

技術報告

HK40 および HP 遠心鑄造管の高温長時間加熱材の
高温強度と延性福井 寛*・佐々木良一*²・幡谷 文男*²・石塚紘明*High-Temperature Strength and Ductility of HK40 and HP Centrifugal
Casting Tube after Long-Term High-Temperature Heating

Yutaka FUKUI, Ryoichi SASAKI, Fumio HATAYA, and Hiroaki ISHIZUKA

Synopsis:

A study has been made on the high-temperature properties after long-term high-temperature heating of HK40 (25Cr-20Ni) and HP (25Cr-35Ni) centrifugal casting tubes which are widely used as reformer tubes in the steam reforming process or cracking tubes in the ethylene producing equipments.

In the short time tensile testing at 700°C or below, there is a marked deterioration in the ductility of HK40 and HP after long-term heating between 800° and 982°C. At testing temperature above 700°C, the ductility of HK40 is increased by long-term heating, whereas that of HP is not affected by long-term heating.

In the creep rupture testing, HK40 after long-term heating shows lower gradient in the $\log \sigma$ vs. $\log t$ curve than that of the as cast alloy and, hence, its long time rupture strength is markedly superior to that of as cast alloy. However, HP after long-term heating shows lower strength and higher ductility in creep rupture testing as compared with the as cast alloy.

1. 緒 言

近年化学プラントの急速な発達とともに装置が大容量化され、それとともに反応管や分解管などに使用される耐熱鑄鋼は苛酷な条件下で使用される。このため、最近これら反応管や分解管に割れ事故が発生し問題となつてゐる。従つて使用途中で残余寿命を推定し、新しい材料に取り換える判断を下さねばならないという問題が生じつつある。しかしこれら耐熱鑄鋼の使用後の調査^{1)~4)}は実機から採取したものはもちろん実験的に加熱したものでも最高 5000 h までである。従つて加熱条件が明確でしかもさらに長時間加熱したものについて調査する必要がある。本報は HK 40 (0.4C-25Cr-20Ni) 遠心鑄造管(以下遠鑄管と呼ぶ) および HP (0.4C-25Cr-35Ni) 遠鑄管について最高 10000 h の加熱を行い、高温引張特性及びクリーブ破断特性について検討する。

2. 試料および実験方法

Table 1 に供試材の化学成分を示す。供試材は HK40, HP とも遠鑄管であり、HK40 は外径 147, 厚さ 25 mm, HP は外径 128, 厚さ 15 mm である。以上の遠鑄管を 100 mm の長さに切断し、40 kW マッフル炉にて加熱し

た。炉内の温度分布は $\pm 4^\circ\text{C}$ である。加熱条件をできるだけ同じにするために 2500~3000 h ごとに供試材の炉内位置を換えた。加熱温度は HK40 では 800°C, 900°C, 982°C, HP では 900°C, 982°C で、加熱時間はいずれも最高 10000 h を目標にし途中、1000 h および 5000 h 加熱材についても検討した。引張試験は直径 8 mm, 平行部長さ 40 mm で標点距離 40 mm (室温のみ $4\sqrt{\text{断面積}}$) の試験片を用い、室温から 1100°C まで行つた。クリーブ破断試験片は直径 6 mm, 平行部長さ 30 mm で標点距離 30 mm とし、HK40 は 800°C, 900°C, 982°C, HP は 900°C, 982°C でそれぞれクリーブ破断試験を行つた。

3. 実験結果および検討

3.1 引張強さ

Fig. 1 に HK40, Fig. 2 に HP の 10⁴ h 加熱後の引張試験結果を示す。Fig. 1 の HK40 についてみると、引張強さは試験温度が 800°C 以上の場合、加熱による影響はみられないが、室温および 400°C では加熱による低下が認められ、特に室温では加熱温度の上昇とともに著しく低下する。絞りについてみると、試験温度が低い場合は加熱による著しい低下がみられるが、試験温度が

昭和 54 年 4 月本会講演にて発表 昭和 56 年 4 月 10 日受付 (Received Apr. 10, 1981)

* (株)日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., 3-1-1 Saiwai-cho Hitachi 317)

*² (株)日立製作所日立研究所 工博 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.)

