

さび生成過程における微量添加元素の in-situ XAFS 測定

(株)神戸製鋼所 稲葉雅之

inaba.masayuki@kobelco.com

近年橋梁分野を中心に、さびでさびを制する耐候性鋼が注目されている。耐候性鋼では、自然環境において Cu, Ni, Cr 等の合金元素が作用しさび層を緻密化することによって、高い耐食性が発揮されるものと考えられている。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、特に初期の反応機構については良く分かっていない。さび中の合金元素の振る舞いについても同様である。そこで、初期のさび生成過程における合金元素の挙動を明らかにすべく、Cu を添加した Fe さびを人工的に生成しながら蛍光法による Quick scan XAFS 測定を行った。

XAFS 測定は SPring-8 BL16B2 で行い、Quick scan モードを用いた。検出器は単素子 SDD (受光面積 100mm²) を用いた。反応セル内で初期溶液 (硫酸鉄水溶液 + 硫酸銅水溶液、Cu/Fe の原子比 0.1) と水酸化ナトリウム水溶液を混合して人工さびを生成させながら、Cu K 吸収端での蛍光 XAFS 測定を行った。反応中は沈降防止のための攪拌を行い、大気バブリングは無し / 有りの 2水準とした。

本実験で得られた Cu K 吸収端 XAFS スペクトル (大気バブリング有り) を図 1 に示す。吸収端形状の変化より、さび中の Cu は反応初期には金属の状態で存在しているが、反応の進行とともに酸化数が増加し、酸化物ないしは水酸化物の状態で存在するようになることが確認された。

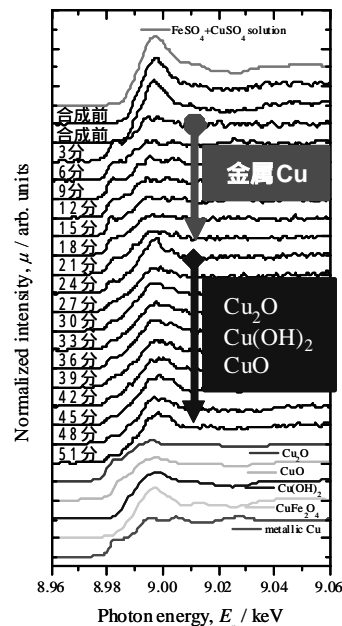


図 1 Cu 添加人工さび試料における Cu K 吸収端 XAFS スペクトル (大気バブリング有)

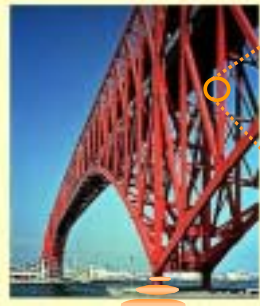
さび生成過程における 微量添加元素の *in situ* XAFS 測定

稲葉雅之*、中山武典*、石川達雄**
世木 隆***、河野研二***、横溝臣智***
*(株)神戸製鋼所
** 神戸親和女子大
*** (株)コベルコ科研

第5回産業利用報告会

2008年9月19日 日本科学未来館

背景：環境に柔軟で強靱な材料の開発



従来材さび層
(粗大)



開発材さび層
(緻密)

Good!

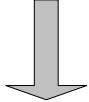
さびに強い新材料の適用

緻密な表面さび層で鋼材の腐食進行を防ぐ。

背景：耐候性鋼における合金元素の作用

人工さび実験

合金元素によるさびの緻密化



わかったこと

Effects of alloying elements on *particle size* obtained by *N2 absorption* of rusts

