

## (351) ショット・ブラスト加工したステンレス鋼の耐水蒸気酸化性について

日本鋼管(株)技術研究所 ○市之瀬弘之 加根魯和宏 南 雄介  
土屋康夫

## 1. 目的

火力発電用ボイラの過熱器管、再熱器管に用いられるステンレス鋼の管内面は過熱水蒸気による酸化のために著しいスケール成長をおこす。このスケールは剝離して、曲り部に堆積し管閉塞を生じたり、タービン損傷をもたらす。スケールの抑制策として表面冷間加工は著しい効果をもつが、この理由として加工により導入された転位により金属基地中のCrの拡散が促進され、皮膜中のCrの富化がおこるといふ古典的な解釈があり、明確な実証のされないまま今日の定説とさえなっている。しかし、酸化皮膜の成長挙動については皮膜中のイオンの拡散を取扱うべきであるという観点からこの問題の検討を試みた。

## 2. 新しいモデル

溶体化処理のままのステンレス鋼の水蒸気酸化では、生成したスケールが二層構造となることが知られている。外層スケールは $Fe_3O_4$ であり、内層は $FeO$ の基地中に $Fe-Cr-Ni$ の複合スピネル型酸化物が島状に存在するものと考えられる。したがって内層の $FeO$ 中を比較的容易に拡散してきた $Fe$ イオンは内層/外層の界面に至ると、 $Fe_3O_4$ 中の拡散が遅いため、あるものは $Fe_3O_4$ と反応して $FeO$ となり、内層スケールの成長に寄与する。また一部は $Fe_3O_4$ 中を拡散して最外面に至り外層スケールの成長に寄与する。Cr, Niなどの合金元素は $FeO$ 中を拡散して界面に至ると、 $Fe_3O_4$ 中の溶解度がないため内層側に残留して複合スピネル型酸化物を形成して島状に存在する。一方、加工材の場合に生成するスケールは拡散の短絡回路の密度が高いと考えられ、また二層構造になるものと仮定すると、内層を容易に拡散した $Fe$ イオンは外層中も容易に拡散し得るので外層スケールの成長に寄与する $Fe$ の割合が大きくなる。すなわち、 $Fe_3O_4$ の異常成長の結果として、内層スケールに寄与する $Fe$ が少ないためにCrの著しい濃縮が生じる。

## 3. 実験結果

ショット・ブラスト加工後、実缶で9カ月経過したSUS321HTBに生成したスケールのオージェ分析から peak to peak height を位置別に表示して図1に示す。スケールが二層よりなり、外層の内層に対する厚さ割合が大きい、また内層でのCrの濃縮が著しい。次に表面条件を同じくした加工材と焼鈍材(SUS304, 75mm×159mm×5mm)を600℃, 10kg/cm<sup>2</sup>の蒸気圧下で酸化時間を加算しながら重量増加を測定した結果を図2に示す。加工材の初期酸化が早くその後の成長は遅くなる。

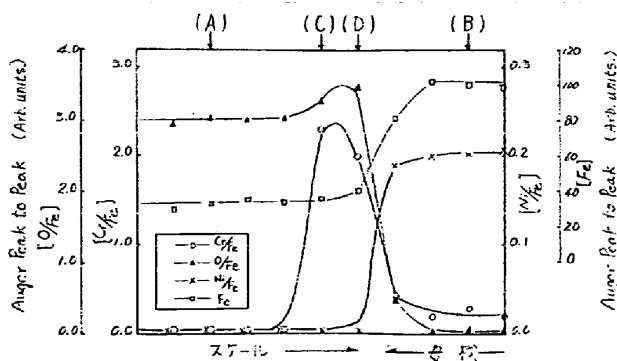


図1 オージェ分析結果 (SUS321)

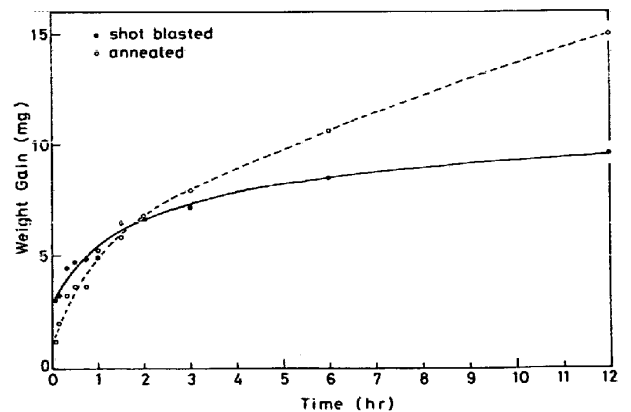


図2 酸化増量曲線 (SUS304)