Table 1. Chemical compositions (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Gas (ppm)		
									O	N	E
HK40	0.42	1.3	1.1	0.021	0.016	25.1	21.1	0.10	80	458	5.2
PH	0.40	0.8	0.7	0.015	0.014	25.6	34.2	0.10	68	483	9.6

HK40 : O.D.147φ×25t HP : O.D.128φ×15t

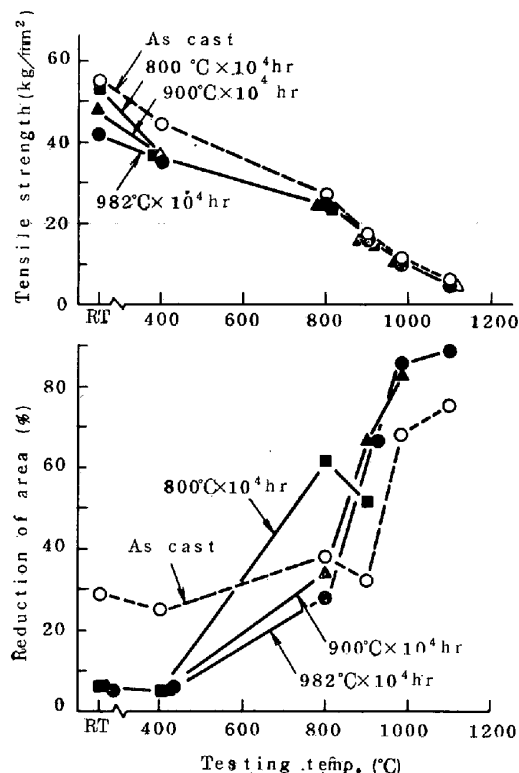


Fig. 1. Tensile properties for HK 40 centrifugal casting tube after long time heating.

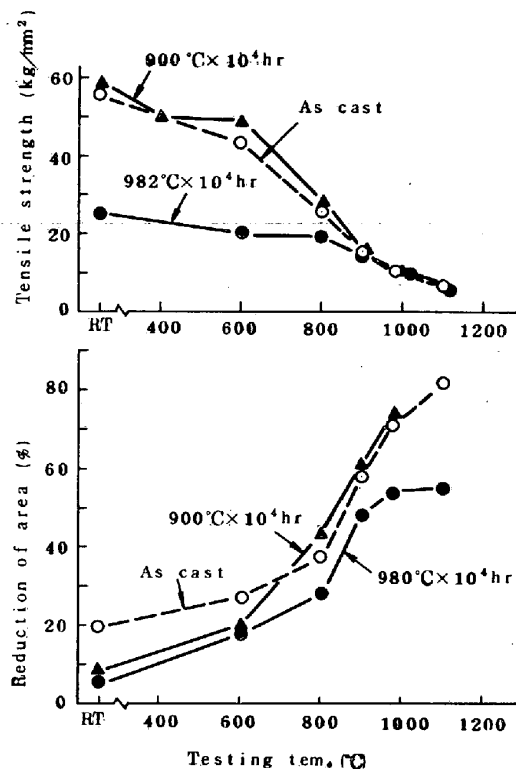


Fig. 2. Tensile properties for HP centrifugal casting tube after long time heating.

高くなると加熱材は加熱前 (As cast) よりも大きくなる。Fig. 2 において HP の加熱後の引張強さについてみると、900°C の加熱材では加熱前の強さとはほとんど変わらないが、982°C の加熱材は試験温度 800°C 以下では著しい低下を示す。絞りについては HK40 と同様、試験温度の低い場合は低下が大きい。

ここで HK40 について加熱による脆化が試験温度約 700°C 以下に限られる点について考察する。後で Photo. 1 および Photo. 2 に示すように、高温加熱により結晶粒界、セル境界およびマトリックスに著しい二次炭化物の析出が生ずる。また二次炭化物は As Cast 材の高温引張試験中にも析出する。引張試験前にすでに二次炭化物が多く析出している加熱材は粒内での変形、破壊が優先する温度域、すなわち 700°C 以下では破断延性が小さい。As Cast 材は試験温度が低い場合には二次炭化物の析出がみられないため加熱材よりも優れた延性を示す。一方、試験温度が 700°C を越えると As Cast 材では過飽和に固溶している C が加熱と変形による析出促進効果

