

Mod.9Cr-1Mo 鋼の水蒸気酸化に及ぼす微量硫黄の影響

九津見 啓之*・板垣 孟彦*・阿部 富士雄*

Effect of Trace Amounts of S on the Steam Oxidation Behavior for Mod.9Cr-1Mo Steels

Hiroyuki KUTSUMI, Takehiko ITAGAKI and Fujio ABE

Synopsis : The oxidation behavior of six heats of Modified 9Cr-1Mo steel has been investigated in steam at four temperatures between 873 and 1023K for up to 3.6 Ms, comparing with that of 9Cr-0.5Mo-1.8W-V-Nb steel and 11Cr-0.4Mo-2W-Cu-V-Nb steel. The difference of weight gain due to steam oxidation among the six heats of Modified 9Cr-1Mo steel is not large at a low temperature of 873K, but it becomes more significant with increasing test temperature. The heats containing higher sulfur exhibit smaller weight gain than those containing lower sulfur and also than other steels examined. It is concluded that a good resistance to steam oxidation of Modified 9Cr-1Mo steel is closely correlated with higher sulfur content.

Key words: 9Cr ferritic heat resistant steels; USC plant; boilers; trace amounts of sulfur; steam oxidation behavior.

1. 緒言

近年の地球環境問題を考慮すると、石炭、石油などの化石燃料を使用する火力発電プラントの二酸化炭素排出量を抑えることは重要な課題のひとつと思われる。発電効率の向上を目指し、923K、350気圧で稼働する超々臨界圧発電プラント用高Crフェライト系耐熱鋼の開発が進められている。火力発電プラントは数十年という長期間、高温で使用されるため、クリープ破断強度等高温での長時間強度の向上が最重要課題であるが、それと同時に高温の水蒸気雰囲気での耐酸化性を向上させることも重要な課題のひとつである¹⁾。これまで多くの研究者がASME SA 335-P122、ASME SA 335-P92等の既存鋼について水蒸気雰囲気での酸化特性について報告しており²⁻⁶⁾、CrおよびSiが耐水蒸気酸化特性向上に有効であることは広く知られている。また、森永らは50ppm以上のSを添加することで、酸化スケール厚みが急激に減少すると述べている⁷⁾が、酸化のメカニズムそのものや、その他の微量元素の影響についてはあまり明らかになってない。筆者らはフェライト系耐熱鋼の水蒸気酸化挙動を調査するため、種々の試験材とともにASME SA 335-P122、ASME SA 335-P92およびMod.9Cr-1Mo鋼の3種の既存鋼について水蒸気酸化試験を行ってきた。これまでの試験によれば、Mod.9Cr-1Mo鋼はASME SA 335-P92より耐酸化性に優れており、酸化温度によってはASME SA 335-P122を凌駕する結果が得られている⁸⁾。上述したようにCrおよびSiは耐酸化性を改善する元素として知られており^{4,5)}、Cr含有量またはSi含有量が高いほど耐水蒸気酸化特性が向上するはずである。これら3種の

既存鋼の中で、Cr含有量はASME SA 335-P122が最も高く、Si含有量には顕著な差がないことから、Mod.9Cr-1Mo鋼がASME SA 335-P122に優る水蒸気酸化特性を示した試験結果には疑問が残る。そこで本研究では、Mod.9Cr-1Mo鋼の優れた耐水蒸気酸化性が何に起因するかを明らかにするため、種々の材料について水蒸気酸化試験を実施し、詳細な解析を試みた。その結果、Mod.9Cr-1Mo鋼の水蒸気酸化特性に及ぼす微量硫黄の影響について有用な知見が得られたので報告する。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

供試材はヒートの異なる6種類のMod.9Cr-1Mo鋼 (ModA~ModF)⁹⁾、ASME SA 335-P122 (S1)およびASME SA 335-P92 (S2)の8鋼種である。供試材の化学組成をTable 1に、熱処理条件をTable 2に示した。試験片は10×20×2mmの短冊状に加工し、表面を320 gritの耐水研磨紙で仕上げた後、メタノールおよびアセトン中での超音波洗浄によって脱脂、乾燥させた。

2.2 実験方法

水蒸気酸化試験装置の概要をFig. 1に示した。Fig. 1には1系統のみの模式図を示したが、純水タンクから4系統に分岐して4つの試験炉に水蒸気を供給し、4温度の水蒸気酸化試験を同時に実施できる。試験炉は内径151mm、長さ1100mmで、精密に温度制御された均熱帯を500mm以上有しており、80個程度の磁性のつぼを一度に設置できる。

