

機関番号：15201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760588

研究課題名(和文) 人工亜鉛さびを用いた亜鉛処理鋼材の耐食性発現機構の解明

研究課題名(英文) Elucidation of Enhancement Mechanism of Resistance to Corrosion of Galvanized Steel by Artificial Zinc Rusts

研究代表者：田中 秀和 (TANAKA HIDEKAZU)

島根大学・総合理工学部・准教授

研究者番号：70325041

研究成果の概要(和文)：

本課題では人工亜鉛さび粒子の生成、構造、形態とさび層の緻密性、反応性、安定性、保護性の関係の相定性・定量的な解明を目的とし、以下のことが明らかになった。

- (1) 亜鉛さび粒子の生成は大気腐食の要因となる気体から生成するアニオンに強く影響され、その影響は SO_x が最も大きいと明らかになった。
- (2) Ti(IV)添加は亜鉛さび粒子を微細化し、腐食寄与分子の吸着を強く抑制した。
- (3) 亜鉛処理鋼材の腐食後期での亜鉛さび粒子の生成にはFe(III)が、 $\beta\text{-FeOOH}$ さびの生成には亜鉛さびが強く影響し、いずれもさび粒子を微細化し、腐食寄与分子の吸着を抑制した。

研究成果の概要(英文)：This study was aim to qualitatively and quantitatively clarify the relation between formation, structure and morphology of artificial zinc rusts and density, reactivity, stability of zinc rusts on galvanized steel. The details were summarized as follows.

- (1) Among various atmospheric corrosive gasses SO_x is the most effective corrosive gas on the formation of zinc rusts of basic zinc salt (BZS) on galvanized steel to form zinc hydroxysulfate rust.
- (2) Adding the Ti(IV) inhibited the crystallization, particle growth and adsorption of corrosive gasses such as H_2O and CO_2 of zinc rust of BZS.
- (3) At later stage of corrosion of galvanized steel, formation, particle morphology and adsorption of corrosive gases of zinc rust BZS strongly were strongly influenced by Fe(III) eluted from steel and those of steel rust $\beta\text{-FeOOH}$ were considerably effected by zinc rust particles.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料科学・材料加工・処理

キーワード：人工亜鉛さび、亜鉛処理鋼材、腐食・防食、形態制御、分子吸着

1. 研究開始当初の背景

亜鉛処理鋼材は、一般に広く使用されている重要な建築基盤材料である。現在、省資源、省エネルギー、環境保全、ミニマムメンテナンスなどの立場から、鋼材の軽量化と海岸、

海洋などで長期間使用できる高耐食性鋼材のような新しい材料の開発が望まれている。そのためには、亜鉛処理による鋼材の耐食性発現機構を正確に解明する必要がある。これまで、亜鉛処理鋼材の耐食性については産官

学で活発に研究が行われており、耐食性発現機構として幾つかの説が提案されている。その主なものとして、亜鉛の犠牲陽極酸化作用と亜鉛さび層の保護作用が挙げられるが、詳細は十分に明らかになっていない。

2. 研究の目的

一般に亜鉛処理鋼材表面では、亜鉛さび前駆体粒子の生成、結晶成長を経て亜鉛さび粒子が生成する。しかし、実環境下での亜鉛さびについての系統的な調査は、温度、湿度、大気組成など様々な要因のため困難である。そこで、人工亜鉛さび粒子を用いたモデル的研究は亜鉛処理鋼材の腐食過程を解明する上で重要になる。さらに、鋼材の亜鉛処理では、高耐食性付与のため、Al や Ti など様々な金属を微量添加し、合金化している。よって、人工亜鉛さびの生成に対する金属イオンの影響についてのモデル研究も亜鉛処理鋼材の耐食性発現機構を解明する上で重要である。本課題では人工亜鉛さび粒子の生成機構、構造、形態とさび層の緻密性、反応性、安定性、保護性の関係をナノ-ミクロマクロレベルで明らかにし、これらの相関を定性・定量的に解明すること目的とする。さらに、鋼材処理に使われる亜鉛めっきに添加される微量金属の働きを調べるため、亜鉛さび粒子の生成、構造、形態に及ぼす金属イオンの影響を調べ、鋼材の耐食性を向上させる有効金属元素を模索することを目的とする。

