

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420739

研究課題名(和文)人工鉄さび粒子を用いた耐候性鋼のレアメタル代替元素の探求および高耐食性鋼材の開発

研究課題名(英文) Study in replacement of rare metals alloying with weathering steels using artificial steel 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・教授

研究者番号：70325041

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本課題は、耐候性鋼の合金金属が鉄さび粒子層の緻密性、保護性に及ぼす影響を人工鉄さび実験で解明し、さらに耐候性鋼のレアメタル代替金属を探求すること目的として、次のことを解明した。(1) 耐候性鋼のCr、Cuは $\gamma$ -FeOOHさびを微細化するが、Ni、Tiはほとんど影響しない。(2) Ni(II)、Cu(II)はマグネタイトさびの生成を抑制し、同時に粒子を微細化する。これは、Sn(II)、La(III)添加でも見られ、代替金属としてSnやLaは有効であることが示唆された。(3) Evansサイクルにおいて、Cr(III)添加はマグネタイトさびの生成を抑制し、微細な $\alpha$ -FeOOHの形成を促進する。

研究成果の概要(英文)：This study was aim to clarify the influence of alloying metals in weathering steels on the formation, density and stability of steel rust layer using artificial steel rust particles and to elucidate the replacement of rare metals alloying with weathering steels. The results obtained were summarized as follows. (1) Alloying Cr and Cu in weathering steels form the fine  $\gamma$ -FeOOH rust particles, but no significant influence of Ni and Ti is recognized. (2) Adding Ni(II) and Cu(II) inhibit the formation of magnetite rust to produce fine  $\alpha$ -FeOOH rust particles. This tendency can be found in the case of Sn(II) and La(III) addition, suggesting that Sn and La are useful alloying metals for replacement of rare metals in weathering steels. (3) The Cr(III) addition in Evans cycle suppresses the magnetite formation to generate nano-sized  $\alpha$ -FeOOH rust particles.

研究分野：工学，材料加工・組織制御工学，粉体工学，腐食・防食

キーワード：人工鉄さび粒子 耐候性鋼 高耐食鋼材 腐食・防食 合金金属 レアメタル代替金属 形態制御 組成制御

## 1. 研究開始当初の背景

鋼材は、広く使用されている重要な基盤材料である。一方、腐食による鋼材の経年劣化は深刻な問題となっており、1997年の日本国内の腐食対策費は約4兆円、さらに腐食による経済損失はその数倍と推定されている。よって、省資源、省エネルギー、環境保全、ミニマムメンテナンスの立場から、鋼材の軽量化と長期間使用できる高耐食性鋼材の開発が望まれている。このような見地から、鋼材の耐食性向上については産官学で活発に研究が行われており、中でも耐候性鋼が注目されている。耐候性鋼は普通鋼に微量のCuやCr, Ni, Tiなどを合金化しており、腐食により微細で緻密な保護性さび粒子層が鋼材表面に生成することで、図1のように大気中の腐食寄与分子(H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>など)の侵入を防ぎ、防食することができる。そのため、塗装が不必要なミニマムメンテナンス鋼材として使用されている。一方、沿岸部や凍結防止剤、融雪剤使用地域のような塩化物環境下では耐候性鋼の耐食性は低下するため、Niを1~3%合金化したNi系高耐候性鋼が開発された。その結果、耐候性鋼の生産量は年々増加し、2010年には全鋼橋の約20%を占めるようになった。

耐候性鋼の腐食機構と合金金属の働きを解明するため、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。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、合金金属の働きは十分に解明できない。そこで、鉄さび粒子の生成は図2のように鋼材表面の薄膜水、結露水中での鉄イオン(Fe(II), Fe(III))と水、腐食寄与分子から生成したアニオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>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・マイクロ構造、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。

本研究に関する研究としては、国内では、三澤(室蘭工大)、井上(千葉大)、石川(大阪教育大)、上村(新日鐵住金)、中山(神戸製鋼所)の $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -FeOOHさび粒子の生成に対する金属イオン添加効果が代表であり、 $\alpha$ -FeOOHに対してはCr(III)やCu(II)が、 $\beta$ -FeOOHにはTi(IV)がさび粒子の微細化に有効と明らかにしている。一方、増子(東京大)はFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>さびの微細化には微量のCu, Pが有効と報告した。研究代表者も図3のようにCu(II)は $\alpha$ -FeOOH粒子を微細化し、同時に約4nmのフェリハイドライト粒子の生成を促進すると明らかにした。さらに、亜鉛処理鋼

