

エチレンの異常分解反応（デコンポ）発生時の温度履歴を 模擬付与したLDPEリアクター材の寿命評価

Remaining Life Assessment of LDPE Reactor Material by the Simulation of Temperature History of Abnormal Decomposition Reaction of Ethylene



米国ケンタッキー州登録技術士
安富 章忠*
P.E. Akitada Yasutomi



佐々木 元*
Gen Sasaki



北島 康児**
Kouji Kitajima



博士(工学) 橋 邦彦*
Dr. Kunihiko Hashi

要 旨

低密度ポリエチレン（LDPE：Low Density Polyethylene）製造用LDPEリアクターでは、エチレンの急激な分解反応であるデコンポ（decomposition）により温度が急上昇することがあるが、この影響を評価するためのデータが不足しており、リアクターの余寿命評価ができない状態である。そこで、デコンポ発生時の温度履歴を可能な限り模擬したリアクター材料を準備し、その機械的特性および破壊靱性の変化から疲労亀裂進展寿命の定量的評価を試みた。その結果、デコンポを経験したLDPEリアクターにおける疲労亀裂進展挙動は、材料製造時の熱処理データだけでなく、供用中のデコンポの温度履歴によって影響を受ける引張特性、シャルピー衝撃特性等にも依存することを確認した。

— Synopsis —

As Fitness-For-Service (FFS) Codes expand, the LDPE reactors which have been experienced the rapid decomposition reaction of ethylene (decomp) are required to be evaluated the availability. The dearth of the data on the material after decomp, however, has impeded the remaining life assessment. We experimentally obtained the mechanical properties of the material which has undergone the simulated thermal history of decomp, confirming that the fracture toughness of LDPE reactor after decomp can be changed. Consequently, the fatigue crack propagation behavior in the LDPE reactor that experienced decomp depends on the material properties affected by decomp, as well as the initial ones.

1. 緒 言

石油化学プラントのLDPE製造用オートクレーブ型反応器（LDPEリアクター）は通常300℃程度で運転しているが、リアクター内で意図しないエチレンの急激な分解反応（デコンポ）が生じると、リアクター内の温度が急上昇し局所的には数秒間に1600℃に達する可能性もあるという。そのため、リアクターユーザーからはデコンポによりリアクター素材の金属組織が変化し、耐圧性能が低下するのではと継続使用を心配する声が聞かれる。仮に実機リアクターのデコンポ発生後にリアクター内面側から採取した材料を調査した結果、材料製造時の要求値を満足し

ない材料特性の変化が認められた場合には、リアクターファブリケーターの立場としてユーザーへ継続運転を推奨することはできない。しかしながら、実際のところデコンポを経験したリアクターから調査材料のサンプリングはできない。そのため、リアクター材料製造時の熱処理データとデコンポの温度履歴により、材料製造時からの材料劣化の影響を予測することが必要となる。

そこで本研究では、デコンポが発生した際にリアクターが経験する温度履歴を想定した熱処理をリアクター相当材に付与することにより、同素材の材料特性に及ぼすデコンポの影響を調べ、破壊靱性の変化が及ぼす疲労亀裂進展寿命への影響について定量的評価を試みた。

*：イノベーションマネジメント本部 マテリアル技術研究所
Material Technology Laboratory,
Innovation Management Headquarters

**：日本製鋼所 M&E (株) 機器製品部
Steel Structure Engineering Department,
Japan Steel Works M&E, Inc.

2. 実験方法

表1に示す化学組成のASME SA-723M Gr. 3, Cl. 2鋼相当材を1200℃で前歴消去熱処理を施した後、図1に示す実機と同等条件で調質熱処理を施した。以降、このデコンボを経験していない状態の材料をデコンボ未経験材と称す。なお、供試材のMo含有量がSA-723M Gr. 3, Cl. 2鋼の下限値を若干逸脱しているが、材料特性への影響は極めて小さいと判断した。また、図中の熱処理記号N、TおよびQは、それぞれ焼きならし(Normalizing)、焼戻し(Tempering)および焼入れ(Quenching)を意味する。

表1 供試材の化学組成 (mass%)

