

UDC 669.141.25.018.85' : 669.14-462.3 : 665.6 : 658.58 :  
539.434 : 669.15'24'26'28'74'782-194

論 文

## HK-40 製改質炉管の残存寿命推定法\*

笠 原 晃 明\*\*

### A Method for Estimating Residual Creep Lives of Cast HK-40 Reformer Tubings

Komei KASAHARA

#### Synopsis:

Results of short term creep rupture tests of creep damaged cast HK-40 reformer tubings, which were removed from ICI steam reformers after about 40 000 to 70 000 hours of service, were analyzed correlating to the various metallographic factors. It was found that area fractions of voids and fissures, which were characteristic of the third stage of creep degradation of HK-40 alloys, bore a good correlation with the creep rupture property expressed in the form of Larson-Miller parameters. Through analysis of the results, empirical equations for estimating the residual creep lives were proposed as follows:

$$\log \sigma = -0.7374 + 0.2994 P_0 - 0.01130 P_0^2$$

$$P_0 = P + 0.60 + 0.60 V$$

$$P = T \times 10^{-3} (\log t + 15)$$

where,

$\sigma$  : scheduled operating stress (kg/mm<sup>2</sup>)

$T$  : scheduled operating temperature (°K)

$V$  : area fraction of voids (%)

$t$  : residual life (h)

The only one inspection to be involved in the present estimation is the metallographic quantitative analysis of area fractions of microfractures as voids and microfissures. A criteria for the renewal of the existing reformer tubings was established to be an area fraction of voids and fissures of 1%, when the residual life would fall short of one year.

## 1. 緒 言

石油化学工業、都市ガス工業などのナフサ改質炉および分解炉用反応管（リフォーマー・チューブ、クラッキング・チューブ）として、ACI 規格 HK-40 (25Cr-20Ni-0.4C) 合金製遠心鑄造管が使用され始めてからすでに 15 年余が経過しようとしており、最近では、一代の使用寿命が消費し尽くされて更新されるものが続出している。もともとこれらの反応管は、10 万 h 以上の寿命を見込んで設計・製作されているのが普通であるが、更新されたものの実績を見てみると、その 2/5~2/3 で更新されているものが大多数を占めている。

これは、

(1) 強度設計の根拠となつている、B. ESTRUCH の

Larson-Miller 線図<sup>1)</sup>が、高温短時間クリープ破断試験のデータの外挿により、長時間側のデータを補足するという形で作成されたものであるため、低温で長時間かけて現われて来て、しかも寿命を短縮する方向に作用するような金属組織学的効果、例えば  $\sigma$  相の析出などが評価の対象外となつており、そのためのずれが出て来る<sup>2)3)</sup>。

(2) 誤操作、ホット・スポットなどによる異常昇温、シャット・ダウン、負荷変動などによる周期的温度変動、不均一加熱による温度勾配といった、設計段階では全く考慮に入れられていない、設計条件と使用条件とのギャップに起因する寿命短縮効果が現われて来る。

(3) 信頼すべき劣化度の評価法、更新時期の決定法がないため、経済性を多少無視しても、不測の事故を回避すべきであるという判断のもとに、早目に更新が行わ

\* 昭和 52 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 9 月 29 日受付 (Received Sept. 29, 1978)

\*\* 東京瓦斯(株)技術研究所 (Research and Development Institute, Tokyo Gas Co., Ltd. 1-16-25 Shibaura Minato-ku, 105)

れている。

などの理由によるもので、現状ではやむをえない性質のものである。しかし、反応管の寿命の消耗が、設計々算どおりに推移しない以上、いつ寿命が尽きるかを何らかの方法で察知して、早目にそれに対処することが、ユーザーにとつての最重要命題となつて来、時間的余裕をもつて、精度よく残存寿命を推定する手法の確立が、保安確保、経済性追求の両面から要請されるようになった。

反応管の残存寿命の評価法としては、これまでに、

(1) 外周寸法、全長、撓みの定期的計測を行い、その経時変化から、どのクリープ劣化段階にあるかを判定する方法<sup>4)6)</sup>

(2) 使用温度、使用応力の実績値に、ROBINSON の累積損傷則を適用して、残存寿命を推算する方法<sup>5)8)9)</sup>

(3) 共晶炭化物および 2 次炭化物の分布状態、depleted zone の幅などの、ミクロ組織の経時変化から劣化度を評価する方法<sup>4)</sup>

(4) 使用反応管の短時間クリープ破断試験結果に、Larson-Miller 法を適用して、数値計算で残存寿命を求める方法<sup>7)8)</sup>

(5) 使用反応管の低サイクル疲れ試験を行い、破断繰返し数と使用時間との関係から残存寿命を求める方法<sup>9)</sup>

(6) 使用反応管の密度測定、ないしは、ボイドの生成状況の観察に基づいて評価する方法<sup>9)10)</sup>

などが試みられているが、いずれも、結論が出るまでに時間がかかり過ぎるだけでなく、評価基準が定性的で明快でないこともあつて、精度が低く、実用からは程遠い。

本研究では、プラントの保守の立場からは、3 次クリープの段階に入ってから劣化の進行具合が最大の関心事であり、寿命が尽きる時点を、半年ないし一年の余裕をもつて精度良く推定出来れば十分であるという現場からの要請に鑑み、HK-40 の 3 次クリープ特性を最も適

切に表現する金属組織学的因子が何であるかを、まず初めに検討した。その結果、HK-40 遠心鑄造管の 3 次クリープ段階の特徴ともいえる、ボイドの発生と成長の過程を、その面積率をもつて表わしたものが最も良い指標となりうる事が明らかとなり、これと、短時間クリープ破断試験の結果とを対応させることによつて、プラントの保守上必要とする、残存寿命 1 年前後における推定精度が、満足すべき水準にある実験式を導き出すことができたので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

