

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：15201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760699

研究課題名(和文)人工さび粒子を用いた鋼材の耐食性発現機構の解明および高耐食性鋼材の開発

研究課題名(英文) Study in enhancement mechanism of corrosion resistance of steel using artificial rust particles and development of high corrosion resistant steels

研究代表者

田中 秀和 (Tanaka, Hidekazu)

島根大学・総合理工学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70325041

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では人工鉄さび粒子の生成、構造、形態とさび層の緻密性、保護性の関係の解明をを目的とし、次のことを明らかにした。(1) 鉄さび粒子の生成は腐食寄与物質から生成するアニオンに強く影響され、SO_xが最も影響した。(2) Cu(II)は α -FeOOH粒子の微細化、Ferrihydrite粒子の生成を促進した。(3) α -FeOOHの前駆体であるSchwertmanniteにTi(IV)を添加すると、粒子を微細化し、 α -FeOOHへの転移を促進した。(4) EvansモデルによるFe₃O₄さびの生成は γ -FeOOH> β -FeOOH> α -FeOOHの順に促進され、FeOOHの結晶安定性に依存した。

研究成果の概要(英文)：This study was aim to clarify the relationship between formation, structure and morphology of artificial steel rusts, and density and stability of rust layer. The details were summarized as follows.

(1) Formation of steel rust particles strongly depends of the anions delivered from atmospheric corrosive gases such as SO_x, NO_x and NaCl, and the SO_x is the most effective gas for formation of steel rust particles. (2) Adding the Cu(II) inhibited the growth of α -FeOOH particles and accelerated the formation of ferrihydrite rust nanoparticles. (3) Adding the Ti(IV) strongly suppressed the growth of Schwertmannite particles and accelerated the transformation into α -FeOOH rust particles. (4) The amount of formed magnetite rust particles by reacting iron powder and FeOOH particles was in order of γ -FeOOH> β -FeOOH> α -FeOOH and was strongly related to the density and solubility of FeOOH.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：人工鉄さび 耐候性鋼 腐食・防食 形態制御 組成制御 組織制御 分子吸着

1. 研究開始当初の背景

鋼材の腐食による鉄さびの生成は、暴露環境の大気組成に強く依存する。大気中の飛来塩分や SO_x , NO_x などの腐食寄与物質は、降雨や結露による鋼材表面の薄膜水に溶解し、アニオン化する。それらのアニオンと鋼材から溶出した Fe(II) およびその一部が酸化した Fe(III) が反応することにより、沿岸部のような Cl 環境下では $\beta\text{-FeOOH}$ や $\alpha\text{-FeOOH}$, Fe_3O_4 などが、工業地帯のような SO_x , NO_x 環境下では $\alpha\text{-FeOOH}$ や $\gamma\text{-FeOOH}$, Fe_3O_4 などが生成する。そのため、鋼材の腐食やさび粒子の生成に対するアニオンの影響が検討されている。また、鋼材を長期間、種々の環境下で使用するためには、防食が重要になる。しかし、一般的な塗装防食では塗膜の劣化により塗装面が剥がれるため、定期的なメンテナンスが必要になる。そこで耐食鋼材として耐候性鋼が開発され、既に工業地帯や都市部などで広く用いられている。耐候性鋼は、 Cu (0.3–0.5 wt%), Cr (0.5–1.2 wt%), Ni (0.4–0.6 wt%) と鋼材の合金鋼で、その組成は各鉄鋼メーカーで様々である。耐候性鋼は大気腐食により微細で緻密な保護性 $\alpha\text{-FeOOH}$ さび粒子層が鋼材表面に生成することで、腐食寄与物質である SO_x や NO_x , CO_2 , H_2O の浸入を抑制し、防食する。また、生成するさび粒子層は非常に安定であるため、塗装防食のような多くのメンテナンスを必要とせず、コストも削減できる。さらに、 Ti を合金化した耐候性鋼は、沿岸部や臨海工業地帯での使用において良好な成果を上げている。