とにより炭化物として短時間で著しい析出を起こす。この試験中に析出する多量の二次炭化物により変形は阻止される。一方、加熱材は二次炭化物がすでに多く析出しているので、As Cast 材のように試験中に析出する場合と比較すれば粒界、粒内に密集して析出する炭化物は少なく、また、粒界での炭化物も分断、球状化しており As Cast 材よりは変形しやすい状態にあると思われる。従って試験温度 700°C 以上では加熱材の方が As Cast 材よりも延性が大きい。試験温度が 1000°C 以上では一部の炭化物の固溶あるいは As Cast 材でも炭化物の析出が少ないため、加熱材と As Cast 材との差は縮まる。一方、二次炭化物の析出の少ない HP は試験温度 700°C 以上では As Cast 材と比較し、900°C 加熱材はほぼ同じ値となり、982°C 加熱材は低くなる。

3.2 クリープ破断特性

Fig. 3 に HK40 遠鑄管および HP 遠鑄管の 800~982°C, 10⁴ 時間加熱材のクリープ破断試験の結果を As Cast 材と比較して示す。HK40 は加熱により、長時間

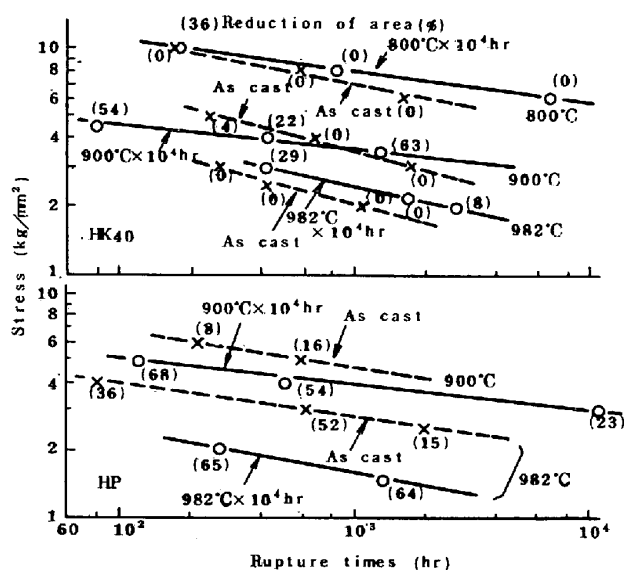


Fig. 3. Creep rupture strength for HK 40 and HP centrifugal casting tube after long time heating.

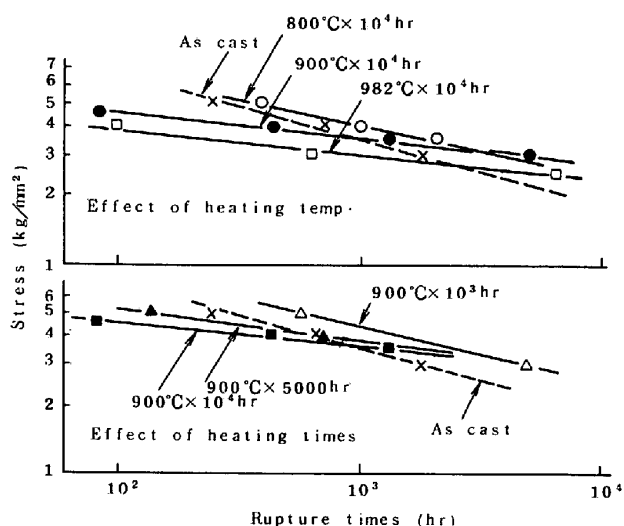


Fig. 4. Effect of heating temperature and heating times on creep rupture strength for HK 40 centrifugal casting tube (900°C).

側のクリープ破断強さが高くなる。さらに注目すべきことはクリープ破断時の絞りが増加によって著しく大きくなることである。

HP では加熱材は As Cast 材よりもクリープ破断強さは低下するがクリープ破断絞りは大きくなる。HK40 遠心鋳管加熱材のクリープ破断強さに対する加熱温度と加熱時間の影響を分けて Fig. 4 に示す。まず加熱温度の影響について検討する。クリープ破断試験温度は 900°C である。800°C×10⁴h では As Cast 材よりもクリープ破断強さが大きくなる。加熱温度の上昇とともにクリープ破断強さは低下するが応力-破断時間曲線（以下、 $\sigma-t$ 線と呼ぶ）の傾きがゆるやかになり、長時間ではいずれ

