

技術論文

その場・非破壊分析による化学プラント用構造材料保護性皮膜の解析

In-situ and Non-destructive Measurement Methods for Analysis of Protective Coatings on Structural Materials for Chemical Plants

土井 教史*
Takashi DOI

抄 録

過酷環境にさらされるエネルギー生産のための化学プラント用構造材料の耐久性、信頼性には、環境と材料の界面に形成される皮膜の特性が重要である。この皮膜の特性を理解するには、皮膜の機能している状態での情報抽出が望ましい。そのためには、非破壊分析やその場分析という手法が重要となる。我々はそれら手法を継続的に検討、開発し、材料の耐久性、信頼性向上研究を展開してきた。本稿では、それら手法を用いて検討した、GTL 燃料製造工程でのメタルダスティング腐食抑制に及ぼす Cu 作用機構や炭酸ガス腐食環境における油井管の Cr による耐食性向上機構について概説した。

Abstract

To improve the reliability of structural materials for energy production exposed to harsh corrosive environments, the protective properties of the films formed at the interface between the environment and the material are important. To understand the formation and degradation mechanisms of protective films, it is desirable to extract as much information as possible about these films in the functional state. Non-destructive and in-situ analysis methods were studied for this purpose. As a result of applying these methods, the mechanism of gas reaction inhibition by Cu addition to metal dusting corrosion in the GTL fuel fabrication process and the mechanism of corrosion inhibition by Cr in low-alloy Oil Country Tubular Goods materials in a CO₂ environment were elucidated.

1. 緒 言

鉄鋼メーカーでは、既存エネルギーの安定供給のみならず、二酸化炭素排出量削減を目指した新しいエネルギー生産のための化学プラント用構造材料に関する研究開発を継続的かつ精力的に進めている。生活基盤を支えるこれらエネルギー生産用構造材料は、高温、高圧といった過酷な環境にさらされることが多い。そのような環境にさらされる材料表面には環境との相互作用により、酸化被膜が形成される。材料の耐久性、信頼性は、この酸化被膜の特性に左右される。この酸化被膜を含んだ界面の組成、構造などには、材料の使用環境での耐酸化性、反応性などを反映した情報が集約されており、評価分析の際には注意深く多くの情報を抽出することが必要とされる。

分析では“プローブ”となる粒子を、対象とする物質に

照射、衝突させ、物質内での種々の相互作用に伴って放出される種々の粒子を情報として検出する方法が採られる。量や、存在状態、結晶構造など、得るべき情報の範囲は広く、検討手法が必ずしも決まっているわけではなく、その対象物、必要とする情報によって使い分けが必要である。我々は、皮膜の保護性やその劣化機構を解明するための解析技術の検討、開発を進め、表面に形成される皮膜の保護性や劣化挙動の解析から得られる新しい耐食、耐酸化機構の実装による構造材料の信頼性向上研究を展開している。

昨今のエネルギー事情から、エネルギー生産プラント用構造材料の使用環境は、さらに過酷なものとなり、結果として進行する酸化、劣化挙動も、従来知見されていたものとは異なるプロセスで進行すると考えられる例が散見される。使用環境と材料の界面で進む酸化、劣化と、それらを抑制的に制御する因子の解析技術にも従来とは異なるアプ

* 先端技術研究所 解析科学研究所 材料構造解析研究室 主幹研究員 博士(工学) 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8 〒660-0891

ローチや解析方法が必要とされている。これら過酷環境で形成される表面皮膜を解析し、その表面反応明確化を目指し、情報を最大限引き出すため、非破壊分析、その場分析、という手法を重視している。2章では、スケール/母材界面の非破壊分析の例として、硬X線光電子分光法(HARd X-ray Photo Emission Spectroscopy, HAXPES)を用いたスケール/母材界面の非破壊分析¹⁾について紹介する。3章では、高温高压水分光分析セルの紹介とそれを用いたラマン散乱分光法による腐食皮膜のその場分析²⁾について述べる。

2. HAXPESによるスケール/母材界面の非破壊解析

最近、二酸化炭素排出量削減に有利な新エネルギーとして、天然ガスを原料としたクリーン燃料であるGTL (Gas To Liquids)³⁾やDME (Di-Methyl Ether)⁴⁾が注目されている。最近、これらGTLやDMEの製造工程では、メタルダスティング腐食⁵⁾ (Metal Dusting, 以降、MDと略す)と呼ばれる厳しい腐食が進行する可能性が指摘された⁶⁾。この腐食挙動は、合金組成ごとに異なり、例えば、Feを主成分とする低合金鋼では、合成ガス中のCOが吸着、鋼への浸炭が進行し、表面近傍にFe₃Cが形成される。そのFe₃C表面では、合成ガスとの反応により、炭素が堆積するとともに、Fe₃CがFeとgraphiteに再分解され、Fe微粒子が脱落する。Fe脱落后、鋼と合成ガスの界面では、再びFe₃Cが形成される。このFe₃C生成、分解の繰り返しで、大きな腐食減肉が進行する⁷⁾とされる。一方、ステンレスやNi基合金などでは異なる腐食挙動を示す。それら表面には合成ガス環境中でも保護性の皮膜が形成するが、使用中に不可避免的に発生する皮膜のき裂、剥離など金属露出部を通して、母材への浸炭が進行する。浸炭進行とともに、Crを主成分とするM₂₃C₆、M₇C₃などが形成されるとともにgraphiteも母材表面に析出する。その結果、金属が脱落し、pit状の腐食が進行する⁸⁻¹⁰⁾と考えられている。

