ステンレス鋼管における水蒸気酸化スケールの生成剝離挙動

森田 聡*, 大塚 伸夫**

* 関西電力株式会社 総合技術研究所

** 住友金属工業株式会社 総合技術研究所

The Spalling of Steam-Grown Oxide Scale from SUS 321 HTB Tube Steel

Akira Morita* and Nobuo Otsuka**

* Technical Research Center, The Kansai Electric Power Company, Inc.

** Corporate R&D Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.

It is well known that oxide scales formed on the steam side of the superheater and reheater tubes in power generation boilers sometimes spall after a long time operation. Spalling of oxide scales may cause blockage of the tubes as well as erosion of the first stage nozzles and buckets of the turbines. This study was carried out to obtain the knowledge about the spalling behavior of the steam oxide scale in stainless-steel tubes. SUS 321 HTB tube specimens were heated in steam atmosphere at 600-750°C for more than 300 h, and then cooled with 50-170°C/h. Mass change and cross section of specimens were examined to evaluate the scale spalling. Obtained results are summarized as follows:

- (1) Micro-cracks were observed along the interface between the outer and inner oxide scales for all specimens but macroscopic spalling of the outer scale occurred only for the specimens heated at >700°C.
- (2) Extension of the interface separation was independent of heating temperature and cycles, and increased with inner scale thickness.
- (3) Spalling of outer oxide scales was strongly affected by heating temperature and heating cycles.

Key words : steam oxide scale, spalling, SUS 321 HTB, weight of spalled scale, inner scale thickness.

1. 緒 言

ボイラ用過熱器管・再熱器管などの管内面に水蒸気による酸化スケールが生成することは古くから知られている¹⁾⁴⁾。水蒸気酸化スケールが剝離すると、例えばボイラチューブUベンド部に堆積して蒸気流路が閉塞することによるチューブの過昇温や、剝離したスケールが蒸気タービンまで飛散することによるタービン翼などのエロージョンといった不具合を生じる。このため、ボイラ材のスケール成長挙動や剝離挙動については、これまでも多くの研究がなされている¹⁾⁻⁹⁾。

代表的なボイラ材であるCr-Mo鋼やオーステナイト系ステンレス鋼の水蒸気酸化スケールが内層および外層の2層からなること、スケールの成長速度が時間に対して放物線則に従うことはよく知られており、放物線速度定数の温度依存性についても多くのデータが報告されている。さらに、スケール厚さが厚くなるほどスケール剝離が生じやすくなることも報告されている。

炭素鋼やCr-Mo鋼ではスケール剝離は内層スケールと基材との界面で生じることが多い⁷⁾。Cr-Mo鋼では、冷却過程でこの界面にスケールと基材との熱膨張係数の違いに起因する引張応力が生じ、この引張応力とスケール密着力（実缶のスケール剝離試験より実測）との比較により剝離挙動を定性的ではあるが評価できることが報

告されている。一方、ステンレス鋼の場合、剝離が内層スケールと外層スケールの界面で生じることからCr-Mo鋼の場合と同様のスケール剝離評価は難しい。

本研究では、ステンレス鋼管の水蒸気酸化スケールの生成・剝離挙動に関する知見を得る目的で、主として実験室での検討を行った。まず、加熱温度や時間を種々に変えた条件でステンレス鋼管にスケールを生成させ、次いでさまざまな冷却条件下におけるスケール剝離挙動を観察した。スケール剝離を代表するパラメータとしてスケール剝離量とミクロ観察によるスケール剝離率（後述）に着目し、スケール厚さとの相関を調査した。また、スケール剝離挙動の力学的評価に資する目的で、水蒸気酸化スケールのスケール密着力の測定試験を実施した。最後に、スケールと基材の熱膨張係数の差に基づく若干の力学的検討を行った。

