

討27 リフォーマ・チューブの長時間使用中における材質変化と損傷機構

神戸製鋼所 中央研究所 太田 定雄
小 織 満

1. 結 言

リフォーマ・チューブにはHK40(0.4C-25Cr-20Ni)など遠心鑄造管が用いられるが、これらは1000℃近い高温で使用され炭化物の析出、粗大化、 σ 相の析出などの組織変化、クリープ、熱疲労など応力、変形による材質変化、また酸化、窒化、浸炭などの腐食を含む多様な経年変化を受ける。材料の劣化の種類、度合を正しく判断して、余寿命を精度よく推定し、また寿命改善のための的確な対策を講ずるためには、実際のプラントで用いられるチューブの経年変化の様相を詳しくしらべ、劣化の過程機構を解明しておくことが必要である。

このため、筆者らは、使用条件の異なる各種のプラントで用いられているチューブについて、使用中の組織、強度の変化をしらべ、損傷の機構について検討しているが、ここでは、チューブの寿命を決定する最も重要な因子と考えられる炭化物の粗大化および σ 相の析出について述べる。

2. 使用中のリフォーマ・チューブの各部の組織と強度

図1にアンモニア・プラント(操業温度930℃, 圧力30kg/cm²)で63,000hr使用後のHK40リフォーマ・チューブの各部の組織を示す。炉内上部の1Bでは微細なM₂₃C₆の析出の他に、共晶炭化物付近に σ 相の析出が認められる。 σ 相は23,000hrで既に析出しており、使用時間と共に増加し、63,000hrでは3.8Vol.%であった。これより高温となる下部の2M, 3M, 4M, 5Mでは σ 相の析出は認められず、炭化物のみが析出し、高温側ほど凝集しており、最高温度部4Mで最も粗大化している。その下部では再び低温となり、炭化物は細かく、 σ 相が析出している。

図2に、このチューブの各部のクリープ破断強度を示す。最高温度部4Mは新材に比べかなり強度が低下しているが、まだ新材の強度のパラッキの範囲に含まれている。 σ 相が析出している1Bは、4Mよりかなり低い温度で使用されたにもかかわらず強度は著しく低く、実際の破断もこの個所で生じた。

図3に都市ガス製造プラント(操業温度820℃, 圧力26kg/cm²)で約28,600hr使用されたHK40リフォーマ・チューブの組織を示す。このチューブは、使用温度が低いため、図1の場合より σ 相の析出が著しく、最も多い3の部分では6.7Vol.%であった。図4にこのチューブの各部から試験片を切出し、 σ 相の量とクリープ破断強度の関係を調べた結果を示す。 σ 相の析出量が多いほど、クリープ破断強度が低い。

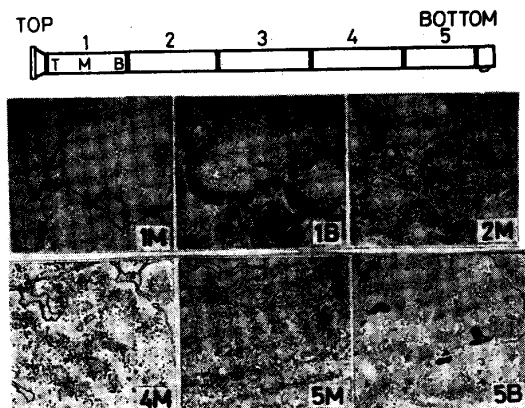


Fig. 1 Microstructure of an HK40 reformer tube after 63,000 hr service in an ammonia plant.

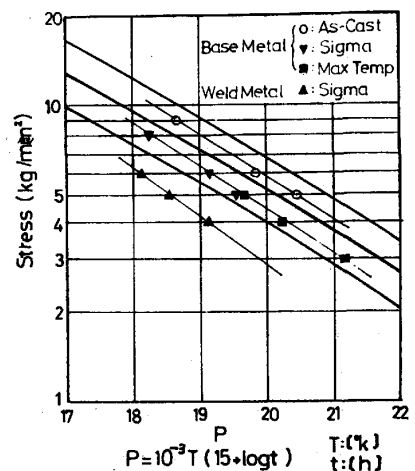


Fig. 2 Creep-rupture strength after 63,000 hr service.