従来材料では、このような腐食環境での長期間運用は困難であり、GTLなど合成ガス製造装置のデザイン設計を難しくしていた。このような課題に対して、日本製鉄(株)内での検討の結果、Cr, Cu, Siが添加されたNi基合金がこの環境でも腐食が進行しにくいことを見出し¹¹⁾、機構解明研究成果による新規防食概念に基づくNEXAGE® 696 (Ni-30Cr-2Cu-1.5Si)¹²⁾が開発されている。本開発材では、MD環境ではCr, Siが保護性の酸化層を形成する一方で、Cuの作用があまり明確ではなかった。この点を明らかにするためのNi, Cu及び種々のNi-Cu 2元系合金による検討¹³⁾で、CuはMD腐食を起こしにくいことから、Cuは、MD腐食の主因と考えられるCOの吸着活性が低いことが考えられた。また、NiはMD腐食を受けるが、Ni-Cu合金ではMD腐食が大きく抑制された。高温のNi-Cu合金では、Cuが

表面偏析することがよく知られている¹³⁾。MD腐食耐性を示したNi-Cu合金についても、超高真空中での加熱実験の結果、Cuが表面偏析することが確認できた。すなわち、開発材においても、高温の合成ガス環境中でCuが保護性スケール直下の母材表面に偏析する可能性が高いものと考えられた。使用環境中での保護性スケールの不可避免的な欠陥形成時、欠陥部母材表面に進出したCuが、CO解離吸着を抑制することでMD腐食を抑制すると考えると、開発材の良好な耐MD腐食性がよく理解できる。実証のためには、模擬合成ガス環境中にさらした試験片における深さ方向への組成と化学結合状態に関する情報取得が不可欠である。種々手法の検討の結果、硬X線を線源として用いることで、運動エネルギーの大きな光電子を励起することのできるHAXPES法を用いた非破壊深さ方向分析が、スケール/母材界面におけるCuを含めた合金元素の分布、存在状態解析を可能にすると考えられた。通常のX線光電子分光法(XPS)とは異なる硬X線を用いたXPS測定では、情報深さは10倍以上となる数10nmでのXPSスペクトルを取得することが可能となる。このHAXPESを用いて、図1のように試料を光電子アナライザーに対して傾けた角度分解測定を行うことで、Cuを含む各元素の深さ方向分布と存在状態に関する情報が得られる。

試料には、alloy1, alloy2の2種用意した。alloy1は、合成ガス環境で、耐MD腐食性を有するが、alloy2ではMDが進行する。それぞれの成分は、alloy1: Ni-22Cr-2Cu, alloy2: Ni-22Cr-1Cuである。それらを、模擬合成ガス環境(60%CO+26%H₂+11.5%CO₂+2.5%H₂O)中、650度で600sの酸化試験を行い速やかに取り出し、測定に供した。

HAXPES測定は、SPRING-8 BL47XUにて、8KeVのX線を用いて実施された。測定は、角度分解法で実施され、光電子脱出角度(Take-off angle, 以下TOA)は、80, 52, 30, 15度とした。

図2には、alloy1から得られた代表スペクトルを示す。図2(a)に示すCr 2p_{3/2}ピークは、金属成分からのスペクトル情報を有する低束縛エネルギー成分(図中Met. Cr)と

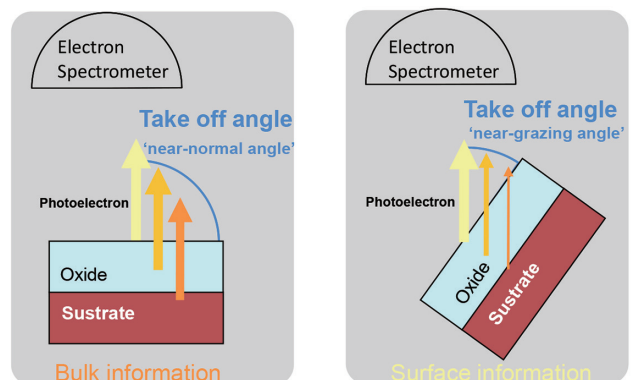


図1 XPSによる角度分解測定模式図
Schematic diagram of angle resolved XPS

酸化物からのスペクトル情報を有する低束縛エネルギー成分 (図中 Cr-O) で構成されている。図 2 (b) に示す Ni 2p_{3/2} スペクトル及び、Cu 2p_{3/2} スペクトルは、Ni, Cu とも主に金属状態での存在を示唆した。ここでは示していないが、その他、O 1s, C 1s スペクトルも取得した。このうち、C 1s は、2つの成分、ヒドロカーボン (CH)、グラファイト (C)、を有していた。

いずれの光電子ピークも、Shirley 法¹⁴⁾ によるバックグラウンド処理後、Cr 2p_{3/2}, C 1s は Voigt 関数によるフィッティング処理を施し、成分ごとに分離した。それら積分ピークを、Yeh らの光イオン化断面積の理論計算値¹⁵⁾ を用いて得られた元素濃度を図 3 に示す。alloy1, alloy2 を構成する各元素濃度の TOA 依存性は、3つのグループに大別される。まず、Ni, Cu, Cr-Met. は、TOA が浅くなるに従い濃度比も小