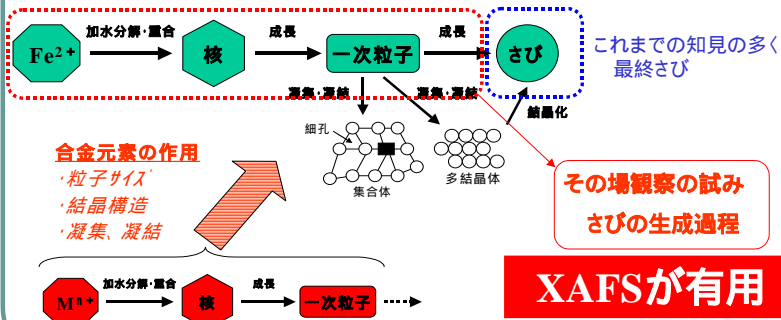
Rusts	Cu	Cr	Ni	Ti
-FeOOH			○	○
-FeOOH				
-FeOOH	○	○	○	
Fe ₃ O ₄	○			○
X-ray amorphous				

↑ : rise, : unchanged, ○ : fall, : marked fall
 Unfavorable ←-----→ favorable

- 添加効果はさび成分で異なる。全てのさび成分を緻密化する単独の元素はない
- 耐食性向上のポイントは、環境から予想されるさび組成を考慮し、複数の合金元素を選ぶこと

評価手法の選定

鉄さびの生成過程と合金元素の作用



固体/液体等の試料状態を問わずに、局所構造・化学状態が得られる。

Quick scan XAFSの実現により、経時変化の追跡も可能になってきた。

研究のアプローチ

目標: SR-XAFSにより、硫酸鉄/アルカリ溶液系で形成される - FeOOHさびの生成過程 (グリーンラスト の酸化過程) を追跡。合金元素有無での比較で作用を確認。

SPring-8サンビーム (BL16B2)において、

- 従来方式のStep Scan XAFS法
最終生成物の確認、これまでに実施。
- 新方式のQuick Scan XAFS法
生成挙動の追跡測定を実施。
まず主成分Feでの確認、次に微量合金元素での確認
- 同じ試料環境での高エネルギーXRD
XAFSデータの検証、長距離情報、高速測定の可能性

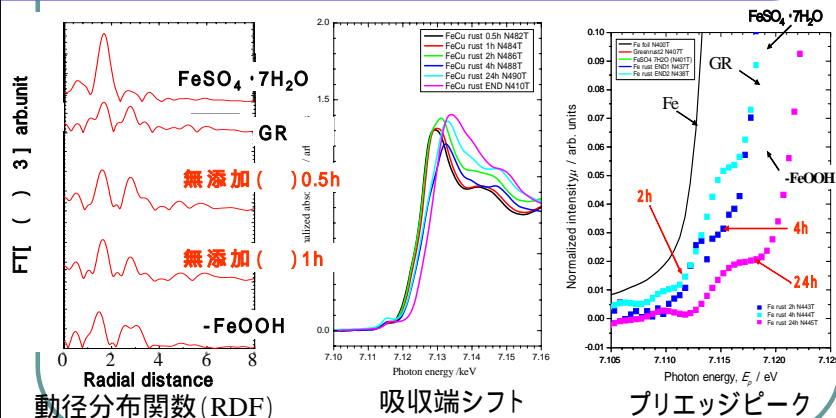
これまでに得られている結果

- ラボ実験
 - 無添加、Cu添加のいずれのFeSO₄水溶液も、NaOH添加後、モスグリーン 緑灰色 灰色 黒色 茶色と変化(24時間まで)
 - ラボXRDでは、水洗、ろ過、乾燥後の最終生成物はα-FeOOHさび。
 - 最終生成物の比較で、顕著なCu添加による微細化効果は見られず。
- 通常のXAFS測定 (step scan XAFS)
 - 硫酸鉄/アルカリ溶液系で形成されるα-FeOOHさびの生成過程 (グリーンラスト の酸化過程) における変化 (0 ~ 24h) をSR-XAFSで追跡。
EXAFSからのRDF変化、XANESでの吸収端/プレッジピークのシフトを確認。
 - Cu添加は、生成過程のさび構造・化学状態に大きく影響を与える。

課題: これらの結果は、実際の生成挙動を直接反映しているか? 変質や非同期観測の問題はないか?

