

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06862

研究課題名(和文)人工さび実験による過酷な塩害環境での鋼材の腐食機構の解明および高耐食性鋼材の開発

研究課題名(英文)Elucidation of corrosion mechanism of steel in severe chloride environment by artificial synthesized rusts and development of high corrosion resistant steels

研究代表者

田中 秀和(Tanaka, Hidekazu)

島根大学・学術研究院環境システム科学系・教授

研究者番号：70325041

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文):本課題は、人工さび実験により沿岸部でのNi系高耐候性鋼の耐食性発現機構を解明し、さらに過酷な塩害環境下でも高い耐食性を発揮し、レアメタル使用量を低減した新たな鋼材を開発することを目的に研究を行い、次のことを解明した。(1)鋼材へのTiやPの添加は、アノード近傍で緻密なさび粒子層を形成し、耐食性を発揮する。(2)ミッシュメタルやSnの合金化は、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>さびの形成を抑制する。(3)タンニン酸は、β-FeOOHさび粒子を微細化し、緻密なさび粒子層を促進する。(4)塩害環境での鉄さび粒子の生成や成長は大気中の腐食寄与物質の種類や量に加え、鋼材および乾湿繰り返しも強く影響する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

実環境下で生成する鉄さび粒子の系統的な調査は、気温や湿度、大気組成の変動のため困難である。本課題の特徴は、人工鉄さび粒子を用いた研究結果から、実際の腐食・鉄さび生成で起こる種々の現象をナノ-マイクロ-マクロレベルで系統的に考察し、体系化することである。さらに、過酷な塩害環境でも鋼材の高耐食性発現に有効な合金金属を人工さび実験により模索する、耐食鋼材の開発への新しいアプローチである。実際に本課題では、人工さび実験により過酷な塩害環境でも鋼材の耐食性向上に有効な添加元素の提案が可能となった。よって、本課題の成果は産業界、工業界に対する貢献は極めて大きいと言える。

研究成果の概要(英文):This study was aim to elucidate the corrosion mechanism of steels in severe chloride environment by artificial synthesized rusts and to develop the high corrosion resistant steels without using rare-metals. (1) Addition of Ti and P in the steels forms ultra-fine rust particles around the anode. (2) Alloying the misch metals such as La, Ce and Nd, and Sn in the steels inhibits the formation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> rust. (3) Growth of beta-FeOOH particles is considerably suppressed by adding tannic acid to accelerate the formation of dense and stable rust layer on the steels. (4) Composition of steels and wet-dry cycle markedly affect the formation and growth of rust particles in severe chloride environment.

研究分野：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 塩害環境 大気腐食 耐食鋼材 耐候性鋼 合金金属 形態制御 保護性さび粒子層

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 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、腐食による鋼材の劣化は深刻な問題となっており、1997年の調査では日本国内の腐食対策費は年間約4兆円、さらに腐食による経済損失は約10兆円と推定されている。よって、省資源、省エネルギー、ミニマムメンテナンス、ライフサイクルコスト低減の立場から、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。微量のCuやCr、Niを合金化したJIS耐候性鋼は、工業地帯や都市部、山間部で使用され、腐食により緻密な保護性鉄さび粒子層が鋼材表面に生成することで、大気中の $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ など腐食寄与分子の侵入を防ぎ、防食することができる。しかし、飛来塩分量0.05 mdd (mdd =  $\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day}$ )以上の環境では、JIS耐候性鋼の耐食性は発揮されない。そこで、Niを1~3 wt%、Cuを0.4~1.0 wt%合金化したNi系高耐候性鋼が新日本製鐵(株)で開発された。その結果、耐候性鋼の使用量は年々増加し、2012年には全鋼橋の約25%を占めるようになった。一方、Ni系高耐候性鋼の使用限界は飛来塩分量0.3~0.5 mdd以下といわれており、飛来塩分量が高い過酷な塩害環境下では、その耐食性は発揮されない。

耐候性鋼の合金金属の働きは完全には解明されておらず、現在でも研究が進められている。その代表は暴露試験と加速腐食試験で、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できるが、合金金属の働きは十分に解明できない。そこで、耐候性鋼での鉄さび粒子の生成は、鋼材表面の水膜中での鉄イオンや合金金属イオン、腐食寄与分子由来のアニオン( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 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、生成物の構造、組成、形態、反応過程を連続的に観察できるという利点もある。しかし、耐候性鋼やNi系高耐候性鋼の合金金属の詳細な働き、および、生成した鉄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。

