

XAFS 法による空気酸化中の Green Rust の局所構造変化の解析 XAFS Analysis of Local Structure of Green Rust under Oxidation

菅江 清信^a, 土井 教史^a, 鈴木 茂^b, 篠田 弘造^b
Kiyonobu Sugae^a, Takashi Doi^a, Shigeru Suzuki^b, Kozo Shinoda^b

^a新日鐵住金株式会社, ^b東北大学大学院
^aNippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, ^bTohoku Univeristy.

塩化物を多く含む大気環境では、鋼材表面に形成したさび層中に β -FeOOH が生成する。 β -FeOOH のさび層中における生成機構を明らかにするために、セルロースメンブレンに含浸させた Green rust (I) の空気酸化反応中における Fe K-edge と Sn K-edge の X 線吸収スペクトル変化を SPring8BL14B2 にて測定した。また、Green rust (I) の空気酸化反応下の酸化還元電位と pH 変化における Sn の影響について検討した。その結果、Green rust (I) の空気酸化反応の初期段階において Sn (II) は Sn (IV) に酸化され、 Fe^{3+} の加水分解反応に影響することがわかった。

キーワード： オキシ水酸化鉄, Green Rust, XAFS

背景と研究目的：

社会インフラを支える鋼構造物の腐食劣化は、社会資本にとって大きな問題である。これらの鋼構造物の多くは塩化物を含む大気環境に曝されることで腐食劣化が進行する。これら腐食劣化した鋼構造物の補修には莫大な費用が生じることから、持続的な社会発展のためには新たな耐食鋼の開発や維持補修技術が渴望されている。

大気環境では、鋼の腐食は濡れ乾きが繰り返される薄膜水中で進行するため、その腐食機構は十分に理解されていない。とくに、鋼材の表面がさび層に覆われる場合、さび層が酸化剤として作用して鋼の腐食を促進することが知られている。塩化物を多く含む大気環境では、鋼材表面に形成したさび層中に β -FeOOH が生成する。これまでの研究の結果、 β -FeOOH は強い酸化剤として作用することが判明し、鋼の腐食を促進するさびであると判明した[1]。しかし、この β -FeOOH のさび層中における生成機構は未解明点が多い。これまでに、溶液化学の観点から β -FeOOH 生成機構について検討をし、 β -FeOOH は Fe^{3+} の加水分解反応と Green rust (I) の酸化反応からも生成することを明らかになった[1], [2], [3]。一方で、我々は、塩化物環境において優れた耐食性を発揮する微量の Sn を添加した鋼材を開発した[4]。2007A 期において、塩化物環境で Sn 添加鋼に形成したさび層中の Sn の K 吸収端 XAFS 測定を実施し、Sn の局所構造の鋼材組成による変化を確認し、さび層中に Sn (IV) として分散することを確認した[5]。また近年、微量の Sn イオンがさび層中の β -FeOOH の生成を抑制することを報告した[6]。

そこで本研究では、Green rust (I) と Sn を微量に含んだ Green rust (I) の懸濁液を含浸させたセルロース膜を用いて、Green rust (I) の空気酸化過程における Fe の K 吸収端と Sn の K 吸収端の XAFS を測定した。

実験：

1) 試薬と機器

試薬は全て和光純薬(株)製の特級を使用した。イオン交換水は、堀場製作所(株)製 Aquarius で製造した蒸留イオン交換水を用いた。溶液 pH は、堀場製作所(株)製 pH ガラス電極で測定した。

2) Green rust (I) の空気酸化反応における酸化還元電位と pH 変化の測定

アルゴンにて予め 24 時間予備脱気したイオン交換水 100 ml 中に、アルゴン雰囲気下で 1.6 M FeCl_2 と 0.4 M NaOH を添加し、Green rust (I) の懸濁液を作製した。溶液中に $[\text{Sn}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ の比が 1/50, 1/100 になるように SnCl_2 を添加した。比較として Sn 未添加の条件の懸濁液を作製した。その後、アルゴンから空気バブリングに切り替えることで、Green rust (I) の空気酸化を進行させた。