材の腐食により生成するZnOやZn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>Oのような亜鉛さびは $\beta$ -FeOOHさびを微細化すると報告した。一方、国外でもStratmann(Friedrich-Alexander University)がCr(III)はカソード反応を抑制すると明らかにしている。しかし、耐候性鋼の合金金属の役割や生成したさび粒子層による耐食性発現機構は十分に解明されていない。そのためには、耐候性鋼の耐食性発現機構をナノ・マイクロレベルで正確に理解する必要がある。以上のように、基礎的に重要で未解決であるにもかかわらず、日本ではこの分野の研究は非常に少なくなっている。

耐候性鋼の需要が高まる中、Cr, Ni, Tiのようなレアメタル使用量は年々増加しているが、日本では大部分を輸入に依存しているため、価格変動、産出国の輸出規制のような問題がある。そこで、文部科学省では平成19年に「元素戦略プロジェクト」を設立し、亜鉛処理鋼材のZnのAlへの代替に関する課題が採択されている。このように、耐候性鋼のレアメタル使用量の削減、レアメタル代替元素の発掘は喫緊に取り組むべき課題である。

## 2. 研究の目的

このような観点から、本課題では、鋼材の腐食生成物である「鉄さび」について、「さびでさびを防ぐ」機能を付与し、さらにレアメタル使用量を削減した新たな高耐食性鋼材の開発を目的に、以下の研究を行う。

- ① 耐候性鋼の合金金属(Cu, Cr, Ni, Tiなど)の詳細な働きを調べるため、人工鉄さび粒子の生成、構造、形態、腐食寄与分子の吸着特性に及ぼすCu(II), Cr(III), Ni(II), Ti(IV)などの単独または複合添加効果を調査し、それぞれの合金金属の役割をナノ・マイクロレベルで解明する。
- ② 実環境下でのさび粒子と人工鉄さび粒子の相関をナノ・マイクロレベルで解明する。
- ③ 微細で緻密な保護性さび粒子層の形成に有効な金属あるいは元素を人工鉄さび実験で探求し、耐候性鋼のレアメタル使用量を削減した新たな高耐食性鋼材を開発する。

## 3. 研究の方法

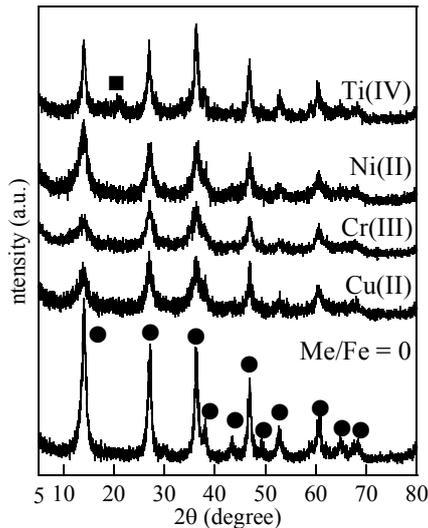
人工鉄さびのモデル物質として、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -FeOOHやFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>をFe(II)あるいはFe(III)水溶液から合成した。さらに、種々の金属イオン存在下で人工鉄さび粒子の合成を行い、粒子の生成過程、構造、形態をナノ・マイクロレベルで解析するとともに、マクロ物性評価を行い、耐候性鋼の耐食機構および防食に有効な金属を検討した。

## 4. 研究成果

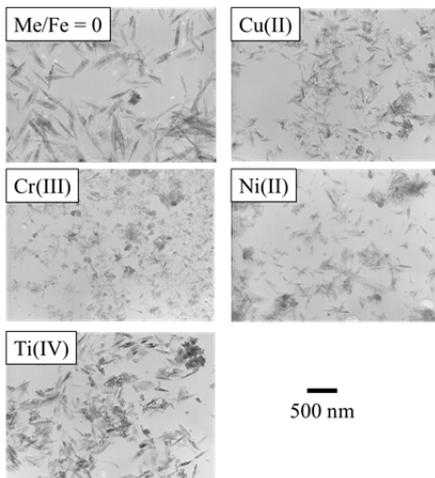
① 人工鉄さび $\gamma$ -FeOOHの生成に対する金属イオンの複合添加効果

