

蛍光X線マイクロプローブ法を用いた人工すきま内の 溶出イオン濃度のその場測定

金子 道郎*・Hugh S. Isaacs*²

In situ Measurement of Dissolved Ion Concentration inside an Artificial Crevice
by X-ray Fluorescence Micro-probe Technique

Michio KANEKO and Hugh S. ISAACS

Synopsis : In this study, solution chemistries inside artificial crevices of high purity nickel and Type 316 stainless steel were investigated by *in situ* energy dispersion X-ray fluorescence microanalysis technique.

Concentration of dissolved metal ions inside the artificial crevice was successfully measured by the technique.

In case of high purity nickel, diffusion coefficient of nickel ions inside the artificial crevice was estimated as approximately $6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Super-saturation of nickel ion at steel/solution interface inside the artificial crevice prior to formation of salt films on the metal surface was detected. The concentration was about 1.4 times higher than the saturated value.

In case of Type 316 stainless steel, concentration of iron, chromium and nickel ions inside the artificial crevice were decreased similarly when the potential was stepped down to open circuit potential from 0.6 V (vs. SCE). The diffusion coefficient of these ions was estimated as $8.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

This technique is very useful for analyzing local solution chemistries.

Key words: stainless steel; pitting corrosion; pit; chloride; bromide; crevice.

1. 緒言

孔食、すきま腐食は、ステンレス鋼のような耐食合金にとって極めて問題となる局部腐食である。このような局部腐食の発生を防止するために、ステンレス鋼中のクロム含有量の増加あるいは、モリブデン、窒素のような合金元素の添加等の対策がとられる¹⁾。合金元素の添加による耐局部腐食性の向上機構に関して、従来、不働態皮膜の防食能の向上、局部腐食内の液性の変化、溶解速度の低減あるいは、溶出イオンのインヒビター効果等の観点より多くの研究が行われているが、いまだに不明な点が多い。これは、局部腐食領域内での溶出金属イオンの濃度、拡散挙動および界面での塩皮膜の形成等に対するその場観察が困難であることが原因のひとつとなっているものと考えられる。

ステンレス鋼の局部腐食内の溶出金属イオン濃度をその場分析する手法として、放射光を用いた研究結果が報告されている²⁻⁴⁾。厚さ約20数 μm のステンレス箔をプラスチック箔を用いてサンドイッチ構造とした人工すきまに10 μm のマイクロビームを照射し、得られた蛍光X線を基に溶出金属イオン濃度、塩皮膜の組成、厚みの電位依存性について詳細に検討されているものである。

本研究では、同様な手法を用いて、試験片として高純度

ニッケルおよびSUS316鋼を用い、試験片の電位を変化させたときの、人工すきま内の溶出金属イオン濃度の変化を、その場測定した。その結果、人工すきま内の溶出金属イオンの拡散および塩皮膜の形成に関して、その場測定することができたので報告する。

2. 実験方法

試験片としては、厚みが約24 μm のSUS316鋼箔および高純度ニッケル箔を用い、Fig. 1に示すような電気化学セルを作製し、実験を行った。巾2mmの金属箔をエポキシ系の接着剤を用いてメチルメタクリレート製のプラスチックブロックに装着し、その上からさらに接着剤を介して厚さ0.1mmのプラスチック箔を接着し、サンドイッチ構造とした。次に、試験片の上部断面を研磨し、バルク溶液を保持するプラスチック製の筒を接着剤を用いてブロックに付けた。なお、試験片断面に接着剤が付着することを避けるため、試験片の近傍は、半円状の窓を開け、この部分はあとでカプトン製の接着テープを巻きつけ、溶液が漏れないようにした。

試験溶液は、各種濃度のLiClおよびLiBrとの混合溶液を用いた。試験片の電位は、ポテンショスタットによって

平成13年10月10日受付 平成13年12月17日受理 (Received on Oct. 10, 2001; Accepted on Dec. 17, 2001)

* 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293-8511)

* 2 Brookhaven National Laboratory (USA)