3. 研究の方法

人工亜鉛さびのモデル物質として、ZHC を申請者の方法に基づき、 $ZnCl_2$ 水溶液に ZnO ナノ粒子を加え、種々の温度で熟成し、合成する。また、ZHC の生成に及ぼす $ZnCl_2$ 濃度や熟成時間の影響などを詳細に調べた。

さらに、種々の金属イオン存在下で人工亜鉛さび粒子の合成を行い、粒子の生成過程、構造、形態をナノ-ミクロレベルで解析するとともに、マクロ物性評価を行い、亜鉛処理鋼材の防食に有効な金属を検討した。

合成した人工亜鉛さび粒子について、種々のマクロ物性評価、ナノ-ミクロ構造解析を行った。

4. 研究成果

(1) 人工亜鉛さび粒子の生成に及ぼすアニオンの影響

亜鉛さびの主成分である塩基性亜鉛塩(BZS)は、以下のように合成した。亜鉛塩には $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $Zn(NO_3)_2$ を用いた。BZS は、 ZnO 16.0 mmol を 1.5 mol/l $ZnCl_2$ - $ZnSO_4$, $ZnSO_4$ - $Zn(NO_3)_2$ または $ZnSO_4$ - $Zn(NO_3)_2$ 混合溶液 50 ml に加え、85°C で 48 時間熟成し、合成した。得られた生成物をろ過、蒸留水で洗浄し、50°C で一晩真空乾燥した。

$ZnCl_2$ - $ZnSO_4$ 系について、モル比 $X_c =$

$ZnCl_2/(ZnCl_2 + ZnSO_4) = 0-1.0$ で得られた生成物の XRD 測定を行ったところ、Fig. 1 のように、 $X_c = 0$ では ZHS の回折ピークのみであったが、 $X_c = 0.2-0.8$ になると層間距離が増大し、ZHS のピークが現れた。また、 $X_c = 1.0$ では ZHC のみになった。これらのことから、 $ZnCl_2$ - $ZnSO_4$ 系では ZHS が優先的に生成すると明らかになった。これは $Zn(II)$ への安定度定数が SO_4^{2-} (2.32), Cl^- (-0.5), NO_3^- (-13.64) であるためと考えられる。 $X_c = 0.2-0.8$ で生成した ZHS について、積層方向およびシート方向の回折強度を (0 0 1), (3 1 0) から求めた。 X_c とともに (0 0 1) の回折強度は増加したが、(3 1 0) の強度は低下した。よって、 $X_c = 0.2-0.8$ では積層方向の結晶性が向上し、シート方向は低下したと考えられる。IR スペクトルには、 $X_c = 0-0.8$ のとき 3605 cm^{-1} に ZHS および ZHS - 5 水和物の $Zn-OH$ の O-H 伸縮、 3505 , 3428 , 3305 cm^{-1} に層間の H_2O の O-H 伸縮、 1633 cm^{-1} に H_2O 変角振動、 1115 , 963 , 593 cm^{-1} に SO_4^{2-} の S-O 伸縮振動による吸収帯が現れた。さらに、 $X_c = 1.0$ では ZHS および ZHS - 5 水和物の吸収帯は消失し、ZHC 帯のみが見られた。イオンクロマトグラフの結果から、 $X_c = 0$ では層間には SO_4^{2-} のみが存在していたが、 $X_c = 0.2-0.8$ になると SO_4^{2-} に加え、 Cl^- がわずかに含まれていた。また、 SO_4^{2-} の減少量に対する Cl^- の増加量は当量でないことから、シートの構造変化を引き起こし、XRD パターンおよび IR スペクトルが変化したと考えられる。一方、 X_c に対する Zn^{2+} 含有量には大きな変化は見られなかった。TEM 観察から、 $X_c = 0$ で生成した ZHS は約 $4\text{ }\mu\text{m}$ の六角板状粒子で、 X_c が増加すると粒子は形状を維持したまま約 500 nm に微細化した。これは ZHS の前駆体表面に Cl^- が配位し、粒子成長を妨げたためと推察される。 N_2 吸着比表面積を求めたところ、 $X_c = 0$ では $14\text{ m}^2/\text{g}$ であったが、 X_c の増加に伴い減少し、 $X_c = 0.8$ では $4\text{ m}^2/\text{g}$ になった。さらに、 $X_c = 1.0$ では ZHC が生成し、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ になった。Fig. 2 に示

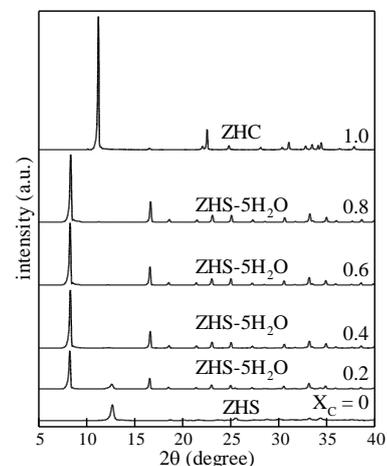


Fig. 1 XRD patterns of the products formed at various X_c .

