

# 高温浸炭損傷の非破壊計測に関する基礎検討

清 水 要 樹  
 榊 孝

## Fundamental Study on the Non-destructive Detection of High Temperature Carburizing Damages in Metals

Yuju SHIMIZU  
 Takashi SAKAKI

Radiant tube materials used in petrochemical plants, especially thermal cracking furnaces, suffer accumulated carburizing damages due to metallographical changes of metals during the long-term use at high temperatures. In the past, the life prediction of radiant tube materials used at high temperature had been made on the destructive test data. Recently, there have been increasing attempts to utilize the data of various material properties measured by non-destructive test methods, but the reliability of life prediction has not yet been satisfactory as compared with those based on destructive test data.

The purpose of the present investigation is to study the relation between carburizing damages and material properties measured non-destructively, such as magnetic intensity. The results obtained are summarized as follows:

- (1) The properties of carburized layers obtained by destructive tests may be defined as carbon content  $\geq 2$  mass%, Vickers hardness  $\geq 300$ Hv, crystal structure containing of  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .
- (2) Magnetic intensity measured by non-destructive test increases with increasing carburizing damage inside the tube and also with increasing oxidation damage outside the tube. This increase of magnetic intensity may be attributed to the change of chemical composition in damaged tube materials, *i.e.*, chromium  $< 10$ mass% and nickel  $> 40$ mass%, which results in the generation of ferromagnetism.
- (3) Setting of two types of electromagnetic sensors possessing the current amplification function and mode of direct (DC) and alternating (AC) current allows to separate information concerning the carburizing and oxidation layer depths. The data of carburized damage depth measured by the non-destructive method show good agreement with those obtained by destructive methodes.
- (4) Based on the carburizing data measured by the non-destructive method, the prediction of such damages as cracking and swelling in radiant tube materials has been simulated.

### 1. はじめに

石油化学プラント、特にエチレンプラント熱分解炉ラジアント管においては、合成樹脂の需要増加に伴い、

エチレンの収率向上の点から高温化し、反応速度向上のため小径管、異形管採用の動きが活発化している。それに伴って管の高温強度低下対策として肉厚化指向が強まってきている。

ラジアント管内面ではナフサガス分解反応により高温の含炭素化合物流体、すなわち浸炭性のガス雰囲気にさらされるため、以下のような問題が生じてきている。

- [1] 管内面には一定の速度で炭素が析出するコーキング現象が起こる。ガス相から多量に炭素が析出すると管内の有効断面積を狭め、その結果、 $\Delta P$ の上昇、加熱効率の低下さらに局部過熱現象を生ずる。
- [2] この析出炭素がラジアント管内面から内方拡散し炭化層を形成する。この層は浸炭層と呼ばれており、一定期間が経過すると急激に成長する傾向にあり、膨れ、割れを誘発する。
- [3] 管内のコーキングを除去するために高温酸化雰囲気中で析出炭素をガス化する、デコーキング操作が必要であり、その結果、装置の定常運転が妨げられ生産量が落ち、プロセス経済性を悪化させる。この傾向は小径管、異形管になるほど厳しくなると予想される。

以上の問題点の対応策として、耐浸炭材料の開発、コーキング抑制剤添加等が挙げられるが、それとは別に定期的な点検として浸炭劣化を計測することが分解炉の安定操業と共にラジアント管の寿命予測に対し重要な意味を持っている。

本報告では、ラジアント管内面に生ずる浸炭による材料劣化挙動を調査すると共にその劣化の程度を非破壊的に計測する技術について述べる。

## 2. 使用環境

ラジアント管：HPM材、組成Fe-25Cr-38Ni-1.8Si-1.5Mo-0.14C、低C押出法、肉厚6/12mm、フィン型

プロセス条件：管外：1573K含空気燃焼

管内：1073~1123K、ナフサ/水蒸気 $\dot{m} = 1$ 、圧力 $< 1 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$   
G、線速 $65 \sim 100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

## 3. 浸炭劣化解析

### [1] 破壊法

非破壊計測技術を検討する上で、浸炭層の特性を解析することが重要であり、破壊法により浸炭層の(1)外観観察(2)マクロ・ミクロ組織(3)組織からの浸炭層厚み(4)C含有量分布(5)Cr、Fe、Ni含有量分布(6)ピッカース硬度および(7)X線回折による炭化物等の測定を行った。

