

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

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

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 ($\text{CO-H}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) 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.

最近, 我々は, そのメタルダスティング腐食抑制に 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. 我々はこれまでの検討の結果, 腐食環境中で生成するスケールと母材の界面で Cu 偏析の可能性を見出している. これまで, いくつかの分析手法 (TEM, SEM, SIMS, XPS (Ar スパッタ) など) で酸化スケール / 金属界面に Cu が存在する可能性を調査したが, いずれも不芳であった. 原因は, 分析分解能に対する, Cu 量の少なさ, スパッタなどの破壊過程での情報の欠落などが考えられた. そこで, 昨年度 (2005B0947) 非破壊でスケール直下の界面分析が可能な手法として, 高エネルギー XPS 法を適用し, モデルサンプルに対して測定, 解析を実施した. その結果, 確かにスケール-母材界面に Cu が多く存在することを確認できた. しかし, Cu の化学結合状態の精密解析のために必要な Cu-KLL 線の検出²⁾は, 一次 X 線として 8keV しか使用できなかったため観測不能であった.

そこで, 今年度は, 10keV モードでの XPS 測定の実施, Cu-KLL 線検出を試み, Cu 濃化層中の Cu の化学結合状態解明を目指した. さらに開発鋼においても角度分解 XPS 測定を実施した.

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を 10nm になるように制御したものを作製した.

鋼材 1 Ni-18.8at%Cr-2.4at%Cu

鋼材 2 Ni-18.7at%Cr-1.3at%Cu

鋼材 3 開発鋼

角度分解高エネルギー XPS 測定は, BL39XU において実施された. 入射 X 線のエネルギーは 9924.5 eV (10keV モード) と 7939.0eV (8keV モード) の 2 種を利用した. アナライザーは, Gammadata Scienta 社製の高電圧対応半球型アナライザーを使用し, パスエネルギー 200eV で測定された.

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, Cu-KLL (9924.5keV 時のみ), 開発鋼に対してはさらに数元素のスペクトルを収集した.

結果及び考察:

それぞれの試料で Cu-KLL 線検出を試みた. 図 1 に鋼材 1, 2 から得られた Cu-KLL 線を示す. いずれの試料からも, Cu-KLL 線に特徴的なスペクトルが収集できた. しかし, Cu 0 価と Cu 1 価で予想される化学シフト (2eV 程度) を明瞭に確認することは困難であると判断した. 一般に, 同一温度, 同一酸素分圧では, Cu は Ni より還元される傾向にある. 前回測定結果より, Ni は金属状態で検出され, さらに, 角度分解プロファイルから, Cu, Ni とともにスケール直下に存在していることが判明している. それら結果から, Cu も金属状態での存在と考えられる.

角度分解 XPS 測定は, 8keV モードで, 鋼材 1, 2, 開発鋼に対して実施された. それぞれ, 下層に Cu が多く存在する傾向であった. 図 2 には開発鋼の Cr2p スペクトルを示す. TOA80, 60 度では明瞭に観測されて

いたCr 金属状態ピークが TOA30, 15 度では観測されなくなった．一方, 図3, 4 に示すように Cu2p, Ni2p スペクトルは, TOA30, 15 度でも明瞭に観測された．これは, スケール母材界面で Cu, Ni が Cr に対して多く存在する傾向にあることを示唆する．図3, 4 の Cu, Ni2p スペクトルの比較から, TOA80 度では, Cu:Ni=1:8 程度の比率で存在し, TOA15 度では, Cu:Ni=1:4 程度に相当することがわかった．

これは 元の母材中の Cu-Ni 成分比率に対して Cu が多く検出される傾向であることがわかった．つまり, 前回測定した鋼材 1, 2 と同様に, スケール直下では, Cu が Ni に対して多く存在する．詳細な解析のためには他の元素のピークもあわせての検討が必要だが, いくつかの元素ピークの光イオン化断面積が不明であるため, 定量的な解析は, 実施できていない．現在, 実験的に光イオン化断面積を決定するべく準備中である．実測後, 定量的な解析を実施したい．