・Cu(II), Cr(III), Ni(II), Ti(IV)の単独添加

図1に示すXRDパターンから、いずれの



**Fig. 1** XRD patterns of the products formed at Me/Fe = 0.05. (●)  $\gamma$ -FeOOH, (■)  $\alpha$ -FeOOH  
 金属イオン添加でも $\gamma$ -FeOOH が生成し、Ti(IV)添加ではわずかに $\alpha$ -FeOOH も形成すると分かった。 $\gamma$ -FeOOH の(120)の回折ピークから求めた結晶子径は、Me/Fe = 0 では 14.4 nm であったが、Cu(II), Cr(III), Ni(II)添加によりそれぞれ 10.8 nm, 7.0 nm, 7.2 nm に低下した。一方、Ti(IV)添加では 13.7 nm で、Me/Fe = 0 とほぼ一致した。これらのことから、 $\gamma$ -FeOOH の結晶化は Cr(III) = Ni(II) > Cu(II) > Ti(IV) の順に抑制されると明らかになった。原子吸光測定より、Ti(IV) > Cu(II) > Cr(III) > Ni(II) の順に粒子中に取り込まれていることが分かった。図 2 に示す TEM 写真から、Me/Fe = 0 では平均長軸長 308 nm, 短軸長 69 nm の棒状 $\gamma$ -FeOOH 粒子が見られた。粒子サイズは金属イオン添加により、Cr(III) > Cu(II) = Ni(II) > Ti(IV) に順で低下し、Cu(II), Cr(III), Ti(IV)添加では約 50 nm の不定形粒子も確認された。以上の結果から、 $\gamma$ -FeOOH の粒子成長に対し、金属イオンは Cr(III) = Ni(II) > Cu(II) > Ti(IV) の順に抑制することが分かった。 $\gamma$ -FeOOH の結晶化に対する金属イオンの影響は、各金属イオンの加水分解 pH から

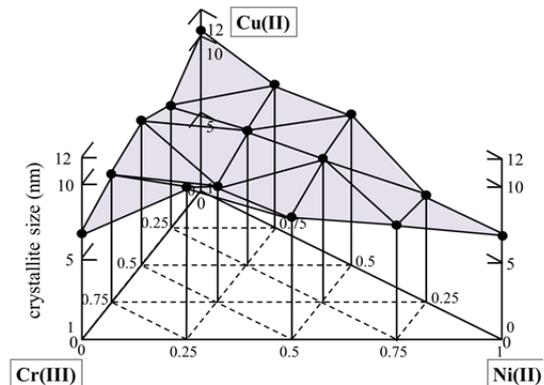


**Fig. 2** TEM pictures of the particles formed at Me/Fe = 0.05.

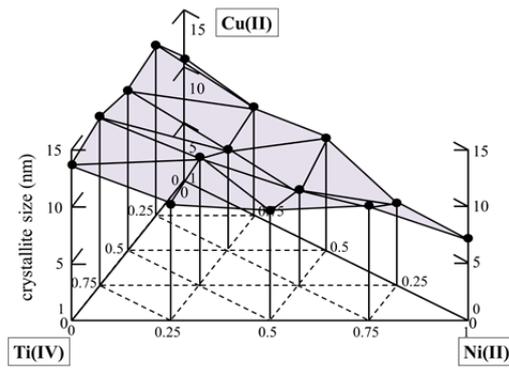
説明することができる。25°Cの水溶液中で Cu(II), Cr(III), Ni(II), Ti(IV)は、それぞれ pH6.0, 4.7, 8.0, 1.0 以上で水酸化物を形成する。熟成前の溶液の pH は Me/Fe = 0 で 4.5 であったが、Cu(II), Cr(III), Ni(II), Ti(IV)を添加すると、pH4.5, 3.9, 4.4, 2.4 に低下し、さらに Ti(IV)添加では溶液が白濁した。熟成中の pH を 5.8 - 7.0 に調整していることから、Cu(II), Cr(III)は熟成中に加水分解し、一部は $\gamma$ -FeOOH に取り込まれるが、不定形の銅、クロム水酸化物粒子も形成すると考えられる。Fe(III)のイオン半径 0.064 nm に対して、Cu(II), Cr(III)はそれぞれ 0.072 nm, 0.063 nm である。Cu(II), Cr(III)が $\gamma$ -FeOOH の結晶構造に取り込まれると、Fe(III)とイオン半径が異なるため結晶が歪み、結晶化が抑制される。さらに Cu(II)は Fe(III)と価数も異なり、Jahn-Teller 効果により八面体構造が歪むため、結晶化を抑制する。Ni(II)は熟成中に一部が加水分解し、 $\gamma$ -FeOOH の結晶構造に取り込まれるが、Ni(II)のイオン半径(0.069 nm)は Fe(III)より大きく、価数も異なるため、 $\gamma$ -FeOOH の結晶が歪み結晶化が抑制される。Ti(IV)は熟成前に不定形の非晶質 TiO<sub>2</sub> 粒子が形成されるため、 $\gamma$ -FeOOH に取り込まれず、その結晶化に影響しなかったと示唆される。