の加熱材も As Cast 材以上のクリープ破断強さを示す。Fig. 4 の下図において加熱時間の影響をみると、900°C×10³h 加熱材が最もクリープ破断強さが大きく As Cast 材以上の値を示す。加熱時間が長くなると強度は低下するが $\sigma-t$ 線の傾きがゆるやかになるために長時間側での強度は改善され、As Cast 材以上を示すようになる。HK40 遠心鋳管において加熱温度と加熱時間を次式で示すパラメータ P で表し、これと試験温度 900°C でのクリープ破断強さとの関係を示したのが Fig. 5 である。

$$P = T(5 + \log t) \times 10^{-3}$$

ここで T は加熱温度 (K), t は加熱時間 (h) である。

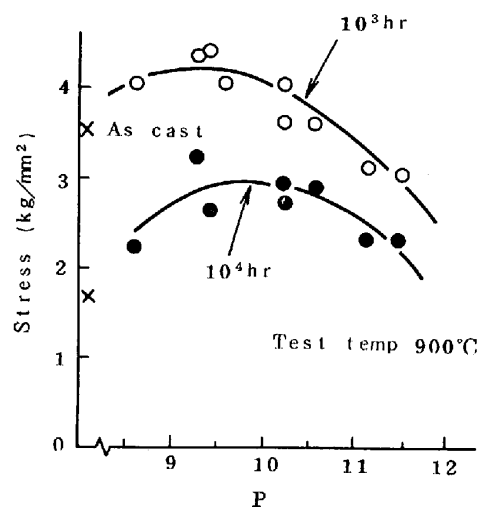


Fig. 5. Creep rupture strength for HK 40 centrifugal casting tube after long time heating.

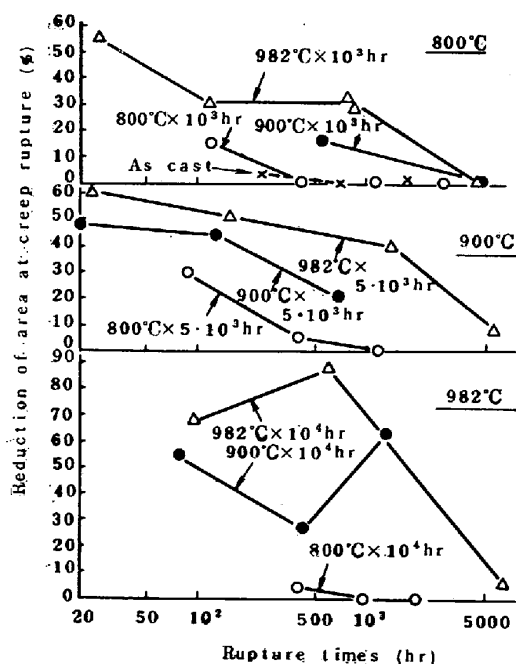


Fig. 6. Reduction of area at creep rupture for HK 40 centrifugal casting tube after long time heating.

10^4 h クリープ破断強さは $P=10$ で最大値を示し, $P=11$ でも As Cast 材よりも強度が大きい. 10^3 h 強さは $P=9.5$ 付近で最大値を示すようである.

Fig. 3 において加熱材のもう一つの特徴としてクリープ破断絞りが著しく大きくなることを述べた. Fig. 6 において HK40 遠心鑄管の加熱条件とクリープ破断絞りについて示す. 加熱材は As Cast 材に比較し, 絞りが大きく高温, 長時間加熱ほど大きい絞りを示す.

3.3 クリープ破断強さ, 絞りおよび σ - t 線の関係

加熱材はクリープ破断絞りが大きく, σ - t 線の傾きがゆるやかになり長時間側ではクリープ破断強さが大きくなることはすでに述べた. Fig. 7 はクリープ破断絞りと σ - t 線の傾きとの関係を示す. ただし, クリープ破断絞りは破断時間の経過とともに小さくなり長時間では 0 となるので, 絞りとしては Fig. 6 において 100 h でのクリープ破断絞りを内挿した. この場合内挿の困難なものは除いた. また σ - t 線の傾きは, $\log \sigma = a + b \log t$ (σ : 応力 (kg/mm^2), t : 時間 (h), a, b は定数) の b で表した. Fig. 7 に示すように, 100 h クリープ破断絞りと σ - t 線の傾きは良い相関性があり絞りの大きいものは傾きが小さい. 傾きの小さいものは当然長時間側でのクリープ破断強さが大きくなる. また絞りが約 15% 以下では傾きが -0.26 で一定値に達するので絞り 0~15% では -0.26 と考えてよい. 以上述べたように加熱材はクリープ破断絞りでみられるように高温延性が大きくなり, それとともに σ - t 線の傾きがゆるやかになり長時間側でのクリープ破断強さが大きくなる. クリープ破断