対策: Quick scan XAFS法 + 透過モードXRD
同じ測定環境を実現できる試料ホルダ

Step scan XAFSで得られた結果



人工さび試料について

従来の流れ

金属イオン含有水溶液の調製
0.05M FeSO₄水溶液 + CuSO₄・5H₂O
金属/Fe = 0.1 (原子比)

グリーンラスト (GR) 生成
溶液100mlに1M NaOH 溶液30mlを混合しpH調整 (pH=12~13)

熟成
常温、N₂雰囲気下で攪拌
経過時間を変えて取出し(0/0.5/1/2/4/24hr)

Step scan XAFS による測定
@SPring-8
BL16B2

ラボ装置での XRD測定

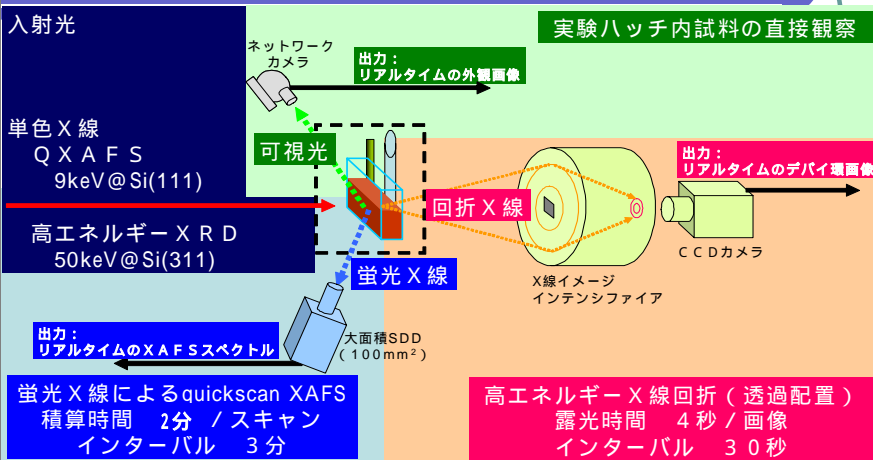
今回の狙い

オンラインで実施
金属イオン含有水溶液の調製
グリーンラスト 生成
熟成

同時にXAFS測定
Quick scan XAFS
同じ系でXRDもしたい

溶液反応セルをはじめとしたシステム構築が必須

さびの生成プロセス観察 (複合型 *in situ* 実験)



さびの生成プロセス観察 (複合型 *in situ* 実験)

***in situ* 測定用セル**

攪拌機 リモート可 分注器

SR光 反応槽

- セル内で0.15mol/L FeSO₄溶液と1.5mol/L NaOH溶液を10:3の比率で混合
- 蛍光XAFSと透過XRDで時分割測定可能な仕様
光路長10mm、ポリカーボネート製、50 μm厚カプトン窓

XAFS : 状態、局所構造
GreenRust Goethiteを確認

after 5400sec.
after 1200sec.
after 900sec.
after 600sec.
after 300sec.
before mixing

