

高耐食性表面処理材料の開発

Development of Highly Corrosion-Resistant Surface Treatment Materials

技術開発センター
第一開発室 主任技師
博士（工学）牟 用煥
Yonghwan Mo

技術開発センター
第一開発室 室長
博士（工学）園田 晃大
Akio Sonoda

製品事業本部
商品技術部 課長
古田 博昭
Hiroaki Furuta

技術開発センター
副センター長
時川 清澄
Kiyozumi Tokikawa

要旨

Ni 基合金は廃棄物焼却ボイラー管の表面保護に広く用いられるが、過酷環境下では孔の発生によりボイラー管の劣化と取替え費用が課題である。本研究では Ni 基合金に特殊元素を添加し、王水浸漬試験で特殊元素添加量の効果を評価した。特殊元素を 5wt%以上添加すると耐食性は 7～20 倍向上した。王水浸漬試験での腐食部の SEM/EDS 観察では、デンドライトコアの溶損が確認され、特殊元素の添加はデンドライトコアの溶損を抑制する効果があった。CatCalc 解析からは特殊元素添加に伴う生成相を推定した。一般の耐食性材料の王水浸漬試験結果から、合金中の元素と耐食性の関係を求めて、合金設計の指標を得た。

Abstract:

The Ni-based alloy is widely used for surface protection of waste incineration boiler tubes, but degradation due to pitting corrosion and high cost in harsh environments are issues. In this study, special element was added to the Ni alloy, and the effect of the special element addition amount was evaluated using an aqua regia immersion test. Adding 5 wt% or more of special element improved corrosion resistance by 7 to 20 times. In the SEM/EDS observations of the corroded regions after the aqua regia immersion test, dissolution of the dendrite cores was confirmed, and the addition of special elements was found to suppress this dissolution. Based on the CatCalc analysis, the phases formed by the addition of these special elements were estimated. From the aqua regia immersion test results of general corrosion-resistant materials, the relationship between alloying elements and corrosion resistance was determined, providing indicators for alloy design.

1. 緒言

廃棄物焼却施設のボイラー管は、高温・高腐食性雰囲気下で長期間使用されるため、深刻な金属腐食が発生する¹⁾。特に過熱器や水管部では、燃焼ガスに含まれる HCl や Cl₂、SO_x などの腐食性ガス、水蒸気、および飛灰中の塩化物・酸化物・硫化物の複合的作用を受ける。これらは燃焼ガスに比べて低い温度の伝

熱管表面に凝縮して付着灰を形成し、塩化物または硫酸塩を含む共晶系化合物を生成し、その一部は溶融塩となり局部的な反応を促進することで腐食が進行する²⁾。腐食形態としては、Cr の濃度むらや偏析部を起点とした孔食（pitting）が支配的であり、腐食は一方からガス衝突や灰付着により局在化する。

ボイラー管の溶融塩による腐食は水溶液腐食と同様

に電気化学的現象であり、各企業や公的研究機関で多く研究されており、高温腐食については1998年からJISの検討が開始され2004年に通則を含む5種類の標準試験方法が制定されている。Table 1に水蒸気酸化試験方法を含むJIS規格の概要を示す³⁾。

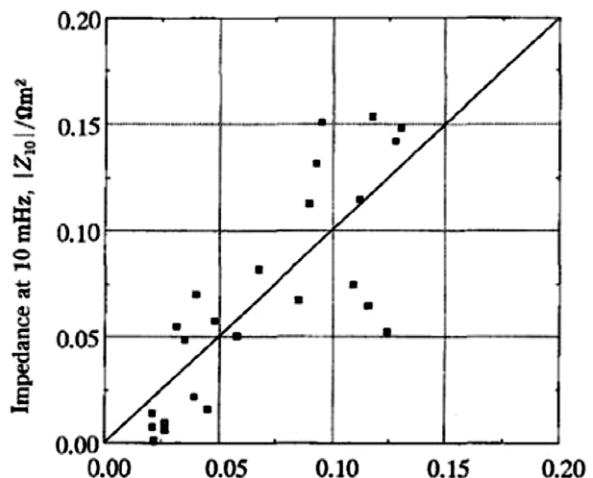
現行の防食対策としては、Ni基合金を用いた肉盛溶接や溶射が主流であり、特にNi基合金の溶接肉盛は高い耐食性を有するものの、過酷環境下では長期使用での腐食孔発生が避けられず、耐孔食性の優れた肉盛材料の開発ニーズがある。ボイラーパイプの腐食性溶融塩に対する耐食性を評価方法として、交流インピーダンスを電気化学的に迅速に評価する方法があり（JIS Z）、実機での腐食量と相関性があると報告⁴⁾されている（Fig.1）。