供試材は、Fig. 1 のような ICI 式水蒸気改質炉にお

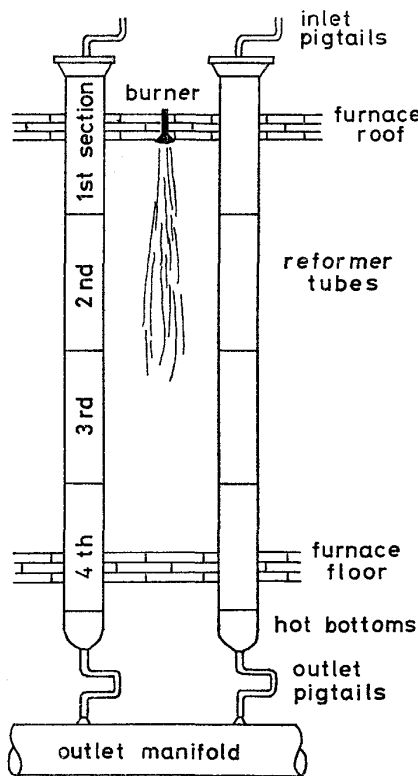


Fig. 1. Diagram showing layout in the ICI steam reformer furnace.

Table 1. Nominal dimensions and operating conditions of reformer tubes submitted to this study.

Tube	Inner diameter (mm)	Wall thickness (mm)	Total length (mm)	Design temperature (°C)	Design pressure (kg/cm <sup>2</sup> )	Service duration (h)	Number of shut down times*
A	127	16.9	9 873	891	26.4	45 049	25
B	127	12.3	9 901	859	26.4	44 031	27
C	127	16.9	9 873	891	26.4	38 129	16
D	127	10.2	9 732	897	14.1	53 946	31
E	127	13.4	10 309	896	14.1	68 356	35

\* Inc ludes both scheduled and unscheduled shut downs.

Table 2. Chemical compositions of the test HK-40 (ACI designation) reformer tubes.

Tube	Section	Composition, wt% (Fe balance)							
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
A	2nd	0.42	1.26	1.71	0.020	0.015	26.07	20.65	0.09
	3rd	0.40	1.12	1.69	0.021	0.015	26.08	20.73	0.09
	4th	0.42	1.17	1.64	0.017	0.016	25.92	20.61	0.10
B	2nd	0.39	1.15	1.68	0.021	0.012	25.93	20.72	0.17
	3rd	0.35	1.25	1.43	0.020	0.020	25.92	20.94	0.18
	4th	0.38	1.15	1.47	0.020	0.017	25.80	20.33	0.16
C	2nd	0.39	1.12	1.53	0.014	0.014	25.22	20.66	0.09
D	2nd	0.42	1.31	1.58	0.018	0.012	25.97	20.28	0.14
	3rd	0.38	1.16	1.53	0.012	0.019	25.98	20.23	0.07
E	2nd	0.39	0.96	0.78	0.015	0.020	24.72	21.57	0.08

いて、45 049 h および 68 356 h 使用された時点で、漏洩を起こしたために抜出された反応管（以後、それぞれ、反応管 A、反応管 E と呼ぶ）、44 031 h、38 129 h および、53 946 h 使用された時点で抜取破壊試験に供された結果、著しいクリープ劣化が認められた 3 本の反応管（以後、それぞれ、反応管 B、C、D と呼ぶ）の炉内相当部から採取したものである。反応管は、いずれも、長さ約 2.5m の ACI 規格 HK-40 合金遠心鑄造素管 4 本を溶接して、長さ約 10m に仕上げたもので、その公称寸法、使用条件および累積使用時間は、Table 1 に、また、供試材を採取した素管の位置とその化学組成は、Table 2 に示すとおりである。各反応管は、Table 1 に示した回数のシャット・ダウンによる温度変化のほか、1 日 1 回ないし 2 回の、負荷変動にともなうわずかな周期的温度変動、年に数回の、原料の切替え（ナフサ←→天然ガス）にともなう周期的温度変動を履歴している。

## 2.2 クリープ破断試験

クリープ破断試験は、レバー式のシングル型、および、マルチ型の試験機を用いて、温度範囲 800~900°C、応力 2.0, 3.6, 4.0, および 5.3 kg/mm<sup>2</sup> で行つた。クリープ破断試験の精度は、BS 3500 Part I (1969) を十分満足するものである。

試験片としては、上記反応管素管の任意の部位から、管軸方向に、JIS Z2272 (1968) 相当の、平行部直径 6.0 mm、ゲージ長 30.0 mm のものを作成して使用した。

## 2.3 ボイド発生量の定量

ボイド発生量（面積率）の定量は、クリープ破断後の試験片のチャック部を、通常の金属組織観察用試料の作成法に則つて研磨したのに関して、Spatial Data Systems Corporation 製の画像解析システム (Data Color

System) を、金属顕微鏡にじかに接続し、総合倍率 600 倍（直接視野 0.42 mm × 0.33 mm）で行つた。測定視野数は、JIS G0555 (1956) の、点算法による鋼中の非金属介在物の定量法と同じ 60 視野とし、点算法と同等、ないしは優る精度が得られることを、あらかじめ確認した。観察面は、クリープ破断試験の応力軸に垂直な面、すなわち、反応管の周方向断面のみとし、1 試験片につき 3 断面を観察して、その平均値をとつた。

## 2.4 微細組織観察

ボイド発生率（面積率）がいろいろな水準の試料を選び出して、光学顕微鏡観察、およびカーボン抽出レプリカ法による電子顕微鏡観察を行つた。2 次炭化物の平均粒子径は、4~6 視野の、総合倍率 6 000~40 000 倍の電子顕微鏡写真中に存在する 2 次炭化物の全数（500~2 000）について、縦、横 2 辺の計測を行つて面積を算出し、その算術平均値から、形状を正方形と仮定して求めた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 ボイドの発生状況