材料仕様	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V
ASME SA-723, Gr.3,Cl.2	0.22/ 0.29	max. 0.10	0.20/ 0.60	max. 0.015	max. 0.015	3.50/ 4.25	1.20/ 1.80	0.40/ 0.60	0.05/ 0.15
供試材	0.25	0.05	0.33	0.005	0.0007	3.93	1.68	0.36	0.08

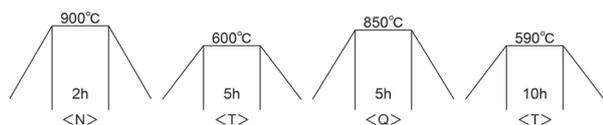


図1 LDPEリアクター材を再現した熱処理条件 (デコンボ未経験材)

次に、熱処理炉にてデコンボ未経験材に図2に示すデコンボを模擬した温度履歴を与えた(以下、デコンボ模擬試験と記述)。デコンボ発生時にリアクター材料が受ける温度履歴(最高到達温度やその温度に曝される時間)は、エチレンの分解反応の規模等により変化するが、本報では代表条件として最高加熱温度 T を以下の4温度(690℃, 745℃, 850℃および1200℃)に設定した。また、保持時間は、デコンボが極めて短時間で終息すること、一方で均熱保持時間が短すぎると均熱不良で材料特性評価結果にばらつきが生じることを考慮して10minとした。また、デコンボ模擬熱処理時の加熱速度および冷却速度は30℃/minとした。なお、デコンボ終息後のリアクター再運転を想定して、焼戻し条件は T によらずい

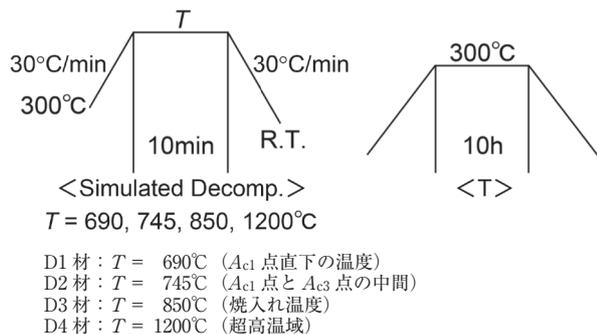


図2 デコンボ模擬熱処理条件

れも300℃×10hとした。以下、各デコンボ模擬材をD1材、D2材、D3材およびD4材とそれぞれ記述する。

デコンボ未経験材およびデコンボ模擬材について、ミクロ組織および結晶粒度測定、引張試験(室温、300℃)およびシャルピー衝撃試験を実施した。

3. 実験結果

3.1 デコンボによる金属組織の変化

図3にデコンボ未経験材およびデコンボ模擬材(300℃焼戻し後)のミクロ組織および結晶粒観察結果を示す。なお、結晶粒観察像の右下に結晶粒度(G. S. No.)を併記している。デコンボ未経験材は焼戻しマルテンサイトおよび焼戻しベイナイトの混合組織を呈し、そのG. S. No.は5.8であった。D1材は A_{c1} 点以下の加熱であり、実質的には焼戻しが追加されただけなので、デコンボ未経験材の金属組織と結晶粒度とほぼ同じであった。D2材は A_{c1} 点と A_{c3} 点の中間温度に加熱しているため、逆変態している部分とD1より高温で焼戻されている部分が存在するはずである。光学顕微鏡ではD1材との明瞭な違いを見つけるのは難しいが、D2材の結晶粒観察像では旧 γ 粒界にデコンボ模擬加熱中に逆変態再結晶した微細粒が明瞭に観察され、D1材との違いが認められた。D3材はデコンボ模擬加熱中に逆変態再結晶が全面的に生じ、G. S. No. 9程度の整細粒となり、金属組織の下