酸化反応中の溶液 pH と酸化還元電位を測定した。24 時間後、沈殿物を吸引濾過して回収し、空気乾燥後に X 線回折により同定した。

3) Green rust(I)の空気酸化反応の XAFS 解析

アルゴンにて予め 24 時間予備脱気したイオン交換水 100 ml 中に、アルゴン雰囲気下で 1.6 M FeCl₂ と 0.4 M NaOH を添加し、Green rust (I) の懸濁液を作製した。溶液中に [Sn²⁺]/[Fe²⁺]比が 1/100 になるように SnCl₂ を添加した。比較として Sn 未添加の条件の懸濁液を作製した。アルゴン雰囲気下にて厚さ 0.2mm のセルロースメンブレンに懸濁液を含浸し、厚さ 0.02 mm のポリエチレンフィルムで封入した。この試料を脱酸素雰囲気のチャンバーに入れて保持し、X 線吸収分光(XAFS)を測定する直前に取出し、ポリエチレンフィルムを透過する酸素により緩やかに酸化させた。その酸化過程を SPring-8 BL14B2 にて Fe K-edge と Sn K-edge の XAFS を測定した。なお、Fe K-edge は透過法にて、Sn K-edge は 19 素子 SSD 検出器を利用して蛍光収量を測定した。

結果および考察：

1) Green rust (I) の空気酸化反応過程の酸化還元電位と pH 変化に及ぼす Sn イオンの影響

図 1 に Green rust (I) の空気酸化反応過程の pH の変化を、図 2 に酸化還元電位の変化を示す。SnCl₂ の無添加時における pH の変化と酸化還元電位の変化は、報告されている結果と同様に段階的なプラトーを示して変化することを確認した。SnCl₂ を添加した場合も同様の变化を示したが、0.08 M SnCl₂ を添加した場合の pH の低下と酸化還元電位の上昇は、SnCl₂ の無添加時に比べて早くなった。一方、0.016 M SnCl₂ を添加した場合、pH の低下挙動は 300 分前後まで SnCl₂ の無添加時と同等であったが、300 分以降の pH の低下挙動は遅くなった。一方、0.016 M SnCl₂ を添加した場合の酸化還元電位は、100 分から 300 分の間は、SnCl₂ の無添加時に比べて高い電位を示したが、300 分以降の電位の上昇は緩やかであった。