弊社では、肉盛溶接材の迅速な耐食性評価方法として王水に浸漬して、腐食減量で簡易に耐食性を評価することにした。王水は強い非酸化性酸の塩酸と強い酸化性酸の硝酸を混合した溶液で、両方の酸に対して同時に耐食性を評価でき、簡便かつ低コストで試験が実施可能であるためである。本研究では、Ni基合金に特殊元素を添加し、特に王水環境における腐食挙動と特殊元素添加効果を評価することで、高耐食性表面処理材料の実用化に向けた知見を得ることを目的とした。

さらに、合金中の主要元素組成と腐食性の影響を調べるために、Ni基合金の代表材であるIN625を含むいくつかの合金の王水腐食試験を行った。デンドライタ組織中の元素偏析が腐食特性に大きく影響することが確認され、Fe含有量の増加に伴い腐食減量が増大する一方、特殊元素の添加により腐食量が低減し、主要元素組成と腐食挙動の関係が明確となった。

Table 1 Corrosion weight comparison

名称	JIS番号	概要
ボイラ管用金属材料の水蒸気酸化試験方法	JIS Z 2287:2003	水蒸気発生装置を含む試験装置の基本構成を示し、試験方法、試験時間（500時間以上）、試験片および試験結果（酸化増量、減量）の整理方法等を規定している。
金属材料の高温腐食試験方法通則	JIS Z 2290:2004	JIS試験方法を総括し、各試験に共通した引用規格の規定、試験方法と腐食の評価方法に関する用語を定義、腐食試験方法の選択指針や腐食環境条件の選定指針が規定されている。
金属材料の高温ガス腐食試験方法	JIS Z 2291:2004	熱天秤方式と固定方式によるガス腐食試験装置と雰囲気ガス供給装置の基本構成を規定。酸化物、硫化物、ハロゲン化物などの融点と昇華点に関するデータと、腐食生成物に昇華物が含まれる場合の質量変化データの取り扱いを解説している。
金属材料の塗布高温腐食試験方法	JIS Z 2292:2004	「学振法」を基本に、試験装置構成や試験片の保持方法などを規定。解説では実機ボイラ管での腐食状況を紹介、雰囲気条件の影響等を記述している。
金属材料の塩浸食および埋設高温腐食試験方法	JIS Z 2293:2004	腐食灰（塩）をるつぼに充填し、その中へ試験片を埋め込む試験方法で、試験装置の基本構成は塗布試験と同様であるが、灰分が溶融する場合を浸漬試験、灰分が一部溶融した固液共存状態を埋没試験とし、それぞれ試験片の埋め込み深さを規定している。
金属材料の電気化学的高温腐食試験方法	JIS Z 2294:2004	腐食性溶融塩に対する各種材料の耐食性をアノード分極や交流インピーダンス等の電気化学的測定により評価するための試験装置の基本構成、電気化学セルなどの詳細を解説、具体的な試験浴と試験温度を表示している。



$$CRE = 0.0013[\%Cr] + 0.0063[\%Mo] + 0.0024[\%Co] + 0.012[\%Nb]$$

Fig.1 CRE (corrosion resistance) index for predicting the corrosion resistance of Ni-base alloys in NaCl-KCl-Na₂SO₄-K₂SO₄-ZnSO₄ melt under air containing 10%[H₂O] and 1000ppm[HCl] at 873K.