水蒸気は溶存酸素量10ppb以下、電気伝導度8μS/m以

Table 1. Chemical composition of steels (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Nb	W	Al	B	N
ModA	0.10	0.38	0.40	0.015	0.001	0.022	0.12	8.53	0.96	0.21	0.08	-	0.010	-	0.050
ModB	0.09	0.34	0.45	0.015	0.001	0.026	0.20	8.51	0.90	0.21	0.08	-	0.020	-	0.042
ModC	0.09	0.29	0.35	0.009	0.002	0.032	0.28	8.70	0.90	0.22	0.07	-	0.001	-	0.044
ModD	0.08	0.34	0.49	0.005	0.004	0.020	0.09	8.34	0.89	0.23	0.07	-	0.011	-	0.059
ModE	0.08	0.34	0.49	0.005	0.004	0.020	0.09	8.34	0.89	0.23	0.07	-	0.011	-	0.059
ModF	0.10	0.24	0.44	0.005	0.001	0.012	0.04	8.74	0.94	0.21	0.08	-	0.014	-	0.058
S1	0.12	0.28	0.61	0.018	0.001	0.970	0.34	10.50	0.36	0.21	0.06	2.05	0.005	0.003	0.069
S2	0.09	0.16	0.47	0.010	0.001	-	0.13	8.97	0.45	0.21	0.06	1.89	-	0.002	0.050

Table 2. Condition of heat treatment on steels.

Steel	Normalized	Tempered
ModA	1318K× 0.6ks. A.C.	1053K× 3.6ks. A.C.
ModB	1323K× 3.6ks. A.C.	1033K× 3.6ks. A.C.
ModC	1323K× 0.6ks. A.C.	1038K× 1.8ks. A.C.
ModD	1323K× 0.6ks. A.C.	1043K× 3.6ks. A.C.
ModE	1323K× 0.6ks. A.C.	1043K× 3.6ks. A.C.
ModF	1333K× 5.4ks. A.C.	1033K× 3.6ks. A.C.
S1	1323K× 6.0ks. A.C.	1043K× 21.6ks. A.C.
S2	1343K× 7.2ks. A.C.	1053K× 7.2ks. A.C.

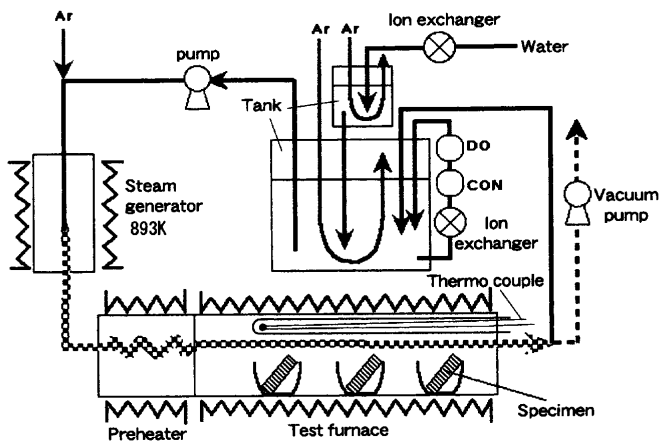


Fig. 1. Schematic illustration of steam oxidation test apparatus.

下の純水を用いて生成して試験炉内へ導入した。水蒸気量は水蒸気発生装置への水供給量(0.17 ml/s)で制御した。試料を磁製するつぼに入れて秤量後、試験炉内に設置した。4温度の各試験炉には、各鋼種3個ずつ、合計24個の磁性るつぼを設置した。その後真空ポンプを用いて試験炉内の空気を排出し、Arガスで満たす操作を数回繰り返して試験炉内の空気を完全にArに置換した。4系統の試験炉内の温度がそれぞれ473Kを越えるのを確認した後、各経路内に水蒸気を流して水蒸気酸化試験を開始した。使用したArの純度は露点208K、酸素含有量は0.3 ppmである。