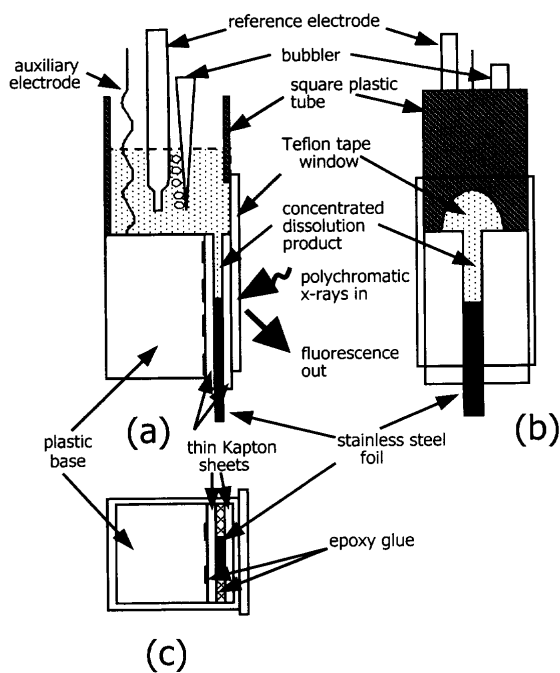


Fig. 1. The cell with a simulated one-dimensional crevice used for X-ray fluorescence microprobe measurement. (a) Vertical cross section of cell through the foil. (b) Horizontal cross section through the foil. (c) Front view of cell.

制御し（照合電極は、飽和甘こう電極を用いた）、測定中、Arガスをを用いて溶液を脱気した。

実験は、National Synchrotron Light SourceのビームラインX-26Aで実施した。ビームは、白色光を用い、スリットを用いて0.01×0.01 mmのマイクロビームとし、試験片に照射した。Fig. 2は、ビームラインのセットアップを示す。入射ビームは、45度の角度で試料に照射された。蛍光X線の検出器は、入射ビームに対して90度の角度で設置され、散乱ビームによる外乱を低減した。試験片を、ステッピングモーターにより垂直および水平方向に移動させ、腐食界面から沖合、あるいは沖合から腐食界面の溶液組成のその場測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 高純度ニッケル

Fig. 3に、本測定の条件下でNRLXRFの計算コード^{5,6)}を用いてニッケル塩化物溶液濃度とニッケルイオンの蛍光X線強度との関係を求めた結果を示す。計算の詳細については、既報を参照のこと²⁾。Fig. 3に示すように、本測定条件下においては、塩化ニッケル濃度と蛍光X線の強度とはほぼ比例関係にあることがわかる。したがって、以下の実験結果では、蛍光X線の強度がニッケルイオンの濃度に対応すると考え、議論を進めることとする。

Fig. 4に、試験片の電位を0.6 V (vs. SCE) の定電位状態とし、人工すきまの深さが約0.7 mmとなった時点で定電

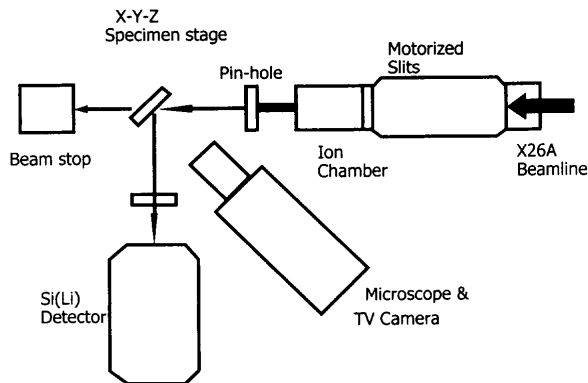


Fig. 2. X-26 beamline configuration.

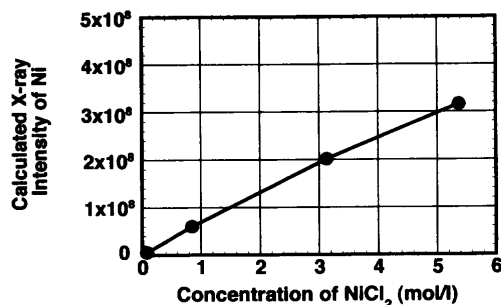


Fig. 3. Correlation between concentration of NiCl₂ and calculated X-ray intensity of Ni.

