超々臨界ボイラ用フェライト系耐熱鋼の水蒸気酸化*

渡辺 豊**, 李 鎔宣***, 近藤達男**, 鈴木康吏†, 狩野公男†

** 東北大学 大学院 工学研究科

*** 東北大学 大学院 工学研究科 (現: ミシガン大学)

† 東北電力株式会社 火力部

Steam Oxidation of Ferritic Heat-resistant Steels for Ultra Supercritical Boilers*

Yutaka Watanabe**, Yongsun Yi***, Tatsuo Kondo**, Koshi Suzuki† and Kimio Kano†

** Graduate School of Engineering, Tohoku University

*** Graduate School of Engineering, Tohoku University (Now at Nuclear Engineering and Radiological Science, The University of Michigan)

† Thermal Power Engineering Department, Tohoku Electric Power Co., Inc.

Steam oxidation of heat-resistant steels is expected to be one of the major concerns for degradation of ultra supercritical (USC) boilers for an advanced power generation plant. This paper focuses on steam oxidation kinetics of newly developed heat resistant ferritic steels, which contain either 2.2%, 9%, or 11% Cr and about 2% W (HCM 2 S, NF 616, HCM 12 A). Oxidation rates of those steels were measured in a pressurized superheated steam as functions of temperature and pressure. Oxidation rate always showed parabolic nature. Effects of chemical composition and pressure showed interesting contrast depending on testing temperature ranges. In low temperature ranges, 570°C – 600°C, clear negative effects of steam pressure and no compositional effect were found on the oxidation rate. In contrast, steam pressure effect was minor and chemical composition (Cr content) became dominant in higher temperature range, 620°C – 700°C. Structure and chemical composition of oxide scales were analyzed using an analytical electron microscope and X-ray diffraction technique. Although oxide scales were always formed in a duplex layered structure for all the steels, oxide type, structure, and chemical composition of the oxide scales varied depending on material and testing condition. Formation of a Cr-enriched thin layer in the inner scales and oriented growth of the inner scale oxides were correlated with the oxidation kinetics.

Key words: steam oxidation, pressurized superheated steam, ferritic steel, oxidation rate, pressure effect, oxide scale, Cr enrichment, oriented growth

1. 緒 言

近年、火力発電プラントはその効率向上を目的として、蒸気条件の高温・高圧化（高蒸気化）が進められつつある。この趨勢に相呼応して、経済性を犠牲にすることなくより優れた高温強度を実現すべくフェライト系耐熱鋼の新鋼種が開発されてきている。例えば、従来のCrMo系耐熱鋼のMoの一部をWで置き換え、さらにNb, Vを微量添加することなどによりクリープ強度を飛躍的に向上させることに成功している^{1,2)}。ところで、伝熱管、管寄せあるいは蒸気配管などボイラー耐熱部材の耐久性能に関わる経年劣化要因として、高温腐食/酸化が重要である。クリープと並んで、これも温度依存性の高い現象であることから、高蒸気化に伴う高温腐食/酸化の加速の可能性に注意を払う必要がある。しかしながら、とくに過熱水蒸気中でのこれら超々臨界 (USC; ultra supercritical) ボイラ用新鋼種の酸化特性についてはまだ研究^{3,4)}が少ない。本研究では、高強度フェライト系耐熱鋼について、高圧過熱水蒸気中での酸化速度

の温度、鋼種、圧力依存性を調べるとともに、酸化速度とスケール構造の関係について考察する。

2. 実験方法

本研究では、3種類のフェライト系高強度耐熱鋼 (HCM 12 A, NF 616, HCM 2 S)、現用の代表的フェライト系耐熱鋼 STBA 24 および工業用純鉄を用いた。それらの化学組成を Table 1 に示す。各試料は製造後受け入れままの状態で酸化試験に供された。

