

ステンレス鋼とCr-Mo鋼の流動層中の摩耗特性

園家 啓嗣*・梶ヶ谷 一郎*²・島崎 宗治*³

Erosion Properties of the Stainless Steel and Cr-Mo Steel in Fluidized Bed Condition

Keiji SONOYA, Ichiro KAJIGAYA and Muneharu SHIMAZAKI

Synopsis : The erosion tests were carried out about the MITI SUS304J1HTB and MITI STBA28 used to be utility boiler in the actual boiler-simulated conditions. And the effect of tube materials and impact velocity of bed material on the erosion properties were considered. The results obtained are as flows.

(1) The higher the velocity of bed material became, the peak of erosion wastage shifted to the less angle side of the circumference of specimen.

(2) In the range of lower temperature on specimen surface, MITI STBA28 had better erosion-resistant than MITI SUS304J1HTB, because of thick oxide formation on MITI STBA28. On the other hand, in the range of higher temperature, the above tendency became reverse, because of separation of oxide on MITI STBA28.

Key words: MITI SUS304J1HTB; MITI STBA28; erosion properties; fluidized bed; velocity of bed material; oxide.

1. 緒言

近年、エネルギー需要の増大と省エネルギーの要請から、燃料も多種多様化している。この様な状況に対し、燃焼方式は多くの改良を経て進歩してきた。固体燃料を例にとると、固定層、流動層、気流層の三つの燃焼方式がある。中でも流動層燃焼方式は、大粒径の石炭からスラリー状燃料、ごみ等の廃棄物に至る広範囲な燃料に、排煙脱硫脱硝装置なしに対応できるクリーン燃焼技術として世界的に開発と導入が進められてきた。燃料を気流に搬送しながら燃焼させるのではなく、濃厚な粒子層の中に分散させて十分長い滞留時間を保証して燃焼する。そのため燃料の微粉化は不要であり、多種多様な燃料に対応できる。また、石炭とともに石灰石を投入することで、炉内において脱硫ができ、低燃焼であることと二次空気による二段燃焼によって低NO_x化を図ることも容易である。

この流動層ボイラ内部では、流動した粒子（以下、ベッド材粒子と呼ぶ）に浸された伝熱管（以下、層内管と呼ぶ）により蒸気が発生する。この発生した蒸気でタービンを駆動させることができるため、従来のガスタービンとの複合発電が可能となった。しかし、このベッド材粒子と層内管の直接の接触が伝熱効率を高める反面、ベッド材粒子（例えば、SiO₂、Al₂O₃等）の衝突による層内管外表面のエロージョン損傷が問題となる。しかし、高温における流動層

中での現象であるため、その現象が非常に複雑でエロージョンのメカニズムはまだ解決されていないのが現状である¹⁻³⁾。

前報⁴⁾では、実機を模擬し試験片とベッド材の間に温度勾配のつけることのできる流動層内回転式摩耗試験装置（以下、摩耗試験装置と呼ぶ）を用いて、摩耗形態、ベッド材温度の影響等を検討した。本報では、代表的な火力発電用ボイラ過熱器管材料である火 SUS304J1HTB、火 STBA28について、実験的に実機を模擬した条件で摩耗試験を行い、摩耗特性に及ぼす管材料の影響、ベッド材粒子の衝突速度の影響等を評価した。

2. 試験方法

2.1 供試材およびベッド材

供試材には、一般的な火力発電用ボイラ過熱器管材料である火 SUS304J1HTB、火 STBA28の2種類を用いた。火 SUS304J1HTBはオーステナイト系18Cr-8Niステンレス鋼、火 STBA28はフェライト鋼(9Cr-1Mo)である。これらの化学組成をTable 1に示す。

また、摩耗試験装置 (Fig. 1参照) 中の炉体内で流動させるベッド材には鹿島シリカサンド (平均粒径: 220 μm, 化学組成: 85.50% SiO₂, 4.27% Al₂O₃, 1.05% FeO, 0.01% MgO, 0.37% NaO) を用いた。

平成10年4月27日受付 平成10年9月17日受理 (Received on Apr. 27, 1998; Accepted on Sep. 17, 1998)

* 石川島播磨重工業 (株) 生産技術開発センター (Advanced Production Engineering Center, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd., 1 Shin-Nakahara-cho Isogo-ku Yokohama 235-8501)

* 2 石川島播磨重工業 (株) 電力事業部 (Power Plant Division, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.)

* 3 (株) アミル 技術研究開発部 (Technical Research and Development Department, AMIL Co., Ltd.)

