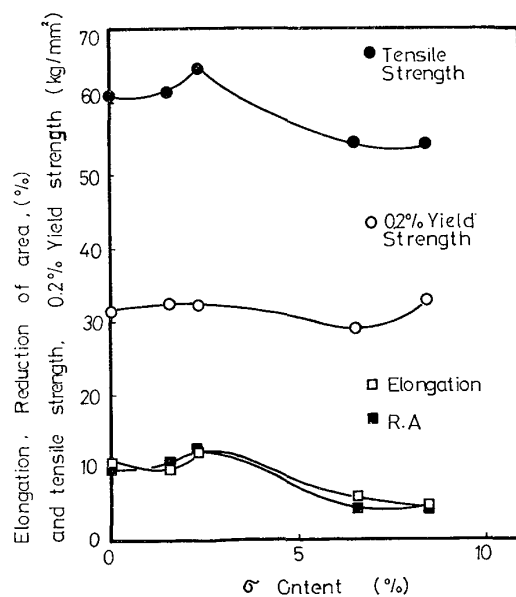


Fig. 2. Relation between  $\sigma$ -phase and tensile properties at room temperature.

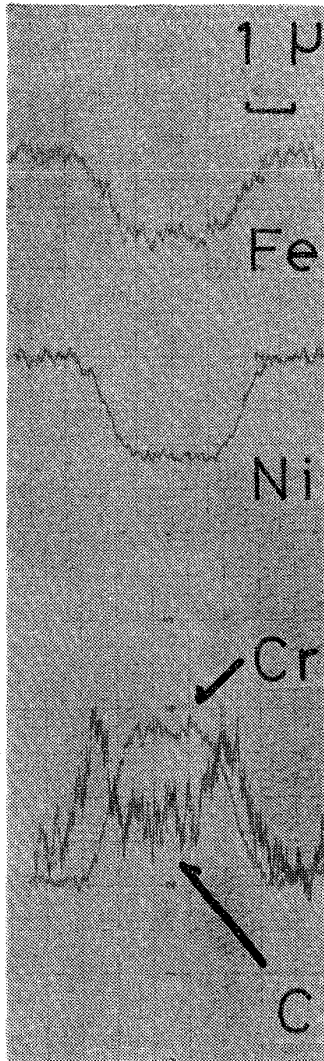


Photo. 3. Line analysis of plate  $\sigma$  by XMA.

がわかる。一方、高温の場合  $\sigma$  相析出量と引張特性に明確な傾向がなく、 $\sigma$  相が高温引張特性に及ぼす影響は、常温ほど顕著ではないといえる。

4.4 クリープ破断試験

Fig. 4, 5 に“針状  $\sigma$  相”，塊状  $\sigma$  相析出部と  $\sigma$  相非析出部のクリープ破断試験結果を示すが，“針状  $\sigma$  相”析出部は非常に短時間で破断している。Fig. 5 はクリープデータを Larson-Miller parameter で整理した結果であるが、塊状  $\sigma$  相析出部も長時間側（グラフ右方）では  $\sigma$  相非析出部より破断応力が低下していることがわかる。Fig. 6 に  $\sigma$  相量と破断時間の関係を示すが、 $\sigma$  相の析出量が多くなるほど破断時間が短くなること，“針状  $\sigma$  相”の方が塊状より影響が大きく、塊状  $\sigma$  相は 2~3% 程度析出してもその影響は現われないことなどがわかる。

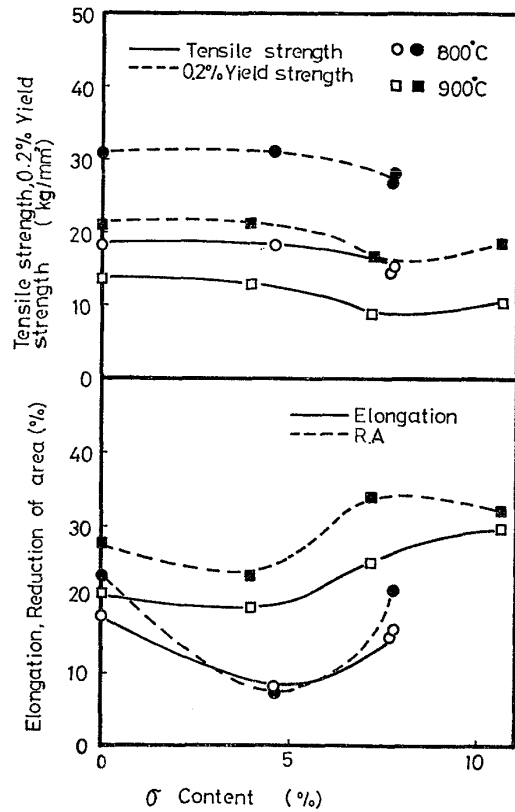


Fig. 3. Relation between  $\sigma$ -phase and tensile properties at elevated temperature.