日本では沿岸部を中心に都市や工業が発達しているが、過酷な塩害環境ではNi系高耐候性鋼は使用できない。よって、そのような環境でも使用可能な高耐食性鋼材の開発は急務である。また、Ni系高耐候性鋼にはレアメタルであるNiが使用されている。日本ではレアメタルの大部分を輸入に依存しているが、その安定確保は価格変動、産出国の輸出規制などに影響される。そのため、平成19年には文部科学省が「元素戦略プロジェクト」を、平成27年度にはNEDOが「希少金属代替省エネ材料開発プロジェクト」を設立した。このように、『過酷な塩害環境でも使用可能で、レアメタル使用量を低減した高耐食性鋼材の開発』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、過酷な塩害環境で「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、以下の研究を行った。

- ① 人工鉄さび粒子の生成過程、構造、形態に及ぼす塩化物イオンおよびNi系高耐候性鋼の合金金属イオンの影響をナノミクロレベルで解明する。
- ② 調製した人工鉄さび粒子について、マクロ物性評価(分子吸着、表面電位、気体透過性など)を行い、ナノミクロ構造との相関および合金金属イオンの働きを解明する。
- ③ 飛来塩分環境下で生成した実さび粒子と人工鉄さび粒子の相関を解明する。
- ④ Ni系高耐候性鋼の合金金属の働きについての知見を基に、塩化物イオン存在下、様々な金属や元素を添加した鉄さび粒子を調製し、高耐食性発現に有効なレアメタル代替元素を探索する。

### 3. 研究の方法

塩害環境で生成する鉄さびとして、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ や $\text{Fe}_3\text{O}_4$ をモデル物質として、これらを $\text{Fe(II)}$ 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 $\text{FeCl}_2$ - $\text{FeSO}_4$ 水溶液からの人工鉄さび粒子の生成と構造に及ぼすTi(IV)の影響

Ti(IV)添加人工鉄さび粒子は次のように調製した。 $\text{FeCl}_2$ および $\text{FeSO}_4$ を蒸留水250 mLに溶解した。このとき、 $[\text{Fe}] = 1.0 \text{ mol/L}$ 、モル比 $X_{\text{Cl}} = \text{FeCl}_2/(\text{FeCl}_2 + \text{FeSO}_4) = 0-1.0$ とした。その後、モル比 $\text{Ti/Fe} = 0.02$ になるように $X_{\text{Cl}} = 0-0.75$ では $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ を、 $X_{\text{Cl}} = 1.0$ では $\text{TiCl}_4$ を添加した。これらに $2.0 \text{ mol/L NaOH}$ 水溶液をモル比 $\text{OH}^-/2\text{Fe}^{2+} = 0-1.5$ になるように滴下し、形成した懸濁液を $2 \text{ L/min}$ の空気流通下、 $50^\circ\text{C}$ で24時間熟成した。

鉄さび粒子の生成に及ぼすTi(IV)の影響を、 $X_{\text{Cl}} = 0.5$ 、 $\text{OH}^-/2\text{Fe}^{2+} = 0-1.5$ で調べたところ、Ti(IV)未添加、 $\text{OH}^-/2\text{Fe}^{2+} = 0$ 、0.06での熟成前の溶液のpHはそれぞれ2.8、7.4であったが、 $\text{Ti/Fe} = 0.02$ になると1.2、2.2に低下した。このpHの低下は、Ti(IV)の加水分解によるためと帰属できる。一方、 $\text{Ti/Fe} = 0$ 、 $\text{OH}^-/2\text{Fe}^{2+} = 0.5$ 、1.0、1.5のpHは7.5、12.0、13.4で、Ti(IV)添加による影響はほとんど見られなかった。熟成後に得られた生成物の収量は、 $\text{Ti/Fe} = 0$ 、 $\text{OH}^-/2\text{Fe}^{2+} = 0$ 、