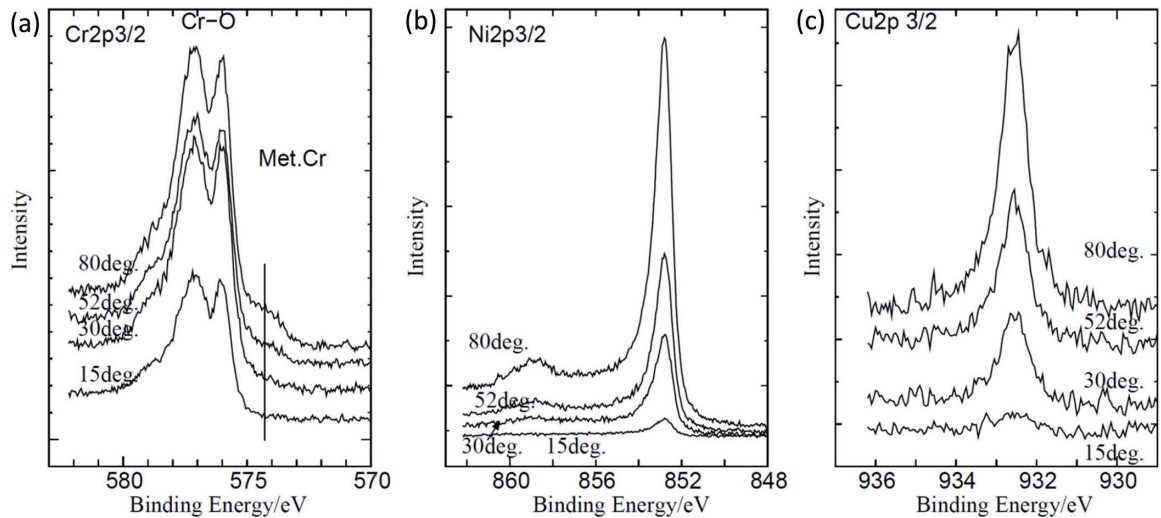


図 2 alloy1 における各元素の角度分解光電子スペクトル¹⁾

(a) Cr 2p_{3/2} スペクトル。図中 Met.Cr は金属成分を、Cr-O は酸化物成分を示す。(b) Ni 2p_{3/2} スペクトル。(c) Cu 2p_{3/2} スペクトル。

Angle-resolved XPS spectra of each element in alloy1¹⁾

(a) Cr 2p_{3/2} spectrum. In the figure, Met.Cr indicates the metallic component and Cr-O the oxide component. (b) Ni 2p_{3/2} spectrum. (c) Cu 2p_{3/2} spectrum.

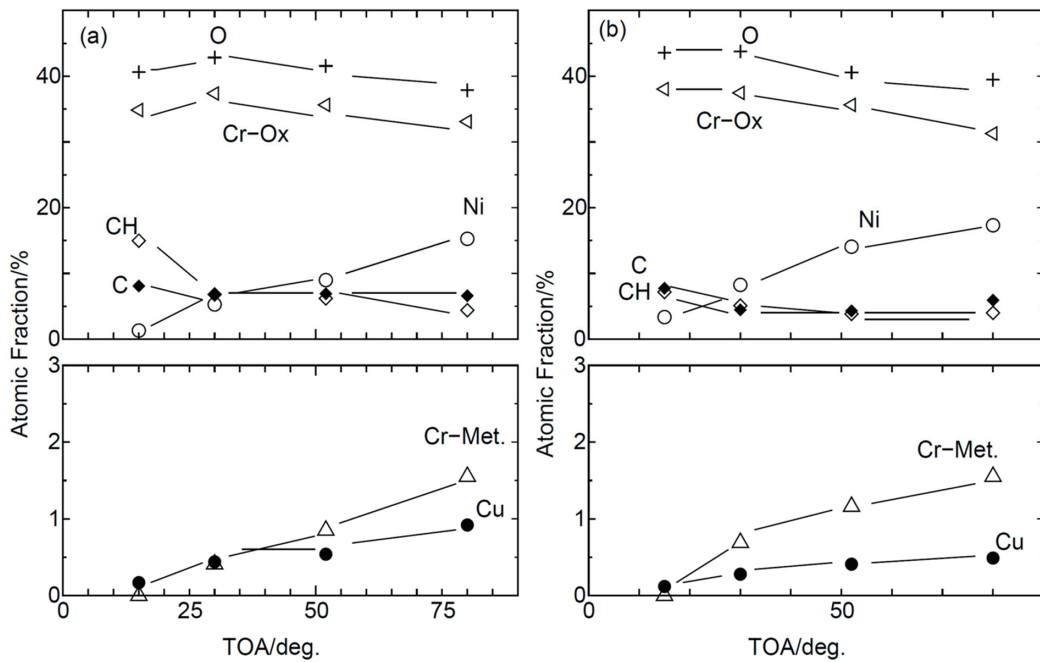


図 3 各元素定量値の光電子脱出角度依存性¹⁾ (a) alloy1, (b) alloy2

図中 Cr-Met. は Cr 金属成分、Cr-Ox は Cr 酸化物成分。CH はヒドロカーボン成分。

Angular dependence of the quantitative values of each element on the take-off angle of photoelectron¹⁾

(a) alloy1, (b) alloy2. In the figure, Cr-Met. is the Cr metal component, Cr-Ox is the Cr oxide component, and CH is the hydrocarbon component.

さくなる傾向を示した。CとCHは、その逆の傾向を示し、TOAが浅くなるほど濃度比が大きくなった。Cr-OxとOは、TOA 30度付近で極大値を示した。TOAに対するこれら挙動は、深さ方向に特徴的な分布を反映する。例えば、CとCH成分が示したTOAが浅くなるに従い濃度比が増加する挙動は、それらが表面側に分布していることを示す。一方、逆の傾向を示したCr-Met., Ni, Cuは、下層側に分布することを意味する。Cr-OxとO成分は、そのTOA依存性から、C, C-HとCr-Met., Ni, Cu両グループに挟まれて分布する。このCr-OxとO成分は保護性のスケールを構成し、Cr-Met., Ni, Cuは、スケール直下の母材成分に相当する。CとCHは、最も環境側に接する試料最表面に分布した。このCの分布と光電子ピークプロファイルから、最表面では、環境中のCO分解進行によりgraphiteが生成していたと考えられる。CH成分については、模擬合成ガス中での反応生成物由来であるのか、試料取り出し後の表面汚染によるものであるか判断できない。