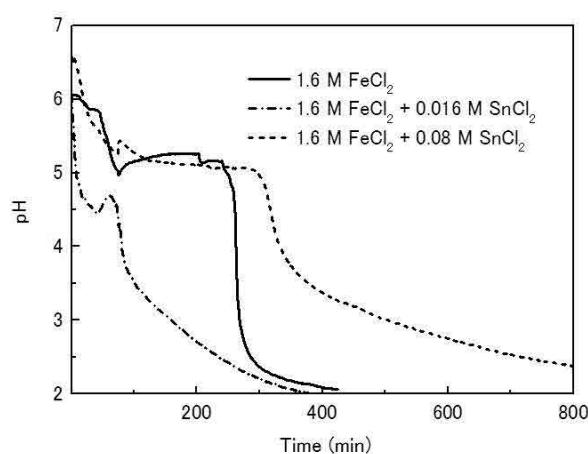


図 1. 溶液 pH の変化

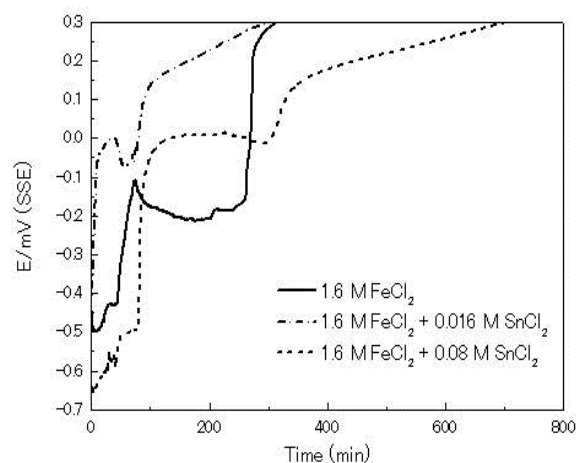


図 2. 酸化還元電位の変化

2) Green rust (I) の空気酸化反応過程の XAFS 測定

図 3 に Green rust (I) の空気酸化過程における Fe K-edge の吸収スペクトルの変化を示す。ポリエチレンフィルムを透過する酸素による緩やかな空気酸化反応であるため、試料は Green rust (I) を示す白緑色から Fe³⁺の黄茶色へゆっくりと変化した。しかし、酸化時間が経過しても Fe K-edge の吸収スペクトルはわずかにシフトするだけであり、依然として Fe²⁺が存在することが分かった。

0.016 M SnCl₂ を添加した場合も同様に、Fe K-edge の吸収スペクトルは酸化時間が経過しても顕著な変化を示さなかった。一方、Sn K-edge の吸収スペクトルは、酸化時間に従って、緩やかにシフトした。この結果から、Sn(II)より Sn(IV)へ空気酸化されたと考えられる。

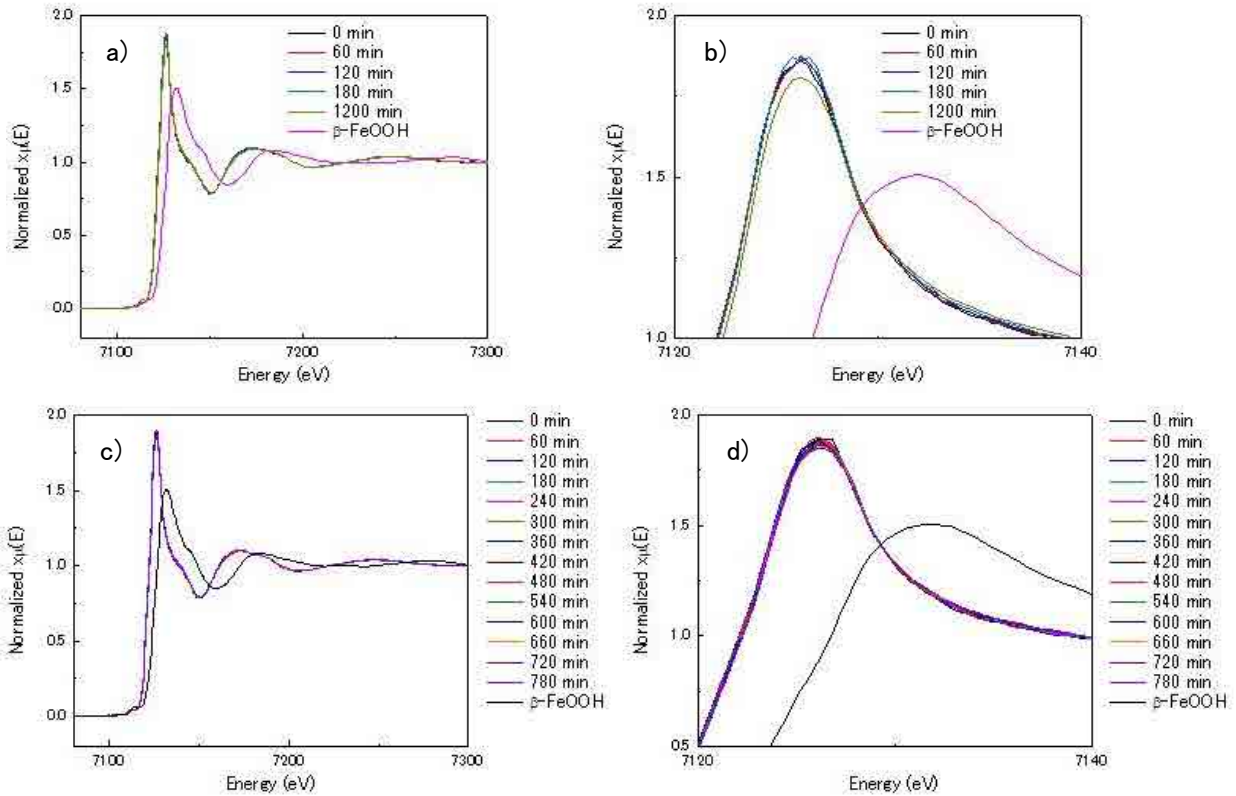


図 3. Green rust (I) の空気酸化過程における Fe K edge の吸収スペクトル変化
 a) SnCl_2 無添加, b) a) の拡大, c) 0.016 M SnCl_2 添加, d) c) の拡大