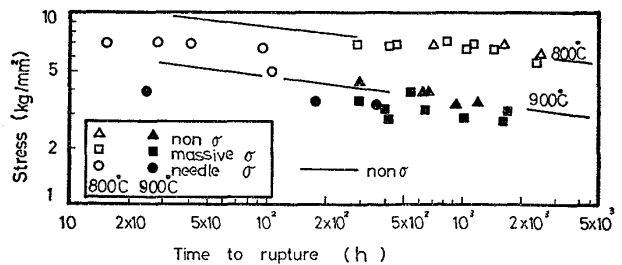


Fig. 4. Relation between stress and rupture time of  $\sigma$  precipitated HK 40.

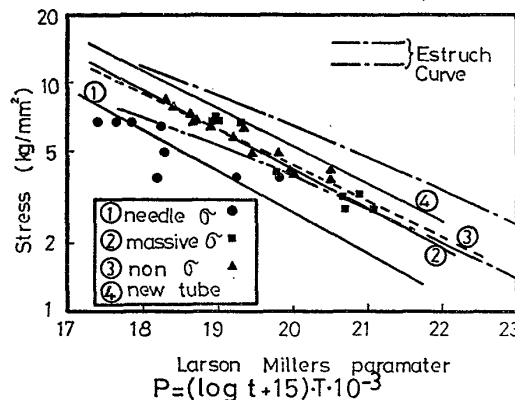


Fig. 5. Creep rupture master curve of HK40.

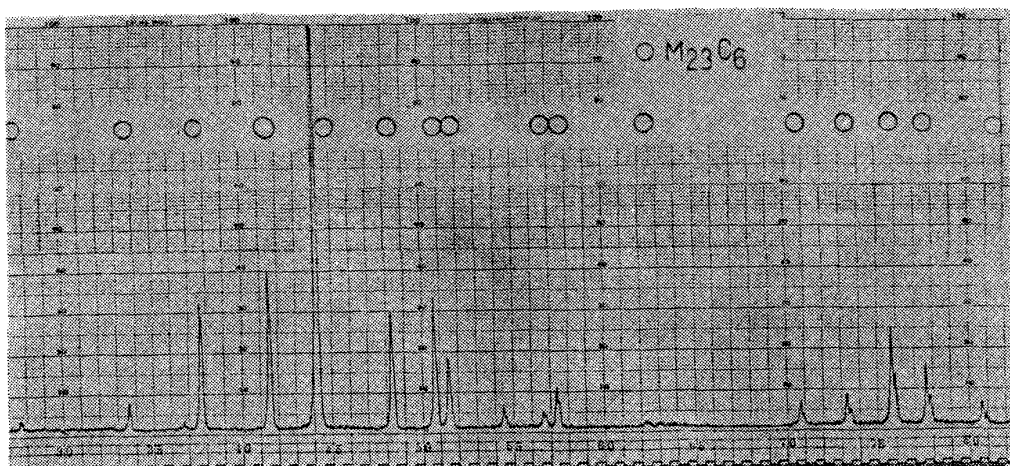
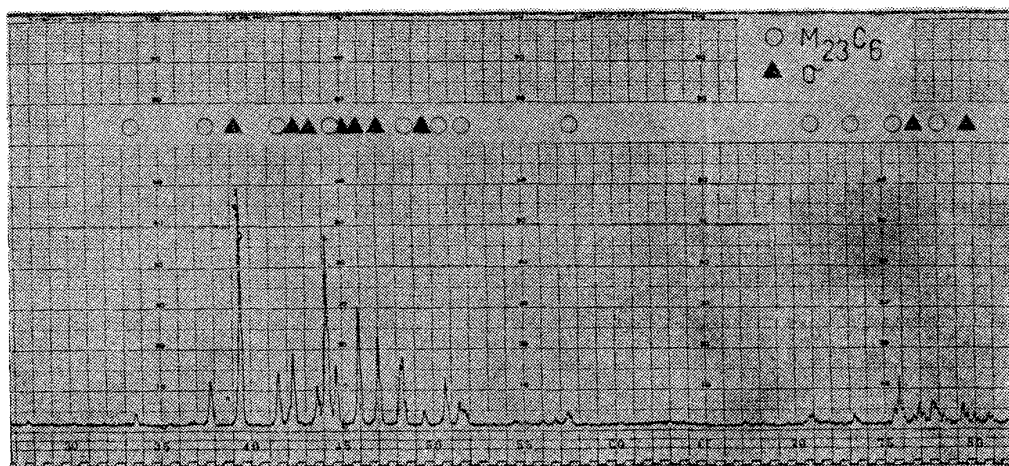
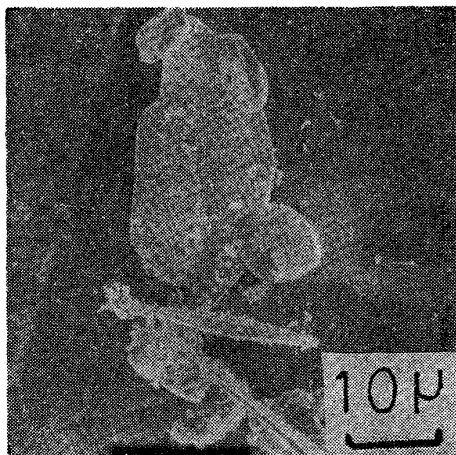


Photo. 4. X-ray diffraction pattern of electrolytically extracted carbide.

