

## リン酸イオンおよび亜鉛イオン共存下における耐食性制御に向けた Green Rust の水溶液中酸化過程の X 線吸収分光測定によるその場評価 In-situ XAFS Measurements of Green Rust during Oxidation in Aqueous Solution for Control of Corrosion Behavior under Phosphate Ion and Zinc Ion Environments

藤枝 俊<sup>a</sup>, 鈴木 茂<sup>a</sup>, 篠田 弘造<sup>a</sup>, 高橋 洋平<sup>b</sup>  
Shun Fujieda<sup>a</sup>, Shigeru Suzuki<sup>a</sup>, Kozo Shinoda<sup>a</sup>, Yohei Takahashi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>東北大学, <sup>b</sup>(株)日産アーク  
<sup>a</sup>Tohoku University, <sup>b</sup>Nissan Arc. Co. Ltd.

2 価および 3 価の鉄で構成された Green Rust(GR(Cl))と呼ばれる水酸化鉄の懸濁液にリン酸イオンおよび亜鉛イオンを添加することにより、リン酸亜鉛処理を施した鋼板の腐食過程の初期を模擬して、その酸化過程を調べた。リン酸イオンおよび亜鉛イオンを添加した懸濁液の最終酸化状態における EXAFS スペクトルを解析することにより、水溶液中における溶存酸素との酸化反応により GR(Cl)は主にオキシ水酸化鉄の一種である  $\gamma$ -FeOOH に変態することを示した。また、その水溶液中酸化過程の XANES スペクトルを解析することにより、リン酸イオンおよび亜鉛イオンの添加により、GR(Cl)の変態は遅延することを示した。さらに、GR(Cl)の変態の遅延におよぼすリン酸イオン添加の影響は、亜鉛イオン添加の影響よりも大きいことが明らかになった。

キーワード： 水酸化鉄、XANES、その場測定

### 背景と研究目的：

リン酸亜鉛溶液を用いて鉄鋼表面にリン酸亜鉛( $Zn_3(PO_4)_3 \cdot 4H_2O$ )およびリン酸亜鉛鉄( $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ )から成るリン酸塩被膜を化学的に生成させると、鋼板の耐食性は向上する。このような処理はリン酸亜鉛処理(単にリン酸塩処理と呼ばれることもある)と呼ばれ、塗膜の密着性も向上することから、自動車用および家庭電化製品用の鋼板などに広く利用されている。これまでに、例えば、被膜を厚くする方法、防錆油を染み込ませる方法および被膜中のリン酸亜鉛の割合を増やす方法などによりリン酸亜鉛処理を施した鋼板の耐食性は向上することが報告されている。さらに高い耐食性を得るには、リン酸塩被膜と鋼板の界面で生じる腐食過程の理解を深めることが重要である。

鉄鋼の腐食生成物の形成における反応初期において、2 価および 3 価の Fe で構成された Green Rust(GR)と呼ばれる水酸化鉄が中間生成物として生じ、その酸化が腐食生成物の形成において重要な役割を担うことが報告されている[1]。このような知見に基づくと、リン酸イオンおよび亜鉛イオンを添加した GR は、リン酸亜鉛処理を施した鋼板の腐食過程の初期を模擬した状態と考えられる。最近、我々は Cl イオンを含む Green Rust(GR(Cl))の懸濁液を化学的に合成し、その水溶液中酸化過程を X 線吸収分光測定することにより化学状態および局所構造をその場評価することに成功した[2][3]。本研究では、リン酸亜鉛処理を施した鋼板の耐食性向上に向けて、リン酸イオンおよび亜鉛イオンを添加した GR(Cl)懸濁液の X 吸収分光測定を行った。化学状態と局所構造を解析することにより、水溶液中酸化過程におよぼすリン酸イオンおよび亜鉛イオンの影響を調べた。

### 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 $[Fe(II)]/[Fe(III)]=4.5$ の条件で塩化第一鉄および塩化第二鉄を混合した溶液に、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