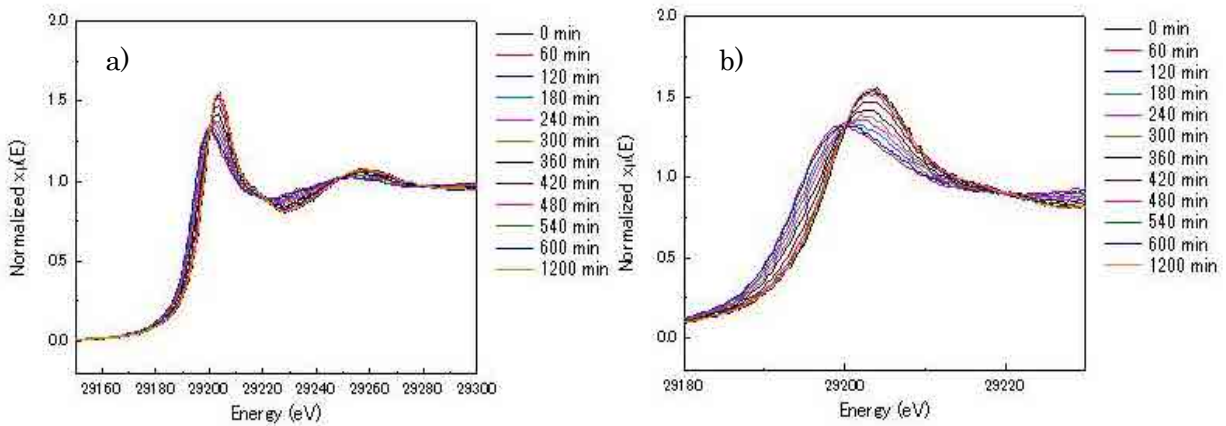


図 4. Green rust (I) の空気酸化過程における Sn K edge の吸収スペクトル変化
 a) 0.016 M SnCl_2 添加, b) a) の拡大

そこで、図 1 と 2 に示した pH と酸化還元電位の変化および図 3 と 4 の XAFS の結果から、Green rust (I) の酸化反応における Fe の酸化状態と Sn イオンの役割について考察した。図 5 に Fe-O の電位 pH 図に、Green rust (I) の酸化反応における pH と電位の変化を併記した。 SnCl_2 の無添加時は、酸化反応の進行とともに Fe^{3+} が生成する。 Fe^{3+} は中性環境では沈殿しやすく、 Fe^{3+} の加水分解反応と沈殿反応が並行して進行する。そのため、酸化反応初期段階において、溶液 pH と酸化還元電位の変化にプラトーが生じると考えられる。その後、 Fe^{3+} への酸化反応が進み、 Fe^{3+} の加水分解により pH が低下する。このような酸性水溶液中では Fe^{2+} の空気酸化反応速度は低下するため、多くの

未反応の Fe^{2+} が安定に存在すると考えられる。その結果、図 5 に示すように、酸化雰囲気であるにも関わらず SnCl_2 の無添加時は Fe(II) の領域を通過すると考えられる。