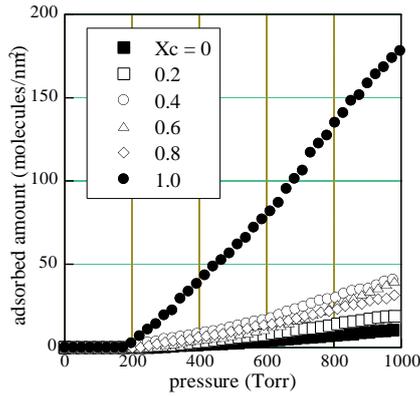


Fig. 2 Adsorption isotherms of CO₂ on the products formed at different X_c.

す CO₂ 吸着等温線から求めた 1000 Torr での吸着量は、X_c = 0 のとき 10.6 分子/nm²であったが、X_c = 0.2–0.8 では 20.0–42.0 分子/nm²に、さらに X_c = 1.0 では 178.1 分子/nm²に増加した。CO₂ は ZHS 層間の水分子に溶解するため、層間水量が多い ZHS が生成する X_c = 0.2–0.8 で吸着量は増加したと考えられる。また、X_c = 0–1.0 での吸着量は 10.6–178.1 分子/nm²で、生成物は CO₂ に高い親和性を示すとわかった。以上より、ZnCl₂–ZnSO₄系では ZHS が優先的に生成するが、層間には SO₄²⁻に加え、Cl⁻が含まれているとわかった。さらに、Cl⁻により ZHS の結晶・粒子成長は阻害されると明らかになった。

ZnCl₂–Zn(NO₃)₂系では ZHC が優先的に生成したが、NO₃⁻は層間にほとんど取り込まれなかった。しかし、NO₃⁻により ZHC の結晶成長は抑制され、粒子サイズが低下した。ZnSO₄–Zn(NO₃)₂系では ZHS が優先的に生成し、層間には SO₄²⁻に加え、わずかに NO₃⁻が含まれていた。また、NO₃⁻は ZHS の粒子サイズを減少させるとわかった。

以上より、自然界で生成する BZS は SO_x の影響を最も受けやすく、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻共存下では Zn(II)に対するアニオンの安定度定数に従い、ZHS > ZHC > ZHN で優先的に生成すると明らかになった。

(2)人工亜鉛さび ZHC の生成に及ぼす Ti(IV) および熟成温度の影響

Ti-ZHC は以下のように合成した。ZnCl₂ および TiCl₄ をモル比 X_{Ti} = Ti/(Zn+Ti) = 0 および 0.05、全量 75.0 mmol と蒸留水 50.0 ml を加えた。さらに合成 ZnO ナノ粒子 16.0 mmol を加え、6–120°C で 48 時間熟成した。生成物をろ過、洗浄し、50°C で一晚真空乾燥した。

X_{Ti} = 0 で ZHC を合成したところ、熟成 6–50°C では ZHC の回折強度はわずかに増加した、さらに 85°C になると急激に増加した。一方、X_{Ti} = 0.05 で調製した Ti-ZHC の XRD パターンは Fig. 3 のように 50°C までは熟成温度の上昇とともに回折強度は低下したが、それ

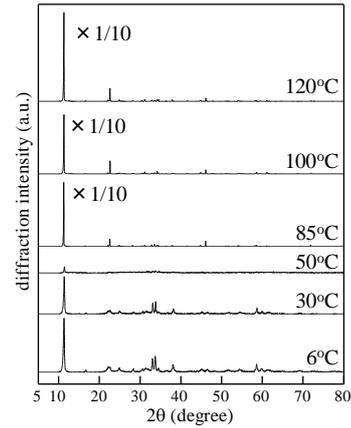


Fig. 3 XRD patterns of the products at X_{Ti} = 0.05 and different aging temperatures.

