

## 水溶液中における鉄の酸化に伴う金属イオンの化学状態と 局所構造の解析

### Characterization of Chemical State and Local Structure of Metallic Ions during Oxidation of Iron in Aqueous Solution

篠田弘造<sup>a</sup>, 井之上勝哉<sup>a</sup>, 鈴木 茂<sup>a</sup>  
Katsuya Inoue<sup>a</sup>, Kozo Shinoda<sup>a</sup>, Shigeru Suzuki<sup>a</sup>

<sup>a</sup>東北大学多元物質科学研究所  
<sup>a</sup>Tohoku University, IMRAM

水溶液中において鉄合金の表面から形成する初期さびの化学状態や局所構造を明らかにするために、グリーンラスト (GR) 中の Fe イオンや Cr<sup>6+</sup>や Cr<sup>3+</sup>のイオンの化学状態、局所構造を、SPring-8 BL14B2 における XAFS 測定により調べた。Cr<sup>6+</sup>や Cr<sup>3+</sup>を添加した GR の Cr K 吸収端の XANES スペクトル、およびその他の参照物質のスペクトルを測定したところ、Cr<sup>6+</sup>を添加した GR における Cr の XANES スペクトルの測定結果から、Cr<sup>3+</sup>に還元されていることなどが明らかになった。

キーワード：水溶液腐食、鉄、グリーンラスト

#### 背景と研究目的：

鉄さびの構造解析に関する従来の研究では、ほとんどの場合、大気に暴露した鉄さびが調べられており、鉄さびのほとんどが Fe<sup>3+</sup>からなるオキシ水酸化鉄 (一部マグネタイト等) になっている [1]。しかし、これらの構造解析では反応の素過程が把握できず、さび生成の反応機構については不明な点が多い。これに対し申請者らは、Fe<sup>2+</sup>を含む Green Rust (GR : Fe<sup>2+</sup>と Fe<sup>3+</sup>からなる) が中間的な鉄さびとして重要な役割を演じ、例えば GR が異種金属イオンの酸化還元に大きな影響を及ぼすことなどを明らかにしてきた [2]。本実験では、これらの知見を展開するために、制御した雰囲気中で初期さびの GR を合成し、それに表面処理等において重要な化学種を添加し、Fe の化学状態や添加元素 (特に、Cr<sup>6+</sup>や Cr<sup>3+</sup>) の化学状態の変化を、それぞれの吸収端における XANES 測定により明らかにすることとした。

#### 実験：

ここではまず、水溶液中で鉄合金の表面から形成する初期さびの化学状態や局所構造を明らかにするために、グリーンラスト (GR) を化学的に合成した [1]。その中の Fe イオンや Cr<sup>6+</sup>や Cr<sup>3+</sup>のイオンの化学状態、局所構造を明らかにするために、SPring-8 BL14B2 において XAFS 測定を行った。実験においては、GR が添加した溶液と反応する過程を調べるために、反応による局所構造や化学状態 (Fe<sup>2+</sup>→Fe<sup>3+</sup>) の変化等に注目した。また、共存する元素 (ここでは Cr) を添加した GR におけるそれらの元素の化学状態の変化についても調べ、最終的な鉄さび成分の形成過程について考察した。解析においては、金属イオンが化学状態により局所構造が異なるため、精密な Fe 吸収端、Cr 吸収端での EXAFS 測定により動径構造関数を求め、原子レベルでの構造変化を明らかにすることを試みた。

#### 結果および考察：

合成した GR の XANES スペクトル、Cr<sup>6+</sup>や Cr<sup>3+</sup>を含む溶液<sup>+</sup>を添加した GR の XANES スペクトル、およびα-FeOOH の XANES スペクトルを Fig.1 に示す。α-FeOOH は Fe<sup>3+</sup>で構成されているのに対し、GR は Fe<sup>2+</sup>の量が多くなっていることが示唆される。また、Cr<sup>6+</sup>を添加した GR のスペクトルは、GR のスペクトルよりα-FeOOH 側にあり、Cr<sup>6+</sup>を添加した GR では、Fe<sup>2+</sup>の一部が Fe<sup>3+</sup>にまで酸化していることが示唆された。これらのことをさらに明

らかにするために、 $\text{Cr}^{6+}$ や $\text{Cr}^{3+}$ を添加したGRのCrK吸収端のXANESスペクトル、およびその他の参照物質のスペクトルを測定したところ、Fig.2のような結果が得られた。 $\text{Cr}^{6+}$ を添加したGRでのCrのXANESスペクトルは、 $\text{Cr}^{3+}$ に還元されていることが分かった。