Fig. 1 に示される方式の静止系の高圧過熱水蒸気酸化試験装置を用いて、水蒸気圧力および試験温度がそれぞれ独立に制御された条件下で酸化試験を行った。各材料を2×5×10 mmの板状試験片に切り出し、全表面をエメリー紙1500番まで湿式研磨した後、脱脂乾燥させた。0.01 mgの桁まで重量を測定した後、酸化試験に供した。試験には窒素脱気された高純度水を用い、試験前に試験部を250°C以下に保ったまま大気圧下で蒸気をFig. 1中のAir vent lineからオートクレープ外に30分間噴出させることにより再度十分に脱気を行った。試験温度としては570°Cから700°Cまでの範囲、蒸気圧力としては1 MPaから10 MPaの範囲で、温度・圧力条件を種々の値に設定し、最大およそ360時間までの試験を行った。酸化速度の測定は重量法による。すなわち、試験中に3回程度試験を一時中断して試験片を取り出し、重量変化を測定した。

* 材料と環境 (福岡, 1999 年) で発表

** 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉01 (01 Aoba, Aramaki, Aoba-Ku, Sendai, 980-8579 Japan)

*** 2355 Bonisteel Boulevard, Ann Arbor, Michigan 48109-2104, USA

† 〒980-8550 仙台市青葉区一番町3-7-1 (3-7-1, Ichibancho, Aoba-Ku, Sendai, 980-8550 Japan)

Table 1 Chemical compositions of materials tested.

	(wt%)									
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	V	Nb	Cu
HCM12A	0.12	0.33	0.60		10.78	0.34	1.93	0.19	0.06	0.92
NF616	0.13	0.25	0.42	0.17	9.02	0.39	1.96	0.19	0.06	
HCM2S	0.05	0.21	0.49		2.17	0.11	1.59	0.23	0.05	
STBA24	0.09	0.24	0.38		2.13	0.95				
Iron	0.01	0.002	0.002

Fig. 1 Autoclave system for steam oxidation experiments.

酸化試験後に表面および断面から光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡により酸化スケールの構造を観察した。酸化スケール断面からエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) および波長分散型 X 線分析装置 (WDX) により成分元素の深さ方向の濃度分布を調べる一方、試験片表面から X 線回折パターンを測定することによりスケールを構成する酸化物の種類を同定した。

3. 高圧過熱水蒸気中での酸化速度

すべての試験において酸化増量は放物線則に従った挙動を示した。Fig. 2 には 600°C と 700°C の場合について酸化増量の二乗と時間の関係を示してあるが、いずれの試験においても両者の間にほぼ直線関係が成立しており、酸化速度が下記の放物線則に従っていることが分かる。

$$(\Delta m)^2 = K_p \cdot t + C \quad (1)$$

Δm : 試験片の単位面積当たり重量変化

K_p : 放物線速度定数, t : 時間, C : 定数

なおここで、定数 C を設けるのは試験初期に発生する

可能性のある誤差を調整し、放物線速度定数 K_p の精度を確保するための措置である^{5),6)}。本報告では、式(1)により算出された K_p に基づいて酸化速度を評価する。Fig. 2(a), (b) 中にはそれぞれ、Cr 含有量約 2 wt% から約 11 wt% の数種の材料について水蒸気圧力 10 MPa および 2 MPa あるいは 1 MPa でのデータが併記されているが、600°C と 700°C での結果を比較して興味深い点は、温度条件によって酸化速度の鋼種依存性および圧力依存性の大きさが対照的に異なることである。すなわち、低温条件 (600°C) では、圧力の効果が明確に現れており、低圧下でむしろ酸化速度が高かった。ただし、鋼種間の相違は小さい。対照的に、高温条件下 (700°C) では、圧力の影響は小さい一方、鋼種依存性が明確に現れており、Cr 含有量の高い鋼種ほど酸化速度が小さかった。本報ではこれ以降、 K_p に及ぼす鋼種、温度、圧力依存性に注目して考察を進める。

3.1 酸化速度の温度および鋼種依存性

酸化速度の鋼種依存性は、本研究の試験条件の範囲では高温側でより明確に認められた。各鋼種の酸化速度を

Fig. 2 Examples of weight gain behavior of the steels at temperatures of 700°C and 600°C under steam pressures of 10 MPa, 2 MPa, and 1 MPa.

Fig. 3 Dependency of oxidation rate constant, K_p , on Cr content for 700°C and 600°C.

Fig. 4 Arrhenius-type plots in K_p of the steels measured at 10 MPa.