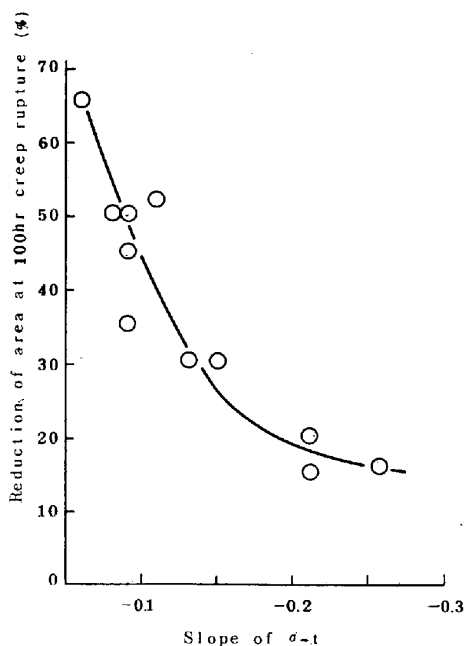


Fig. 7. Relationship between reduction of area at creep rupture and slope of σ - t .

絞りが大きくなるとともに σ - t 線の傾きがゆるやかになる現象は HP の金型鑄物⁵⁾あるいは他の Co 基耐熱合金でも認められている⁶⁾⁷⁾.

3.4 顕微鏡組織

Photo. 1 に HK40 および HP の As Cast 材 (加熱前) と加熱後の顕微鏡組織を示す. $800^\circ\text{C} \times 10^4$ h 加熱で共晶炭化物の周囲に二次炭化物が多く析出する. 綿くず状にからみあつて析出する⁵⁾のが特徴で, これが粒界あるいはセル境界, さらに粒内の変形抵抗を高めることが推察される. このような組織では Fig. 3 で説明したようにクリープ破断時の延性は小さい. $900^\circ\text{C} \times 10^4$ h 加熱材の組織は $800^\circ\text{C} \times 10^4$ h と比べて二次炭化物が少なくまた粒界炭化物が塊状に分割されるようになる. この状態になると著しく大きいクリープ破断絞りが得られ, Fig. 4 で示したように σ - t 線の傾きもゆるやかになり長時間側のクリープ破断強さが向上する. $982^\circ\text{C} \times 10^4$ h 加熱材は $900^\circ\text{C} \times 10^4$ h 加熱材と大差はないが, さらに二次炭化物の凝集粗大化が進み, 析出分布は均一に近づく. この状態では最も延性は大きいクリープ破断強さは $900^\circ\text{C} \times 10^4$ 時間加熱材よりも低い.

一方, HP の組織についてみると $900^\circ\text{C} \times 10^4$ h 加熱材では二次炭化物はまばらに析出しており, HK40 の $900^\circ\text{C} \times 10^4$ h 加熱材よりもさらに二次炭化物の析出がまばらになる. この状態では Fig. 3 で示したように As Cast 材よりクリープ破断強さが低くなる. また $982^\circ\text{C} \times 10^4$ h 加熱材の組織は HK40 の場合と異なり二次炭化物の析出はほとんどみられず, 粒界炭化物が成長粗大化している. Fig. 3 で示したように, この状態では延性は得られるがクリープ破断強さは著しく低下する. そして $982^\circ\text{C} \times 10^4$ h 加熱の HK40 よりクリープ破断強さが低くなる. HP は HK 40 に比べ Ni が 15% も多いことから C の固溶度が少なく⁸⁾ Photo. 1 の As Cast 材で示すように共晶炭化物の晶出量が多く, そのため二次炭化物の析出量が少なくさらに炭化物の成長速度も大きいものと考えられる.