#### ・金属イオンの複合添加

Cu(II)-Cr(III)-Ni(II), Cu(II)-Ti(IV)-Ni(II)系で $\gamma$ -FeOOH を合成した。2成分系で得られた生成物の XRD パターンは、いずれも $\gamma$ -FeOOH が生成し、Ti(IV)を含む系の一部ではわずかに $\alpha$ -FeOOH も形成した。図 3, 4 に各系で生成した $\gamma$ -FeOOH の結晶子径を示す。Cu(II)-Cr(III)系では、Cr(III)添加量の増加とともに結晶子径が低下した。Cr(III)-Ni(II)系では、Ni(II)添加量が増加しても結晶子径はほぼ一定であった。Ni(II)-Cu(II)系では、Cu(II)添加量の増加に伴い結晶子径が増大した。Cu(II)-Ti(IV)系では、Ti(IV)添加により、結晶子径は Me/Fe = 0 とほぼ一致した。Ti(IV)-Ni(II)系では、Ni(II)添加量の増加に従い結晶子径が低下した。以上の結果より 2成分系での $\gamma$ -FeOOH の結晶化の抑制効果は、単独添加と同様に Cr(III) = Ni(II) > Cu(II) > Ti(IV)となると分かった。3成分系で得られた



**Fig. 3** Ternary phase diagram of crystallite size of  $\gamma$ -FeOOH formed in Cu(II)-Cr(III)-Ni(II) system.

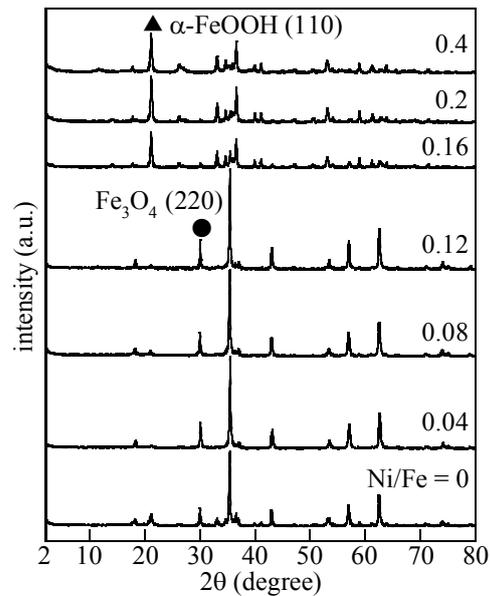


**Fig. 4** Ternary phase diagram of crystallite size of  $\gamma$ -FeOOH formed in Cu(II)-Ti(IV)-Ni(II) system.

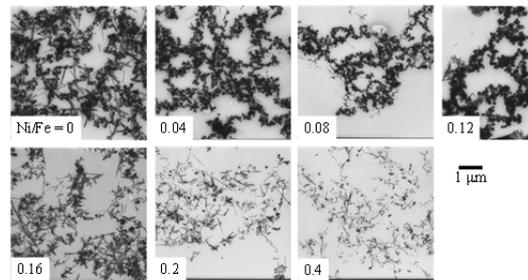
生成物の XRD パターンは、いずれの添加比でも  $\gamma$ -FeOOH が生成し、添加比 Cu(II) : Ti(IV) : Ni(II) = 0.25 : 0.5 : 0.25 ではわずかに  $\alpha$ -FeOOH も形成した。Cu(II)-Cr(III)-Ni(II)系では Cr(II), Ni(II) 添加量の増加により、Cu(II)-Ti(IV)-Ni(II)系では Cu(II), Ni(II) 添加量の増加により結晶子径が低下した。以上の結果より、3 成分系での  $\gamma$ -FeOOH の結晶化の抑制効果は、単独添加、2 成分添加と同様に Cr(III) = Ni(II) > Cu(II)  $\gg$  Ti(IV) となると分かった。

