

9Cr 鋼と 18Cr 鋼の水蒸気／超臨界水酸化の圧力依存性

物質・材料研究機構 戸田 佳明
小畠 仁奈
李 香蘭
出村 雅彦

I. 緒言

耐熱材料の水蒸気酸化現象を理解することは、ボイラ・圧力容器を安全に長期間使用するのに重要である。そのため、高温水蒸気による耐熱金属材料の酸化現象について、これまでに多くの研究がなされてきた^{1, 2)}。さらに、近年の高効率火力発電プラントでは、600 °C 以上かつ 25 MPa 以上の超臨界水をボイラで発生させて発電タービンを回している^{3, 4)}。また、カーボンニュートラル実現に有効な軽水炉^{5, 6)}や地熱発電^{7, 8)}においても、超臨界水を用いることが期待される。よって、高温水蒸気だけではなく、超臨界水による耐熱金属材料の酸化を理解することも重要である。

これまでに、超臨界圧火力発電プラントのボイラ・圧力容器として多く使用され、超臨界圧軽水冷却炉の被覆管や構造材料の候補材である 9Cr および 12Cr フェライト／マルテンサイト鋼や 18Cr オーステナイト鋼の、超臨界水中での酸化挙動が多く調べられている。酸化速度の温度依存性や溶存酸素量依存性、合金元素／添加元素依存性が調べられ、超臨界水によって形成された酸化皮膜の構造や組成が観察されている^{5, 6, 9-19)}。しかし、大気圧中の水蒸気酸化と高圧下の超臨界水酸化の比較や、その中間の圧力における亜臨界水酸化との関係等、酸化挙動の圧力依存性を系統的に調べた研究は非常に少ない。500~540 °C における 9Cr および 12Cr フェライト／マルテンサイト鋼では、約 10 MPa の高温水蒸気中よりも 25 MPa の超臨界水中の酸化速度が早いことが報告されている^{14, 15, 19)}。一方、圧力の増加に伴い、9Cr および 12Cr フェライト／マルテンサイト鋼の酸化が遅くなるという報告もある^{16, 20)}。

本研究では、耐熱鋼の酸化挙動に及ぼす圧力の影響をさらに調査するために、9Cr フェライト／マルテンサイト鋼と 18Cr オーステナイト鋼を、超臨界圧火力発電プラントの実機操業温度に近い 650 °C で、圧力の異なる水蒸気（圧力 0.5 MPa）、亜臨界水（圧力 10.2 MPa）や超臨界水（圧力 22.7 MPa）に種々の時間曝した。そして、酸化に伴う重量と酸化皮膜厚さの時間変化を測定した。その結果から、各試料の酸化速度定数の圧力依存性を評価した。酸化皮膜の観察と同定を行い、650 °C における耐熱鋼の酸化挙動に及ぼす圧力の影響を調査した。

II. 実験方法

本研究では、ボイラ及び圧力容器用耐熱鋼である 9Cr-1Mo-V-Nb フェライト／マルテンサイト鋼 (ASME SA-387/SA-387M Grade 91) と、18Cr-8Ni オーステナイト系ステンレス鋼 (JIS G4304 SUS304)（以降、それぞれを 9Cr 鋼と 18Cr 鋼と呼ぶ）を調査した。供試材の平均組成を表 1 に示す。

表 1 供試材の平均組成 (mass%)

	Fe	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Cu	N
9Cr 鋼	Bal.	0.10	0.24	0.44	0.04	8.74	0.94	0.21	0.076	—	0.058
18Cr 鋼	Bal.	0.043	0.45	0.90	8.09	18.36	0.15	—	0.018	0.24	0.053

これらの商用板材から $20 \times 10 \times 2$ mm の板状試験片を放電加工機で切り出した。試験片の全表面を湿式研磨紙#600 まで機械研磨をして、全ての試験片の全表面を同程度の表面粗さにした。その後、各試験片の長さ・幅・厚さを $1 \mu\text{m}$ の単位まで測定し全表面積を計測した。試験片を超音波洗浄機で洗浄・脱脂してから、直径 26 mm、深さ 19 mm のアルミナ製のるつぼに 1 枚ずつ入れ、乾燥機を用いて 150°C で 6 時間乾燥させた。そして、るつぼを含めた試験片を、電子天秤で 0.1 mg 単位の精度で秤量した。酸化試験に伴うるつぼ自体の重量変化も測定するために、試験片を入れない空のるつぼも乾燥させ秤量した。

図 1 に水蒸気／超臨界水酸化試験装置の模式図を示す。純水タンクでは、アルゴンバブリングにより純水の溶存酸素量を 15 ppb 以下、イオン交換樹脂により電気伝導度を 10 mS/m 以下にした。試験片を入れたるつぼと空のるつぼをニッケル合金製の容積 2.8 L の縦型円筒形圧力容器内に設置した。圧力容器を電気炉で加熱し、圧力容器内の温度が 200°C を超えてから、高圧ポンプで純水をタンクから圧力容器に送った。純水はタンクから熱交換器と予熱器を経て、徐々に加熱されて圧力容器の下側から供給された。圧力容器の上から出た水蒸気は、熱交換器と冷却器を通して冷やされ、純水タンクに戻した。図 1 には、管内の水蒸気温度に応じて、装置の配管を青（低温）－紫（中温）－赤（高温）で表している。圧力容器内を 650°C まで加熱すると、圧力容器内の圧力は 0.5 MPa になった。さらに、高圧ポンプを動かしたまま背圧弁を閉めることで圧力容器内を加圧し、亜臨界水（圧力 10.2 MPa ）や超臨界水（圧力 22.7 MPa ）で満たした。これらの環境に試験片とるつぼを 0 時間（この場合は昇温加圧と降温減圧のみ行った）、20 時間、50 時間、72 時間、195 時間曝した。試験片を一定時間酸化させた後、圧力容器内を 200°C まで降温、大気圧まで減圧した。その後、圧力容器内の水蒸気をアルゴンガスに置換して室温まで冷却した。

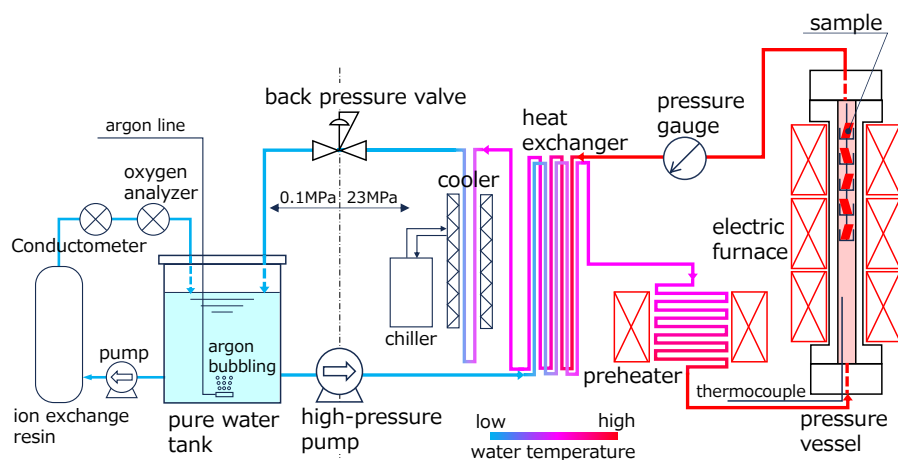


図 1 水蒸気／超臨界水酸化試験装置の模式図。装置の配管を管内の水蒸気／超臨界水温度に応じて青（低温）－紫（中温）－赤（高温）で表している。

図 2 (a) に 650°C および 22.7 MPa で 50 時間の酸化試験をした時の、圧力容器内の温度と圧力の時間変化を、それぞれ太線と細線で示す。また図 2 (b) には、同じ圧力容器内の温度と圧力の変化を水の状態図に示した。図 2 (b) の中央付近の黒実曲線は飽和蒸気圧曲線で、これよりも右側が気相、左側が液相である。図 2 (b) の右上における、臨界温度 374.15°C 以上、臨界圧力 22.12 MPa 以上の直線で囲まれた領域が、超臨界水領域である。そして、昇温加圧経路を●で、降温減圧経路を○で示した。