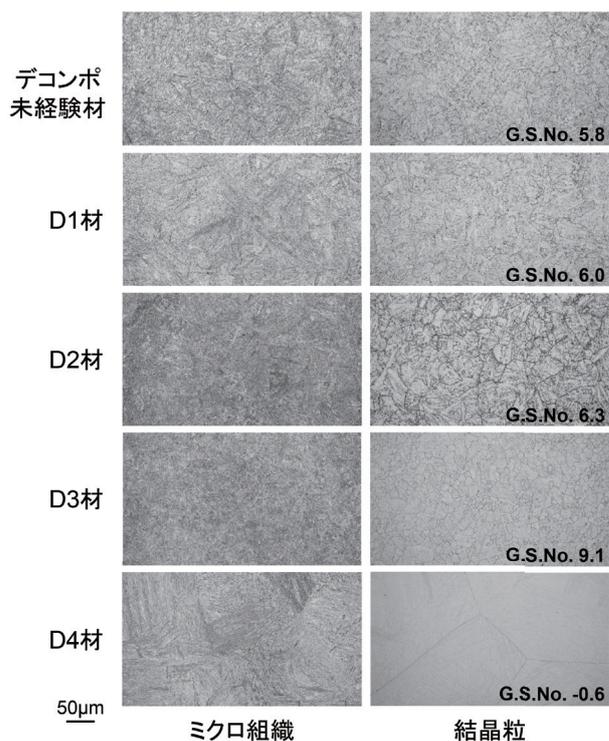


図3 デコンボ未経験材とデコンボ模擬 D1, D2, D3 および D4 材のミクロ組織および結晶粒

部組織がデコンボ未経験材、D1 材および D2 材と比べて微細であった。D4 材は G. S. No. -0.6 まで粒成長し、それに伴い下部組織も粗大であった。

3.2 デコンボによる引張および衝撃特性の変化

表 2 および表 3 に室温引張特性およびシャルピー衝撃特性、試験温度 300 °C の引張特性をそれぞれ示す。デコンボ未経験材の強度と靱性は材料仕様を十分満足していることから、デコンボ未経験材はおおむね実機材を再現できていた。D1 材はデコンボ模擬加熱温度が最も低い、デコンボ未経験材より強度が 70 MPa 程度低かった。690 °C × 10 min という条件は、加熱および冷却過程を含めると調質時の焼戻し温度 590 °C 換算でおよそ 10 h 保持に相当する。これは、デコンボ未経験材の約 2 倍の焼戻し効果が付与されたことになるため、顕著な強度低下が生じたと考えられる。しかし、裕度はほとんどないが材料仕様の強度を満足し、強度が低下したため靱性の向上が認められた。A_{cl} 点と A_{c3} 点の中間温度に加熱した D2 材は、D1 材より低強度であり、特に 0.2 % Y. S. は 150 MPa 低かった。これは、D2 材の旧 γ 粒界に生じた微細な逆変態再結晶粒以外の大半の部位が D1 よりも高温で焼戻されていることが主因と考えられる。一方、強度低下しているにもかかわらず、靱性低下も認められ、A_{cl} 点と A_{c3} 点の中間の二相域に加熱したことによる金属組織の不均一化が原因と考えられる。D3 材は再焼入れされる条件にあたるが、焼入れ後 300 °C という低温で焼戻されているため、デコンボ未経験材より高強度であったが、材料製造仕様での伸びを満足していない。D3 材の Y.R. は 0.83 であり、デコンボ未経験材より 0.07 低いことから、D3 材は保持時間が 10 min と短い材料全体が逆変態再結晶して均質な γ 相になる前に冷却された状態であると推測される。靱性はおおむねデコンボ未経験材と同等であった。D4 材は、D3 材と同様に強度が上昇したが、結晶粒が粗大化したため、D3 材より 0.2 % Y. S. が低く、靱性も顕著に低下した。

表 2 デコンボ未経験材とデコンボ模擬 D1, D2, D3 および D4 材の室温引張特性およびシャルピー衝撃特性

材料仕様 ASME SA-723M, Gr.3,Cl.2	室温引張特性					2mm Vノッチシャルピー衝撃特性	
	0.2%Y.S. (MPa)	T.S. (MPa)	Y.R. (-)	伸び (%)	絞り (%)	吸収エネルギー (0°C, J)	FATT (°C)
	min.	min.	-	min.	min.	ave. min.54 each min.35	N/A
デコンボ 未経験材	897	991	0.905	17	73	125	-60
	911	1012	0.900	18	73	132	
デコンボ模擬 D1材	832	934	0.891	18	74	243	-125
	829	931	0.890	18	75	244	
デコンボ模擬 D2材	677	859	0.788	20	76	150	-100
	685	873	0.785	20	72	155	
デコンボ模擬 D3材	1128	1354	0.833	13	68	111	-60
	1150	1383	0.832	12	66	140	
デコンボ模擬 D4材	1032	1302	0.793	8	48	40	300
	1034	1299	0.796	10	47	30	