2.2 高温エロージョン試験および評価

流動層内回転式摩耗試験（以下、摩耗試験と呼ぶ）は、実機と同じようにベッド材温度を1073Kとし、ベッド材と試験片表面との間に温度勾配をもたせ、試験片の表面温度を573~1073Kまで変化させて行った。試験片の回転速度は、摩耗減肉量に及ぼすベッド材粒子の衝突速度の影響を調査するため、実機のベッド材速度と同程度の2.0~3.5 m/sまで変化させた。試験片は高温で流動しているベッド材中を上記速度で7時間および20時間回転させることにより摩耗させた。試験雰囲気は大気中とした。試験時間は実機より短い、摩耗減肉量と摩耗時間の間に比例関係があることから、本試験により実機の摩耗形態を模擬できると考えられる。

評価は、摩耗試験後の試験片について、摩耗減肉量を真円度測定装置で測定することによって行った。表面および断面の摩耗形態は走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) で、また表面皮膜の性状はオージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy: AES)等で調べた。

3. 試験結果および考察

3.1 摩耗形態に及ぼす材料とベッド材粒子の衝突速度の影響

摩耗試験後の試験片の表面形態を Fig. 2 に示す。摩耗試

Table 1. Chemical composition of steels used.

steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Nb	N	Mo	Cb	Al	V
MITI SUS304J1HTB	0.1	0.27	0.78	0.027	—	3.0	9.25	18.15	0.4	0.091	—	—	—	—
MITI STBA28	0.1	0.40	0.40	0.014	0.001	—	0.14	8.48	—	0.057	0.95	0.07	0.01	0.21

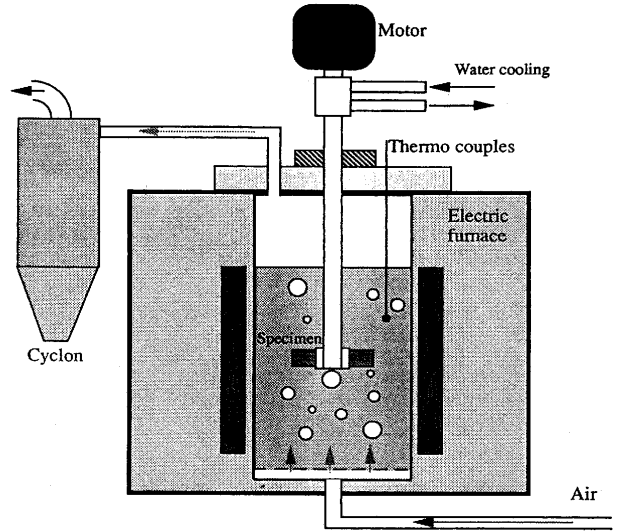


Fig. 1. Schematic diagram of fluidized-bed erosion tester.

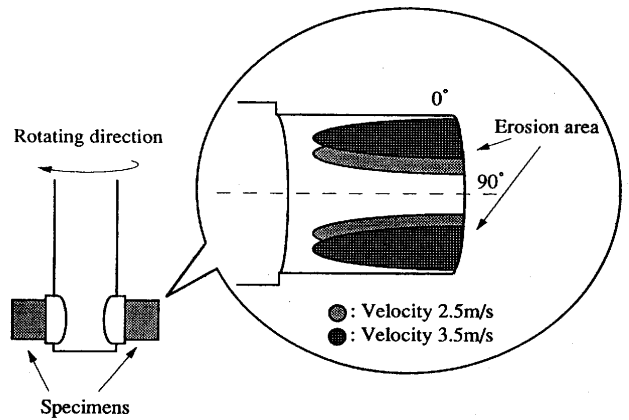
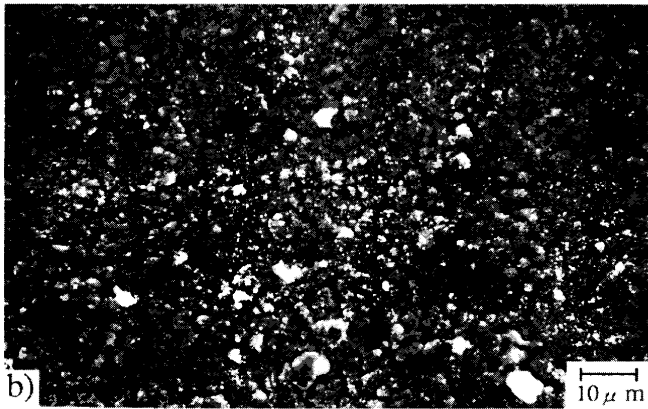
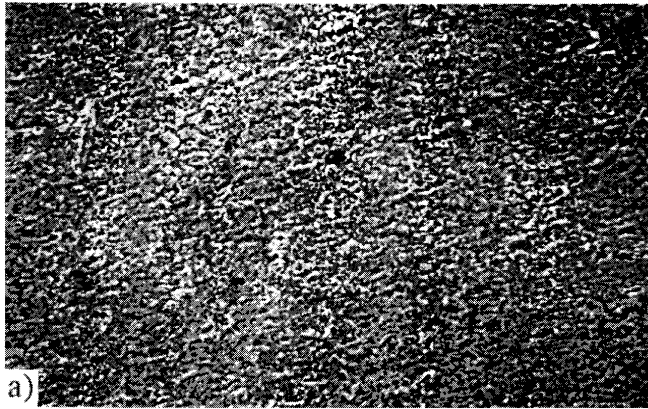


Fig. 2. Schematic diagram illustrating the erosion morphology in the surface of specimens.

