

# メタルダスティング腐食環境用Ni基合金の HAXPESによる被膜構造解析

土井教史

住友金属工業(株) 総合技術研究所

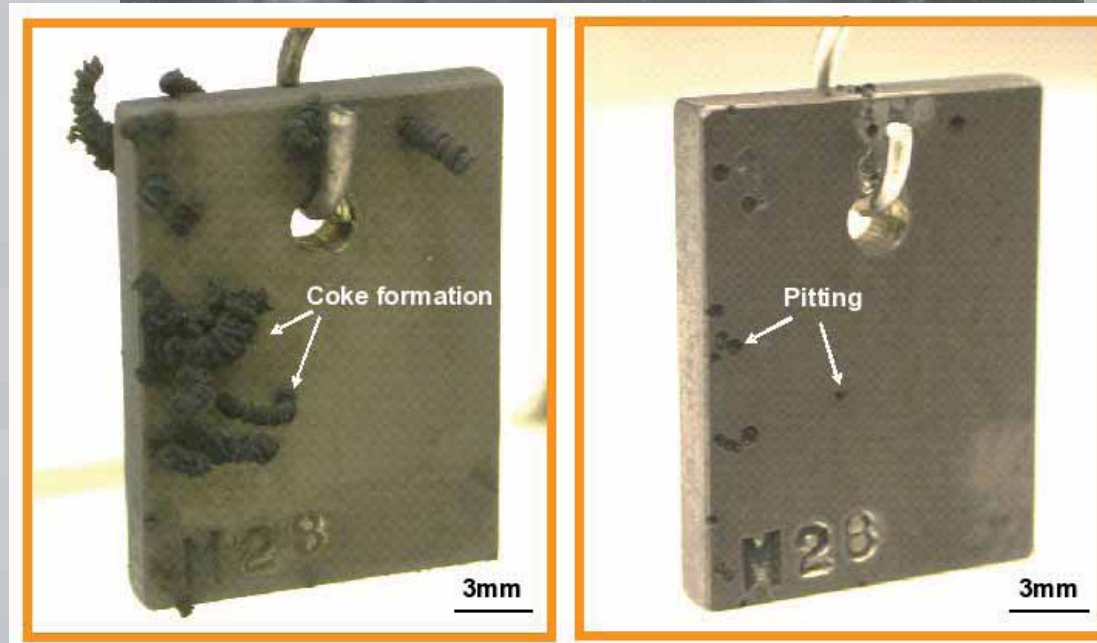
# メタルダスティング腐食

Ni基合金、ステンレスなど耐熱合金においても、使用環境で、金属がpit状に崩壊する現象。

pit成長速度は速く、局部的に激しい減肉となる。

天然ガスから改質により生成する合成ガス ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) 環境で多く報告されている。

ピット状腐食



Fe-Ni-Cr鋼, 923K,  $\text{CO-H}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ガス中

天然ガス → 改質 → 合成ガス → 合成 → GTL、DME、水素、アンモニア、メタノール

# 想定されるメタルダスティング腐食進行模式図

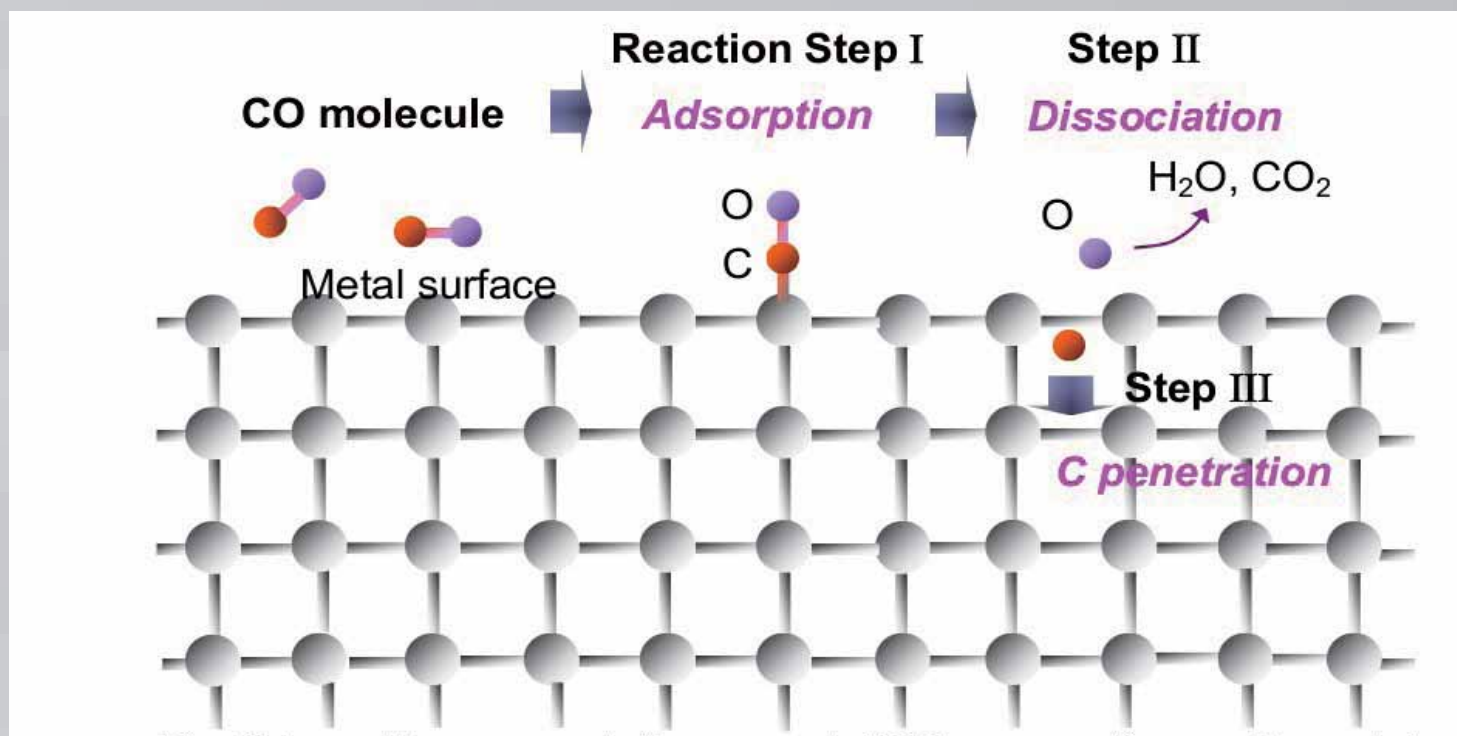


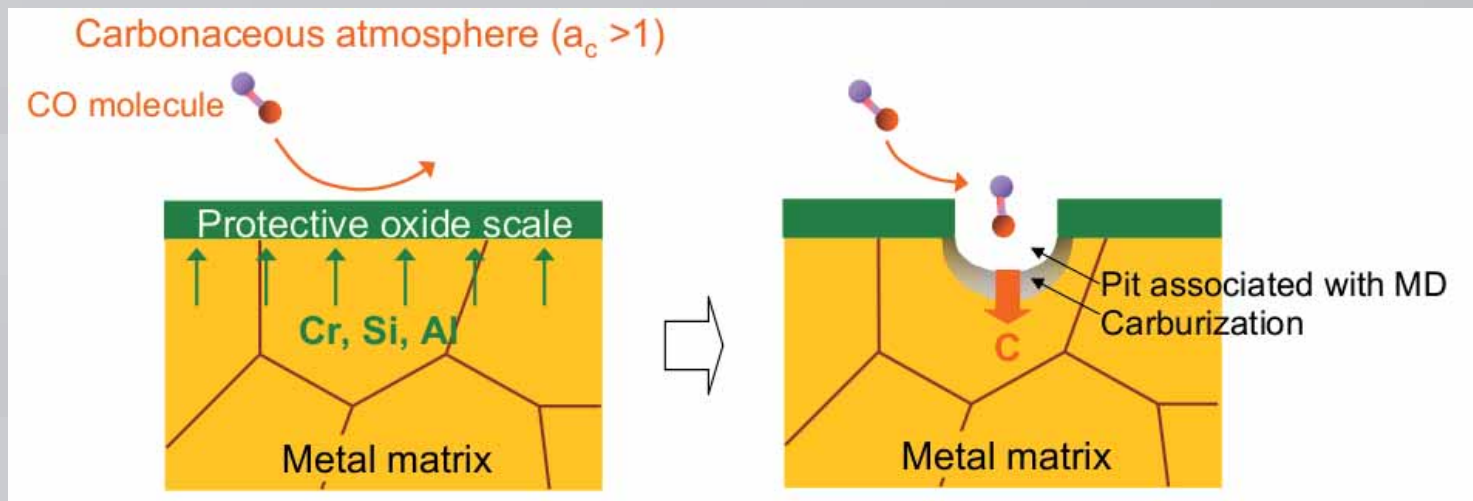
図 金属表面上でのCO分子との反応界面模式図

# メタルダスティング腐食に関する従来の抑制手法

\* 保護性の酸化スケールで表面を覆う

a) 保護性の酸化スケールにより、COガスと金属との反応を制限する。

b) 長期使用中、酸化スケールに欠陥が生じると、腐食が進行する。



\* Effective equivalents to form a protective oxide scale

Shueler (1972):  $Cr_{eq} = Cr\% + 2Si\% > 22$ , Schillmoller (1986): revised to  $> 24$

