

メタルダスティング腐食材における元素偏析状態の分析

西山佳孝(0017538), 土井教史(0014198), 来村和潔(0017531)

住友金属工業株式会社 総合技術研究所

Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, LTD.

背景と研究目的:

将来のクリーン液体燃料として期待される、DME (ジメチルエーテル)、GTL (gas to liquid) といった石油系燃料の代替燃料は天然ガスからの改質と合成から製造される。改質工程での合成ガス (CO-H₂-CO₂-H₂O) によりメタルダスティング腐食¹⁾と呼ばれる厳しい腐食が合成ガス製造装置材料に対して進行することが問題となっている。現在のところそのような腐食環境で適用可能な金属材料は存在せず、耐メタルダスティング金属材料の創出が望まれている。

最近、我々は、腐食抑制に Cu が効果を有することを見出した。しかし、この Cu の防食機能には不明な点が多い。Cu の効果は鋼中の含有量に依存すること、また、鋼材上には腐食環境により数 10 - 数 100 μm 厚さの酸化スケールが生成した状態で耐食性を発揮することが解っている。そのため、酸化スケール中及び酸化スケール/金属界面における Cu の濃度を知ることが防食メカニズムを知る上で、また新材料の合金設計 (Cu の有効含有量) に反映させるためにも重要である。しかし、これまでのところ酸化スケール中及び金属界面で Cu の検出には成功していない。

以前より、鋼材中に含まれる Cu は表面偏析元素としてよく知られており²⁾、その偏析層は 1nm 以下の厚さといわれている。仮に酸化スケール/金属界面で同じように偏析しているとすると、現在の分析技術で、その Cu の偏析状況を調査するのは非常に困難である。

硬 X 線である 8-10 keV で励起される光電子の運動エネルギーは 7keV 以上が期待できる。その平均自由行程から、10nm 程度の酸化スケールならば酸化スケール/金属界面の非破壊分析を実施することが可能と考えられる。そこで、硬 X 線光電子分光法により酸化スケールの生成した状態で、角度分解測定による酸化スケール/金属界面の非破壊分析を実施した。破壊分析における試料ダメージの影響を除去できるため、界面での元素偏析や化学結合状態に関する情報が抽出できるものと期待できる。

実験:

試料には下記の組成の鋼材を選び、表面をバフ研磨ののち実環境模擬したガス雰囲気処理時間を規程することで酸化スケール厚さが約 10nm になるように制御したものを作製した。

鋼材 1 Ni-22at%Cr-2at%Cu

鋼材 2 Ni-22at%Cr-1at%Cu

角度分解高エネルギー XPS 測定は、BL47XU において実施された。入射 X 線のエネルギーは 7936.7eV、アナライザーは、Gamdata Scienta 社製の高電圧対応半球型アナライザーを使用し、パスイエネギー 200eV で測定された。本測定条件での装置分解能は、290meV である。

準備した試料に対して、それぞれ Cu 2p, Ni 2p, Cr 2p, S 1s, Si 1s, 2s, O 1s, C 1s スペクトルを収集した。なお、8keV での運用であったため、CuKLL 線の検出は断念した。

結果及び考察:

図 1 に鋼材 1 から得られた主要金属元素である Cr, Cu, Ni のスペクトルを示す。光電子脱出角 (TOA) は 80 度で測定された。また、同一試料を実験室系 XPS 装置では観測することのできなかつた Cu, Ni が検出され、高エネルギー XPS 測定することで、Cr を主成分とする酸化スケールの深部から放出される光電子の検出に成功したことが確認された。