Goethite
中間状態
Green Rust
液中Fe

Photon energy, E, keV

外観: 化合物の色
緑白色 (GreenRust)
茶褐色 (Goethite) の変色を確認

混合前 5分後 10分後 30分後

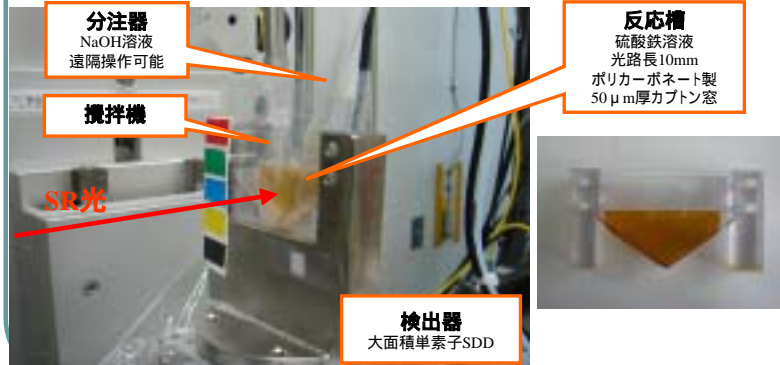
XRD : 結晶構造
デバイ環の連続変化を確認

混合前 5分後 10分後 30分後

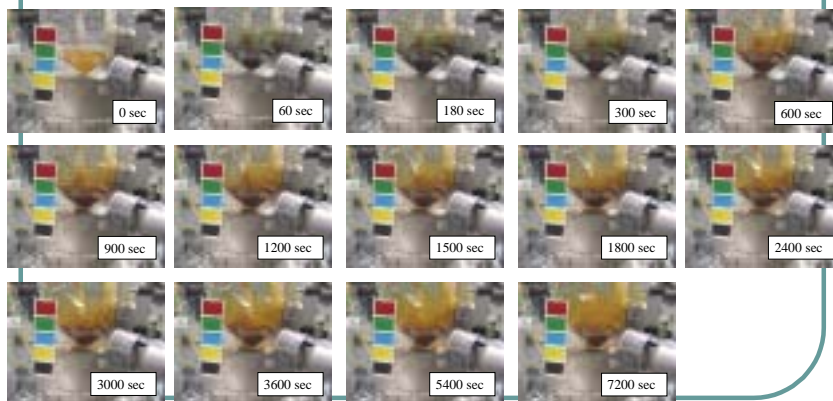
デバイ環から変換した回折プロファイルでGreenrust 同定、Goethiteへの変化を確認

in situ測定用セル

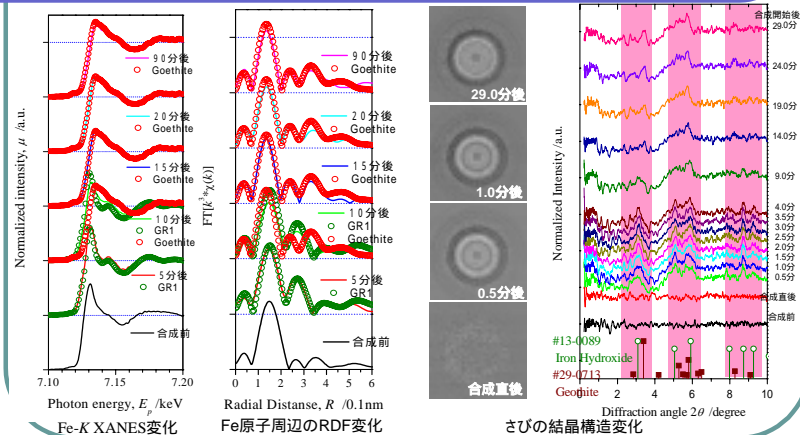
分注器で両水溶液混合させてオンラインでさび合成 逐次追跡



無添加さびの外観変化

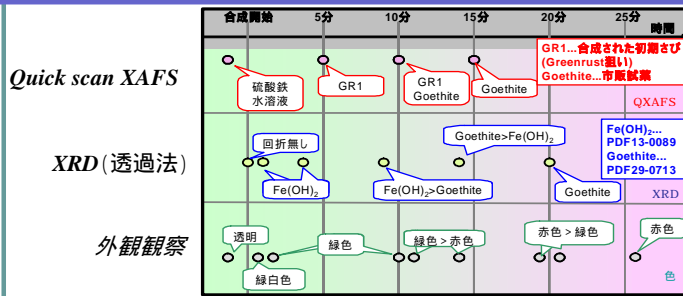


無添加さびのQXAFS(Fe-K)と透過XRD



Green Rust 混合状態 Goethite $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 混合状態 Goethite