以上では上昇した。しかし、いずれの熟成温度でも X_{Ti} = 0 より回折強度は低く、その影響は熟成 50°C で最大になった。さらに、Ti(IV) 添加による ZHC の回折強度の低下は(110)より(003)が大きく、積層方向に対する影響が高いと分かった。IR 測定からも熟成 50°C では Ti(IV) を添加すると ZHC の吸収がブロードになると確認できた。これらのことから、Ti(IV) は ZHC の結晶成長を抑制すると明らかになった。TEM 観察を行ったところ、X_{Ti} = 0 で生成した ZHC は熟成 50°C までは不定形粒子の凝集体であったが、それ以上では 1–4 μm の六角板状粒子が生成し、熟成温度とともに粒子サイズは増加した。一方、X_{Ti} = 0.05 では、いずれの熟成温度でも不定形ナノ粒子の凝集体および約 60 nm のナノ粒子の生成が認められた。Ti-ZHC 中のモル比 Ti/(Zn+Ti) は Fig. 4 のように熟成 6°C では 0.12 であったが、熟成温度とともに増加し、85°C では最大の 0.29 になった。また、いずれの熟成温度でも出発溶液中の X_{Ti} = 0.05 より高く、Ti(IV) は Zn(II) より粒子中に取り込まれやすいと明らかになった。これは、Ti(IV) の加水分解定数(-2.3)が Zn(II) (-8.9) より大きいためと考えられる。X_{Ti} = 0.05 で生成した Ti-ZHC の拡散反射 UV-vis スペクトルから、いずれの熟成温度でも Ti(IV) は 4 および 6 配位で存在し、熟成 30

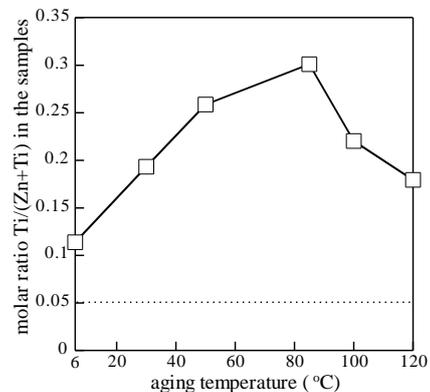


Fig. 4 Plots of molar ratio Ti/(Zn+Ti) in the samples against aging temperature.

-50°Cでは4配位が多いと明らかになった。Ti(IV)はZHCのシート構造のZn(II)四面体中のZn(II)と交換するが、Ti(IV)のイオン半径(0.42 nm)はZn(II) (0.74 nm)より小さいため、ZHCの結晶性を低下させると明らかになっている。よって、30-50°CではTi(IV)はZHCのZn(II)四面体中心に配位し、6配位のTi(IV)はTiO₂微粒子と考えられる。

Ti-ZHCのN₂吸着等温線から求めた比表面積(S_n)は、Fig. 5のようにX_{Ti}=0、熟成6-50°Cでは約10 m²/gであったが、それ以上では粒子サイズが増加するため約2 m²/gに低下した。また、X_{Ti}=0.05、熟成6°CではS_nは22 m²/gでX_{Ti}=0より大きくなった。熟成温度とともにS_nは増加し、50°Cで最大の95 m²/gになった。このことはTi(IV)添加による微粒化と一致する。Ti-ZHCのCO₂吸着等温線から求めた1000 Torrでの吸着量はX_{Ti}=0では、熟成温度とともに増加し、100°Cでは最大の68分子/nm²になった。また、いずれの熟成温度でも吸着量はCO₂の単分子吸着容量(4.6分子/nm²)より高かった。CO₂はZHC層間のH₂Oに溶解すると報告されている。よって、このCO₂との高親和性はZHCの積層方向の結晶性の向上のためと示唆される。一方、X_{Ti}=0.05、熟成6°CではCO₂吸着量は11分子/nm²であったが、熟成温度の上昇とともに減少し、50°C以上では単分子吸着容量とほぼ一致した。これはTi(IV)によるZHCの結晶成長の抑制およびTiO₂ナノ粒子の生成と示唆される。

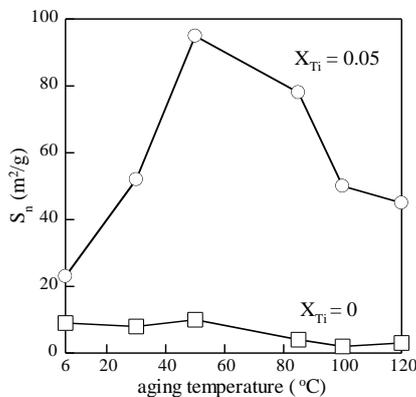


Fig. 5 Plots of S_n of the products at X_{Ti} = 0 and 0.05 vs. aging temperature.