また、GRの酸化や異種元素添加によりEXAFS解析も行った。例として、Fig.3に酸化に伴う動径構造関数を示す。0.3nm付近のFe-Fe相関を示すピークがGRで大きい、それが酸化により小さくなっている。これは、GRでは $\text{FeO}_6$ 八面体が辺で結合 (Fig.4 参照) しており、それが酸化すると崩れていることを示唆している。

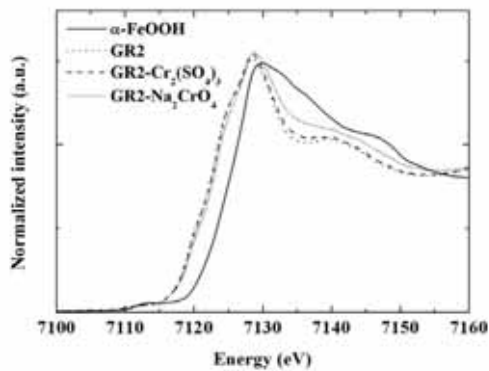


Fig.1  $\alpha\text{-FeOOH}$ 、GR および  $\text{Cr}^{6+}$ や $\text{Cr}^{3+}$ を添加したGRのFe K XANES スペクトル。

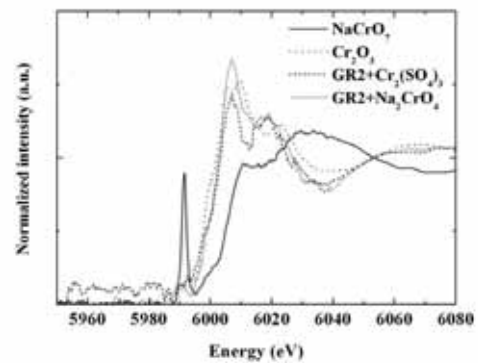


Fig.2  $\text{Cr}^{6+}$ や $\text{Cu}^{3+}$ を添加したGR、および $\text{Cr}^{6+}$ や $\text{Cu}^{3+}$ 含む参照試料のCr K XANES スペクトル。

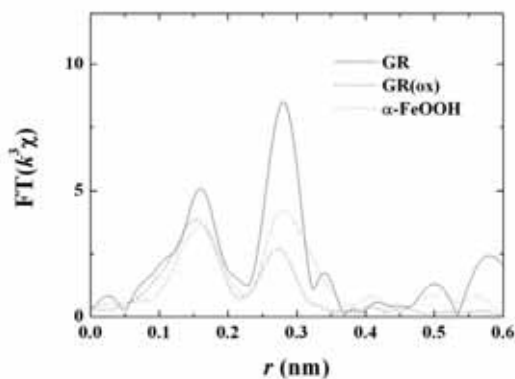


Fig.3 GR、それを酸化させたGR(ox)、及び $\alpha\text{-FeOOH}$ の動径構造関数。

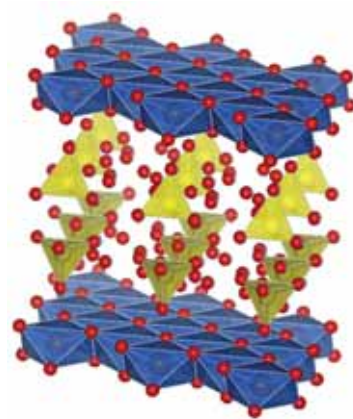


Fig.4 GR (正確にはGreen Rust 2)の構造。 $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ からなる $\text{FeO}_6$ 八面体と $\text{SO}_4^{2-}$ 四面体が層状に配列している。

#### 今後の課題：

以上のように、放射光によるXAFSによる各元素の化学状態の高精度解析により、鉄さびの成分が反応していく素過程に関する知見が得られ、これらの知見は鉄鋼の表面処理法の開発等にも応用されることが期待される。

#### 参考文献：

- [1] Y. Waseda and S. Suzuki, Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces, Springer-Verlag, Heidelberg (2005).
- [2] S. Suzuki, K. Shinoda, M. Sato, S. Fujimoto, M. Yamashita, H. Konishi, T. Doi, T. Kamimura, K. Inoue and Y. Waseda: Corros. Sci., 50 (2008) 1761-1765.