#### (1) 外観観察

Fig. 1に4年間使用した実ラジアント管の外観観察写真を示す。若干、湾曲していることから高温クリープ劣化、また周方向への膨れを生じているものと考えられる。

#### (2) マクロ・ミクロ組織

Fig. 2は同供試管の断面からみたマクロ組織を示す。本ラジアント管はフィン型を呈しており、肉厚は従来

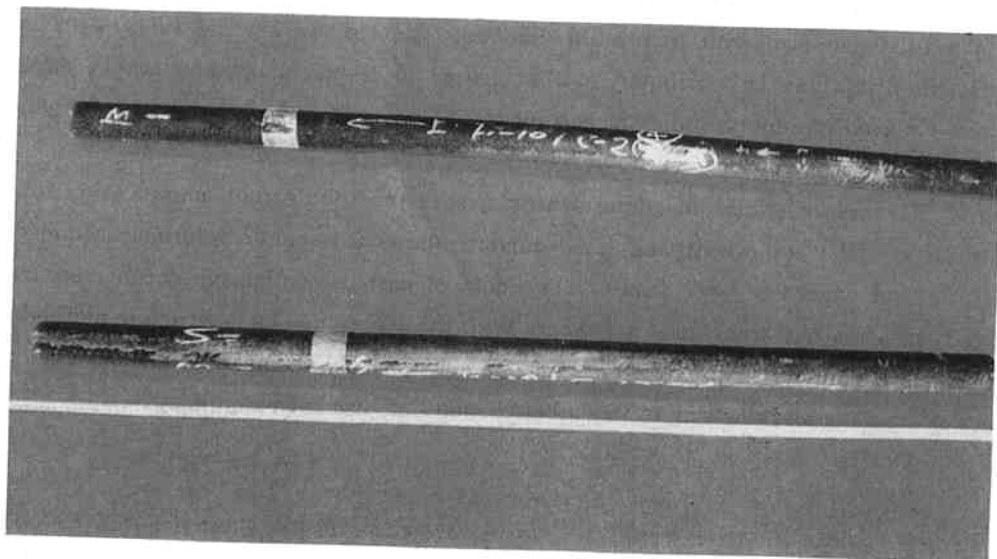


Fig. 1 Radiant tube used for 4 years.

の同心円状のラジアント管より厚くなっている。また、管内面より浸炭層がコントラストの異なる2層として認められ、フィン型の形状に沿って均一に形成していることが特徴である。Fig. 3に4年使用した管の代表的なマイクロ組織を示す。最内面には若干緑色を呈したCr酸化皮膜が形成しており、その直下には、A部の粗大化した炭化相が存在する。また、更に内面においては炭化相B部のような微細化した浸炭層が観察される。さらに内面の非浸炭層C、D部には本来の $\gamma$ 相および熱影響による微細な炭化相が見られる。管の外面E部では空気含有ガス下で燃焼加熱されるため薄い酸化層及び脱炭層を形成している。

(3) 浸炭層厚みの経時変化

Fig. 4はマイクロ組織より測定した浸炭層厚みを使用年数でまとめたものである。2~3年使用すると浸炭層が急成長していることが分かる。また、4年以上では肉厚の半分近くまで浸炭している。

(4) 浸炭に伴う炭素含有量変化

Fig. 5はラジアント管肉厚方向の炭素含有量と使用年数の関係を調べた結果である。管内面より1mm間隔で削り出し切粉を燃焼法にて定量分析した。結果は、浸炭層が形成されている管内面ほど、炭素含有量が増加する傾向にある。また、使用年数と共に増加し、特に2年を越えると急成長している。組織調査と炭素含

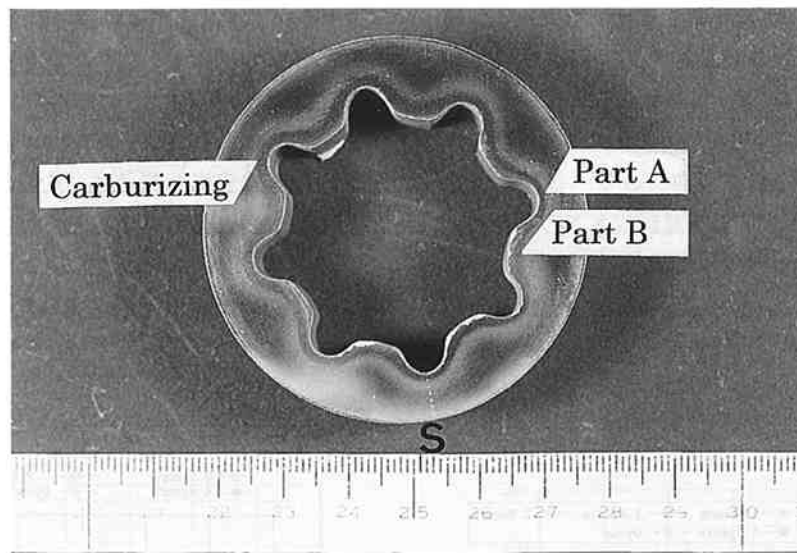


Fig. 2 Macrostructure of Fin type tube carburized. (material used for 4 years)

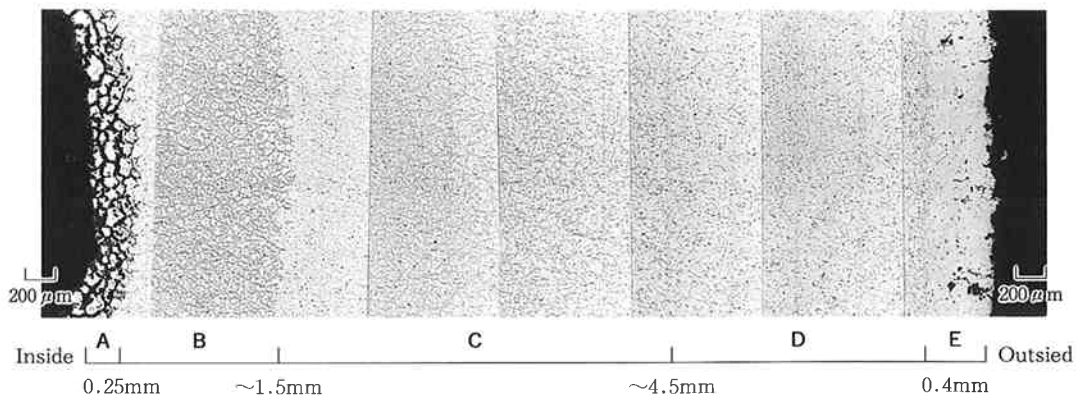


Fig. 3 Microstructure of part A (material used for 4 years).

