オーステナイト系ステンレス鋼の水蒸気酸化に およぼす結晶粒度の影響*

小 若 正 倫** 永 田 三 郎**

Masamichi Kowaka and Sabro Nagata : Effect of Grain Size on Oxidation of Austenitic Stainless Steels in Steam. The oxidation of commercial austenitic stainless steels for boiler superheater tubes has been investigated in steam at a temperature range of 600°~650°C. The results obtained are as follows :

- (1) The oxidation rate of austenitic stainless steels decreased with time and increased with temperature.
- (2) The oxidation rate of austenitic stainless steels in steam, was greatly affected by the grain size of the steels. The grain size of the steels was inversely related to the oxidation in steam, and it was explained by the formation of a protective Cr_2O_3 film due to the accelerated diffusion of chromium in the grain boundaries.
- (3) The thickness of scale on the surface was proportional to the amount of oxidation in steam, and the outer scale was spalled off after growing to a definite thickness.
- (4) The grinding of the metal surface reduced considerably the oxidation rate in steam.
- (5) The rate of oxidation in steam was markedly greater than that in air.
- (6) Electron microprobe analysis of the austenitic stainless steels oxidized in steam showed the distribution of Fe, Ni, Cr and O_2 in the scale. The outer layer was composed of both $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 , the inner layer being of the spinel type containing (Fe, Ni, Cr) oxides.

(Received January 31, 1972)

I. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼の過熱水蒸気による酸化についての研究は比較的新しく、火力発電用ボイラおよび原子力発電用の過熱器管として使用する場合の問題として研究されている。

最近我国においては事業用ボイラの過熱器管として使用されているオーステナイト系ステンレス鋼の内面にスケールが生成し、熱伝達の低下、管壁温度の上昇、剝離スケールのタービンへの飛散、あるいはバンド部への堆積などによる弊害が生じている。

現用オーステナイト系ステンレス鋼の耐水蒸気酸化性の優劣については研究されてはいるが、その結果は著者^{(1)~(4)}によりまちまちである。Ruther ら⁽¹⁾⁽²⁾は水蒸気酸化におよぼす各種要因について詳細な研究を行ない一連の報告をしている。Warzee ら⁽⁵⁾は酸洗、研磨など水蒸気酸化におよぼす表面仕上げの影響について調べ、グラインダー研磨は耐水蒸気酸化性を向上するが、高温水中ではその効果

は逆転することを報告している。Jansson ら⁽⁶⁾は表面仕上げの影響は 650°C まです、さらに高温になるとその効果は減少すると述べている。スケールの構造については、Ruther⁽²⁾、Wozalds⁽⁴⁾、Warzee⁽⁷⁾らにより 2 相あるいは 3 相になっていることが報告されている。

著者らは問題解決の手掛りを得るために現用ステンレス鋼の水蒸気酸化におよぼす各種要因について研究を行ない、特に結晶粒度の影響およびそれに関連したスケールの剝離性について明らかな傾向を見出したので報告する。

II. 実 験 方 法

1. 供 試 材

水蒸気酸化試験に用いた材料は現用のオーステナイト系ステンレス鋼 4 種類である。化学成分を Table 1 に示す。鋼種の比較の場合は、これらの鋼管を $34\phi \times 10^4 \times 3.0^4$ に切断し、両端面のみ 280 メッシュのエメリー紙で研磨し、アセトンで脱脂後試験に供した。一方結晶粒度の影響を調べるためには、鋼管を縦割り、扁平にし、1050°C × 30 min 焼鈍後 5, 30% RA の加工をあたえ $10^4 \times 30^4 \times (2.1 \sim 2.8)^4$

** 住友金属工業株式会社中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Amagasaki)

* 1971 年 4 月本会東京大会に発表：水蒸気酸化に関する研究 (第 1 報)

- (1) W.E. Ruther and S. Greenberg : J. Electrochem. Soc., **111** (1964), 1116.
- (2) W.E. Ruther, R.R. Schlueter, R.H. Lee and R.K. Hart : Corrosion, **22** (1966), 147.
- (3) F. Eberle and C.H. Anderson : Trans. ASME, J. Engr. Power, (1962), 223.

(4) G. P. Wozalds and W. L. Pearl : Corrosion, **21** (1965), 355.

(5) M. Warzee, J. Hennaut, M. Maurice, C. Sonnen and J. Waty : J. Electrochem. Soc., **112** (1965), 670.