2. 実験方法

2.1 試料作製

本研究では、Ni基合金に特殊元素を添加した合金を作製し、王水浸漬試験による耐食性評価と組織解析を行った。試料作製から腐食試験、組織解析までの手順を以下に示す。

基本材にはNi基合金粉末を用い、Crを一定量（固定値）添加した上で、特殊元素を2、5、10、20wt%の各組成に設定した。Fig.2のようにアーカ溶解法により試験片を30g溶製し、得られたインゴットはワイヤーカット加工により所定寸法の試験片（10mm×10mm×1mm）に切り出した後、耐水研磨紙（#600）による研磨を施し、乾燥させて腐食試験に供した。

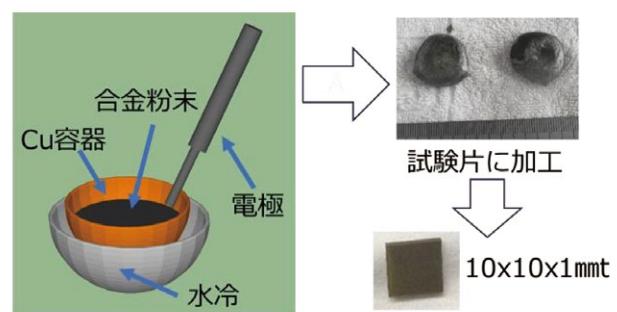


Fig.2 Test pieces made by arc welding.

2.2 腐食試験条件

耐食性評価には塩酸と硝酸を体積比3:1で混合した王水を使用した⁵⁾。試験は室温・大気圧下で5時間の静置浸漬により行った。試験前後で試料の質量を精

密電子天秤（測定精度 0.001 mg）にて測定し、その差を試料表面積で除して腐食質量 (g/cm^2) を算出した。

2.3 組織観察および解析

腐食形態の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用し、腐食孔の形態、深さ、分布を解析した。また、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) により腐食表面および断面の元素分布を測定し、腐食抑制に寄与する元素 (Cr、特殊元素など) の局所濃縮挙動を評価した。さらに、熱力学計算ソフト (CatCalc、株式会社計算熱力学研究所) を用い、添加元素が母相の安定性や生成相、固溶強化に与える影響を解析した。

3. 実験結果および考察

3.1 王水浸漬試験

Ni 基合金および、Ni 基合金に特殊元素を段階的に添加した試料について、王水浸漬試験を行い、腐食減量、腐食形態、および熱力学解析結果を比較した。得られた主要な結果を以下に示す。

王水浸漬試験における腐食減量を Fig.3 に示す。Ni 基合金の腐食減量は 5hr で約 $-0.089 \text{ g}/\text{cm}^2$ であったのに対し、特殊元素添加量が 2wt% では腐食減量は $-0.098 \text{ g}/\text{cm}^2$ で上がったが、特殊元素添加量が 5 wt% 以上の試料では腐食減量が大幅に低下し、特に 10wt% および 20wt% 添加試料では Ni 基合金に比べ 7 ~ 20 倍の耐食性向上が確認された。

Fig.4 に示す試験前後の外観では、特殊元素添加量 5wt%、10wt%、20wt% は、変化がほぼ無かったのに対して、Ni 基合金と特殊元素添加量 2wt% では、試験片表面が腐食によって黒色に変化している様子が観察された。また、Ni 基合金と特殊元素添加量 2wt% では、腐食液が黄色から緑色へ変化しており、腐食によって合金中の金属が溶け出している様子が確認された。特殊元素添加量 5wt%、10wt%、20wt% は、この腐食液の変化は少なく、王水浸漬試験の腐食減量の結果と対応している。

