

# Fe人工さび初期生成過程のその場観察実験

(株)コベルコ科研 河野 研二

konok@kobelcokaken.co.jp

さびは共存イオン、温度、pH 等の因子により様々な形態を示すが、その反応機構についてはまだ良く分かっていない点が多い。そこで、さびの生成過程における結晶構造と化学状態の変化を明らかにすべく、Fe さびを人工的に生成しながらの蛍光 XAFS 測定と高エネルギー X 線回折測定を BL16B2 で行った。

経時変化観察を可能とするため、XAFS では Quick scan XAFS を、X 線回折では X 線 II と CCD カメラを組み合わせた 2 次元検出器を用いた。反応セルは蛍光 XAFS 測定と透過 X 線回折が可能な仕様とした。この反応セル内で硫酸鉄水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を混合して得られる人工さびに対して XAFS と X 線回折によるその場観察を行った。

本実験で得られた回折パターン(画像処理後)と XANES スペクトルを図1と図2に示す。時間経過によりパターン、スペクトル形状とも変化しており、人工さびの結晶構造と化学状態における変化が観測されている。

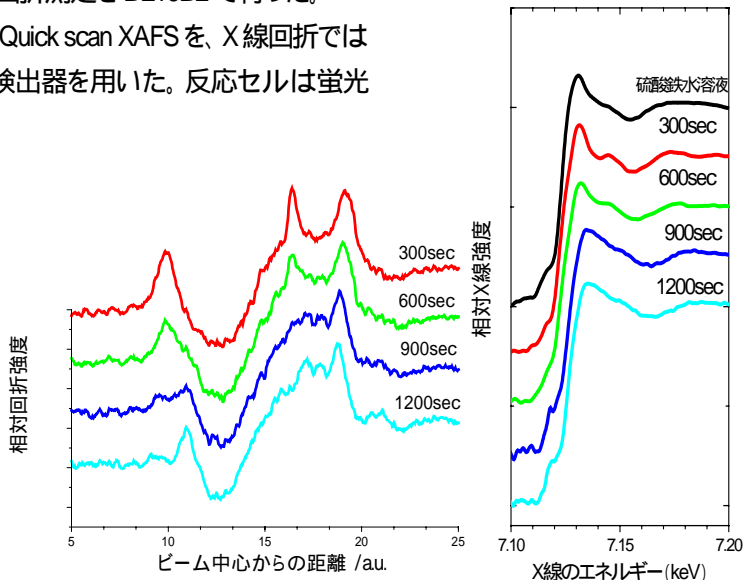


図1 Fe人工さびの回折パターン

図2 Fe人工さびのFe K $\alpha$ 吸収端のXANESスペクトル

## Fe人工さび初期生成過程のその場観察実験

(株)コベルコ科研 河野 研二、世木 隆、横溝 臣智、稲葉 雅之  
(株)神戸製鋼所 中山 武典  
大阪教育大学(現 神戸親和女子大学)石川 達雄

## 背景・目的 - 1

SPRING-8は世界最大級の高輝度・高エネルギー放射光施設として知られ、従来の実験室機器や放射光施設では困難な高い時間分解能の測定が可能である。またSUNBEAM(BL16/SPRING-8)はQuick-scan XAFS (QXAFS), X線イメージンシファイヤ(X線I.I)といったその場観察に適した設備が整備されており、神戸製鋼ではさび制御することで耐食性を向上させた新型耐候性鋼など新規機能性材料の開発に役立っている。