改質炉反応管におけるボイドの発生状況の代表例として、反応管 A において、管の長手方向に沿つてほぼ等間隔に観察した結果を、Photo. 1 に示す。観察面は、周方向断面である。頂部側の第 1 素管にはボイドは認められないが、それよりも下の素管では、全面にボイドないしは微小亀裂 (micro-fissure) が認められる。各部位におけるボイドの発生率（面積率）は、Photo. 1 の中に表示してあるとおりであるが、これを図示したものが Fig. 2 である。これからわかるように、頂部フランジから約 3~6m の帯域の劣化が著しく、クリープき裂はそのほ

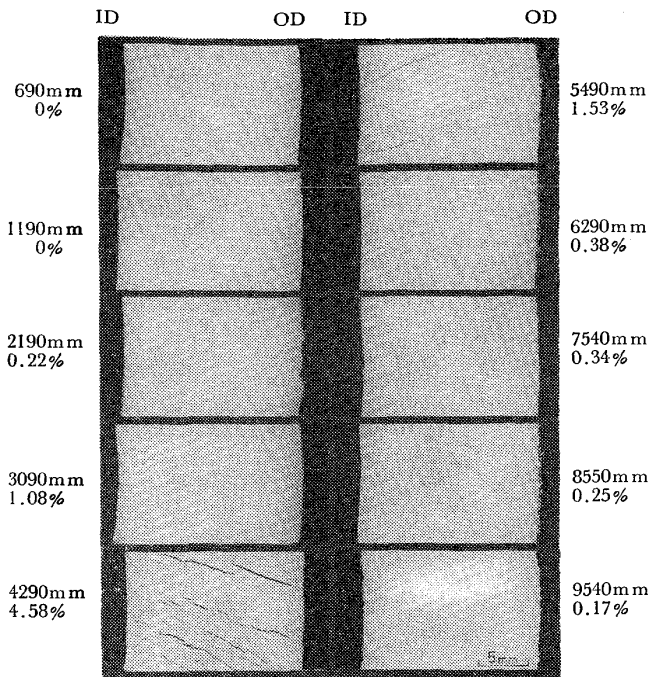


Photo. 1. Microfracture formation along tube length at the reformer tubing A. Distance from the top flange (mm) and area fraction of voids (%) are represented.

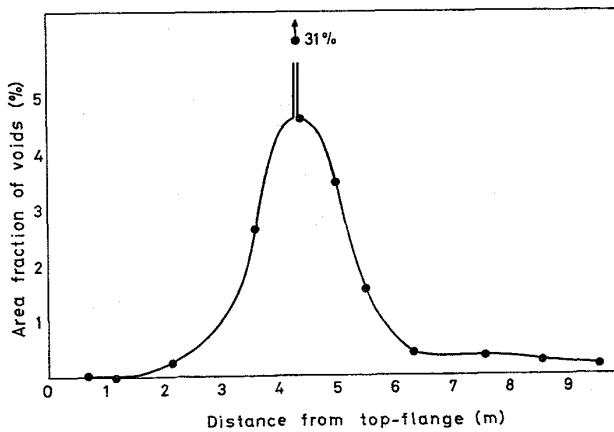


Fig. 2. Longitudinal distribution of area fraction of voids in the reformer tubing A.

ぼ中央部で貫通している。この帯域は、針状の $\sigma$ 相が認められることが多い事実<sup>3)</sup>が示すように、正常運転時においては、必ずしも最高温度部ではないが、反応管内面における酸化スケールの生成が他の部分よりも著しいことに誘発されて、ホット・スポットが形成されやすいこと<sup>11)</sup>や、負荷変動に起因する熱応力の影響が他よりも大きいことから、クリープ損傷を受けやすい。き裂貫通部におけるボイドの面積率は、Fig. 2の場合 31%もあるが、そのすぐ近傍のき裂未貫通部では、4.6%程度に急

激に減少し、そこから上方、下方へと離れるにつれて漸減している。ボイドの面積率の分布に見られるこのような傾向は、反応管E(クリープき裂貫通部:42%,その近傍の未貫通部:4.57%)をはじめ、クリープ破壊したすべての反応管に共通して見られたものであつて、ボイドの面積率が、クリープ破壊に至るか否かを表わす良い指標となつていることを示唆しているといえる。なお、ボイドの発生傾向には、このような反応管長手方向の分布のほか、加熱バーナーと反応管との相対位置関係に支配されて、円周方向の分布も重畳して来ることが多い。

3.2 微細組織変化

Photo. 2は、ボイドの面積率が、0.17, 0.57, 1.07, 1.47, 2.90 および 4.58%の各段階にあるものについて、金属顕微鏡によるマイクロ組織観察、およびカーボン抽出レプリカ法を用いて、電子顕微鏡による2次炭化物の析出状態の観察を行つた結果の一部を示したものである。多くの研究者が指摘しているように、クリープ劣化が進むにつれて、2次炭化物の粒径の粗大化、2次炭化物の分布密度の減少、depleted zoneの拡大などの金属組織学的変化が進行している。これらの金属組織学的因子のうち、2次炭化物の分布密度と depleted zoneの幅については、写真からわかるように、2次炭化物/depleted zone境界が判然としないために測定がむづかしく、一定の定量的傾向を見出すことは困難である。しかるに、2次炭化物の平均粒子径とボイドの面積率との間

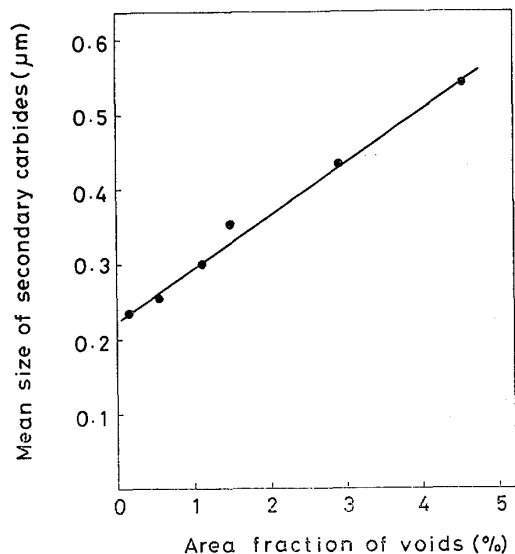


Fig. 3. Relationship between area fraction of creep voids and mean size of secondary carbides in the creep damaged HK-40 reformer tubings.