Table 2. Models of relation between erosion and oxidation.

Area / Material	Area I	Area II
MITI SUS304J1HTB	<p>Eroderent</p> <p>Strong and thin oxide layer</p> <p>Base metal</p>	<p>Eroderent</p> <p>Hard and thick oxide layer</p> <p>Base metal</p>
MITI STBA28	<p>Eroderent</p> <p>Thick oxide layer</p> <p>Base metal</p>	<p>Eroderent</p> <p>Separation of oxide layer</p> <p>Base metal</p>



a) MITI SUS304J1HTB b) MITI STBA28

Fig. 3. SEM micrographs of wear part on the surface of MITI SUS304J1HTB and MITI STBA28.

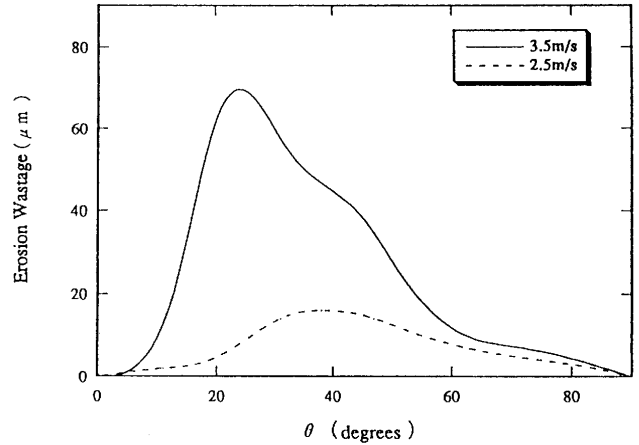
験後の試験片は図中の斜線部位で顕著な磨耗が生じている。この磨耗部位表面のSEM写真をFig. 3に示す。火SUS304J1HTBおよび火STBA28ともにベッド材粒子の衝突による引っ掻き傷が多く見られた。また、火STBA28では表面に酸化皮膜が認められた。火SUS304J1HTBおよび火STBA28のエロージョン機構はベッド材粒子の角による切削のため生じるものであると考えられる。

Fig. 4に火SUS304J1HTBおよび火STBA28における摩耗減肉量とベッド材粒子の衝突角度の関係（速度：2.5 m/s, 3.5 m/s）を示す。なお、ベッド材粒子の衝突角度は、試験片の垂直方向上端からの角度を θ とした時の値である¹⁾。図より、ベッド材粒子の衝突速度が速い方が、摩耗減肉量が最大となるピーク値は低角度側にシフトすることが確認された。これは、流体力学で流体と衝撃角度の関係でいわれているように^{5,6)}、ベッド材粒子の衝突速度が速くなると試験片に及ぼすベッド材粒子の衝突圧が低角度側で増加するためであると考えられる。

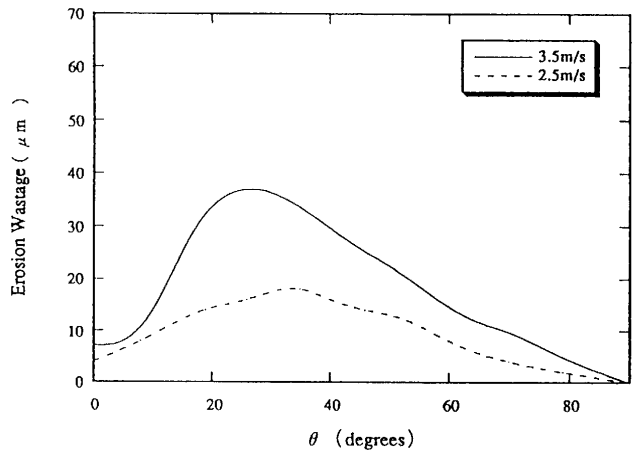
3.2 摩耗特性に及ぼす材料の影響

3.2.1 摩耗特性

火SUS304J1HTBおよび火STBA28について、摩耗特性に及ぼす材料間の差異をFig. 5に示す。火SUS304J1HTB, 火STBA28ともに試験片表面温度が800~900Kの範囲で摩



(a) MITI SUS304J1HTB



(b) MITI STBA28

Fig. 4. The relation between erosion wastage and apparent impact angle of MITI SUS304J1HTB and MITI STBA28 (impact velocity: 2.5 m/s and 3.5 m/s).