一方、耐候性鋼の高耐食性発現機構や合金金属の働きは十分に明らかになっておらず、それらの解明を目的に多くの研究が行われている。その代表として暴露試験と加速腐食試験があり、一定の成果を上げている。岡田らや山下らは暴露試験により Cu は $\alpha\text{-FeOOH}$ さび粒子を微細化すると報告した。さらに、 Cr(III) は鋼材表面に微細な Cr(III) 置換 $\alpha\text{-FeOOH}$ さび粒子を生成するとともに、 $\gamma\text{-FeOOH}$ から $\alpha\text{-FeOOH}$ への転移を抑制すると考えられている。一方、暴露試験による鉄さび粒子生成の系統的な調査は、温度、湿度、大気組成など暴露環境の変化に強く依存するため困難である。また、加速腐食試験では暴露環境の問題は解決し、腐食過程を推察できるが、合金金属のミクロな働きは十分に解明できない。そこで、鉄さび粒子の生成は鋼材表面の薄膜水、結露水中での鉄イオン (Fe(II) , Fe(III)) と腐食寄与分子から生成したアニオン (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} など) の化学反応という観点から、人工鉄さび粒子を用いたモデル研究が開発された。人工鉄さび実験の特徴は、溶液の pH , カチオン・アニオン濃度、温度などの条件を厳密に制御しながら鉄さび粒子を調製できる点である。さらに生成物のナノミクロ構造、組成、形態、反応過程を連続的に観察できるというメリットもある。

2. 研究の目的

このような観点から、本課題では人工鉄さび粒子および亜鉛さび粒子の生成機構、構造、形態とさび粒子層の緻密性、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、これらの相関を解明すること目的とする。さらに、鋼材と合金化される金属や鋼材の暴露環境由来のアニオンの働きを調べるため、人工さび粒子の生成、構造、形態に及ぼす金属イオンやアニオンの影響を調べ、鋼材の耐食性向上に有効な金属元素を模索することを目的とする。

3. 研究の方法

人工鉄さびのモデル物質として、 α -, β -, $\gamma\text{-FeOOH}$ や Schwertmannite, Fe_3O_4 を Fe(II) あるいは Fe(III) 水溶液から合成した。さらに、種々の金属イオン存在下で人工鉄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、耐候性鋼の耐食機構および防食に有効な金属を検討した。

4. 研究成果

① 人工鉄さび粒子の生成に対するアニオンの影響

$\text{FeCl}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Fe(NO}_3)_3$ 混合溶液を 50°C で 48 時間熟成し、人工鉄さび粒子を合成した。図 1 に生成物の収量を示す。 $\text{FeCl}_3\text{-Fe(NO}_3)_3$ 溶液では、 FeCl_3 量とともに収量が増加した。また、 $\text{Fe(NO}_3)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液および $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeCl}_3$ 溶液では $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 量が増加すると収量は低下し、さらに $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ のみの溶液からは粒子は生成しなかった。得られた物質の主生成物は、図 2 のようになった。 $\text{FeCl}_3\text{-Fe(NO}_3)_3$ 溶液では主生成物は $\beta\text{-FeOOH}$ で、 $\alpha\text{-FeOOH}$ は $\text{Fe(NO}_3)_3$ 溶液からしか得られなかった。 $\text{Fe(NO}_3)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液では、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 量の増加により主生成物は $\alpha\text{-FeOOH}$ から塩基性酸化硫酸鉄の一種である Schwertmannite ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_n\text{H}_2\text{O}$) に変化したが、最終的には粒子は生成しなかった。 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeCl}_3$ 溶液では、 FeCl_3 量が増加すると、沈殿なし \rightarrow Schwertmannite $\rightarrow \beta\text{-FeOOH}$ となった。 $\text{FeCl}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Fe(NO}_3)_3$ 溶液では、いずれも Schwertmannite が生成した。これらから、 SO_4^{2-} は添加量が少ないと Schwertmannite の形成を促進するが、多くなると粒子生成を抑制するとわかった。また、

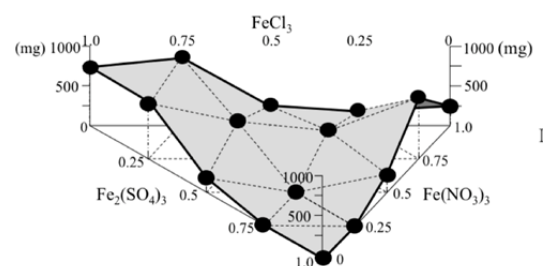


Fig. 1 Yield of the products formed from $\text{FeCl}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Fe(NO}_3)_3$ solutions.