以上の説明のように, 二次炭化物の析出分散度がクリープ破断強さや延性に大きく影響し, 結晶粒界やセル境界の析出分散度が大きくなれば延性が低下し, σ - t 線の傾きが大きくなつて長時間側クリープ破断強さが低下する. しかし, 粒界炭化物の成長, 凝集および粗大化がおこり二次炭化物の分散度が小さくなると延性は得られるがクリープ破断強さは低下する. 二次炭化物による分散強化には適当な析出分散度が存在する.

Fig. 1 において HK40 遠心鑄管の加熱材が As Cast 材に比べ試験温度約 700°C を境にそれより低い場合は延

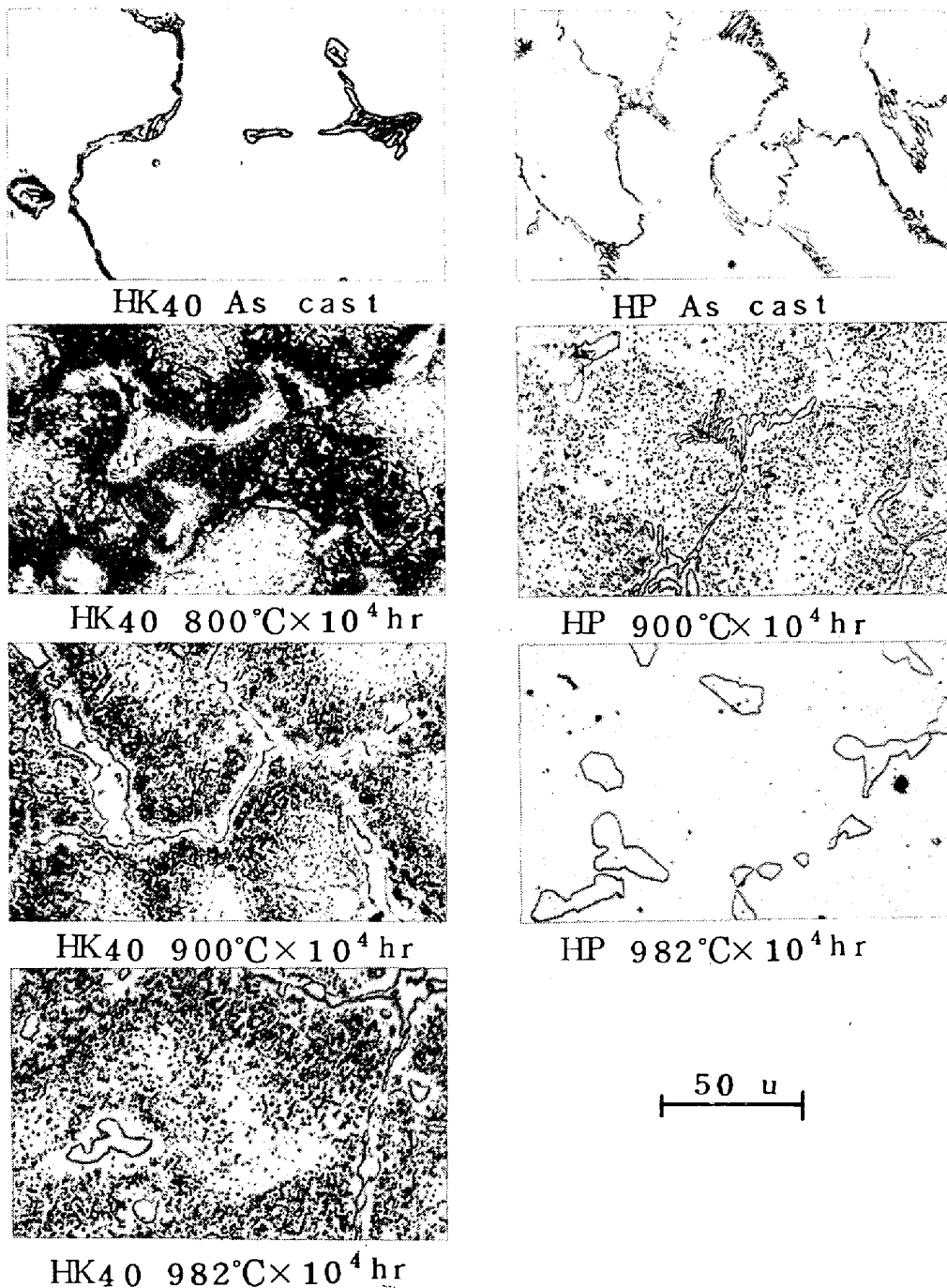


Photo. 1. The changes in microstructure of HK 40 and HP with long time heating.