耐熱鋼の耐食性に主要な役割を果たす Cr の含有量を目安として整理したものが Fig. 3 である。600°Cでは純鉄も含めて Cr 含有量によらず鋼種間の酸化速度の差はほとんど認められなかった。一方、700°Cでは Cr 含有量が高い鋼種ほど明らかに K_p が低い。とくに、HCM 12 A (約 11 wt%Cr) と NF 616 (約 9 wt%Cr) の Cr 含有量の差はわずか 2%程度であるが、今回の 700°Cでの試験結果に限って言えば両者の K_p は一桁近く異なる。低合金鋼の酸化挙動を Cr 含有量のみで単純に理解することは出来ないが、水蒸気中での耐食性に寄与するとされるもう一方の成分である Si^(3),4) の含有量については両鋼の差はわずかであることから、この添加量領域での Cr の 2%程度の相違が耐食性を大きく左右していた可能性が示唆される。

蒸気圧力 10 MPa の条件下での放物線酸化速度定数 K_p の温度依存性をアレニウス型のプロットで表現したものが Fig. 4 である。2.2 wt%Cr 系の 2 鋼種、すなわち従来の代表的 2.25Cr-1Mo 系鋼 STBA 24 と W が添加された 2.25 Cr 系新鋼種 HCM 2 S は、試験温度範囲の全域にわたって K_p が互いにほぼ等しかった。このことは、W と Mo の酸化速度に及ぼす影響の差がほとんど無いことを示すものである。また、これら 2 鋼種の

K_p の温度依存性は同図上で直線関係にあり、それらの勾配すなわち見かけの活性化エネルギーは互いにほぼ等しく (10 MPa で約 420 kJ/mol, 2 MPa で約 350 kJ/mol), さらに純鉄のそれ (10 MPa で約 370 kJ/mol, 2 MPa で約 330 kJ/mol) とほぼ等しかった。この結果は、2 wt%程度の Cr を含有するこれら 2 種の鋼において、(1)温度域によらず律速機構への Cr の寄与は大きくなかったこと、(2)酸化律速過程は温度によらず同一であることを示唆するものである。一方、Cr 含有量の高い NF 616 および HCM 12 A では、600°C以下の低温側では Cr 含有量の低い 2 鋼種および純鉄とほぼ等しい活性化エネルギーを示したが、600°C付近を折れ曲がり点として高温側では K_p の勾配が小さくなった。結果として高温側でのみ Cr の効果が現れたことになり、これら 2 鋼種においてはおよそ 600°Cを境としてその前後で律速機構が異なる可能性が示唆された。

Fig. 5 K_p plotted as a function of steam pressure for 700°C, 600°C, and 570°C.

3.2 酸化速度の圧力依存性

試験温度 570°C, 600°C, 700°C の 3 ケースについて各材料の K_p に及ぼす水蒸気圧の影響を示したものが Fig. 5 である。圧力の効果は低温条件下 (600°C 以下) で明確に認められ、圧力が高くなるにつれ酸化速度が低下した。例えば、570°C においては圧力条件を 2 MPa から 10 MPa に上昇させると K_p はおよそ 1/4 となる。一方、700°C では明確な圧力依存性は現れなかった。これは、本研究で対象としたすべての鋼種について共通に認められた傾向である。この事実は少なくとも耐熱鋼の水蒸気酸化が蒸気圧の影響を受け、さらにその程度が温

度によって異なることを示している。

4. 酸化スケールの構造と酸化速度との関係

4.1 スケールの構造および構成酸化物からの考察

すべての試験において酸化増量は放物線則に従った挙動を示したことから、本試験の範囲内ではいずれの条件の組み合わせの下でも酸化スケール中の物質移動速度が酸化を律速していたものと理解される。ところで、すべての試験片において、酸化スケールは明確な 2 層構造となっていた。HCM 12 A の酸化試験後 (700°C/10 MPa, 128 時間) の表面スケールを断面方向から観察した例を Fig. 6 に示す。この試料は、白金パウダーをマーカーとして表面に塗布した後に酸化試験に供されたものであるが、白金マーカーは 2 層構造の境界に一致しており、試験前の試験片表面を中心として酸化層が両側に成長したことを示している。内層は酸化剤の内方拡散、外層は金属の外方拡散によって成長したものと解釈できる。Fig. 6 に例示されるように、SEM/EDX による深さ方向の組成分布分析結果から、外層はすべての試料において Fe の酸化物、内層は純鉄を除く全試料において Fe と Cr の混合酸化物であることが示された。X 線回折によりスケールを構成する酸化物の種類を同定した結果を Table 2 に示す。これは、酸化試験後の各試験片について厚さを精密にモニターしながら酸化スケールを徐々に削り込み、その都度試験片表面の X 線回折パターンを測定することにより内層と外層を区別して測定したものである。外層は、鋼種/試験温度によらずすべての試料において Fe_3O_4 であったため、Table 2 中にはスケール内層についてのみ表記した。一方、内層は鋼種