酸化試験終了後、圧力容器から試験片の入ったるつぼと空のるつぼを取り出して、電子天秤で

0.1 mg の単位まで秤量した。るつぼを含めた各試験片の試験前後の重量差を全表面積で除して、単位面積当たりの酸化増量を算出した。試験片の重量変化にはるつぼの重量変化も考慮した。

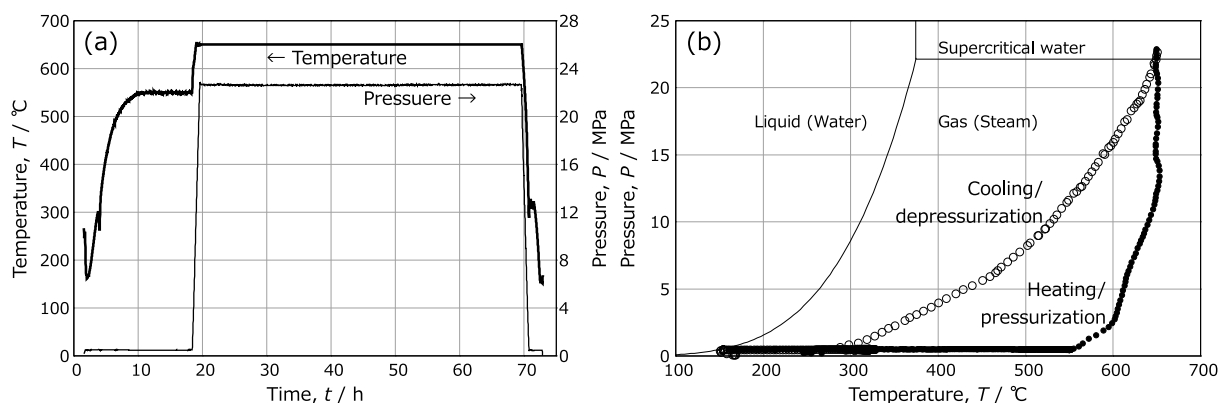


図 2 650 °C および 22.7 MPa で 50 時間の酸化試験をした時の、(a) 圧力容器内の温度と圧力の時間変化、(b) 水の状態図上に示した圧力容器内の温度と圧力の変化。

酸化試験片をエポキシ系常温硬化樹脂材に埋め込み、低荷重精密切断機で切断した。試験片表面に形成された酸化皮膜の断面を、走査型電子顕微鏡 (SEM、日立製作所製 S-4700) の二次電子像で観察した。SEM 附属のエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX、ブルカー製 XFlash5030) で組成を分析し、ラマン分光分析器 (堀場製作所製 LabRAM HR) で酸化皮膜の構造解析を行った。

III. 実験結果

3.1 酸化試料の外観

図 3 に、異なる圧力の水蒸気 (0.5 MPa)、亜臨界水 (10.2 MPa)、超臨界水 (22.7 MPa) に、0 時間 (昇温加圧と降温減圧のみ)、20 時間、50 時間、72 時間、195 時間曝した 9Cr 鋼と 18Cr 鋼の、るつぼに入れたままの外観写真を示す。9Cr 鋼の水蒸気 (0.5 MPa) 酸化試験片は、72 時間までは酸化前とほぼ同じの銀白色であった。20 時間から表面の酸化皮膜の一部が剥離し、72 時間と 195 時間では試料の表面に大きな凹凸が観察された。9Cr 鋼の亜臨界水 (10.2 MPa) 酸化試験片は酸化初期から茶色で、20 時間から黒色に近くなった。50 時間から酸化皮膜の一部が剥離したが、その量は水蒸気 (0.5 MPa) 酸化試料より少ない。195 時間の酸化試料の表面には凹凸が観察された。9Cr 鋼の超臨界水 (22.7 MPa) 酸化試料は、酸化初期から濃い茶色または濃い灰色であった。195 時間においても酸化皮膜は剥離していなかった。

18Cr 鋼の水蒸気 (0.5 MPa) 酸化試験片は、銀白色から灰色、茶色へと変化した。20 時間から酸化皮膜の一部が剥離し、その量は 9Cr 鋼の水蒸気酸化試験片よりも多く見える。18Cr 鋼の亜臨界水 (10.2 MPa) 酸化試験片の色の变化は、9Cr 鋼の亜臨界水酸化試験片と同様だが、表面皮膜の剥離は 9Cr 鋼よりも多い。そして、18Cr 鋼の超臨界水 (22.7 MPa) 酸化試料も、色の变化は 9Cr 鋼と同じであり、酸化皮膜の剥離も観察されなかった。

3.2 酸化増量の時間変化

図 4 に、(a) 9Cr 鋼と (b) 18Cr 鋼の 650 °C における水蒸気 (0.5 MPa)、亜臨界水 (10.2 MPa)、超臨界水 (22.7 MPa) での酸化時間に伴う単位面積当たりの酸化増量を、それぞれ▲△、■□、●○で示した。同一サンプル、同一試験条件の時系列データにおいて、周囲のトレンドよりも小

さい値を示す点を△、□、○で示した。これらのサンプルは、剥離した酸化皮膜がるつぽ内に残らず、酸化増量が正確に測量できなかった可能性がある。重量増加を過小評価していることが疑われるため、後述の時間変化の解析は、▲、■、●で示したデータのみを対象とした。酸化試験前後の昇温加圧・降温減圧過程も試料は酸化して増量するので、設定温度・圧力における酸化時間が 0 時間においても、酸化増量は 0 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ ではない点に留意が必要である。

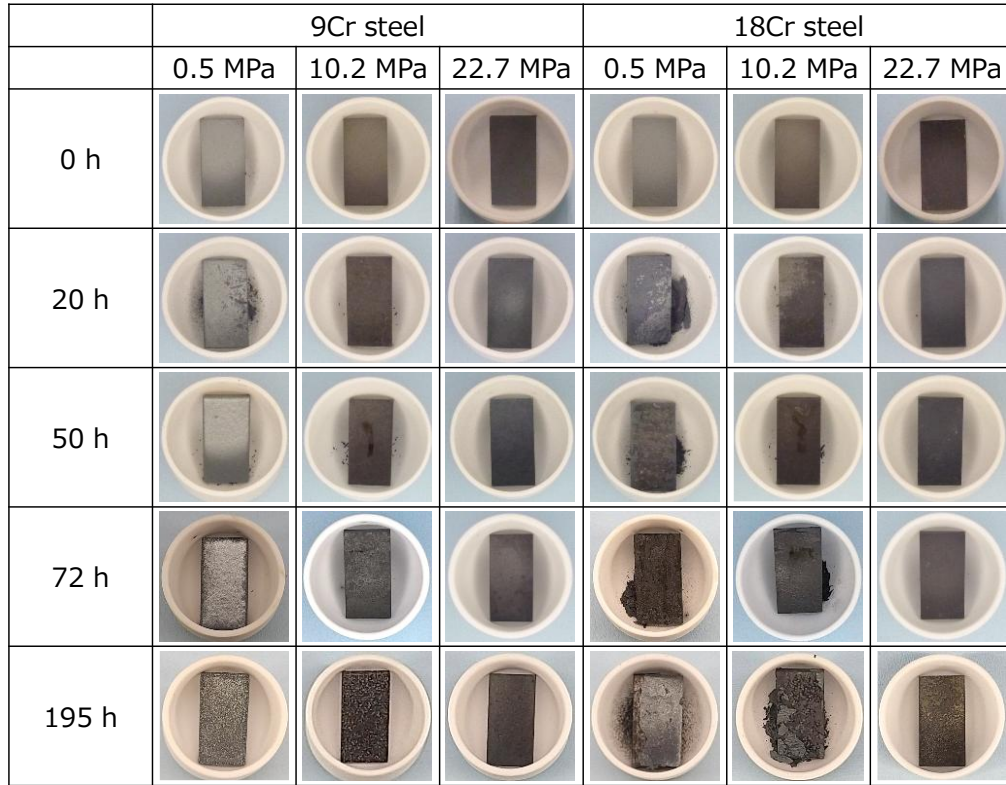


図 3 650 °C で異なる圧力の水蒸気 (0.5 MPa)、亜臨界水 (10.2 MPa)、超臨界水 (22.7 MPa) に 0 時間 (昇温加圧と降温減圧のみ)、20 時間、50 時間、72 時間、195 時間曝した 9Cr 鋼と 18Cr 鋼の外観写真。