- A, B : Carburizing layer (Coarse carbide)
- C, D : Non-carburizing layer (primary fine carbide)
- E : Decarburized and Oxide layer

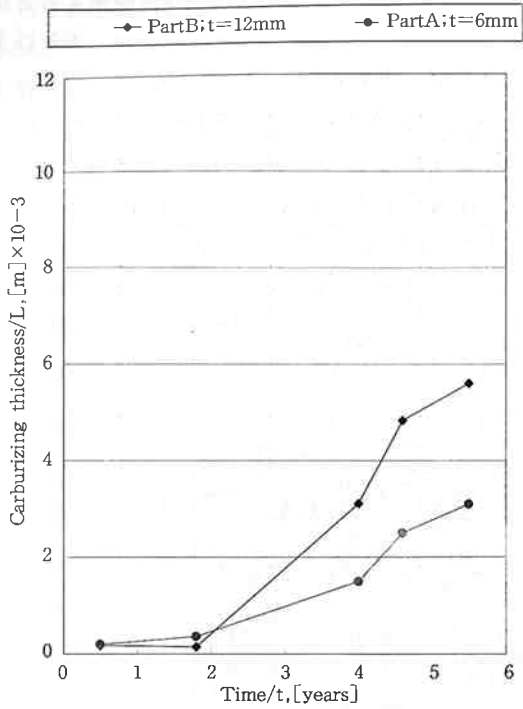


Fig. 4 The relation between time used and carburizing thickness.

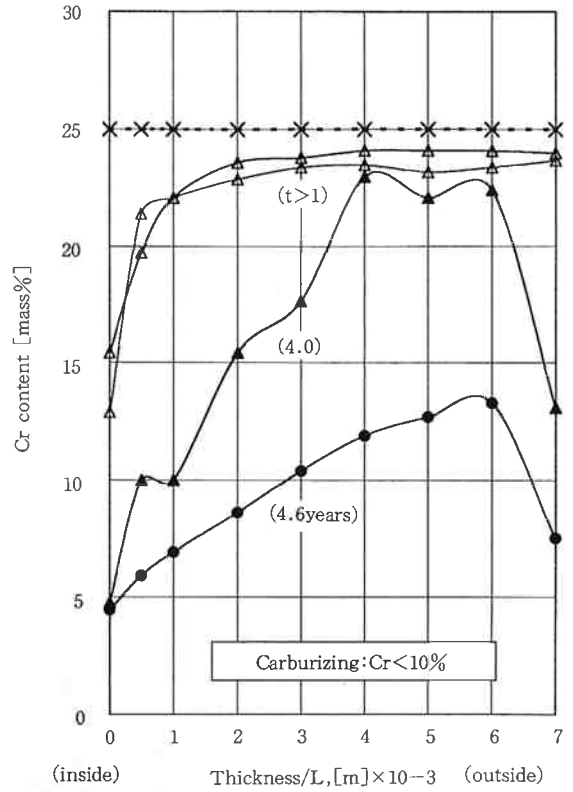


Fig. 6 The relation between Cr content and distance from the inside surface of tube with time used.

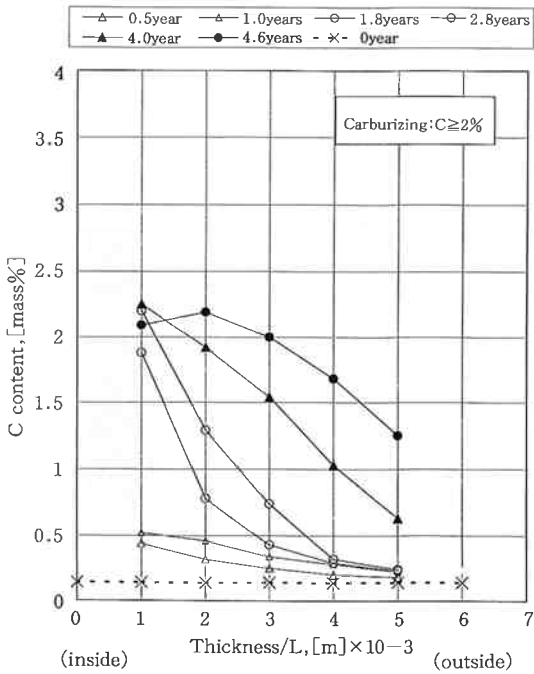


Fig. 5 The relation between carbon content and distance from the inside surface of tube with time used. (t=6mm)