以上より、Tiを合金化した亜鉛処理鋼材の腐食では微細なさび粒子層が鋼材表面に生成するため、腐食寄与気体に対する保護効果を発揮すると示唆される。

(3)人工亜鉛さびZHSの生成に対するFe(III)の影響

Fe(III)添加 ZHS 粒子の合成は、以下のように行った。ZnSO₄·7H₂OおよびFe₂(SO₄)₃·5H₂Oを用いZnとFeの総計75.0 mmolをモル比X_{Fe} = Fe/(Zn+Fe) = 0-0.50になるように蒸留水50 mlに加えた。その後、ZnO粒子16 mmol

を添加し、85°Cで48時間熟成した。生成物をろ過、洗浄後、85°Cで24時間乾燥した。

X_{Fe} = 0では生成物の収量は2.6 gであったが、X_{Fe}が増加すると収量は減少し、X_{Fe} = 0.50では0.7 gになった。これはX_{Fe}の増加により出発溶液のpHが低下したためと考えられる。生成物のXRD測定を行ったところ、Fig. 6のようにX_{Fe} = 0-0.01ではZHSの回折ピークのみ現れたが、X_{Fe}の増加とともに回折強度は低下し、X_{Fe} = 0.50では消失した。また、X_{Fe} = 0.05以上ではα-FeOOHおよび非晶質物質の存在が確認できた。これらのことから、Fe(III)はZHSの結晶成長を抑制すると推察される。IRスペクトルには、X_{Fe} = 0-0.10ではZHSのO-H伸縮振動による吸収帯が3605 cm⁻¹に、S-O伸縮振動帯が1115, 964, 593 cm⁻¹に現れた。またX_{Fe} = 0.05以上ではS-O帯に加えて、α-FeOOHのFe-O伸縮振動帯が794, 638 cm⁻¹に確認できた。生成物のSO₄²⁻含有量はX_{Fe} = 0では2.5 mmol/gで理論値とほぼ一致したが、X_{Fe}の増加に伴い減少した。これはZHSの結晶性の低下により、層構造が崩壊したためと考えられる。Zn(II)およびFe(III)含有量から粒子中のモル比Fe/(Zn+Fe)を求めたところ、Fig. 7のようにFe/(Zn+Fe)比は出発溶液のX_{Fe}にほぼ比例して増加し、いずれもX_{Fe}より大きかった。したがって、Fe(III)はZn(II)より粒子に取り込まれやすいとわかった。これは、ZHSへのFe(III)の導入およびα-FeOOHや非晶質物質の生成と帰属できる。これらから、Fe(III)はZHS結晶中のZnO₆八面体およびZnO₄四面体のZn(II)と交換するが、Fe(III)のイオン半径(0.079 nm)はZn(II) (0.088 nm)より小さいため、ZHSの結晶構造が歪み、結晶成長を抑制したと推察される。TEM観察を行ったところ、X_{Fe} = 0で生成したZHS粒子は約5 μmの六角板状であったが、X_{Fe}の増加とともに粒子サイズは低下した。また、X_{Fe} = 0.05以上では60-190 nmの非晶質物質の不定形粒子が、X_{Fe} = 0.10以上では長軸長約250 nmの棒状α-FeOOH粒子が確認

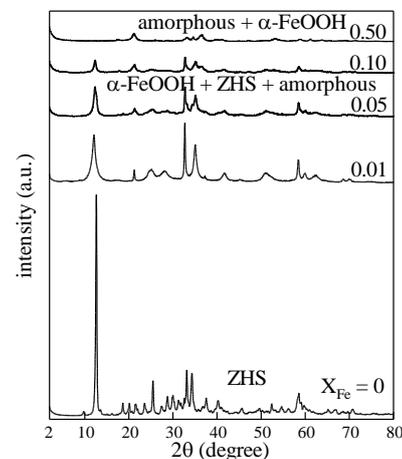


Fig. 6 XRD patterns of the products formed at different X_{Fe}.