2. スケール生成剝離試験

2.1 試験方法

代表的なボイラ用ステンレス鋼の一つであるSUS 321 HTB鋼を供試材として用いた。実機で使用されるSUS 321 HTB鋼管を、外径50.8mm、内径39.4mm、幅40mmの管状試験片に加工し、酸洗（3% HF + 10% HNO₃ 溶液）により機械加工の影響を除去しアセトンによる脱脂洗浄を行った後、熱風乾燥して試験に供した。

水蒸気酸化試験装置の系統図をFig. 1に示す。アルゴンにより脱気した水タンクからポンプで一定量の水を流し、それを蒸気発生装置で加熱し試験炉に水蒸気を流

* 〒661-0974 尼崎市若王寺3-11-20 (3-11-20, Nakoji, Amagasaki, 661-0974 Japan)

** 〒660-0891 尼崎市扶桑町1-8 (1-8, Fuso-cho, Amagasaki, 660-0891 Japan)

Fig. 1 Schematic diagram of the steam oxidation test apparatus used in this study.

Table 1 Experimental Condition (*, ** : see text).

Cooling Rate Heat Temp.	50°C/h ⁻¹	110°C/h ⁻¹	130°C/h ⁻¹	170°C/h ⁻¹
600°C	1000h*			
650°C	1000h			
700°C	300h 1000h	300h 1000h	300h 1000h 3000h 3000h+2000h 3000h+2000h+1000h**	
750°C	720h 1000h			720h 1000h

し、復水してタンクに戻る閉回路により構成されている。本試験では、水蒸気流速は7cm/s（流量は水換算で5cm³/min）、溶存酸素量は20～30ppbに保持した。

加熱温度、時間および冷却速度を実験パラメータとして変化させた。Table 1に実験条件の一覧を示す。表中の冷却速度は、冷却開始後最初の1時間の平均冷却速度を記載した。表中*欄は600°Cで1000時間加熱後50°C/hで冷却する実験を実施したことを示している。700°C、130°C/hの条件では、加熱冷却を2ないし3回繰り返す条件でも実験を行っており、例えば、**は3000時間加熱して、130°C/hで室温まで冷却し、さらに2000時間加熱して130°C/hで室温まで冷却した後、再び1000時間加熱して130°C/hで冷却したことを意味している。なお、表中に示す15条件とも、試験管は各3個ずつ実験に用いた。

試験終了後、管内に剥離して堆積している水蒸気酸化スケールの重量を測定し、この値をスケール剥離量と定義した。また、管状試験片を軸方向に2分割し、その断面を光学顕微鏡で観察し、内層スケール厚さを測定した。

2.2 試験結果

600～750°Cの4条件の温度で1000時間加熱した後、50°C/hで冷却した4条件での試験結果を、スケール剥離量と加熱温度との関係でFig. 2に示す。この条件では、750°Cで加熱した場合にはスケール剥離を生じたが、

Fig. 2 Influence of the heating temperature on the scale exfoliation SUS 321 HTB tube steel. (Heated for 1000h, cooling rate of 50°C/h down to 500°C).

700°C以下の加熱温度では剥離を生じなかった。また、同じ試験結果をスケール剥離量と内層スケール厚さの関係でFig. 3に示す。Fig. 3より、750°Cで加熱した試験片のうち2つは内層スケールが約50μmになった時点で剥離を生じた。他の剥離を生じなかった試験片についても20μm～60μm程度の内層スケールが生成していた。

冷却速度の影響を調べるために、700°Cで1000時間加

Fig. 3 Influence of the average inner layer thickness on the scale exfoliation of SUS 321 HTB tube steel. (Heated for 1000h, cooling rate of 50°C/h down to 500°C).

Fig. 4 Influence of the cooling rate on the scale exfoliation of SUS 321 HTB tube steel.