耗減肉量は最大となっている。また、この傾向はベッド材粒子の衝突速度に依存せず、ほぼ同じであることが明らかとなった。

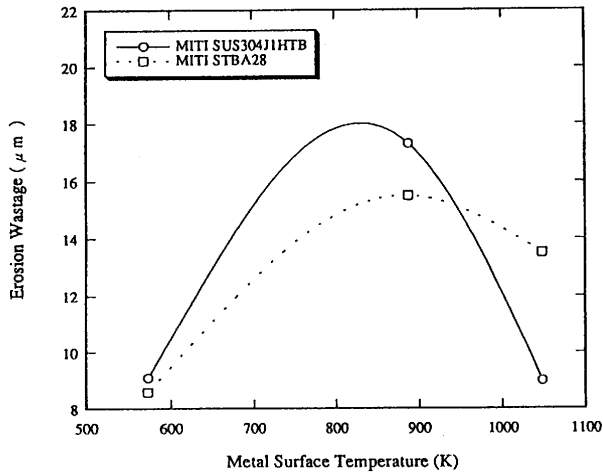
3.2.2 摩耗と酸化の相互作用

Fig. 6に摩耗減肉量と試験片表面温度の関係を簡略的に示す。ここで、火SUS304J1HTBと火STBA28の摩耗減肉量を表す曲線が交差する点を境に低温側を領域I、高温側を領域IIとする。

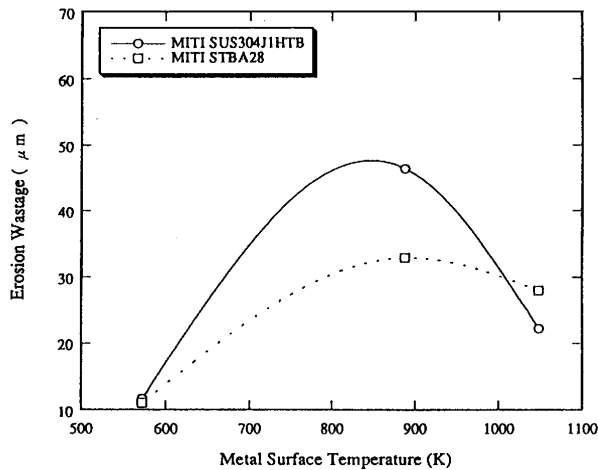
(1) 試験片表面温度が低温側での摩耗特性（領域I）

領域IにおいてTable 2に示すように、火SUS304J1HTBでは非常に薄い酸化皮膜が形成されているものと考えられる⁷⁾。母材の上に硬く薄い皮膜がある場合、表面の薄い酸化皮膜がベッド材粒子の衝突により破壊され易くなると考えられる。その破壊された酸化皮膜の一部は硬い摩耗粉として母材に対する摩耗を促進する働きをする。

一方、火STBA28では、母材が酸化され易いため、短時間で厚い酸化皮膜が形成されると考えられる⁸⁾。この表面



(a) Velocity 2.5m/s



(b) Velocity 3.5m/s

Fig. 5. Average erosion wastage against metal surface temperature at a bed temperature of 1073K for the impact velocity of 2.5 m/s and 3.5 m/s (test time 7 hours).

に形成される厚い酸化皮膜が摩耗に対して保護的な役割を果たすため、摩耗減肉量は火 SUS304J1HTB に比べて少なくなると考えられる。

Fig. 7 に示すように、火 SUS304J1HTB および火 STBA28 の表層部断面（非摩耗部）の二次電子像写真からも表面に形成されている酸化皮膜は火 SUS304J1HTB が約 2.7 μm、火 STBA28 が約 17.3 μm で、火 STBA28 の方が火 SUS304J1HTB よりも約 6.4 倍の厚い酸化皮膜が形成されていることが確認される。

また、Fig. 8 に火 SUS304J1HTB および火 STBA28 についての AES 分析結果を示す。これより、火 SUS304J1HTB では表面近傍に主に Cr、O が析出していることが確認され、一方、火 STBA28 では表面近傍に Fe、O が析出していることがわかる。これらの分析結果から火 SUS304J1HTB および火 STBA28 の表面酸化皮膜の構造は Fig. 9 に示すごとく

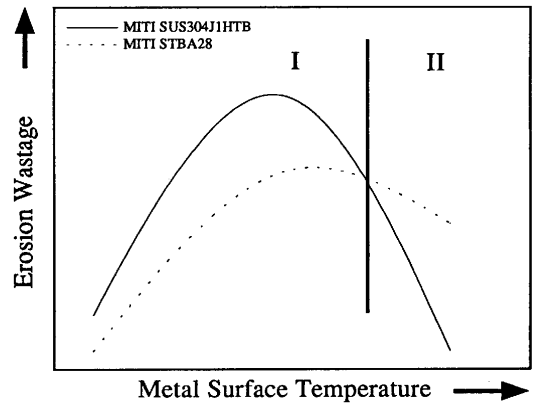


Fig. 6. Schematic diagram of the relation between erosion wastage and metal surface temperature.