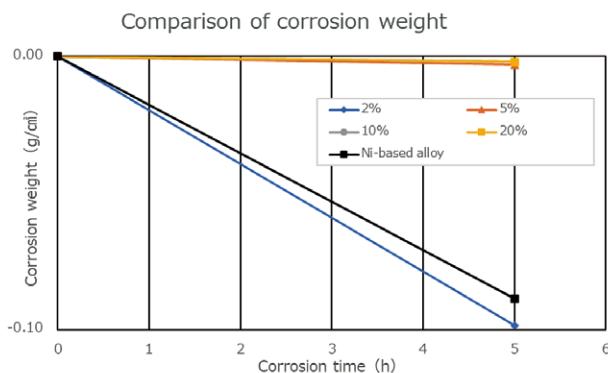
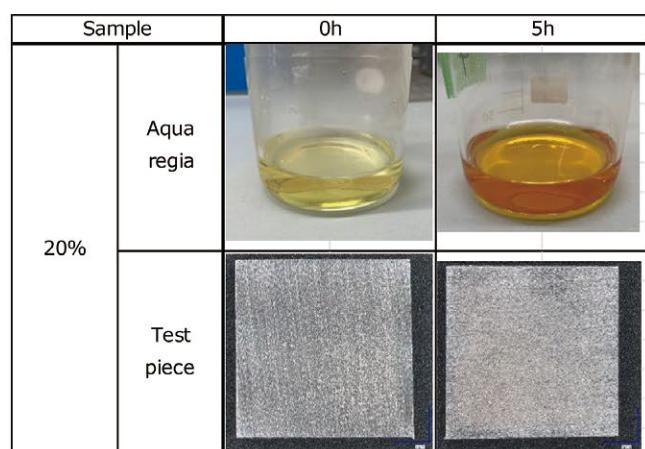
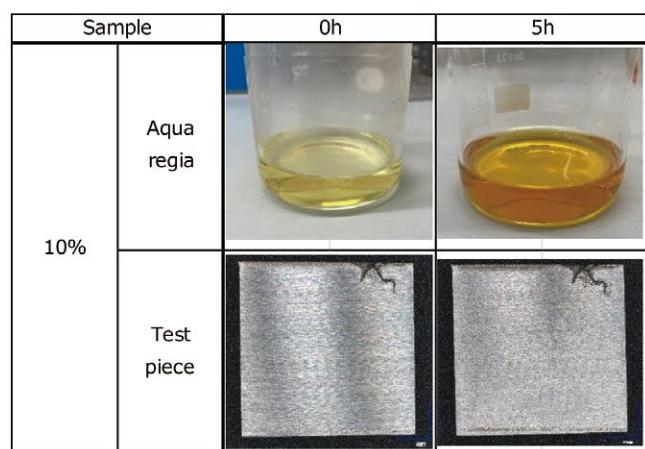
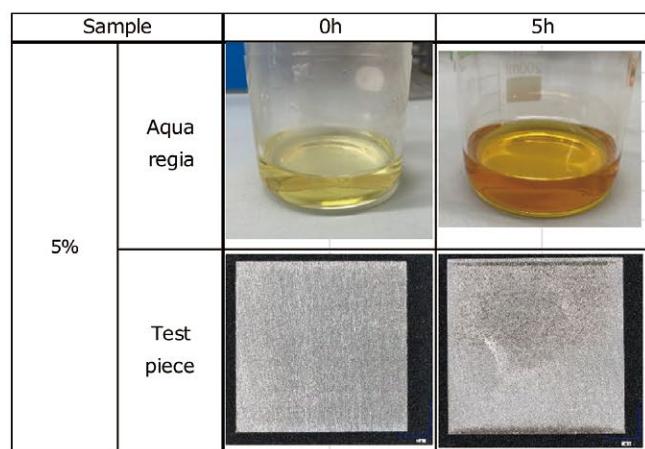
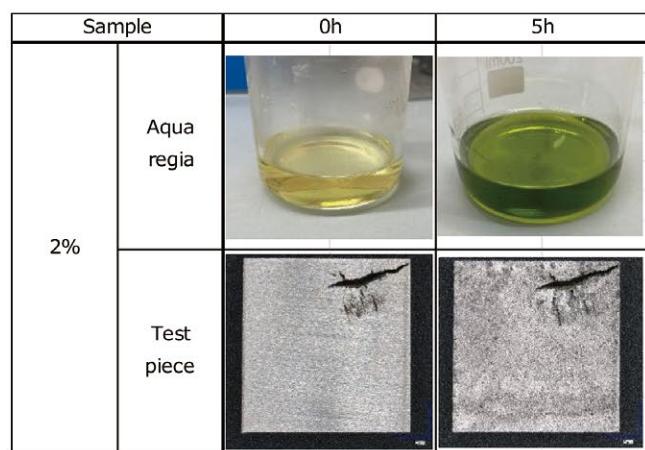


Fig.3 Comparison of corrosion weight



Sample		0h	5h
Ni-based alloy	Aqua regia		
	Test piece		

Fig.4 Appearance of aqua regia test with special element value change.