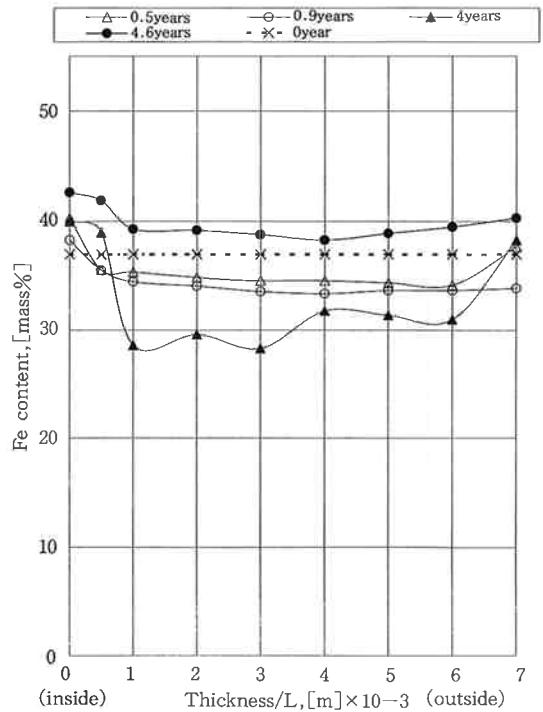


Fig. 7 The relation between Fe content and distance from the inside surface of tube with time used.

有量測定結果から、浸炭層は $C \geq 2 \text{ mass\%}$ と定義することができる。

(5) 浸炭に伴うCr、Ni、Fe含有量変化

Fig. 6、Fig. 7 およびFig. 8 はEPMA定量分析により析出相を除くマトリックス相のCr、NiならびにFe含有量変化を調べた結果である。

注目すべき元素はCと親和力の強いCrである (Fig. 6)。管内面の酸化層および浸炭層領域ではマトリックス相内のCr含有量が10mass%以下に減少しており、管外面においても減少傾向にある。この現象をCr欠乏層と称している。

内表面のCr酸化層は浸炭反応に対しては保護的な役割をするため、Cr酸化層が安定に存在する限り浸炭は起きにくいと考えられる。しかし、熱サイクルが加わる実操業環境下では、2年以上使用すると保護性( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )Cr酸化層が安定に存在せず、Feの酸化物が内表層に現われ、コーキングの触媒として作用すると言われている<sup>1)</sup>。また、Cr欠乏層は炭素固溶限を上昇させ炭素の内方拡散の促進により粗大 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 相を成長しやすくすると考えられる (Fig. 5)。

一方、Fe、Ni含有量の変化は管内面ではCr減少に

伴い、初期の組成比より多くなる傾向にある。

(6) 浸炭に伴うビッカース硬度変化

Fig. 9 は管肉厚み方向のビッカース硬度 (100 g-f) 変化と使用年数の関係を示す。やはり浸炭層厚み、C含有量と同様に使用年数2年以上において硬度が上昇しており、これはCr炭化相の形成に起因するものである。

(7) X線回折による生成炭化物の特性解析

Fig. 10は使用年数により浸炭層の結晶構造上の変化を生じるか調査した結果である。測定方法は管内面より一定間隔でサンプルを切り出し、X線回折測定 (Cu-K $\alpha$ , 40V, 50mA) を行った。

浸炭劣化が軽微である代表例として使用年数2年未満のX線回折ピークパターンを (a) に示す。最内表面では炭化物ピークは見られずCr、Feの酸化物ピークのみである。これは、先に述べたコーキングを除去する際に、管内に蒸気を加えるため酸化物を形成したと思われる。さらに内面ではCr炭化物 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ が認められるが、これは浸炭によるものではなく熱影響によりマトリックス中の炭素が1次炭化物として析出した結果と推察される。

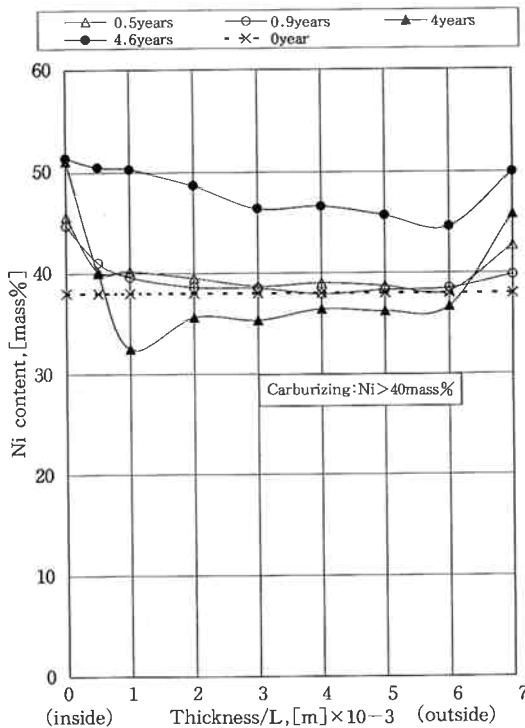


Fig. 8 The relation between Ni content and distance from the inside surface of tube with time used.