表 3 デコンボ未経験材とデコンボ模擬 D1, D2, D3 および D4 材の高温引張特性 (300 °C)

サンプル	高温引張特性(300°C)				
	0.2%Y.S. (MPa)	T.S. (MPa)	Y.R. (-)	伸び (%)	絞り (%)
デコンボ未経験材	780	856	0.911	17	74
	778	853	0.912	16	75
デコンボ模擬D1材	726	811	0.895	16	75
	722	803	0.899	17	76
デコンボ模擬D2材	610	848	0.719	18	71
	594	856	0.694	16	51
デコンボ模擬D3材	949	1344	0.706	17	73
	970	1332	0.728	17	73
デコンボ模擬D4材	937	1319	0.710	8	24
	971	1335	0.727	8	26

高温引張特性 (300 °C) の要求 Spec. はないので、デコンボ未経験材からの変化で説明する。D1 材は室温引張特性と同様に、追加で焼戻されたことによる強度低下が認められた。D2 材は、デコンボ未経験材と同等の T.S. を示したが、0.2 % Y. S. が 170 MPa 程度低かった。D3 材はデコンボ未経験材より高強度であるが、同等の伸びおよび絞りを示した。D4 材は D3 材とほぼ同等の強度を有するが低延性であり、特に絞りは著しく低かった。

以上、本研究で想定したデコンボ条件でデコンボ未経験材から材料特性の多様な変化が認められた。その変化は、高強度化や低強度化といった単純なものではなく、特に再焼入れに伴う温度域に加熱される条件では複雑な変化を伴った。

4. デコンボによる破壊靱性の変化と 応力分布の再配分

デコンボ未経験材とデコンボ模擬材の 0.2 % Y. S. (σ_{ys})、上部棚のシャルピー衝撃吸収エネルギー値 (CVN_{us}) および破面遷移温度 (FATT) を用いることで破壊靱性値 (K_{IC}) の遷移曲線の変化を予測し⁽¹⁾、デコンボによる材料劣化程度の定量評価を試みた。

各デコンボ模擬試験前後におけるシャルピー衝撃特性とマスターカーブ法⁽¹⁾による K_{IC} の遷移曲線を比較した結果を表 4 に示す。圧力容器のスタートアップ/シャットダウンでの脆性破壊を防止するための基準⁽²⁾である K_{IC} が上部棚となる温度 T_{us} や、疲労亀裂進展寿命⁽³⁾の解析に用いる LDPE リアクターの運転温度 300 °C での破壊靱性値 ($K_{IC,300°C}$) は、デコンボ模擬条件によって変化しており、最高到達温度を 1200 °C と想定した D4 では、著しい低下が認められた。一方で、D1 ~ D3 では大きな低下は認められなかった。

表4 各デコンボ模擬試験前後におけるシャルピー衝撃特性と破壊靱性値 K_{IC} の比較

サンプル	FATT (°C)	CVN _{US} (J)	T _{US} (°C)	K _{IC,US} (MPa・m ^{0.5})	K _{IC,300°C} (MPa・m ^{0.5})
デコンボ未経験材	-60	124	11	192	163
デコンボ模擬D1材	-125	240	-54	272	222
デコンボ模擬D2材	-100	130	-29	179	149
デコンボ模擬D3材	-60	130	11	227	193
デコンボ模擬D4材	300	82	371	169	73