Parks and Schillmoller (1997): Modified  $Cr_{eq} = Cr\% + 3(Si\% + Al\%) > 24$

# Ni-Cu 2元系合金のメタルダスティング挙動

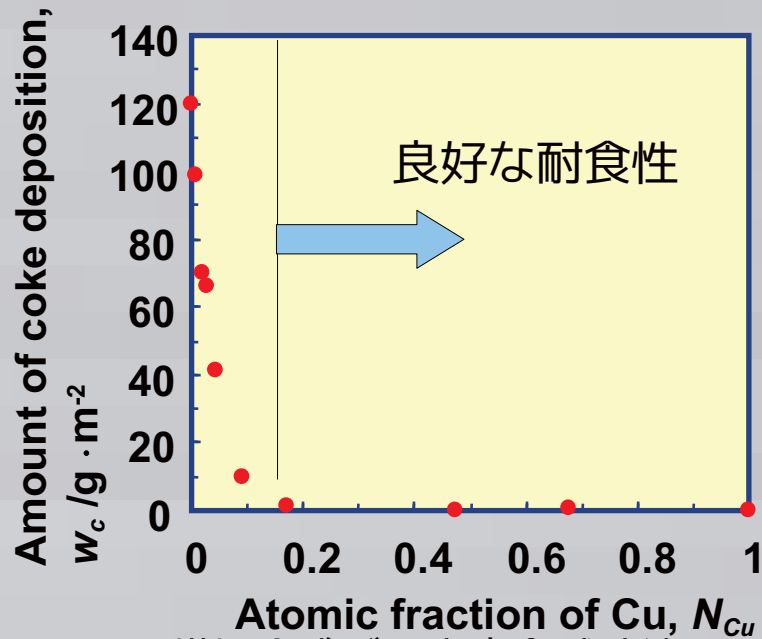


図 模擬合成ガス中腐食試験結果  
 60%CO-26%H<sub>2</sub>-11.5%CO<sub>2</sub>-2.5%H<sub>2</sub>O at 923K for 360ks  
 西山, 森口, 大塚, 2005年材料と環境討論会

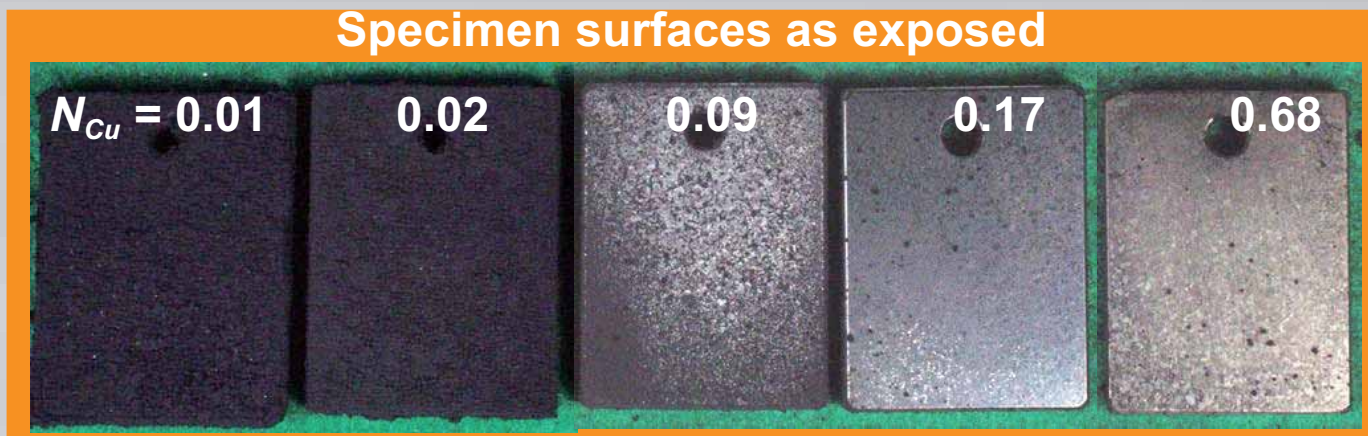
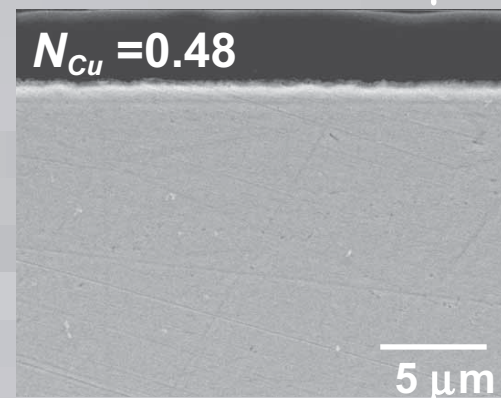
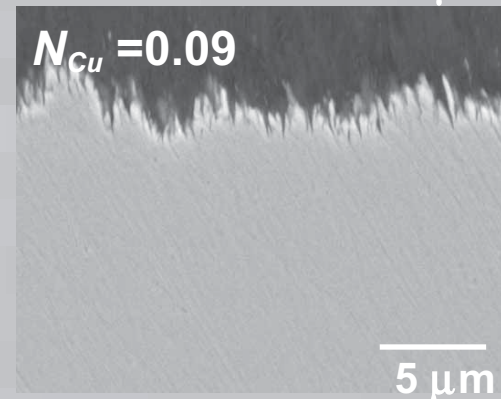
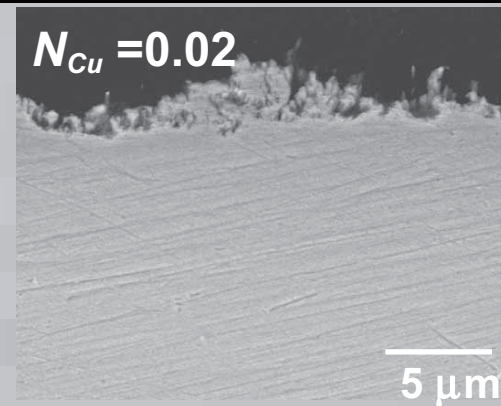


図 取出し後の試験片外観 (上) および断面観察 (右)

# 実用材(Cr-Cu-Ni)におけるCu添加効果

**Ni-30%Cr-1.5%Si-2%Cu**  
(No pit formation)



**Ni-30%Cr-2%Si**  
(Pit formation)

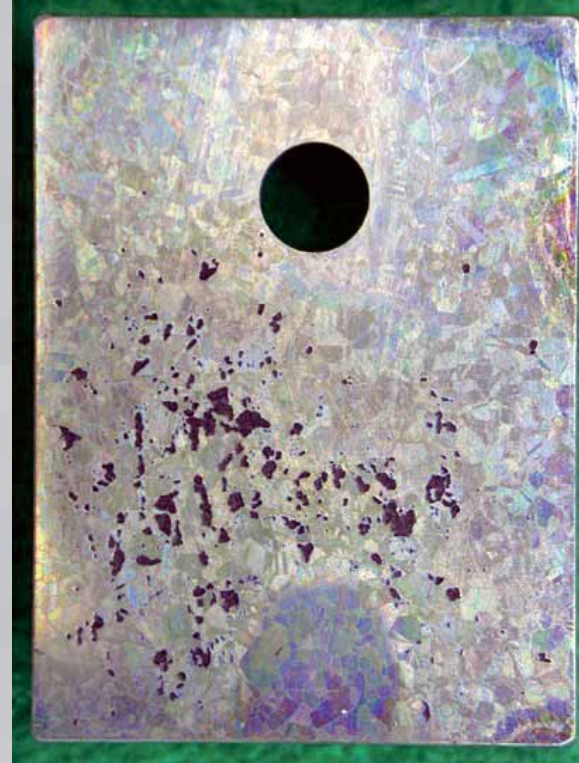


写真. 模擬環境暴露1000時間後の外観写真 (西山,大塚, 工藤, 材料と環境2006).  
(60vol.%CO-26%H<sub>2</sub>-11.5%CO<sub>2</sub>-2.5%H<sub>2</sub>O gas mixture)

**Cr-Cu-Ni 3元系合金における耐MDC性においても,  
Cuが重要な役割を担っていると考えられる.**

# 極薄スケール試料調整でのCu検出の試み

極短時間の実環境曝露で，スケール生成を数nmでおさえる！

バフ研磨後，実環境模擬雰囲気\* 923K 300sec保持 (炉冷)

\* 20%CO 20%O<sub>2</sub> 11.5%CO<sub>2</sub> 0.5%H<sub>2</sub>O (in vol%)