無添加さびの生成プロセス

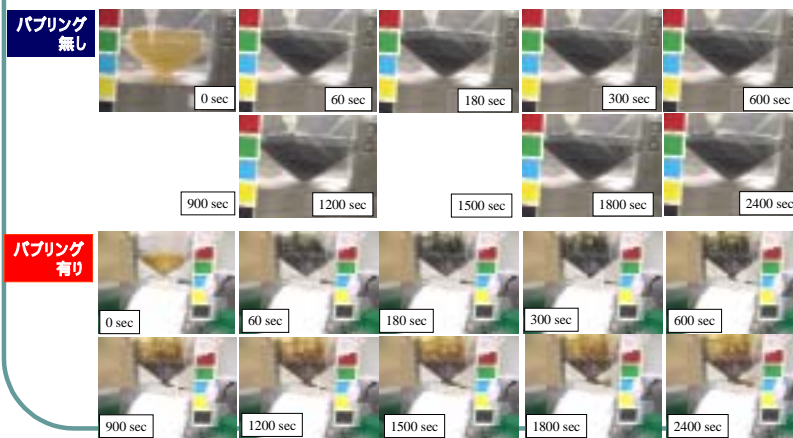


複数手法の組み合わせにより、これまで未知であったFeさび生成過程の初期変化を時分割(分オーダー)で観察することに成功した。

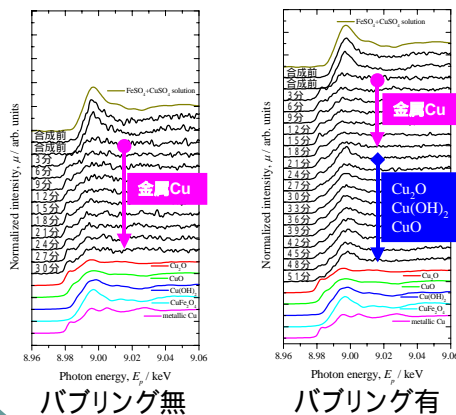


今後は、本実験手法を用いてさびを緻密化することでFeの耐食性向上に著しく効果のある微量成分(Cu, Ti等)の測定を進めて行く予定である。

Cu添加さび(バブリング有/無)の外観変化



合金元素(Cu)の変化 Cu-K XAFS



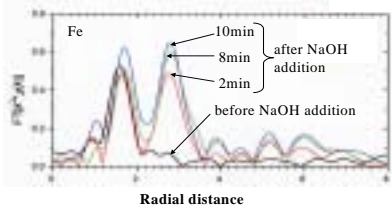
結果
 Cuの連続測定に成功
 経時変化を確認
 バブリング有で反応促進

課題
 微量のためスペクトル形状が良くない

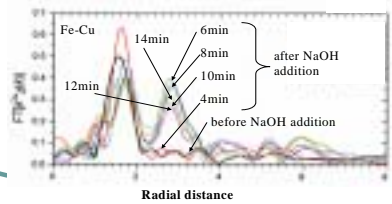
対策
 19素子SSDを利用した quick scan XAFS

合金元素 (Cu) の影響 Fe-K XAFS

Quick Scan XAFS法 / 無添加のFe周りEXAFS



Quick Scan XAFS法 / Cu添加のFe周りEXAFS



Cu添加では、

4min後でも2ndピーク現れて
いなく、GR が十分に形成さ
れない。

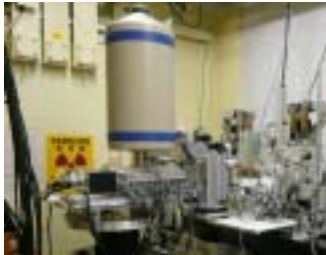
6min以降、2ndピーク現れる
が、無添加に比べて、ピーク強
度低い。



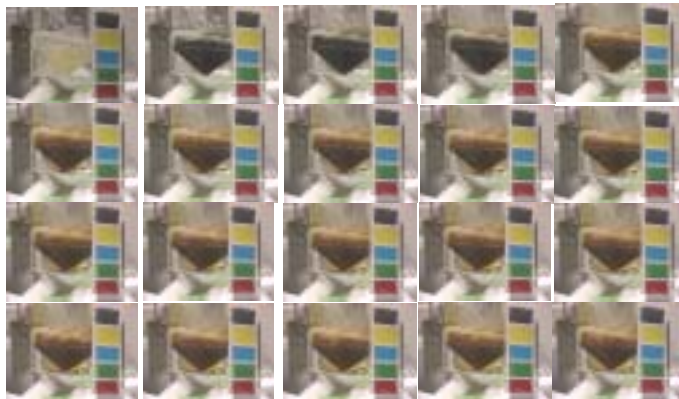
Cuは、-FeOOHさび生成初
期過程で、沈殿物や局所構造
への影響示唆。

速報：2008A期実験の新要素

- 19素子Ge-SSD検出器の利用
 - JASRI殿より拝借 (共同体でも2008Bより利用可能)