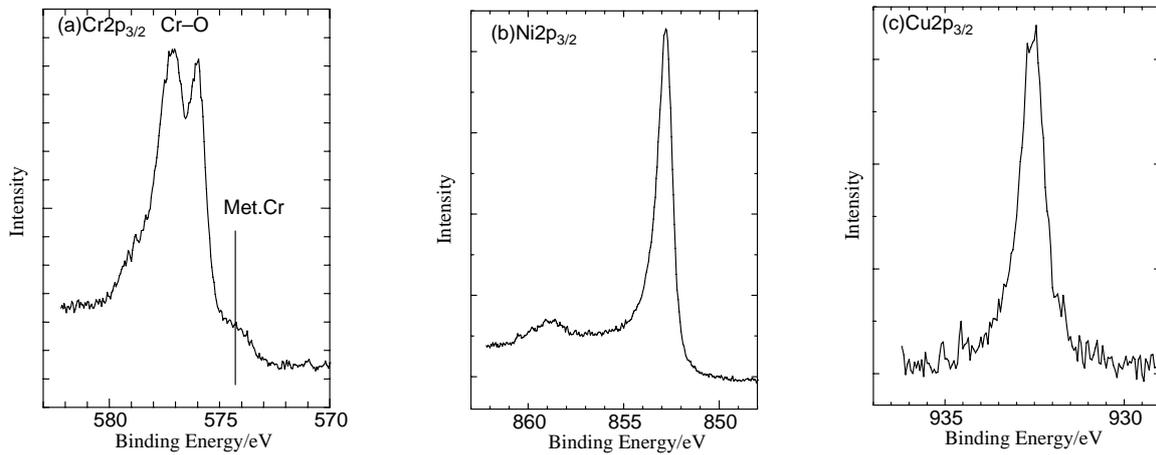


図1 鋼材1における光電子脱出角80度時のスケール直下の金属元素からの光電子スペクトル。

図1(a)に示すCrは金属状態と酸化物状態が検出された。図1(b)のNiはほぼ金属状態と判断できるスペクトルであった。図1(c)のCuは一般に光電子スペクトルだけでは金属状態と酸化物状態を判別するのは困難である。そのため、オージェスペクトルを収集し判断材料とすることが一般に行われている。しかし、今回、8keVモードであったこともあり、同時検出に適した適当なオージェピークを観測できなかった。そのため、今回の結果だけでは、Cuに関しては酸化状態を議論することが難しい。これは次回以降のマシントイムで確認を得る予定である。ところで、Cuより酸化されやすいNiが金属状態で検出されていることから、Cuも金属状態であると考えられる。このことから、検出されたCuを金属状態として扱い、以下の解析を実施した。

図2には、Yehら³⁾の光イオン化断面積を使用して、各光電子ピークを定量した結果を示す。Crは金属状態と酸化物状態に分離して評価した。図2の各元素のプロファイルより、C、O、Cr酸化物が表層側、すなわち酸化層を形成して存在していること、一方、Cu、Ni、Crの金属成分は、その酸化物層より下層側に存在すると考えられた。

さらに、下層に位置すると考えられたCu、Ni、Cr金属成分のみに着目し、その3成分のみで定量した結果を図3に示す。この結果は、鋼材1、鋼材2とも、Niに対してCuが偏析傾向で存在していることを支持するプロファイルであった。このことは、酸化スケール/金属界面でCuが偏析している可能性が高いことを示している。

耐メタルダスティング性能は、鋼材1>鋼材2であるが、この酸化スケール/母材界面でのCu偏析量が耐メタルダスティング腐食性能を決定する重要な因子である可能性が考えられる。現在、モデルとのFittingによる界面組成の精密化を実施している。解析の結果、界面組成および、耐メタルダスティング性が議論可能となると考えている。

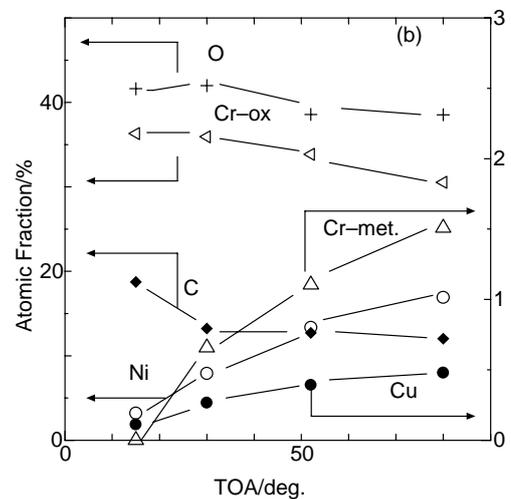
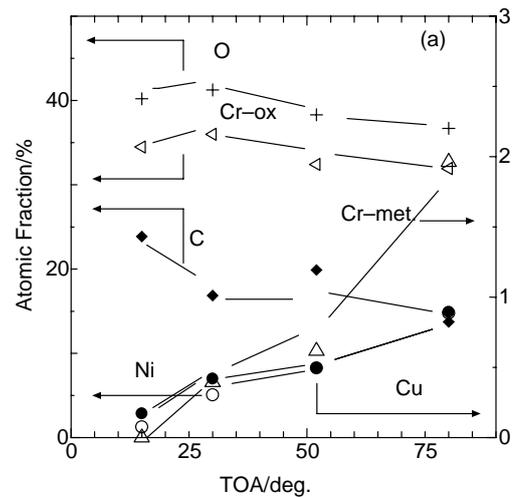