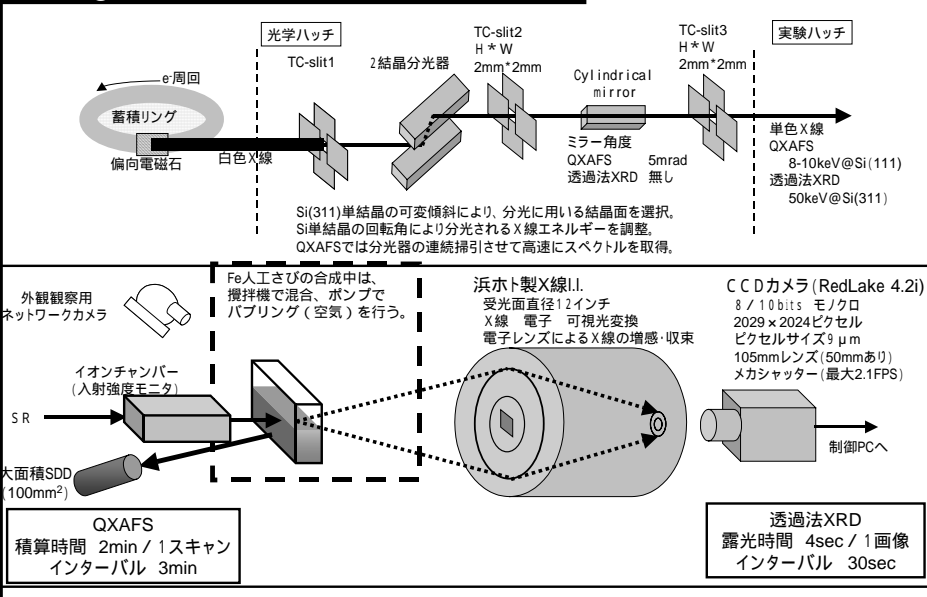
鋼の耐食性を支配するFeさびの構造や形態は添加元素と温度、pHといった諸因子が関与するが、その生成過程はまだ明らかにされていない。そこで、我々はさび生成過程の制御が可能な人工さびを対象に、局所構造と状態(XAFS)および結晶構造(XRD)の経時変化を捉える事を目指している。

今回、XAFS(8 keV)とXRD(50 keV)と異なるエネルギーに対応した反応セルを開発し、人工さびの初期生成過程のその場観察に成功した。

## 背景・目的 - 2

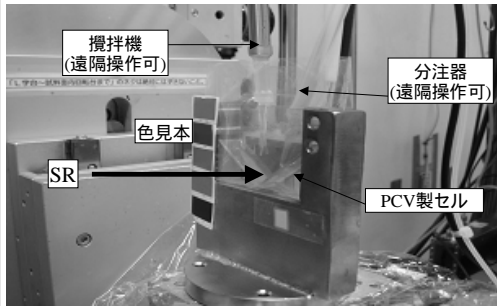
目標	対応
溶液中で初期生成過程のさびの化学状態・局所構造を明らかにする。	高輝度SR光利用XAFS
初期生成過程のさびの結晶構造を明らかにする。	SR光利用高エネルギーXRD
さびを生成させながら数十秒オーダーの時分割測定を行い、経時変化を観察する。	QXAFS
	2次元検出機利用透過法XRD
	XAFS、XRD測定両方に対応するセルを作製。

## SPRING-8 BL16B2でのin situ実験方法

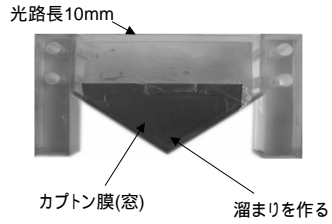


# 実験風景

まず、0.15mol/L  $\text{FeSO}_4$  溶液をPVC製セルへ滴下し測定を開始した。次に1.5mol/L NaOH 溶液を滴下し、得られるFe人工さびの状態と構造の経時変化を捉えた。