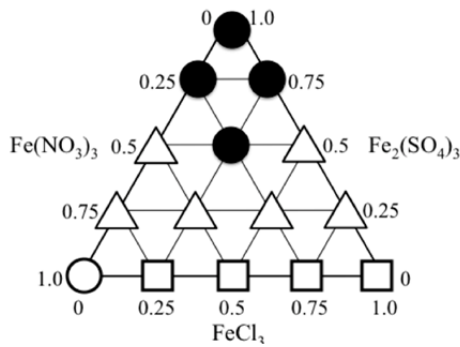


Fig. 2 Major products formed from $\text{FeCl}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3$ solutions. (○) $\alpha\text{-FeOOH}$, (□) $\beta\text{-FeOOH}$, (△) Schwertmannite, (●) no precipitates.

NO_3^- , Cl^- はそれぞれ $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$ の生成を促進するが、その影響は $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ となった。よって、 $\text{FeCl}_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3$ 系では、人工鉄さび粒子の生成に対するアニオンの影響は、 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- \gg \text{NO}_3^-$ となった。

$\text{FeSO}_4\text{-FeCl}_2\text{-NaNO}_3$ 溶液を 2 L/min の空気流通下、 50°C で 24 時間熟成し、人工鉄さび粒子を調製した。図 3 に生成物の収量を示す。 FeCl_2 量の増加による収量の低下がわずかに見られたが、 $\text{Fe}(\text{III})$ 溶液と異なりいずれの領域でも粒子は生成した。このことから、 SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- は粒子生成に大きな影響を与えないことがわかる。得られた物質の主生成物は図 4 のようになる。 $\text{FeSO}_4\text{-FeCl}_2$ 溶液では、Schwertmannite が大部分を占めており、 $\beta\text{-FeOOH}$ は FeCl_2 溶液からしか得られない。一方、 $\text{FeSO}_4\text{-NaNO}_3$ 溶液では NaNO_3 量の増加により Schwertmannite から Natrojarosite ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) に変化した。また、 $\text{FeCl}_2\text{-NaNO}_3$ 溶液ではいずれも $\beta\text{-FeOOH}$ が主生成物であった。また、 $\text{FeSO}_4\text{-FeCl}_2\text{-NaNO}_3$ 溶液では主生成物は Schwertmannite であった。よって、 SO_4^{2-} , Cl^- は Schwertmannite, $\beta\text{-FeOOH}$ の生成をそれぞれ促進するが、 NO_3^- は鉄さび粒子の構造にほとんど影響しないことから、人工鉄さび粒子の生成に対するアニオンの影響は、 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- \gg \text{NO}_3^-$ となった。

以上より、 $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{II})$ 溶液、いずれも人工鉄さび粒子の生成に対するアニオンの影響は $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- \gg \text{NO}_3^-$ で、鋼材の大気腐食では SO_x , 飛来塩分が強く影響するとわかった。

② 人工鉄さび $\alpha\text{-FeOOH}$ の生成に対する $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Ni}(\text{II})$ の影響

耐候性鋼表面に生成する鉄さび粒子のシ

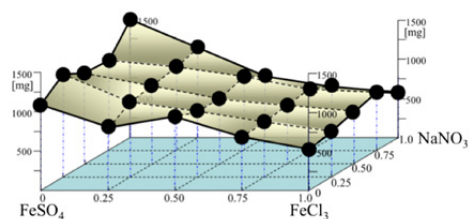


Fig. 3 Yield of the products formed from $\text{FeSO}_4\text{-FeCl}_2\text{-NaNO}_3$ solutions.

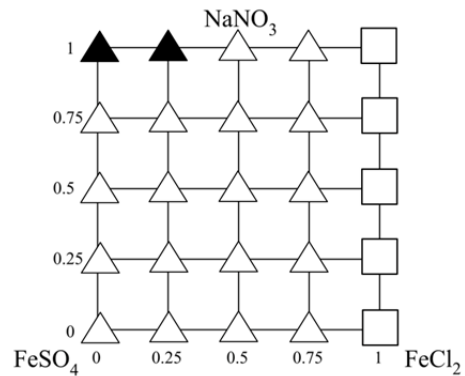


Fig. 4 Major products formed from $\text{FeSO}_4\text{-FeCl}_2\text{-NaNO}_3$ solutions. (□) $\beta\text{-FeOOH}$, (△) Schwertmannite, (▲) Natrojarosite.

