

## T-06 水蒸気酸化

### 1. 概要

高温の水蒸気により鋼が腐食する現象を水蒸気酸化と呼んでいる。ボイラの過熱器管、再熱器管、主蒸気管等で生じる。水蒸気酸化による主な障害は、水蒸気酸化スケールが剥離し、剥離したスケールが曲管部に堆積し、水蒸気の流路を阻害することである。水蒸気の流れが阻害されると、金属温度が上昇し、クリープ噴破、過熱墳破の原因となる。

### 2. 損傷を受ける材料

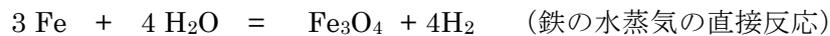
クロム鋼、クロモリ鋼 (0.5Cr 鋼、2.25Cr 鋼、9Cr1Mo 鋼、12Cr 鋼、25Cr 鋼)  
オーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304,316,321,347)

### 3. 損傷機構の詳細

水蒸気酸化は、水蒸気が解離してできる酸素により金属が酸化するとする考え方がある。



また、水蒸気と鉄との直接反応により酸化が進行するとする考え方も知られている。



水蒸気の解離平衡による酸素分圧  $P_{\text{O}_2}$  を図1に示す。100%水蒸気の  $P_{\text{O}_2}$  は 600°C で  $10^{-7} \sim 10^{-8}$  と、大気の 0.21 に比べ著しく小さいが、水蒸気による高温での酸化速度は、大気中の酸化より速い。酸化速度が速い理由は、水蒸気中で形成されるスケール構造等、幾つかの原因が考えられている。

水蒸気酸化により形成されるスケールは、多くの場合2層 (内/外層) 構造となる。クロム鋼の場合は、外層は概してポーラスな  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  であり、内層は緻密な  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$  からなる。ステンレス鋼の場合は、外層は  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  からなり、内層は  $(\text{Fe,Cr,Ni})_3\text{O}_4$  からなる。

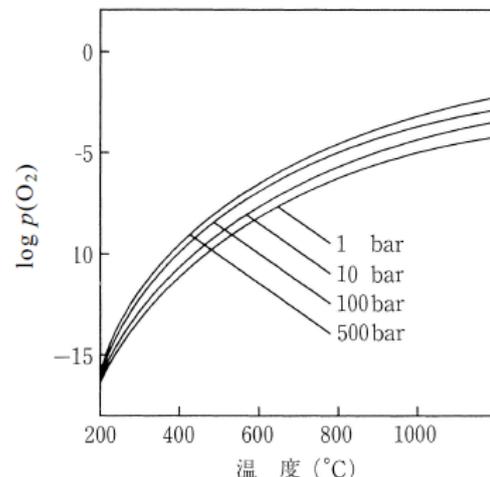


図1. 水蒸気の解離平衡による酸圧  $P_{\text{O}_2}$  (100%水蒸気、計算値)

厚く成長したスケールは、プラントの起動・停止時の熱応力により剥離して曲管部に堆積し、起動時の水蒸気の流路を阻害し、増破の原因になる。

クロム鋼の場合、基材とスケールの熱膨張差は小さく、スケールが剥離することはオーステナイトに比べて少ない。一方、オーステナイトステンレス鋼では、基材とスケールの熱膨張差が大きいので、スケールは剥離しやすい。クロム鋼の場合は、金属/スケール界面で剥離することが多いが、オーステナイト鋼の場合は、内層は金属に密着しており、外層が剥離する。外層が剥離すると、再び外層が新たに成長する。

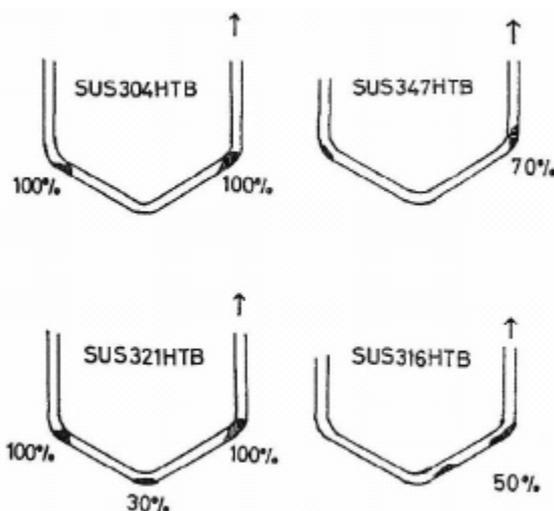


図2. 過熱器 U ベント部のスケール堆積状態の一例 (図中の数字は閉塞率) 1)