いずれの圧力においても、9Cr 鋼は 18Cr 鋼よりも酸化増量が多い。図 4 (a) 9Cr 鋼と (b) 18Cr 鋼では縦軸のスケールが異なる。両鋼とも水蒸気 (0.5MPa) 中が最も酸化増量が大きく、亜臨界水 (10.2MPa)、超臨界水 (22.7MPa) の順に酸化増量が少なくなった。

酸化増量 Δw の時間 t に伴う変化は、次式で整理されることが多い [10, 12-15, 17-20]。

$$(\Delta w - \Delta w_0)^n = k_w t \quad (1)$$

ここで、 Δw_0 は酸化時間 0 時間における酸化重量値、 n は酸化反応指数、 k_w は酸化増量から求めた酸化速度定数である。式(1)を変形すると、

$$n \log(\Delta w - \Delta w_0) = \log k_w + \log t \quad (2)$$

となる。そこで、図 4 に示した酸化増量値 $(\Delta w - \Delta w_0)$ と時間 t の実験データの両対数プロットを線形回帰して、傾き n を求め表 2 に示した。本研究で調査した鋼種・圧力条件においては、 n が 1.5 から 2.3 の間の値となった。常圧水蒸気中の酸化と同様に、超臨界水中の金属材料の酸化重量

も、 $n=2$ の放物線則に従って時間変化することが多く報告されている^{10, 13, 15, 17, 20}。これらのことから、本研究で観察された水蒸気・超臨界水酸化は、 $n=2$ の放物線則に従って酸化重量増加していると考えるのが妥当である。表 2 に $n=2$ と仮定して線形回帰した時の酸化速度定数 k_w を示す。得られた酸化速度定数 k_w を用いて、 $n=2$ を仮定して式(1)の放物線を引いたのが、図 4 の点曲線である。酸化による重量増加が式(1)によって表現できることがわかる。

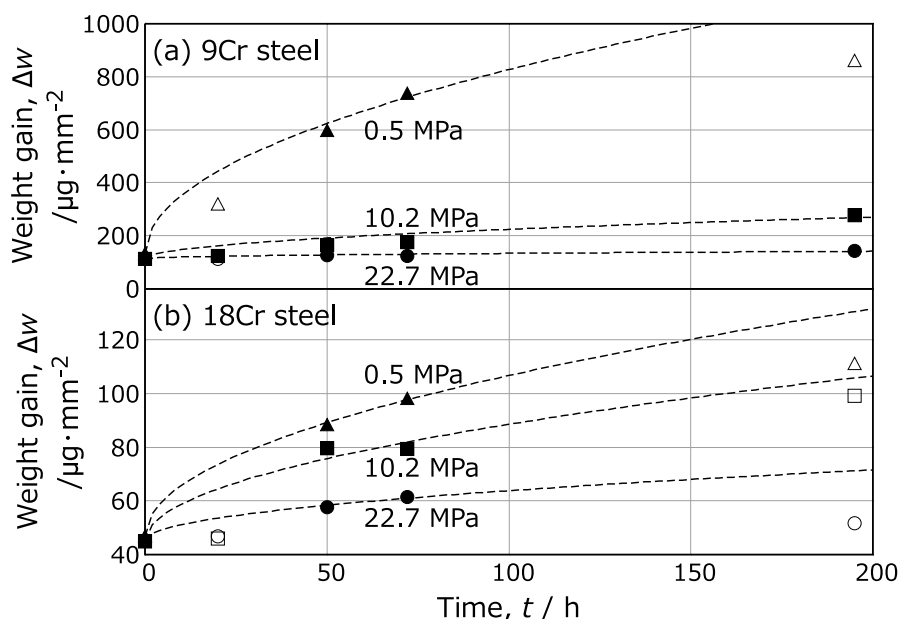


図 4 (a) 9Cr 鋼と (b) 18Cr 鋼の 650 °C における水蒸気 (0.5 MPa)、亜臨界水 (10.2 MPa)、超臨界水 (22.7 MPa) での酸化時間に伴う単位面積当たりの酸化増量とそれらの回帰曲線。

表 2 酸化増量から求めた酸化反応指数 n と、 $n=2$ と仮定して求めた酸化速度定数 k_w

試料	圧力 [MPa]	酸化反応指数, n	酸化速度定数, k_w [$\mu\text{g}^2\text{mm}^{-4}\text{h}^{-1}$] ($n=2$ と仮定)
9Cr 鋼	0.5	1.68	4827.01
	10.2	2.33	124.84
	22.7	1.67	3.87
18Cr 鋼	0.5	1.73	35.95
	10.2	2.19	19.03
	22.7	1.56	3.44

図 5 に 9Cr 鋼と 18Cr 鋼の酸化速度定数の圧力依存性を、それぞれ▲と●で示す。圧力の増加に伴い、9Cr 鋼と 18Cr 鋼の酸化速度定数は共に一様に低下した。その低下の度合いは、18Cr 鋼よりも 9Cr 鋼の方が大きい。特筆すべきことに超臨界水中 (22.7 MPa) では、9Cr 鋼と 18Cr 鋼の酸化速度定数はほぼ同じに収斂した。このように、超臨界水中では酸化が著しく抑制され、両合金の違いは見られなくなった。

