

# Fe-9Cr 鋼の高温水蒸気酸化

High-Temperature Steam Oxidation of Fe-9mass%Cr Ferritic Steel

東京工業大学（院生） 上田光敏

東京工業大学大学院・理工学研究科 河村憲一 丸山俊夫

## 1. 緒言

火力発電は現在主力の発電手段である。水蒸気への熱交換を目的とするボイラの過熱器や再過熱器は、管外面が燃焼ガス、管内面が高温・高圧水蒸気に曝されている。ボイラの蒸気温度および圧力は年々上昇する傾向にあり、現在、873 K, 31 MPa に達した。近年、安価で、高い熱伝導性と低い熱膨張性を兼ね備えた高Cr フェライト鋼が、過熱器の部材として積極的に利用されている。管内面で生じる高温水蒸気酸化は、酸化皮膜の剥離が問題となり、実機を中心として数多くの研究がなされているが、皮膜の形成機構については未だ明らかになっていない。皮膜の形成機構を理解するためには、皮膜が形成する酸化初期に注目する必要がある。本研究では、Fe-9mass%Cr 鋼の高温水蒸気酸化を酸化初期に注目して行い、皮膜組織の変化を詳細に検討した。

## 2. 実験方法

試料には、Fe-9mass%Cr 鋼（JIS 火 STBA28）を用いた。水蒸気酸化実験は 973 K, Ar-15% $H_2O$  混合ガス雰囲気下で 1.29 ~ 626.4 ks 行った。酸化実験中の酸素分圧は  $ZrO_2$  酸素センサーを用いて連続的に測定しており、約  $10^9$  Pa となっている。酸化後の試料は、表面に生成した酸化皮膜の相同定を X 線回折（XRD）を用いて行い、試料の表面・断面・破断面の形態を、光学顕微鏡、SEM および EPMA を用いて観察・分析した。

## 3. 結果および考察

図 1 に 7.2 ks 酸化後の皮膜断面の光学顕微鏡像を示す。酸化初期の皮膜構造は外層/内層/内部酸化層の多層構造を呈しているが、この内部酸化層は酸化時間の経過と共に断続的になり、約 100ks 程度で観察されなくなった。また、市販の粘着テープを用いた剥離試験で、この外層が簡単に剥離する試料もあった。XRD による相同定の結果から、外層は内層側に  $FeO$  を含む  $Fe_3O_4$ 、内層は  $FeO$  と  $(Fe,Cr)_3O_4$  の混合相であった。図 2 に 61.2 ks 酸化後の試料における剥離した外層の破面を内層側から観察した SEM 像を示す。外層は 5  $\mu m$  程度の酸化物粒から構成され、皮膜内は緻密な組織である。しかし、内層側には 1  $\mu m$  程度の Fe と Cr を含む中間層が付着しており、外層/内層界面には中間層が形成していることがわかった。さらに、外層の内層側には、中間層を貫通する形で直径 1 $\mu m$  以上のボイドが存在していた。この界面におけるボイドの存在が皮膜の剥離を誘発したと考えられる。また、このボイドは酸化初期の段階から形成されていることがわかった。図 3 に 626.4 ks 酸化後の試料における内層内の破断面 SEM 像を示す。内層は、外層組織と異なりサブミクロンの酸化物粒子と多数のボイドから構成されており、このボイドは 3 次的に連結している。これより、外層は緻密であるが、内層は非常に多孔質な組織になっていることがわかる。著者ら<sup>1)</sup>は、実操業条件下で 70000 時間水蒸気酸化された Fe-9mass%Cr 過熱器鋼管に形成する皮膜の組織観察を行い、実機において形成される酸化皮膜も同様な皮膜組織になっていることを明らかにしており、973 K で短時間水蒸気酸化した際の皮膜組織が、実機に形成される皮膜組織を反映していることが明らかになった。

### 参考文献

1) 上田, 尾山, 河村, 丸山: 2002 年日本金属学会秋季大会 (大阪), p85.

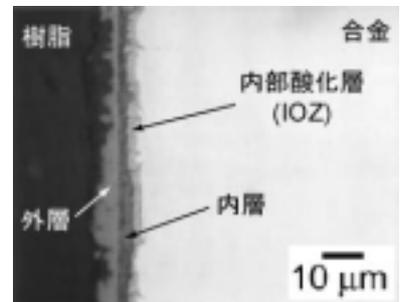


図 1 7.2 ks 酸化後の皮膜断面の光学顕微鏡像

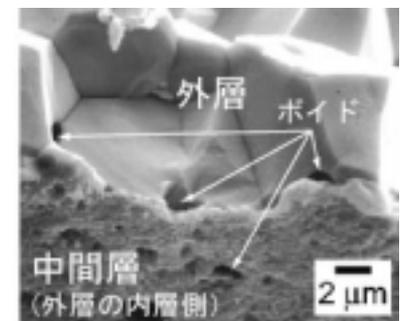


図 2 61.2 ks 酸化後の試料における外層の破断面

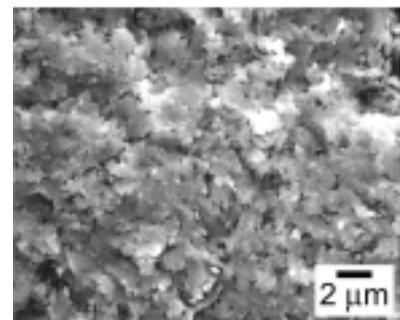


図 3 626.4 ks 酸化後の試料における内層の破断面