酸化試験は4系統の試験炉がそれぞれ所定温度に達した時点を開始時とし、873Kから50Kきざみで1023Kまでの4温度の水蒸気雰囲気中で最長3.6 Ms (1000 h)まで行った。途中0.36 Ms (100h), 1.8 Ms (500h)で中断し、各々の試験片の酸化増量を測定後、毎回各鋼種一個ずつの試験片を断面観察およびX線回折に供した。残りの試験片を再び水蒸気酸

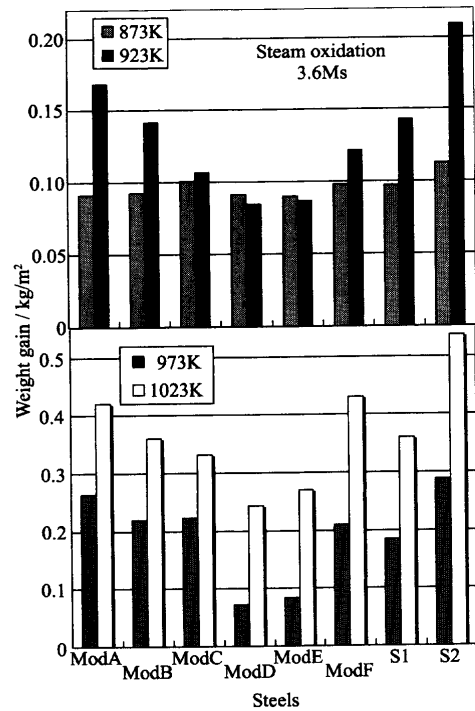


Fig. 2. Weight gain of steels exposed in steam for 3.6 Ms.

化試験に供し、同じ手順を繰り返した。最終的に各鋼種一個ずつの試験片のみを1000hの水蒸気酸化試験に供した。断面観察には光学顕微鏡、走査電子顕微鏡またはX線マイクロアナライザーを使用した。

また水蒸気酸化試験後の試験片をそのまま用いて、薄膜法により外層スケールのX線回折を行った。薄膜X線回折にはCr-K α を使用し、入射角 $\theta=1^\circ$ 、回折角 $2\theta=10\sim 120^\circ$ で計測を行った。

3. 実験結果と考察

Fig. 2にヒートの異なる6種類のMod.9Cr-1Mo鋼(ModA~ModF)の3.6 Ms (1000 h)水蒸気酸化試験後の酸化増量を示した。また比較のためにASME SA 335-P122 (S1)およびASME SA 335-P92 (S2)についても一緒に示した。Fig. 2には3.6 Msの場合のみ示したが、これらの酸化増量の比較結果は0.36 Ms (100h)および1.8 Ms (500h)でも同様の傾向を示した。873Kではヒートの違いにかかわらず、6種類のMod.9Cr1Moは酸化増量に大きな差がなく(~ 0.1