#### ② FeCl<sub>2</sub> 水溶液における人工鉄さび Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の生成に対する Ni(II) の影響

Ni(II) 存在下、FeCl<sub>2</sub> 水溶液から Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> さび粒子を合成し、得られた生成物の構造や粒子形態を調査した。図 1 に生成物の XRD パターンを示す。Ni/Fe = 0 - 0.12 での主生成物は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> で、わずかに  $\alpha$ -FeOOH の回折ピークも見られた。Ni/Fe 比が増加すると Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のピークの面積強度が増加し、同時に  $\alpha$ -FeOOH の強度が低下した。Ni/Fe = 0.16 - 0.4 では Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の面積強度の低下とともに  $\alpha$ -FeOOH の強度が増加し、主生成物は  $\alpha$ -FeOOH になった。さらに、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のピークは、Ni/Fe = 0.4 で消失した。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の (220) ピークから求めた結晶子径は、Ni/Fe = 0 では 69 nm であったが、Ni/Fe 比とともに増加し、Ni/Fe = 0.12 で 170 nm になった。しかし、主生成物が  $\alpha$ -FeOOH に変化した Ni/Fe = 0.16 では 58 nm に急激に低下した。図 2 に得られた粒子の TEM 写真を示す。Ni/Fe = 0 - 0.12 では球状 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子が大半を占めており、針状  $\alpha$ -FeOOH 粒子も見られた。Ni/Fe = 0.16 以上では、Ni/Fe 比が増加すると球状粒子が減少し、針状粒子は増加した。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の平均粒子径は、Ni/Fe = 0 では 104 nm で、Ni/Fe 比とともに増加し、Ni/Fe = 0.12 で 150 nm になったが、それ以上になると減少し、Ni/Fe = 0.4 で 36 nm になった。また、 $\alpha$ -FeOOH 粒子は Ni/Fe = 0 で平均長軸長 653 nm、短軸長 45 nm であったが、Ni/Fe 比が増加すると低下し、Ni/Fe = 0.4 ではそれぞれ 352 nm, 15 nm となった。N<sub>2</sub> 吸着等温線から求めた生成物の比表面積は、Ni/Fe = 0 - 0.12 では約 17



**Fig. 1** XRD patterns of the products formed at Ni/Fe = 0 - 0.4 and 50°C for 24 h.



**Fig. 2** TEM pictures of the products formed at Ni/Fe = 0 - 0.4 and 50°C for 24 h.

m<sup>2</sup>/g とほぼ一定であったが、Ni/Fe = 0.16 以上になると Ni/Fe 比とともに増加し、Ni/Fe = 0.4 では 68 m<sup>2</sup>/g になった。これは、Ni(II) 添加により Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> および  $\alpha$ -FeOOH の粒子成長が抑制されたためと帰属でき、TEM 観察の結果と一致する。AAS 測定から求めた粒子の Ni/Fe 比は図 3 に示すように、開始溶液の Ni/Fe 比を下回り、さらに主生成物が  $\alpha$ -FeOOH に変化するとその差は顕著になった。これらの結果から、Ni/Fe = 0 - 0.12 において Ni(II) は、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の生成、結晶化、粒子成長を促進するが、Ni/Fe = 0.16 以上になると、 $\alpha$ -FeOOH の生成を促進すると分かった。また、Ni(II) は  $\alpha$ -FeOOH より Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に取り込まれやすいと明らかになった。

#### ③ FeCl<sub>2</sub> 水溶液における人工鉄さび Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の生成に対する Cu(II) の影響

Cu(II) 存在下、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> さび粒子を合成し、生成物の構造および粒子形態を調査した。OH<sup>-</sup>/2Fe<sup>2+</sup> 比調整後に形成した懸濁液は、Cu/Fe = 0 では緑色で、Cu/Fe 比の増加とともに茶色に変化した。懸濁液の pH は、Cu/Fe = 0 では 7.4 であったが、Cu/Fe 比が増加すると低下し、Cu/Fe = 0.1 で 6.4 になった。懸濁液のろ過により得られた沈殿の XRD 測定から、いずれの Cu/Fe 比でも水や Fe(OH)<sub>2</sub> によるハ

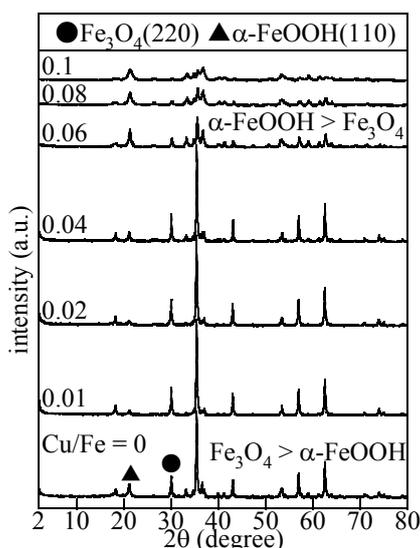


Fig. 1 XRD patterns of the products formed at Cu/Fe = 0 – 0.1.