性に乏しく、それより高い場合は大きな延性を示すことを述べた。その現象を組織的に検討するために試験温度 900°C に注目し、As Cast 材と 900°C × 10⁴ h 加熱材の 900°C 引張試験後の組織を破断部も含め Photo. 2 に示す。Photo. 1 の HK40 As Cast 材の組織で示したように、試験前は共晶炭化物だけであるが、Photo. 2 で分かるように 900°C の引張試験中にセル境界および結晶粒界近傍に二次炭化物が多量に析出する。高倍率で観察するとそれら二次炭化物は針状を呈し、粒界を取り囲むように析出している。このため結晶粒界の変形が阻止さ

れ、またセル境界に析出する炭化物は粒内析出とみなされるので粒内変形を困難にすると考えられる。一方、900°C × 10⁴ 加熱材では Photo. 1 で示した加熱のまますなわち引張試験前と Photo. 2 で示す 900°C 引張試験後とでほとんど組織の変化が認められず、二次炭化物は丸く大きく成長分散し、さらに粒界炭化物は丸味を帯びている。このため高温では粒界すべりや粒内の変形も容易となり、As Cast 材よりも大きな延性を示す。一方、室温引張における破断部の組織についてみると、As Cast 材は共晶炭化物内に割れが発生し、粒内破壊の様相を呈