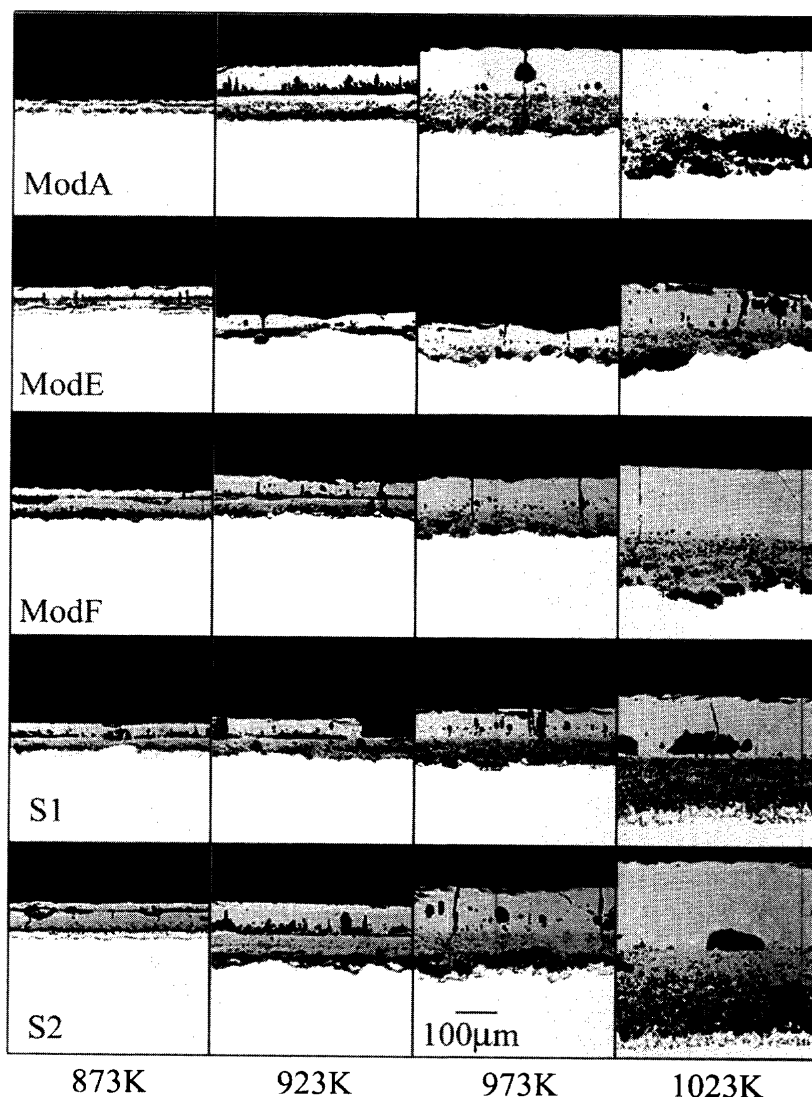


Fig. 3. Cross sections of the oxide layers formed on the surface of steels by exposing them to steam atmosphere at 873–1023K for 3.6 Ms.

kg/m²), 10.5 mass%のCrを含有するS1と同程度の酸化増量を示している。一方, 923~1023KではMod.9Cr-1Mo鋼の酸化増量はヒート間で大きく異なり, 923K近傍に酸化の形態が変化する点が存在するものと思われる。923K以上ではModDおよびModEの酸化増量が特に少なく(873Kと同程度), S1 (0.1~0.3 kg/m²)より優れた水蒸気酸化特性を示したが, それ以外の鋼種はS1と同等あるいは劣っている。なお, 最も酸化増量の多いModA (0.4 kg/m² at 1023K)でもS2 (0.5 kg/m² at 1023K)よりは酸化増量が少ない結果となっている。Table 1に示した化学組成を比較すると, 各ヒート間の主要元素には大きな差はなく, 酸化増量の少ないModDおよびModE中のSだけが他の鋼種よりも20~30 ppm多いことが分かる。したがってこの微量のSが酸化抑制に何らかの寄与を及ぼしている可能性が考えられる。

ModA, ModE, ModF, S1およびS2の5鋼種について, 3.6 Ms (1000 h)酸化試験後のスケール断面をFig. 3に示した。図に示していない, ModB, ModCはModAおよび

ModFと同様のスケール構造, ModDはModEと同様のスケール構造であった。すべての材料の酸化スケールはマグネタイトとFe/Crスピネル酸化物の2層構造になっているが, S含有量が多いModEは他の材料と異なり, スケール厚みも薄く, また凹凸が激しい構造になっている。また, 0.36 Msおよび1.8 Ms酸化試験後のスケール断面を比較した結果, 3.6 Msの場合と同様の傾向であった。

Fig. 4にModA, ModE, ModFおよびASME SA 335-P122について, 0.36 Ms水蒸気酸化によって形成された外層スケールのX線回折パターンを比較した結果を示した。Fig. 4a)に示したように, 873Kで生成した外層スケールはどの鋼種においてもJCPDSカードの75-1609のマグネタイトのパターンに良く一致しており, 典型的なマグネタイトが生成しているが, 973Kで生成した外層スケールは非常に異方性が強く, ModEを除くすべての鋼の外層スケールは(400)および(800)の回折線しか認められなかった。Fig. 4b)のModAの回折パターンに見られるように, この異方性は