0.06 ではそれぞれ 1.0 g, 2.4 g であったが, Ti/Fe = 0.02 になると 0.1 g, 1.6 g に減少した。OH/2Fe<sup>2+</sup> = 0.5–1.5 になると, OH/2Fe<sup>2+</sup> 比とともに収量は増加したが, Ti(IV)未添加と比べ変化は見られなかった。よって, Ti(IV)は OH/2Fe<sup>2+</sup> = 0–0.06 で鉄さび粒子の生成を抑制すると明らかになった。XRD 測定から, 図 1 のように Ti/Fe = 0, OH/2Fe<sup>2+</sup> = 0, 0.06 の主生成物はそれぞれ Schwertmannite (Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O), α-FeOOH であったが, Ti/Fe = 0.02 では非晶質, β-FeOOH になった。一方, OH/2Fe<sup>2+</sup> = 0.5, 1.0, 1.5 では主生成物は α-FeOOH, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, α-FeOOH で, Ti(IV)添加による影響はほとんど見られなかった。図 2 に示す TEM 写真から, Ti/Fe = 0, OH/2Fe<sup>2+</sup> = 0, 0.06 では, それぞれ平均長軸長 206 nm の針状 Schwertmannite 粒子, 長軸長 268 nm の針状 α-FeOOH 粒子が見られたが, Ti/Fe = 0.02 になると 8 nm の不定形粒子の凝集体, 23 nm の不定形 β-FeOOH 粒子が現れ, 粒子サイズの急激な低下が確認できた。また, Ti/Fe = 0, OH/2Fe<sup>2+</sup> = 0.5, 1.0, 1.5 では, それぞれ長軸長 333 nm の針状 α-FeOOH 粒子と直径 112 nm の球状 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子, 直径 59 nm の球状 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子, 長軸長 172 nm の針状 α-FeOOH 粒子が主に見られた。Ti/Fe = 0.02, OH/2Fe<sup>2+</sup> = 0.5 では Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子は消失したが, α-FeOOH の粒子形態に変化はなく, それ以上の OH/2Fe<sup>2+</sup> 比になると, Ti(IV)添加による粒子形態への影響はほとんど現れなかった。これらから, Ti(IV)は OH/2Fe<sup>2+</sup> = 0–0.06 で粒子を微細化するとわかった。Ti と Fe 含有量から求めた生成物中の Ti/Fe 比は, OH/2Fe<sup>2+</sup> = 0, 0.06 では Ti/Fe = 0.34, 0.18 で, いずれも出発溶液より高くなった。一方, OH/2Fe<sup>2+</sup> = 0.5–1.5 では, 粒子の Ti/Fe 比は出発溶液とほぼ一致した。以上の結果から, OH/2Fe<sup>2+</sup> = 0–0.06 では, Ti(IV)は鉄さびの形成や粒子成長を抑制するとわかった。

よって, 臨海工業地帯で使用される Ni 系高耐候性鋼の合金金属 Ti は, 鋼材表面のアノード近傍で緻密なさび粒子層を形成し, 耐食性を発揮すると示唆される。

## ② FeCl<sub>2</sub> 水溶液からの人工鉄さび粒子の生成に及ぼす希土類イオンの影響

FeCl<sub>2</sub> 水溶液からの人工 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> さび粒子の生成に及ぼす希土類イオンの影響を調査した。1.0 mol/L FeCl<sub>2</sub> 水溶液 250 mL に LaCl<sub>3</sub>, CeCl<sub>3</sub> あるいは NdCl<sub>3</sub> 水溶液をモル比 metal/Fe = 0.02 になるように添加し, さらに 2.0 mol/L NaOH 水溶液を 12.5 mL/min で滴下することで, モル比 OH/2Fe<sup>2+</sup> = 0.5 に調整した。その後, 得られた懸濁液を 2.0 L/min の空気流通下, 50°C で 24 時間熟成した。

metal/Fe = 0 での熟成前の溶液 pH は 7.1 であったが, La/Fe = 0.02 でも 7.2 とほとんど変化は見られなかった。このことは, Ce<sup>3+</sup> および Nd<sup>3+</sup> 添加でも確認できた。これは, Fe<sup>2+</sup> や La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> は, いずれも pH7 以上で加水分解するためと帰属できる。生成物の収量は, metal/Fe = 0 では約 10 g で, いずれの希土類イオンを添加しても変化は見られなかった。よって, 希土類イオン添加は熟成前の溶液 pH および鉄さび粒子の生成にほとんど影響しないことが明らかになった。一方, 生成物の色は希土類イオン添加により黒から黄土色あるいは茶色になり, 生成物の構造または粒子形態が変化していると示唆される。図 3 に生成物の XRD パターンを示す。metal/Fe = 0 での主生成物は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> で, α-FeOOH の回折ピークもわずかに現れた。La/Fe = 0.02 では α-FeOOH が主生成物となり, 同時に γ-FeOOH のピークも現れたが, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のピークはほぼ消失した。一方, Ce/Fe = 0.02 では, 主生成物は γ-FeOOH で, α-FeOOH のピークもわずかに見られた。さらに, Nd/Fe = 0.02 で

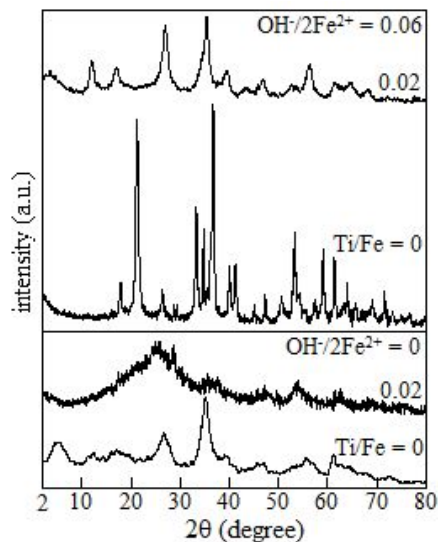


Fig. 1 XRD patterns of products formed at Ti/Fe = 0 and 0.02.