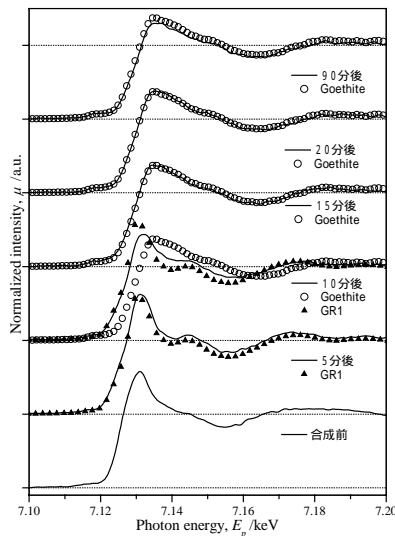


上記以外に、バブリング(空気)用チューブが含まれる

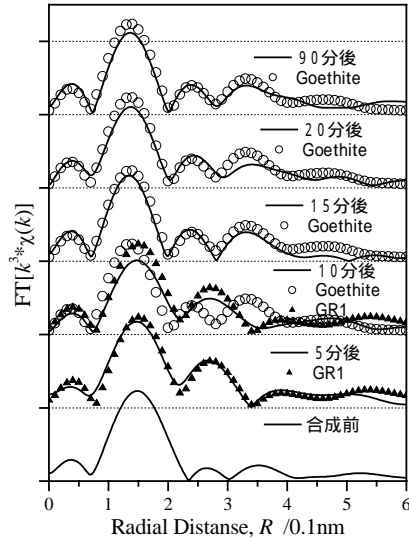


セルの拡大画像

# QXAFS測定結果

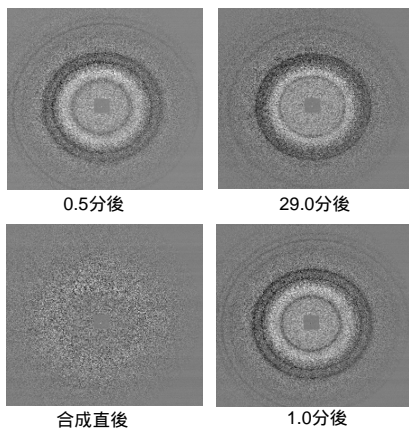


XANESスペクトル (Fe K吸収端)



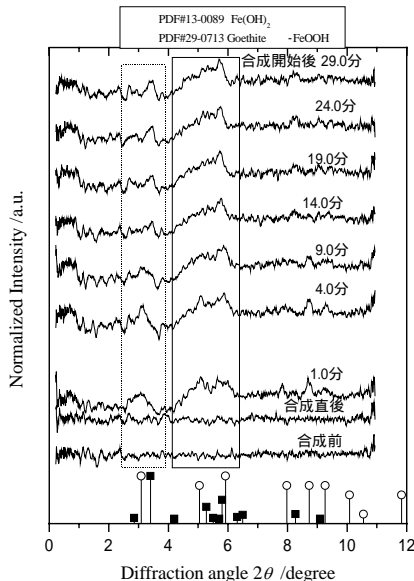
Fe原子周辺の動径分布関数

# 透過法XRD測定結果

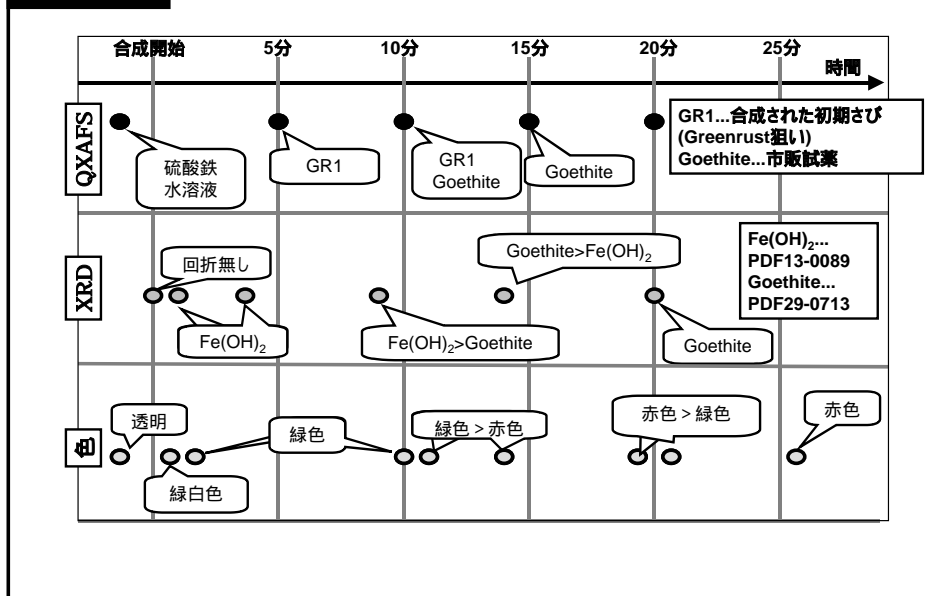


Fe人工さびの回折画像と回折プロファイルの経時変化

(上: デバイリング, 右: 回折プロファイル, 横軸は $\text{CeO}_2$ で校正)



# 測定結果



# まとめ

これまで、未知であったFeさび生成過程の初期変化 (Fe(OH)<sub>2</sub> Goethite ( -FeOOH)) を 時分割(分オーダー)で観察することに成功した。

今後は、本実験手法を用いてさびを緻密化することでFeの耐食性向上に著しく効果のある微量成分 (Cu,Ti等)の測定を進めて行く予定である。