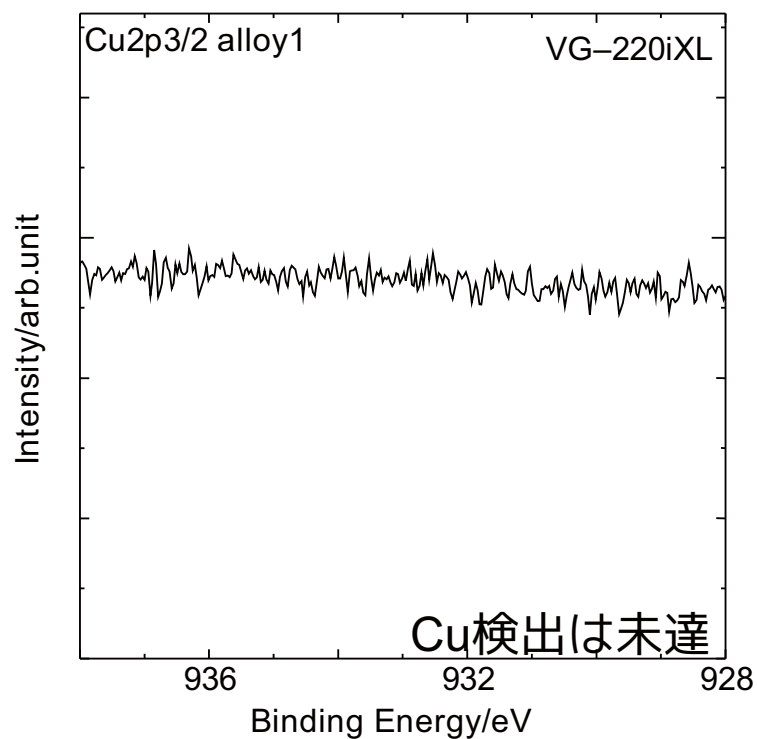


図 XPS測定結果(AI-K $\alpha$  非単色化光源使用).

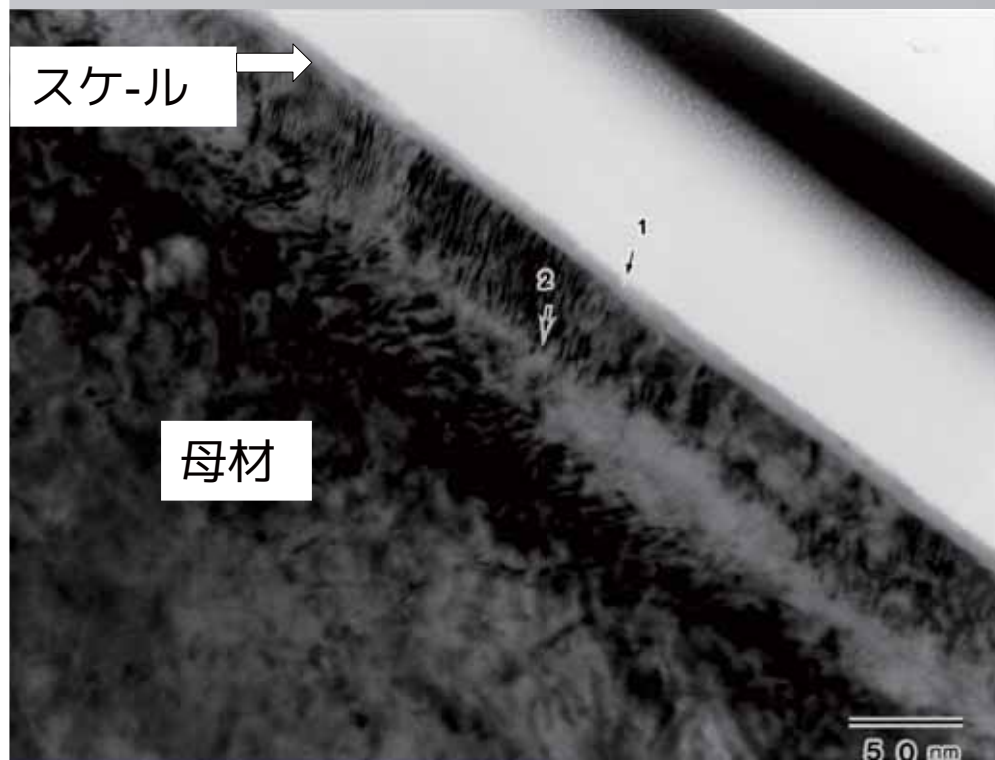


図 TEM観察結果

約10nm強生成.

# HAX-PES法

## -硬X線光電子分光：HARD X-ray Photoelectron spectroscopy-

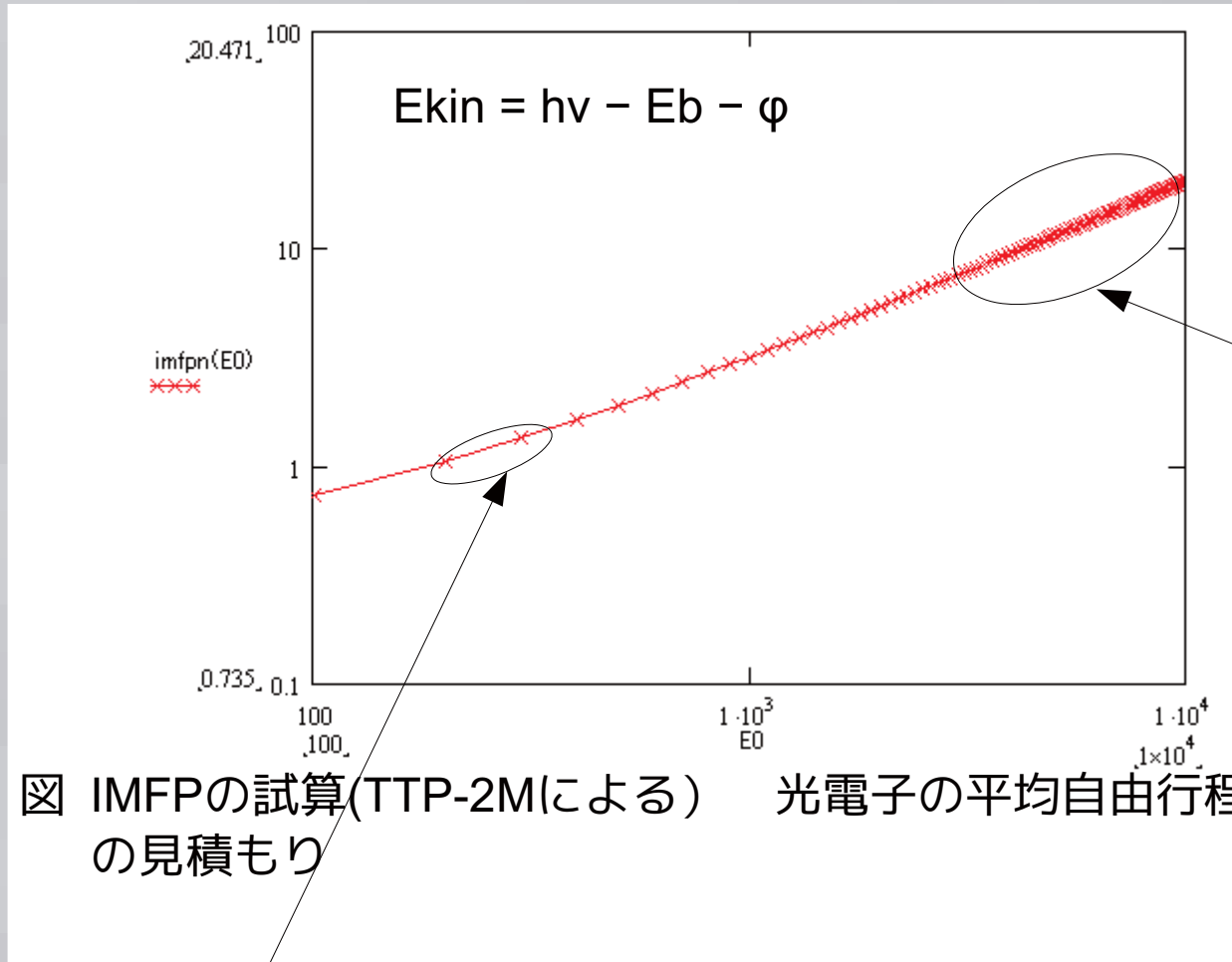
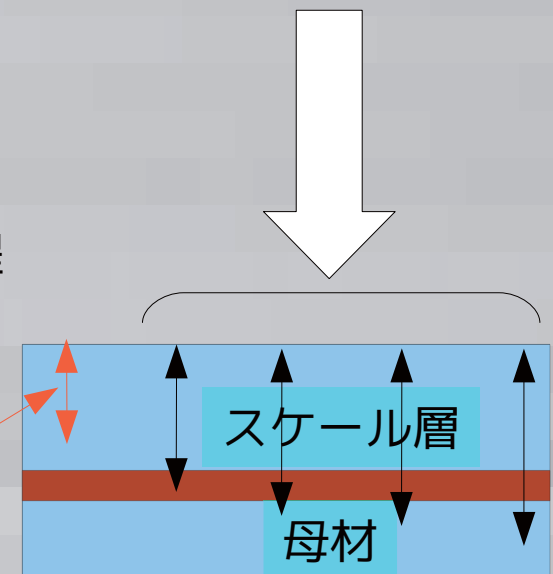