3.2 腐食形態の観察結果

王水浸漬試験で腐食減量の多かった Ni 基合金の試料を用いて、腐食箇所の詳細な調査を行った。Fig.5 に示す Ni 基合金の王水浸漬試験後の外観では腐食孔が多数見られていることがわかる。

この腐食孔が観察された箇所における SEM 像を Fig.6 に示す。腐食孔箇所の近傍では、全面にデンドライトコア部が消失しデンドライト間領域部が溶け残った形状になっていることが確認された。外観で観察される腐食孔は、デンドライト間領域部も広範囲に欠落した部位に相当していた。

EDS による王水浸漬試験後の Ni、Cr、特殊元素の変化量を Table 2 に示す。また、Ni、Cr、特殊元素のマッピング分析結果を Fig.7 に示す。特殊元素を添加していない Ni 基合金はデンドライトコア部の溶損に伴って、Ni が減少している。特殊元素添加量 5wt% 以上の試料では、マッピング分析からもデンドライトコアの溶損や腐食孔食は確認されていない。また、特殊元素は全体的に分布しているものの、所々で濃縮していることが確認された。特に特殊元素添加量 20wt% ではその傾向が強く、Ni が減少しているのは、特殊元素の濃縮量が影響している。



Fig.5 Results of pitting corrosion observation.

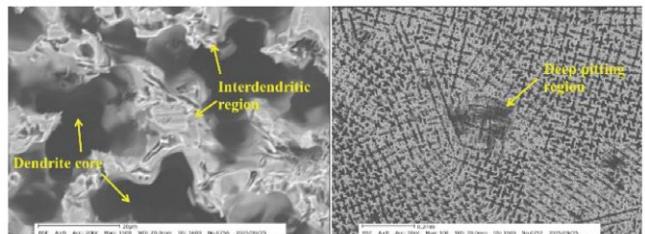
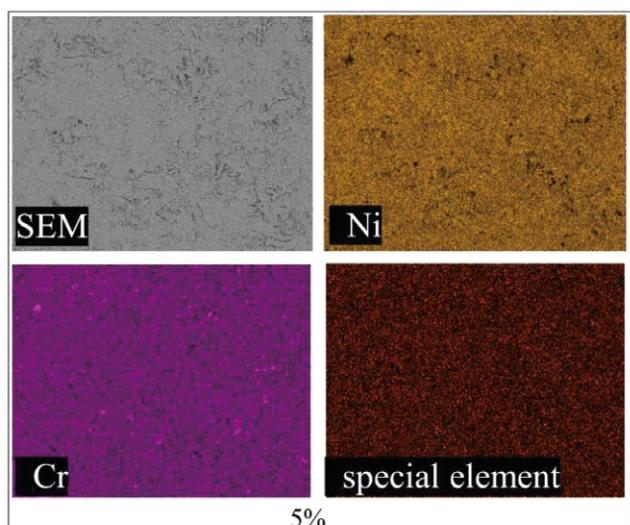
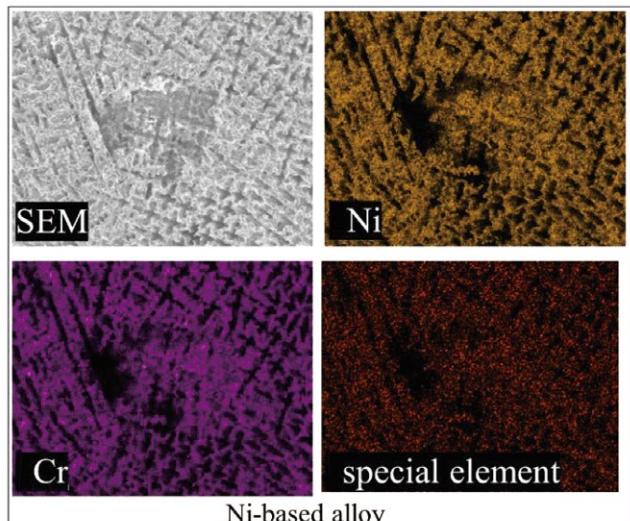


Fig.6 SEM image of Ni-based alloy after 5 hours of aqua regia corrosion.