Fig. 6 Cross-sectional SEM images of the oxide scale (HCM 12 A, 700°C/10 MPa, 128 h) and corresponding compositional profile.

Table 2 Oxide types found in inner scales.

	HCM2S	NF616	HCM12A
700°C	FeO + (Fe,Cr) ₃ O ₄	(Fe,Cr) ₃ O ₄ + FeO	(Fe,Cr) ₃ O ₄
620°C	(Fe,Cr) ₃ O ₄ + FeO	(Fe,Cr) ₃ O ₄	Not analyzed
600°C	(Fe,Cr) ₃ O ₄	(Fe,Cr) ₃ O ₄	(Fe,Cr) ₃ O ₄
570°C	(Fe,Cr) ₃ O ₄	(Fe,Cr) ₃ O ₄	(Fe,Cr) ₃ O ₄

と温度の双方に依存して酸化物の種類が異なっていた。HCM 12 A では試験温度に関わらず (Fe,Cr)₃O₄ 型の酸化物であったのに対し、HCM 2 S では温度条件によって異なる種類の内層酸化物が形成されていた。すなわち、HCM 2 S の低温域 (600°C以下) では (Fe,Cr)₃O₄ 型酸化物であり、一方、700°Cでは FeO + (Fe,Cr)₃O₄ であった。620°Cでは (Fe,Cr)₃O₄ に加えてわずかに FeO が検出された。Fe-O-H 系平衡図⁷⁾ によれば FeO 相の安定領域の下限温度は 575°Cであり、HCM 2 S にはおよそ 2.2 % の Cr が含まれていることも考慮すれば、600°C以下の温度域で FeO が形成されなかったことは矛盾無く理解できる。NF 616 では、最も高温側の 700°Cでのみ (Fe,Cr)₃O₄ に加えてわずかに FeO が検出されたが、その他の温度条件ではすべて (Fe,Cr)₃O₄ 型の酸化物であった。高 Cr 鋼種では、FeO よりも Fe-Cr スピネル型酸化物が優先的に生成したものと理解される。Table 2 には高圧側 (10 MPa) 試料の分析結果のみ記載されているが、低圧側 (1~2 MPa) においてもほぼ同様の結果であった。

従来、Fe-Cr 系耐熱鋼の高温酸化において一般には、酸化スケール内層が酸化律速に主要な役割を果たし、特に内層の Cr 濃度が高い場合にその律速効果が大きいと考えられている。Fig. 7 は K_p のアレニウスプロット (Fig. 4) に同定された内層酸化物の種類を添え書きしたものであるが、ここで興味深いのは、HCM 2 S は温度域により内層酸化物の種類が異なるにも関わらず、全領域にわたって K_p の見かけの勾配が一定であるという事実である。公表されている拡散データ^{8)~20)} に基づけば、(1) Fe₃O₄ 中の Fe イオンの拡散速度は FeO 中のそれに比べておよそ 2 桁以上低いと考えられること、(2) Fe₃O₄ 中の Fe イオンの拡散に関する活性化エネルギーは 300~350 kJ/mol 程度であり、本研究における HCM 2 S (および STBA 24、純鉄) の酸化速度の見かけの活性化エネルギーに近いこと、などを考え合わせると、全温度領域にわたって外層スケール (Fe₃O₄) 中の金属イオンの拡散が HCM 2 S の酸化を律速していた可能性が否定できない。そこで、外層律速の可能性の成否を確かめるために、下記の外層除去酸化試験を行った。

試験条件は、試料 HCM 2 S、温度 700°C、圧力 2 MPa とした。この条件下で形成される内層酸化物は FeO + (Fe,Cr)₃O₄ である。スケールの保護性が外層によるものである場合には、外層を除去した効果が最も明確に現れると期待される試験条件である。3 個の試験片を用意し、まず、700°Cの過熱水蒸気中予備酸化 (350 h) によりスケールを成長させた。次に、そのうち 1 つの試験片について、スケールを外層の厚さ分だけ乾式研

Fig. 7 Identification of inner scale oxides indicated in Fig. 4.