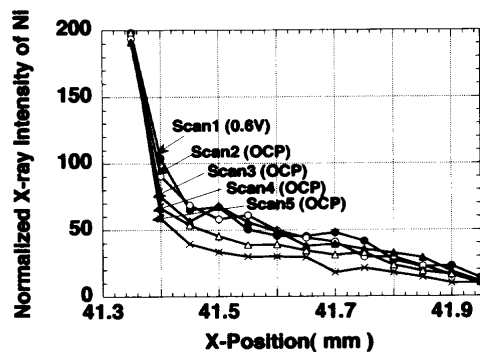


Fig. 4. Decay of normalized fluorescence intensity for nickel inside an artificial crevice. Potential was stepped down to open circuit potential from 600 mV (SCE).

位状態から自然電位へと電位を変化させ、その間、人工すきま内のニッケルイオン濃度の変化を測定した結果を示す。Scan 1は、0.6 Vの定電位状態での測定結果であり、スキャンが終了すると、ただちに自然電位状態とし、引き続きScan 2から5とスキャンを繰り返した。図中の縦軸は、測定された蛍光X線の強度をリング電流値とLive Time (s) (検出器の許容量以上に蛍光X線が入射する場合は、測定不可となる。Live Timeは実際の計測時間)で割り、規格化した値を示す。各点の計測時間はほぼ1秒で、1回の計測には(各スキャン)約15秒かかっている。また、測定は、金属/溶液界面からバルク溶液側へ向けて行った。すなわち、それぞれの測定点は同時刻で行われたものでは

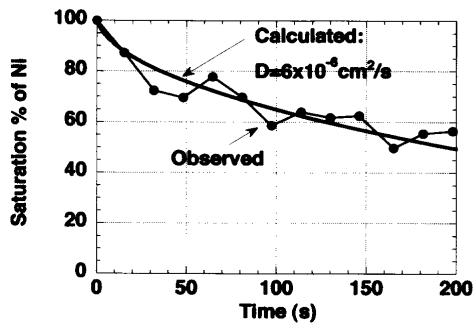


Fig. 5. Comparison between observed nickel ion concentration near the interface and calculated values. Potential was stepped down to open circuit potential from 600 mV (SCE).

ないが、0.6 Vの定電位状態での試験片の溶解速度は計測時間に対して十分遅いため（アノード電流密度は約0.5 mA/cm²）、各点での計測時刻の違いは、影響しないと考えてよいと思われる。図中の左側が金属ニッケル側で、X Positionの41.35付近がほぼ金属/溶液界面となる。人工すきま内のニッケルイオンの分布は、界面より沖合に向けて一様に低下するのではなく、界面近傍においてより大きな濃度勾配を示した。本実験において、ニッケル箔の電位を0.6Vより貴な電位へ変化させても、溶解電流値は一定値を示したことから、ニッケル表面は塩皮膜に覆われていると考えられ²⁾、界面でのニッケルイオン濃度は塩化ニッケルの溶解度に相当しているものと思われる。

IsaacsらのSUS304鋼を試験片として用いた同様な実験においても²⁾、人工すきま内における鉄、クロムおよびニッケルイオン濃度分布は、腐食界面より沖合に向けて一様に低下するのではなく、本実験結果と同様に、界面近傍でより高い濃度勾配を示した。腐食界面近傍では、沖合と比較して溶出金属イオン濃度が高く、粘性の増大あるいは溶出金属イオンの拡散定数が小さくなることによって、溶解した金属イオンが移動しにくいと、高い溶出金属イオン濃度が観察され、その結果、濃度勾配が大きくなるものと説明されている²⁾。Stokes⁷⁾らが検討したニッケルイオンの拡散定数に及ぼす塩化ニッケル濃度の影響を検討した結果において、塩化ニッケル濃度が溶解度近くに増加する場合、ニッケルイオンの拡散定数の急激な減少が観察されており、溶解界面近傍でのニッケルイオンの勾配の増大は、拡散定数の変化に起因するものと推察される。