図 IMFPの試算(TTP-2Mによる) 光電子の平均自由行程の見積もり

通常実験室系X線源  
IMFP=1nm程度, 検出は5-6nmまでに限定される

SR光利用X線(6-10keV想定)  
IMFP=5-10nm  
光電子検出は15-30nm以上の深度から可能



実環境下で生成するスケール直下の組成、状態分析が非破壊で可能！？



# 実験 HAXPES

SPring-8 BL-47XU 7936.7eV [課題番号2005B0947]

BL-39XU 7939.9eV [課題番号2006A0187]

Gammadata Scienta社製高圧対応半球型アナライザ-分解能 290meV(Au Fermi端)

入射X線

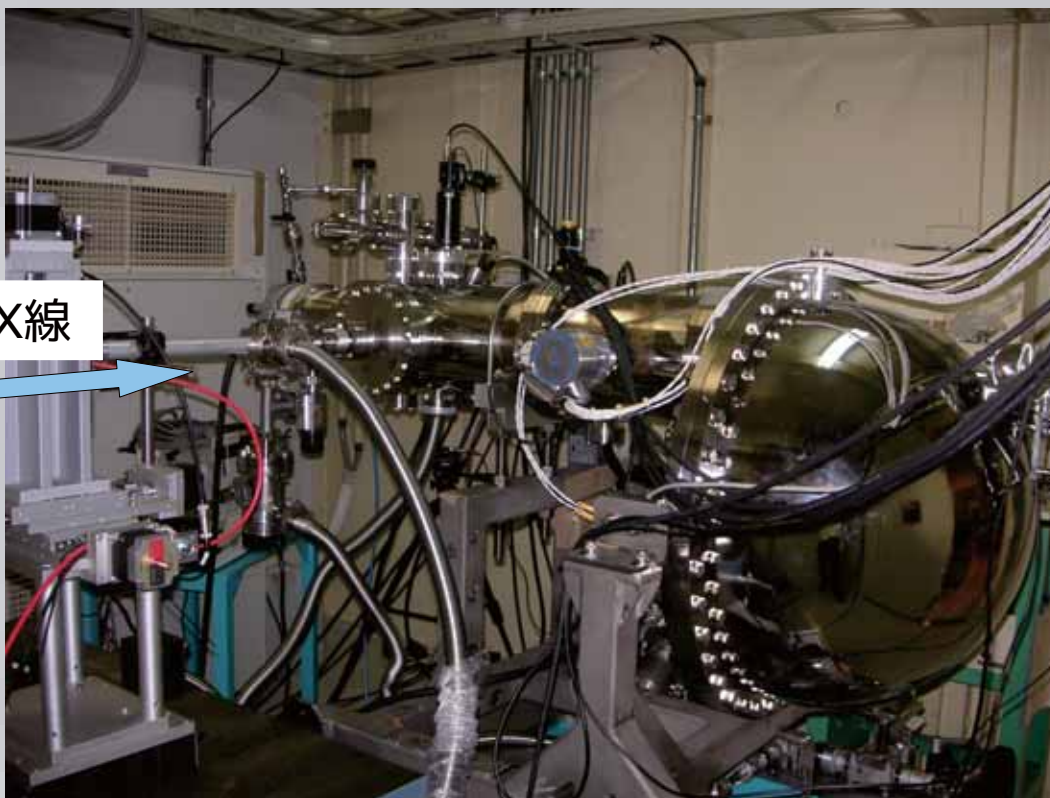


写真 BL47XU実験ハッチ内の  
10keV対応アナライザ-

期待通りのプローブ深さが確認された。

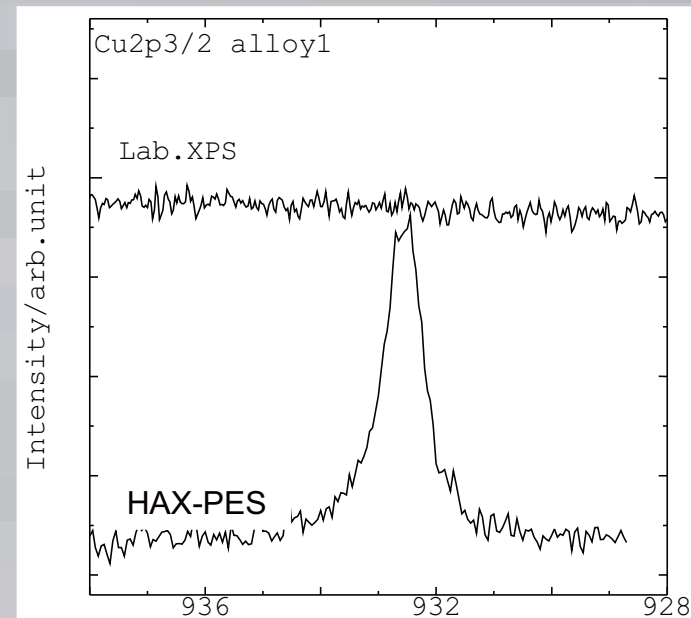
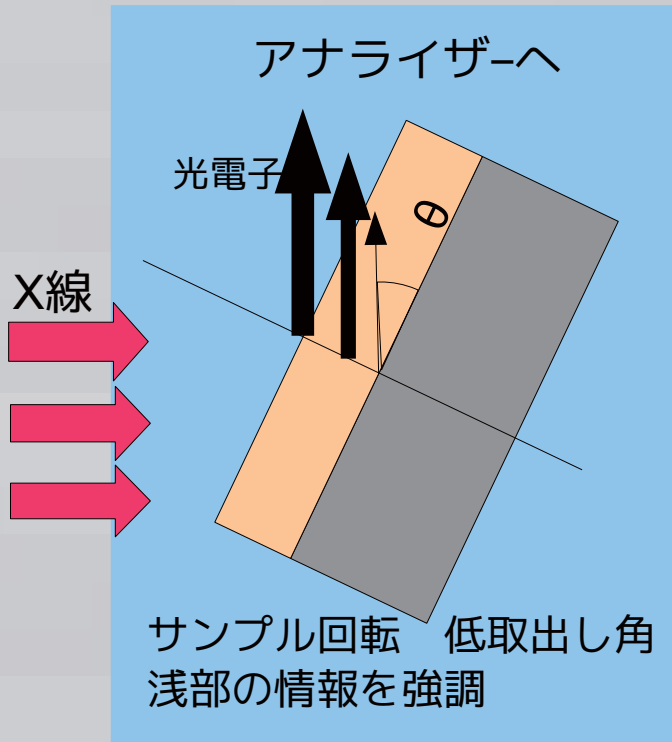


Fig. XPS測定結果.  
Lab.XPS TOA90度,  
HAXPES TOA80度.