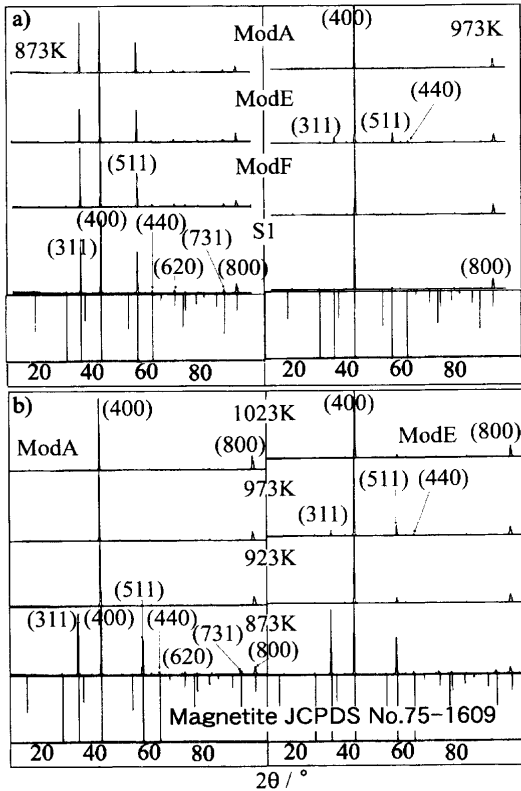


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the outer scales formed on surface of ModA, ModE, ModF and S1 by exposing them to steam atmosphere at 873–1023K for 0.36 Ms. a) X-ray diffraction patterns of the outer scales on surface of ModA, ModE, ModF and S1 exposed in steam at 873K and at 973K for 0.36 Ms. b) Changes in X-ray diffraction pattern of the outer oxide layers with steam temperature.

923K以上の温度で現れる。ModEについても923K以上で同様の異方性は認められるものの、明らかに異なる回折パターンが得られている。したがってS含有量が多いModEでは923K以上の温度で水蒸気酸化スケールの成長の仕方が他の鋼と異なっているものと思われる。

さらに、スケール構造の違いをより詳細に調べるため、ModA, ModEおよびModFについて、X線マイクロアナライザーを用いて923Kおよび973Kで0.36 Ms (100 h)水蒸気酸化試験を行った後の酸化スケール断面の元素分析を行った。結果をFig. 5~Fig. 7に示した。すべてのスケールは典型的な2層スケールを形成しており、Fig. 5に示したように内層にFe/Crスピネル酸化物、外層にはMagnetiteが観察されたほか、大部分の試験片では内層スケールと地鉄との界面付近に酸化スケールよりも酸素濃度が低く、FeおよびCr濃度は地鉄とほとんど変わらない領域が認められた。この領域反射電子象でもスケールと全く異なる明るさになっており、内部酸化層と思われる。Fig. 6には最もS含有量が多いModEを973Kの水蒸気雰囲気中で0.36 Ms (100 h)暴露した酸化スケールの元素分析結果を示した。この酸化スケールは他の試験片と比較して大きく外見が異な

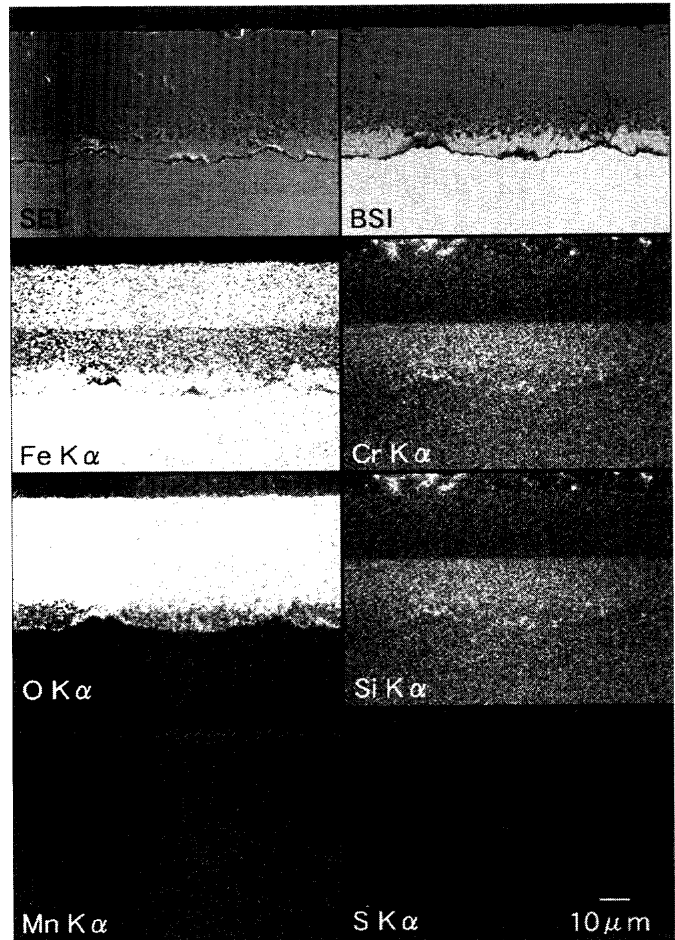


Fig. 5. Characteristic X-ray map of each element in the oxide scale formed on ModA exposed in steam at 923K for 0.36 Ms.