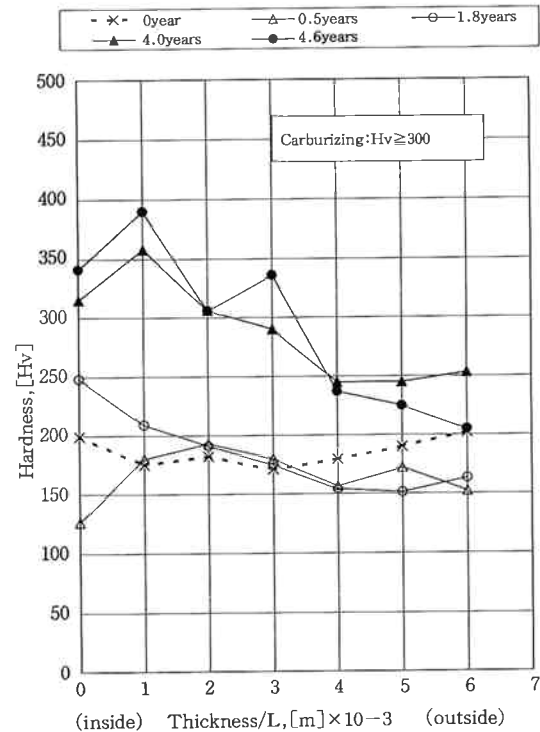


Fig. 9 The relation between Vickers hardness and distance from the inside surface of tube with time used (t=6mm).

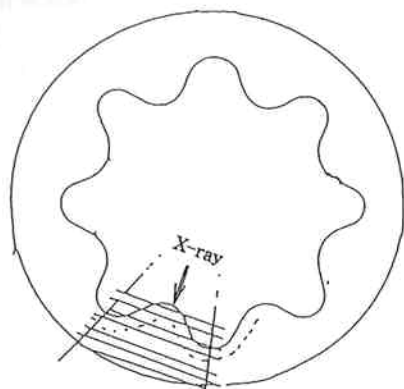
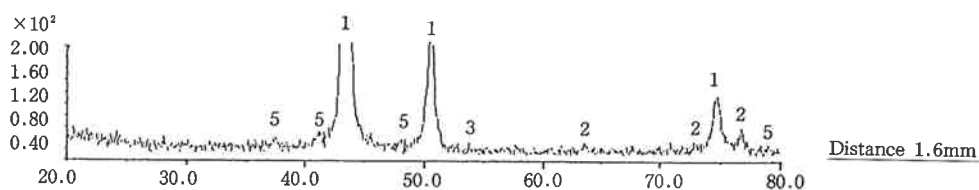
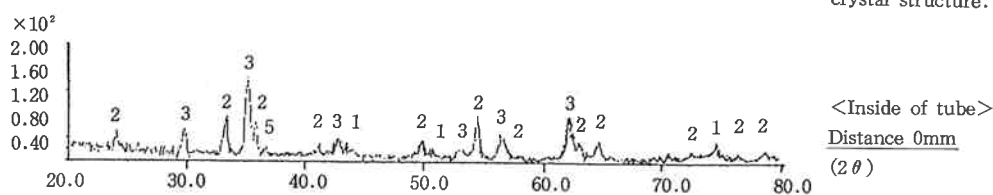


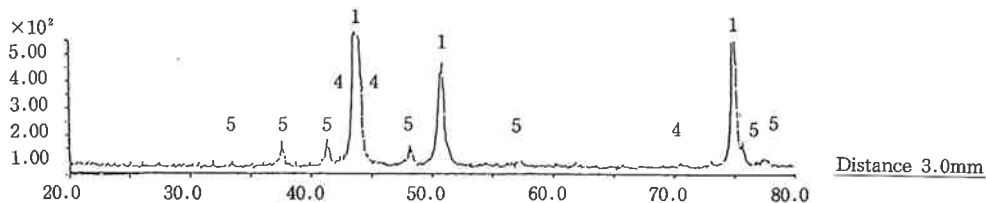
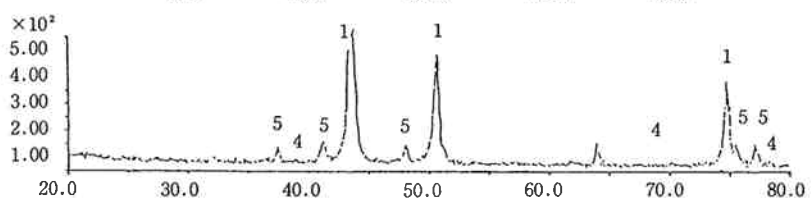
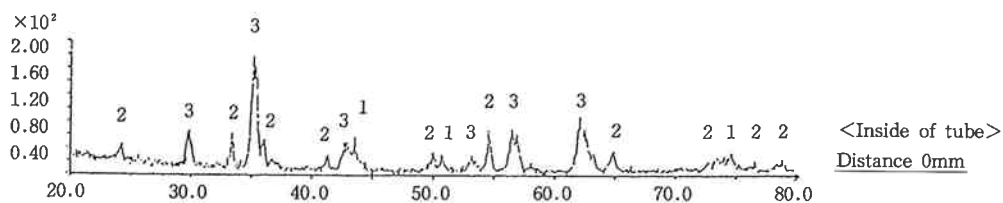
Fig. Position of the sample.

- 1:  $\text{Cr}_{0.19}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.11}$   
(33-397)  
2:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (6-504)  
3:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (25-1402)  
4:  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  (36-1482)  
5:  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (35-783)

Fig. Properties of crystal structure.