# 実験 角度分解XPS法

\*角度分解XPS (AR-XPS) 法による非破壊深さ方向分析の考え方



上層からの光電子強度  $I_o = C_o \cdot (1 - \exp(\frac{-d}{\lambda_o \cdot \sin\theta}))$

下層からの光電子強度  $I_u = C_u \cdot \exp(\frac{-d}{\lambda_u \cdot \sin\theta})$

$C$ : 組成、 $d$ : 厚さ、 $\lambda$ : IMFP、 $\theta$ : 取出し角

角度分解測定することで実効的な検出深さが変化する。  
非破壊で深さ方向分析が可能

光電子脱出角度 (Take-Off Angle(TOA))=80,52,30,15deg.で測定。

# 測定試料

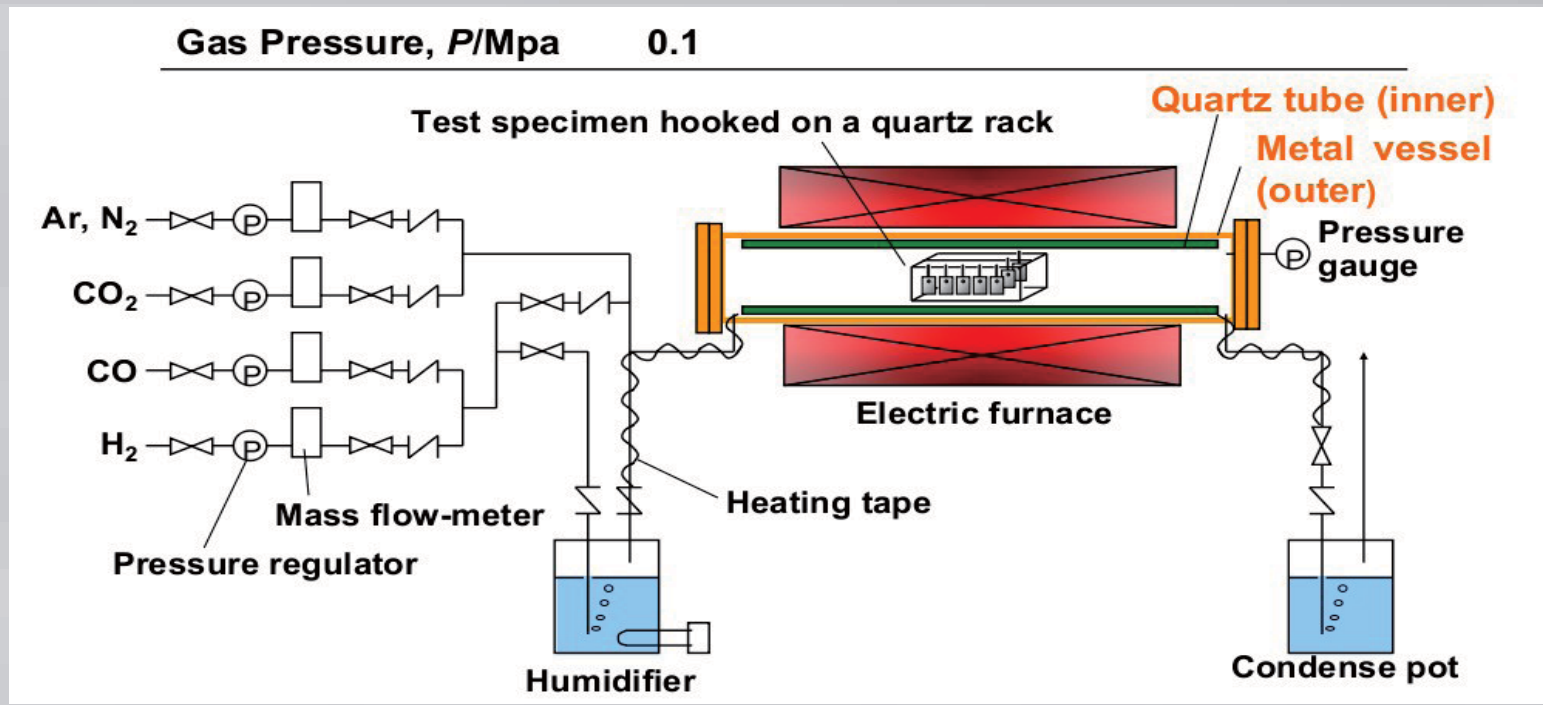
## \* 試料

Alloy1 Ni-22at%Cr-2at%Cu :耐食性良好

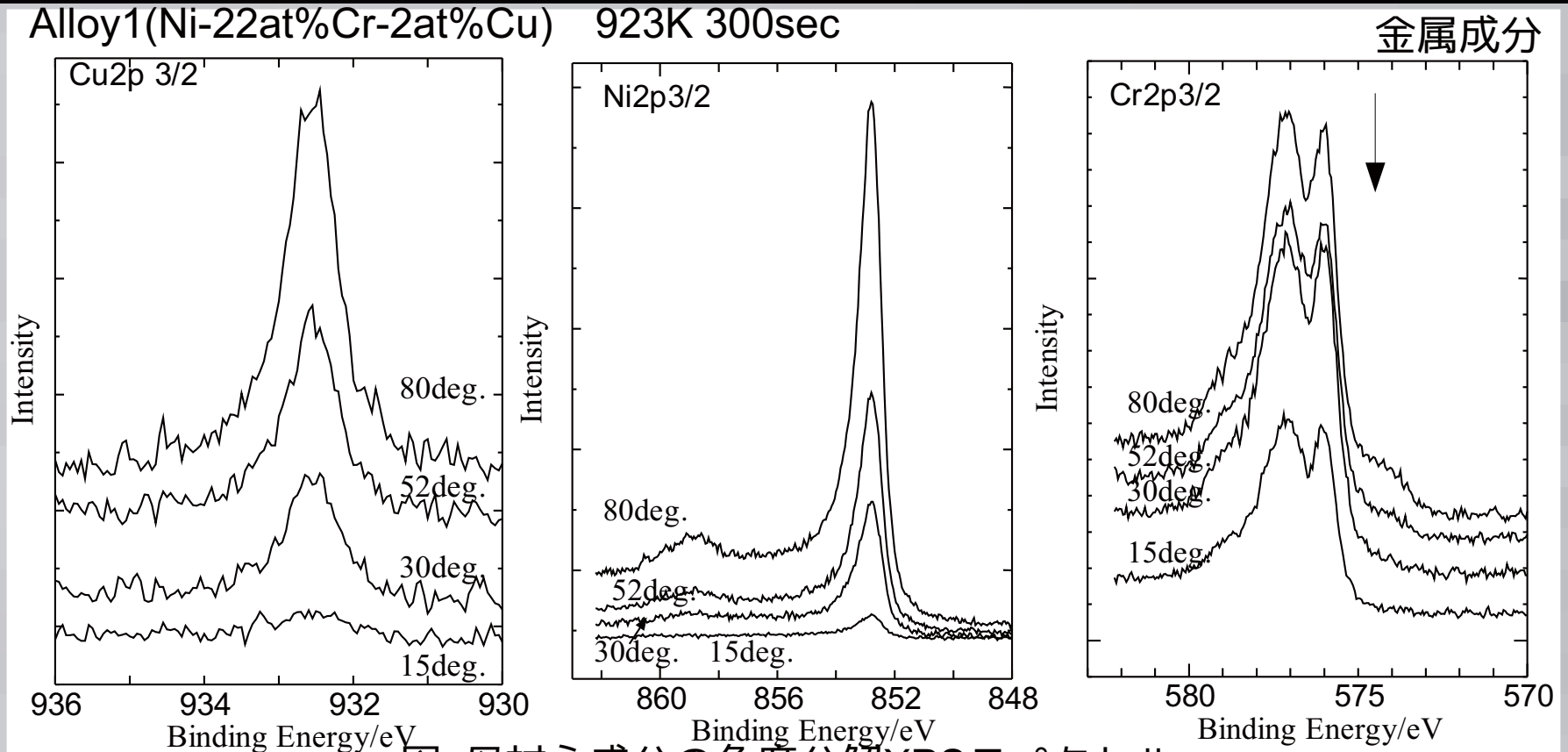
Alloy2 Ni-22at%Cr-1at%Cu :腐食進行

バフ研磨後、実環境のガス中炭素活量模擬ガス<sup>\*1</sup>中で、923K 300sec加熱。

\* 1 : 60%CO+26%H<sub>2</sub>+11.5%CO<sub>2</sub>+2.5%H<sub>2</sub>O(in vol%)



# HAXPES測定結果



☒ 母材主成分の角度分解XPSスペクトル.

! Cu2p3/2 サテライトは明瞭には観察されなかった. -> 0価 or +1価

! Ni2p3/2 ほぼ金属状態として検出された.

! Cr2p3/2 金属状態ピークが確認されたが, TOA15度では減少.

→ Cu, Niは金属状態として, Crは金属成分と酸化物成分に分離

\*光イオン化断面積で規格化.

(\*J. J. Yeh and I. Lidau, At. Data Nucl. Data Tables,32(1985)1.)