3. リフォーマ・チューブの余寿命を決定する因子

図1～4に基いて、使用中のチューブの余寿命について考察した結果を模式的に図5に示す。もし、 σ 相の析出がないとし、温度変化にともなうクリープ損傷の大小のみを考慮すれば、チューブの各部の余寿命はケースAのようになり、余寿命は温度が高いほど減少し、最高温度部で極小を示し、それより下部では再び増加する。しかし、実際には中間温度域で σ 相が生成し、これによってクリープ破断寿命が減少するため、各部分の余寿命はケースB、Cのように最高温度部のほか、中間温度域にも極小値を有する曲線になるものと考えられる。

この内、ケースBは炉の作業温度が比較的高いチューブの場合（例えばメタノール・プラント、一部のアンモニア・プラント）で、最高温度部のクリープ強度の低下が中間温度部の σ 相生成による強度低下より大きいため、破断は最高温度部で起きることになる。この場合には、中間温度域では σ 相が生成していても、ここでは破断は起きない。雑賀ほか¹⁾、武川ほか²⁾は、使用後のチューブの各部のクリープ破断強度をしらべ、最高温度部で最も強度が低下していることを示しているが、これらはケースBに相当するものと考えられる。

一方、ケースCは、炉の作業温度が比較的低い場合（例えば、都市ガス・プラント、石油精製用水素製造プラントおよび一部のアンモニア・プラント）で、最高温度部のクリープ強度の低下が比較的小さいため、中間温度域での σ 相生成による強度低下が相対的に大きくなり、このため破断は、最高温度部ではなく、 σ 相が生成した中間温度領域で起きることになると考えられる。笠原³⁾は都市ガス・プラントで使用されたリフォーマ・チューブの各部分のクリープ破断強度をしらべ、実際に強度の極小が σ 相が生成している中間温度領域と最高温度部の2箇所にあることを示している。

このように、リフォーマ・チューブの余寿命を決定する因子は、作業条件により異なり、作業温度が比較的高い場合には、最高温度部の炭化物の粗大化によるクリープ破断強度の低下が、一方、作業温度が低い場合には、中間温度領域の σ 相生成による強度低下が各々余寿命を決定する因子であると考えられる。

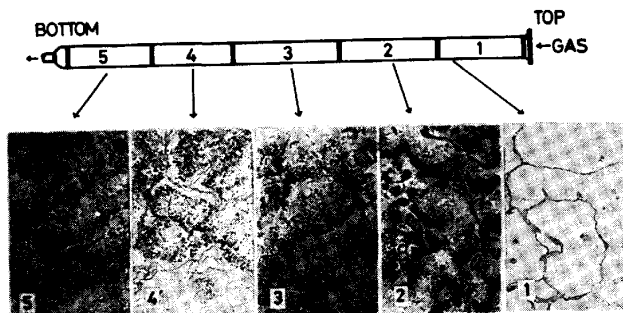


Fig. 3 Microstructure of an HK40 reformer tube after 28,600 hr service in a town gas production plant.

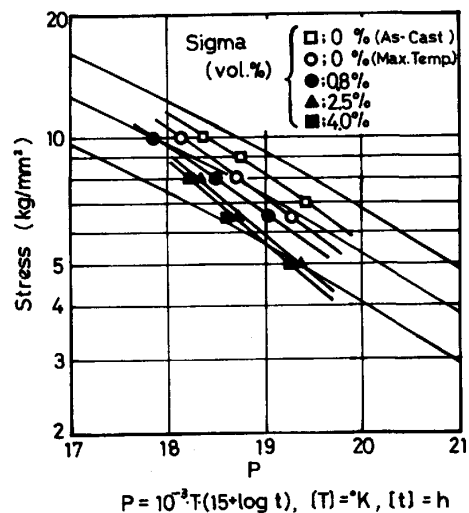


Fig. 4 Creep-rupture strength after 28,600 hr service.

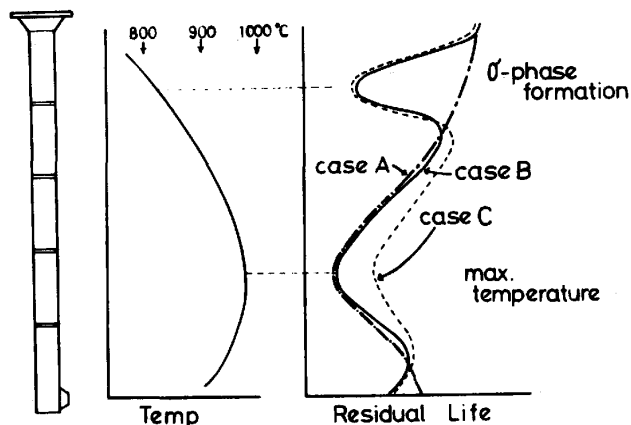


Fig. 5 Residual life of a reformer tube after long time service.