次に、LDPE リアクターデコンボ温度履歴後の定常運転（運転圧力：241 MPa、運転温度：300 °C）における応力分布を予測する。リアクターボディー素材が図2に示すデコンボ模擬の温度履歴を受けたと仮定し、図4のデコンボ未経験材とデコンボ模擬材の真応力-真ひずみ線図をそれぞれ適用して応力解析を実施した。その一例として、デコンボ未経験材によるLDPEリアクター定常運転中のMises 応力分布を図5に示す。これらの応力解析結果から応力の再配分を評価するため、ジャケット取り付け溶接部（バタリング）下から開始する疲労亀裂とクロスボアクラッキング⁽³⁾を想定した亀裂進展方向に対する開口応力分布を各デコンボ温度履歴前後で比較した結果を図6および図7にそれぞれ示す。デコンボ後の定常運転において、図6のジャケット取り付け溶接部（バタリング）下のボディー外表面から内表面の肉厚方向にわたる応力分布では、再配分がほとんど発生していないのが確認できる。一方、図7のクロスボア内面コーナー部での応力分布では応力の再配分が生じており、デコンボにより引張強度が上昇しているD3およびD4の場合では応力集中部における応力の上昇が認められる。クロスボア内面コーナー部ではデコンボ未経験材の定常運転で塑性ひずみが生じており、デコンボ後の定常運転でD3およびD4の場合には引張強度の上昇に追従して塑性ひずみの分布状態が変化していることに起因する。したがって、リアクター内面側で塑性ひずみが生じている部位では、デコンボ経験後の定常運転条件が同じであっても、デコンボの温度履歴により、その後の定常運転での応力分布状態に変化が生じていることになる。そのため、通常運転での応力集中部やプロセスライセンサーによる水圧試験圧力の指定に従って自緊設計が施されている部材が、デコンボによる異常昇温に曝された場合の継続運転可否判定や余寿命評価に向けた応力解析では、デコンボの温度履歴に依存した応力の再配分の評価が重要となる。

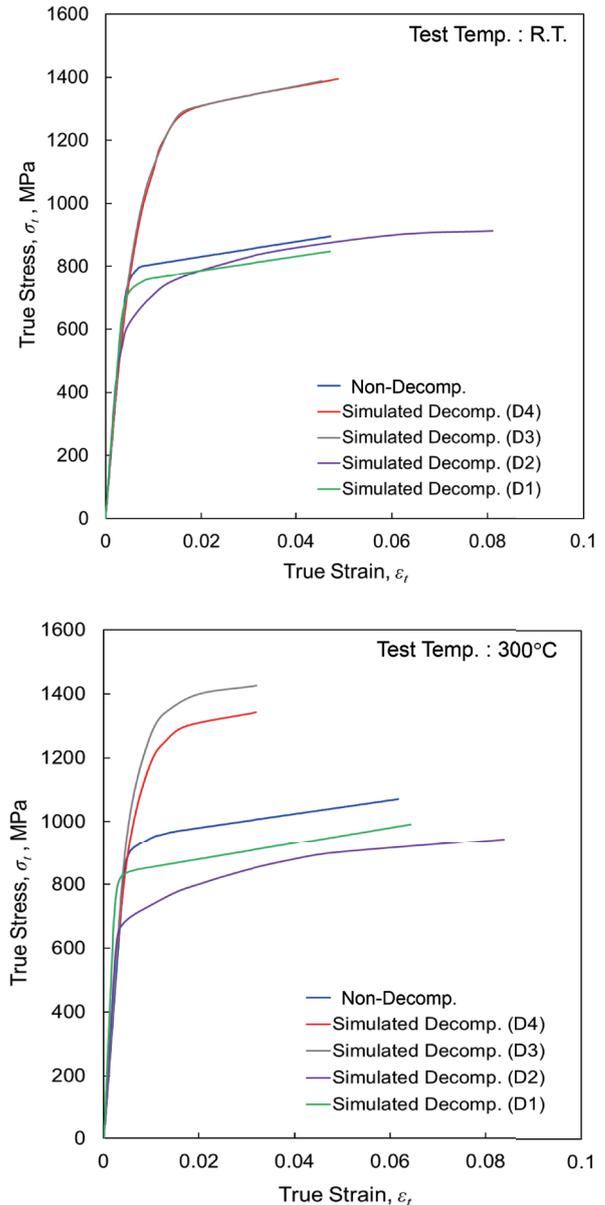


図4 デコンボ未経験材とデコンボ模擬 D1, D2, D3 および D4 材の真応力-真ひずみ線図 (上図: 室温, 下図: 300 °C)