(6) S. Jansson, W. Hübner, G. Östberg and M. de Pourbaix : Br. Corrosion J., **4** (1969), 21.

(7) M. Warzee, W. R. Ruston, P. de Dorlodot, J. Hennaut and P. H. Berge : Proc. 3rd International Congress on Metallic Corrosion, Moscow, (1966), 391.

Table 1 Chemical composition of commercial stainless steels (wt%)

Steel	G.S.*	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb
304 H	6.6	0.09	0.60	1.57	0.025	0.006	0.08	10.40	18.60	0.06	—	—
316 H	5.9	0.07	0.59	1.81	0.026	0.005	0.27	13.60	16.80	2.21	—	—
321 H	5.8	0.07	0.60	1.77	0.023	0.006	0.08	10.90	17.80	—	0.45	—
347 H	8.4	0.07	0.58	1.72	0.022	0.005	0.07	12.40	17.80	—	—	0.67

* G.S. : Average grain size (ASTM No.)

の試験片に切断し再び 1000° あるいは 1150°C にて 15 min 焼鈍し結晶粒度を調整したものを作り試験に先立ち酸洗した。

2. 実験方法

実験装置は Fig.1 に示す。試験炉は 110^φ×1000^l のニコローム線炉で、その中に 90^φ×450^l のステンレス製鋼管を挿入しこれを試験室とした。室内に試験片を吊した後に両

Fig.1 Apparatus for high temperature oxidation in steam at atmospheric pressure

端を封じ細管を連結した。試験室の中央部分 250 mm の範囲は 600 ± 5°C に保たれるように調整されている。水は脱気槽中に純化されたアルゴンにより脱酸素され溶存酸素 0.1 ppm 以下にし 60 L の給水槽に導かれて保管される。さらに、その水を導管にてフラスコに導き加熱沸騰した。フラスコ内の液面は電磁バルブにより常に一定に保たれるように制御し、発生した蒸気は予熱後試験室に導き、その後コンデンサーにて冷却凝縮した。凝縮水量は 200 cc /hr になるように蒸気発生用のヒーターの加熱により調整した。

試験片は試験温度 600°~650°C、試験時間 500~2000 hr に保持した後に試験室より取り出し NaOH + KMnO₄ 溶液にて脱スケール後重量測定を行なった。また同時に断面の顕微鏡観察、EPMA、スケールの分析等も行なった。

スケール残留率の表示は、酸化減量で示されるものはすべてマグネタイトが生成したと仮定して次の式で計算した。

$$\text{スケール残留率} = \{0.724(B-C)/(A-C)\} \times 100 (\%)$$

ただし A : 試験前重量

B : 試験後重量

C : 脱スケール後重量

III. 実験結果

水蒸気酸化におよぼす要因のうち、試験温度、時間、表面仕上げ、結晶粒度等の影響について調べた結果を述べる。

1. 試験温度、試験時間の影響

Fig.2 に現用ステンレス鋼の 650°C における水蒸気酸化減量と試験時間の関係を示す。図から 347 鋼が最も水蒸気酸化減量が少なく、316 鋼が大きい、そして 304, 321 鋼はその中間に位する。各鋼種とも 1000 hr までは急速に酸化が進行するが、それ以後は酸化速度が減少する傾向になる。ただし、316 鋼のみは酸化は時間と共に増大する。

Fig.3 は水蒸気酸化におよぼす温度の影響を示したもので、試験温度 600°~650°C の範囲で 1000 hr 保持後の酸化減量を求めた。図より鋼種による耐水蒸気酸化性は、Fig.2 と全く同様である。温度による影響としては 650°C より水蒸気酸化が著しくなるようである。

Fig.2 Effect of duration on oxidation in steam of commercial stainless steels at 650°C

Fig.4 は試験後に試験片表面に残留しているスケール量と温度の関係を示したものである。残留率 100% ということは生成スケールがほとんど剥離しないでそのまま付着していることを示し、50% ということは、外層と内層はほぼ同量生成⁽⁸⁾するので外層がほとんど剥離したことを意味する。したがって 347 鋼のように酸化減量の少ない材料はスケールもほとんど剥離しないで残存しており、316 鋼のように酸化減量の大きい材料は残留スケールも 50% 近い値を示し、外層はほとんど剥離していることがわかる。そして試験温度の上昇と共に残留率は小さくなる。

2. 結晶粒度の影響

水蒸気酸化におよぼす結晶粒度の影響を明らかにするた

(8) T.Ericsson : Oxidation of Metals, 2(1970), 173.