Fig. 5は、腐食界面近傍（X Positionは41.4）で電位を0.6 Vの定電位状態から自然電位に戻したときのニッケルイオン濃度の時間変化を示すとともに、ニッケルイオンの拡散定数を 6×10^{-6} cm²/sとして、一次元の拡散方程式を用いて計算した結果を併記したものである（縦軸のSaturation%は、ニッケルイオン濃度を飽和の塩化ニッケル濃度で割った値を示す。以下、Sat.%と示す。また、横軸のTime (s)のゼロは、電位を自然電位に戻したときとする）。計算の詳細

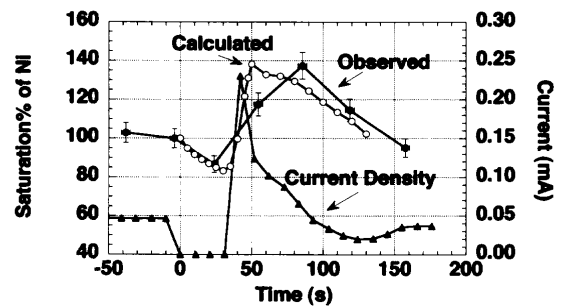


Fig. 6. Comparison between observed nickel ion concentration near the interface and calculated values. Potential was stepped down to open circuit potential and was raised to 600 mV (SCE).

細は既報を参照⁸⁾。界面近傍でのニッケルイオン濃度は約200秒後に半減したが、実測値と計算値とは極めて良い相関を示した。Stokesらの各種濃度の塩化ニッケル溶液中における拡散定数を測定した結果では、飽和のNiCl₂濃度における拡散定数を測定した結果では、約 6×10^{-6} cm²/sと、本研究結果で求められた結果が報告されており⁷⁾、計算結果は、非常に良い相関を示すものと考えられる。

次にニッケル表面での塩皮膜の溶解および形成に対するその場測定を目的として、以下の実験を行った。まず、試験片の電位を0.6 Vに保持し、次にいったん自然電位に戻した後、再び0.6 Vに戻す操作を行ったときの界面近傍でのニッケルイオン濃度の変化を測定した。測定結果をFig. 6に示す。図中の黒丸が実測値で、白丸が計算値である。0.6 Vに保持した場合には、前述のように塩皮膜がニッケル表面に形成されているものと考えられる。したがって、Fig. 6においては、0.6 Vの定電位状態でのニッケルイオン濃度を、飽和濃度、すなわち100 Sat.%と示した。試験片の電位を0.6 Vより自然電位に戻し、約40秒後に再び試験片の電位を0.6 Vに戻したが、電位が自然電位に保持される間に、ニッケルイオン濃度は、約80 Sat.%まで低下し、その後、電位を再び0.6 Vに戻すことによって、ニッケルイオン濃度は飽和値の約1.4倍まで増加した後、初期の飽和濃度へ戻った。これは、自然電位となった時点でニッケル表面の塩皮膜が溶解し、溶解したニッケルイオンが沖合に拡散することによって界面近傍でのニッケル濃度が低下し、次に0.6 Vの電位が印加された場合に、まずニッケルイオンが過飽和に濃化し、続いてニッケル塩を析出し、飽和濃度へ戻ったものと考えられる。

ニッケルイオン濃度の実測値と計算値は、試験片の電位を自然電位に戻した後、0.6 Vに保持したときに、特に違いを示した。これは、計算に電気泳動の効果を考慮に入れていないことによるものと思われる。

3.2 SUS316鋼

次に、試験片としてSUS316鋼を用い、人工すきま内に溶出した鉄、クロムおよびニッケルイオン濃度のその場測定を試みた。まず、0.9 MのLiCl+0.1 MのLiBrを含む溶液