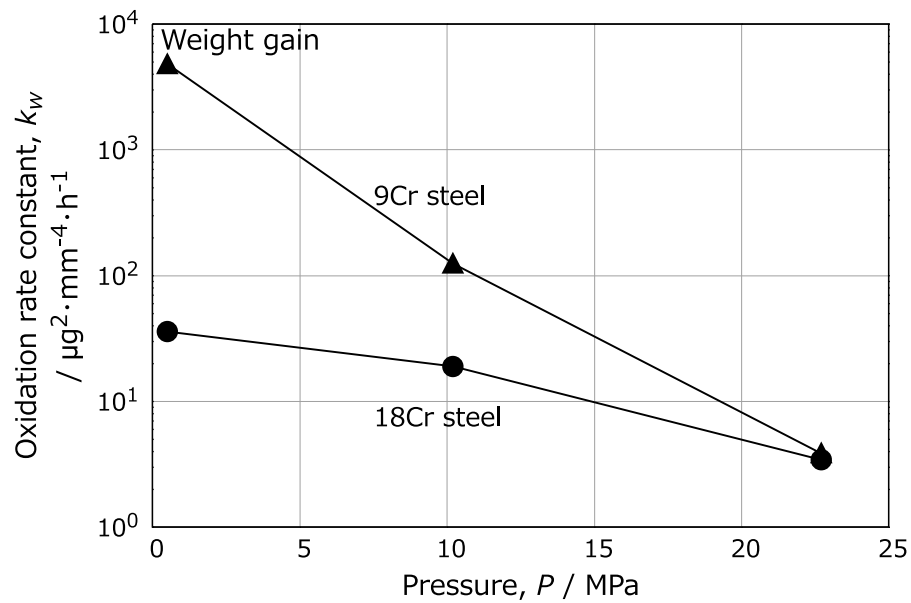


図 5 650 °C における 9Cr 鋼と 18Cr 鋼の酸化増量より求めた酸化速度定数の圧力依存性。

3. 3 酸化皮膜の断面組織

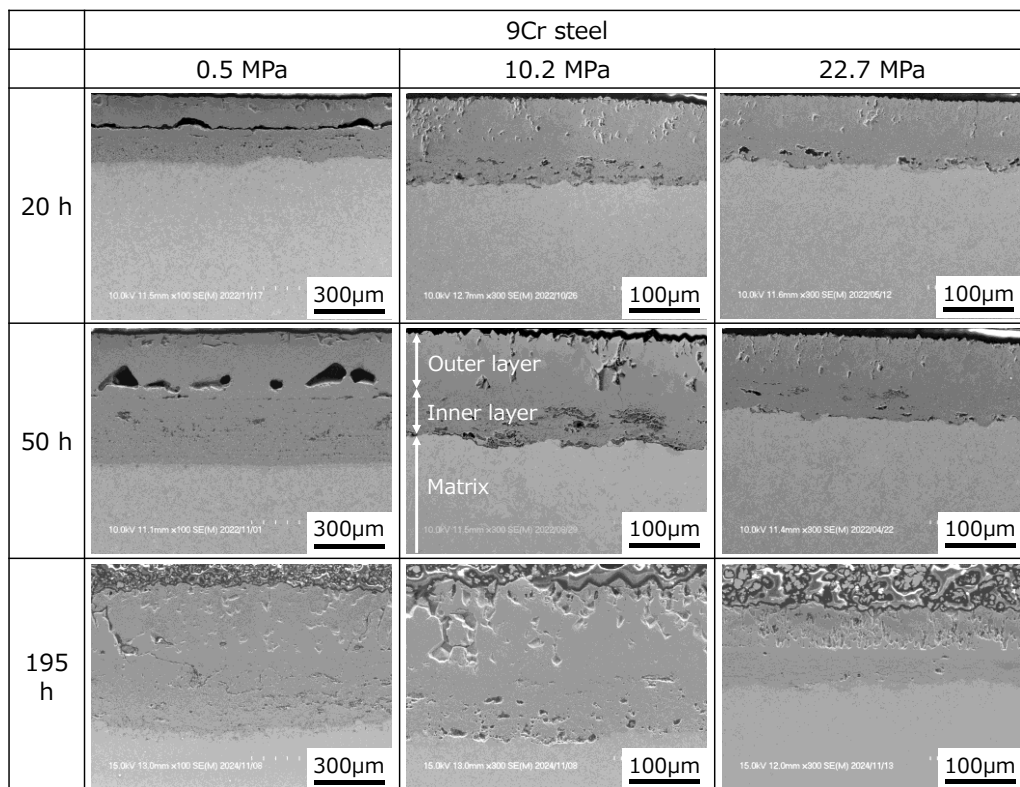


図 6 9Cr 鋼を 650 °C で水蒸気 (0.5 MPa)、亜臨界水 (10.2 MPa)、超臨界水 (22.7 MPa) に、それぞれ 20 時間、50 時間、195 時間曝して形成された酸化皮膜断面の SEM による SE 像。真ん中の SEM 像の左側に、白の矢印で外層・内層・金属の部分を示した。

9Cr 鋼を 650 °C で水蒸気 (0.5 MPa)、亜臨界水 (10.2 MPa)、超臨界水 (22.7 MPa) に、それぞれ 20 時間、50 時間、195 時間曝して形成された酸化皮膜断面の SEM による二次電子像を図 6 に示す。水蒸気中 (0.5 MPa) で形成された酸化皮膜の SEM 像は、他の圧力で形成された酸化皮膜の SEM 像と異なる倍率で示している。各写真の上側の黒と灰色の境が試料表面、下側の薄灰色が金属部分である。その間の濃い灰色や空隙が観察される部分が酸化皮膜であり、内層と外層が観察された。図 6 の、真ん中の 1 枚の SEM 像の左側に、白の矢印で外層・内層・金属の部分を示した。9Cr 鋼の酸化皮膜の厚さは酸化時間の経過に伴い、水蒸気 (0.5 MPa) 中で約 300 μm から約 900 μm 、亜臨界水 (10.2 MPa) 中で約 100 μm から約 200 μm に増加した。超臨界水 (22.7 MPa) 中では酸化皮膜の成長は明確には確認できず、酸化皮膜厚さはいずれの時間でも約 100 μm であった。

水蒸気 (0.5 MPa) 中で形成された 9Cr 鋼の酸化皮膜には、特に厚さ方向の中間部分に空隙が観察された。20 時間経過後は空隙が水平方向に連続して割れ目のようになっていた。50 時間経過後には空隙の厚みが増加するとともに連続性が無くなった。酸化皮膜中央近傍よりも上側にある空隙の大きさは 100 μm 以上に大きくなった。195 時間後には空隙の大きさは小さくなったが、酸化皮膜の全面で空隙が観察された。それに対し、亜臨界水 (10.5 MPa) や超臨界水 (22.7 MPa) で形成された酸化皮膜では、明らかに空隙の数は少なく、大きさも小さい。

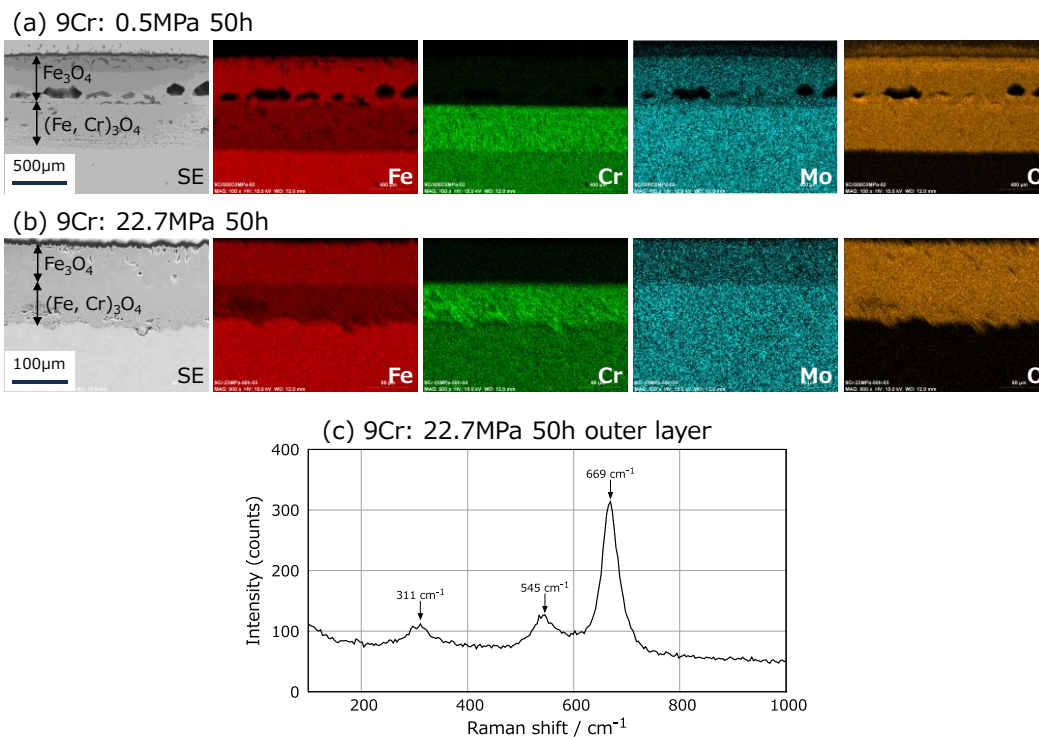


図 7 9Cr 鋼の (a) 水蒸気 (0.5 MPa) と (b) 超臨界水 (22.7 MPa) に 50 時間曝した時に形成された酸化皮膜断面の SE 像と元素マッピング、(c) 超臨界水中で形成された酸化皮膜から得られたラマン分光分析のプロファイル。

図 7 は、9Cr 鋼の (a) 水蒸気 (0.5 MPa) と (b) 超臨界水 (22.7 MPa) に 50 時間曝した時に形成された酸化皮膜断面を EDX で組成分析した結果である。二次電子 (SE) 像と合わせて、鉄、クロム、モリブデン、酸素の元素マッピングを示す。酸素のマッピングで色の付いた部分が酸化皮膜で、上側が自由表面、下側に金属母相がある。SE 像ではほぼ同じコントラストで観察される