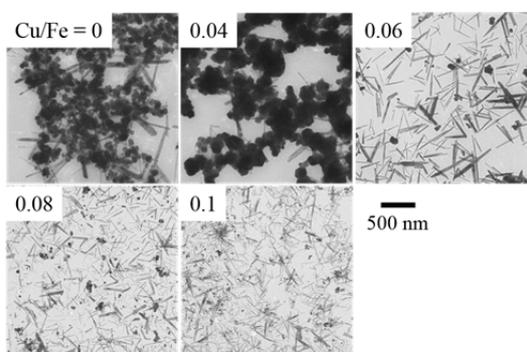


Fig. 2 TEM pictures of the products formed at Cu/Fe = 0 – 0.1.

ローパターンが見られた。これらの懸濁液を熟成し、生成した物物の XRD パターンを図 1 に示す。Cu/Fe = 0 での主生成物は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  であり、 $\alpha\text{-FeOOH}$  の回折ピークも見られた。Cu/Fe 比が増加すると、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の回折強度の低下と  $\alpha\text{-FeOOH}$  の強度の増加が見られ、Cu/Fe = 0.06 以上では、主生成物は  $\alpha\text{-FeOOH}$  になった。生成物の TEM 写真は図 2 のように、Cu/Fe = 0 – 0.04 では、球状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子が主に観察され、わずかに針状  $\alpha\text{-FeOOH}$  粒子も確認されたが、Cu/Fe = 0.06 以上になると球状粒子は減少し、針状粒子が多く見られた。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の平均粒子サイズは、Cu/Fe = 0 では 104 nm であり、Cu/Fe 比とともに増加し、Cu/Fe = 0.04 で 161 nm になったが、さらに Cu/Fe 比が増加すると低下した。 $\alpha\text{-FeOOH}$  粒子は、Cu/Fe = 0 で平均長軸長 653 nm、短軸長 45 nm であったが、Cu/Fe 比の増加とともに粒子サイズは低下し、Cu/Fe = 0.1 ではそれぞれ 100 nm、9 nm になった。これらから、Cu(II)は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の生成を抑制し、 $\alpha\text{-FeOOH}$  の形成を促進すること、さらにその粒子成長を抑制することがわかった。この原因を調査するため、 $\text{OH}^-/2\text{Fe}^{2+}$  比調整後に形成した懸濁液の pH に注目した。 $\text{OH}^-/2\text{Fe}^{2+}$  比調整前の溶液は、いずれの Cu/Fe 比でも pH 2.8 であった。Cu/Fe = 0 では、 $\text{OH}^-/2\text{Fe}^{2+} = 0.05$

まで pH 6.8 に上昇し、それ以上になると  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  を形成するためほぼ一定になった。Cu(II)を添加すると、 $\text{OH}^-/2\text{Fe}^{2+}$  比の増加による pH の上昇が pH 3 および 5.5 付近で抑制され、Cu/Fe 比の増加とともにこの効果は強くなった。これらの pH は Fe(III)、Cu(II)が水酸化物を形成する pH 3、5.5 とほぼ一致した。そこで、pH 変化に及ぼす Cu(II)の効果を知るため、 $\text{OH}^-/2\text{Fe}^{2+}$  比調整前の溶液について UV 測定を行った。Cu/Fe = 0 では、溶液中の Fe(II)の一部が溶存酸素により酸化した Fe(III)による  $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}^-$  の吸収が 250 nm に見られたが、Cu/Fe = 0.04 になるとこの吸光度は増加した。さらに、 $\text{Fe}^{3+}\text{-Cl}^-$  の吸収も 330 nm に現れ、Cu/Fe 比とともにこれらの吸光度は増加した。よって、添加した Cu(II)は  $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{Fe}^{3+}$  のように Fe(II)を Fe(III)に酸化したと予想される。このため、 $\text{OH}^-/2\text{Fe}^{2+}$  比の調整により、 $\alpha\text{-FeOOH}$  の前駆体である Fe(III)-Cu(II)複合水酸化物が形成したと推察できる。したがって、Cu/Fe 比が増加すると、懸濁液の pH は低下するため、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の生成が抑制され、 $\alpha\text{-FeOOH}$  は形成したと考えられる。