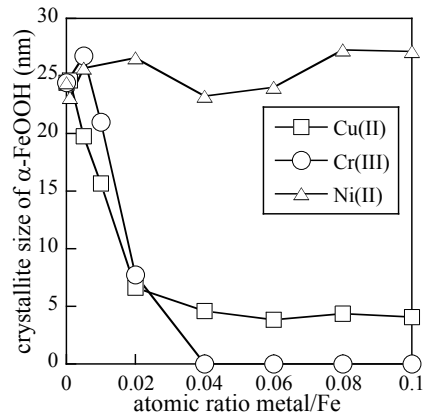


Fig. 5 Crystallite size of $\alpha\text{-FeOOH}$ vs. atomic ratio metal/Fe.

ミュレーションとして、 FeSO_4 溶液における人工鉄さび $\alpha\text{-FeOOH}$ の生成に対する $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Ni}(\text{II})$ の影響を調べた。XRD 測定から $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ 添加では、いずれの metal/Fe 比でも生成物は $\alpha\text{-FeOOH}$ のみであったが、 $\text{Cr}(\text{III})$ では Cr/Fe 比が増加すると Schwertmannite や Natrojarosite が生成し、さらに $\text{Cr/Fe} \geq 0.04$ では $\alpha\text{-FeOOH}$ は消失した。図 5 に示す $\alpha\text{-FeOOH}$ の結晶子径から、 $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cr}(\text{III})$ は $\alpha\text{-FeOOH}$ の結晶化を強く抑制するが、 $\text{Ni}(\text{II})$ はほとんど影響しないと明らかになった。また、 $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ は $\alpha\text{-FeOOH}$ 粒子中に取り込まれにくい、 $\text{Cr}(\text{III})$ は容易に導入される。粒子形態は、図 6 のように $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cr}(\text{III})$ を添加すると約 50 nm の微細な粒子が生成したが、 $\text{Ni}(\text{II})$ ではほとんど変化しなかった。これらのことから、 $\alpha\text{-FeOOH}$ の生成に対する金属イオンの影響は、 $\text{Cr}(\text{III}) > \text{Cu}(\text{II}) \gg \text{Ni}(\text{II})$ となることがわかる。

これらの金属イオンの影響の一つとして、図 7 に示す熟成前の溶液の pH の変化が挙げられる。 NaOH 水溶液添加前($\text{OH}^-/2\text{Fe}^{2+} = 0$)の溶液の pH は、いずれの metal/Fe 比でも約 3.3 であった。 $\text{OH}^-/2\text{Fe}^{2+} = 0.05$ に調整すると、 $\text{metal/Fe} = 0$ では pH は 7.3 に上昇したが、 $\text{Cu}(\text{II})\text{-Fe}(\text{II})$, $\text{Cr}(\text{III})\text{-Fe}(\text{II})$ 溶液では、 $\text{metal/Fe} = 0.02$ になると急激に低下し、それ以上ではほぼ一定になった。一方、 $\text{Ni}(\text{II})\text{-Fe}(\text{II})$ 溶液では、いずれの Ni/Fe 比でも pH に変化はほと

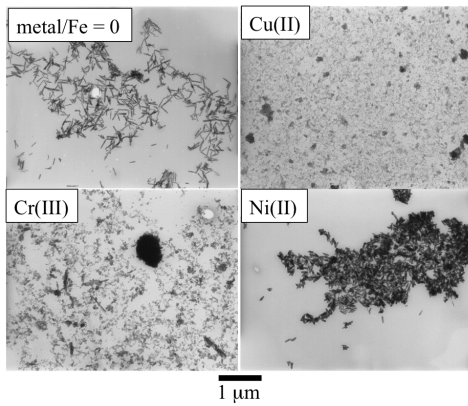


Fig. 6 TEM pictures of the particles formed at metal/Fe ratio = 0.10.

