

耐候性鋼の塩化物環境下における耐食性向上に向けた Green Rust の酸化過程の X 線吸収分光(XAFS)によるその場観察
In-situ X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) Measurement in Oxidation of Green Rust for Improvement of Corrosion Resistance of Weathering Steel under Atmosphere with Chloride Ions

藤枝 俊^a, 吉野 絢^a, 高橋 洋平^b, 篠田 弘造^a, 鈴木 茂^a
Shun Fujieda^a, Aya Yoshino^a, Yohei Takahashi^b, Kozo Shinoda^a, Shigeru Suzuki^a

^a東北大学, ^b(株)日産アーク
^aTohoku University, ^bNissan Arc. Co. Ltd.

Green Rust(GR(Cl))と呼ばれる 2 および 3 価の Fe で構成された塩素を含む水酸化鉄の懸濁液において、酸化過程のその場 X 線吸収分光測定を行った。GR(Cl)懸濁液の酸化過程における Fe-K 吸収端の XANES スペクトルより、オキシ水酸化鉄の一種である γ -FeOOH の割合が増加して 3 価の Fe の割合が増加することが明らかになった。また、W イオンを添加した GR(Cl)懸濁液の酸化過程における Fe-K および W-L₃ 吸収端の XANES スペクトルより、Fe の価数が変化しても W の価数は殆ど変化しないことが示された。さらに、Fe-K 吸収端の EXAFS スペクトルより、オキシ水酸化鉄の一種である α -FeOOH の微細粒子の生成を示唆する結果を得た。

キーワード： 耐候性鋼、水酸化鉄、XAFS、その場観察

背景と研究目的：

一般鋼と比較して優れた耐大気腐食性を示す耐候性鋼は、資源保護および環境政策の観点から例えば橋梁などの大型鋼造物において防食に役立つ材料として注目を集めている。耐候性鋼における高い耐食性は、微細なオキシ水酸化鉄で構成された保護性さび層に起因する。しかし、海塩や凍結防止剤等が存在する環境下においては塩素(Cl)イオンにより保護性さび層が破壊されて耐食性が低下するため、その改善が求められている。このような観点から、本研究では鉄鋼から腐食生成物が形成される際の間生成物である Green Rust(GR(Cl))と呼ばれる 2 および 3 価の Fe で構成された塩素を含む水酸化鉄に着目した。GR(Cl)の懸濁液に酸素ガスなどを吹き込むことにより、3 価の Fe のみで構成された α -FeOOH および γ -FeOOH などのオキシ水酸化鉄が生成する[1]。このような反応は、耐候性鋼における微細なオキシ水酸化鉄で構成された保護性さび層の形成と密接に関連し、その理解は塩化物環境下における耐食性向上に役立つことが期待される。本研究では溶液中における GR(Cl)の酸化過程において Fe 等の化学状態および局所構造を系統的に評価するために、その場 X 線吸収分光測定を行った。

実験：

5°Cにおいて、鉄イオン濃度 0.2 %および鉄イオンの 2 価と 3 価の比 $[Fe(II)]/[Fe(III)]=4.5$ の条件で塩化鉄(I)および塩化鉄(III)を混合した溶液に、水酸化物イオンと鉄イオンの濃度比が $[OH]/[Fe]=1.5$ となるように NaOH 溶液を滴下して GR(Cl)懸濁液を合成した。GR(Cl)は溶液中の電位の変化や溶存酸素により容易に酸化する[2]。そこで、アルゴン雰囲気下で酸素透過性のポリエチレン袋に封入した GR(Cl)懸濁液を、密閉容器で保存して持ち込んだ。それを測定直前に大気暴露し、袋を透過した酸素により GR(Cl)が酸化する過程を X 線吸収分光測定した。また、酸化過程におよぼす W イオンの影響を調べるために、Fe 濃度に対し W イオン濃度が 5 %となるように $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ を溶解した溶液を GR(Cl)懸濁液に添加した後、その懸濁液を前述と同様の方法でその場 X 線吸収分光測定した。