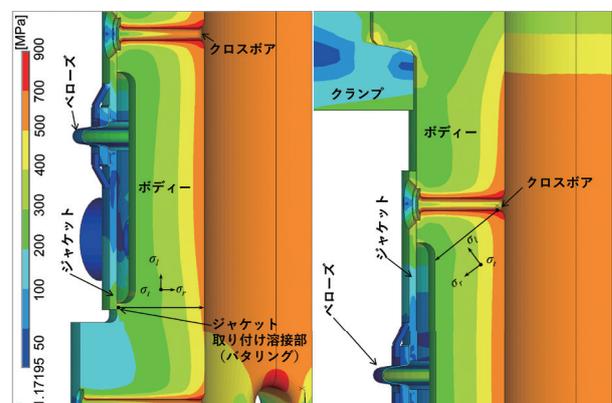


図5 デコンボ未経験材によるLDPEリアクター定常運転中（運転圧力241 MPa、運転温度300 °C）のMises 応力分布

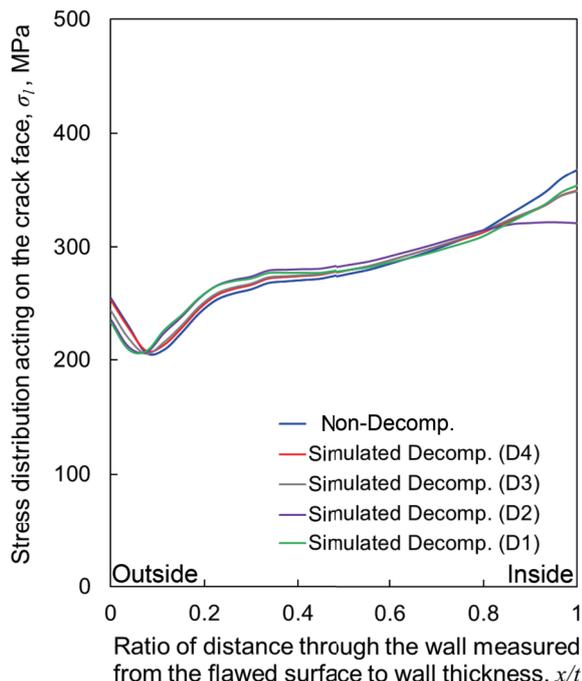


図6 デコンボ未経験材とデコンボ模擬材のジャケット取り付け溶接部（バタリング）下から開始する想定疲労亀裂進展の方向に対する亀裂開口応力分布の比較

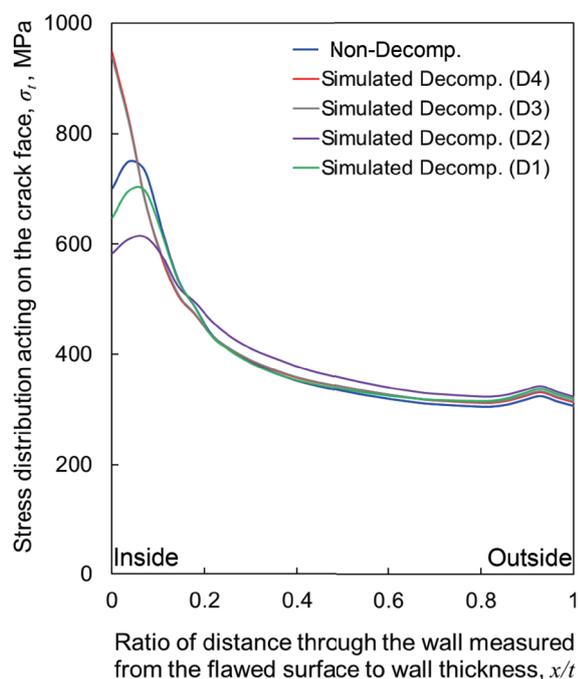


図7 デコンボ未経験材とデコンボ模擬材の想定クロスボアクラッキングの進展方向に対する亀裂開口応力分布の比較

5. デコンボによる疲労亀裂進展寿命の変化

デコンボ経験後の靱性変化と応力分布の再配分がLDPEリアクターの疲労亀裂進展寿命に与える影響を評価する。そこで、各デコンボ温度履歴前後の破壊靱性値の変化と応力分布の再配分として、表4の破壊靱性値と図7のクロスボアクラッキングの亀裂進展経路を想定した応力分布を、初期想定亀裂深さ(a_0)を1 mmとした疲労亀裂進展解析へそれぞれ適用し、デコンボ温度履歴によるクロスボアクラッキングの疲労亀裂進展寿命⁽³⁾を比較する。