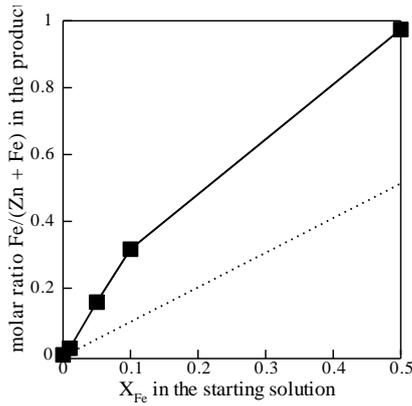


Fig. 7 Plots of molar ratio Fe/(Zn + Fe) in the products as a function of X_{Fe} .

できた。これらのことから、Fe(III)はZHSの粒子成長を抑制すると明らかになった。

N_2 吸着等温線から求めた比表面積は $X_{Fe} = 0$ では $9 \text{ m}^2/\text{g}$ であったが、 X_{Fe} とともに増加し、 $X_{Fe} = 0.50$ では $108 \text{ m}^2/\text{g}$ になった。これはZHSの粒子サイズの減少および $\alpha\text{-FeOOH}$ と不定形粒子の生成によるためと明らかになった。 CO_2 吸着等温線は $X_{Fe} = 0 - 0.50$ ではIII型で、 X_{Fe} の増加により吸着量は減少した。また、1000 Torrでの吸着量は、 $X_{Fe} = 0$ では25分子/ nm^2 であったが、 X_{Fe} が増加すると減少し、 $X_{Fe} = 0.05$ 以上では約7分子/ nm^2 になった。 CO_2 はZHS層間の H_2O に溶解するため $X_{Fe} = 0$ では単分子吸着容量の理論値4.6分子/ nm^2 より大きくなったが、 X_{Fe} の増加によりZHSの層構造は崩壊し、さらに $\alpha\text{-FeOOH}$ と非晶質物質が生成するため吸着量は低下したと考えられる。 SO_2 吸着等温線はFig. 8のようにいずれの X_{Fe} でもI型で、高い親和性をもつとわかった。また、飽和吸着量は約4-6分子/ nm^2 で単分子吸着容量の理論値5.2分子/ nm^2 とほぼ一致した。

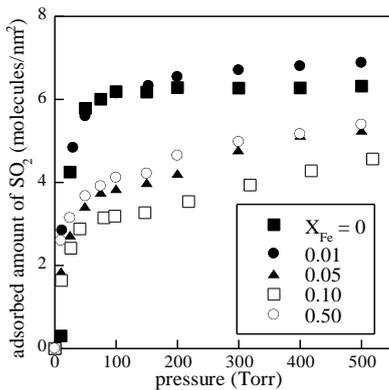


Fig. 8 Adsorption isotherms of SO_2 on the products formed at different X_{Fe} .

以上より、 SO_x 環境下での亜鉛処理鋼材の腐食後期では、Fe(III)導入ZHSおよび $\alpha\text{-FeOOH}$ による微細なさび粒子層が鋼材表面に生成するため、腐食寄与気体に対する保護効果を発揮することが示唆される。

(4) 人工鉄さび $\beta\text{-FeOOH}$ の生成に対する人工亜鉛さび ZnO , ZHCの影響

$Zn\text{-}\beta\text{-FeOOH}$ は以下のように合成した。ポリプロピレン容器に $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 30.0 mmol, 蒸留水 300.0 ml および $ZnCl_2$, ZnO または ZHC を $X_{Zn} = Zn/(Zn+Fe) = 0 - 0.15$ になるように加え、 85°C で 24 時間熟成した。その後、ろ過し、 50°C で一晩空気乾燥した。