図2 検出された各元素定量結果。
(a)鋼材1、(b)鋼材2。

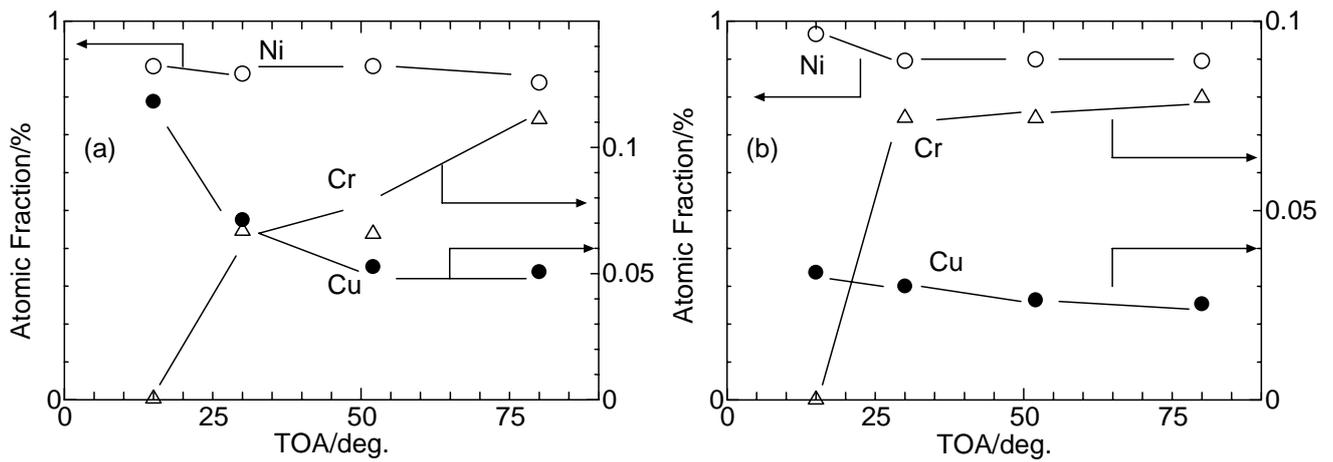


図3 各金属元素に着目した定量結果。(a)鋼材1、(b)鋼材2。

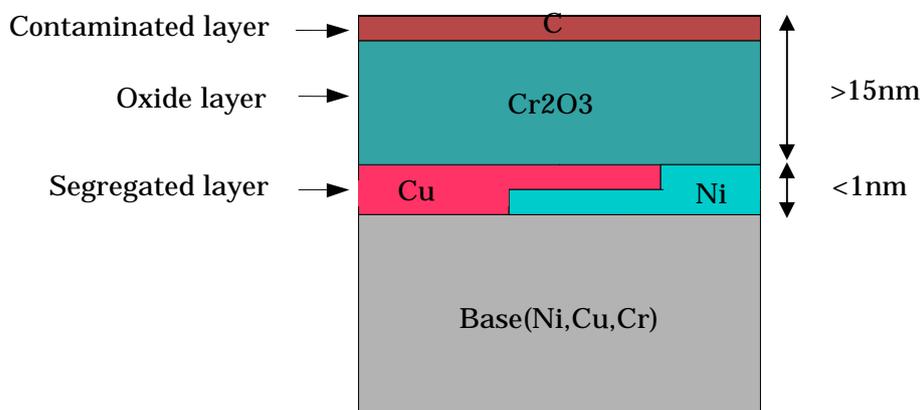


図4 検討中モデル。

まとめ：

耐メタルダッシング腐食性能を発揮する材料で、酸化スケール/金属界面でCuが偏析している可能性が高いことが明らかとなった。定量解析を実施し、鋼材の成分設計に反映する。一方、今回8keVでの実施であったため、Cuの価数に対しては決定的なデータが収集できなかった。今後10keV運転での測定を実施したい。

参考文献

- 1)例えば、F.A.Prange, Corrosion, **15** (1959),p.619t.
- 2)P.R.Webber, C.E.Rojas and P.J.Dobson, Surface Science, **105**(1981)20-40.
- 3)J.J.Yeh and I.Lidau, At.Data Nucl. Data Tables, **32**(1985)1.