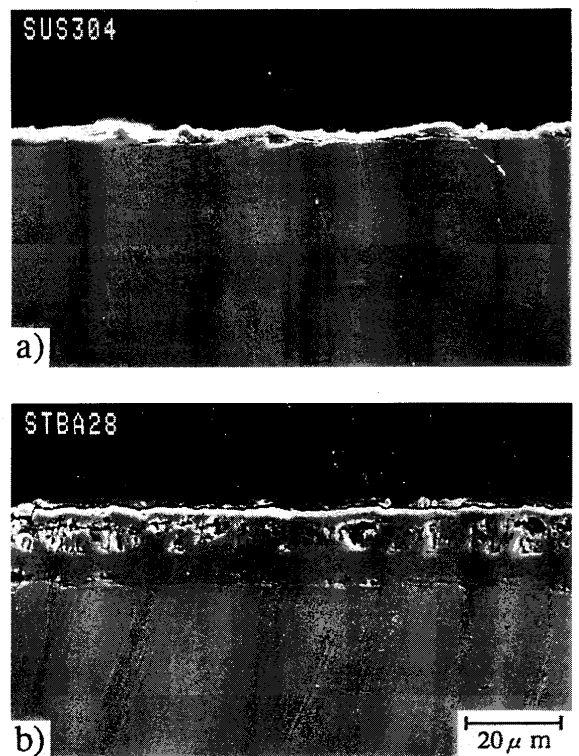


Fig. 7. Secondary electron image in the cross sections of MITI SUS304J1HTB and MITI STBA28.

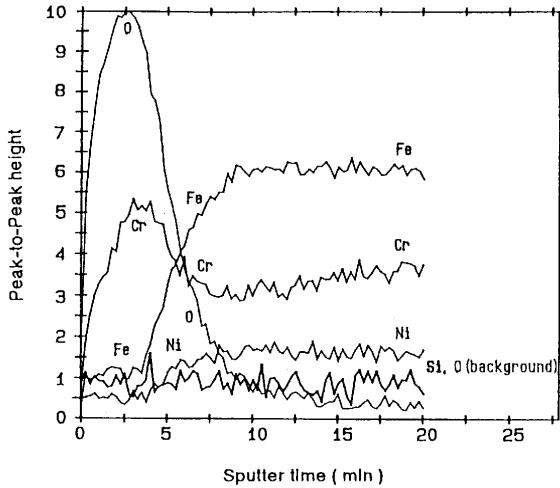
なっていると考えられる。

火 SUS304J1HTB では材料の化学成分中に約 18% の Cr が含有されているため、まず層状の Cr₂O₃ が母材表面に形成される。この Cr₂O₃ はイオンの拡散係数が小さい酸化物であるため、表層部における酸化の進行速度が遅くなる^{9,10}。

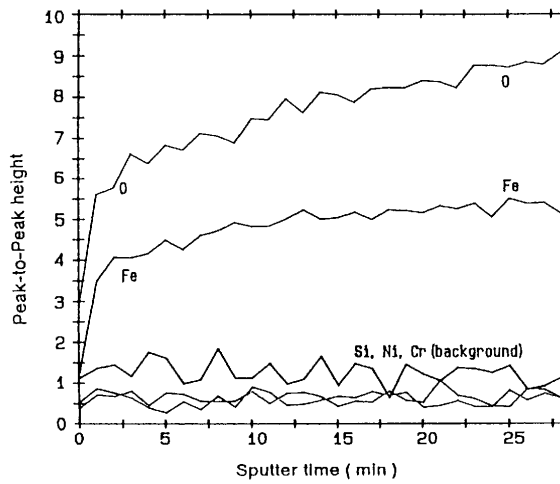
従って、火 SUS304J1HTB は Cr 含有量が 9% と少ない火 STBA28 に比べると酸化皮膜が薄い皮膜構造を有すると考えられる。

(2) 試験片表面温度が高温側での摩耗特性（領域 II）

領域 II では Table 2 に示すように、火 SUS304J1HTB は試験片表面温度の上昇に伴い、breakaway 酸化¹¹) により母材上に比較的厚い酸化皮膜が形成される (Fig.10 参照)。この厚い酸化皮膜の形成によって耐摩耗性が向上するものと



(a) MITI SUS304J1HTB



(b) MITI STBA28

Fig. 8. AES analysis result of MITI SUS304J1HTB and MITI STBA28.