が、元素マッピングでは酸化皮膜は外層と内層の二層に分かれていた。外層はクロムが全く含まれず、供試鋼よりも低濃度のモリブデンを含んだ酸化鉄であった。内層は供試鋼よりも濃度の高いクロムと、供試鋼とほぼ同じ濃度のモリブデンを含んだ酸化鉄で構成されていた。図 7 の (a) 水蒸気中 (0.5 MPa) と (b) 超臨界水中 (22.7 MPa) の酸化皮膜は、外層部と内層部共に、元素濃度の比率はほぼ同じであった。水蒸気中 (0.5 MPa) で形成された酸化皮膜に見られた空隙は、内層と外層の境界に沿った外層側に大きく形成されていた。図 7 (c) は超臨界水中 (22.7 MPa) で形成された酸化皮膜の内層をラマン分光分析器で解析した結果である。酸化皮膜内層の他の 2 カ所も分析した結果、 $313\sim322\text{ cm}^{-1}$ 、 $541\sim549\text{ cm}^{-1}$ 、 $669\sim680\text{ cm}^{-1}$ の波数位置でピークが得られ、マグネタイト型酸化鉄と同定した^{21, 22)}。同様に、酸化皮膜の外層から、 $297\sim319\text{ cm}^{-1}$ 、 $542\sim546\text{ cm}^{-1}$ 、 $666\sim669\text{ cm}^{-1}$ の波数位置からピークが得られ、マグネタイト型酸化鉄と同定した^{21, 22)}。水蒸気中 (0.5 MPa) で形成された酸化皮膜の内外層からも同様のラマンスペクトルが得られ、マグネタイト型酸化鉄と同定された。元素マッピングの結果と合わせると、外層はクロムが含まれていないマグネタイト型酸化鉄 Fe_3O_4 、内層はクロムが一部置換したマグネタイト型酸化鉄 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ が形成したと考えられる。これら 9Cr 鋼で形成された酸化物の種類と構造は、これまでの水蒸気酸化および超臨界水酸化の研究で観察された酸化物と同じであった^{5, 6, 9, 11, 14, 15)}。

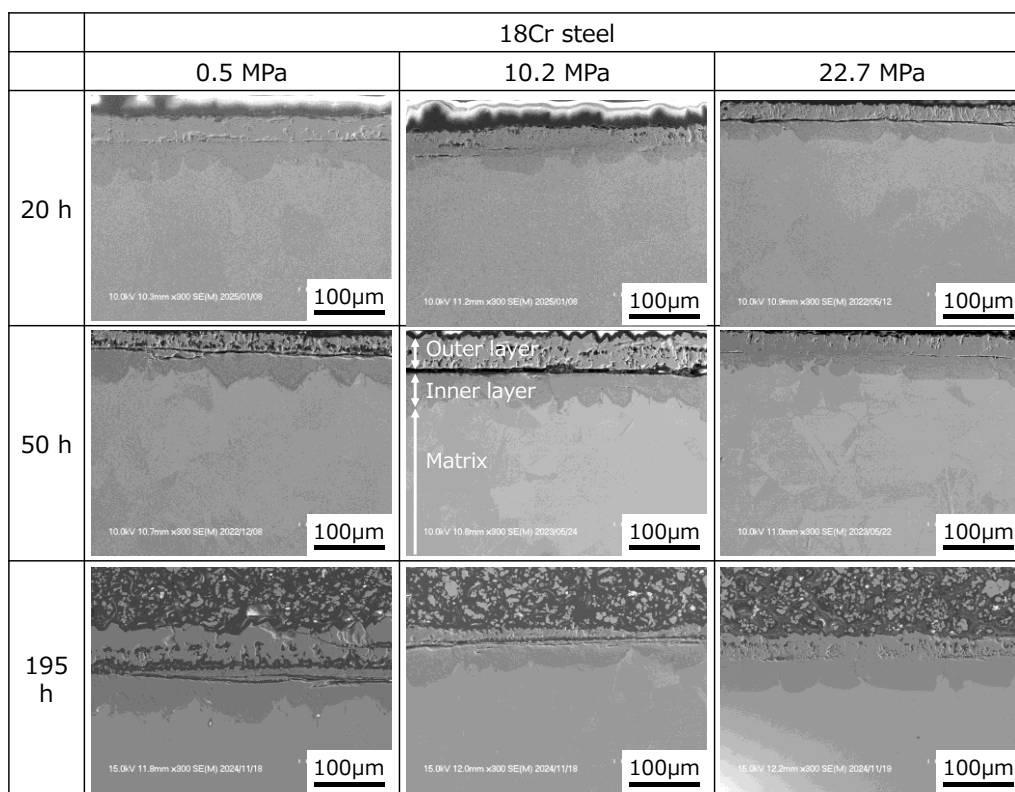


図 8 18Cr 鋼を 650 °C で水蒸気 (0.5 MPa)、亜臨界水 (10.2 MPa)、超臨界水 (22.7 MPa) に、それぞれ 20 時間、50 時間、195 時間曝して形成された酸化皮膜断面の SEM による SE 像。真ん中の SEM 像の左側に、白の矢印で外層・内層・金属の部分を示した。

図 8 に、18Cr 鋼を 650 °C で水蒸気 (0.5 MPa)、亜臨界水 (10.2 MPa)、超臨界水 (22.7 MPa) に、それぞれ 20 時間、50 時間、195 時間曝して形成された酸化皮膜断面の SEM による SE 像を

示す。図の見方は図 6 の 9Cr 鋼と同じである。18Cr 鋼の酸化皮膜厚さの時間変化は 9Cr 鋼よりも小さかった。水蒸気 (0.5 MPa) で約 70 μm から約 100 μm 、亜臨界水 (10.2 MPa) と超臨界水 (22.7 MPa) では約 50 μm から約 80 μm に増加した。いずれの条件でも酸化皮膜は内層と外層に分かれていた。

水蒸気 (0.5 MPa) 中で形成された 18Cr 鋼の酸化皮膜には、外層部分および内層と外層の間に空隙が観察された。これらの空隙は時間の経過と共に大きくなっていった。亜臨界水 (10.5 MPa) では 50 時間後、超臨界水 (22.7 MPa) では 20 時間後に、酸化皮膜中の空隙が大きくなったが、時間の経過に伴い再び酸化皮膜中の空隙は小さくなった。また、圧力の上昇に伴い空隙の数は少なく、大きさは小さくなった。

図 9 は、18Cr 鋼の (a) 水蒸気 (0.5 MPa) と (b) 超臨界水 (22.7 MPa) に 50 時間曝した時に形成された酸化皮膜断面を EDX で組成分析した結果であり、図の見方は図 7 の 9Cr 鋼と同じである。外層は鉄と酸素から成る酸化鉄であり、内層は供試鋼よりも濃度の高いクロムと、供試鋼とほぼ同じ濃度のニッケルを含んだ酸化鉄で構成されていた。(a) 水蒸気中 (0.5 MPa) と (b) 超臨界水中 (22.7 MPa) の酸化皮膜共に、元素濃度はほぼ同じであった。どちらの場合も空隙は外層内に分布していた。超臨界水中 (22.7 MPa) で形成された酸化皮膜の外層と内層をラマン分光分析器で分析した結果を、それぞれ図 9 (c) と (d) に示す。図 9 (c) に示した以外の 2 カ所も含めて、外層からは 300~319 cm^{-1} 、542~546 cm^{-1} 、666~669 cm^{-1} の波数位置でピークが得られた。よって、外層はマグネタイト型酸化鉄と同定した^{21,22)}。図 9 (d) に示した以外の 2 カ所も含めて、内層からは 599 cm^{-1} と 680 cm^{-1} の波数位置でピークが得られたので、スピネル型酸化鉄と同定した^{23,24)}。元素マッピングの結果と合わせると、外層は Fe_3O_4 、内層は一部ニッケルが置換した FeCr_2O_4 が形成したと考えられる。18Cr 鋼に形成されたこれらの酸化物は、先行研究^{5, 18)}と同様であった。