図2は、ボイラが停缶したままの状態ですり下げ型過熱管のUベント部のスケール堆積状態をγ線透視撮影によって調べた結果であり、スケールが自由落下により堆積した様子を示している。スケールは停缶後の冷却過程に剥離脱落して堆積したものが多く判断できる。

なお、剥離したスケールが蒸気流により、運ばれる場合は、タービン部に飛散し、ノズルやブレードの損傷(エロージョン)を引き起こす原因となる。

スケールが、剥離までいitらなくても、浮上がり状態になると、伝熱阻害を起こす。

なお、水蒸気酸化に及ぼす、諸因子を次に整理する。

(a) 温度の影響:

諸石の調査<sup>1)</sup>では、スケール問題は蒸気温度566°Cのボイラの幾つかに見られた、蒸気温度が低い538°Cのボイラでは例がなかった。

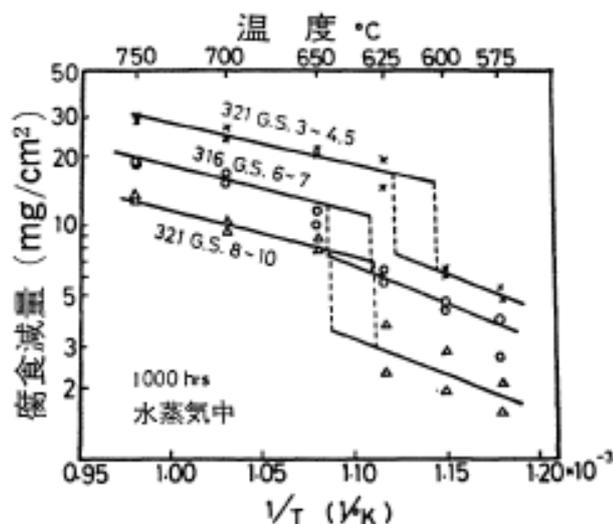


図3. 水蒸気酸化速度に及ぼす温度の影響

図3は、300シリーズのオーステナイトステンレス鋼の水蒸気酸化速度に及ぼす温度の影響であり、600℃～650℃の温度範囲で酸化速度が急増する。このことは、蒸気温度566℃のボイラにはスケール問題が発生するケースが多いが、蒸気温度538℃では発生例が少ないという諸石氏の調査結果と符合している。

(b) Cr 量の影響 :

Cr-Ni オーステナイト鋼の水蒸気酸化に及ぼす Cr の影響を図4に示す。図中の数字は、結晶粒度番号を示す。Cr の増大に基づいて、耐水蒸気酸化特性は向上する。

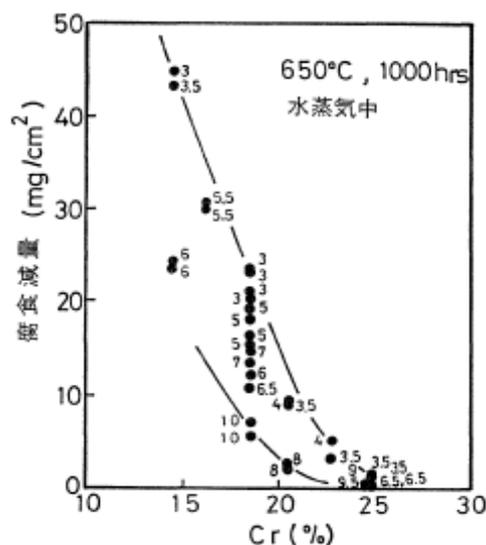


図4. 水蒸気酸化におよぼす Cr の影響

(c) 結晶粒度の影響 :

図4の中の数字は結晶粒度であり、Cr-Ni オーステナイト鋼の場合、結晶の粒径が小さいほど、耐水蒸気酸化特性に優れる。

図5は、300シリーズのステンレス鋼の腐食減量と結晶粒度の関係であり、両者は逆比例の関係にある。結晶粒が小さくほど、結晶粒界が多くなり、Cr の粒界拡散が活発になり、保護性のなる内層を形成するためである。

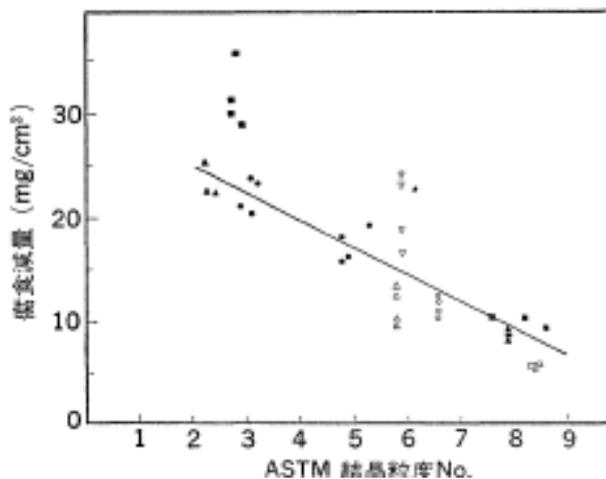


図5. 水蒸気酸化におよぼす結晶粒度の影響

(d) 冷間加工 (ショットブラスト) の影響 :