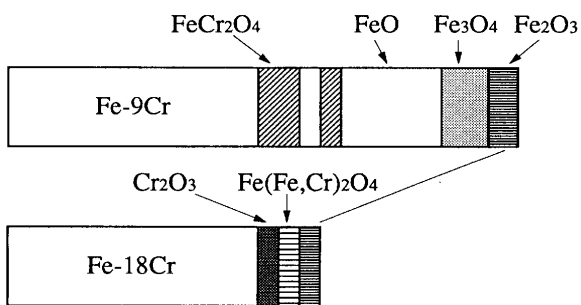
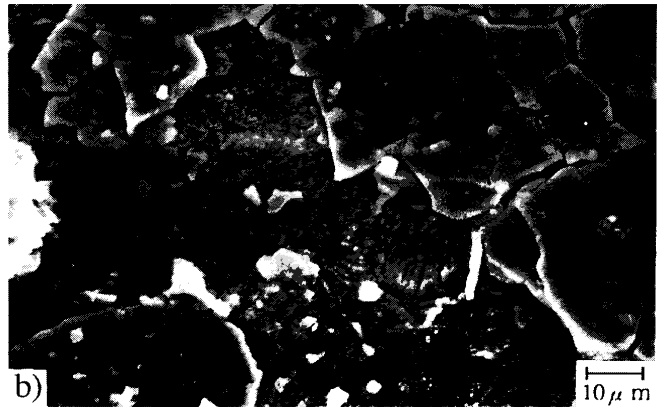
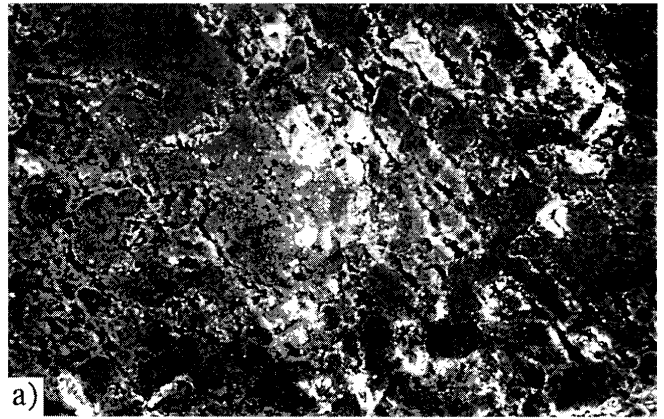


Fig. 9. Structure of oxide layer formation on the Fe-Cr alloys.

考えられる。

一方、火STBA28では試験片表面温度の上昇に伴い、非常に厚い酸化皮膜が形成される。しかし、この厚い酸化皮膜は、Fig.10に示すように高温条件下で母材と酸化皮膜の熱膨張率の違い等により容易に剥離するため、磨耗に対し



a) MITI SUS304J1HTB b) MITI STBA28

Fig. 10. SEM micrographs of wear part on the surface of MITI SUS304J1HTB and MITI STBA28.

て保護的な役割を果たすことができなくなる。このことが、領域 II で火STBA28が火SUS304J1HTBよりも磨耗減肉量が増加する原因であると推定される¹²⁾。

3.3 磨耗減肉量に及ぼすベッド材粒子の衝突速度の影響

火SUS304J1HTBおよび火STBA28について、試験片表面温度773Kと1048Kの時の磨耗減肉量に及ぼすベッド材粒子の衝突速度の影響をそれぞれFig.11, Fig.12に示す。

図より、両者の場合も磨耗減肉量とベッド材粒子の衝突速度の関係は対数目盛上で表すと直線となることから、磨耗減肉量はベッド材粒子の衝突速度の指数乗に比例していることがわかる。図中の各材料についての直線の傾きを n (速度べき数) で表すと、磨耗減肉量 W とベッド材粒子の衝突速度 V の間には(1)式で示す関係が成り立つ¹³⁾。

$$W = AV^n \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 A は材料定数である。

今回の磨耗試験において(1)式より求めた各材料の n は、試験片表面温度が773Kの時で火SUS304J1HTBは2.8、火STBA28は2.4、試験片表面温度が1048Kの時で火SUS304J1HTBは2.7、火STBA28は2.1であった。一般的に大気中での固体粒子による磨耗損傷では2.3~2.9程度の n を示すといわれているが¹⁴⁾、今回の磨耗試験結果もそれと

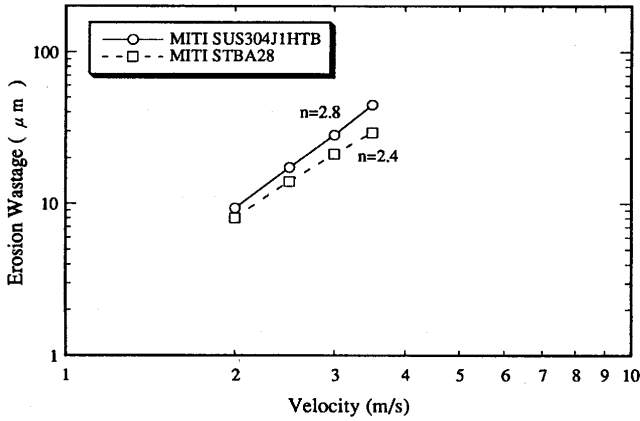


Fig. 11. The relation between testing velocity and erosion wastage for MITI SUS304J1HTB and MITI STBA28 (773K).