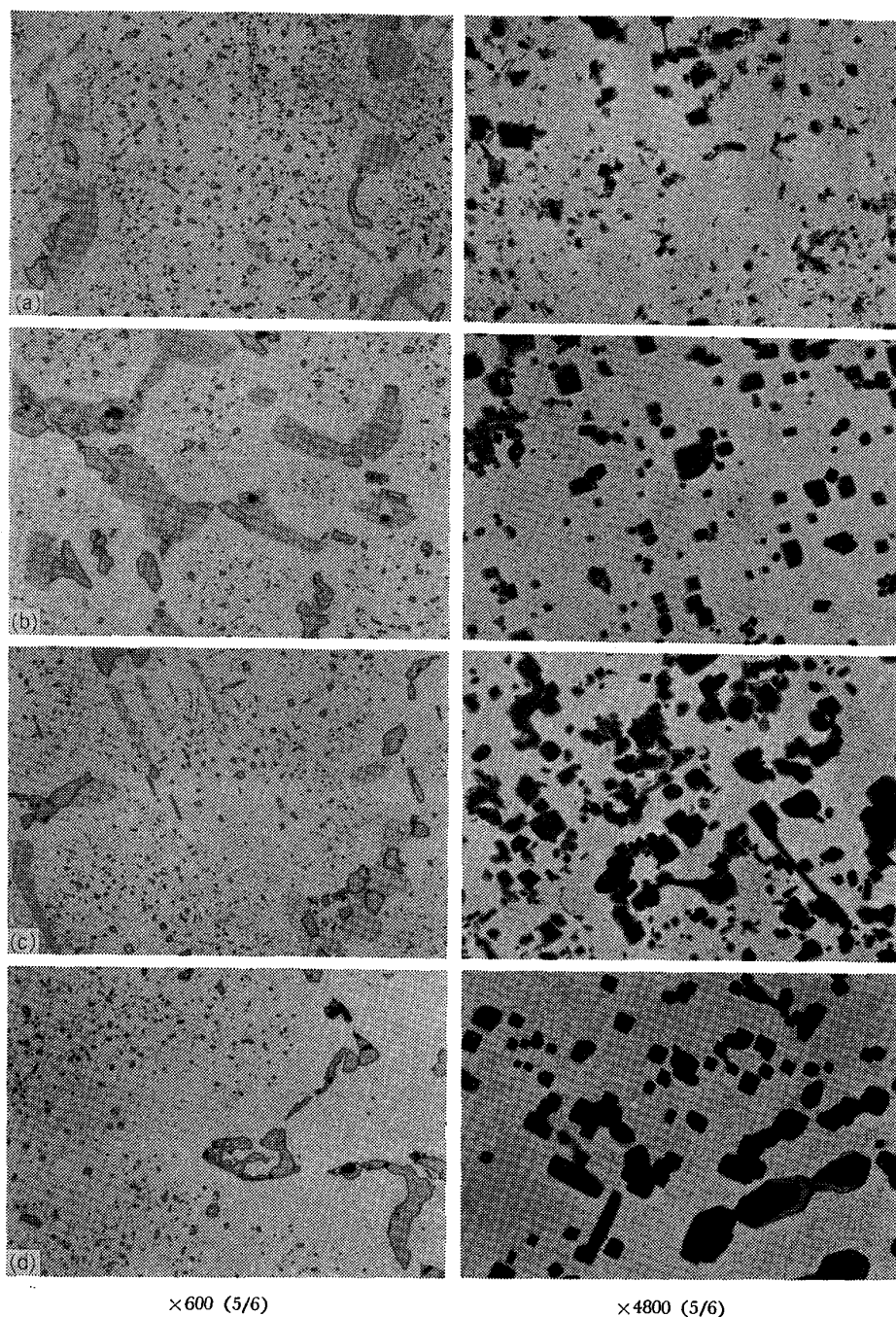


Photo. 2. Optical and electron microstructures (10N-NaOH electrolytic etch and carbon extraction replica, respectively) of creep damaged HK-40 reformer tubings. Area fraction of voids is (a) 0.17, (b) 1.47, (c) 2.90 and (d) 4.58%, respectively.

には, Fig. 3 のような非常によい相関が見られる.

### 3.3 クリープ強度

Fig. 4 は, 破断時間 0.1 h (ボイド面積率 4.92%, 871°C, 応力 5.3 kg/mm<sup>2</sup>) ~ 破断時間 9 326.5 h (ボイド面積率 1.07%, 850°C, 応力 2.0 kg/mm<sup>2</sup>) にわたるクリープ破断試験の結果を,  $P = T \times 10^{-3} (\log t + 15)$ ,  $T$ : 温度(°K),  $t$ : 破断時間 (h) の形の Larson-

Miller 指数を用いて整理し, これと, ボイドの面積率  $V$  (%) との関係を示す。一定の応力レベルのもとにおける  $P$  と  $V$  とは直線関係にあり, 各直線はたがいに平行である。すなわち,  $P$  と  $V$  との間には,

$$P = C(\sigma) - 0.60V$$

の関係がある。ここで,  $C(\sigma)$  は, 直線と縦軸との切

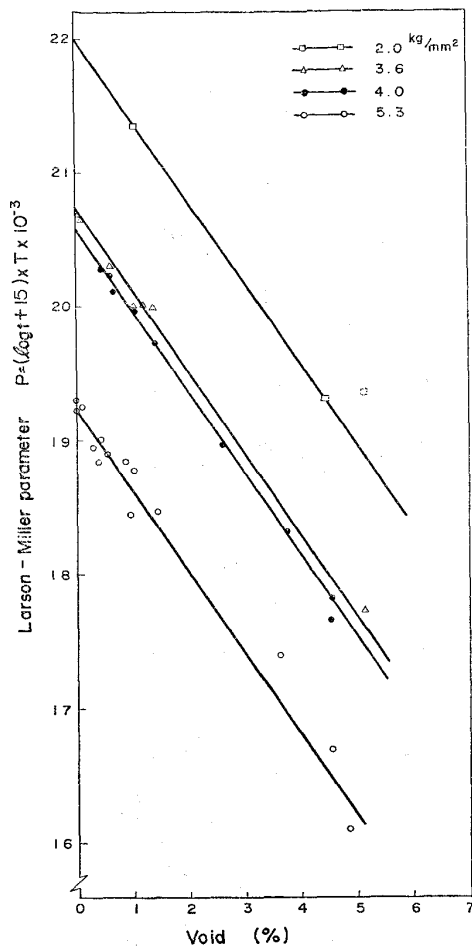


Fig. 4. Results of creep rupture tests of service damaged HK-40 reformer tubings in relation to area fraction of voids.