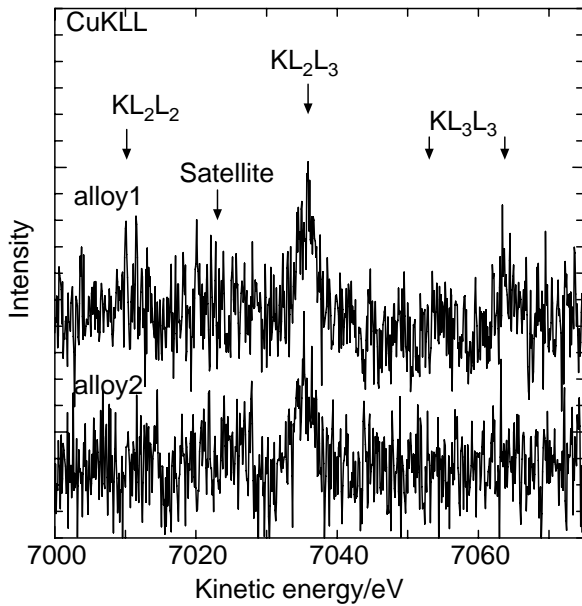


図1 鋼材 1, 2 における Cu-KLL スペクトル．

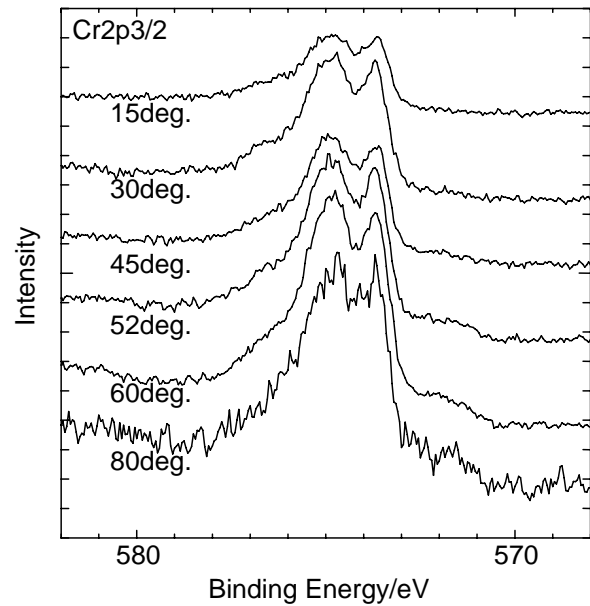


図2 開発鋼の Cr2p3/2 角度分解スペクトル．

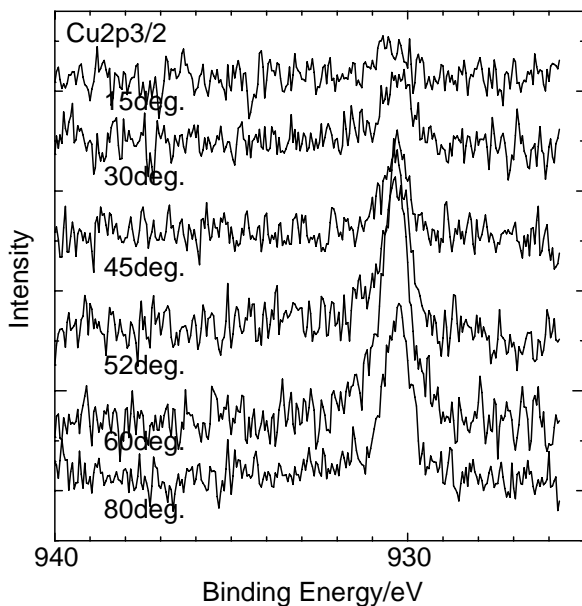


図3 開発鋼から検出された Cu2p3/2 スペクトル．

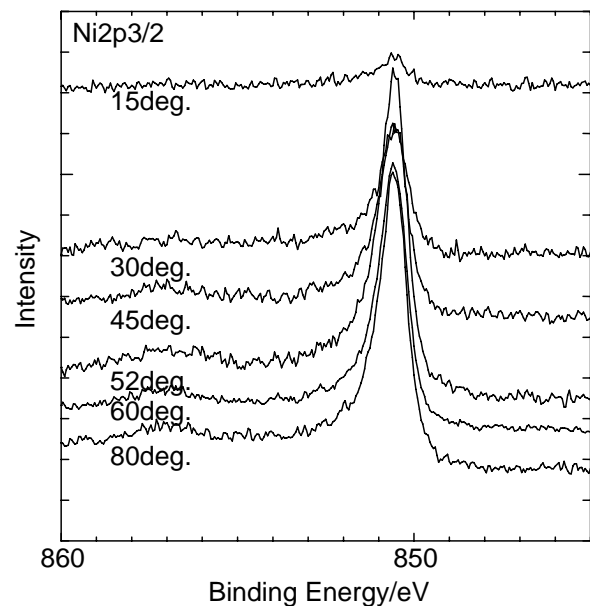


図4 開発鋼から検出された Ni2p3/2 スペクトル．

まとめ：

- 1) スケール直下の母材から CuKLL 線を検出することに成功した。しかし、状態分析を行うのは困難であった。
- 2) 耐メタルダスティング腐食性能を発揮する開発鋼で、前回測定したモデルサンプルと同様にスケール-母材界面で Cu が偏析している可能性が高いことが確認された。今後定量的な検討を実施する。

参考文献

- 1) 例えば, F.A. Prange, *Corrosion*, **15** (1959), p.619t.
- 2) 例えば, S.K. Chawla, N. Sankarraman and J.H. Payer, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **61**(1992)1-18.