Fig. 3 Effect of testing temperature on oxidation in steam of commercial stainless steels for 1000 hr

Fig. 4 Effect of testing temperature on the amount of adherent scale formed in steam for 1000 hr

めに、Table 1 に示す材料の冷間加工度、加熱温度、および加熱時間を変えて結晶粒度を ASTM No. 2~9 の範囲に調整し、水蒸気酸化試験を行なった。それらの結果を、Fig. 5 に示す。図中黒印は結晶粒度を調整したもので、白印は現用鋼管そのままである。これより鋼種による差異は比較的少なく、結晶粒度依存性が大きいことが明らかである。現用 347 鋼管が著しく耐水蒸気酸化性がすぐれていたのは図中口印で示されているように結晶粒度が非常に細かく ASTM No. 8.4 であるためと考えられる。347 鋼でも結晶粒度を大きくして ASTM No. 2.5 にすると著しく水蒸気酸化性が増大する。また結晶粒度が同程度であるときは、化学成分の差による水蒸気酸化性の差が認められる。たとえば ASTM No. 5.8~6.0 における 321, 316 鋼の場合である。

Fig. 6 にはスケールの残留率を示す。すなわち、スケー

Fig. 5 Effect of grain size on oxidation in steam of austenitic stainless steels at 650°C for 1000 hr

Fig. 6 Relation between adherent scale formed in steam and weight loss (oxide film thickness), (650°C, 1000 hr)

ルの厚さがある一定値以上に成長すると剥離がはじまる。その値は約 30 μ 位であろう。酸化量の増大とともに残留率 50% に近づき、ほとんど外層が剥離してしまうことがわかる。

Photo. 1 に一部の顕微鏡観察結果を示す。結晶粒度の大小により酸化スケール量が異なり、且つスケールは 2 層構造をしていることが見られる。そして酸化は粒界よりも粒内の方が進行している。また結晶粒度の大きい試験片では外層と内層と比較すればわかるように、多くの場合外層は剥離しているが、このように、一部残存していることもある。しかしそれらの境界に割れができて剥離する直前の状態であると考えられる。これに反し結晶粒度の小さい試験片では外層と内層とはほぼ同じ厚さに発達している。

3. 表面仕上げの影響

水蒸気酸化におよぼす表面仕上げの影響を調べるために現用 4 鋼種の短冊型試験片を 1100°C×30 min 焼鈍後、酸洗(硝酸), エメリー研磨(#0), グラインダー研磨など行なった後に 650°C×500 hr 水蒸気酸化試験を行なった。結果を Table 2 に示す。これよりグラインダー研磨のように表面に強加工を受けている場合は、他の表面仕上げのものに比較して水蒸気酸化が著しく小さいことがわかる。

Photo.1 Microstructures of oxide formed by oxidation in steam at 650°C for 1000 hr

Table 2 Effect of mechanical polish on oxidation in steam at 650°C for 1000 hr (weight loss, mg/cm²)

Preparation		Acid pickled			Emery			Mechanical polish		
Steel	Run	1	2	Avr.	1	2	Avr.	1	2	Avr.
304 H		23.60	25.40	24.50	7.57	5.17	6.37	0.52	0.28	0.40
316 H		26.82	20.10	23.46	8.10	8.70	8.40	3.88	3.56	3.72
321 H		25.52	26.29	25.91	0.36	0.37	0.37	0.23	0.26	0.52
347 H		15.88	19.47	17.68	9.57	3.46	6.52	0.29	0.64	0.47

304 鋼の顕微鏡観察結果を **Photo.2** に示す。酸洗仕上げのものは水蒸気酸化が著しく、外層は剥離し内層のみ残っている。グラインダー研磨の場合は、研磨層が残存しており、ほとんど酸化層がみられない位である。

4. スケールの構造

304 型 ステンレス鋼を 600°C×1000 hr 水蒸気酸化試験を行なった後の断面の顕微鏡写真を **Photo.3** に示す。スケールは 2 層構造をなし、外層は多孔質で酸化鉄を主体とする α -Fe₂O₃ と Fe₃O₄ より成り、内層は Fe, Ni, Cr のスピネル型酸化物である。剥離は内外層の境界よりおこり、剥離スケールの分析結果はほとんど鉄酸化物で、Ni, Cr は 1% 以内しか含まれていない。