Table 2 Change in Ni, Cr, Special element by EDS analysis

	Ni	Cr	Special element
Ni-based alloy	0.78	1.03	-
Ni-based alloy+5%	0.95	0.96	1.95
Ni-based alloy+10%	1.01	1.06	1.56
Ni-based alloy+20%	0.83	0.93	1.54



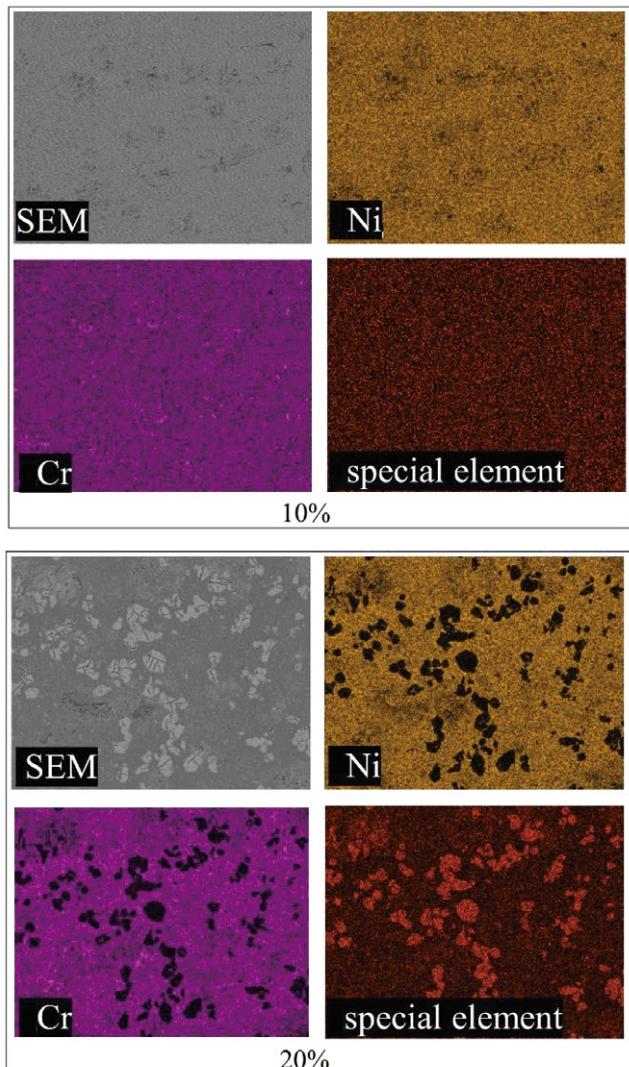


Fig.7 Results of SEM, EDS.

3.3 相安定性および固溶強化解析結果

次に、平衡状態の合金中に生成する相を示すCatCalc解析結果をTable 3に示す。特殊元素添加によって、液相温度と γ 相の生成温度が上がる傾向が確認された。また、10%以上の特殊元素添加では、 α （特殊元素）の相とNiと特殊元素で構成された相の生成が起こることがわかった。さらに、 α Crの生成量も特殊元素の添加量によって増加する結果となっている。

ただし、本研究での試料作成における溶接の急冷凝固組織では、上記のような特殊元素を含む新たな相が生成する前に凝固が完了する傾向となる。そのため、凝固初期に生成するデンドライトコア部（ γ 相）に過飽和な特殊元素等を固溶することとなり、これが何らか王水浸漬試験での γ 相の溶出低減に作用したと考えられる。特殊元素が耐食性を向上させるメカニズムや生成相の影響については今後詳細の調査を行っていく予定である。

Table 3 CatCalc analysis

	Ni-based alloy	Temperature range °C (maximum generate amount mol%)			
		2%	5%	10%	20%
Liquid	>base(SL)	>+3	>+7	>+11	>+12
L12(γ)	<base(LL)	<+4	<+4	<+4	<+26
α Cr	<306(3.9)	<380(5.7)	<491(8)	<586(13)	<566(21)
α (Special element)	-(-)	-(-)	-(-)	511~566(0.3)	498~663(4.9)
Ni3M	<base	<±0(±0)	<+4(+1.3)	<+4(+1.3)	<-26(+0.3)
Ni Special element	-(-)	-(-)	-(-)	24~478(1.7)	<498(+10)

4. 王水によるNi基合金の腐食減量

最後に、一般的な耐食材料（IN625、C22、C276、IN718）についても王水浸漬試験を行い、本研究で添加した特殊元素を含めて主要な元素が耐食性に及ぼす影響について調査した結果について報告する。

ボイラーパイプの肉盛材料で広く普及しているIN625はNiベースのCr、Mo、Nbを含む合金で、デンドライトの凝固組織となる。デンドライトのコア部は低融点元素のNiおよびCrが先行して凝固し、高融点元素のMoおよびNbはデンドライト間領域に取り残され偏析が生じる。王水浸漬試験では、MoおよびNb量の比較的低いデンドライトコア部が多く腐食している。