り、凹凸が激しく、内部酸化層は全く見られなかった。また、他の試験片には見られなかったCr, SiおよびMnの濃化層が内層/地鉄界面に見られた。さらに内層/地鉄界面を詳細に分析した結果、Fig. 6b)に示したように、Sがわずかに濃化しているのが認められた。前述したように、母材中のCr, SiおよびMn濃度には大きな差はなく、S濃度だけがModDおよびModEで40 ppmと、他の材料よりも20~30 ppm高い値になっている。973K, 0.36 Ms (100 h)の水蒸気酸化試験片ではSの濃化はわずかであり、923Kの試験片ではSの濃化は確認できなかった。そのため、3.6 Ms (1000 h)水蒸気酸化後のModEの試験片断面を観察したところ、923Kの試験片でも内層/地鉄界面のMn濃化部分にSも偏在していることが確認できた。この結果をFig. 7に示す。

以上の結果から、わずか40 ppm程度のSが存在することにより、0.36 Ms程度の初期水蒸気酸化過程でS, Mn, CrおよびSiが内層/地鉄界面に偏析しやすくなることが明らかになった。このメカニズムは解明できていないが、Sが内層/地鉄界面近傍に偏析することで、Sと親和性の高いMnが偏析しやすくなり、CrおよびSiの表面偏析も助長され

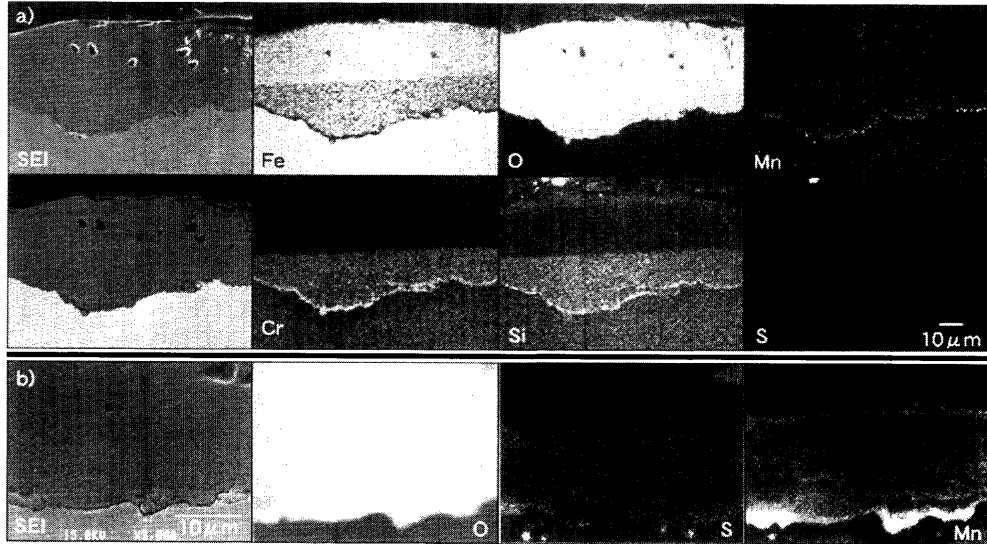


Fig. 6. Characteristic X-ray map of each element in the oxide scale formed on ModE exposed in steam at 973K for 0.36 Ms.