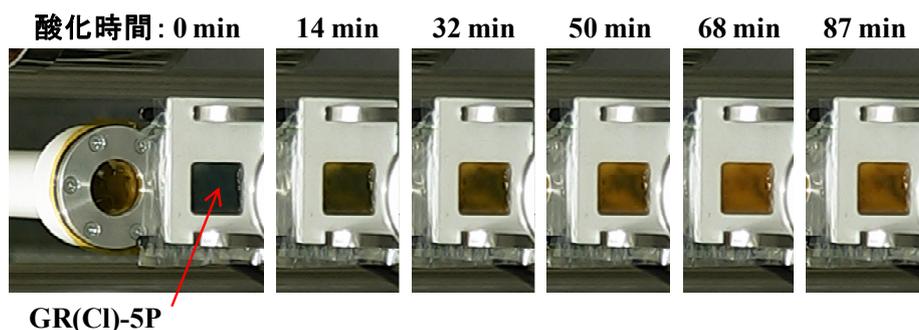


図 1. 酸化過程における GR(Cl)-5P の写真

位の変化や溶存酸素により容易に酸化する。そこで、酸素濃度を 0.1%以下に制御したグローブボックス中において、Fe 濃度に対してリン酸イオン濃度が 5%となるようにリン酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )85%溶液を添加して懸濁液(GR(Cl)-5P)を用意した。同様の方法で亜鉛イオン濃度が 5%となるように塩化亜鉛( $\text{ZnCl}_2$ )を添加した懸濁液(GR(Cl)-5Zn)を用意した。比較のために、リン酸イオンおよび亜鉛イオンを添加していない懸濁液(GR(Cl)-Blank)も用意した。これらの懸濁液を酸素透過性のポリエチレン製のサンプルホルダーにセットした後、密閉容器で保存して SPring-8 に持ち込んだ。試料は測定直前に大気暴露し、ポリエチレン膜を透過して懸濁液中に侵入した酸素により GR(Cl)が酸化する過程を X 線吸収分光測定により評価した。

#### 結果および考察：

(1) リン酸イオンを添加した水溶液中における Green Rust (Cl)の酸化過程のその場 XAFS 観察

図 1 に酸化過程における GR(Cl)-5P の写真を示す。試料セルを透過した酸素により水溶液中で 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。この過程のその場測定により得た Fe K 吸収端の XANES スペクトルを図 2 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し、懸濁液中における 3 価の鉄の割合は増加する。酸化前および酸化終了状態における懸濁液の EXAFS スペクトルを図 3 に示す。また、比較のためにオキシ水酸化鉄の一種である  $\gamma\text{-FeOOH}$  のスペクトルも示す。酸化終了状態における懸濁液の EXAFS スペクトルの振動周期は酸化前とは異なり、 $\gamma\text{-FeOOH}$  とほぼ対応する。つまり、懸濁液中において 2 価および 3 価の鉄イオンで構成された GR(Cl)が 3 価の鉄イオンで構成された  $\gamma\text{-FeOOH}$  へ変態するために XANES スペクトルにおいて、Fe K 吸収端が酸化時間の増加に伴い高エネルギー側にシフトしたと推察される。そこで、主に GR(Cl)を含む酸化前の

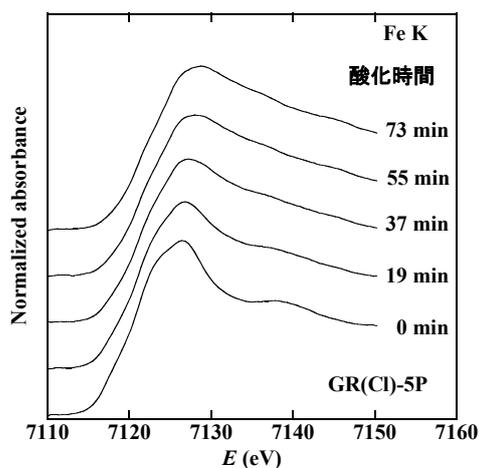


図 2. その場測定により得た GR(Cl)-5P の酸化過程における Fe K 吸収端の XANES スペクトル。

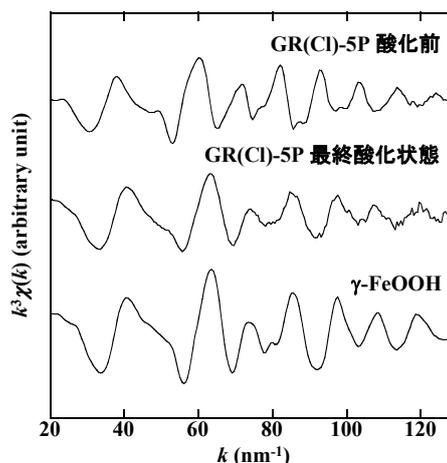


図 3. 酸化前および酸化終了状態における GR(Cl)-5P の EXAFS スペクトル。比較のために  $\gamma\text{-FeOOH}$  のスペクトルも示す。