# Alloy1,2のHAX-PESによる角度分解測定結果

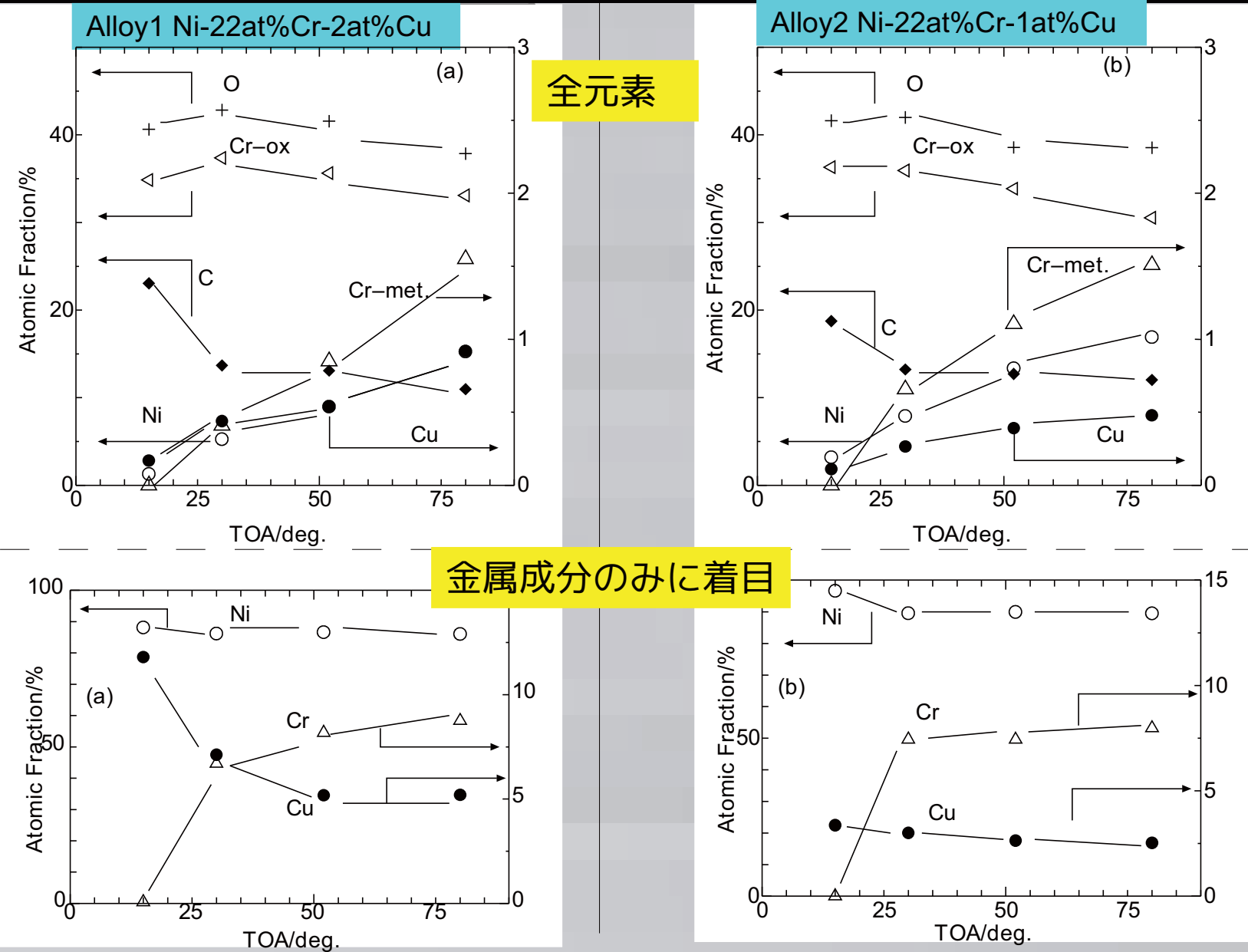
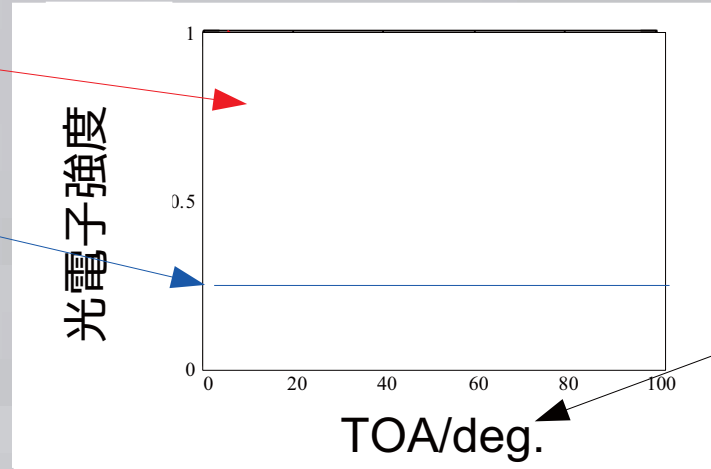
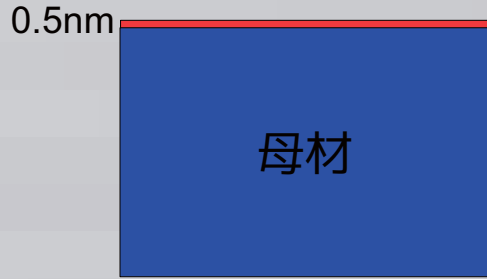


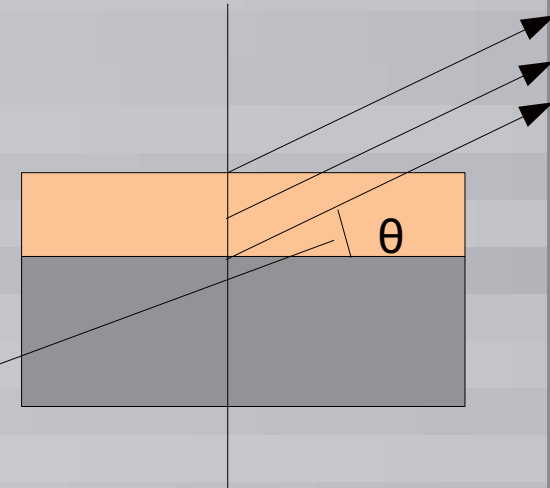
Fig.HAX-PESによる角度分解測定結果. (a)Alloy1, (b)Alloy2.

# 角度分解XPS (AR-XPS) 法による非破壊深さ方向解析

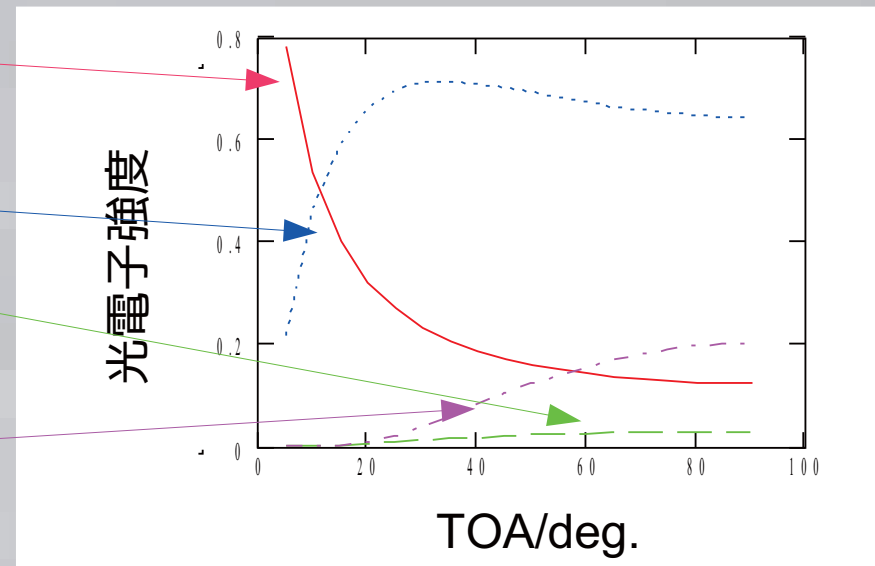
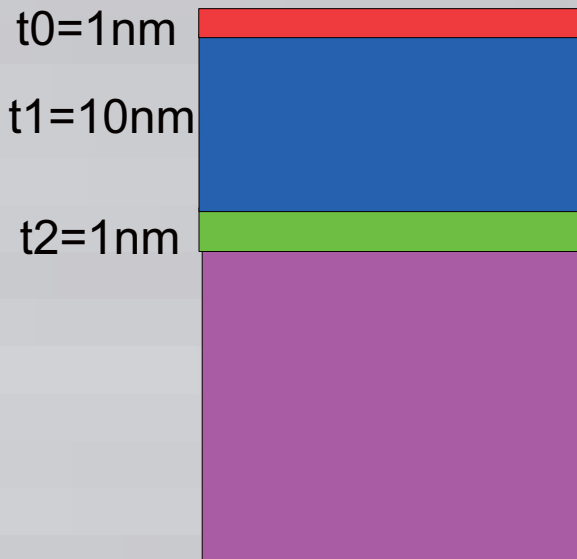
通常XPS想定 光電子の平均自由行程  $\lambda = 1\text{nm}$   
最表面での偏析