解明すべきは、Cuの存在状態とその深さ分布である。Cuは金属状態として存在した。角度分解挙動からは、Cr-Met., Niとともにスケール直下の母材成分と判断される。Cr-Met., Ni, Cuの3成分の深さ分布を確認するため、3成分のみでTOAに対する濃度比を算出した。図4に示す。Cr-Met.はTOAに対して低角になればなるほど成分比が低下した。一方、Ni, Cuは低角になるほど増加した。このTOAプロファイルから、Ni, CuがCr-Met.に対して表面側に相対的に多く分布していたことがわかる。Crは、酸化物として消費されるため、スケールと母材の界面では欠乏する傾向にある。HAXPESでの角度分解測定結果は、このことを反映していると考えられる。さらにNiとCuの深さ分布の差を明確化するため、CuとNiの濃度比を図5に示す。alloy1, alloy2ともCuがNiに対して表面側に多く存在する傾向であることが示された。これは、スケール-母材界面直下では、バルク組成に対してCuが多い、すなわち表面偏析する傾向であることを意味する。この界面のCu濃度は、図5から明らかなように、MD抑制するalloy1で、alloy2より大きい。角度分解HAXPES法で得られた測定結果に、さらなる解析を加えることで、各成分の組成、厚さに関する定量的な情報を得ることができる¹⁾。結果、界面のCu濃度は、alloy1ではalloy2の倍以上となった。この界面のCu濃度の差が、保護性スケール欠陥を通じた浸炭進行抑制に大きく貢献し、耐MD性の差を決定付けたものと考えられる。

冒頭述べたように、表面、界面には、材料の使用環境での耐酸化性、反応性などを反映した情報が集約されており、注意深く情報を抽出することが必要である。常々、Ar⁺スパッタなどを併用した破壊分析を適用することが多いが、少なからず試料の表面、界面にはダメージを与える。非破壊的に情報を抽出することで、本質的な現象解明につながる

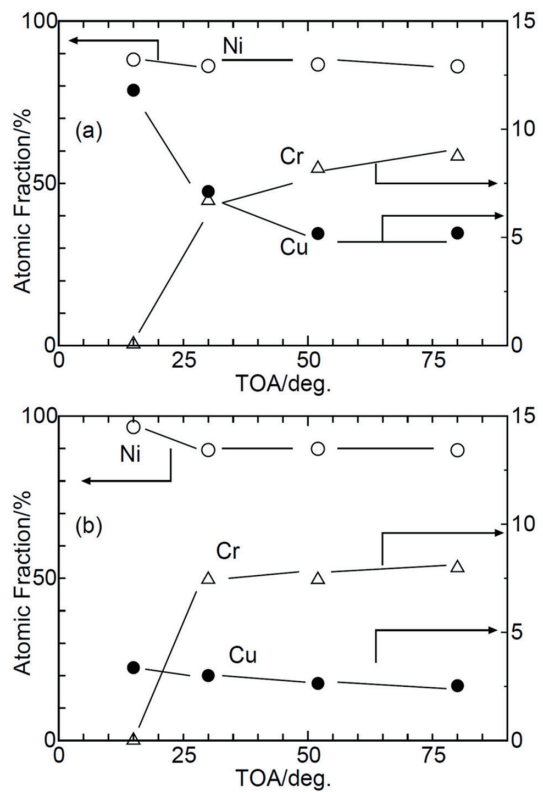


図4 Cr金属成分, Cu及びNi成分の光電子脱出角度依存性¹⁾ (a) alloy1, (b) alloy2
Dependence of Cr metallic component, Cu and Ni components on the take-off angle of photoelectron¹⁾ (a) alloy1, (b) alloy2.

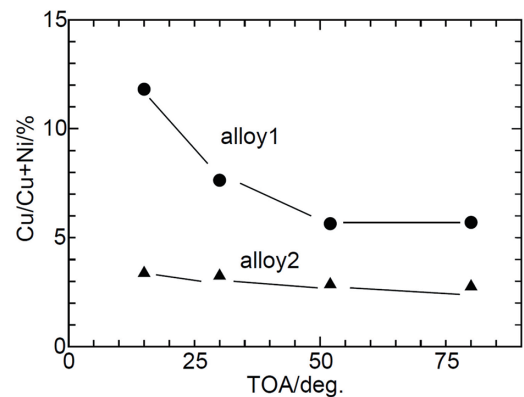


図5 Cu, Ni成分の光電子脱出角度依存性¹⁾
Dependence of Cu and Ni ratio on the take-off angle of photoelectron¹⁾

ることも多い。

3. 炭酸ガス腐食環境における油井管の耐食性向上に及ぼすCr作用のその場分析

石油や天然ガスは、今なお我々の日常生活を支える重要なエネルギー源であり、また、エネルギー安全保障の観点からも、安定供給が必要とされている。最近では、より深い場所からの掘削が必要とされ、高深度高腐食井の開発が増加している。その結果、油井管材料に対しても従来以上

の高強度、耐食性が要求されている。腐食環境は、数10℃程度から300℃を超えた高温高压水環境であり、環境中には H_2S や CO_2 といった腐食性のガスが多く含まれる一方で、保護性の酸化被膜形成に欠かせない O_2 濃度が低く、構造材料にとっては過酷なものとなっている。日本製鉄では、継続的に、これら過酷環境での耐食材料開発を推進している。腐食試験の多くは、オートクレーブと呼ばれる高温高压環境を再現できる密閉耐圧容器中で行われる。腐食環境である高温高压水環境から、評価分析装置に持ち込める常温常圧に至る過程での試料変質もあり、詳細な腐食機構への議論には発展しにくい。そこで、高温高压の過酷腐食環境を再現しつつ、鋼材耐食性の要となる表面皮膜のその場分析を実現できる高温高压分光分析セルの開発を進めた。その活動の一環で、炭酸ガス腐食環境における油井管の耐食性を検討した結果を紹介する。

炭酸ガス腐食環境における油井管の耐食性改善には、Cr添加が有効であることは広く知られている¹⁶⁾。この環境でのCr添加鋼は、特徴的な腐食挙動を示す。例えば、腐食速度のピークは、Cr添加量に応じて低くなる一方で、Cr添加量が増加するに従い高温にシフトすること^{17,18)}が知られている。一方、その理由は明確でない。また、低合金鋼の保護性皮膜としては、 $FeCO_3$ の有効性がよく知られている¹⁹⁾が、おおむね9%以上のCrを含有する鋼材上の皮膜は、Crを多く含有した結晶性の低い皮膜も混在することがよく知られている²⁰⁾。これら、Crの作用、耐食性への影響、効果についての詳細な研究例は、材料の重要性、開発からの運用実績と比較して、意外なほど少ない。その理由は、高温高压のオートクレーブ中から常温に戻し取り出した後の試験片に対しての評価分析では明確にはできなかったことが多かったものと推測される。このCr作用について、開発した分光分析セルを用いて検討した。