片であつて、応力  $\sigma$  に依存して変化する。この結果は、より多くの応力レベルの下でクリープ破断試験を行つて密度の高い線図を作成すれば、使用温度と使用応力とを決め、ボイドの面積率を実測することにより、その時点で期待できる寿命  $t$ 、すなわち残存寿命が推定出来ることを意味している。

Fig. 5 は、一定のボイドの面積率  $V$  (%) を有する試験片 (ただし、 $1.05V \sim 0.95V$  の範囲内のもの) を、種々の温度と応力条件下で試験した結果を、応力~Larson-Miller 指数の関係で整理した、いわゆる Larson-Miller 線図である。図には、本報の試験結果のほか、B. ESTRUCH のマスター・カーブ<sup>1)</sup>、西野のマスター・カーブ<sup>2)</sup>、さらには、太田らが、メタノール・プラントで 33 000 h 使用されてクリープ破壊を起こした反応管のクリープ破断試験で得た結果<sup>13)</sup>、武川らが、62 000 h 使用された反応管の短時間クリープ破断試験で得た結果<sup>14)</sup>、も併記してある。図のように、ボイドの発生量がごく少ない段階 ( $V=0.2\%$ ) の材料の試験結果は、B. ESTRUCH のマスター・カーブにほぼ平行であるが、0.5% 以上のボイドを発生している材料の試験結果は、いずれも、西野のマスター・カーブを、水平方向に平行移動させた曲線上にのっている。その平行移動量は、ボイドの面積率に依存しており、ボイドの面積率が大きいほど低指数側、すなわち、短寿命側へと移行している。このことは、ボイドの面積率が明らかとなれば、Fig. 4 の説明の中で触れたような数多くのクリープ破断試験によらずとも、推定で、そのボイド発生状態における Larson-Miller 曲線

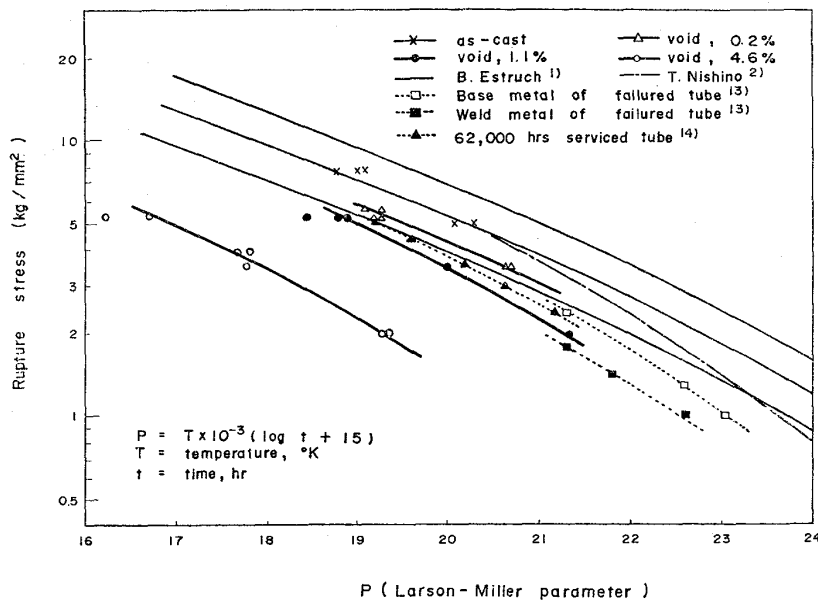


Fig. 5. Larson-Miller diagram for service damaged HK-40 reformer tubings.

を引くことができ、それに基づいて、数値計算で残存寿命が推定できる可能性があることを示唆している。なお、供試材の as-cast 時のクリープ破断強度は、マスター・カーブの中央値曲線上に位置している。

3.4 残存寿命推定式

クリープ破断試験の結果と、ボイドの面積率との間には、Fig. 4 あるいは Fig. 5 のような良い相関々係があり、ボイドの面積率はまた、2次炭化物の平均粒子径とも良い相関を有している。従つて、ボイドの面積率、2次炭化物の平均粒子径、のいずれを用いても、残存寿命の推定に結びつくと考えられるが、前者を求める方が、実験手法的にいつでもはるかに簡便で、精度も十分にあることから、ここでは、ボイドの面積率を用いることにする。

Fig. 4, Fig. 5 から、面積率  $V\%$  のボイドを発生している反応管の Larson-Miller 曲線は、西野のマスター・カーブの中央値曲線を、 $0.60+0.60V$  だけ平行移動させたものである。すなわち、ある応力レベル  $\sigma$  (kg/mm<sup>2</sup>) における西野のマスター・カーブ上の点  $P_0$  に対応する、ボイド発生材の Larson-Miller 曲線上の点  $P$  は、

$$P_0 = P + 0.60 + 0.60V \dots\dots\dots(1)$$

$$P = T \times 10^{-3} (\log t + 15) \dots\dots\dots(2)$$

の関係で求まる。一方、西野のマスター・カーブの中央値曲線は、次式のように2次回帰される<sup>15)</sup>。

$$\log \sigma = -0.7374 + 0.2994 P_0 - 0.01130 P_0^2 \dots(3)$$

$$P_0 = T_0 \times 10^{-3} (\log t_0 + 15)$$

ここで、 $T_0$ ,  $t_0$ ,  $P_0$  は、西野のマスター・カーブの中央値曲線を満足する温度、時間、Larson-Miller 指数の組合せ(いいかえると、as-cast 材の値)である。(2)式の中の  $t$  は、ボイドの面積率  $V$  (%) の材料が、温度  $T$  (°K) の条件下で示すと期待される寿命であるから、残存寿命に他ならず、 $V$  の定測値と、今後の使用条件  $T$ ,  $\sigma$  を決めることにより、(1), (2), (3) の3つの式から数値計算で求まる。