#### ④ $\text{FeCl}_2$ 水溶液における人工鉄さび $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の生成に対する Sn(II)の影響

非鉄金属の中でも比較的埋蔵量に対する消費量が少ない Sn に着目し、 $\text{FeCl}_2\text{-SnCl}_2$  水溶液から  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  さび粒子を合成し、得られた生成物の構造や粒子形態を調査した。 $\text{OH}^-/2\text{Fe}^{2+}$  比調整前の溶液は、Sn/Fe = 0 では淡緑色であり、Sn(II)を添加すると、いずれの Sn/Fe 比でも白濁した。これらの溶液の pH は、Sn/Fe = 0 で 2.9 であったが、Sn/Fe 比の増加により低下し、Sn/Fe = 0.1 では 1.9 になった。生成物の収量は Sn/Fe = 0 で 9.7 g であり、Sn/Fe = 0.1 になると 14.5 g に増加した。図 1 に生成物の XRD パターンを示す。Sn/Fe = 0 での主生成物は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  で、 $\alpha\text{-FeOOH}$  の回折ピークもわずかに見られた。Sn/Fe 比が増加すると、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の回折強度の低下と、 $\alpha\text{-FeOOH}$  の強度の増加が見られ、Sn/Fe = 0.003 以上では、主生成物は  $\alpha\text{-FeOOH}$  に変化した。図 2 に生成物の TEM 写真を示す。Sn/Fe = 0 – 0.001 では、主に球状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子が観察され、針状  $\alpha\text{-FeOOH}$  粒子も確認されたが、Sn/Fe = 0.003 以上では、球状粒子はほぼ消失し、針状粒子が多く見られた。さらに Sn/Fe = 0.04 以上になると、針状  $\alpha\text{-FeOOH}$  粒子とともに微細な不定形粒子が観察された。また、 $\alpha\text{-FeOOH}$  粒子の平均粒子サイズは、Sn/Fe = 0 で長軸長 653 nm、短軸長 45 nm で、Sn/Fe = 0.005 まではほとんど一定であったが、それ以上では低下し、Sn/Fe = 0.1 でそれぞれ 134 nm、12 nm になった。AAS 測定から求めた生成物中の Sn/Fe 比は、いずれも開始溶液の Sn/Fe 比を上回り、Sn(II)は生成物に取り込まれやすいとわかった。これらから、Sn(II)は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の生成を強く抑制し、 $\alpha\text{-FeOOH}$  の形成を促進すること、さらに  $\alpha\text{-FeOOH}$  の粒子成長

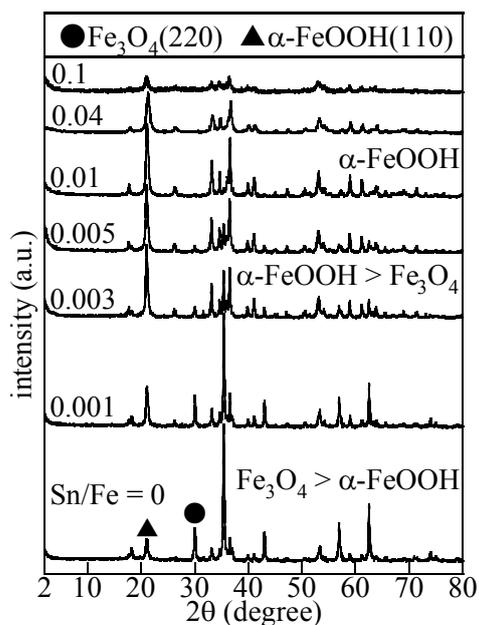


Fig. 1 XRD patterns of the products formed at Sn/Fe = 0 – 0.1.

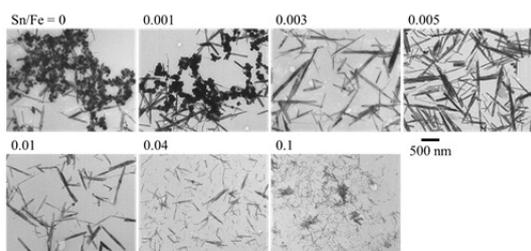


Fig. 2 TEM pictures of the products formed at Sn/Fe = 0 – 0.1.