本分光分析セルは H_2S 含有の油井管使用環境での耐食性を有するNi基合金で構成されている。光学顕微鏡を併用した分光分析を可能とするため、レンズ作動距離にも留意した設計を施し、市販の顕微ラマン散乱分光装置と併用できる²¹⁾。

試料には、 $Fe-0.01C-xCr$ 合金($x=0, 1, 2, 3, 5, 9, 13$)を用い、試料表面は鏡面研磨とした。溶液は、5wt%NaCl溶液を用意した。セル内に試料を設置後、配管を含めて CO_2 ガスで置換した。その後、調液ボトル中に試験溶液を導入後、 CO_2 ガスにて加圧脱気したのち、送液ポンプにより0.5ml/60sでセル内に送液した。セルに設置したヒーターでセル内温度は速やかに実験温度に調整される。セル内部圧力は、下流にある背圧弁にて、セル内が常時3.0MPaになるように調整した。試験中、試験溶液はポンプにより常時供給され、試料と接した溶液はそのまま外部に排出される。その排出される溶液は、必要に応じてICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) 分析に用い

た。溶液導入直後、昇温過程から顕微観察及び顕微ラマン散乱分光分析を実施した。ラマン散乱分光分析にはLDレーザー(532.05nm)を用い、回折格子分光器を用いてスペクトルを得た。セル温度は、100℃、150℃もしくは200℃に保持した。それぞれの温度で3600s保持し、観察分析を行った。

図6に、0Cr, 2Cr, 5Cr材の200℃への昇温直後(early stage)及び200℃到達後約600s(middle stage), 約1800s(later stage)の定点観察による外観変化を示すとともに以下に観察された腐食過程を補足する。0Cr材及び1Cr材では、昇温過程において、100℃以下の比較的低温から、溶液中を腐食生成物が流れる様子が確認できており、激しく腐食しているものと思われた。一方、2%以上のCr含有鋼では、腐食生成物が溶液中を流れていく様子は観察されておらず、Crが腐食初期から防食的に作用することを示す結果と考えられる。

0Cr材では、所定の実験温度に到達しても、しばらくは溶液中を流れる腐食生成物が観察されていたが、その後、図6中の0Cr材において赤丸で示した粒状の腐食生成物が試料表面に観察され始めると、徐々に溶液中を流れる腐食生成物も減少し始めた。この試料表面に生成した粒状の生成物は、保持時間に伴い成長し、保持温度200℃でのlater stage頃には、水溶液中を流れていた腐食生成物も認められなくなった。このことから、粒状物質は防食的に作用するものと考えられた。また、この粒状の腐食生成物は、実験温度が高いほど速やかに生成、成長する傾向であった。1Cr材においても0Cr材とほぼ同様な挙動を示した。

2Cr材の昇温過程の概観変化を図6に示す。0Cr, 1Cr材とは異なり、母材表面は干渉色と思われる色合いを示した。その干渉色は、母材結晶粒ごとに異なる色調を示すと同時に、腐食進行に伴い刻一刻と変化した。この色調変化は、2%以上のCrを含有する試験片すべてで観測された。おそらく、極薄い膜状の腐食生成物皮膜が形成され、徐々に厚さが増しているものと考えられる。また、その色調の変化具合はCr含有量により異なっており、2Cr材では、200℃到達後約1800s経過したlater stageでは、腐食生成物皮膜は厚く成長した結果、鮮やかな干渉色はほぼみられなくなり、結晶粒ごとに多少明暗はあるが、全体に黒色や灰色となった。3%以上のCr含有鋼でも2Cr同様にearly stageから鮮やかな干渉色を示した。これら3%以上の高Cr鋼では、観察終了した、3600s後まで色合いは変化しつつも干渉色が確認できる状態が保持された。図6に、代表して5Cr材の外観変化を示す。また、図6に示した写真では明瞭には識別できないが、2Cr材ではmiddle stage以降、3Cr材ではlater stage前後から、0Cr, 1Cr材と同様の粒状腐食生成物が確認された。

像観察を行いながら、試料各部からのラマンスペクトルを取得した。代表スペクトルを図7-10に示す。

0Cr 材からは、実験温度に関わらず、図7に示したスペクトルが得られた。広い範囲で position 1 と示した明瞭なピークを示さないスペクトルが得られた。図6の0Cr材の写真中に赤丸で示した粒状腐食生成物からは position 2 と示したシャープなラマンピークを有するスペクトルが得られた。この position 2 のスペクトルは、 FeCO_3 のラマンスペクトル²⁾とよく一致した。1Cr 材の粒状腐食生成物からも同様のスペクトルが検出された。これら試料では、初期から FeCO_3 が生成し、温度によらず later stage 以降実験終了時点では、ほぼ全面から検出された。

2%より多く Cr を含んだ試料では、図8に示すような、0Cr, 1Cr 材とは異なるスペクトルが収集された。early stage で取得されたスペクトルは、図6で確認された干渉色を呈する部分から得られたものである。このスペクトルは、スピネル型酸化鉄の特徴を有している²⁾。2Cr 材では、この後 middle stage 以降、 FeCO_3 も確認され始めた。時間経過とともに FeCO_3 が増加する傾向が見られたが、観察している時間内では、0Cr, 1Cr 材と異なり全面を被うことはなかった。