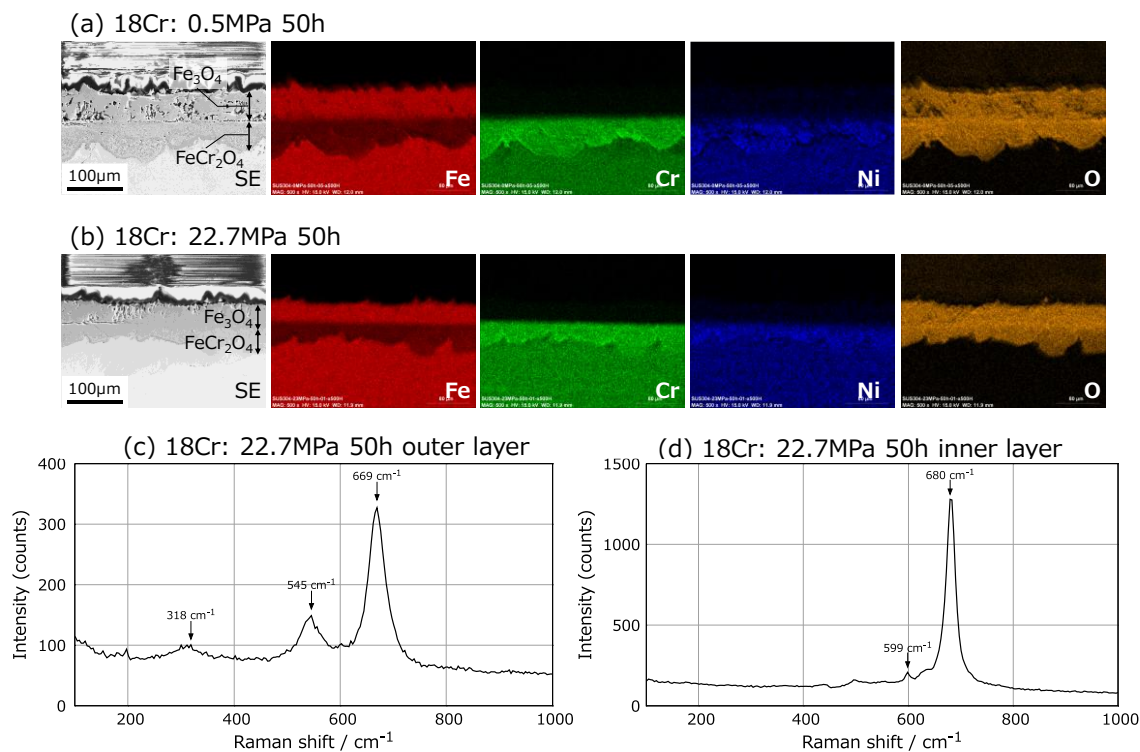


図 9 18Cr 鋼の (a) 水蒸気 (0.5 MPa) と (b) 超臨界水 (22.7 MPa) に 50 時間曝した時に形成された酸化皮膜断面の SE 像と元素マッピング、および超臨界水中で形成された酸化皮膜の (c) 外層と (d) 内層から得られたラマン分光分析のプロファイル。

3.4 酸化皮膜厚さ変化の圧力依存性

図 10 に、(a) 9Cr 鋼と (b) 18Cr 鋼の水蒸気 (0.5 MPa)、亜臨界水 (10.2 MPa)、超臨界水 (22.7 MPa) での酸化時間に伴う酸化皮膜厚さの変化を、それぞれ▲△、■□、●○で示した。△、□、○は図 4 の酸化増量のグラフと同様、周囲のトレンドから見て過小評価が疑われるものを示しており、後述の解析の対象から除外している。酸化試験前後の昇温加圧・降温減圧過程も試料は酸化して酸化皮膜が形成されるので、酸化時間が 0 時間においても酸化皮膜厚さは 0 μm ではない。9Cr 鋼は 18Cr 鋼に比べて、いずれの圧力においても酸化被膜の厚みは大きい。両鋼とも、水蒸気 (0.5MPa) 中が最も厚さが大きく、亜臨界水 (10.2MPa)、超臨界水 (22.7MPa) の順に厚さが小さくなった。

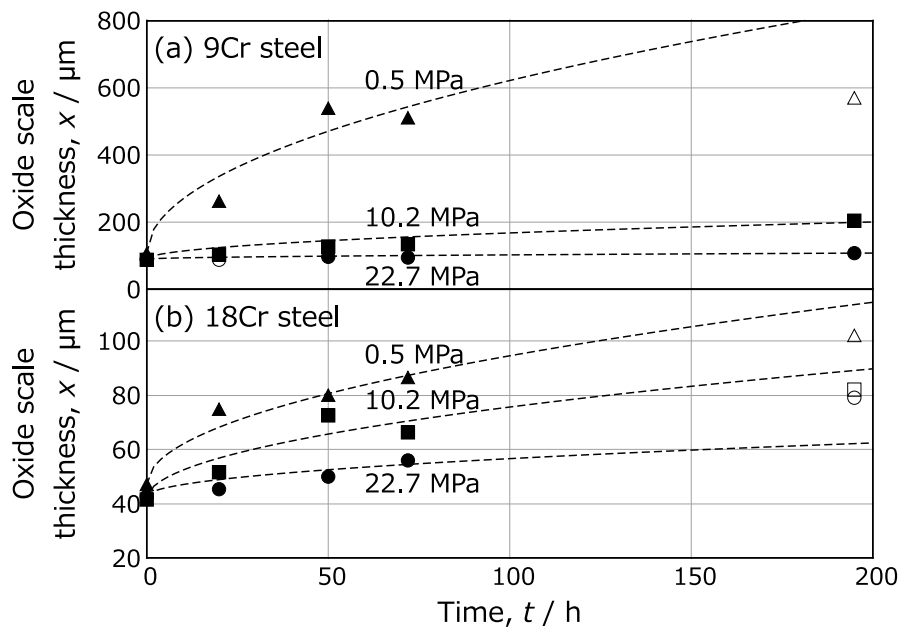


図 10 (a) 9Cr 鋼と (b) 18Cr 鋼の 650 °C における水蒸気 (0.5 MPa)、亜臨界水 (10.2 MPa)、超臨界水 (22.7 MPa) での酸化時間に伴う酸化皮膜厚さの変化とそれらの回帰曲線。

酸化皮膜厚さ x の時間 t に伴う変化も、式(1)と同様に式(3)に従う^{10, 13, 15, 17, 20)}と仮定した。

$$(x - x_0)^n = k_x t \quad (3)$$

ここで、 x_0 は酸化時間 0 時間における酸化皮膜厚さ、 k_x は酸化皮膜厚さから求めた酸化速度定数である。3.2 章で述べたのと同様に、図 10 に示した酸化皮膜厚さ $(x - x_0)$ と時間 t の両対数プロットを線形回帰して、傾き n を求め表 3 に示した。18Cr 鋼の超臨界水 (22.7 MPa) の場合は $n = 1.24$ と低い値であったが、他の鋼種・圧力条件では、概ね $n = 2$ であった。そこで、酸化皮膜厚さ $(x - x_0)$ と時間 t の実験データを、 $n = 2$ と仮定して酸化速度定数 k_x を算出し、表 3 に示した。得られた酸化速度定数 k_x を用いて、 $n = 2$ の条件で式(3)の放物線を引いたのが、図 10 の点曲線である。膜厚の時間変化が式(3)によってよく表されている。

図 11 に 9Cr 鋼と 18Cr 鋼の酸化皮膜厚さより求めた酸化速度定数の圧力依存性を、それぞれ▲と●で示す。図 5 の酸化増量から求めた酸化速度定数の圧力依存性と同様の結果が得られた。圧力の増加に伴い、9Cr 鋼と 18Cr 鋼の酸化速度定数は共に一様に低下した。その低下の度合いは、

18Cr 鋼よりも 9Cr 鋼の方が大きい。酸化重量変化の場合と同様、超臨界水中（22.7 MPa）では、9Cr 鋼と 18Cr 鋼の酸化速度定数はほぼ同じになった。

表 3 酸化皮膜厚さから求めた酸化反応指数 n と、 $n = 2$ と仮定して求めた酸化速度定数 k_x

試料	圧力 [MPa]	酸化反応指数, n	酸化速度定数, k_x [$\mu\text{m}^2\text{h}^{-1}$] ($n = 2$ と仮定)
9Cr 鋼	0.5	2.22	2660.66
	10.2	1.96	62.15
	22.7	2.17	1.70
18Cr 鋼	0.5	2.34	22.65
	10.2	2.08	11.55
	22.7	1.24	1.95