んど見られなかった。このことは、加水分解定数から説明できる。25°C の水溶液中では Fe(II), Cu(II), Cr(III), Ni(II) はそれぞれ pH 7, 4.5, 4, 7.5 以上で水酸化物を形成する。metal/Fe = 0 では、熟成前の溶液の pH は 7.3 であるため、Fe(II) は水酸化物を容易に形成し、 α -FeOOH が生成する。一方、Cu(II) は添加した NaOH と反応し、水酸化物を形成するため pH の上昇を抑制する。そのため、 α -FeOOH の結晶性が大きく低下する。さらに、Cu(II) は α -FeOOH 結晶中の FeO_6 八面体の Fe(III) と置換するが、価数が小さく、Jahn-Teller 効果により CuO_6 八面体は歪むため、結晶化、粒子成長を抑制する。一方、Cr(III) は Cu(II) と同様に熟成前の溶液の pH を低下させる働きがある。また、イオン半径が Fe(III) と近く、価数が同じであるため、 α -FeOOH の Fe(III) と容易に置換し、 α - $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{OOH}$ 固溶体を形成する。Cr(III) 添加量がさらに増加すると、 α - $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{OOH}$ より Schwertmannite や Natrojarosite の生成が促進するため、 α -FeOOH の結晶化および形成が抑制される。一方、Ni(II) は $\text{OH}^-/2\text{Fe}^{2+} = 0.05$ ではほとんど加水分解しないため、 α -FeOOH に取り込まれず、粒子生成に大きな影響は与えない。

以上のことから、耐候性鋼に合金化されている Cu や Cr は腐食により溶出し、鋼材の薄膜水中の pH を低下させると同時に、 α -FeOOH の結晶化、粒子成長を抑制すると考えられる。その結果、鋼材表面には緻密で微

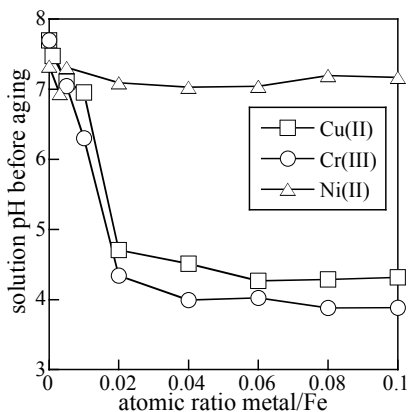


Fig. 7 Solution pH before aging vs. atomic ratio metal/Fe.

細な鉄さび粒子層が生成し、「さびでさびを防ぐ」効果を発揮すると示唆される。

③ 人工鉄さび Schwertmannite の生成に対する Ti(IV) の影響

Ti(IV) 添加 Schwertmannite 粒子は、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 250 ml に、モル比 Ti/Fe = 0 - 0.01 になるように $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 水溶液を加え、 1.0 mol/dm^3 NH_3 水溶液を用いて溶液の pH を 3.2 に調整し、 $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ の空気流通下、50°C で 24 時間熟成し合成した。

図 8 に種々のモル比 Ti/Fe で調製した物質の XRD パターンを示す。Ti/Fe = 0 では Schwertmannite のみが、Ti/Fe = 0.001 - 0.002 では α -FeOOH のピークのみが見られた。また、Ti/Fe = 0.004 - 0.008 では Schwertmannite と α -FeOOH が、Ti/Fe = 0.01 になると Schwertmannite と Hydroniumjarosite [$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$] が現れた。Schwertmannite の (212) から求めた結晶子径は、Ti/Fe = 0 では 4.2 nm であった。Ti/Fe = 0.004 になると 2.6 nm に低下したが、Ti/Fe 比とともに増加し、Ti/Fe = 0.01 では 4.4 nm になった。一方、Ti/Fe = 0.001 で生成した α -FeOOH の (110) から求めた結晶子径は 6.1 nm であったが、Ti/Fe 比の増加により低下し、Ti/Fe = 0.008 になると 4.0 nm になった。生成物の TEM 観察を行ったところ、図 9 のように Ti/Fe = 0 では長軸長約 120 nm の棒状 Schwertmannite 粒子が見られたが、Ti/Fe \geq 0.001 では約 25 nm の不定形粒子になり、生成物による粒子形態の違いは認められなかった。Fe と Ti 含有量から求めた粒子中の Ti/Fe 比は、開始溶液の Ti/Fe 比とともに増加し、開始溶液の 5 倍以上になった。このことから、Ti(IV) は Fe(III) よりも粒子に取り込まれやすいことがわかった。一般に Ti(IV) は pH \geq 1, Fe(III) は pH \geq 2 で加水分解し、その pH は金属イオン濃度の低下により増加する。本実験では熟成前に NH_3 水溶液で溶液の pH を 3.2 に調整した。Ti/Fe = 0.001 - 0.002 では溶液中の Ti(IV) 濃度が極めて低いため pH 調整後も溶液に変化は見られなかったが、Ti/Fe \geq 0.004 になると非晶質 TiO_2 の生成によ

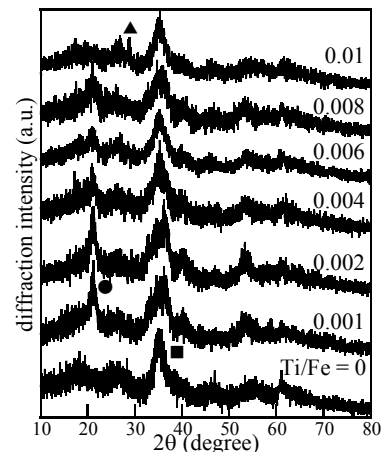


Fig. 8 XRD patterns of the products formed at different Ti/Fe ratios for 24 h. (■) Schwertmannite, (●) α -FeOOH.