3Cr 材から得られたラマンスペクトルを図9に示す。

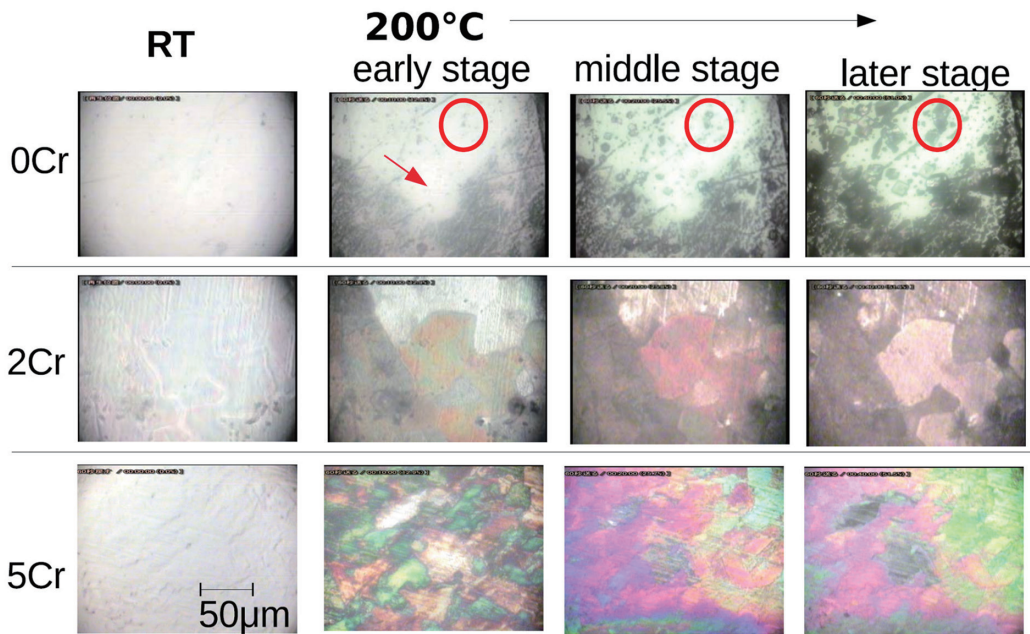


図6 0Cr, 2Cr, 5Cr 材の室温時及び 200°C 昇温直後 (early stage), 200°C 到達後約 600s (middle stage), 約 1800s (later stage) の試料光学顕微鏡像。図中赤丸は、注目した腐食生成物²⁾。

The results for 0Cr, 2Cr, and 5Cr specimens at room temperature, immediately after heating up to 200°C (early stage), about 600 s after reaching 200°C (middle stage), and about 1800 s (later stage). The red circles in the figure indicate corrosion products of interest.²⁾

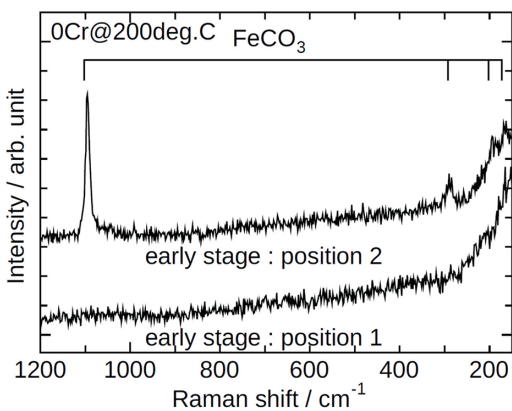


図7 200°C 昇温直後の 0Cr 材からのラマンスペクトル²⁾
Raman spectra from 0Cr at 200°C, early stage²⁾

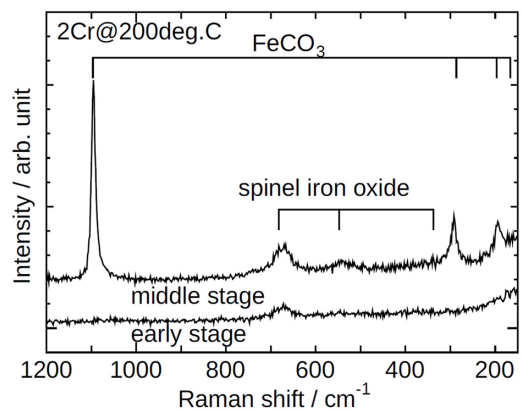


図8 200°Cの2Cr材からのラマンスペクトル²⁾
それぞれ、early stage 及び middle stage に観察されたスペクトルを示す。

Raman spectra from 2Cr material at 200°C²⁾
Spectra observed at the early stage and middle stage are shown, respectively.

early stage では、 520cm^{-1} 付近にピークを持つラマンスペクトルが観測された。その後、 670cm^{-1} 及び 550cm^{-1} 付近にピークを持つスペクトルが観察され始めるとともに、 520cm^{-1} 付近にピークを持つスペクトルは観測されなくなった。このスペクトル経時変化は 5Cr 材でも同様であった。これらスペクトルのうち、 670cm^{-1} 及び 550cm^{-1} 付近にピークを有する腐食生成物は、2Cr 材でも確認されていたスピネル型酸化鉄の特徴と一致する。一方、この 3Cr 材、5Cr 材の early stage を中心に観察されたスペクトルは、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ からのスペクトルの可能性が高いと考えている。 520cm^{-1} 付近にピークを有する酸化物のスペクトルの報告例は多くないが、Melendres ら²⁴⁾によって、高温高压水環境での Cr 含有鋼表面で、 520cm^{-1} 付近にブロードなピークを示す $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の存在が報告されている。Brook²⁵⁾ とも、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ は、高温水で安定域が拡大することを指摘している。

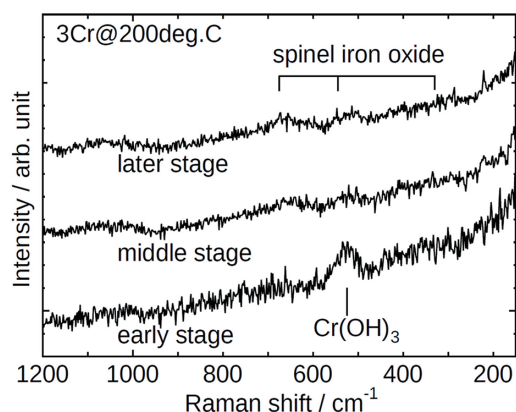


図9 200°Cの3Cr材からのラマンスペクトル²⁾ それぞれ、early stage, middle stage 及び later stage に観察されたスペクトルを示す。

Raman spectra from 3Cr material at 200°C²⁾ Spectra observed at the early stage, middle stage, and later stage are shown, respectively.