この計算過程は、

(1) 使用応力  $\sigma$  を求めることにより、西野のマスター・カーブ上に、初期寿命に対応する Larson-Miller 指数、点  $P_0$  を得る。

(2) その材料に、面積率  $V$  のボイドが生成した場合の Larson-Miller 曲線を推定し、その上に、残存寿命  $t$  に対応する Larson-Miller 指数、点  $P$  を得る。

(3) 使用温度  $T$  を決めることにより、残存寿命  $t$  を得る。というように整理されるが、この過程をノモグラフにすると Fig. 6 が得られる。この残存寿命の推定で実

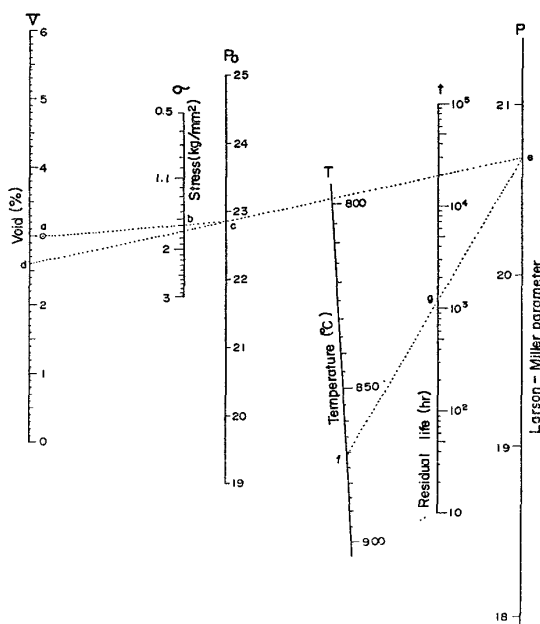


Fig. 6. Nomogram for the calculation of residual creep lives of existing cast HK-40 reformer tubings as a function of observed area fraction of voids,  $V\%$ , scheduled operating stress, kg/mm<sup>2</sup>, and temperature,  $T$  °C. Example: residual life with  $V=2.6\%$ ,  $\sigma=1.6$  kg/mm<sup>2</sup> and  $T=871^\circ\text{C}$  is 1216 hours.

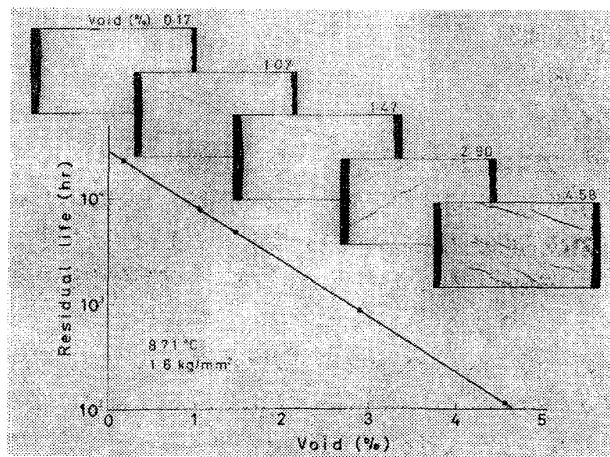


Fig. 7. Relationship between area fraction of voids and residual creep life estimated using the nomogram in Fig. 6.

測を必要とするものは、ボイドの面積率のみである。

3.5 残存寿命の推定例

Fig. 7 は、使用温度 871°C, 使用応力 1.6 kg/mm<sup>2</sup> の条件下において、ボイドの面積率が、0.17, 1.07, 1.47, 2.90 および 4.58% のものが有する残存寿命を、(1)~(3)式を用いて推定した結果を、それぞれのマクロ写真と共に示したものである。ボイドが出始めた段階では約 25000 h あつた残存寿命が、ボイドの量が増すにつれて指数関数的に消耗し、1% を越えると、 $V=1.07$

% で 7713 h というように 1 年を割り、隣りあうボイド同志が連結して微小き裂が認められるようになる  $V=1.5\%$  程度になると 5000 h, 微小き裂の全長が肉厚の  $1/2$  程度のものが現われる  $V=3\%$  程度になると、残存寿命は 1000 h を割る. ROACH<sup>12)</sup> は、3 次クリープに入る時点で寿命の  $3/4$  が消費されており、クリープき裂が外径から  $1/4$  inch の所へ達した時点で寿命が尽きるとしているが、上記の推定値はこれと完全に一致している。

本推定法によれば、Larson-Miller 線図の特質からいって、たとえ使用条件が違う反応管であつても、所期寿命  $10^5$  h の設計条件を満たす温度と応力条件の組みあわせの下であれば、同一の残存寿命を示すはずである。しかし、例えば、 $V=1.47\%$  において、 $871^\circ\text{C}$ 、 $1.58$  kg/mm<sup>2</sup> では 5065 h であるものが、 $950^\circ\text{C}$ 、 $0.67$  kg/mm<sup>2</sup> では 6141 h というように、温度が高いほうが残存寿命は長目に出る。これは、2 次回帰した西野のマスター・カーブが、高応力側では ESTRUCH のマスター・カーブよりも高指数側に位置しているためである。もし、高応力側では ESTRUCH のマスター・カーブを用いることにして残存寿命を推定すると、使用条件の違いによって残存寿命が違って出て来るといふことはなくなるが、実用上問題となるほどの誤差をもたらすわけではないので、西野のマスター・カーブのみで十分であると考えられる。