熱後、50°C/h、110°C/h、130°C/hの3通りの速度で冷却した試験結果および750°Cで1000時間加熱後、50°C/hと170°C/hの2通りの速度で冷却した試験結果をまとめて、スケール剥離量と冷却速度の関係でFig. 4に示す。700°Cに加熱した試験片では冷却速度にかかわらずスケール剥離は生じなかったが、750°Cに加熱した試験片ではいずれの冷却速度でも顕著なスケール剥離が生じた。Fig. 4より、スケール剥離量に及ぼす冷却速度の明瞭な影響は認められなかった。同じ試験結果をスケール剥離量と内層スケール厚さの関係で整理したものをFig. 5に示す。Fig. 5およびFig. 3より、内層スケール厚さが40~50μm程度になるまではスケール剥離を生じず、スケール厚さがこれよりも厚くなった時点でスケールの剥離が認められる。

加熱・冷却繰り返しの影響を調べるために、700°Cで加熱後、130°C/hで冷却した5条件の試験結果をまとめてスケール剥離量と加熱時間（冷却回数）の関係で整理したものをFig. 6に示す。Fig. 6より、加熱・冷却繰り返し数が多いほどスケール剥離量が多くなる傾向がみられるが、同時に加熱時間が長いほどスケール剥離量が多

Fig. 5 Influence of the average inner layer thickness on the scale exfoliation of SUS 321 HTB tube steel.

Fig. 6 Influence of the heating time on the scale exfoliation of SUS 321 HTB tube steel at 700°C.

Fig. 7 Influence of the average inner layer thickness on the scale exfoliation of SUS 321 HTB tube steel at 700°C.

くなると解釈することも可能である。また、Fig. 7のように、スケール剥離量と内層スケール厚さの関係で整理すると、この条件ではスケール剥離は内層スケールが

Fig. 8 Influence of the average inner layer thickness on the scale exfoliation of SUS 321 HTB tube steel.

Fig. 9 Tensile test used for measuring oxide scale adhesion.

100 μm を超える場合に生じる傾向を示した。

Table 1 に示すすべての試験結果をまとめてスケール剥離量と内層スケール厚さの関係で Fig. 8 に示す。本試験では、加熱温度が 650°C 以下では顕著な剥離は生じなかった。加熱温度が 700°C の場合スケール剥離はおおむね内層スケール厚さが約 100 μm を超える条件下で生じたが、750°C の場合には、50 μm 程度でも剥離を生じており、スケールの剥離は内層スケール厚さのみでは説明できなかった。

3. スケール密着力試験

3.1 試験方法

実機の上部隔壁管、上部分割壁管、過熱器管、再熱器管より抜管した SUS 321 HTB, SUS 316 HTB, SUS 347 HTB の 3 鋼種を試験に供した。供試材より切削加工により長さ 20 mm の弧状試験片および管内径に合った治具 ϕ 10 mm を Fig. 9 のとおり作製した。供試材管内面側のスケール生成部に ϕ 10 mm の治具を接着剤にて貼り付け、引張試験機にて引張強度を測定した。

3.2 試験結果

供試材管内面に生成している内層スケール厚さの測定を行ったところ、SUS 321 HTB は最大で約 50 μm 程

Fig. 10 Adhesion strength of steam-growth oxide scale formed on boiler tubes in commercial plants.

Fig. 11 Optical micrographs for the cross section of steam-growth oxide scale on SUS 347 HTB stainless steel tested for adhesion-strength measurements. (Upper figure specimen showed maximum adhesion strength; lower figure specimen resulted in minimum adhesion strength).

度、SUS 347 HTB も最大で約 50 μm 程度、SUS 316 HTB は最大で 160 μm 程度の水蒸気酸化スケールの生成が認められた。また、SUS 321 HTB の一部で最大 110 μm の粒界酸化が見られた。X 線回折の結果、ほぼすべての供試材の内層スケールから Fe_2O_3 および $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ が検出された。Fig. 10 に密着強度測定結果を示す。スケールの密着強度は 7.2~45.1 MPa と大きなばらつきを示したが、多くのスケールでは 15.0 MPa 以上の密着強度を有していた。ミクロ観察の結果を Fig. 11 に示す。Fig. 11 より、密着強度が低い供試材では、内層スケールと外層スケールの界面で空孔が多く

Fig. 12 Definition of the “microscopic detachment” of outer oxide layer introduced in this study. (a; interface length, b+c+d; length of detachment).