Photo.4 は水蒸気酸化試験後の X 線マイクロアナライザーによる解析結果を示す。内層には Fe が少なく、Ni, Cr, Si が濃縮して外層は Fe および酸素より成ることがわかる。これらの量的関係を判然とさすために line scan を行なった。その結果を **Photo.5** に示す。地金の Cr 量よりも内層のそれの方が多くなっており、内外層の組成が明らかである。

5. 空気酸化と水蒸気酸化

空気酸化と水蒸気酸化を比較するために 650°C×1000 hr の試験を行なった結果を **Table 3** に示す。これより水蒸気酸化速度は空気酸化の 10~20 倍もの値を示してその機構にかなりの差があることがわかる。

Photo.2 Effect of surface preparation on oxidation in steam of type 304 stainless steel at 650°C for 500 hr
(a) Acid pickled specimen
(b) Ground specimen

Photo.3 Microscopic structure of scale formed by oxidation in steam at 600°C for 1000 hr (Type 304 stainless steel)

ていて、水蒸気酸化はその面にまずクローム酸化物が生成し、その欠陥を鉄が拡散して酸化し外層を形成する。一方酸素は内部に拡散して内層を形成する。この考え方は低炭素鋼に対し Potter⁽⁹⁾らが示し、ステンレス鋼に対しては Warzee⁽⁵⁾らが述べている見解と一致するものである。そして内層の厚さを測定することにより、部分的に剥離している外層の厚さを推定することができる⁽⁸⁾。

実際のボイラの場合⁽¹⁰⁾、往々にしてヘマタイトが見られないでマグネタイトとスピネルのみの2層構造の場合があるが、これは水蒸気中に含まれる酸素が非常に少ない場合におこる現象である。

Fig. 2 に示した水蒸気酸化の時間的変化の測定結果より、初期は直線的に急激な酸化が進行するが、ある時間以後は酸化速度が著しく減少する。これは緻密な内層の形成

Photo.4 Segregation of elements in scale of type 304 stainless steel formed by oxidation in steam at 600°C for 1000 hr

IV. 考 察

オーステナイト系ステンレス鋼の水蒸気による酸化スケールは Photo. 1, 3, 4 に示すように一般に2層構造をなしている。すなわち外層はヘマタイトとマグネタイトより成り、内層は Fe, Ni, Cr を含むスピネル型酸化物より成っている。そして両層の境界は試験前の試験片表面に相当し

により酸化抵抗が増大するため、内層が厚くなるほど酸化速度が減少することを意味する。図においてあたかも水蒸気酸化傾向が鋼種により異なるかのように見えるが、Fig.5

(9) E.C.Potter and G.M.W.Mann : *Proc. 1st International Congress on Metallic Corrosion*, London, (1962), 417.

(10) 野口：火力発電，21 (1970)，432。

Photo.5 Line scan across inner scale of type 304 stainless steel formed by oxidation in steam at 600°C for 1000 hr

Table 3 Weight loss of commercial stainless steels by oxidation in steam and air at 650°C for 1000 hr (mg/cm²)

Steel	Atmosphere Run	In air			In steam		
		1	2	Avr.	1	2	Avr.
304 H		0.51	0.53	0.52	11.05	10.34	10.70
316 H		0.75	0.73	0.74	18.69	16.52	17.61
321 H		0.51	0.55	0.53	10.28	9.92	10.10
347 H		0.54	0.62	0.58	5.75	5.43	5.59

に結晶粒度の影響を示したように鋼種の違いによるのではなく、むしろ結晶粒度の差によると考えられる。鋼種による水蒸気酸化性の差異があるように報告⁽¹¹⁾されているが、このように、結晶粒度の影響の大きいことを考慮していない。結晶粒界は粒内に比較して、水蒸気酸化がおこなわれている。このことは結晶粒界へのクロムの拡散が早く⁽¹²⁾、初期に界面に Cr_2O_3 が形成され、その保護性のために粒界酸化がおさえられる。こう考えることにより水蒸気酸化の結晶粒度依存性が理解できる。