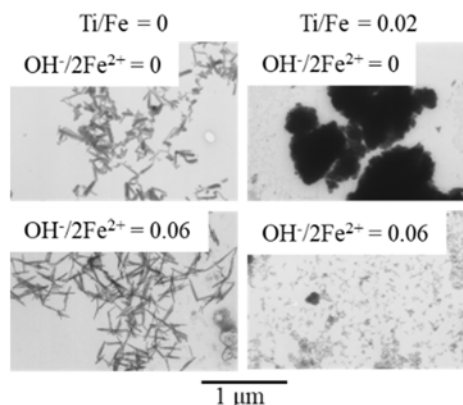


Fig. 2 TEM pictures of products formed at Ti/Fe = 0 and 0.02.

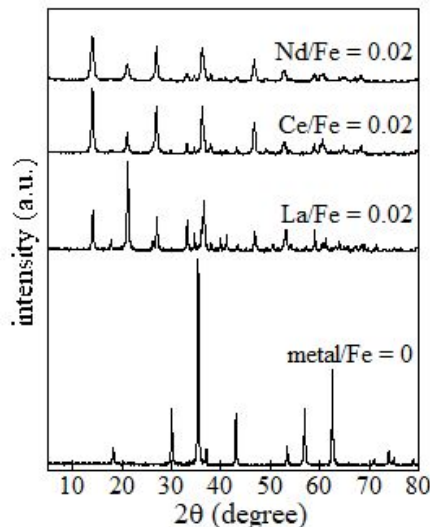


Fig. 3 XRD patterns of the products formed at metal/Fe = 0.02.

も同様の傾向が認められた。よって、希土類イオン添加は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の形成を著しく抑制し、その効果は $\text{Ce}^{3+} \approx \text{Nd}^{3+} > \text{La}^{3+}$ となった。生成した $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ の格子定数は文献値とほぼ一致した。 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ のイオン半径はそれぞれ、0.106 nm, 0.103 nm, 0.098 nmで、いずれも $\text{Fe}^{3+}$  (0.065 nm) より大きいことから、 $\text{FeOOH}$ の結晶構造中に希土類イオンは取り込まれていないと推察できる。図4に生成物のTEM写真を示す。 $\text{metal/Fe} = 0$ では約100 nmの球状 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子が主に観察された。 $\text{La/Fe} = 0.02$ になると、長軸長約380 nm、短軸長約50 nmの針状 $\alpha$ -および $\gamma\text{-FeOOH}$ 粒子が形成し、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子は見られなかった。 $\text{Nd/Fe} = 0.02$ でも、 $\text{La/Fe} = 0.02$ とほぼ同様の粒子形態をもつ針状 $\gamma$ -あるいは $\alpha\text{-FeOOH}$ 粒子が確認できたが、 $\text{Nd/Fe} = 0.02$ になると、針状粒子は長軸長約120 nm、短軸長約30 nmに微細化した。これらから、希土類イオンは $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子の形成を強く抑制し、 $\alpha$ -、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 粒子の生成を促進することが確認された。

よって、鋼材へのミッシュメタル (La-Ce-Nd 合金)の合金化は、飛来塩分環境下で導電性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ さびの生成を強く抑制し、カソード反応を抑制するため、耐食性を発揮すると示唆される。

### ③ Fe(II)水溶液からの人工鉄さび $\alpha$ -および $\beta\text{-FeOOH}$ の生成に及ぼすタンニン酸の影響

タンニン酸存在下、 $\alpha$ -、 $\beta\text{-FeOOH}$ 粒子を合成し、タンニン酸がさび粒子の生成や形態に及ぼす影響を検討した。人工鉄さび粒子は次のように調製した。 $\alpha\text{-FeOOH}$ は1.0 mol/L  $\text{FeSO}_4$ 水溶液250 mLに、 $\beta\text{-FeOOH}$ は1.0 mol/L  $\text{FeCl}_2$ 水溶液250 mLにタンニン酸を0-2.0 g加え、それぞれ2.0 mol/L NaOH水溶液でモル比 $\text{OH}^-/2\text{Fe}^{2+} = 0.05$ 、0.1 mol/L NaOH水溶液でpH 2.9に調整した後、2.0 L/minの空気流通下、50°Cで24時間熟成し、調製した。