Fig. 13 Microscopic detachment (in %) vs. average inner layer thickness.

存在していることがわかり、したがって、この空孔がスケール密着強度低下の原因の一つと考えられる。

4. 考 察

4.1 外層スケール断面剝離率

試験片断面を1mmピッチで20視野、光学顕微鏡(500倍)で観察し、スケール剝離部(外層スケールが存在しない部分)および外層スケールは存在するが内層スケールに密着せずに浮いている部分を含めてその長さを測定し、その総延長と測定した部位の総延長との比を、外層スケール断面剝離率と定義した。Fig. 12の例で示すと、外層スケールが内層スケールと密着していない部分(b+c+d)を総延長(a)で除した値が外層スケール断面剝離率と計算される。

本研究で取得した全データを、外層スケール断面剝離率と内層スケール厚さの関係でFig. 13に示す。Fig. 8からわかるように加熱温度700°C以下では内層スケール厚さが100μm程度以下ではほとんどスケール剝離を生じなかったが、このような場合でも外層スケール断面剝離率はかなり大きな値を示しており、ミクロ的なスケール剝離は生じていたことがわかる。また、Fig. 8の整理では加熱温度700°C以下と750°Cで外層スケールの剝離に対する内層スケール厚さの影響は異なるが、Fig. 13

に示したように、ミクロ的な剝離発生挙動に対する加熱温度や加熱冷却の繰り返しの影響はなく、ミクロ的な剝離は主として内層スケール厚さに支配されている可能性が示唆される。

Fig. 6, Fig. 7およびFig. 13より、加熱冷却を3回繰り返した試験と2回繰り返した試験とは内層スケール厚さや外層スケール断面剝離率はほぼ同じであるが、スケール剝離量は前者の方が顕著に大きいことがわかる。また、Fig. 8とFig. 13から、加熱温度が750°Cの場合と700°C以下の場合では、内層スケール厚さや外層スケール断面剝離率が同じでもスケール剝離量は顕著に異なることがわかる。これらのことから、ミクロ的なスケール剝離がマクロ的なスケール剝離に移行する過程では、加熱温度や加熱冷却の繰り返しが影響を及ぼしている可能性が示唆される。

蒸気温度565°Cの実缶ボイラのステンレス鋼を調査し、スケール剝離発生確率と内層スケール厚さが25~40μmの範囲内での剝離発生確率が13%(8本中1本でマクロなスケール剝離発生)、40~60μmの範囲内での剝離発生確率が20%(20本中4本)、60~80μmの範囲内での剝離発生確率が28%(18本中5本)と内層スケール厚さが増すにしたがって剝離発生確率も増大し、内層スケール厚さ120μm以上では剝離発生確率が100%(7本中7本)となっている。一方、本研究では加熱温度700°C以下で加熱冷却の繰り返しが1回の場合には内層スケール厚さ80μm以下ではマクロな剝離は生じておらず(Fig. 8)、この点からも加熱冷却の繰り返し(実缶ボイラでは多くの起動停止を有する)がマクロな剝離挙動に影響を及ぼしている可能性が示唆される。

4.2 スケール剝離の力学的評価の試み

Cr-Mo鋼におけるスケール剝離(内層スケールと基材との界面での剝離)挙動が、冷却過程でスケールと基材との熱膨張係数差により界面に生じる引張応力とスケール密着力(本論文の3節と同様の方法で実験的に測定)との比較により、ある程度定量的に評価できることが報告されている²⁾。ステンレス鋼の場合スケール剝離は外層スケールと内層スケールの界面で生じるが、内層スケールと基材との界面に生じる応力が何らかの原因で内層と外層スケールの界面に応力を引き起こす可能性も考えられるため、スケールと基材との熱膨張係数差による応力をステンレス鋼の場合について以下に評価してみた。