(a) Time=1.8 years



(b) Time=4.5 years

Fig.10 X-ray diffraction analysis of carburizing tube.

次に浸炭劣化の進んだラジアント管の代表例として4.5年使用した管のX線回折ピークを(b)に示す。最内表面はCr、Fe酸化物であるが、その内面ではCr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>が形成され、さらに内部に進むとCr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>が認められる。この現象はマイクロ組織より浸炭層が2層に認められた事実と一致している。

(8) 破壊法による浸炭劣化挙動と考察

これまでの破壊法による浸炭劣化の計測結果をまとめると次のとおりである。

1) 浸炭層の生成

管内を流れるナフサ分解ガスからの炭素析出により管内表面にコーキング層を形成し、経時的にその炭素の内方拡散により高次炭化相からなる浸炭層を形成する。その浸炭層は次のように定義される<sup>2)</sup>。

浸炭層：C含有量 $\geq 2\%$ 、硬度 $\geq 300\text{Hv}$ 、

X線回折構造=Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>

2) 浸炭層の成長

本分解炉内のナフサ分解ガスは酸化-浸炭反応性を有する。管内面において、材料中のCrは酸化雰囲気下では表面にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を形成し耐浸炭性保護皮膜となる。しかしながら、熱サイクル等が負荷されれば不安定となり、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の欠陥を炭素が内方

拡散することによりCr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>析出相を形成する。その結果、周辺のマトリックス中のCrは減少し、Cr欠乏層を生じるため、ますますCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>保護皮膜層は成形し難くなり、浸炭層の成長を助長する。

[2] 誘起応力

浸炭層の成長がラジアント管内に応力を誘発させ、それに起因して膨れ、割れに至る機構とした「浸炭誘起応力説」<sup>3)</sup>がある。著者らはこれまでの浸炭劣化データを基に有限要素法を用い誘起応力説のシミュレーションを行った。

ここで、「浸炭誘起応力説」について若干説明する。Fig. 11(a)はラジアント管を高温下の運転状態において、内面の浸炭層と外面の非浸炭層に発生する膨れの概念図を示している。浸炭層の成長による体積膨脹を算出<sup>4)</sup>すると $\Delta V = +5.2\%$ となり管は膨れを生ずる。この体積膨脹した浸炭層を拘束すると浸炭層は圧縮応力、非浸炭層には引張応力を生じ、ポイドを伴う高温クリープによる伸び、割れが起きやすくなる。Fig. 11(b)はプラント停止等で温度が下がる際の体積収縮に伴う応力負荷のされ方を示したものである。この際にも非浸炭層には更に引っ張り応力が負荷されることが分かる。Fig. 11(c)は浸炭材における熱膨脹係

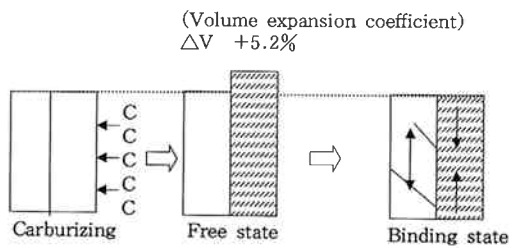


Fig. 11-(a) Heating or high temperature process.

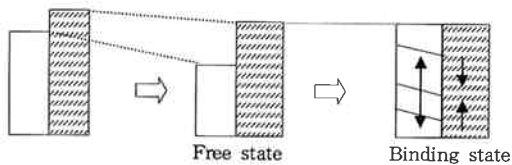


Fig. 11-(b) Cooling or low temperature process.

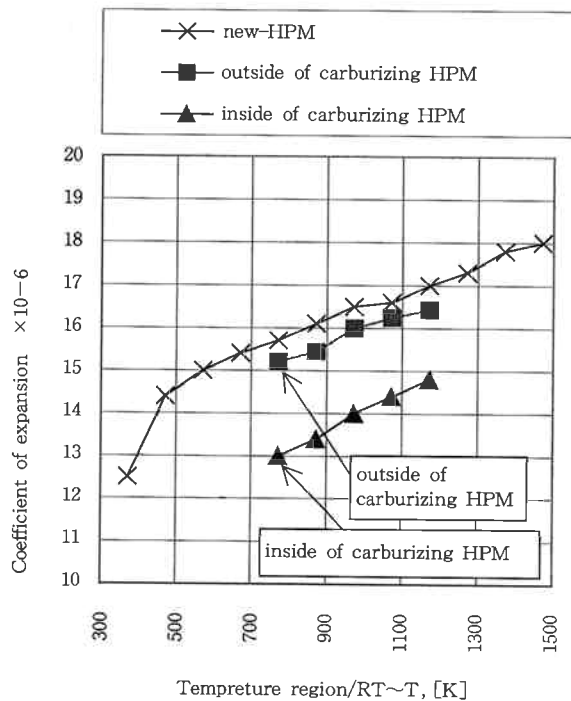


Fig. 11-(c) Coefficient of thermal expansion on HPM.

Fig. 11 Schematic diagram showing the cracking and swelling behaviour by carburizing on materials.