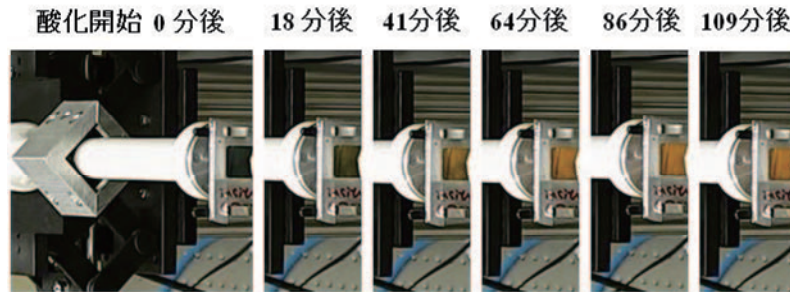


図 1. GR(Cl)懸濁液の酸化過程における観察写真。

結果および考察：

(1) Green Rust(Cl)懸濁液の酸化過程のその場 XAFS 観察

GR(Cl)懸濁液の酸化過程における観察写真を図 1 に示す。ポリエチレン袋を透過した酸素により GR(Cl)が酸化してオキシ水酸化鉄が生成するため、酸化時間の増加に伴い懸濁液は緑色から徐々に山吹色へと変化する。この酸化過程をその場測定した Fe-K 吸収端の XANES スペクトルを図 2 に示す。また、酸化開始 0 および 108 分後の EXAFS スペクトルを図 3 に示す。酸化時間の増加に伴い、Fe-K 吸収端は高エネルギー側へシフトする。つまり、懸濁液中における 3 価の鉄の割合は増加する。また、酸化開始 108 分後における EXAFS スペクトルは 0 分のスペクトルと異なり、オキシ水酸化鉄の一種である γ -FeOOH とほぼ対応する。懸濁液中において GR(Cl)から γ -FeOOH が生成する過程において Fe の化学状態と局所構造の変化を系統的に観測することに成功した。

GR(Cl)およびその酸化終了状態の主に γ -FeOOH の XANES スペクトルを用いて、GR(Cl)懸濁液の酸化過程における Fe-K 吸収端の XANES スペクトルのパターンフィットを試みた。酸化開始 36 分後のスペクトルの解析結果を例として図 4 に示す。酸化開始 36 分後のスペクトルは、GR(Cl) および γ -FeOOH のスペクトルをそれぞれ 0.42 および 0.58 倍して、それらを足し合わせることでほぼ再現出来る。このことは懸濁液中における Fe の約 42 %が 2 および 3 価の鉄で構成された GR(Cl) に由来し、約 58 %が 3 価の鉄のみで構成された γ -FeOOH に由来することを意味する。また、GR(Cl) および γ -FeOOH のスペクトルを用いることで、異なる酸化時間のスペクトルもほぼ再現することが出来た。パターンフィットにより得られた GR(Cl)および γ -FeOOH のスペクトルの割合の酸化時間に対する変化を図 5 に示す。酸化時間の増加に伴い GR(Cl)のスペクトルの割合は減少し、 γ -FeOOH のスペクトルの割合は増加する。つまり、図 2 に示した酸化時間の増加に伴う XANES スペクトルの高エネルギー側へのシフトは、GR(Cl)と γ -FeOOH のスペクトルの割合の変化によりほぼ説明できる。これらの結果より、懸濁液中において GR(Cl)が γ -FeOOH に変態して、これらの