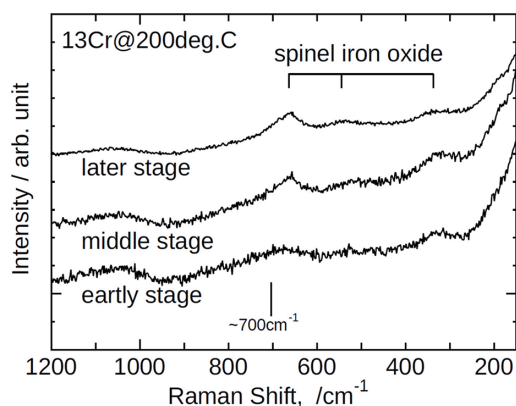


図10 200°Cの13Cr材からのラマンスペクトル²⁾ それぞれ、early stage, middle stage 及び later stage に観察されたスペクトルを示す。

Raman spectra from 13Cr material at 200°C²⁾ Spectra observed at the early stage, middle stage, and later stage are shown, respectively.

この $\text{Cr}(\text{OH})_3$ は、200°C 保持の際は昇温直後の early stage でのみ観測されていたが、100°C、150°C 保持の際は、early stage 以降でも観測される傾向であった。おそらく 100°C、150°C までの昇温と比較して、200°C への昇温は、時間を要することが原因であろう。すなわち、200°C に昇温する過程で生成した $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 上に、その後、スピネル型酸化鉄が堆積したことで $\text{Cr}(\text{OH})_3$ が観察されにくくなったものと考えている。

200°C での 13Cr 材から得られたラマンスペクトルを図 10 に示す。昇温直後の early stage から観測終了まで継続してスピネル型酸化鉄の特徴を有するラマンスペクトルのみが観察された。しかしながら、そのラマンスペクトルは、図 8 に示した 2Cr 材で観察されたスピネル酸化鉄のスペクトルに比べて高波数側にテールを引いた 700cm^{-1} 付近にショルダーピークを有することを特徴とするスペクトルであった。このような特徴を示すラマンスペクトルには、例えば FeCr_2O_4 のラマンスペクトル²⁶⁾ がよく知られている。9Cr 材表面からも同様の特徴を持つスピネル酸化鉄のスペクトルが観察された。9Cr や 13Cr 材のように Cr 含有量の高い鋼表面に生成するスピネル酸化鉄が、 FeCr_2O_4 など Cr を多く含有するスピネル型複合酸化鉄を含有する可能性は高い。

高温高压の CO_2 ガス含有水溶液環境で、Fe-Cr 合金表面の腐食生成物生成挙動を顕微ラマン散乱分光法で追跡した。油井管が使用される炭酸ガス腐食環境における Cr 含有鋼に形成される腐食生成物の経時変化を表 1 にまとめた。これまで腐食生成物が鋼材の組成、腐食環境に応じて、経時的に変化し、それを観察、議論することは困難であったが、その場分析することで、初めてその経時的な変化を

表1 その場分析で明らかとなった腐食生成物の経時変化²⁾ Changes over time of corrosion products revealed by in-situ analysis²⁾

Specimen	Temperature(°C)	Elapsed time after temperature increase		
		Early stage	Middle stage	Later stage
0Cr	100	FeCO_3	→	→
	150	FeCO_3	→	→
	200	FeCO_3	→	→
1Cr	100	FeCO_3	→	→
	150	FeCO_3	→	→
	200	FeCO_3	→	→
2Cr	100	SP	SP+ FeCO_3	→
	150	SP	SP+ FeCO_3	→
	200	SP	SP+ FeCO_3	→
3Cr	100	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	SP	SP+ FeCO_3
	150	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	SP	SP+ FeCO_3
	200	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ +SP	SP	SP+ FeCO_3
5Cr	100	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	SP	SP+ FeCO_3
	150	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	SP	SP+ FeCO_3
	200	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ +SP	SP	SP+ FeCO_3
9Cr	200	SP	→	SP+ FeCO_3
13Cr	200	SP	→	→

SP: Spinel iron oxide

確認することができた。

その場分析で明らかとなった、Cr含有量、温度、時間による腐食生成物変化に、観察と同時に実施したICP-AESによる溶液分析、取り出し後試料のXPS分析結果を加え、考察した本環境におけるCr作用を図11にまとめた。詳細は、文献2)を参照されたい。以下に概説する。

Cr含有量が少ない材料(おおむね2%以下、図12)では、腐食初期よりFeCO₃が沈殿し始める。しかしながら、そのFeCO₃結晶は、粒状を呈し、面内方向へ広がり表面を被覆するのは少なくともlater stage以降であり、それまではある程度腐食は継続するものと思われる。

一方、Cr含有鋼(図11)では、腐食初期、Fe、Crなど母材成分は、炭酸ガス環境の旺盛な腐食環境²⁾の中で激しく腐食し、溶出する。しかしながら、溶出したCrは速やかに溶解度の低い腐食生成物を形成し、Cr(OH)₃として母材直上に沈殿し始める。同時に溶出したFe²⁺もFe酸化物を形成し始める。溶液中に共存するCr³⁺イオンの作用によりFeCO₃の生成は抑制され、多くは、スピネル型酸化鉄として、薄く比較的均一な皮膜をすみやかに形成し、母材からの溶出を抑制した。

材料の劣化、もしくは保護性の獲得にいたる過程の経時的な変化を、その場分析による腐食生成物の分析だけではなく、表面形態、色、質感、また、その間の腐食溶出量を実験データとして得ることを可能とした。これら情報をこれまでの知見と組み合わせることで、材料表面で起こっている現象を総合的に理解することができた。本手法は、今