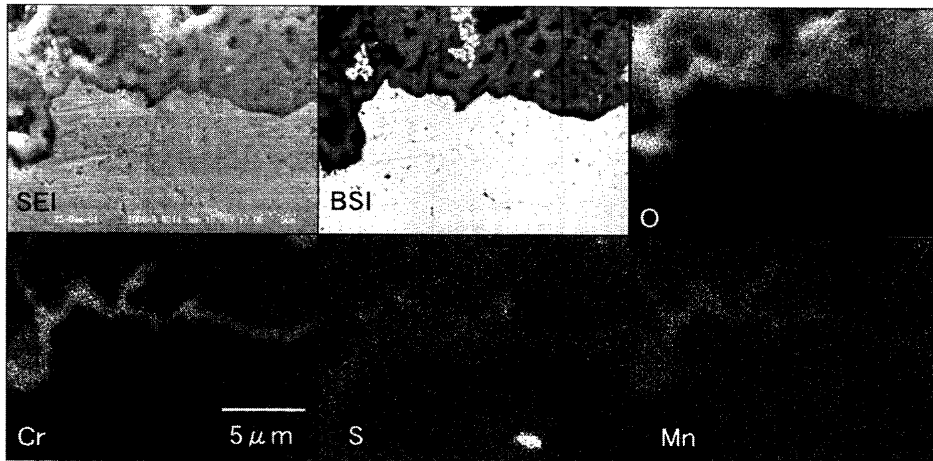


Fig. 7. Characteristic X-ray map of each element in the oxide scale formed on ModE exposed in steam at 923K for 3.6 Ms.

るものと推測される。Sの添加量の違いによって、0.36 Ms水蒸気酸化による酸化スケールにおいて、厚み（または酸化増量）に差が出ていることから、数十ks（数h~数十h）程度の初期の酸化過程で内層/地鉄界面にCr, Si等が濃化した薄層が形成され、酸素の内部拡散の障壁となることで内部酸化およびその後のスケール成長を抑制し、酸化スケールの構造に違いが出ているものと考えられる。

4. 結言

Mod.9Cr-1Mo鋼の優れた耐水蒸気酸化性が何に起因するかを明らかにするため、ヒートの異なる6種類のMod.9Cr-1Mo鋼、ASME SA 335-P92およびASME SA 335-P122について、最長3.6 Ms (1000 h)まで水蒸気酸化試験を実施し、生成した酸化スケールの解析を行った。その結果、40 ppmのSを含有する材料が、特に923~1023Kの高温での酸化量が少ないことが分かった。これはわずかに高濃度

のSが存在することにより、酸化初期に内層/地鉄界面にCrおよびSi濃度が高い薄層が形成され、内部酸化を抑制することで、酸化スケールの構造に違いが出ているものと考えられる。前述したように、森永らは50 ppm以上のSを添加することで、酸化スケール厚みが急激に減少すると述べている⁷⁾が、50 ppm未満の微量Sの影響については言及していない。本研究では、10~40 ppmの極微量のSでも、その含有量によって水蒸気酸化特性が変化し、40 ppm程度の微量Sを含有するMod.9Cr-1Mo鋼は10.5 mass%のCrを含むASME SA 335-P122を凌駕する良好な耐酸化性を有することを明らかにした。また、この微量Sの添加効果は高Crフェライト系耐熱鋼全般に適用できるものと考えられる。

文 献

- 1) F.Masuyama: *Rep. Committee on Corros. Eng. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **36** (1997), 46.

- 2) Y.Watanabe, T.Kondo, T.Kishinami, M.Inui and Y.S.Yi: *Rep. 123rd Committee on Heat-Resisting Metals and Alloys, Jpn. Soc. Promotion Sci.*, **39** (1998), 389.
- 3) Y.S.Yi, Y.Watanabe, T.Kondo and M.Sato: *Rep. 123rd Committee on Heat-Resisting Metals and Alloys, Jpn. Soc. Promotion Sci.*, **39**, (1998), 53.
- 4) K.Tamura, K.Suzuki, Y.Fukuda, K.Mitsuhashi and H.Yamanouchi: *Proc. 2nd Int. Conf. Heat-Resistant Materials, Forschungszentrum, Jülich, Germany*, (1995), 33.
- 5) Y.Fukuda, K.Tamura and K.Suzuki: *Proc. Int. Symp. Plant Aging and Life Prediction of Corrodible Structures, Jpn. Soc. Corros. Eng.*, Tokyo, (1995), 835.
- 6) Y.Komai, F.Masuyama, Y.Sawaragi and A.Iseda: *Rep. 123rd Committee on Heat-Resisting Metals and Alloys, Jpn. Soc. Promotion Sci.*, **41**, (2000), 239.
- 7) M.Morinaga, Y.Murata, R.Hashizume and Y.Sawaragi: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 314.
- 8) H.Kutsumi, N.Fujitsuna, T.Itagaki and F.Abe: *Collected Abstracts 2000 Spring Meeting Jpn. Inst. Met.*, (2000), 344.
- 9) 金属材料技術研究所クリープデータシート, No. 43, 金属材料技術研究所, つくば, (1996).