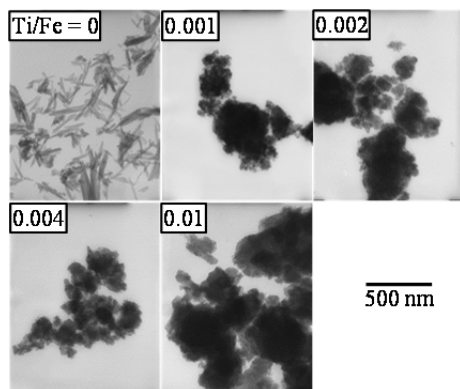


Fig. 9 TEM pictures of the products formed at different Ti/Fe ratios for 24 h.

り溶液は白濁した。よって、Ti/Fe = 0.001 – 0.002 では Ti(IV)は主にイオンとして存在することで α -FeOOH の生成を促進すると示唆される。また、Ti/Fe \geq 0.004 では熟成前に形成した TiO₂ 粒子を核として Schwertmannite 粒子が生成することで微細化したと考えられる。さらに、耐候性鋼の Ti の合金比率 0.05 wt%に近い Ti/Fe = 0.001 では α -FeOOH の形成が促進するとわかった。

Ti/Fe = 0.001 での α -FeOOH の生成機構について調べるため、熟成 3–24 時間で合成を行った。図 10 に種々の熟成時間で調製した物質の XRD パターンを示す。熟成 3–6 時間では Schwertmannite のみが、12 時間では Schwertmannite と α -FeOOH が、24 時間では α -FeOOH のピークのみが見られた。このことから、 α -FeOOH は Schwertmannite の転移により生成したと明らかになった。一方、Ti/Fe = 0 では α -FeOOH への転移は熟成 240 時間以上で確認できた。これらから、Ti(IV)は Schwertmannite から α -FeOOH への転移を大幅に促進するとわかった。TEM 観察を行ったところ、Ti/Fe = 0.001 ではいずれの熟成時間でも約 25 nm の不定形粒子が見られた。また、粒子中の Ti/Fe 比はいずれの熟成時間でも 0.001 を大きく上回った。よって、Ti(IV)を

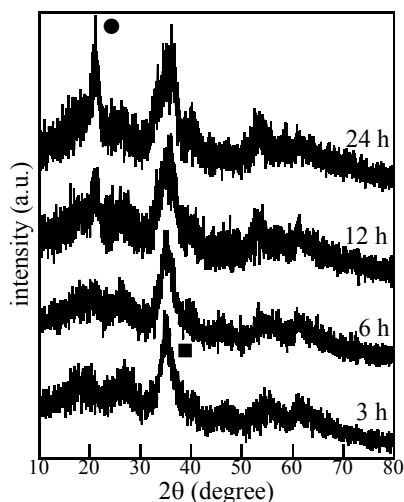


Fig. 10 XRD patterns of the products formed at Ti/Fe = 0.001 for 3 – 24 h. (■) Schwertmannite, (●) α -FeOOH.

Schwertmannite に導入すると、Ti(IV)のイオン半径(0.075 nm)はFe(III) (0.069 nm)より大きく、価数も異なるため、結晶構造が歪み、安定な α -FeOOH への転移が促進すると示唆される。

以上のことから、Ti(IV)は生成する鉄さび粒子を微細化し、とくに、耐候性鋼の Ti の合金比率に近い Ti/Fe = 0.001 では Schwertmannite から α -FeOOH への転移を著しく促進することが明らかになった。したがって、耐候性鋼への 0.05 wt%の Ti の合金化は、さび粒子を微細化するとともに、安定な保護性さびである α -FeOOH の生成を促進するため、鋼材の防食性の向上に有効と示唆される。