### 3.6 推定精度について

本推定法の精度を評価するためには、非破壊的あるいは破壊的にボイドの面積率を定量した上で、実炉中でクリープ破断するまで使用するのが最も確実な方法であることはいうまでもないが、現実には不可能なことであるから、傍証をもつて検証する以外に方法はない。本推定法の精度がかなり高いものであることの裏付けとしては、次のような点をあげることができる。

(1) 本推定法算出の根拠としたクリープ破断試験は、HART の指摘<sup>9)</sup> のように、供試材が実際に供用されていた温度と応力に近いレベルでも行われたもので、例えば、 $V=1.07\%$ 、 $850^\circ\text{C}$ 、 $2.0$  kg/mm<sup>2</sup>、破断時間 9326 h というようなデータも包含されているというように、かなり実情に見合ったものである。また、従来のこの種の試みでは、同じ反応管であつても、場所により劣化の進行度が異なっていることは無視して、累積使用時間のみ注目した解析が行われていたが、本報では、劣化の進行度を指標にして解析しているため、より確実性を帯びたものとなつていふと考えられる。

(2) 3.1 で述べたように、クリープき裂貫通部を

含むごく狭い範囲内のボイドの面積率は、 $30\sim 40\%$  もあるが、そのすぐ近傍のき裂貫通寸前部では  $4.6\%$  程度であり、その残存寿命は、Fig. 7 で約 100 h である。

(3) Fig. 7 の  $V=2.9\%$  の反応管は、反応管 C の第 2 素管である。この炉は、これ以後負荷を半減させ、できるだけ温度変動の出ないような操作を行うことにより、その 1769 h 後に更新したが、ボイドの発生量は  $3\%$  台に留まつており、漏洩に至つたものはなかつた。

(4) THÖLÉN は、Cr Ni Mo 鋼がボイドを生成してクリープ破壊する際に、 $0.9\%$  の密度変化を観察したが<sup>16)</sup>、LINDBORG<sup>16)</sup> は、この値は、隣あうボイドが連結して成長するというモデルに、統計的手法の破壊力学を適用して得られる結果とほぼ一致としている。本試験で観察された、クリープ破断寸前のボイドの面積率  $4.6\%$  を密度変化に換算すると、 $0.98\%$  となり、上述の値と同レベルとなる。

このような事から、本推定法は、残存寿命 1 年以下では、実用に十分な精度を有しているとみなされる。ただし、本推定法で必要とする設定条件のうち、応力は、反応管の諸次元と使用圧力が明らかとなれば正確に求めることができるので問題ないが、温度とボイドの面積率は、管の長手方向、周方向に複雑な分布を見せるため、おのおのの最大値を適格にとらえて推定に供することが、精度の高い評価の鍵となる。特に、本推定法のように、Larson-Miller 指数を用いる場合の温度の寄与は非常に大きく、例えば、ボイドの面積率  $1\%$ 、応力  $1.6$  kg/mm<sup>2</sup> の場合、 $870^\circ\text{C}$  では 8720 h の残存寿命が、温度が  $1^\circ\text{C}$  上昇すると、8393 h というように、 $4\%$  も短くなる。

### 3.7 反応管更新の目安

以上の検討の結果、本推定法が、実用に値する精度と汎用性を持ちあわせていると判断されるので、3.5 での推算結果を基に、反応管の更新の目安を、4 段階のボイドの析出状態と対応させて設定すると、Table 3 のようになる。たいていのプラントでは、年 1 回の頻度で定期整備が行われることを考えると、残存寿命 1 年、すなわちボイドの面積率が  $1\%$  に達した時点で、新しい反応管の製作にとりかかることが必要とならう。

本推定法では、反応管を少なくとも 1 本は破壊検査に供することが前提となつていふが、それが全体の劣化傾向を代表していない場合（安全側指向の立場からは、最も劣化の著しいものでない場合）には、判断を誤ることになる。面積率  $1\%$ （体積率では  $0.1\%$ ）の微小欠陥であるボイドの生成を、非破壊的に検知できることが望まれるが、現状では不可能であるため、操業中の温度管理



Table 3. Criterion for the renewal of reformer tubings.

Area fraction of voids (%)	Characteristics of microfractures	Residual life (h)	Measures
0.1	Small amount, random and unoriented voids appear	Less than one-fourth the life	Requiring of care for the progress of creep damage
1	Alignment of voids begins	Less than one year	New tubes are to be prepared
3	Fissures which exceed one-half of tube wall thickness appear	Less than two months	To be renewed
4.5	Some of fissures go through the tube wall	Gone	To be just renewed

記録などに基づいて、クリープ損傷の最も著しい反応管を抜き取つたうえ、その中で最も損傷度の大きい部位のボイドの生成状況を把握することが必須である。

### 3.8 他の残存寿命推定法について

#### 3.8.1 寸法計測

反応管の外径の経時変化を監視することがクリープ劣化度の判定に有効であることは、武川ら<sup>4)</sup>をはじめ、広く指摘されている。今、当初の内径、肉厚を、それぞれ  $r_0$ 、 $t_0$  とすると、当初の反応管の断面積  $S_0$  は、

$$S_0 = 2\pi t_0 \left( r_0 + \frac{t_0}{2} \right)$$

で表わされる。この反応管を使用して、ボイドの面積率が  $V\%$  になった時の断面積を  $S$  とすると、

$$S = \left( 1 + \frac{V}{100} \right) S_0 = \left( 1 + \frac{V}{100} \right) 2\pi t_0 \left( r_0 + \frac{t_0}{2} \right)$$