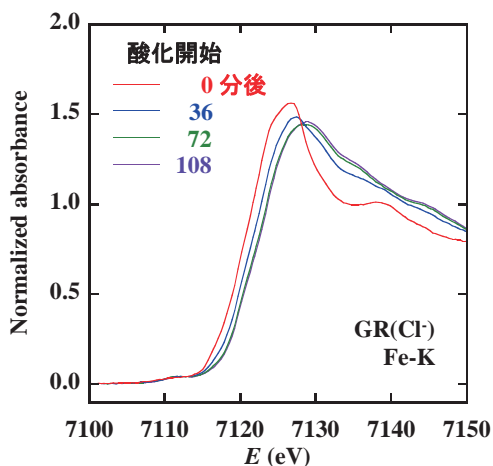


図 2. その場測定した GR(Cl)懸濁液の酸化過程における Fe-K 吸収端の XANES スペクトル。

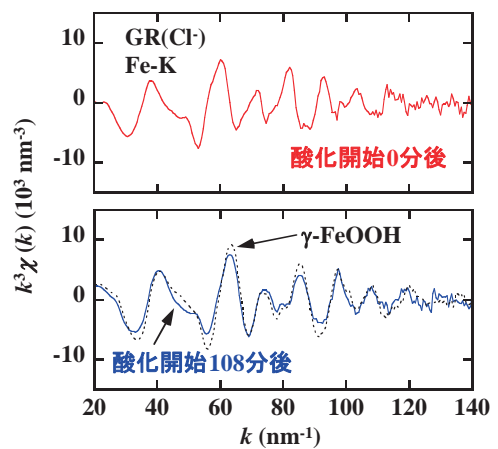


図 3. その場測定した GR(Cl)懸濁液の酸化開始 0 および 108 分後の EXAFS スペクトル。比較のために γ -FeOOH のスペクトルも示す。

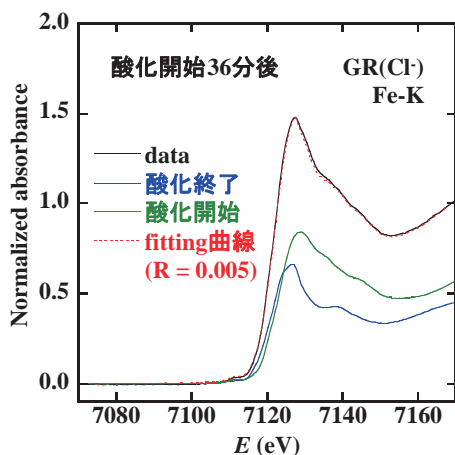


図4. 酸化開始36分後におけるFe-K吸収端のXANESスペクトルのパターンフィッティング解析結果。

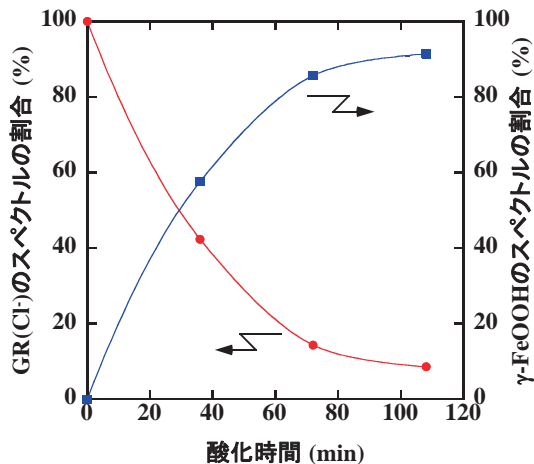


図5. Fe-K吸収端のXANESスペクトルのパターンフィッティングにより得られたGR(Cl-)および γ -FeOOHのスペクトルの割合の酸化時間に対する変化。