TOAの定義



HAX-PES想定 光電子の平均自由行程  $\lambda = 7.5\text{nm}$   
界面での偏析



# HAX-PES測定結果からの深さ方向プロファイルの検討(1)

Alloy1  
Ni-22at%Cr-2at%Cu

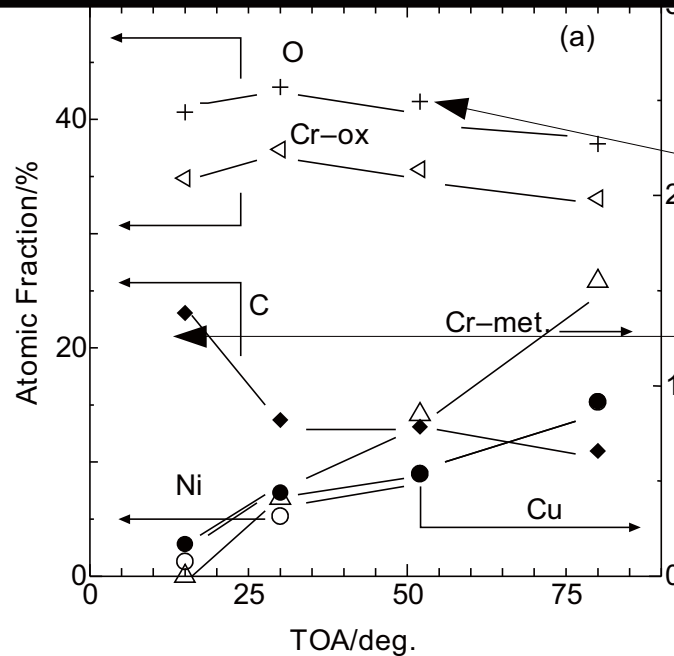


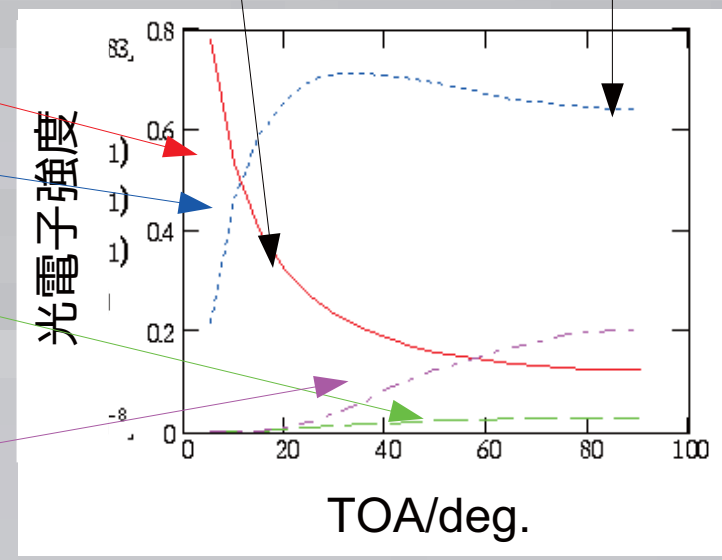
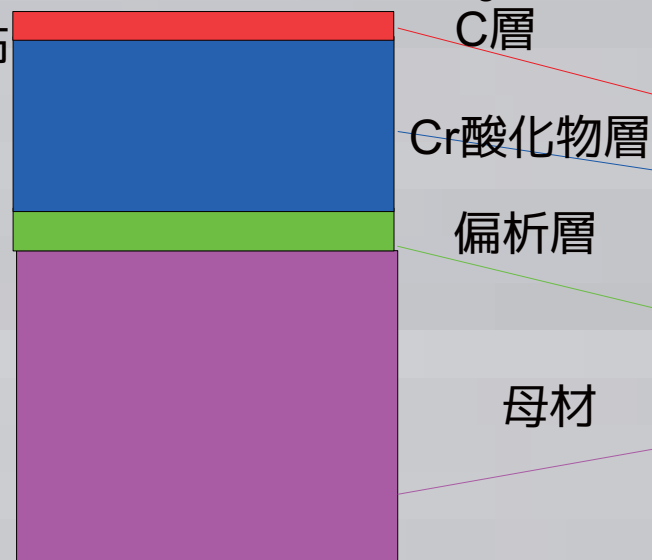
図 検出元素の半定量結果.

Cr-ox, Oのプロ  
ファイル

Cのプロファイル

偏析層と母材  
プロファイル  
差異は不明瞭

想定している深さ方向分布  
との比較



# HAX-PES測定結果からの深さ方向プロファイルの検討(2)

金属成分ピークのみ  
に着目して定量

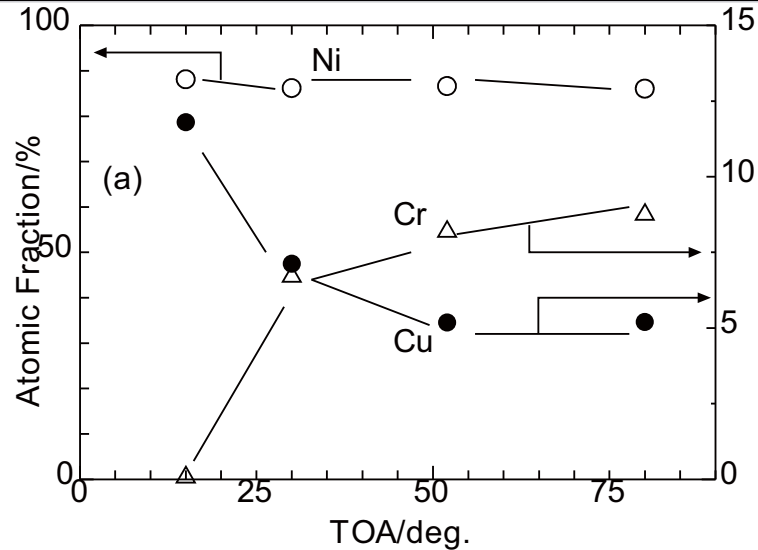
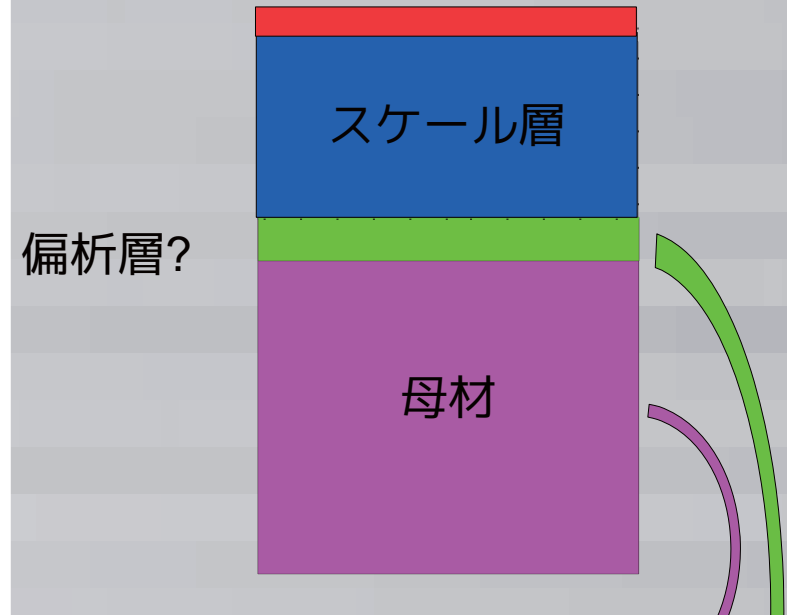
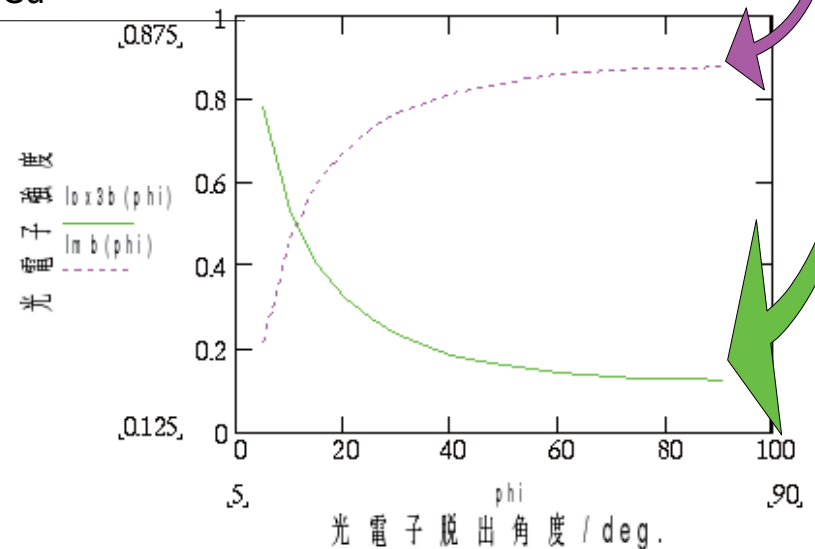


図 母材金属元素に注目して定量  
Ni-22at%Cr-2at%Cu



**Cu** : 右図における界面偏析型の  
プロファイル  
-> 界面で偏析傾向  
**Ni** : 角度依存性が小さい。  
深さ方向での濃度分布の  
偏りが小さい。  
**Cr** : 右図における母材型の  
プロファイル

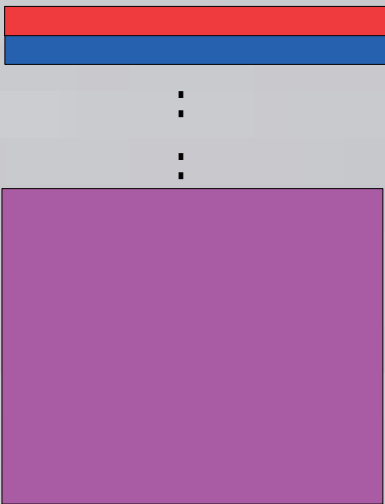


界面偏析を想定した場合の  
角度分解プロファイル



# 深さ方向組成の定量的解析

## 解析方法



$$I_{X1} = C_{X1} \times (1 - \exp \frac{-t_1}{\lambda_{X1} \sin \theta})$$

$$I_{X2} = C_{X2} \times \exp \frac{-t_1}{\lambda_{X1} \sin \theta} \times (1 - \exp \frac{-t_2}{\lambda_{X2} \sin \theta})$$

$$\vdots$$

$$I_{XS} = C_{XS} \times \exp \frac{-t_1}{\lambda_{X1} \sin \theta} \times \exp \frac{-t_2}{\lambda_{X2} \sin \theta} \times \dots \times (1 - \exp \frac{-t_s}{\lambda_{XS} \sin \theta})$$

それぞれN層における,  $I_{XN}$ : 元素Xからの相対光電子強度,  $C_{XN}$ : 元素Xの原子比,  
 $\lambda_{XN}$ : 元素Xからの光電子の平均自由行程

$$C_X = \frac{I_{X1} + I_{X2} + \dots + I_{XS}}{I_t} \quad C_X: \text{原子比}, I_t: \text{観測された光電子の相対強度の合計}$$

検出元素, 検出角それぞれについてfitting

$$R = \frac{1}{n} \sqrt{\sum (obs. - cal.)^2} \quad \leftarrow \text{最小}$$

S.Suzuki,T.Kosaka,H.Inoue,M.Issiki and Y.Waseda,Applied Surface Science, 103(1996)495.)