である。従つて、内径、肉厚、外径の変化は、いずれも  $\sqrt{1 + \frac{V}{100}}$  に比例するはずである。 $V$  に対する  $\sqrt{1 + \frac{V}{100}}$  は、Fig. 8 のようにほぼ直線関係にある。残存寿命が、 $V$  の増加につれて指数関数的に短くなることと照らしあわせると、寿命の消耗につれて現われる外径の変化は、初めはごく緩慢であるが、 $V > 1\%$  というような末期においては著しく急激である。クリープ破壊した反応管で実測された外径変化は、反応管Aでは 161.5→165 mm、反応管Eでは 150→152.5 mm、比率にするとそれぞれ、1.022、1.017 である。一方、その時のボイドの面積率は 4.6% であり、Fig. 8 から外径の変化率は 1.023 となるから、外径変化の実測値は、ボイドの面積率から推定される値と良く一致している。このように、外径の変化は、クリープ劣化の指標として信頼性の高いものである。しかし、変化の立ちあがり急であり、実測される変化率も、HK-40 のように延性に乏しい材料では高々 2% どまりであるため<sup>4), 11)</sup>、実際の炉の中でこれを精度よく検出することは非常にむずかしい。

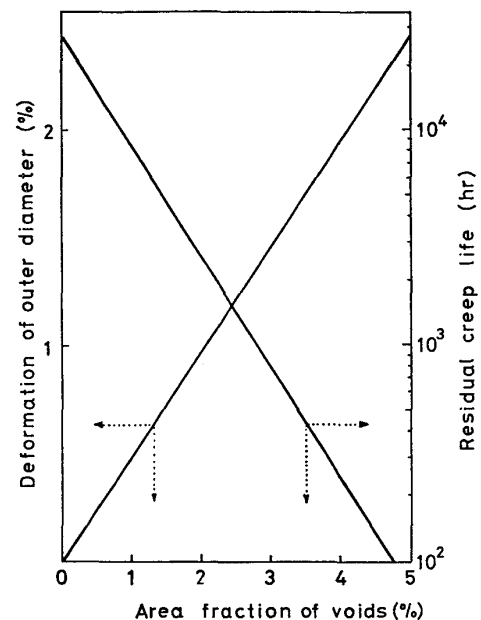


Fig. 8. Theoretical deformation of outer diameter of HK-40 reformer tubing as a function of area fraction of voids and residual life.

#### 3.8.2 累積損傷則

WOODFORD<sup>17)</sup> も指摘しているように、クリープ損傷を受けた材料の Larson-Miller 曲線が、新材のそれに平行であれば、累積損傷則が成立していることになる。Fig. 5 と (1) 式とから、次の関係が得られる。

$$\log \frac{t_0}{t} = \frac{0.60 + 0.60V}{T \times 10^{-3}}$$

## 4. 結 言

改質炉で約 40 000~70 000 h 使用された HK-40 製遠心鑄造反応管の金属組織観察、およびクリープ破断試験を行つて、次のような結果を得た。

(1) 3次クリープ期に入った HK-40 製遠心鑄造反応管の劣化度を表わす指標としては、ボイドの面積率と、2次炭化物の粗大化の程度(平均粒子径)が優れているが、定量性と測定の簡便さの点で前者の方がまさる。

(2) 面積率  $V$  (%) のボイドを発生している HK-40 製遠心鑄造反応管の残存寿命は、次式から数値計算で求まる。

$$\log \sigma = -0.7374 + 0.2994 P_0 - 0.01130 P_0^2$$

$$P_0 = P + 0.60 + 0.60V$$

$$P = T \times 10^{-3} (\log t + 15)$$

ここで、 $\sigma$  : 今後の使用応力 (kg/mm<sup>2</sup>)

$T$  : 今後の使用温度 (°K)

$t$  : 残存寿命 (h)

(3) 10 万 h の寿命を予期して設計され、使用されている HK-40 製遠心鑄造反応管では、隣あうボイドが連結し始める ボイドの面積率  $V=1\%$  の劣化段階が更新の目安であり、この時点で残存寿命は1年を割る。

最後に、本研究の遂行にあたって御指導を賜りました東京大学工学部藤田利夫教授、本研究の発表を許可された東京瓦斯(株)技術研究所高橋盛夫部長、本研究に協力された同研究所の榎本三枝子、大内健次郎の両氏、ならびに同社工務部の関係諸氏に対し、深甚なる感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) B. ESTRUGH and C. LYTH: Materials Technology in Steam Reforming Processes, ed. by G. EDELEANU, (1966), p. 29 [Pergamon Press]
- 2) 西野知良, 賀川直彦: 石油学会誌, 11 (1968) 11, p. 865
- 3) K. KASAHARA: Proceeding of the 18th Japan Congress on Materials Research, (1975), p. 57 [The Society of Materials Science, Japan]
- 4) 武川哲也, 石丸 裕: アンモニアと工業, 28 (1975) 1, p. 2
- 5) 木原重光, 浅川幸一, 大友 暁, 雑賀喜規: 石川島播磨技報, 16 (1976) 6, p. 627
- 6) 武川哲也, 石丸 裕: 化学工学協会第 42 年会講演要旨集, (1977) E102, p. 283
- 7) 行俊照夫, 吉川州彦: 耐熱金属材料研究委員会研究報告, 10 (1969), p. 229
- 8) R. V. HART: Metal Technol., (1976) Jan., p.1
- 9) C. F. ETIENNE and W. HUSSLAG: Arch. Eisenhüttenw., 48 (1977) 9, p. 495
- 10) D. B. ROACH: 私信
- 11) K. KASAHARA: Mat. Protect. Perform., 13 (1974) 11, p. 31
- 12) D. B. ROACH: Mat. Eval., 30 (1972) 11, p. 229
- 13) S. OHTA and M. SAORI: Paper submitted to A. I. Ch. E. Symposium on Safety in Ammonia Plants and Related Facilities, (Aug. 1977)
- 14) 武川哲也, 石丸 裕: 化学工学協会第 42 年会講演要旨集, (1977) E103, p. 285
- 15) 横尾幸雄: 私信
- 16) U. LINDBORG: Acta Met., 17 (1969), p. 521
- 17) D. A. WOODFORD: Paper presented at Internat. Conf. on Creep and Fatigue, Sheffield, (1974), [Institution of Mechanical Engineers]