4. 炭化物の粗大化による強度低下

図6に、リフォーマ・チューブに用いられる各種遠心鑄造管のクリープ中の炭化物の粗大化とVoidの生成を示す。筆者らはこの場合の粒内析出炭化物の大きさとクリープ速度の関係をしらべ、定常クリープは炭化物の分散状態によって律速され、Ansell-Weertmanの分散強合金のクリープ速度を示す式でよく説明できることを示した⁴⁾。しかし、この図でHK40, HP (0.5C-25Cr-35Ni), Supertherm (0.5C-25Cr-35Ni-15Co-5W)の定常クリープ速度がほぼ同じであるが、HK40の方がHPやSuperthermに比べ、早い時期にVoidの発生、成長が急速に進み、破断時間が短いことから、クリープ破断は粒内炭化物の分布に必ずしも支配されないと考えられる。

HK40のクリープ中におけるVoidの生成をしらべた結果を図7に示す。(1)は鑄造のままで、粒界の炭化物はほぼ連続している。クリープ初期には、粒内炭化物が微細に析出し、粒内での変形は抑えられる。一方、粒界の炭化物は平板状から、表面エネルギーの小さい塊状に形が変化し、連続した粒界の炭化物に切れ目を生ずる。応力に垂直な粒界で、このような粒界炭化物の切れ目にVoidが優先的に生成する(2)。長時間では、粒界炭化物の塊状化が進み、炭化物の切れ目が増えるとともにVoidの数が増す。また、粒界炭化物の近傍には、粒内炭化物が粗大化に際して粒界炭化物に吸収されて“Precipitation Free Zone (PFZ)”を生ずる。さらに長時間では、Voidが成長して互いに連絡し、クラックを生じて破断に至る。

写真1に、切れ目を生じた粒界炭化物の先端の部分を示す。先端部に多くの転位ループが観察され、ここで応力集中が起き、周囲に局所的な塑性変形が生じていることを示している。これらは、粒界すべりによるVoidの生成について、Watanabeほかが提唱している二つのすべり系が働く機構によって、炭化物の先端で局所変形によってVoidが形成されることを強く示唆しているものと考えられる⁵⁾。

これらの結果から、HK40では、クリープ中に、粒界の連続した炭化物が塊状化して、切れ目を生じ、この部分では、粒界炭化物の先端の切欠き効果によって応力集中を生じ、局所的な塑性変形が起きてVoidが形成される。長時間では、粒界炭化物の塊状

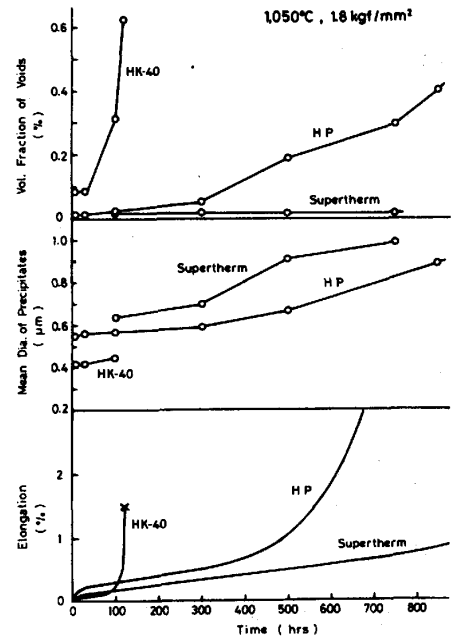


Fig. 6 Void nucleation and change of precipitate size during creep for various alloys.

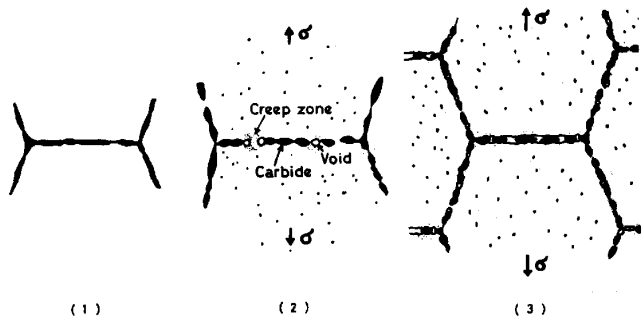


Fig. 7 Model for void nucleation and growth on grain boundary.