を抑制することが明らかになった。この原因を調査するため、OH<sup>-</sup>/2Fe<sup>2+</sup>比調整前後の溶液および懸濁液に注目した。Sn/Fe = 0 では、OH<sup>-</sup>/2Fe<sup>2+</sup> = 0 - 0.05 で pH が 2.9 から 6.7 に上昇したが、それ以上では Fe(II) が Fe(OH)<sub>2</sub> を形成するためほぼ一定になった。Sn(II) を添加すると、OH<sup>-</sup>/2Fe<sup>2+</sup> = 0 - 0.05 での pH の上昇は pH 2.5 - 3.0 で抑制され、その効果は Sn/Fe 比の増加とともに強くなった。OH<sup>-</sup>/2Fe<sup>2+</sup> 比調整後、Sn/Fe = 0 では緑色の懸濁液が得られ、これは Sn/Fe 比の増加とともに白緑色に変化した。懸濁液をろ過し、回収した沈殿物は、全ての Sn/Fe 比で Fe(OH)<sub>2</sub> であった。これらの沈殿物の Sn/Fe 比は、開始溶液の Sn/Fe 比をいずれも上回った。以上より、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の生成に対する Sn(II) の影響は次のように説明できる。Sn(II) は Fe(II) よりも優先的に OH<sup>-</sup> と反応し、pH 2.5 - 3.0 で非晶質 Sn(OH)<sub>2</sub> を形成する。これは、OH<sup>-</sup> との安定度定数が Sn(II) (-0.85) > Fe(II) (-5.08) であることと一致する。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は、Fe(OH)<sub>2</sub> から形成した GR(Cl) が酸化、加水分解、再結晶化することで生成する。一方、Sn(II) を添加すると Sn(OH)<sub>2</sub> が Fe(OH)<sub>2</sub> とともに形成するため、これらを前駆体として、Sn(II) 含有 α-FeOOH が生成した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

1. 田中 秀和, 畑中 渚, 六車 美耶, 西谷 彩香, 石川 達雄, 中山 武典, 酸性 Fe(II) 水溶液の空気酸化による人工鉄さび粒子の生成に対するアニオンの影響, *粉体工学会誌*, 52 巻, 2015, 4-9.
2. 田中 秀和, 森脇 希, 石川 達雄, 中山 武典, Simulating study of atmospheric corrosion of Zn-Ni alloy coating on steels: Influence of Ni(II) on the formation, structure and molecular adsorption properties of zinc hydroxychloride rusts, *Adv. Powder Technol.*, 26 巻, 2015, 612-617.
3. 六車 美耶, 田中 秀和, 石川 達雄, 中山 武典, 人工鉄さび Schwertmannite の α-FeOOH への転移に対する金属イオンの影響, *材料と環境*, 64 巻, 2015, 235-239.
4. 石川 達雄, 田中 里佳, 南川 恵美, 神島 和彦, 田中 秀和, 中山 武典, Assessment of rust layers formed on weathering steel in saline environment by gas adsorption, *Mater. Corros.*, 66 巻, 2015, 1460-1466.
5. 田中 秀和, 人工鉄さび粒子を用いた鋼材の大気腐食機構の解明, *粉体工学会誌*, 52, 2015, 398-404.
6. 田中 秀和, 井上 昌彦, 石川 達雄, 中山 武典, Simulating study of atmospheric corrosion of steels in a coastal industrial zone: Effect of SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> on the formation of β-FeOOH rust particles synthesized from FeCl<sub>3</sub> solutions, *Corrosion Sci.*, 112 巻, 2016, 241-245
7. 田中 秀和, 畑中 渚, 六車 美耶, 西谷 彩香, 石川 達雄, 中山 武典, Influence of anions on the structure and morphology of steel rust particles prepared by aerial oxidation of acidic Fe(II) solutions, *Adv. Powder Technol.*, 27 巻, 2016, 2291-2297.

〔学会発表〕(計 23 件)

1. 西谷 彩香, 田中 秀和, 石川 達雄, 中山 武典, FeCl<sub>2</sub> 水溶液における人工鉄さび Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の生成に対する Cu(II) の影響, *材料と環境* 2015, 東京都, 2015 年 5 月 18 日
2. 田中 秀和, 重川 隼人, 石川 達雄, 中山 武典, 鉄板-人工 FeOOH さび粒子界面でのマグネタイトさびの生成挙動の検討, 第 63 回材料と環境討論会, 大阪市, 2016 年 10 月 19 日
3. 山根 万葉香, 西谷 彩香, 田中 秀和, 江崎 達哉, 重永 勉, 人工マグネタイトさび粒子の生成に及ぼす Mn(II) の影響, 2017 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, 2017 年 3 月 3 日

他 20 件

## 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・教授  
研究者番号: 70325041