Fig. 5 に示されている現用 316, 321 鋼のように結晶粒度がほぼ等しく 5.8~6.0 の場合の水蒸気酸化性の差異は合金元素の影響を示していると考えられる。すなわち著者⁽¹³⁾らの研究の結果からも明らかなように、合金元素としての Cr は著しく耐水蒸気酸化性に有効である。したがって、Table 1 よりわかるように現用 316 鋼は 321 鋼に比較して Cr 含有量が約 1% 程度少なくなっている。このように両鋼種の差は Mo よりむしろ Cr 量の差によるためと考えられる。

水蒸気酸化の温度依存性は Fig. 3 より明らかなように 650°C で急激に酸化減量が増大する。これについては更に研究を行なっているので後報にゆずるが、この温度の上下で、水蒸気酸化の活性化エネルギーの差があるようである⁽¹⁴⁾。

外層と内層はほぼ同じ厚さだけ成長すると考えられるので⁽⁸⁾ Fig. 6 に示すような残留スケール量を測定し、水蒸気酸化量と剥離性の関係を明らかにすることができた。すなわち、剥離性は鋼種による差よりもむしろ生成スケール量に依存し、スケールがある程度以上成長すると剥離するようになる。そして、そのスケール生成量は Fig. 5 に示すように結晶粒度の大小に関係するので、結晶粒度の小さいものはほどスケールの生成量も少なく、したがって剥離もおこりにくくなると考えられる。このことはボイラ過熱器管のトラブル防止対策上に重要な事であると考えられる。

表面仕上げの影響は Table 2 に示したように、水蒸気酸化に対してグラインダー研摩は非常に有効な手段である。これは加工によりクロムの拡散が促進され⁽¹⁵⁾ 初期に耐食的なクロム酸化物が急速に形成されるためと考えられる。Ruther⁽²⁾らはスケール中の合金元素を分析し、クロムが著しく多いことを示している。したがって水蒸気酸化防止対策の一つとして過熱器管の内面を研摩して耐水蒸気酸化性を増すことも考えられるが、加工の影響がどの位持続するか、また残留応力が高くなることによる応力腐食割れ感受性が増大するなど検討の余地がある。

空気酸化に比較して水蒸気酸化は約 10~20 倍も大きいことが Table 3 に示されている。Le May⁽¹⁶⁾は水蒸気酸化の場合は生成する Cr_2O_3 が水に溶解して運び去られるために酸化がはげしく進行するようになることと述べているが、著者らも実験装置の試験室とコンデンサーの間に緑色の薄いフィルムが生成することを経験しているので Cr_2O_3 の溶解がおこなっているものと考え、水蒸気酸化の大きい理由としている。

V. 結 言

オーステナイト系ステンレス鋼の高温水蒸気酸化に関する実験を行なった結果つぎのような結論を得た。

(1) 水蒸気酸化の時間的変化を測定した結果、初期の急激な酸化減量につづいて著しく酸化速度が減少する。

(2) 水蒸気酸化の温度依存性をみると、650°C より急激に酸化が進行するようである。

(11) W. Stiefel: Sulzer Technical Review, **3** (1961), 21.

(12) W. B. A. Sharp: Proc. 4th International Congress on Metallic Corrosion, Amsterdam, (1969), 63.

(13) 小若, 諸石, 永田: 1971 年 10 月本会秋期大会 (金沢) に発表。

(14) 小若, 諸石: unpublished.

(15) T. Ericsson and R. Roseen: 5th International Congress on X-ray optics and microanalysis, New York, (1969)

(16) I. Le May: Proc. 3rd International Congress on Metallic Corrosion, Moscow, (1966), 375.

(3) 現用鋼のうちでは 347 鋼が最もすぐれており、316 鋼が劣り、304, 321 鋼がその中間になる。

(4) 水蒸気酸化は結晶粒度依存性が大きく、粒度が小さくなるほど (ASTM No. が大きくなる) 直線的に減少する。現用 347 鋼がすぐれているのは結晶粒度が小さいことが寄与していると考えられる。そして粒界における Cr の拡散が早いためと考えられる。

(5) スケール 付着率は水蒸気酸化量に依存し、約 30μ

位の厚さに成長すると外層が剥離する。

(6) 水蒸気酸化に対する表面仕上げの影響としてはグラインダー研摩が有効である。

(7) 水蒸気酸化は空気酸化に比較して 10～20 倍の酸化量となる。

(8) スケールは外層と内層にわかれ、前者は鉄酸化物を主体とするヘマタイトおよびマグネタイトより成り、後者は Fe, Ni, Cr を含むスピネル構造をしている。