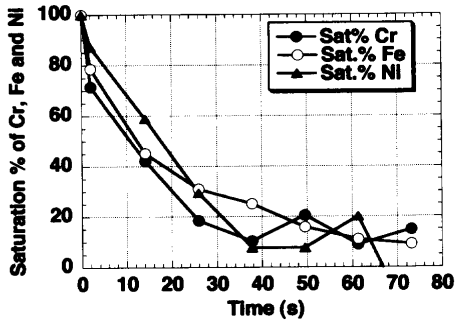


Fig. 7. Decay of iron, nickel and chromium ion concentration near the interface. Potential was stepped down to open circuit potential from 600 mV (SCE).

中で、ステンレス鋼表面に塩皮膜を形成するのに十分な電位である 0.8 V (vs. SCE) の定電位状態に保持し²⁾、約 0.2 mm の深さまで人工すきまを成長させ、続いて、電位を自然電位にし、そのときの腐食界面近傍 (界面より約 20 μm) での鉄、クロムおよびニッケルイオンの濃度変化を測定した。測定結果を Fig. 7 に示す (図中の縦軸は、各元素の X 線強度を 0.8 V の定電位状態の値で割った値を示す) が、いずれの元素ともほぼ同じように濃度が低下した。以上の観察結果より、人工すきま内における鉄、クロムおよびニッケルイオンの拡散定数はほぼ同様であると考えられる。以上の測定結果と、一次元の拡散モデルを用いて鉄イオン濃度の変化を計算した結果を併記したものを、Fig. 8 に示す。拡散定数を $8.41 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ とすると、実測値と計算値とはほぼ合致することが判明した。

4. 結言

(1) 蛍光 X 線マイクロプローブ法を用いることによって人工すきま内の溶出金属イオン濃度の変化をその場観察することに成功した。

(2) ニッケル箔を用いた実験により、人工すきま内の

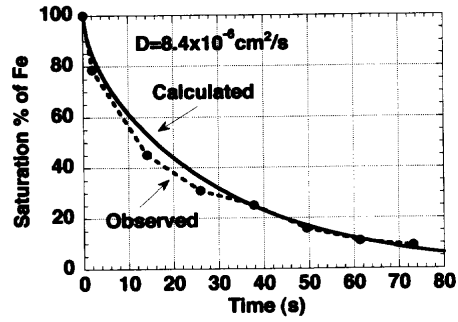


Fig. 8. Comparison between nickel ion concentrations near the interface and calculated values.

溶出ニッケルイオンの拡散定数は約 $6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ と推定された。また、塩皮膜の形成前にニッケル塩濃度が飽和値の約 1.4 倍に濃化することが観察された。

(3) SUS316 鋼箔を用いた実験により、人工すきま内では、溶出した鉄、クロムおよびニッケルイオンはいずれも腐食界面より溶液側に向けて一様に低下していることが観察された。なお、人工すきま内のクロムイオン濃度は、合金成分濃度より想定される含有量よりもかなり低い値を示した。また、上記イオンの拡散定数は $8.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ と見積もられた。

文 献

- 1) J.Sedriks: Corrosion of Stainless Steels, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, (1996), 112.
- 2) H.S.Isaacs, J.H.Cho, M.L.Rivers and S.R.Sutton: *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995), 1111.
- 3) H.S.Isaacs and S.-M.Huang: *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996), L277.
- 4) H.S.Isaacs and M.Kaneko: Proc. Int. Symp. on Pits and Pores, ECS, NJ, (1997), 341.
- 5) J.W.Criss and L.S.Birks: *Anal. Chem.*, **40** (1968), 1080.
- 6) J.W.Criss: NRLXRF, A Fortran Program for X-ray Fluorescence Analysis, Report No. Cosmic Program No. DOD-00065, Naval Research Laboratory, Washinton, DC, (1977).
- 7) R.H.Stokes, S.Phong and R.Mills: *J. Solution Chem.*, **8** (1979), 489.
- 8) M.Kaneko and H.S.Isaacs: *Corros. Sci.*, **42** (2000), 67.