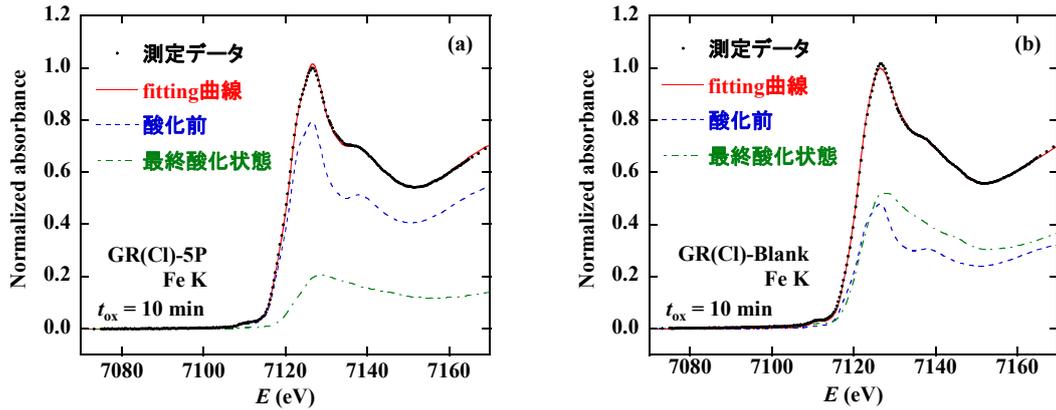


図4. 酸化開始 10 分後における(a) GR(Cl)-5P および(b) GR(Cl)-Blank の XANES スペクトルのパターンフィット結果。

懸濁液の XANES スペクトル( $\mu_{GR(Cl)}$ )およびその酸化終了状態の主に  $\gamma$ -FeOOH を含む XANES スペクトル( $\mu_{\gamma\text{-FeOOH}}$ )を用いて、図2に示した GR(Cl)-5P の XANES スペクトル( $\mu_{GR(Cl)\text{-}5P}$ )の解析を試みた。具体的には、下式を用いて測定データのパターンフィッティングを行った。

$$\mu_{GR(Cl)\text{-}5P} = f_{GR(Cl)} \times \mu_{GR(Cl)} + f_{\gamma\text{-FeOOH}} \times \mu_{\gamma\text{-FeOOH}} \quad (1)$$

ここで、 $f_{GR(Cl)}$  および  $f_{\gamma\text{-FeOOH}}$  は、それぞれのスペクトルの重み係数を表わす。酸化開始 10 分後のスペクトルの解析結果を例として図 4(a)に示す。比較のために、リン酸イオンを含まない GR(Cl)-Blank の酸化開始 10 分後における XANES スペクトルの解析結果も 4(b)に示す。表 1 に示した係数において、実験結果と良い一致が得られた。このことは、酸化開始 10 分後の GR(Cl)-5P における Fe の約 79% が 2 および 3 価の構成された GR(Cl)に由来し、約 21% が 3 価の鉄のみで構成された  $\gamma$ -FeOOH に由来することを意味する。また、GR(Cl)-Blank の解析結果と比較すると、GR(Cl)-5P には、多量の GR(Cl)が残存していると推察される。そこで、パターンフィットにより得られた  $f_{GR(Cl)}$  および  $f_{\gamma\text{-FeOOH}}$  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  $f_{GR(Cl)}$  は減少し、 $f_{\gamma\text{-FeOOH}}$  は増加する。GR(Cl)-5P における  $f_{GR(Cl)}$  は、GR(Cl)-Blank における  $f_{GR(Cl)}$  よりも緩やかに減少する。リン酸イオンの添加により GR(Cl)の変態が遅延することが明らかになった。

表 1. 酸化開始 10 分後における GR(Cl)-5P および GR(Cl)-Blank の XANES スペクトルのパターンフィットにより得た  $f_{GR(Cl)}$  および  $f_{\gamma\text{-FeOOH}}$ 。

	$f_{GR(Cl)}$	$f_{\gamma\text{-FeOOH}}$
GR(Cl)-5P	0.79	0.21
GR(Cl)-Blank	0.48	0.51

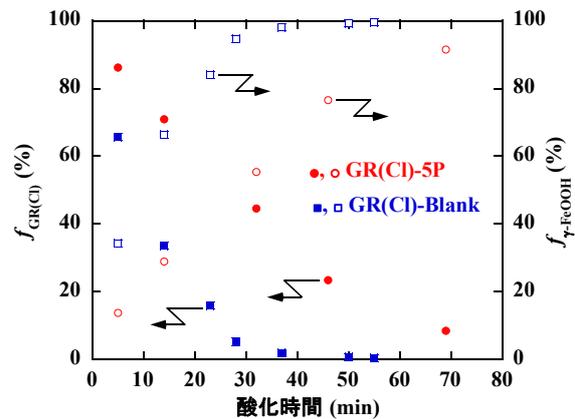


図 5. GR(Cl)-5P および GR(Cl)-Blank における  $f_{GR(Cl)}$  (●, ■) および  $f_{\gamma\text{-FeOOH}}$  (○, □) の酸化時間に対する変化。