層状モデルと比較することで, 各層の厚さ, 組成の見積もりを目指す

# 深さ方向組成の比較結果

表：解析値		alloy1	Ni-22Cr-2Cu	alloy2	Ni-22Cr-1Cu
	主成分	組成(at%)	厚さ(nm)	組成(at%)	厚さ(nm)
11	C		1.06		0.67
12	Cr2O3		13.2		11.8
13	Cu:Ni	50.8:49.2	0.25	22.7:77.3	0.25
14	Cu, Ni, Cr	前P参照		前P参照	



界面でのCu量は Alloy1 > Alloy2 耐食性と一致

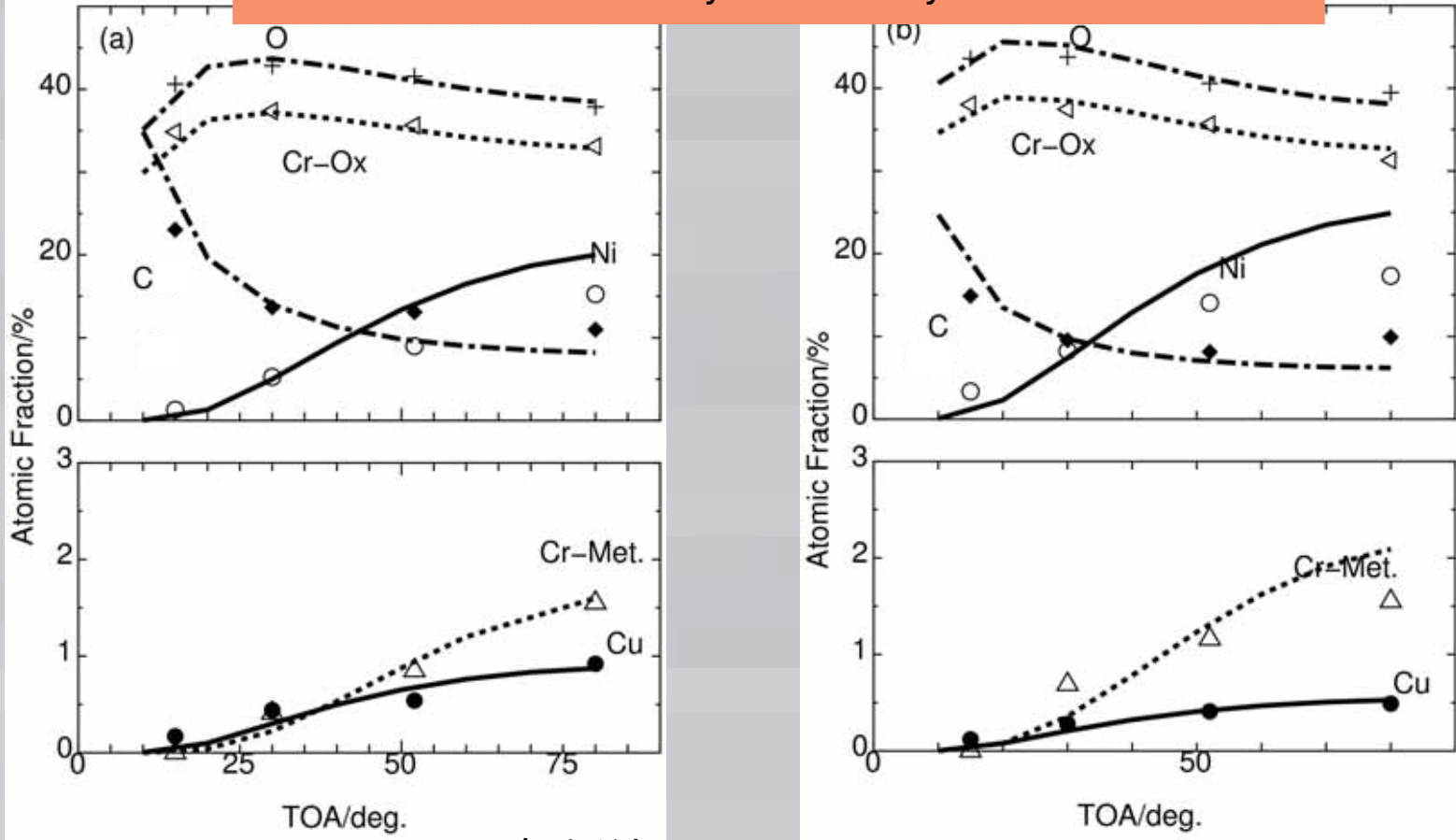
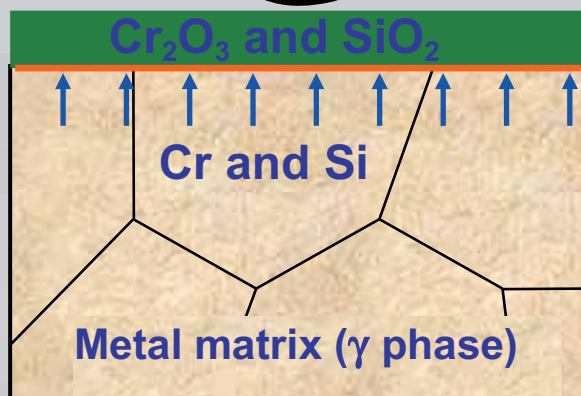


図 解析結果. (a)alloy1,(b)alloy2

# Cuによるメタルダスティング抑制手法とその考え方

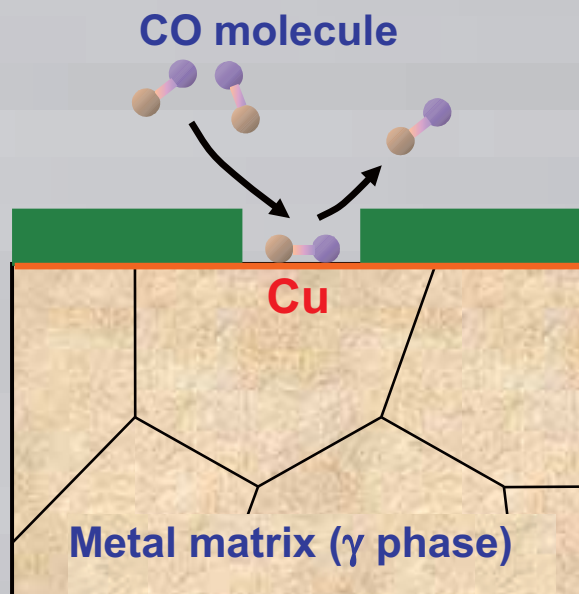
保護性皮膜の形成による  
ガス遮断

Carbonaceous gas of CO-H<sub>2</sub>-  
CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ( $a_c > 1$ )



金属表面のガス解離性  
吸着抑制

CO molecule



保護性皮膜の自己修復

Carbonaceous gas of CO-H<sub>2</sub>-  
CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ( $a_c > 1$ )

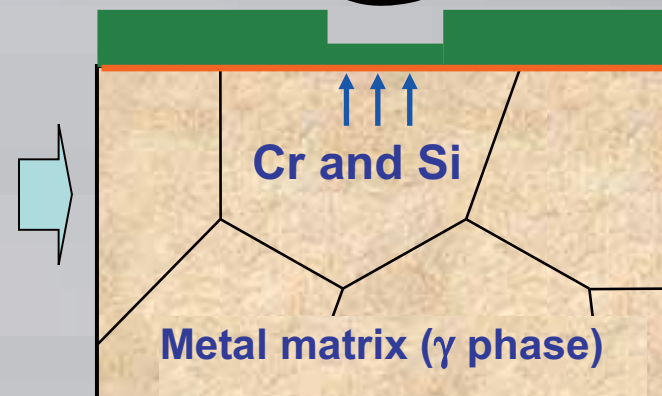


図 メタルダスティング抑制の考え方

# まとめ

- 1 Cu添加は、メタルダスティング腐食抑制に有効である。
- 2 HAX-PESにより、スケール-母材界面の非破壊深さ方向分析を行うことにより、メタルダスティング腐食環境に晒した、Cu添加鋼でのスケール-母材界面でのCu偏析が確認できた。
- 3 Cr欠乏層などを含む40nm程度の深さ方向を考慮した層状モデルで検討することにより、界面Cu量と耐メタルダスティング腐食性能が一致することが判明した。
- 4 提案した界面Cuによる耐食性向上の考え方の妥当性が確認された。