後ますます使用環境が過酷化するエネルギー生産用構造材料の腐食解析にとって有用な技術となろう。

4. 結 言

過酷な使用環境にさらされるエネルギー生産用構造材料表面には環境との相互作用により、酸化被膜が形成される。材料の耐久性、信頼性を左右する酸化被膜を含んだ界面の組成、構造などには、材料の使用環境での耐酸化性、反応性などに関する情報が集約されている。それら情報を注意深く抽出し、現象理解に導くための解析技術として、非破壊、その場分析技術のいくつかを紹介した。

解析の結果、現象理解が深まり、更新された材料に対する知識が、次の高耐久、高信頼性材料の開発を実現する。鉄鋼材料の表面機能には添加元素の役割が大きい。本稿で紹介した事例では、例えば、CuやCrが使用環境との相互作用による局所的な分布変化と特異な存在状態変化を誘起され、結果として表面機能や材料の信頼性向上に寄与した。環境、成分の組み合わせが異なることで、他の添加元素が有効に機能する事例も多い。今後、地球温暖化対策から鉄鋼製造プロセスは大きく変化し、また、地政学リスクからも、使用できる添加元素には制約が見込まれる。過酷な使用環境での材料表面で進行する現象を見極め、これら添加元素の機能を最大限生かせる材料設計技術や材料表面の創り込みへの反映を絶えず意識しながら、様々な材料開発に貢献できる要素技術を構築していきたい。

参照文献

- 1) Doi, T. et al.: Surf. Interface Anal. 40, 1374 (2008)
- 2) Doi, T. et al.: Corrosion Science. 177, 108931 (2020)
- 3) Tsukazaki, Y.: J. Soc. Automob. Eng. Jpn. 55 (7), 67 (2001)
- 4) Jpn DME Forum: DME Handbook. Jpn., Ohmsha, 2006
- 5) Grabk, H.J.: Carburization, A High-Temperature Corrosion Phenomenon. St. Louis, Materials Technology Institute of the Chemical Process Industries, Inc. 1998, no.52
- 6) Holland, M.L. et al.: Int J. Pres. Ves. & Piping. 66, 125 (1996)
- 7) Grabke, H.J. et al.: Werkst. Korros. 44, 89 (1993)
- 8) Pipple, E. et al.: Mater. Corros. 50, 309 (1998)
- 9) Chun, C.M. et al.: Mater. Corros. 50, 634 (1999)
- 10) Nishiyama, Y. et al.: Mater. Trans. 46 (8), 1890 (2005)
- 11) Nishiyama, Y. et al.: Mater. Corros. 56 (11), 806 (2005)
- 12) 西山佳孝 ほか: までりあ. 52 (1), 23 (2013)
- 13) 例えば, Webber, P.R. et al.: Surface Science. 105, 20 (1981)
- 14) Shirley, D.A. et al.: Phys. Rev. B. 5, 4709 (1972)
- 15) Yeh, J.J. et al.: At. Data Nucl. Data Tables. 32, 1 (1985)
- 16) Ikeda, A. et al.: CO₂ Corrosion Behavior of Cr-containing Steels. EFC Publications, Number 13, 1994, p.59
- 17) Ikeda, A. et al.: Corrosion/84, Paper No.289 (1984)
- 18) Ikeda, A. et al.: CO₂ Corrosion Behavior of Cr-Containing Steels

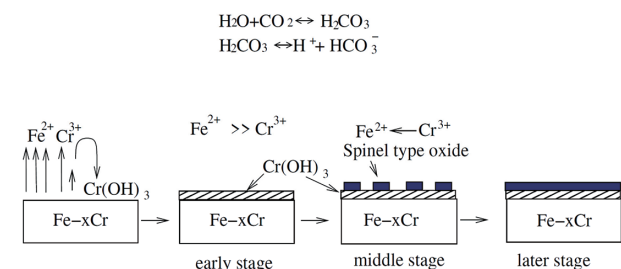


図11 Cr含有鋼の腐食生成物の時系列変化模式図²⁾
Schematic diagram of time-dependent corrosion products changing on chromium-containing steels with chromium at a 2 mass% or higher content²⁾

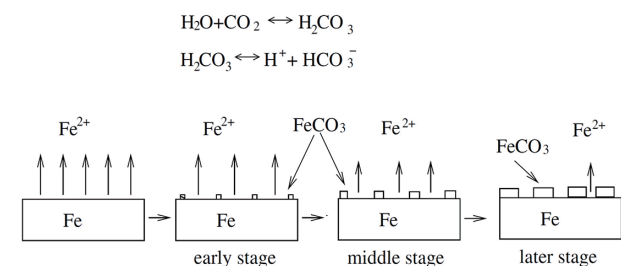


図12 Cr非含有鋼の腐食生成物の時系列変化模式図²⁾
Schematic diagram of time-dependent corrosion products changing on steels with less than 2 mass% chromium²⁾

EFC Publications no.13, 1994

- 19) Heuer, J.K. et al.: Corros. Sci. 41 (7), 1231 (1999)
- 20) Ueda, M. et al.: Corrosion/96, Paper No.13 (1996)
- 21) Doi, T. et al.: Corrosion Engineering. 60, 369 (2011)
- 22) Rull, F. et al.: J. Raman Spectrosc. 34, 267 (2003)
- 23) 山中和夫 ほか: 防食技術. 39, 249 (1990)
- 24) Melendres, C.A. et al.: Electrochim. Acta. 37, 2747 (1992)
- 25) Brook, P.A.: Corros. Sci. 12, 297 (1972)
- 26) McCarty, K.F. et al.: J. Solid State Chem. 79, 19 (1989)
- 27) 例えば, Burke, P.A.: Advances in CO₂ Corrosion. Vol.1, NACE
1984, p.3



土井教史 Takashi DOI
先端技術研究所 解析科学研究部
材料構造解析研究室 主幹研究員
博士(工学)
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891