(2) 亜鉛イオンを添加した水溶液中における Green Rust (Cl) の酸化過程のその場 XAFS 観察

GR(Cl)-5Zn の酸化過程において、(1)と同様の方法により Fe K 吸収端のその場 X 線吸収分光測定を行った。その場測定した Fe K 吸収端の XANES スペクトルを図 6 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し、懸濁液中における 3 価の鉄の割合は増加する。図 7 には、GR(Cl)-5Zn の酸化前および酸化終了状態における EXAFS スペクトルを示す。亜鉛イオンを添加した GR(Cl)懸濁液においても、酸化終了状態では  $\gamma$ -FeOOH とほぼ対応したスペクトルが観測された。そこで、式(1)を用いて図 6 の測定データの解析を行った。パターンフィットにより得られた  $f_{GR(Cl)}$  の酸化時間に対する変化を図 8 に示す。GR(Cl)-5Zn における  $f_{GR(Cl)}$  は、GR(Cl)-Blank における  $f_{GR(Cl)}$  よりも緩やかに減少する。また、その減少は GR(Cl)-5P における  $f_{GR(Cl)}$  と比較して、急激であった。つまり、亜鉛イオンの添加でも GR(Cl)の酸化は遅延するが、GR(Cl)の酸化の遅延におよぼすリン酸イオン添加の影響と比較して、亜鉛イオン添加の影響は小さいことが明らかになった。

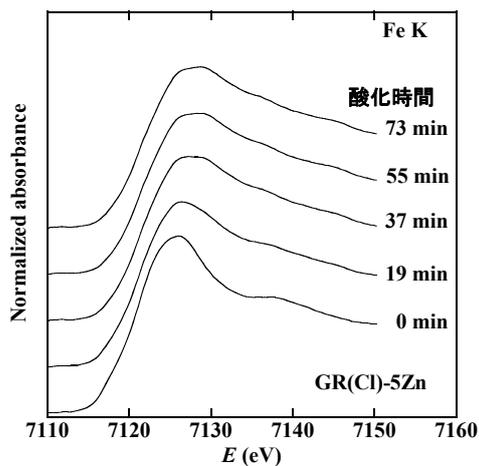


図 6. その場測定により得た GR(Cl)-5Zn の酸化過程における Fe K 吸収端の XANES スペクトル。

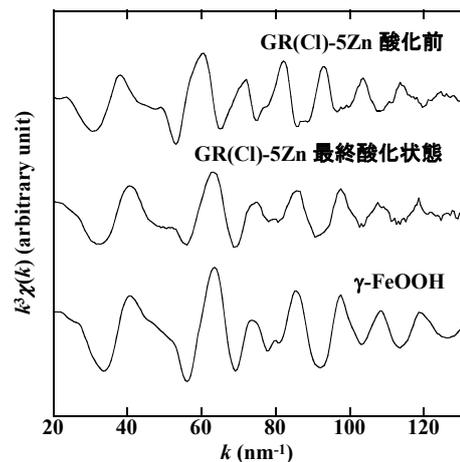


図 7. 酸化前および酸化終了状態における GR(Cl)-5Zn の EXAFS スペクトル。比較のために  $\gamma$ -FeOOH のスペクトルも示す。

今後の課題：

リン酸イオンおよび亜鉛イオンを添加した溶液中での GR(Cl)の酸化過程における Fe K 吸収端の X 線吸収分光測定により、GR(Cl)の変態が遅延することを示した。Zn K 吸収端のスペクトルの解析も行うことで、その原理的理解に取り組みたい。また、リン酸イオンおよび亜鉛イオンを複合添加した溶液中での GR(Cl)の酸化過程も解析し、耐食性に優れたリン酸亜鉛被膜の有効な成分や下地の鉄鋼の成分などについて検討したい。

参考文献：

- [1] T. Misawa, K. Hashimoto and S. Shimoraira, *Corro. Sci.* **14** (1974) 131.
- [2] 藤枝 俊 他、平成 22 年度 重点産業利用課題報告書 (2010A), pp. 299, 2010A1783.
- [3] S. Fujieda, et al., *ISIJ Int.* (2014) in press

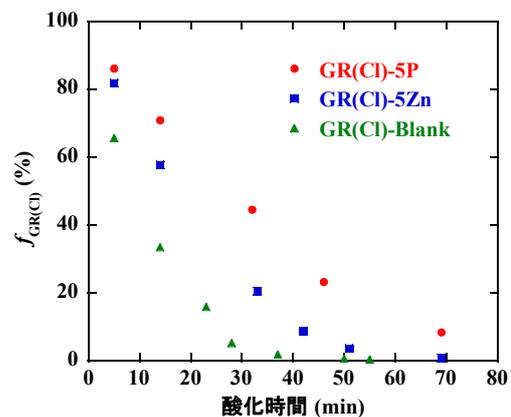


図 8. GR(Cl)-5Zn、GR(Cl)-5P および GR(Cl)-Blank における  $f_{GR(Cl)}$  の酸化時間に対する変化。