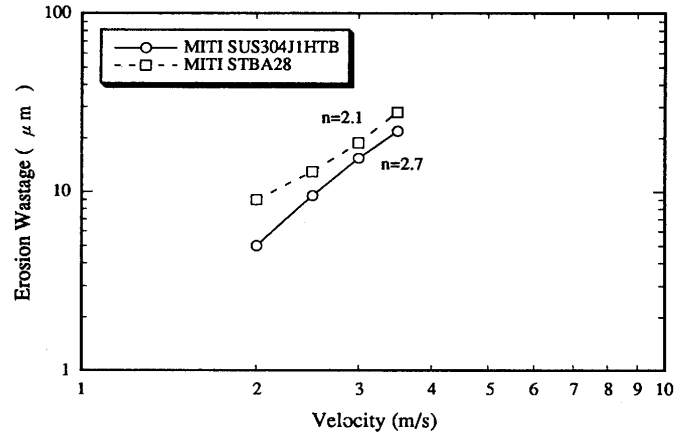
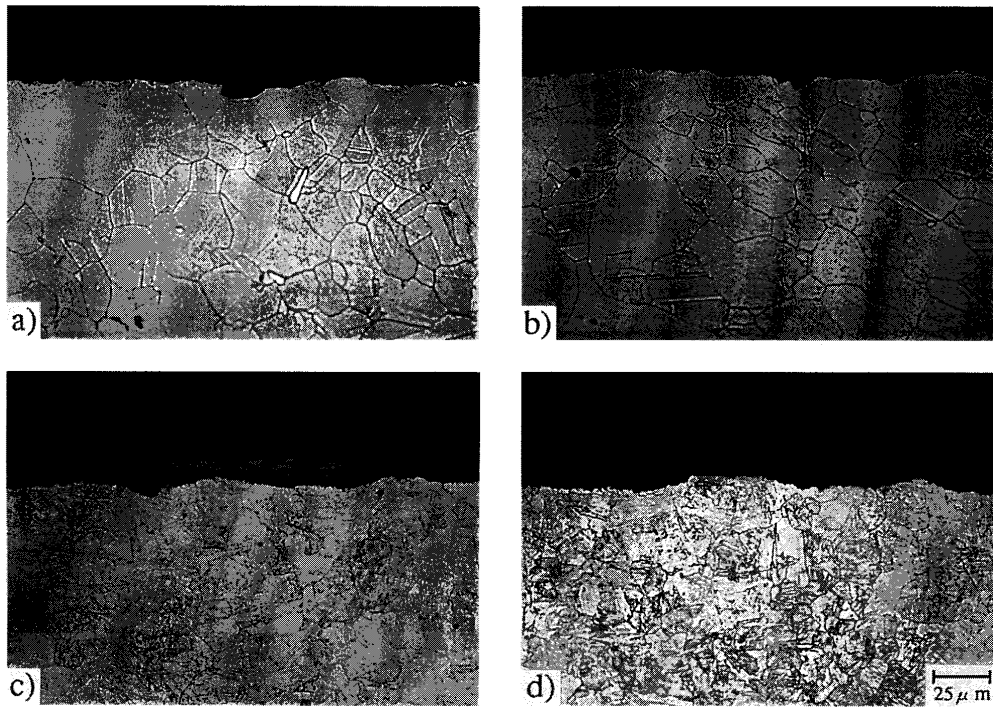


Fig. 12. The relation between testing velocity and erosion wastage for MITI SUS304J1HTB and MITI STBA28 (1048K).



a) MITI SUS304J1HTB (2.5m/s) b) MITI SUS304J1HTB (3.5m/s)
c) MITI STBA28 (2.5m/s) d) MITI STBA28 (3.5m/s)

Fig. 13. Microphotograph of wear part in the cross section of MITI SUS304J1HTB and MITI STBA28 (velocity: 2.5 m/s and 3.5 m/s).