熟成前の $\text{FeSO}_4$ および $\text{FeCl}_2$ 水溶液にタンニン酸を添加すると、黒色沈殿が生成した。熟成後、タンニン酸未添加の $\alpha$ -、 $\beta\text{-FeOOH}$ はそれぞれ黄褐色、赤褐色であったが、添加量の増加に伴って黒色になり、同時に収量が増加した。図5に示すXRDの測定結果から、 $\alpha\text{-FeOOH}$ の回折強度はタンニン酸添加量が増加すると低下し、添加量0.1-2.0 gでは非晶質物質によるハローパターンも確認された。また、 $\beta\text{-FeOOH}$ の強度は、添加量0-0.01 gでは低下したが、0.05-0.1 gになると増加し、さらに0.5 g以上では再び減少した。また添加量0.05 g以上になると非晶質物質のハローパターンが現れた。 $\alpha\text{-FeOOH}$ の結晶子径はタンニン酸未添加では24 nmであったが、添加量が増加すると低下し、2.0 gになると13 nmになった。 $\beta\text{-FeOOH}$ では、添加量0-0.01 gで43 nmから12 nmに減少した。また0.05-0.1 gで増加し、0.1 gでは71 nmになった。しかし、それ以上では再び低下し、2.0 gになると15 nmになった。よって、タンニン酸は $\alpha$ -、 $\beta\text{-FeOOH}$ の結晶化に影響し、その効果は $\beta\text{-FeOOH}$ の方が高いとわかった。タンニン酸添加量0-0.01 gの $\alpha\text{-FeOOH}$ のIRスペクトルには、 $795\text{ cm}^{-1}$ と $892\text{ cm}^{-1}$ にFe-O伸縮振動帯が現れたが、タンニン酸の吸収は見られず、タンニン酸は粒子に取り込まれていないと明らかになった。それ以上の添加量では、Fe-O帯の吸光度は低下し、 $1000-1800\text{ cm}^{-1}$ にタンニン酸の吸収帯が確認された。したがって、熟成前に生成した黒色の非晶質物質はタンニン酸鉄と帰属できる。同様の結果は、 $\beta\text{-FeOOH}$ でも確認できた。 $\alpha\text{-FeOOH}$ のTEM観察から、タンニン酸未添加では長軸長227 nmの棒状粒子が見られ、添加量0.01 gでも粒子形態にほとんど変化はなかった。さらに、添加量0.1 g以上では、添加量の増加によって $\alpha\text{-FeOOH}$ の粒子サイズが低下すると同時に、不定形タンニン酸鉄粒子も現れ、その粒子サイズは0.1 gでは74 nmであったが、2.0 gでは228 nmに増加した。 $\beta\text{-FeOOH}$ 、

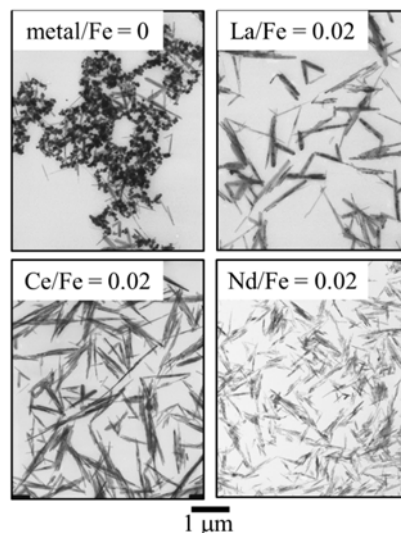


Fig. 4 TEM images of the products formed at  $\text{metal/Fe} = 0.02$ .

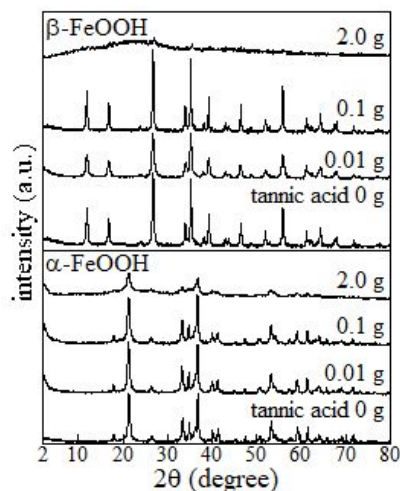


Fig. 5 XRD patterns of  $\alpha$ - and  $\beta\text{-FeOOH}$  particles synthesized with tannic acid.

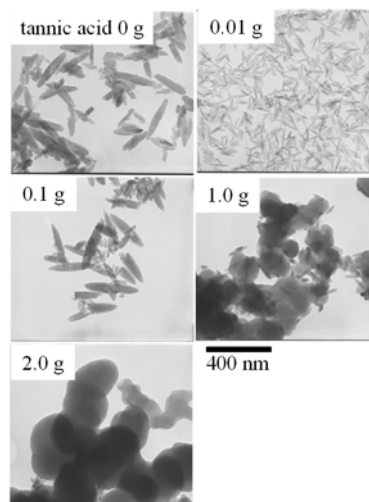


Fig. 6 TEM pictures of  $\beta\text{-FeOOH}$  particles synthesized with tannic acid.