相の割合が変化することにより酸化が進行することが明らかになった。

(2) W イオンを添加した Green Rust(Cl-)懸濁液の酸化過程のその場 XAFS 観察

図6にWイオンを添加したGR(Cl-)懸濁液の酸化過程における観察写真を示す。図1に示した無添加のGR(Cl-)懸濁液の結果と異なり、懸濁液は酸化時間の増加に伴い徐々に茶色に変化する。Wイオンの添加により、無添加のGR(Cl-)懸濁液から得られた γ -FeOOH粒子とは異なる形態もしくは結晶構造のオキシ水酸化鉄が生成したと推察される。このWイオンを添加したGR(Cl-)懸濁液の酸化過程において、(1)と同様の方法によりFe-KおよびW-L₃吸収端のその場X線吸収分光測定を行った。図7にその場測定した(a)Fe-Kおよび(b)W-L₃吸収端におけるXANESスペクトルを示す。酸化時間の増加に伴いFe-K吸収端は高エネルギー側へシフトする。つまり、Wイオンを添加したGR(Cl-)懸濁液においても、酸化時間の増加に伴い懸濁液中における3価の鉄の割合は増加する。一方、酸化開始から終了までW-L₃吸収端は殆ど変化しない。しかし、GR(Cl-)懸濁液中におけるWの吸収端近傍におけるピークは比較のために示したW溶液(Na₂WO₄•2H₂O溶液)のみのスペクトルにおけるピークよりもブロードになる。Na₂WO₄•2H₂Oにおいて、Wイオンは四面体配位しているためXANESスペクトルは2pから5d軌道への遷移により吸収端近傍でシャープなピークを示すが、Wイオンが歪んだ八面体配位になると5d軌道のエネルギーが分裂してピークはブロードになると考えられている[3]。従って、GR(Cl-)懸濁液中においてWイオンの局所構造が変化したことが示唆される。

図8にその場測定した酸化開始140分後におけるFe-K吸収端の(a)EXAFSスペクトルおよび(b)そのフーリエ変換結果を示す。酸化開始140分後におけるEXAFS振動の周期は、参考を示した α -FeOOHとほぼ一致する。また、そのフーリエ変換において、第2および第3近接の相関のピーク