100 サイクルごとのリアクター定常運転における疲労亀裂進展に対して、応力拡大係数(K_I)と K_{IC} の比である靱性比(K_r)と、一次応力の参照応力(σ_{ref}^P)と σ_{ys} の比である荷重比(L^P_r)を評価点の座標として破壊評価線図(FAD : Failure Assessment Diagram)にプロット⁽²⁾した軌跡とその亀裂進展曲線を各デコンボ温度履歴により比較した結果を図8と図9にそれぞれ示し、これらの数値データを表5に要約する。なお、図8と図9にはデコンボ未経験材の評価結果も併記している。この亀裂進展解析では、破壊評価曲線(FAC : Failure Assessment Curve)へ到達したプロットでの亀裂深さ(a)および繰返し回数(N)をそれぞれ限界亀裂深さ(a_c)および理論疲労寿命(N_c)として定義する。

クロスボアクラッキングの疲労亀裂進展において、デコンボの温度履歴に依存した応力の再配分の影響は、初期応力拡大係数 K_I とそれを関数とする初期疲労亀裂進展速度 da/dN ⁽³⁾の違いとして現れた。デコンボ未経験材と比較して引張強度が上昇したD3およびD4では、 K_I 値は $40 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ に対してそれぞれ $43 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ および $44 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ と上昇し、 da/dN 値は $2.08 \times 10^{-4} \text{ mm/cycle}$ に対してそれぞれ $2.58 \times 10^{-4} \text{ mm/cycle}$ および $2.60 \times 10^{-4} \text{ mm/cycle}$ と上昇したため、クロスボアクラッキングの耐進展性が低くなっている。さらに、これらの耐疲労亀裂進展性の低下は N_c に影響を与え、デコンボ最高到達温度が超高温域であるD4では、デコンボ未経験材の12900 cyclesに対して3600 cyclesと著しく低下した。また、デコンボの温度履歴に依存した $K_{IC,300^\circ\text{C}}$ 値の減少は、デコンボ未経験材の $163 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ に対してD2では $149 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ およびD4では $73 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ と予測でき⁽¹⁾、これらの影響は a_c の減少として現れ、デコンボ未経験材の20 mmに対してD2およびD4では16 mmおよび3 mmにそれぞれ減少した。このことはデコンボを経験したLDPEリアクターの余寿命に相当する疲労亀裂進展期間を規定するためには、シャットダウン検査によるクロスボアクラッキングの早期検出と高精度な

サイジングが重要となることを意味する。一方、デコンボの温度履歴を付与しても材料仕様を満足したD1では疲労亀裂進展寿命に関しても悪影響を与えていない。

6. 結 言

LDPE リアクター内で起こるエチレンの急激な分解反応（デコンボ）の際にリアクター素材が経験する温度履歴を模擬付与して得られた引張特性、シャルピー衝撃特性等から疲労亀裂進展寿命の定量的評価を試みた。

LDPE リアクター耐圧部材の材料である SA-723M, Gr. 3, Cl. 1 もしくは Cl. 2 相当の 4Ni-1½Cr-½Mo-V 鋼は、デコンボで 1200 °C の加熱を経験すると、結晶粒の粗大化と再焼入れされフルマルテンサイトとなり、引張強度の上昇に伴い靱性が著しく低下した。そのため、これに類似する温度履歴を経験したデコンボ経験後の再運転においては、疲労亀裂進展寿命が著しく低下している可能性が高い。一方、デコンボの最高到達温度により逆変態再結晶したものの均質な γ 相になる前に冷却された状態では、塑性ひずみの分布状態の変化に起因する疲労亀裂の耐進展性がデコンボ経験後の再運転で低くなると考えられる。また、微細な逆変態再結晶粒が旧 γ 粒界にだけ生じ金属組織が不均一となっている状態では、疲労亀裂の限界亀裂深さが小さくなる可能性がある。このようにデコンボを経験した LDPE リアクターにおける疲労亀裂進展挙動は、その材料が経験した温度履歴により変化した引張特性、シャルピー衝撃特性等に大きく影響する。したがって、LDPE リアクターがデコンボを経験した場合には、材料製造時の熱処理データとデコンボの温度履歴を可能な限り模擬して引張特性、シャルピー衝撃特性等の変化程度を予測し、さらに、シャットダウン検査における亀裂状欠陥の早期検出と高精度なサイジングによる余寿命評価の妥当性検証が重要である。