添加量 0 g では、図 6 のように長軸長 154 nm の棒状粒子が見られたが、0.01 g では長軸長 84 nm に低下した。さらに添加量が 0.1 g になると、粒子サイズは長軸長 264 nm に増加したが、0.5 g 以上では再び減少した。また、添加量 0.05 g 以上では不定形タンニン酸鉄粒子も現れ、添加量に伴って粒子サイズは増加し、2.0 g では 347 nm になった。

よって、タンニン酸被膜の劣化により鋼材が露出し、腐食すると、被膜から溶出したタンニン酸は  $\text{FeOOH}$  さび粒子の成長、結晶化に影響し、その効果は沿岸部で高いと考えられる。

#### ④ 鉄板存在下、 $\text{FeCl}_2$ - $\text{FeSO}_4$ 水溶液の乾湿繰り返しにより生成した人工鉄さび粒子の構造

鋼板存在下、 $\text{FeCl}_2$ - $\text{FeSO}_4$  水溶液の乾湿繰り返しにより生成した鉄さび粒子について、その構造と形態を調べた。人工鉄さび粒子は次のように調製した。 $\text{FeCl}_2$ - $\text{FeSO}_4$  混合溶液 15 mL を  $[\text{Fe}^{2+}] = 1.0$  mol/L、モル比  $X_{\text{Cl}} = \text{FeCl}_2 / (\text{FeCl}_2 + \text{FeSO}_4) = 0 - 1.0$  となるように調製した。得られた水溶液および裏面をマスクングした鋼板 ( $\alpha$ -Fe) を内径 137 mm のパイレックスガラス製シャーレに加え、開放系、 $50^\circ\text{C}$  で 24 時間乾燥した。その後、蒸留水 30 mL を加え、開放系、 $20^\circ\text{C}$  で 24 時間、湿潤状態を保持した。これら乾湿繰り返しを 5 サイクル行った。

鋼板存在下、 $X_{\text{Cl}} = 0, 1.0$  では、1 サイクル目の溶液の pH はそれぞれ 3.2, 2.9, であったが、2 サイクル目以降では約 3.5, 2.4 とほぼ一定になった。一方、鋼板未添加では 2 サイクル目以降の pH は、 $X_{\text{Cl}} = 0, 1.0$  でそれぞれ約 1.8, 2.3 と鋼板添加時より低くなった。これは、アノード反応 (鋼板の溶解) と同時に起こるカソード反応 (溶存酸素の還元) による  $\text{OH}^-$  の生成のためと帰属できる。各サイクル乾燥後の生成物の色は、 $X_{\text{Cl}}$  によらず 1 サイクル目は茶色で、サイクルの増加により濃くなった。XRD 測定から、いずれのサイクルでも  $X_{\text{Cl}} = 0$  では  $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $X_{\text{Cl}} = 0.5$  では  $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} > \text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $X_{\text{Cl}} = 1.0$  では  $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  が主に生成することがわかった。また、不溶性物質の収率は、図 10 のように、1 サイクル目は 2-5% であったが、サイクルとともに増加し、5 サイクル後には、 $X_{\text{Cl}} = 0, 0.5$  では約 12%,  $X_{\text{Cl}} = 1.0$  では 21% に上昇した。また、いずれの  $X_{\text{Cl}}$  でも鋼板未添加時と比べ、収率は増加した。図 11 に示す不溶性物質の XRD 測定から、 $X_{\text{Cl}} = 0$  および 0.5 の主生成物はいずれのサイクルでも  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$  であったが、 $X_{\text{Cl}} = 1.0$  になると  $\beta$ - $\text{FeOOH}$  (1-4 サイクル)  $\rightarrow$   $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  (5 サイクル) になった。よって、鉄さび粒子の生成に及ぼすアニオンの影響は  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$  とわかった。これは、 $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  の安定度定数 ( $\log K$ ) はそれぞれ 4.18, 0.61 で、 $\text{SO}_4^{2-}$  は  $\text{Cl}^-$  より  $\text{Fe}^{3+}$  と親和性が高いためと帰属できる。一方、鋼板未添加時の不溶性物質の主生成物、いずれのサイクルでも  $X_{\text{Cl}} = 0, 0.5$  では  $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ,  $X_{\text{Cl}} = 1.0$  では  $\beta$ - $\text{FeOOH}$  であった。不溶性物質の TEM 観察により、 $X_{\text{Cl}} = 0$ , 1 サイクルで生成した  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$  粒子は長軸長約 90 nm, 短軸長約 15 nm の棒状で、その大きさはサイクルとともに増加し、5 サイクル後には長軸長約 160 nm, 短軸長約 25 nm になった。同様の傾向は  $X_{\text{Cl}} = 0.5$  でも見られ、その粒子サイズは  $X_{\text{Cl}} = 0$  とほぼ同じであった。一方、 $X_{\text{Cl}} = 1.0$ , 1 サイクルで生成した  $\beta$ - $\text{FeOOH}$  粒子は、長軸長約 150 nm, 短軸長約 20 nm の棒状であった。2 サイクル目以降では棒状  $\beta$ -,  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  粒子が認められ、サイクルとともにこれらの粒子サイズは増加した。また、いずれのサイクルでも鋼板未添加と比べ、粒子は大きくなった。これらのことから、鋼板の存在や乾湿繰り返しは、鉄さび粒子の成長を促進すると明らかになった。