一方、 0.08 M SnCl_2 を添加すると、 Sn^{2+} は中性水溶液中では水酸化物を形成しやすい。酸化反応初期段階では、沈殿生成反応とともに Sn(II) から Sn(IV) への空気酸化反応が進行すると考えられる。また、 Fe^{2+} の空気酸化で生じた Fe^{3+} を還元にも寄与すると考えられる。その結果、 Sn(IV) の加水分解反応により酸化反応初期段階から pH が急激に低下し、酸化還元電位が貴化したと考えられる。その結果、酸化反応初期には Sn^{2+} により Fe^{3+} の生成が抑制され、 Fe(II) の領域に至ると考えられる。その後、 Sn(IV) により電位が急激に貴化し、 Fe(III) の領域へ移行し、 Fe(II) と Fe(III) の境界領域を通過すると考えられる。

0.016 M SnCl_2 を添加した場合、図 4 の XAFS の結果からもわかるように、酸化反応初期段階で Sn(II) は Sn(IV) へ空気酸化され、水酸化物の沈殿を生じたと考えられる。 SnCl_2 の添加量が少ないため、初期の pH 低下は SnCl_2 無添加と同様の挙動を示すが、 Fe^{3+} の加水分解により pH が低下し始めると Sn^{4+} の水酸化物が再溶解し、 Sn^{4+} が Fe^{3+} の配位圏に作用したと考えられる。その結果、 Fe^{3+} の加水分解反応を抑制し、pH の低下挙動が抑制されたと考えられる。

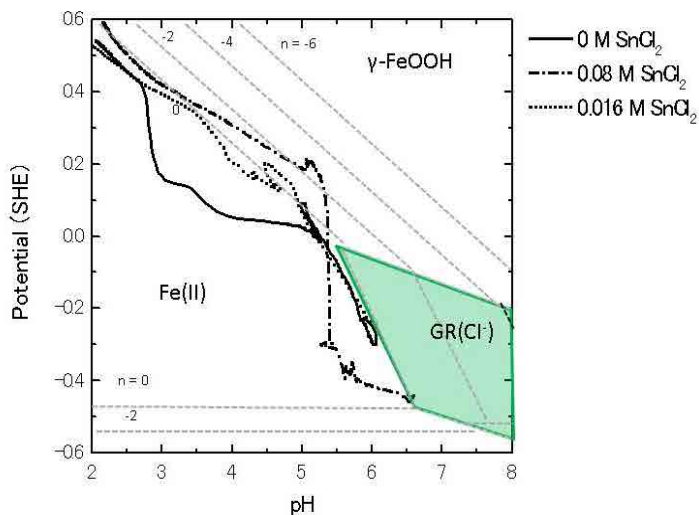


図 5. Fe-O の電位 pH 図

まとめ：

$\beta\text{-FeOOH}$ のさび層中における生成機構を明らかにするために、Green rust (I) の空気酸化反応における酸化還元電位と溶液 pH の変化、Fe K-edge の X 線吸収スペクトル変化に及ぼす Sn の影響について検討した。Green rust (I) の空気酸化反応の初期段階において Sn(II) は Sn(IV) に酸化され、 Fe^{3+} の加水分解反応に影響することがわかった。

今後の課題：

今回、ポリエチレンフィルムを透過した酸素を用いて空気酸化させたため、酸化速度が遅く、また膜中膜中に未反応の Fe^{2+} が多く残留したため、Fe K-edge の顕著な変化捉えることができなかった。今後、短時間で均一な酸化反応を進行させるために、酸化方法および膜厚さを検討する必要がある。

参考文献：

- [1] K. Sugae, T. Kamimura, R. Asakura, T. Doi, H. Miyuki, T. Kudo, *Materials and Corrosion*. In press (2018).
- [2] S.Kwon, K. Shinoda, S. Suzuki, Y. Waseda, *Corrosion Science*, **49**, 1513-1526 (2007).
- [3] C. Rémaizeilles, P. Refaite, *Corrosion Science*, **49**, 844 (2007).
- [4] T. Kamimura, K. Kasihma, K. Sugae, H. Miyuki, T. Kudo, *Corrosion Science*, **62** (2012) 34-41.
- [5] 土井教史 他、平成 19 年度 重点産業利用課題報告書, 2007A0104.
- [6] K. Sugae, R. Asakura, T. Kamimura, T. Doi, H. Miyuki, T. Kudo, *Materials Chemistry and Physics*, In Press (2018).