アーク溶解したIN625と鋼材へ肉盛したIN625の2種類の試料を作成し、Fe量はそれぞれ0.37wt%、6.30wt%であったが、肉盛すると素材を溶融させたためFe量が多くなり、Fe量が多くなるほど腐食減量が増大する傾向となっていた。Ni基合金の市販材料の腐食度減量においても、IN625 (Fe0.37wt%) ≈ C22 (Fe3.8wt%) < C276 (Fe5.5wt%) < IN718 (Fe16.6wt%)の順でFe量が多いほど腐食減量が増大する傾向があった。

本研究で基本材としたNi基合金、およびNi基合金に特殊元素添加した腐食量と配合成分の主要成分のNi、Cr、Fe、Mo及び特殊元素の配合値から回帰式で求めた腐食量の予測値をFig.8に示す。回帰分析の結果、相関係数0.88の正の相関性が確認され、腐食量の係数はCr(-1)、Mo(-0.23)、特殊元素(-0.57)、Ni(0.21)、Fe(2.51)であった。CrやMo、特殊元素を添加することで腐食量の低減に効果があり、一方、腐食量に悪影響を及ぼす元素はFeであり、微量の含有でも腐食量を増大させる傾向が認められた。

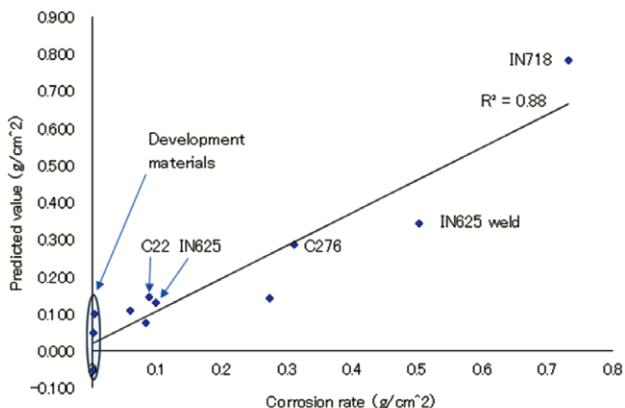


Fig.8 The results of predicting the amount of corrosion using a regression equation based on the composition of the materials.

5. 結論

本研究では、Ni 基合金に特殊元素を添加し、王水環境下での腐食挙動および耐食性向上効果を評価した。

1) 特殊元素の添加効果

Ni 基合金に特殊元素を 5 wt% 以上添加することで腐食減量が大幅に低下し、基本材とした Ni 基合金と比較して 7 ~ 20 倍の耐食性向上が確認された。

2) 腐食形態と組織変化

SEM/EDS 観察により、特殊元素無添加材ではデンドライトコア部の溶解に起因する腐食孔が発生したが、特殊元素添加材では腐食孔は発生しなかった。

3) 相安定性および固溶強化の効果

平衡状態の生成相の CatCalc 解析から、特殊元素添加は γ 相の生成温度を上昇させ、特殊元素を含む新たな相を生成することが示唆された。溶接のような急冷組織では γ 相に固溶した特殊元素が何らか耐食性向上に作用したと考えられる。

4) 実用的意義

本開発材料は、従来の Ni 基合金に比べて高い耐食性を有するため、長期耐用性の向上によりメンテナンス頻度の削減にも寄与する。

5) 王水浸漬試験

王水浸漬試験は、簡便かつ低コストで試験が実施可能である。本研究では合金中の主要元素が耐食性に及ぼす影響を確認することができ、今後の合金設計の指標を得た。

以上の結果より、本研究で開発した特殊元素添加 Ni 基合金は、廃棄物焼却ボイラー管など高温・高腐食性環境下での長寿命化に有効であり、実用化に向けた有望な表面処理材料であることが明らかとなった。

参考文献

- 永吉：フジコー技報 No.11 (2003) pp.32
- 溶接学会誌 83巻 (2014) 第1号 pp.45-52
- 中森：ボイラー燃焼ガスによる高温腐食事例とその対策 pp.349、テクノシステム (2012)
- 日本金属学会誌 第60巻 (1996) 第10号 pp.970 - 979
- 内田：組織学とエッティングマニュアル pp.83、日刊工業新聞社 (2001)