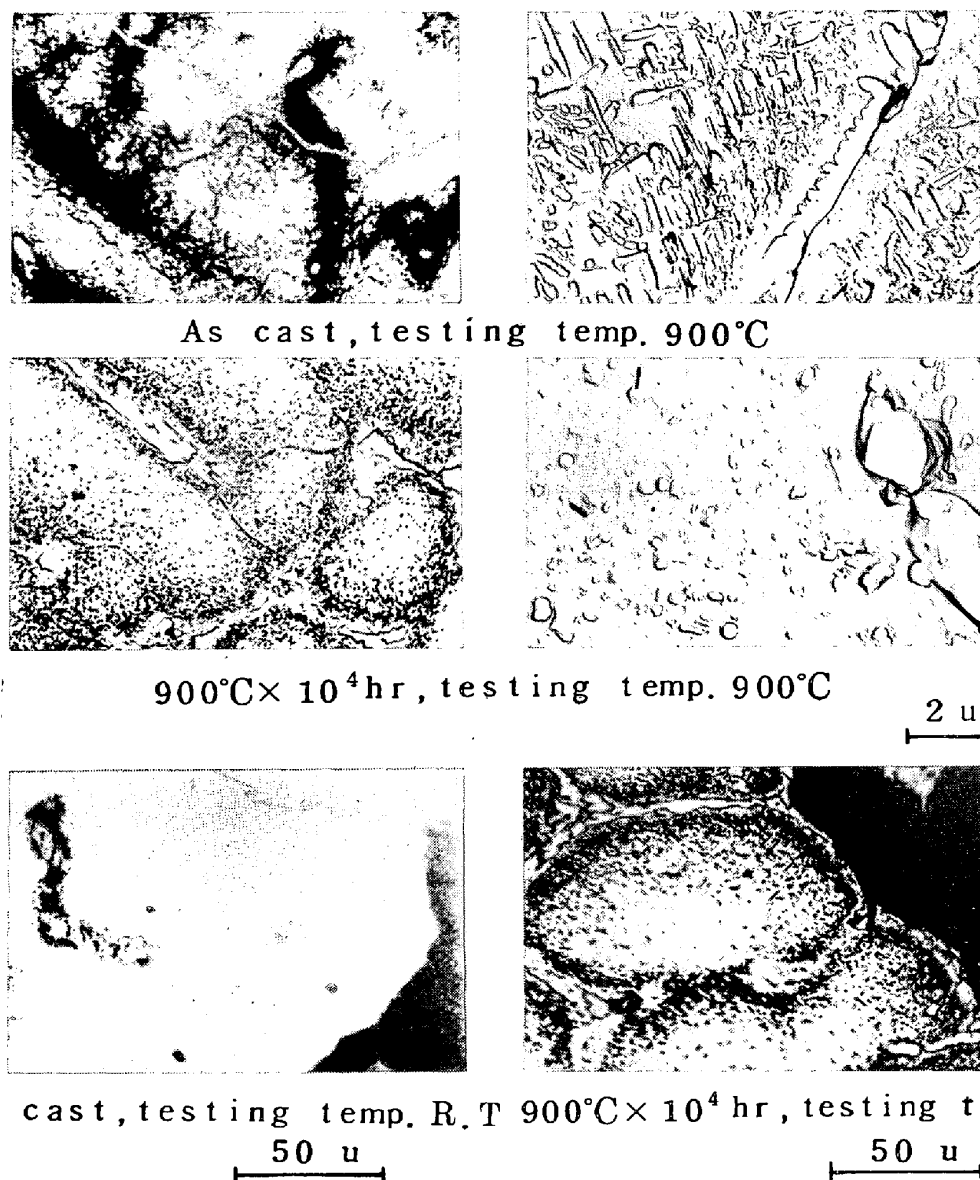


Photo. 2. Microstructure after short time tensile test at 900°C and R. T for HK 40 as cast and heated long time.

しているのに対し、900°C×10⁴h 加熱材の破断部をみると連続した粒界炭化物に沿った粒界破壊の様子を呈している。このため加熱材はもろく、ほとんど延性を示さず破断するものと考えられる。またこのようなもろい鑄鋼は伸びが少ないため最大強さを示す前に破断し高い強度も得られない。

4. 結 言

高温化学プラントの反応管や分解管に多く使用されている HK40 (0.4C-25Cr-20Ni) 遠心鑄造管および HP (0.4C-25Cr-35Ni) 遠心鑄造管の高温長時間加熱による高温特性について検討した。得られた結論は次のとおりである。

(1) HK40, HP とともに高温長時間加熱により引張試

験での絞り大きな変化がみられ、試験温度約 700°C 以下では著しい延性の低下がみられる。700°C 以上では HK40 の方は回復し As Cast 材よりも優れた延性を示し、HP はほぼ As Cast 材と同じになる。

(2) HK40 高温長時間加熱材のクリープ破断試験では $\sigma-t$ 線の傾きがゆるやかになり、長時間側では As Cast 材よりも強くなる。またクリープ破断時の延性が著しく改善される。HP の加熱材はクリープ破断強度は低下するが、破断時の延性は著しく改善される。

(3) HK40, HP とともに加熱により二次炭化物の析出が多くみられるが、高温長時間になるにつれて凝集粗大化し、HP の 982°C×10⁴h 加熱材では微細炭化物の析出はほとんどみられなくなる。

文 献

- 1) 田中良平, 篠田隆之: 学振耐熱材料委員会, 研究報告, 11 (1970) 3, p. 413
- 2) 堀 二郎, 齊藤弥太郎, 西山平八郎: 学振耐熱材料委員会, 研究報告, 8 (1967) 3, p. 529
- 2) *D. M. HADDRILL, A. J. JENKINS, and R. T. MYLLYMAKI: The Welding of Cast Austenitic Steels*, ed. by The welding Inst. (1970) Appendix 2
- 4) *G. J. Cox: Materials Technology in Steam Reforming Processes*, ed. by C. EDELEANU (1966), p. 123
- 5) 福井 寛, 佐々木良一, 幡谷文男, 高橋慎太郎: 鉄と鋼, 64 (1978) 3, p. 114
- 6) *R. SASAKI, F. HATAYA, Y. FUKUI, T. KASHIMURA: Proc. of the 1977 Tokyo Gas Turbine Congress (1977)*, p. 511
- 7) 佐々木良一, 幡谷文男, 福井 寛, 樫村哲夫: 学振耐熱材料委員会, 研究報告, 17 (1976) 1, p. 103
- 8) 吉田平太郎, 藤塚正和: 学振耐熱金属材料委員会, 研究報告, 12 (1971) 2, p. 195
- 9) 岡島義昭, 福井 寛: 戸所秀男, 鉾谷義雄: 日本分析化学会, 29 (1980) 6, p. 351