$X_{Zn} = 0$ で生成した物質のXRDパターンには、Fig. 9のように $\beta\text{-FeOOH}$ の回折ピークのみが見られた。 $X_{Zn} = 0.005$ で Zn^{2+} を添加すると回折強度は大幅に減少し、それ以上ではほぼ一定になった。また、他の物質のピークはいずれの X_{Zn} でも現れなかった。よって Zn^{2+} を添加すると、 $\beta\text{-FeOOH}$ の結晶性および粒子サイズが減少すると考えられる。また、 ZnO , ZHC を添加しても Zn^{2+} 添加と同様な傾向が認められたが、その影響は、 $ZHC \approx ZnO > Zn^{2+}$ となった。TEM観察より、 $X_{Zn} = 0$ の $\beta\text{-FeOOH}$ はFig. 10のように紡錘状粒子で、平均長軸長2441 nm, 短軸長451 nmで、アスペクト比5.4であった。 Zn^{2+} を $X_{Zn} = 0.5$ 添加すると、粒子サイズは急激に減少したが、アスペクト比はほぼ一定で、粒子形態は変わらなかった。さらに添加量が増加すると、粒子サイズは徐々に減少した。これらのことは ZnO , ZHC を添加しても同様であった。また、Zn種が粒子サイズに及ぼす影響は、 $ZHC \approx ZnO > Zn^{2+}$ で、XRDの結果とほぼ一致した。 $X_{Zn} = 0.10$ でZn種を添加した粒子中のZn量は0.01-0.14 mmol/gで、添加量(1.11 mmol/g)と比べかなり低く、ほとんど粒子に取り込まれていないと明らかになった。以上のことから、添加した Zn^{2+} は、熟成直後に生成した前駆体粒子の表面Fe-Oに配位することで、結晶成長、粒子成長を妨げると考えられる。一方、 ZnO やZHCを添加すると、それらは熟成中に徐々に溶解し、非晶質微粒子および Zn^{2+} になると予想される。生成した非晶質粒子は $\beta\text{-FeOOH}$ の結晶核として働き、さらに Zn^{2+} は前駆体粒子表面に配位するため、 Zn^{2+} より結晶性、粒子サイズに大きく影響すると推察される。

$X_{Zn} = 0$ では N_2 吸着比表面積(S_n)は $12 \text{ m}^2/\text{g}$

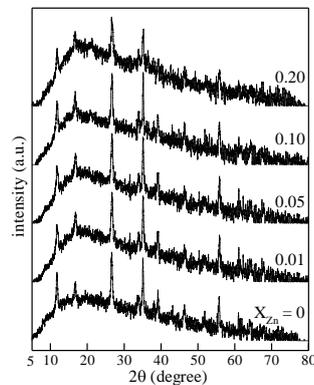


Fig. 9 XRD patterns of the products formed in the presence of Zn(II) at different X_{Zn} .

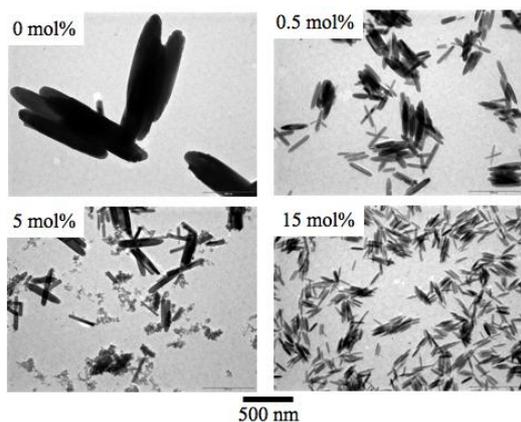


Fig. 10 TEM pictures of products at different X_{Zn} . The Zn species are Zn^{2+} .

であったが、 Zn^{2+} を $X_{Zn}=0.01$ 添加すると大幅に増加し $102 \text{ m}^2/\text{g}$ になった。 ZnO , ZHC 添加時も同様で、 Zn 種が Sn に与える影響は、 $ZHC > ZnO \approx Zn^{2+}$ になり、TEM の結果と一致した。 $Zn-\beta-FeOOH$ の H_2O 吸着測定を行った。 Zn^{2+} を $X_{Zn} = 0.005$ 添加すると吸着量は大きく減少し、それ以上ではほぼ一定であった。 ZnO , ZHC を添加した $Zn-\beta-FeOOH$ も同様に吸着量が減少した。 H_2O 吸着比表面積(S_w)と Sn の比 S_w/S_n は、 $X_{Zn} = 0$ のとき 20.0 で高い水分子選択吸着性が見られたが、 Zn^{2+} を $X_{Zn} = 0.005$ 添加すると 7.0 に減少し、それ以上では