Fig. 8 Effect of removal of outer scale on weight gain behavior (HCM 2 S, 700°C/2 MPa).

磨により除去し、その後の酸化速度を予備酸化ままの第 2 の試験片と比較した。なお、除去すべき外層の厚さは第 3 の試験片のスケール断面を SEM 観察することにより決定した。Fig. 8 に外層除去試験における Δm の経時変化を示す。同図中の外層除去試験片の重量増分は、除去された外層スケールの重量を加えた値である。この図から明らかなように、外層の除去がその後の酸化速度に与える影響は僅少であった。この結果は、酸化律速への外層スケールの寄与は小さく内層スケール中の物質移動がこの系の酸化速度を支配していることを意味する。よって次に、内層スケールの特徴をより詳しく調べ、酸化速度との関係について検討した。

4.2 内層スケール Cr 濃度と酸化速度の関係

Cr 含有量の異なる 3 鋼種について、スケール内層での平均 Cr 濃度と酸化速度の関係を調べたものが Fig. 9 である。内層への Cr 濃縮は、いずれの鋼種、いずれの温度においても生じているが、Cr 濃縮の程度は Cr 含有量の高い鋼種ほど大きかった。例えば、700°Cでの HCM 12 A の場合、内層の平均 Cr 濃度は 20 % を越えていた。しかしながら、 K_p との関係を見ると、低温側 (570°C) では K_p は内層 Cr 濃度によらずほぼ一定であ

Fig. 9 K_p plotted as a function of average concentration of Cr in the inner scale.

るのに対して、高温側（700°C）では内層 Cr 濃度が高くなるに従い K_p が顕著に低下している。

内層中の Cr 濃度分布を詳細に観察するためにスケール断面を WDX によりマッピングしたものが Fig. 10 である。同図は Cr の分布を定性的に示しており、暖色になるほど濃度が高いことを示している。700°C で試験された HCM 12 A を見ると、内層スケール中の Cr 濃度は一様ではなく、極端に Cr 濃度の高い帯状の領域が周期的に形成されていることが分かる (Fig. 10(a))。Fig. 6 の EDX 線分析結果において内層母地寄りの部分で Cr 濃度が大きく揺らいでいるのはこのことに対応するものである。700°C で試験された NF 616 の内層スケールにおいても、HCM 12 A と比較すれば Cr 濃縮の程度は小さいものの、母地直近に同様な Cr 濃縮帯が形成されていた (Fig. 10(b))。これらの鋼種においては 620°C 以上の温度域で同様な Cr 濃縮帯が認められた。X 線回折結果と合わせて考えれば、この層は Fe-Cr スピネル型酸化物を主体とするものである。ただし、低温側（600°C 以下）では、Fig. 10(c) に示されるように、内層中の Cr 濃度分布はほぼ一様であり極端に Cr が濃縮したレイヤーは形成されていなかった。一方、Cr 含有量の低い HCM 2 S では、低温側はもとより、700°C においても帯状の Cr 濃縮帯は形成されていない (Fig. 10(d))。酸化速度の鋼種および温度依存性はこの内層における Cr 濃縮帯の有無およびそこでの Cr 濃度と密接に関係している。Fig. 4 中、600°C を境に高温側で HCM 12 A および NF 616 の活性化エネルギーが低下しているが、これらの試験条件は Cr 濃縮帯が形成される条件と一致する。Fe-Cr スピネル型酸化物を主成分とするこのレイヤーが形成されると、これが拡散障壁となって酸化を律速し、活性化エネルギーも低下したと解釈される。

4.3 酸化速度の圧力依存性とスケール構造の関係

ところで、酸化スケールの X 線回折結果から、酸化試験条件によっては、標準回折パターンに対し

Fig. 10 Cr distribution in the oxide scales; (a) HCM 12 A, 700°C/10 MPa, 350 h, (b) NF 616, 700°C/10 MPa, 350 h, (c) HCM 12 A, 570°C/10 MPa, 350 h, (d) HCM 2 S, 700°C/10 MPa, 350 h.