以上のことから、臨海工業地域での鉄さび粒子の生成や成長は大気中の腐食寄与物質の種類や量に加え、鋼材および乾湿繰り返しも強く影響することが示唆される。

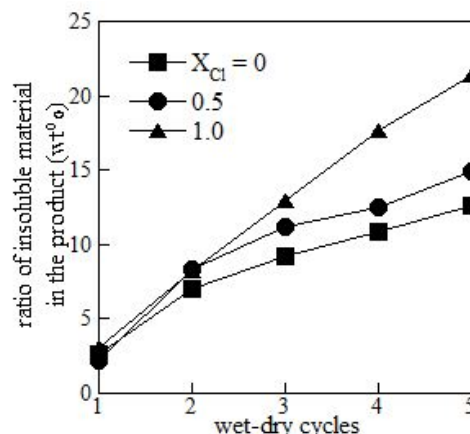


Fig. 7 Plots of ratio of insoluble material in the product vs. wet-dry cycles.

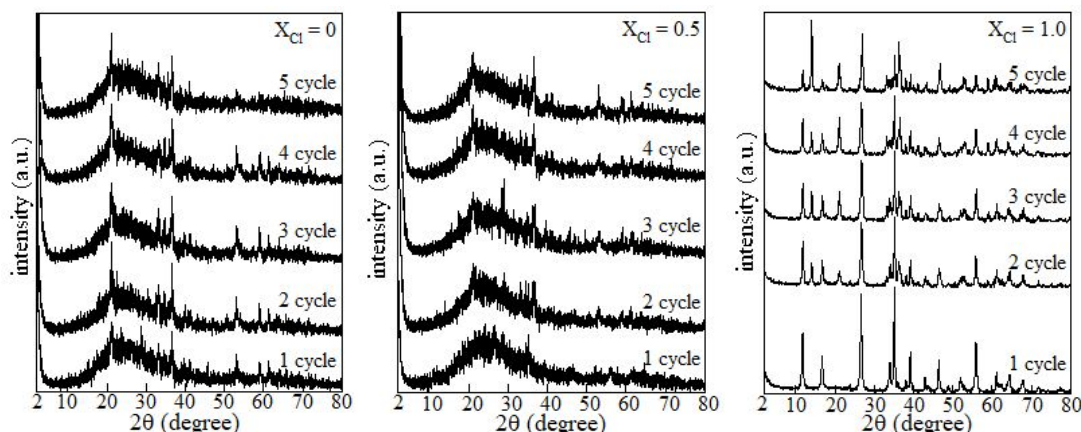


Fig. 8 XRD patterns of the products formed at  $X_{\text{Cl}} = 0 - 1.0$  and different wet-dry cycles.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 田中 秀和	4. 巻 6
2. 論文標題 人工亜鉛さび粒子を用いた亜鉛めっき鋼板の耐食性発現機構の解明	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 粉体工学会誌	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi: 10.4164/sptj.57.241	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 田中 秀和, 中林 祐治, 新居 正浩, 石川 達雄, 中山 武典	4. 巻 29
2. 論文標題 Fe(II)水溶液からの人工 -および -FeOOHさび粒子の生成におよぼすタンニン酸の影響	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 粉体工学会誌	6. 最初と最後の頁 269-274
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.4164/sptj.55.269	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Tanaka, S. Nagano, T. Ishikawa, T. Nakayama	4. 巻 30
2. 論文標題 Simulating Study of Atmospheric Corrosion of Zn-Al Alloy Coating in Industrial Zone: Structure and Properties of Zinc Hydroxysulfate Rust Particles Prepared in the Presence of Al(III)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Adv. Powder Technol.	6. 最初と最後の頁 807-814
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.01.009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Tanaka, A. Miyafuji, T. Ishikawa, T. Nakayama	4. 巻 29
2. 論文標題 Influence of Ni(II), Cu(II) and Cr(III) on the formation, morphology and molecular adsorption properties of -FeOOH rust particles prepared by aerial oxidation of neutral Fe(II) solutions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Adv. Powder Technol.	6. 最初と最後の頁 9-17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.09.015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 山根 万葉香, 田中 秀和, 石川 達雄, 中山 武典
2. 発表標題 FeCl <sub>2</sub> 水溶液からの人工鉄さびFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の生成に及ぼすCe(III)の影響
3. 学会等名 材料と環境2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中 秀和, 江田 弘美, 石川 達雄, 中山 武典
2. 発表標題 FeCl <sub>2</sub> - FeSO <sub>4</sub> 水溶液からの人工鉄さび粒子の生成と構造に及ぼすTi(IV)の影響
3. 学会等名 材料と環境2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Yamane, H. Tanaka, T. Ishikawa, T. Nakayama
2. 発表標題 Effect of La(III) on the Formation of Artificial Steel Rust Particles from Aqueous FeCl <sub>2</sub> Solutions
3. 学会等名 The 6th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中 秀和, 西谷 彩香, 石川 達雄, 中山 武典