同程度の値であった。

また、火 SUS304J1HTB、火 STBA28 ともに試験片表面温度の差異にかかわらず、ほぼ一定の n を示すことが確認された。火 SUS304J1HTB および火 STBA28 の n の値の違いは、材料間の機械的性質がほぼ同程度なことから材料の違いよりも、むしろ材料表面に形成される酸化皮膜の性状に起因するものであると考えられる。

摩耗試験後の試験片（摩耗部位）をベッド材粒子の衝突面に対して垂直に切断し、摩耗面から内部への深さ方向の組織の変化を光学顕微鏡で観察したものを Fig.13 に示す。

火 SUS304J1HTB の場合、ベッド材粒子の衝突速度が 2.5 m/s に比べ 3.5 m/s のものの方が明らかに表層部における摩耗が進行していることが確認された。これは、ベッド材粒子の衝突速度が速くなるにつれ、母材に対するベッド材粒子の衝突エネルギーが増加したために母材表面ですべりによる塑性変形が生じ¹⁵⁾、摩耗が進行したものと考えられる。

また、火 STBA28 の場合は、ベッド材粒子の衝突速度が 2.5 m/s の時には厚い酸化皮膜が母材表層部に存在しているのに対し、ベッド材粒子の衝突速度が 3.5 m/s になると、

その厚い酸化皮膜が削り取られている箇所も多数認められた。このことより、ベッド材粒子の衝突速度が速くなると、母材表層部に形成される酸化皮膜の耐摩耗性能は低下するものと考えられる。

4. 結言

代表的な火力発電用ボイラ過熱器管材料である火SUS304J1HTBおよび火STBA28について、実験室的に実機を模擬した条件で摩耗試験を行い、摩耗特性に及ぼす管材料の影響、ベッド材粒子の衝突速度の影響等を評価し、以下の結論を得た。

(1) ベッド材粒子の衝突速度が速くなると、摩耗減肉量の最大値を示すピークが試験片円周上で低角度側へシフトすることがわかった。

(2) 試験片表面温度が低温側では、火SUS304J1HTBは表面に薄い酸化皮膜が形成されるが、その酸化皮膜はベッド材粒子の衝突により容易に破壊されるため摩耗に対して有効に作用しない。一方、火STBA28は短時間で表面に形成される厚い酸化皮膜が摩耗に対して保護的な役割を果たす。

(3) 試験片表面温度が高温側では、火SUS304J1HTBは表面に比較的厚い酸化皮膜が形成されるため耐摩耗性が向上する。一方、火STBA28は非常に厚い酸化皮膜が形成されるが高温条件下で母材と酸化皮膜の熱膨張率の違い等により容易に剥離してしまうため、摩耗に対して保護的な役割を果たさなくなる。

(4) 火SUS304J1HTBおよび火STBA28の n の値の違い

は、材料間の機械的性質によるものではなく、表面に形成される酸化皮膜の性状に起因するものであると考えられる。

(5) ベッド材粒子の衝突速度の影響については、ベッド材粒子の衝突速度が速い方が摩耗減肉量が多い。火SUS304J1HTBの場合は、ベッド材粒子の衝突速度が速くなるにつれ、母材表面ですべりによる塑性変形が生じ、摩耗が進行したものと考えられる。一方、火STBA28の場合は、ベッド材粒子の衝突速度が2.5 m/sの時には厚い酸化皮膜が形成しているのに対し、ベッド材粒子の衝突速度が3.5 m/sになると、酸化皮膜が削り取られている箇所も多数認められた。

文 献

- 1) 天日三知夫, 中川多津夫: 潤滑, **33** (1988), 839.
- 2) I.M.Huttings: ASTM, STP, **664** (1979), 59.
- 3) I.Finnie: Wear, **3** (1960), 87.
- 4) 園家啓嗣, 島崎宗治: 鉄と鋼, **83** (1997), 719.
- 5) 山耕雅信, 横溝利男, 森田信義: わかる流体の力学, 日新出版, 東京, (1968), 109.
- 6) 原田幸夫: 流体の力学, 槇書店, (1959), 218.
- 7) D.J.Stephenson and J.R.Nicholls: Wear, **186-187** (1995), 284.
- 8) 三島徳七, 梶山正孝: 鉄と鋼, **36** (1950), 263.
- 9) 齊藤安俊: 鉄と鋼, **65** (1979), 747.
- 10) 吉原美和子: 材料科学, **34** (1997), 77.
- 11) 奈良崎道治, 淵澤定克, 小河原稔, 稲葉正光: 鉄と鋼, **79** (1993), 583.
- 12) 本間禎一: 防食技術, **25** (1976), 251.
- 13) 中川多津夫, 天日三知夫: 潤滑, **32** (1987), 433.
- 14) G.L.Sheldon and A.Kanhere: Wear, **21** (1972), 195.
- 15) 三科博司, 金釜雲巖, 河野彰夫: トライボロジスト, **41** (1996), 332.