Photo. 5. X-ray diffraction pattern of electrolytically extracted carbide and needle type  $\sigma$  precipitation.Photo. 6. Needle type and plate type  $\sigma$ -phase electrolytically extracted.

#### 4.5 $\sigma$ 相析出部の残余寿命

$\sigma$  相析出部のクリーブ破断試験結果から 余寿命推定<sup>8)</sup>を行うと, Table 3 に示すように“針状 $\sigma$ 相”析出部はほとんど残余寿命を有しておらず, 塊状 $\sigma$ 相が 5~7% 析出した部分は健全部の 1/6 の寿命となり,  $\sigma$ 相の析出によつて反応管の寿命が短縮することは明白である.

### 5. 結 言

HK 40 反応管の  $\alpha$  相について調査した結果, 以下の点が明らかになった.

(1) HK 40 合金には塊状と“針状”の 2 種類の  $\sigma$  相が析出し, 両者は組成も異なっている.“針状 $\sigma$ 相”は針状ではなく薄い板状をしている.

(2) 塊状 $\sigma$ 相も“針状 $\sigma$ 相”も共にクリーブ強度の低下をもたらすが, その影響は“針状 $\sigma$ 相”の方が大きい.

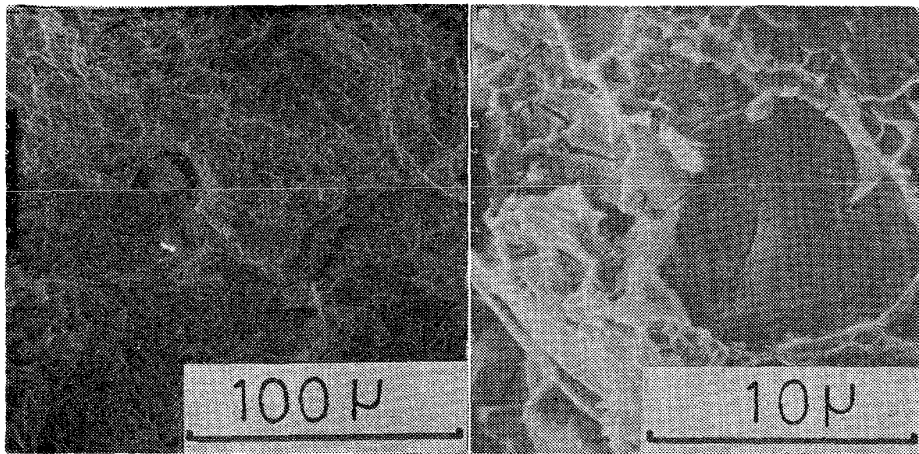


Photo. 7. Fracture surface at room temp.

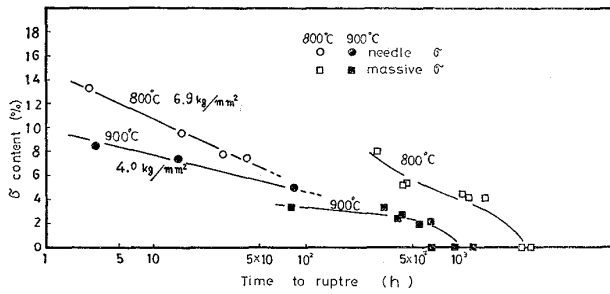


Fig. 6. Relation between  $\sigma$  content and creep rupture time.

Table 3. Residual life of precipitated part.

Sample	Calculated life time (h)*1	Residual life time (h)
Needle- $\sigma$ precipitated	23 676	676
Massive- $\sigma$ precipitated	29 570	6 570
No $\sigma$ precipitated	65 642	42 642

\*1 estimated from master curve

文 献

- 1) 堀 二郎, 斎藤弥太郎, 西山平八郎: 鋳物, 39 (1967) 11, p. 875
- 2) 太田定雄, 小織 満, 吉田 勉: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 16 (1975) 2, p. 197
- 3) 土屋 隆, 松本洋祐, 井上繁弘: 鉄と鋼, 52 (1966) 8, p. 1202
- 4) 横山忠正, 形浦安治, 音谷登平: 鉄と鋼, 56 (1970) 6, p. 112

- 5) 雑賀喜規, 大友 暁, 岡田文夫: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 13 (1972) 2, p. 171
- 6) 音谷登平, 形浦安治, 佐藤 敏: 鉄と鋼, 54 (1968) 6, p. 33
- 7) L. K. SINGHAL and J. W. MARTIN: Acta Met., 16(1968), p. 1441
- 8) 行俊照夫, 吉川州彦: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 10 (1969) 2, p. 221