

これまでの鉄さびの構造解析の研究のほとんどは、大気まで暴露した鉄さびについて調べられており、ほとんどが Fe^{3+} 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。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、さび生成機構については不明なままである。これに対し申請者らは、 Fe^{2+} を含む Green Rust (GR : Fe^{2+} と Fe^{3+} からなる) が、中間的な鉄さびとして重要な役割を演じていることを明らかにしてきた。本実験では、これらの知見を産業利用に展開するために、初期さびの GR を合成し、その中の Fe の化学状態や異種元素（特に、Cu や Ni : いずれも耐食材料において重要な元素）による化学状態の変化を、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。

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) 中の Fe イオンや異種イオンの化学状態、局所構造を、Spring-8, BL01B1 において XAFS 測定を行った。実験においては特に、GR が酸素と反応して主にオキシ水酸化鉄を形成する過程を調べるために、酸化による局所構造や化学状態 ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) の変化に着目した。また、共存する元素（ここでは Cu や Ni）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、 Fe^{2+} のイオン半径は Fe^{3+} のイオン半径よりも大きいなど、金属イオンは化学状態により局所構造が異なるので、精密な Fe 吸収端、Ni 吸収端、Cu 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。

合成した GR の XANES スペクトル、硫酸銅の形で Cu^{2+} を添加した GR の XANES スペクトル、および $\alpha\text{-FeOOH}$ の XANES スペクトルを Fig1 に示す。 $\alpha\text{-FeOOH}$ は Fe^{3+} で構成されているのに対し、GR は Fe^{2+} の量が多くなっていることが示唆されている。また、 Cu^{2+} を添加した GR では、それらのスペクトルの間にあり、 Cu^{2+} を添加した GR では、 Fe^{2+} の一部が Fe^{3+} 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、 Cu^{2+} を添加した GR の CuK 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、Fig2 のような結果が得られた。 Cu^{2+} を添加した GR での Cu の XANES スペクトルは、金属 Cu まで還元されていることが明らかになった。このことは、EXAFS 解析においても明らかになった。また、これらの GR を過酸化水素水を滴下することにより強制的に酸化させた試料の XANES スペクトルを測定したところ、GR は FeOOH まで酸化し、金属 Cu は再び酸化することが明らかになった。このように、放射光を用いた各元素の化学状態を考慮した実験により、鉄さび成分の生成の素過程に関する新たな知見が得られ、これらの知見は鉄さびの制御が求められている耐候性鋼等の開発にも応用されることが期待される。

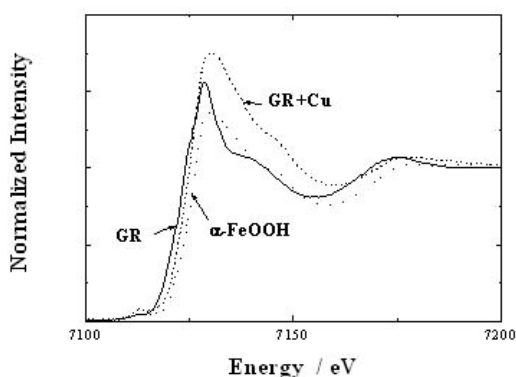


Fig.1 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、GR および Cu^{2+} を添加した GR の XANES スペクトル

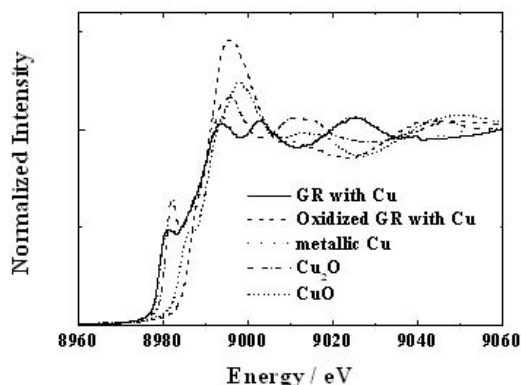


Fig.2 Cu^{2+} を添加した GR、それを酸化させた試料、金属銅、 Cu_2O および CuO の XANES スペクトル