④ 人工鉄さび β -FeOOH および鉄粉からの Fe₃O₄ さびの形成とその酸化挙動

β -FeOOH と鉄粉 (α -Fe) 混合錠剤を水蒸気圧下、密栓容器中 50°C、48 時間処理すると、錠剤は黄色から黒色になった。処理前後の錠剤の XRD 測定を行ったところ、図 11 のように処理により β -FeOOH のピークの消失および α -Fe の面積強度の低下が認められ、同時に Fe₃O₄ のピークが現れた。TEM 観察から、処理後に平均粒子径 142 nm の球状 Fe₃O₄ 粒子が確認されたが、 β -FeOOH 粒子は見られなかった。これらから、 β -FeOOH 粒子と鉄粉を混合した錠剤を 48 時間処理すると、 β -FeOOH 粒子は全て溶解し、Fe₃O₄ 粒子が形成するとわかった。以上より、 β -FeOOH 粒子と鉄粉からの Fe₃O₄ の生成機構は次のように推察できる。錠剤中の β -FeOOH 粒子は鉄粉より多量で、粒子サイズが小さいため、錠剤中で β -FeOOH 粒子は鉄粉表面に積層している。処理により鉄粉の溶解により、生成した Fe²⁺と電子は、鉄粉表面の β -FeOOH 粒子を還元し、導電体である Fe₃O₄ 粒子を形成する(Fe²⁺ + 2FeOOH → Fe₃O₄ + 2H⁺, 3FeOOH + e⁻ + H⁺ → Fe₃O₄ + 2H₂O)。さらに、鉄粉の溶解が進行すると、鉄粉と接していない 2 層目の β -FeOOH 粒子も鉄粉表面に生成した Fe₃O₄ 粒子を通して電子が供与され、Fe₃O₄ 粒子に還元される。このように、鉄粉表面から Fe₃O₄ 粒子の生成が徐々に進行し、全ての β -FeOOH は Fe₃O₄ になる。

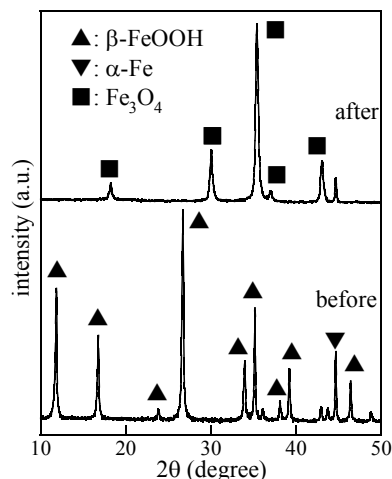


Fig. 11 XRD patterns of β -FeOOH–iron powder tablets treated at 50°C for 48 h.

β -FeOOH 粒子層と鉄粉層から成る 2 層の錠剤を 60°C で 24 時間処理した後、鉄粉層から剥離した β -FeOOH- Fe_3O_4 混合粒子を乾湿 10 サイクルしても黒色からほとんど変わらなかった。乾湿サイクル前の IR スペクトルには β -FeOOH と Fe_3O_4 の Fe-O 伸縮振動帯が現れた。乾湿 10 サイクル後の吸収は乾湿サイクル前と比べ、ほとんど変化なかったが、わずかに α -FeOOH の Fe-O 伸縮帯が認められた。よって、48 時間の処理で形成した Fe_3O_4 より結晶性の低い Fe_3O_4 に対して乾湿繰り返しが与える影響を調査するため、4 時間の処理を行った。IR 測定の結果、図 12 のように、処理後、 Fe_3O_4 の吸収が確認された。この試料を乾湿 1-10 サイクルすると、サイクル数の増加に伴って黒色から黄色になった。乾湿 1 サイクル後では、 β -FeOOH と Fe_3O_4 の吸収以外に加え、非晶質オキシ水酸化鉄の Fe-O 伸縮帯が認められ、さらに γ -、 α -FeOOH の吸収がわずかに見られた。サイクル数が増加すると、非晶質オキシ水酸化鉄の面積強度が低下し、 γ -、 α -FeOOH の強度が増加した。TEM 観察では、1 サイクルのとき、乾湿繰り返し前に確認された紡錘状 β -FeOOH 粒子と球状 Fe_3O_4 粒子に加え、平均粒子径 40 nm の不定形非晶質オキシ水酸化鉄粒子が確認された。また、10 サイクル後には針状 γ -、 α -FeOOH 粒子も見られた。以上から、 β -FeOOH 粒子および鉄粉を 48 時間処理したときに生成した Fe_3O_4 は乾湿 10 サイクルしてもほとんど変化しないと明らかになった。しかし、4 時間処理では、1 サイクル後に非晶質オキシ水酸化鉄が形成し、サイクル数の増加に伴い非晶質オキシ水酸化鉄から γ -、 α -FeOOH が生成した。よって、 γ -、 α -FeOOH の生成挙動は以下のように推察される。鉄粉との反応により溶解した β -FeOOH から低結晶性 Fe_3O_4 が形成し、これが酸化することで非晶質オキシ水酸化鉄を経由した γ -、 α -FeOOH が生成する。