参 考 文 献

- (1) T. Iwodate, Y. Tanaka, and H. Takemata: "Prediction of Fracture Toughness K_{IC} Transition Curves of Pressure Vessel Steels from Charpy V-notch Impact Test Results", PVP-Vol. 239/MPC Vol. 33, Serviceability of Petroleum, Process, and Power Equipment ASME 1992 (1992), pp. 95-101
- (2) "API579-1/ASME FFS-1, June, 2016", The American Society of Mechanical Engineers / American Petroleum Institute (2016)
- (3) "ASME BPVC Section VIII, Division 3, 2021 Edition", The American Society of Mechanical Engineers (2021)

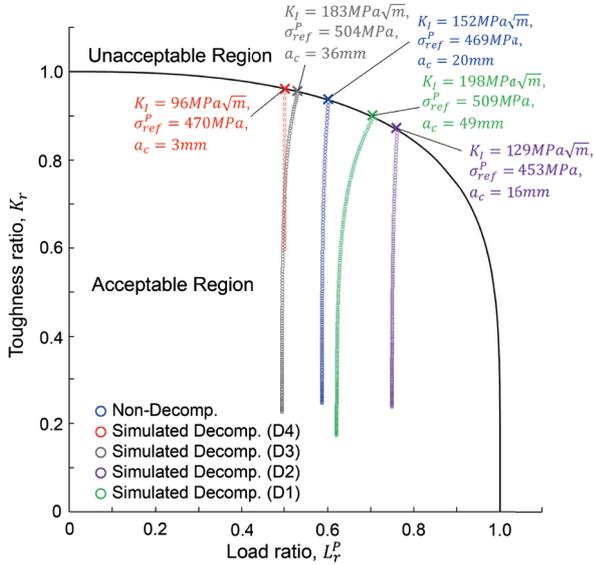


図 8 各デコンボ温度履歴による想定クロスボアクラッキングに対する破壊評価線図 (FAD) 評価点の軌跡と限界点の比較

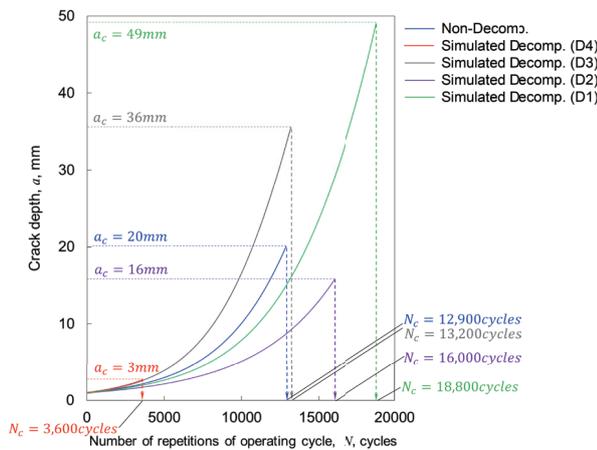


図 9 各デコンボ温度履歴による想定クロスボアクラッキングに対する亀裂進展曲線と理論疲労寿命の比較

表 5 各デコンボの温度履歴による想定クロスボアクラッキングに対する疲労亀裂進展解析結果の要約の比較

温度履歴	デコンボ未経験材	デコンボ温度履歴付与後			
	N-T-Q-T	N-T-Q-T -D1	N-T-Q-T -D2	N-T-Q-T -D3	N-T-Q-T -D4
デコンボ到達温度 (°C)	—	690	745	850	1200
0.2%Y.S. at 300°C (MPa)	778	722	594	949	937
K_{IC} at 300°C (MPa·m ^{0.5})	163	222	149	193	73
初期想定亀裂深さ, a_0 (mm)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
初期参照応力, σ_{ref} (MPa)	457	449	445	470	470
初期応力拡大係数, K_I (MPa·m ^{0.5})	40	38	35	43	44
初期疲労亀裂進展速度, $\frac{da}{dN}$ (mm/cycle)	2.08×10^{-4}	1.86×10^{-4}	1.49×10^{-4}	2.58×10^{-4}	2.60×10^{-4}
限界亀裂深さ, a_c (mm)	20	49	16	36	3
限界参照応力, σ_{ref} (MPa)	469	509	453	504	470
限界応力拡大係数, K_I (MPa·m ^{0.5})	152	198	129	183	69
理論疲労亀裂進展寿命 (cycles)	12,900	18,800	16,000	13,200	3,600