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ①田中 秀和, 竹内 結美, 石川 達雄, 中山 武典, Influence of Anions on the Formation and Structure of Artificial Zinc Rusts, *Corrosion Sci.*, 査読有, 印刷中
 - ②田中 秀和, 田嶋 匡平, 神鳥 和彦, 石川 達雄, 中山 武典, Structure and Properties of Ti(IV)-doped Zinc Hydroxychloride Rusts formed at Various Temperatures, *Corrosion Sci.*, 査読有, **53** 巻, 2011
 - ③田中 秀和, 若槻 淳子, 神鳥 和彦, 石川 達雄, 中山 武典, Role of Zinc Compounds on the Formation, Morphology and Adsorption Characteristics of $\beta-FeOOH$ Rusts, *Corrosion Sci.*, 査読有, **52** 巻, 2010, 2973-2978
 - ④田中 秀和, 金田 良平, 藤岡 顕子, 神鳥 和彦, 石川 達雄, Synthesis and Adsorption Property of Zinc Rust of Zinc Hydroxynitrate, *Adv. Powder Technol.*, 査読有, **21** 巻, 2010, 169-174
 - ⑤田中 秀和, 藤岡 顕子, Influence of Thermal Treatment on the Structure and Adsorption Properties of Layered Zinc Hydroxychloride, *Mater. Res. Bull.*, 査読有, **45** 巻, 2010, 46-51
- [学会発表] (計 6 件)

- ① 田中 秀和, 広岩 青, 層状 Zinc Hydroxysulfate の生成に対する Fe(III) の影響, 第 91 回日本化学会春期年会, 神奈川大学, 2011 年 3 月 28 日

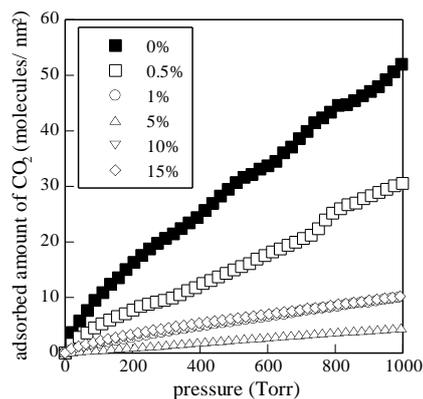


Fig. 11 Adsorption isotherms of CO_2 on the products at various X_{Zn} . The Zn species are Zn^{2+} .

約 1 になった。また、 ZnO , ZHC を $X_{Zn} = 0.01$ 添加しても同様で、その影響は、 $Zn^{2+} \approx ZnO \approx ZHC$ であった。よって $X_{Zn} = 0.01$ 以上では、粒子表面のみに H_2O 分子は吸着すると示唆される。腐食性ガスの一種である CO_2 と $Zn-\beta-FeOOH$ の相互作用を調べるため、 CO_2 吸着測定を行った。Fig. 11 のように Zn^{2+} を $X_{Zn} = 0.005$ 添加すると、吸着量は大きく減少し、 CO_2 の単分子吸着容量 $4.6 \text{ molecules/nm}^2$ に近づいた。 ZnO , ZHC 添加でも同様で、その影響は、 $Zn^{2+} \approx ZnO \approx ZHC$ となった。よって、 Zn 種は $\beta-FeOOH$ の炭酸ガスの吸着を抑制するとわかった。

- ②田中 秀和, 北澤 辰也, 石川 達雄, 中山 武典, $\beta-FeOOH$ さびの生成に及ぼす亜鉛さびの影響, 2010 年度粉体工学会秋期研究発表会, 東京ビックサイト, 2010 年 12 月 1 日
 - ③田中 秀和, 石川 達雄, 中山 武典, 人工亜鉛さびの生成に対する Ti(IV) の影響, 第 57 回材料と環境討論会, 沖縄県市町村自治会館, 2010 年 10 月 21 日
 - ④田中 秀和, 竹内 結美, 石川 達雄, 中山 武典, 人工亜鉛さびの生成に対するアニオンの影響, 2010 年度粉体工学会春期研究発表会, 京大会館, 2010 年 5 月 27 日
 - ⑤田中 秀和, 西本 優, 竹内 結美, 原 由布子, 北澤 辰也, さびによる鋼材の防食!! - さびでさびを防ぐ -, 2009 年国際粉体工業展, インテックス大阪, 2009 年 10 月 23 日
 - ⑥田中 秀和, 田嶋 匡平, Zinc Hydroxychloride の生成に及ぼす Ti(IV) および熟成温度の影響, 2009 年度粉体工学会春期研究発表会, 総評会館, 2009 年 5 月 27 日
- [図書] (計 1 件)
- ①田中 秀和 (分担), 粉体工学ハンドブック, 朝倉書店, 印刷中 2011 年
- [その他] <http://www.ipc.shimane-u.ac.jp/imchem>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 秀和 (TANAKA HIDEKAZU)
島根大学・総合理工学部・准教授
研究者番号: 70325041