 - Quick scan XAFSへの完全対応はしていない
- 反応セルの改良
 - 窓材変更で無色透明化
 - バブリング方法の変更

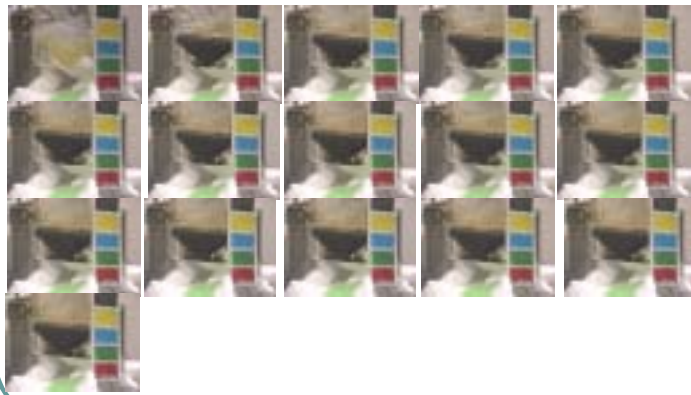


Fe-Cuさび、Airバブリング (新セル)



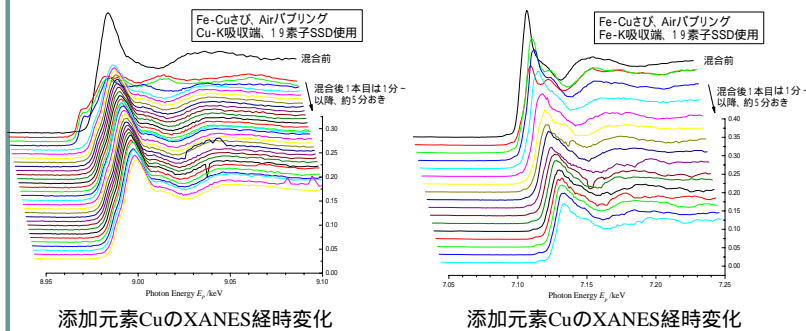
窓材の無色化により、生成さびの色の変化が一層クリアに観察できるようになった。

Fe-Cuさび、N₂バブリング



バブリングしっぱなしでは沈降気味でスペクトルが歪む。
今回はバブリング1分 静置1分 測定を繰り返した。

人工さび *in situ* 実験 (19素子利用)



添加元素CuのXANES経時変化

添加元素CuのXANES経時変化

主成分Fe:	初期 Fe(OH) ₂	15分以降 Goethite
添加元素Cu:	金属Cu	Cu ²⁺ 酸化物/水酸化物

まとめ

1. SPring-8 BL16B2(サンビーム)において、硫酸鉄/アルカリ溶液系で形成される -FeOOHさびの生成過程(グリーンラストの酸化過程)を、合金元素(Cu)の作用との関連で、**XAFS測定により追跡した。**
2. 従来方式のStep Scan XAFS法では1測定に10分以上要したが、新方式の**Quick Scan XAFS法**を適用することにより、**数分間隔での情報**が得られた。
 - 反応開始後30分以内の挙動を捉えることに成功した。
 - 微量添加元素(Cu)の測定に成功した。
 - 空気バブリングによる反応促進効果を確認した。
3. **合金元素の沈殿物生成や局所構造への影響が示唆された。**
4. 19素子SSD+quick scan XAFSを用いることにより、さび生成過程の挙動評価を詳細に行える目処を得た。
5. サンビームにおけるその場評価(*in situ*測定、時分割測定)のひとつの方向性を示した。