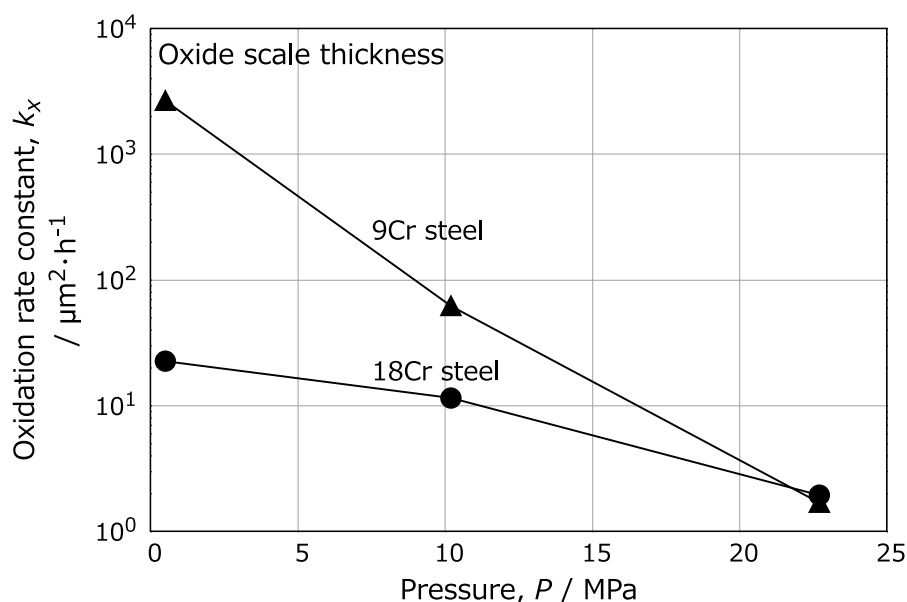


図 11 650 °C における 9Cr 鋼と 18Cr 鋼の酸化皮膜厚さより求めた酸化速度定数の圧力依存性。

IV. 考察

4.1 酸化皮膜中の空隙

ボイラ及び圧力容器用耐熱鋼である 9Cr フェライト系耐熱鋼と 18Cr-8Ni オーステナイト鋼の、650 °C における酸化速度定数の圧力依存性を、試験片の重量変化（図 4）と酸化皮膜厚さの変化（図 10）から評価した。その結果、圧力の上昇に伴い、両鋼の酸化速度定数は小さくなった（図 5、11）。このことは、超臨界圧火力発電プラントの実機操業温度に近い 650 °C では、耐熱鋼の常圧水蒸気における酸化挙動に基づいてボイラ・圧力容器を設計すれば、同じ温度でより高圧の亜臨界水や超臨界水を使用して安全に操業できることを示唆している。

水蒸気と超臨界水のいずれの圧力においても、9Cr 鋼に形成された酸化物は同じ種類・構造であり、圧力依存性は無かった（図 7）。また、18Cr 鋼に形成された酸化物の種類にも圧力依存性は

無かった。つまり、圧力の上昇に伴う酸化速度定数の低下は、酸化物の種類が原因では無い。

水蒸気中 (0.5 MPa) で形成された 9Cr 鋼の酸化皮膜には、いくつかの空隙が観察された。特に、外層のクロムが置換していない Fe_3O_4 に大きな空隙が観察された。しかし、亜臨界水 (10.2MPa) 中や超臨界水 (22.7MPa) 中で形成された酸化皮膜には、空隙の大きさは小さくなり数も少なくなった (図 6、図 7)。18Cr 鋼も、圧力が高くなるに伴い、酸化皮膜中の空隙は少なくなった (図 8、図 9)。空隙の量や大きさの違いが、酸化速度の低下と関係していると考えられる。

酸化増量より求めた酸化速度定数 k_w (図 5) を酸化皮膜厚さより求めた酸化速度定数 k_x (図 11) で除すれば、酸化皮膜の見かけ上の密度 ρ が算出できる。3 種類の圧力条件で形成された 9Cr 鋼と 18Cr 鋼の、酸化皮膜密度の圧力依存性を図 12 に示す。9Cr 鋼の水蒸気中 (0.5 MPa) と超臨界水 (22.7MPa) 中で形成された酸化皮膜密度は、それぞれ 1.35 mg/mm^3 と 1.51 mg/mm^3 であった。以前の研究では、9Cr 鋼 (NF616) と 12Cr 鋼 (HCM12A) の酸化皮膜密度が、それぞれ 1.58 mg/mm^3 ⁹⁾ と 1.37 mg/mm^3 ¹¹⁾ に評価されていることから、図 12 の酸化皮膜密度の値は妥当であると考ええる。また、18Cr 鋼の水蒸気中 (0.5 MPa) と超臨界水 (22.7MPa) 中で形成された酸化皮膜密度は、それぞれ 1.26 mg/mm^3 と 1.33 mg/mm^3 であった。圧力の上昇に伴い、9Cr 鋼と 18Cr 鋼の酸化皮膜密度は一様に増加した。この酸化皮膜密度の増加が、酸化皮膜中の空隙の体積の減少に対応する。空隙の体積が減少すれば、水蒸気や超臨界水中の溶存酸素と金属が接触する面積が減少し、酸化速度が減少すると考えられる。また、圧力の上昇に伴い 18Cr 鋼よりも 9Cr 鋼の酸化速度が大きく低下したのは、9Cr 鋼の酸化皮膜密度の変化、つまり空隙の体積変化が、18Cr 鋼よりも大きかったと考えられる。

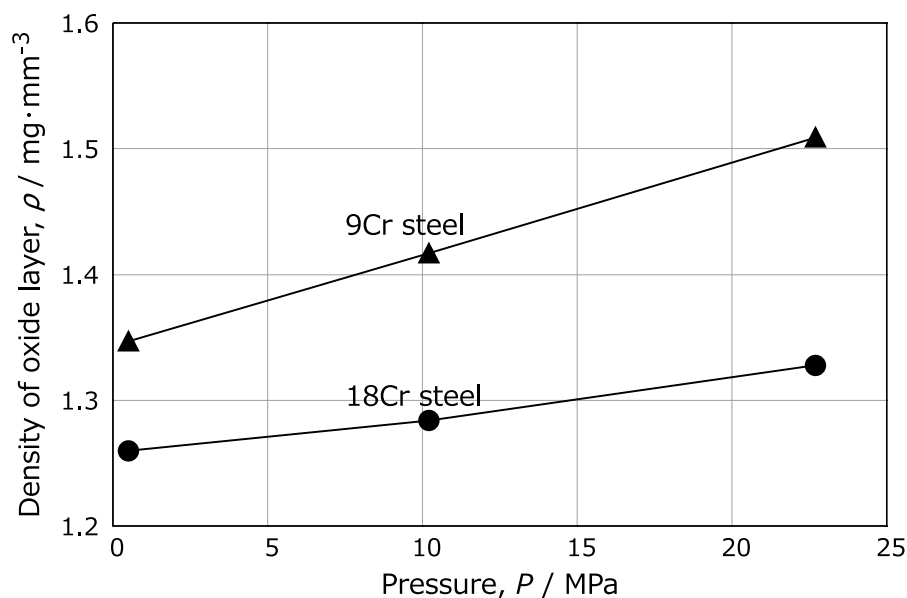


図 12 650 °C における 9Cr 鋼と 18Cr 鋼の酸化皮膜密度の圧力依存性。

4. 2 先行研究との比較

著者らが調べた限りでは、9Cr フェライト／マルテンサイト鋼や 18Cr オーステナイト鋼の、水蒸気／超臨界水酸化の圧力依存性に着目した先行研究は見つけられなかった。1 つの論文で異なる圧力の酸化挙動を調べている過去の研究を表 4 にまとめた。表には酸化挙動に影響を及ぼすと考えられるクロム添加量、温度、圧力、酸化時間、溶存酸素量の試験条件を示している。また、実験装置の形式 (バッチ式か連続式か) も、試験条件の 1 つとして示した。超臨界水酸化を調べ