て特定方位面に対応する回折ピークが卓越していることが観察された。これは、特定の条件下では酸化物結晶が配向成長したことを意味している。Table 3 に内層スケールの配向性についてまとめた。配向が起こる条件には鋼種による相違は無く、620°C 以上の高温条件では圧力によらず配向の傾向はなかった。一方、600°C 以下の低温条件下、特に 570°C では、低压条件において顕著な配向が認められた。すなわち、10 MPa では配向の傾向が無かったのに対し、2 MPa では {100} 面に対応するピークが卓越していた。前述したように、酸化速度に及ぼす圧力の影響は高温側では小さく、一方、低温側では鋼種によらず一貫して低压条件（2 MPa あるいは 1 MPa）のほうが高压条件下（10 MPa）よりも酸化速度が高かった。これについては酸化物結晶の配向との関係が指摘できる。すなわち、スケール内の物質輸送機構としては固相内イオン拡散あるいは空隙経由のガス拡散などが考えられるが、いずれにしても粒界が高速移動経路として

Table 3 Tendency of oriented growth of inner scales.

	HCM2S	NF616	HCM12A
700°C	10MPa : Random 2MPa : Random	10MPa : Random 2MPa : Random	10MPa : Random 2MPa : Random
620°C	10MPa : Random 2MPa : Random	10MPa : Random 2MPa : Random	10MPa : N/A 2MPa : Random
600°C	10MPa : Random 1MPa : {100} weak	10MPa : Random 1MPa : {100} weak	10MPa : Random 1MPa : {100} weak
570°C	10MPa : Random 2MPa : {100} strong	10MPa : Random 2MPa : {100} strong	10MPa : Random 2MPa : {100} strong

寄与するであろうから、方位のそろった柱状晶の酸化物スケール中では方位のランダムな多結晶中に比べて物質移動がより容易であると推察される。ただし、酸化物配向成長の圧力依存性の理由については現時点では不明である。

ところで、外層スケールに関しては、ほぼすべての条件下で配向成長 ($\{100\}$ あるいは $\{110\}$ が卓越) していた。4.1節で外層の保護性が乏しいことを示したが、その一因は配向成長にあると思われる。

5. 結 論

最近開発されたフェライト系高強度耐熱鋼 (HCM 12 A, NF 616, HCM 2 S) および従来鋼 STBA 24 を対象とし、1 MPa から 10 MPa, 570°C から 700°C の圧力/温度範囲において過熱水蒸気中での酸化速度の鋼種、温度および圧力依存性を調べ、酸化スケール構造との関係について考察した。得られた主な知見を以下に列記する。

(1) 低温側 (570~600°C) では 11 Cr 鋼から純鉄まで酸化速度の鋼種依存性は僅少であったが、高温側 (620~700°C) では Cr 含有量の増大に伴って酸化速度が顕著に低下した。

(2) 2.25 Cr 系鋼についての比較 (STBA 24 と HCM 2 S) において、W 添加が水蒸気酸化速度に及ぼす影響は極めて小さいことが分かった。

(3) 2.25 Cr 系鋼種 (HCM 2 S および STBA 24) では 570°C から 700°C の全温度範囲において酸化速度の見かけの活性化エネルギーは単一であり、純鉄のそれともほぼ等しかった。

(4) 9 Cr および 11 Cr 系鋼種 (NF 616 および HCM 12 A) では、600°C 付近を境に高温側と低温側とで見かけの活性化エネルギーが異なっており、温度域により律速機構が異なる可能性が示唆された。低温側では低 Cr 鋼種、純鉄と同程度であったのに対し、高温側では内層 Cr 濃度の増大に伴い顕著に低下した。