600°Cからの冷却によりステンレス鋼の水蒸気酸化スケールに作用する熱ひずみが、文献²⁾に試算されている。これによると、300°C以下までに冷却するとスケールには圧縮ひずみが働くが、400~500°C付近に冷却された時点でスケールに約0.03%の最大引張ひずみが生じる。スケールのヤング率を60GPa¹⁾とするとスケールに生じる最大引張応力は $\sigma_r = 18\text{MPa}$ と算出される。内層スケールと基材の界面に生じる応力 σ_r は、管内半径を r 、スケール厚さを d とすると、

$$\sigma_r = \sigma_t d / r \quad (1)$$

で表される。この式に $r = 19.7\text{mm}$ 、 $d = 0.1\text{mm}$ を代入すると $\sigma_r = 0.1\text{MPa}$ となり、Fig. 10に示すスケール

密着力よりはるかに小さい応力しか発生しないと評価された。

以上のように、スケールと基材の熱膨張係数の違いと(1)式との組み合わせでは、ステンレス鋼のスケール剥離は説明できないことが明らかとなった。(1)式の評価によれば界面全体に一樣な応力が作用することになり、この場合 σ_f がスケール密着力を超えるとスケール剥離が生じると予想される。ところが本試験によれば、ステンレス鋼のスケール剥離の場合まずミクロな剥離が多数生じ (Fig. 13), これらが合体することによりマクロな剥離が発生すると考えられる。したがって、スケールと基材の熱膨張係数の違いによりスケール剥離を説明しようとする場合、(1)式ではなく、スケールや基材内での微視的な応力分布をより正確に反映した手法が求められるのではないかと示唆される。

5. 結 言

オーステナイト系ステンレス鋼 SUS 321 HTB を供試材として、水蒸気酸化スケールの生成および剥離挙動に関する実験的検討を行い、以下の結論を得た。

(1) 冷却過程においてマクロなスケール剥離を生じていない場合でも、外層スケールの浮きなどのミクロなスケール剥離が多数観察された。このことから、マクロなスケール剥離はミクロな剥離の進展や合体により発生するものと考えられる。

(2) ミクロなスケール剥離率 (外層スケール断面剥離率) は、加熱温度や加熱冷却の繰り返しには影響されず、内層スケール厚さとの間に良好な相関を示した。

(3) マクロなスケール剥離量は内層スケール厚さだけでは評価できず、加熱温度や加熱冷却の繰り返しの影響を強く受ける傾向を示した。

参 考 文 献

- 1) J. Armitt, R. Holmes, M. I. Manning, D. B. Meadowcroft and E. Metcalfe: "The Spalling of Steam-Grown Oxide from Superheater and Reheater Tube Steels", EPRI FP-686, TPS 76-655, Final Report, February (1978).
- 2) 大塚伸夫: 配管技術, 10, 51 (1993).
- 3) 大塚伸夫: 住友金属, 44-3, 30 (1992).
- 4) 火力発電技術協会関東支部ボイラチューブ事故調査委員会: 火力原子力発電, 24, 1117 (1973).
- 5) 諸石大司 (T. Moroishi): 防蝕技術 [Boshoku-Gijutsu (Corros. Eng.)], 25, 97 (1976).
- 6) 鈴木勝美, 浅井 治, 岩田 弘, 神林 剛: 火力原子力発電, 27, 27 (1976).
- 7) 鈴木勝美, 湊 昭, 浅井 治, 岩田 弘, 神林 剛: 火力原子力発電, 32, 377 (1981).
- 8) W. E. Ruther and S. Greenberg: *J. of the electrochem. soc.*, 111, 1116 (1964).
- 9) 小若正倫, 永田三郎: 日本金属学会誌, 36, 486 (1972).

(Manuscript received December 10, 2001 ;
in final form May 20, 2002)