たこれまでの研究には、密閉したオートクレーブを用いたバッチ式の実験もある^{19, 20)}。しかし、超臨界水の条件を同じにしても、連続式の酸化試験装置とは酸化環境が変化して、酸化挙動に違いが生じることが指摘されている²⁾。表4の右側には、圧力増加が酸化に及ぼす影響の結果を"促進"、"抑制"、"無関係"のいずれかで示した。

本研究では、9Cr フェライト／マルテンサイト鋼の、650 °C で3種類の圧力における酸化増量と酸化皮膜厚さの時間変化を、同一の実験装置で調べた。その結果、水蒸気／超臨界水の圧力増加が9Cr 鋼の酸化を抑制した。また、600 °C 以上の高温では、水蒸気／超臨界水の圧力増加が酸化を抑制した結果が報告されている²⁰⁾。酸化皮膜中の空隙形態の圧力依存性を調べた先行研究は見つけられなかった。しかし、600°C以上の高温におけるフェライト／マルテンサイト鋼では、圧力の増加に伴う空隙の減少が、酸化を抑制している可能性がある。一方、600 °C 以下の温度では、水蒸気／超臨界水の圧力増加が酸化を促進する結果^{14, 15, 19)}と、抑制する結果¹⁶⁾が混在していた。それら酸化量の圧力依存性と試験条件に明確な関連を表4から見いだすことはできなかった。600 °C 以下の温度では、空隙の減少とは異なる機構が酸化に影響していると思われる。

18Cr オーステナイト鋼では、表4から、広い温度範囲において、水蒸気／超臨界水の圧力増加が酸化を抑制していることが分かる。18Cr オーステナイト鋼でも、酸化皮膜形態の圧力依存性を調べた先行研究は見つけられなかった。しかし、広い温度範囲において、圧力の増加に伴う空隙の減少が酸化を抑制していると考ええる。

表4 9Cr フェライト／マルテンサイト鋼や 18Cr オーステナイト鋼の水蒸気／超臨界水酸化を異なる圧力で調査した過去の研究。

試料	Cr 組成 (mass%)	温度 [°C]	圧力 [MPa]	酸化時間 [h]	溶存酸素量 [ppb]	実験装 置形式	加圧が 酸化に 及ぼす 効果	参考 文献
T91	8.90	$\frac{400}{500}$	25 と 30	780	8 000	連続式	$\frac{\text{無関係}}{\text{抑制}}$	16)
NF616	8.82	500	10.8 と 25	2 000	10	連続式	促進	14, 15)
T91	8.91	540	9.9 と 25	120	40	バッチ式	促進	19)
Grade 91	8.74	650	0.5 と 10.2 と 22.7	195	15	連続式	抑制	本研究
NF616	9.02	$\frac{600}{700}$	1 と 10	$\frac{250}{350}$	7	バッチ式	$\frac{\text{抑制}}{\text{無関係}}$	20)
HCM12A	10.83	500	10.8 と 25	2 000	10	連続式	促進	14, 15)
HCM12A	10.78	$\frac{600}{700}$	1 と 10	$\frac{250}{350}$	7	バッチ式	$\frac{\text{抑制}}{\text{無関係}}$	20)
316L	16.68	400 & 500	25 と 30	780	8 000	連続式	抑制	16)
SUS304	18.36	650	0.5 と 10.2 と 22.7	195	15	連続式	抑制	本研究

V. 結言

9Cr フェライト／マルテンサイト系耐熱鋼と 18Cr オーステナイト鋼を、圧力容器内で 650 °C の水蒸気 (圧力 0.5MPa)、亜臨界水 (圧力 10.2MPa)、超臨界水 (圧力 22.7MPa) に種々の時間曝した。酸化に伴う試験片重量と酸化皮膜厚さの時間変化から、各材料の酸化速度定数の圧力依存性を算出した。圧力の上昇に伴い、両鋼の酸化速度定数は小さくなった。水蒸気中では 9Cr 鋼よりも 18Cr 鋼の酸化速度定数が小さかった。圧力の上昇に伴い両鋼の差は小さくなり、超臨界

水中では両鋼の酸化速度定数はほぼ同じになった。これより、650 °C では、耐熱鋼の常圧水蒸気における酸化挙動に基づいてボイラ・圧力容器を設計すれば、同じ温度でより高圧の水蒸気や超臨界水を使用して安全に操業できることが示唆された。圧力の上昇に伴い酸化速度定数が低下するのは、形成される酸化皮膜中の空隙が少なくなり、水蒸気や超臨界水中の溶存酸素と金属が接触する面積が減少するからだと考える。

謝辞

本研究は、日本学術振興会科学研究費補助金事業 25K08550、および日本鉄鋼協会第 35 回鉄鋼研究振興助成により遂行された。

参考文献

- 1) S.R.J. Saunders, M. Monteiro, F. Rizzo: *Prog. Mater. Sci.*, **53** (2008), 775.
- 2) I.G. Wright, R.B. Dooley: *Int. Mater. Rev.*, **55** (2010), 129.
- 3) R. Viswanathan, J.F. Henry, J. Tanzosh, G. Stanko, J. Shingledecker, B. Vitalis, R. Purgert: *J. Mater. Eng. Perform.*, **14** (2005), 281.
- 4) F. Abe: *Engineering*, **1** (2015), 211.
- 5) G.S. Was, P. Ampornrat, G. Gupta, S. Teyseyre, E.A. West, T.R. Allen, K. Sridharan, L. Tan, Y. Chen, X. Ren, C. Pister: *J. Nucl. Mater.*, **371** (2007), 176.
- 6) C. Sun, R. Hui, W. Qu, S. Yick: *Corros. Sci.*, **51** (2009), 2508.
- 7) M. Hermanská, A. Stefánsson, S. Scott: *Geothermics*, **78** (2019), 101.
- 8) Y. Yamaya: *Surveys in Geophysics*, (2025).
- 9) Y. Chen, K. Sridharan, T. Allen, S. Ukai: *J. Nucl. Mater.*, **359** (2006), 50.
- 10) Y. Chen, K. Sridharan, T. Allen: *Corros. Sci.*, **48** (2006), 2843.
- 11) L. Tan, M.T. Machut, K. Sridharan, T.R. Allen: *J. Nucl. Mater.*, **371** (2007), 161.
- 12) P. Ampornrat, G.S. Was: *J. Nucl. Mater.*, **371** (2007), 1.
- 13) L. Tan, X. Ren, T.R. Allen: *Corros. Sci.*, **52** (2010), 1520.
- 14) J. Bischoff, A.T. Motta: *J. Nucl. Mater.*, **424** (2012), 261.
- 15) J. Bischoff, A.T. Motta, C. Eichfeld, R.J. Comstock, G. Cao, T.R. Allen: *J. Nucl. Mater.*, **441** (2013), 604.
- 16) D. Gómez-Briceño, F. Blázquez, A. Sáez-Maderuelo: *J. Supercrit. Fluids*, **78** (2013), 103.
- 17) N.-q. Zhang, Z.-l. Zhu, H. Xu, X.-p. Mao, J. Li: *Corros. Sci.*, **103** (2016), 124.
- 18) Y. Behnamian, A. Mostafaei, A. Kohandehghan, B. Amirkhiz, R. Zahiri, W. Zheng, D. Guzonas, M. Chmielus, W. Chen, J. Luo: *J. Supercrit. Fluids*, **119** (2017), 245.
- 19) Y. Li, S. Wang, P. Sun, J. Yang, X. Tang, D. Xu, Y. Guo, J. Yang, D.D. Macdonald: *Corros. Sci.*, **135** (2018), 136.
- 20) Y. Yi, Y. Watanabe, T. Kondo, H. Kimura, M. Sato: *J. Press. Vessel Technol.*, **123** (2001), 391.
- 21) F. Froment, A. Tournié, P. Colombari: *J. Raman Spectrosc.*, **39** (2008), 560.
- 22) P. Colombari, S. Cherifi, G. Despert: *J. Raman Spectrosc.*, **39** (2008), 881.
- 23) K.F. McCarty, D.R. Boehme: *J. Solid State Chem.*, **79** (1989), 19.
- 24) Y. Matsuda, S. Hinotani, K. Yamanaka: *Tetsu-to-Hagane*, **79** (1993), 48.