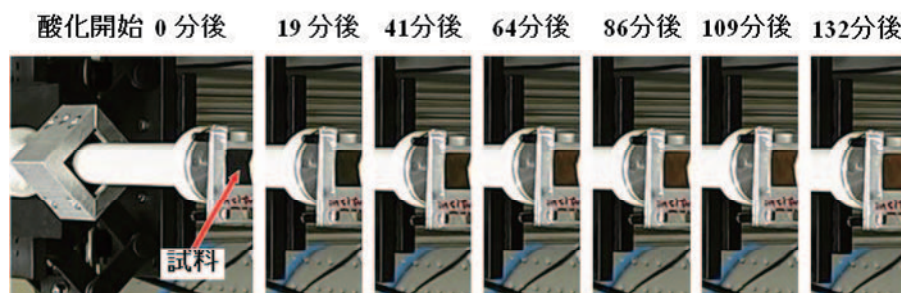


図6. Wイオンを添加したGR(Cl-)懸濁液の酸化過程における観察写真。

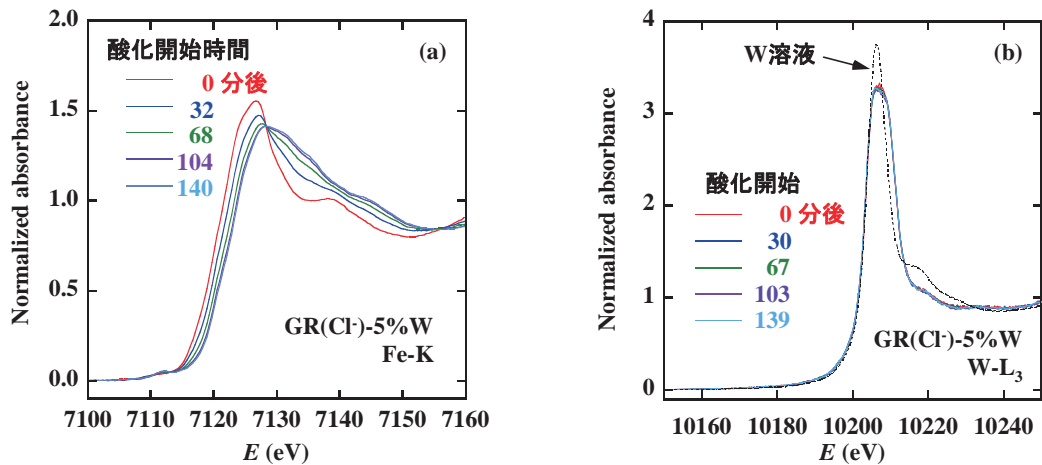


図7. その場測定により得た W イオンを添加した GR(Cl)懸濁液の酸化過程の (a)Fe-K および(b)W-L₃ 吸収端における XANES スペクトル。(b)には比較のために W(Na₂WO₄•2H₂O)溶液の XANES スペクトルも示す。

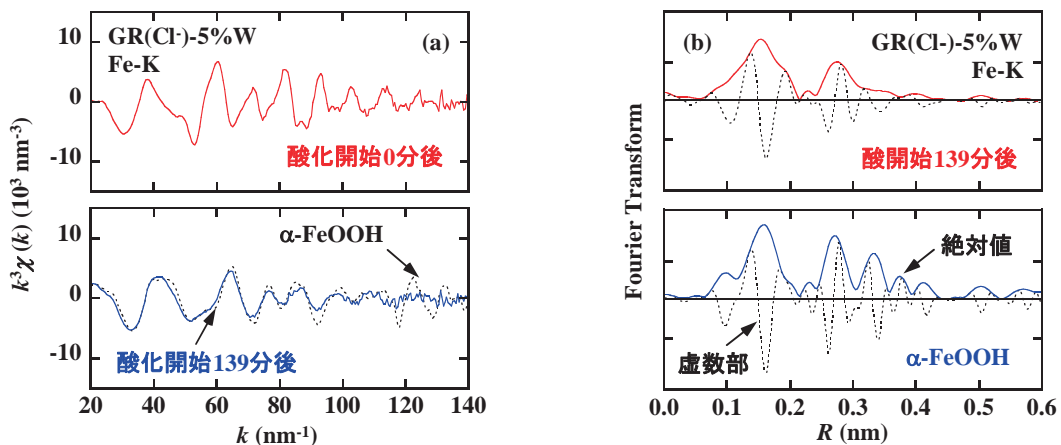


図8. W イオンを添加した GR(Cl)懸濁液の酸化開始0および139分後における Fe-K 吸収端の(a)EXAFS スペクトル。(b)139分後における EXAFS スペクトルのフーリエ変換結果。比較のために α-FeOOH の EXAFS スペクトルも示す。

クは α-FeOOH と比較して小さい。これらのピークは稜共有もしくは点共有した 2 つの FeO₆ 八面体間の Fe-Fe 相関に対応する。W イオンの添加により最終酸化生成物の粒径が極めて微細になり、表面効果によりこれらの相関が小さくなったと推察される。これらの結果から、W イオンが吸着するなどして GR(Cl)の酸化に伴う FeO₆ 八面体の分解および再構築を妨げるため、α-FeOOH の結晶成長が抑制されて微細粒子が生成したと推察される。

今後の課題：

本実験による化学状態と局所構造に関する解析を基に、GR(Cl)懸濁液の酸化過程を評価することができた。また、W イオンを添加した GR(Cl)懸濁液を用いて、耐候性鋼の保護性さび層として働く微細な α-FeOOH 粒子の形成過程も評価することができた。これらの酸化過程における pH、電位および溶存酸素の評価も行い、耐候性鋼上のさび生成機構について包括的に検討したい。

参考文献：

- [1] Ph. Refait et al., Corros. Sci., **34** (1993) 797.
- [2] F. Nagata et al., ISIJ Int. **49** (2009) 1730.
- [3] S. Yamazoe et al. J. Phys. Chem. C **112** (2008) 6869.