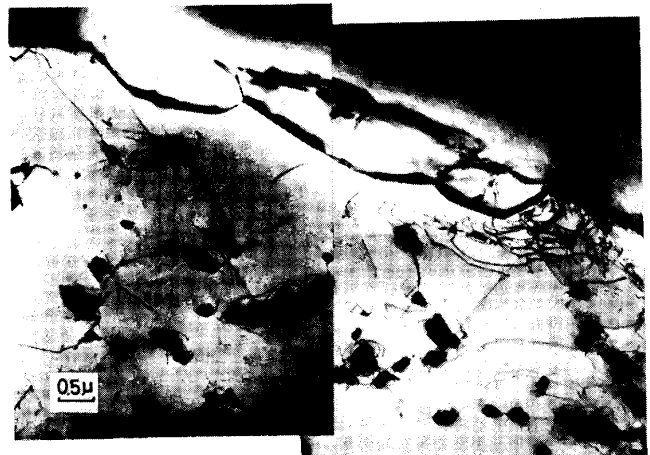
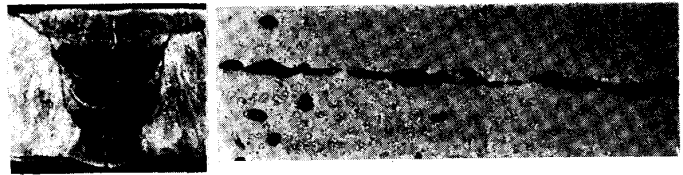


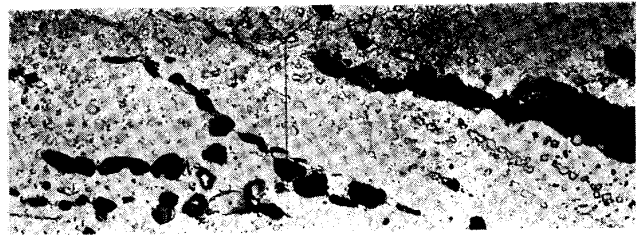
Photo. 1 Stress concentration near the edge of carbide on grain boundary during creep. (HK40, 1000°C, 1.8 kgf/mm², 300h stopped)

化が進み、Voidの数が増すとともに、PFZが形成され、粒界炭化物の切れ目付近の変形が容易となり、Voidの生成、成長が促進されて、ついにはVoidが互いに連らなって破断に至るものと考えられる。

この機構では、粒界炭化物のまわりのPFZがVoidの発生、成長と深い関係にあるが、武川ほか²⁾は、実際に用いられたフォーマ・チューブの余寿命がPFZの幅と密接な関係にあることを示している。このように、HK40の高温での使用の強度低下には、粒界炭化物の塊状化とPFZの形成が大きな役割を果しているものと考えられる。



(1)



(2)

Photo. 2 Voids and cracks observed in a weld of an HK40 reformer tube after long time service.

5. σ 相生成による強度低下

σ 相は、共晶炭化物に接して地中から析出するが、これは、共晶炭化物近辺は、鑄造の際、最後に凝固する部分であり、ここにCrおよび特にSiが濃縮されているためと考えられる。

写真2に、 σ 相生成部に生じたクラックを示す。 σ 相と地の界面にVoidが生成し、それが連らなってクラックに成長している。(2)には、 σ 相中にクラックを生じているものが見られる。 M_3C_2 、 MC 炭化物が立方晶で、面心立方晶の地と整合性がよいのに対し、 σ 相は構造が複雑で地との整合性が劣ること、 σ 相と地との熱膨張係数の差によって、温度の上下にともない脆い σ 相中に割れを生じ易いことなどが σ 相のまわりのVoidの優先的な生成と関係していると考えられる。

なお、HK40の σ 相の生成は、PHACOMP法による平均電子空孔濃度(\bar{N}_v)によってよく説明され、 \bar{N}_v を一定値以下とするような成分を選定することによって、 σ 相の発生を抑えることができる⁶⁾が、笠原⁸⁾は、このようにして σ 相の発生を抑えたHK40では、図5における中間温度領域の余寿命の極小がなくなること、実際に確めている。

6. むすび

以上の結果、リフォーマ・チューブの主な損傷は、高温部の炭化物の粗大化と、中間温度部の σ 相生成によることが明らかとなった。リフォーマ・チューブの余寿命を組織観察や非破壊検査的な方法によって推定する方法はいろいろ試みられているが、まだ不十分であり、現状では抜管材のクリープ破断試験に頼っている。余寿命推定を簡略化し、精度を上げるには、上述の損傷機構について、詳しい定量的な検討が必要であると考えられる。

参考文献

- | | |
|---|--|
| 1) 雑賀ほか; 耐熱金属材料第123委員会研究報告(日本学術振興会) 13, 2(昭47.7) 272. | 5) T.Watanabe et. al.; Phil. Mag. A, 37 (1978), 649. |
| 2) 武川ほか; アンモニアと工業, 28, 2(1975), 1. | 6) 太田ほか; アンモニアと工業, 33, 4 (1980), 1. |
| 3) 笠原; 鉄と鋼, 69(1983), S1349 | |
| 4) 太田ほか; 第11回高温強度シンポジウム前刷集(日本材料学会), 1972, 128 | |