以上より、 Fe_3O_4 形成は鉄粉表面だけでなく、生成した Fe_3O_4 の上層でも進行すると明らかになった。さらに、 Fe_3O_4 の酸化による FeOOH の形成には Fe_3O_4 の結晶性が強く影響

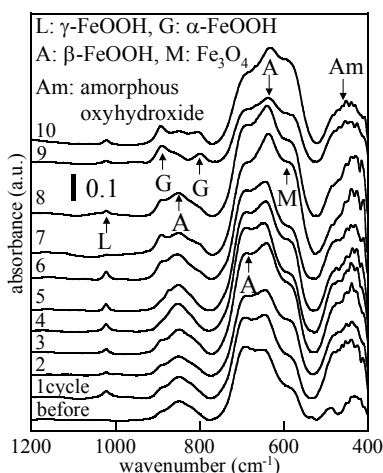


Fig. 12 IR spectra of samples treated with wet-dry cycles.

する。よって、実環境では沿岸部の鋼材表面で β -FeOOH さびから形成した低結晶性 Fe_3O_4 さびが酸化することで、非晶質さびを経由した γ -、 α -FeOOH さびが生成すると示唆される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

1. 田中 秀和, 三島 遼平, 石川 達雄, 中山 武典, Formation of magnetite rust particles by reacting iron powder with artificial α -、 β - and γ -FeOOH in aqueous media, *Corrosion Sci.*, 78 巻, 2014, 384-387.
2. 田中 秀和, 宮藤 聖, 神鳥 和彦, 石川 達雄, 中山 武典, Effect of Cu(II) on the formation, morphology and molecular adsorption properties of α -FeOOH rust particles prepared from acidic Fe(III) solutions, *Corrosion Sci.*, 66 巻, 2013, 337-342.
3. 田中 秀和, 畑中 渚, 六車 美耶, 石川 達雄, 中山 武典, Influence of anions on the formation and structure of artificial steel rust particles prepared from acidic aqueous Fe(III) solution, *Corrosion Sci.*, 66 巻, 2013, 136-141.
4. 田中 秀和, 廣岩 青, 石川 達雄, 中山 武典, Influence of Fe(II) and Fe(III) on the formation, structure and adsorption properties of zinc hydroxysulfate rusts, *Corrosion Sci.*, 60 巻, 2012, 284-289.
5. 田中 秀和, 北澤 達也, 畑中 渚, 石川 達雄, 中山 武典, Simulating study of atmospheric corrosion of galvanized Steel: Influence of zinc rusts on the formation of β -FeOOH rust particles by aerial oxidation of aqueous FeCl_2 solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 巻, 2012, 248-254.

〔学会発表〕(計 31 件)

1. 田中 秀和, 人工鉄さびの生成に対するカチオンおよびアニオンの影響, 2014 年腐食防食学会中国・四国支部 材料と環境研究発表会, 広島市, 2014 年 3 月 5 日
2. 三島 遼平, 田中 秀和, 石川 達雄, 中山 武典, 人工鉄さび β -FeOOH および鉄粉からの Fe_3O_4 さびの酸化挙動とその空気酸化, 2014 年腐食防食学会中国・四国支部 材料と環境研究発表会, 広島市, 2014 年 3 月 5 日
3. 六車 美耶, 田中 秀和, 石川 達雄, 中山 武典, 人工鉄さび β -FeOOH の生成に対する Ti(III)の影響, 2014 年腐食防食学会中国・四国支部 材料と環境研究発表会, 広島市, 2014 年 3 月 5 日

他 28 件

〔図書〕(計 1 件)

1. 田中 秀和, 粉体工学ハンドブック, 朝倉書店, pp. 52-55, 2014.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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