数の実測値を示すが、浸炭層と非浸炭層の熱膨張係数差は  $2 \times 10^{-6}$  程度あり、温度変化による体積収縮は比較的大きいことがうかがえる。

この考え方を基に有限要素法を用いてフィン型ラジアント管の円周方向応力をシミュレートした。Fig. 12はラジアント管1/4モデル、肉厚の50%が浸炭していると仮定した場合の結果である。薄肉部内面の浸炭部が最大圧縮応力、その外面が最大引張り応力を示し、その応力値は降伏応力に相当することから塑性変形しやすくなっていると推定される。Fig. 13は同じ条件でのラジアント管変形度を示す。薄肉部外面は引張り応力のため、伸びる（最大 $34 \mu\text{m}$ ）傾向にあるが均一に伸びるのではなく厚肉部が伸びやすく多角形になることがシミュレーション結果より分かった。この結果より浸炭誘起応力により非浸炭層の伸び、割れの可能性を確認することができた。

次に実ラジアント管の膨れ挙動について調査した。Fig. 14は使用年数と膨脹率の最大値を示す。使用年数に伴い膨れは大きくなる傾向にあり最大9%であった。

この原因は浸炭部の体積膨脹に起因するが、Fig. 11(a)より算出した  $\Delta V = +5.2\%$  の約2倍に相当し、管内の両端での浸炭を考慮すれば妥当な値である。尚、当社ではトラブル発生頻度、および安全サイドの考えよりラジアント管の取替時期を管の膨れ5%または2.5mmと定めている。平田ら<sup>5)</sup>は材質、運転温度毎に運転時間と炭素拡散係数（浸炭パラメータ）の関係図を作成し浸炭発生予測を行っている。これらの考え方を参考に、今後は浸炭層深さと膨れ、割れによる寿命予測の精度を高めていく予定である。

#### 4. 非破壊法浸炭計の開発

以上、破壊法により得られた定量的な浸炭劣化挙動について述べてきたが、劣化評価に要するコスト、時間を軽減するためには非破壊法による浸炭劣化、つまり浸炭層深さを精度良く計測できる技術が必要となる。

当社では従来、電磁誘導式浸炭計を用いて管外面から強磁性体である浸炭層までの非浸炭層厚さを測定し、全配管厚みから差し引きして浸炭層厚みを予測してき

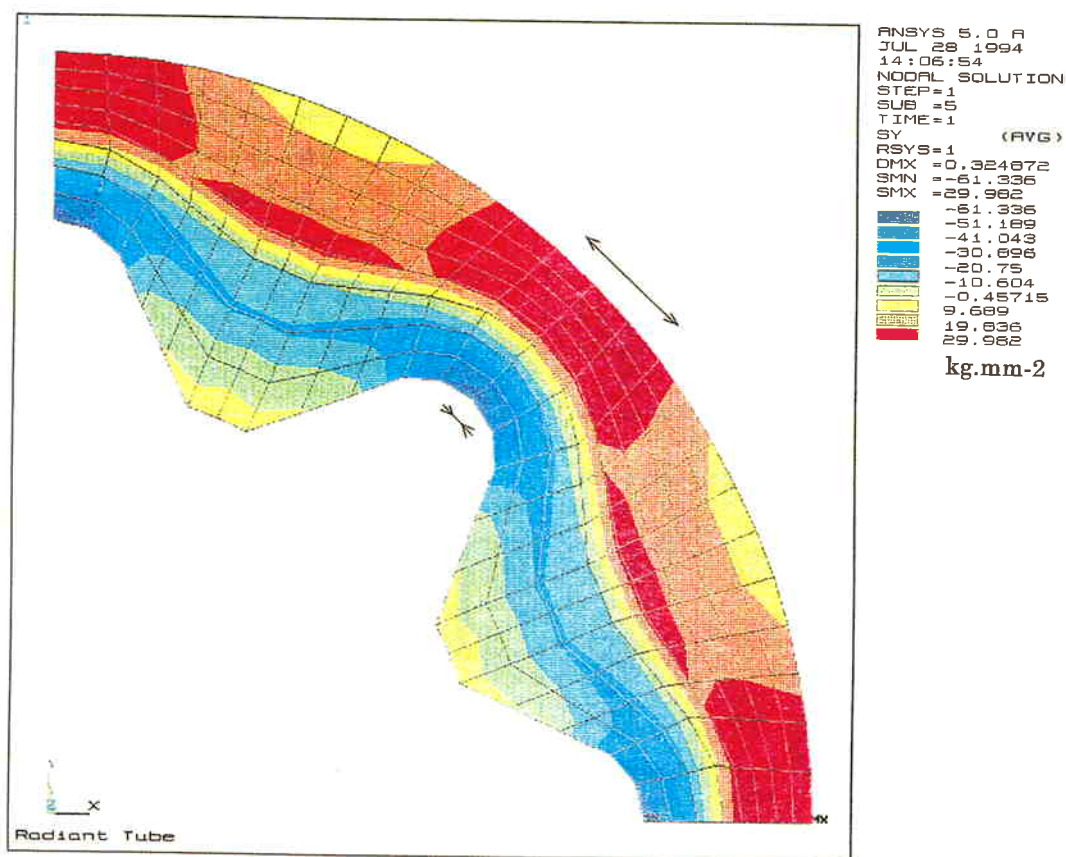


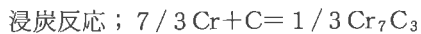
Fig. 12 Stress distribution of circumference direction.  
(carburizing thickness ratio=50%)