オーステナイトステンレス鋼表面にショットブラストにより冷間加工を加えると、冷間加工層内の Cr の拡散が加速されて、耐酸化性に優れた皮膜が形成され、耐水蒸気酸化特性は著しく向上する

4. 損傷事例

図2は、実缶のスケールの堆積状況であり、蒸気流の障害因子となり、過熱墳破の誘引因子となる。スケールによる蒸気流の障害により、過熱器管や再熱器管が過熱墳破した事

例は、蒸気温度の上昇に基づき、300系オーステナイトステンレス鋼が使用しだされた1960～1970年代に多発した。

写真1にスケールの断面構造を示すが、内/外界面には空孔が形成されており、これが外層が剥離しやすい原因となっている。剥離したスケールを写真2に示すが、堆積スケールの厚さは平均厚さで薄くて50 $\mu$ 、厚い場合は150 $\mu$ 程度である。



写真1. スケールの断面構造

その後「5.対策」で述べるような対策が講じられ、水蒸気酸化スケールに起因する過熱墳破は少なくなった。しかし、1990年代に入ると、高クロム鋼管(9Cr系)が使用されだし、再び水蒸気酸化に起因する墳破が生じるようになった。高クロム鋼管は、高温強度が強いので、高温部で使用されたが、耐水蒸気酸化特性は、5で説明する対策済みの300系オーステナイトステンレス鋼に比べて劣る。耐水蒸気酸化特性を重視せず、安易に高温強度を重視

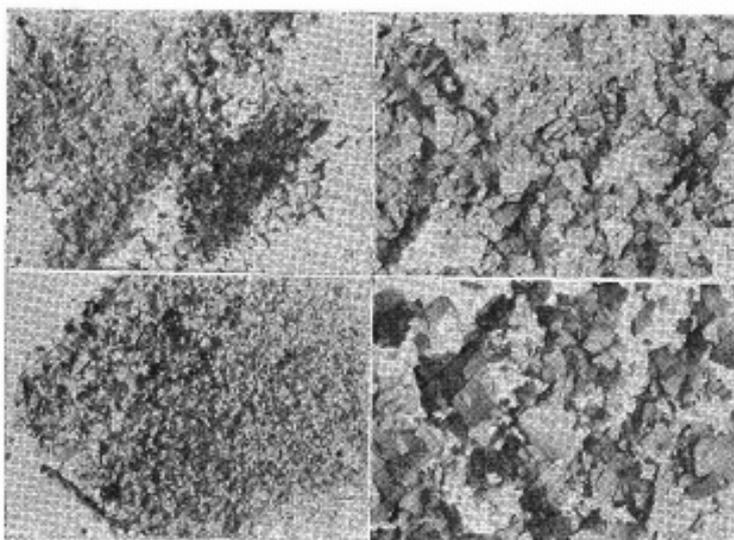


写真2. 剥離したスケールの写真

した材料選定が行なわれた結果である。最近では、高クロムフェライト鋼の適用温度の的確化が進み、適用可能温度以上では対策済みのオーステナイトステンレス鋼が適用されている。水蒸気酸化スケールに起因する墳破事例は少なくなったが、完全に無くなった訳では無い。今後、発電プラントの蒸気温度のさらなる高温化が検討されているが、材料の選定に関しては、充分なる検討をしなければ、再び水蒸気酸化の損傷を見舞うであろう。

## 5. 対策

オーステナイトステンレス鋼が使われだした1970年代、スケール堆積による墳破を経験し、直ちに耐水蒸気酸化に優れたオーステナイトステンレス鋼が開発された。3(c),(d)から推測できるように、内表面層を細粒化した細粒管と内表面ショットブラストしたショット管が開発された。これらの適用により、スケールの成長は、極めて抑制することが出来るようになり、高温部では、これらの材料が多くの実績をあげている。さらに高温部では、

Cr 20～22%を超える材料や表面 Cr 濃化材（クロマイズ鋼）が良好な耐水蒸気酸化特性を示す。

## 6. 参考文献

- (1) 諸石大司：防食技術,Vol.25,No.2,97-104(1976)