(5) 低温側 (600°C 以下) では圧力依存性が認められ、低下圧 (1~2 MPa) で酸化速度が大であった。高温側では明確な圧力の影響はなかった。

(6) すべての鋼種、条件で酸化スケールは 2 層構造であった。白金マーカー試験 (HCM 12 A, 700°C, 10 MPa) の結果、マーカーは内層/外層境界に一致しており内層は酸化剤の内方拡散、外層は金属の外方拡散により成長したことが示唆された。

(7) 外層の酸化物は鋼種、条件によらず Fe_3O_4 であった。内層の酸化物は多くの場合 $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ であったが、低 Cr 鋼種 (HCM 2 S) の高温条件 (700°C) では $\text{FeO} + (\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ であった。

(8) 高 Cr 鋼種の高温側では、内層スケール中に帯状の Cr 濃縮層が周期的に形成されていた。高温側での高 Cr 鋼種の酸化律速はこの層の拡散障壁効果によるものと考えられた。

(9) 内層スケール酸化物は、低温側の低下圧条件下での

み明確に配向成長していた。高速拡散経路である粒界の配置の観点から、これが酸化速度の圧力依存性と関連していると解釈された。

謝 辞

SEM/WDX 分析には東北大学工学研究科マテリアル・開発系 須田恭三氏のご協力を得た。本研究の一部は東北電力-東北大学共同研究ならびに文部省科学研究費補助金 COE 形成基礎研究費 (課題番号 11 CE 2003) によって行われたものである。ここに附記し、謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) H. Naoi, H. Mimura, M. Ohgami, H. Morimoto, T. Takana, Y. Yazaki and T. Fujita: NEW STEELS FOR ADVANCED PLANT UP TO 620°C, Ed. by E. Metcalfe, p.8, The Society of Chemical Industry, London, UK (1995).
- 2) 増山不二光: 鉄と鋼, 80, 7 (1994).
- 3) K. Tamura, T. Sato, Y. Fukuda, K. Mitsuhashi and H. Yamanouchi: Proc. 2nd International Conference on Heat-Resistant Materials, Gatlinburg, TN, p.33 (1995).
- 4) Y. Fukuda, K. Tamura and K. Suzuki: Proc. International Symposium on Plant Aging and Life Prediction of Corrodible Structures, Sapporo, Japan, p.835 (1997).
- 5) 草開清志, 土岐浩之, 朝見浩治, 石黒隆義, 大岡耕之: 鉄と鋼, 74, 863 (1988).
- 6) 松野二三郎, 錦田俊一, 原田武男: 鉄と鋼, 67, 163 (1981).
- 7) 腐食防食協会編: 「金属材料の高温酸化と高温腐食」, p. 137 (1982).
- 8) P. Kofstad: "Nonstoichiometry, Diffusion Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", Wiley-Interscience, New York, p.344 (1972).
- 9) R. Dieckmann and H. Schmalzried: Ber. Bunsenges. Physik. Chemie, 81, 344 (1977).
- 10) K. D. Becker, V. von Wurmb and F. J. Litterst: J. Phys. Chem. Solids, 54, 923 (1993).
- 11) J. Toepfer, S. Aggarwal and R. Dieckmann: Solid State Ionics, 81, 251 (1995).
- 12) N. L. Peterson, W. K. Chen and D. Wolf: J. Phys. Chem. Solids, 41, 709 (1980).
- 13) A. F. Smith and R. Hales: Werkst. Korros., 29, 441 (1978).
- 14) L. Himmel, R. F. Mehl and C. E. Birchnall: Trans. AIME, 197, 827 (1953).
- 15) A. Atkinson, M. L. O'Dwyer and R. I. Taylor: Radiation Effects, 75, 169 (1983).
- 16) P. Hembree, J. B. Wagner, Jr.: Trans. Met. Soc. AIME, 245, 1547 (1969).
- 17) W. K. Chen and N. L. Peterson: J. Phys. Chem. Solids, 36, 1097 (1975).
- 18) P. M. Valov, Ya. V. Vasil'ev, G. V. Veriovkina and D. F. Kapkin: J. Solid State Chem., 1, 215 (1970).
- 19) N. N. Greenwood and A. T. Howe: J. C. S. Dalton Trans., 1, 122 (1972).
- 20) R. E. Carter and F. D. Richardson: Trans. AIME, 200, 1244 (1954).

(Manuscript received August 22, 2000 ;
in final form November 29, 2000)