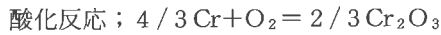
た経緯がある。

ここで、浸炭層形成と磁性特性の関係について説明する。ラジアント管内外面においては以下のような反応によりCr含有量に変化する。それに伴って磁性特性はFig. 15のように変化することが知られている。

ラジアント管内面：



ラジアント管外面：



従来使用していたFe-20Cr-20Ni系HK40材は標準組成においては常磁性を示し、浸炭層を形成すると強磁性となるが、酸化しても常磁性のままに留まる。従って、管外面からの非破壊計測上の外乱は生じないため、比較的精度良く測定が可能と言われていた。しかしながら、耐コーキング性を向上させた高Ni系のHPM材は、浸炭層と合わせて酸化層、窒化層を形成しても強磁性を有することから管内面の浸炭を非破壊的に計測するには管外面での磁性情報をキャンセルする必要がある。

生じる。

以上のような原理を用いた「既存浸炭計」の問題点を整理すると以下のとおりである。既存浸炭計は従来のラジアント管の形状および組成に対応したものであり、〔1〕フィン型、厚肉部を有するHPM材に対しては厚肉部の浸炭深さ情報が精度良く得られない、〔2〕高Ni系のHPM材に対しては管外面で生じる酸化、窒化に伴う強磁性のキャンセル機能を有しておらず、測定誤差が大きい。

次に、これらの問題点の対応技術について説明する。

〔1〕厚肉部の浸炭層深さ情報の増幅対策

厚肉部の浸炭層検出感度を上げる検討を行った。Fig. 16にシミュレーション試験として非浸炭層に相当するステンレス鋼板、浸炭層に相当する炭素鋼板を組み合わせ、非浸炭層厚みを変えたときの直流電磁コイル励起電流の影響を見た。直流励起電流を2 A以上、上げていくと非浸炭層肉厚12mm以上でも直線的に検出することができた。Fig. 17は励起電流2.5Aにおける結果であり、厚肉部12mm、薄肉部6 mmから成る

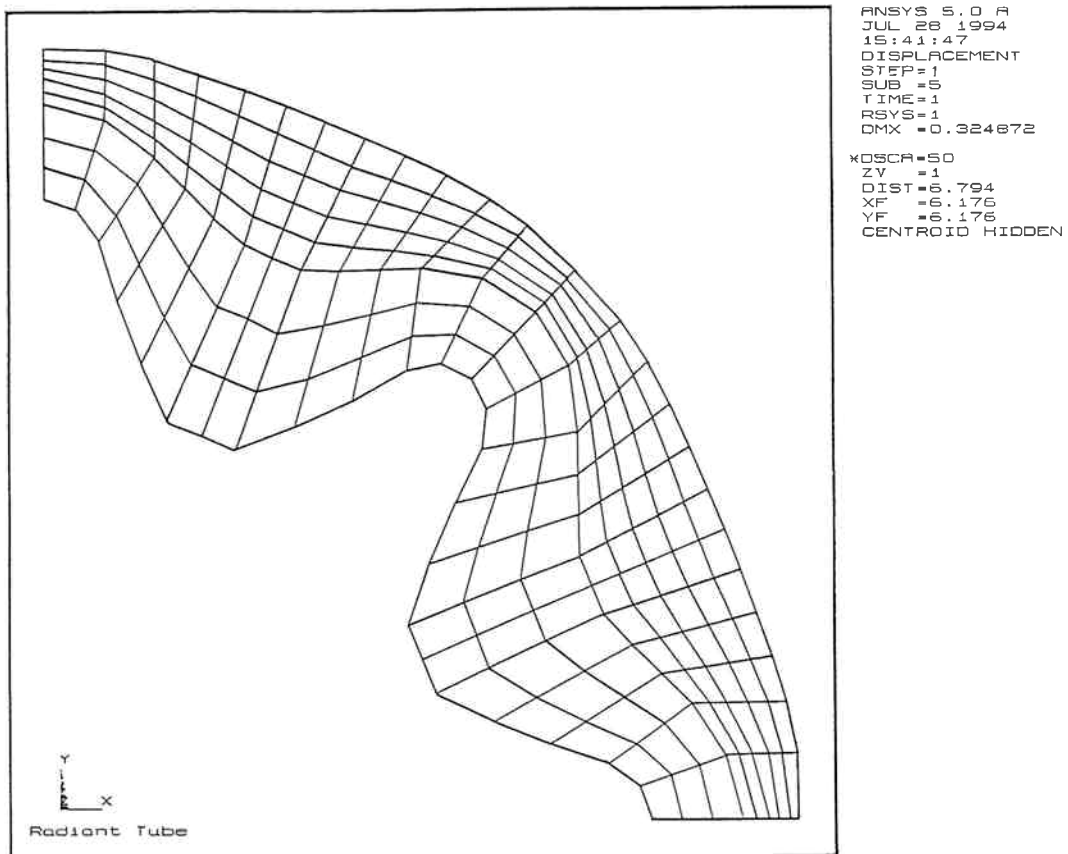


Fig. 13 Transformation distribution.  
(carburizing thickness ratio=50%)