2. 発表標題 人工マグネタイトさび粒子の生成に及ぼすSn(II)の影響
3. 学会等名 第56回粉体に関する討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野里 久幸, 田中 秀和, 石川 達雄, 中山 武典
2. 発表標題 Fe(II)水溶液からの人工 $\gamma$ -FeOOHおよび $\beta$ -FeOOHの生成の及ぼすリン酸, 亜リン酸, 次亜リン酸の影響
3. 学会等名 第65回材料と環境討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中 秀和, 岸 宏樹, 石川 達雄, 中山 武典
2. 発表標題 FeCl <sub>2</sub> -FeSO <sub>4</sub> 水溶液からの人工鉄さび粒子の生成に及ぼす乾湿繰り返しの影響
3. 学会等名 第65回材料と環境討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中 秀和, 長野 咲, 石川 達雄, 中山 武典
2. 発表標題 Zn(II) - Al(III)混合溶液から生成した人工さび粒子の構造と性質
3. 学会等名 粉体工学会 2018年度秋期研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中 秀和, 福原 俊介, 江崎 達哉, 重永 勉
2. 発表標題 $\gamma$ -FeOOH - 鉄板界面でのFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> さびの生成に対する温度および湿度の影響
3. 学会等名 2019年 腐食防食学会中国・四国支部 材料と環境研究発表会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 田中 秀和
2. 発表標題 無機粒子の形態制御，表面改質による高機能化
3. 学会等名 2018年度粉体工学会春期研究発表会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中 秀和，難波 大輝，石川 達雄，中山 武典
2. 発表標題 炭酸イオン存在下で調製した $\gamma$ -FeOOH粒子の構造と形態
3. 学会等名 材料と環境2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中 秀和，中林 祐治 石川 達雄，中山 武典
2. 発表標題 Fe(II)溶液からの人工鉄さび $\gamma$ -FeOOHの生成に及ぼすタンニン酸の影響
3. 学会等名 2017年度粉体工学会秋期研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中秀和
2. 発表標題 鉄板 - 人工さび粒子界面でのマグネタイトさびの生成
3. 学会等名 粉体工学会第2回粉体グリーンプロセス研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中秀和, 斉藤一輝, 石川達雄, 中山武典
2. 発表標題 人工 -および -Fe00Hさび粒子の生成に及ぼす鋼材粉添加の影響
3. 学会等名 2018年腐食防食学会中国・四国支部 材料と環境研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山根万葉香, 田中秀和, 石川達雄, 中山武典
2. 発表標題 FeCl2水溶液における人工鉄さび粒子の生成に及ぼすLa(III)の影響
3. 学会等名 2018年腐食防食学会中国・四国支部 材料と環境研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hidekazu Tanaka, Ayaka Nishitani, Tatsuo Ishikawa, Takenori Nakayama
2. 発表標題 Influence of Cu(II) on the formation of magnetite rust particles prepared by aerial oxidation of aqueous FeCl2 solutions
3. 学会等名 CORROSION 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中 秀和
2. 発表標題 -Fe00H - 鉄板界面でのFe304さび生成に及ぼす諸因子の影響
3. 学会等名 2019年度 粉体工学会第2回粉体グリーンプロセス研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中 秀和, 石川 達雄, 中山 武典
2. 発表標題 FeCl <sub>2</sub> 水溶液からの人工鉄さび粒子の生成に及ぼす希土類イオンの影響
3. 学会等名 2019年度 粉体工学会春期研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中 秀和, 菅沼 未来, 石川 達雄, 中山 武典
2. 発表標題 Fe(II)水溶液からの -および -FeOOHさび粒子の生成に及ぼす炭酸イオンの影響
3. 学会等名 2019年度 粉体工学会秋期研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中 秀和, 石崎 裕子, 石川 達雄, 中山 武典
2. 発表標題 銅板存在下でのFeCl <sub>2</sub> - FeSO <sub>4</sub> 水溶液の乾湿繰り返しにより生成した人工鉄さび粒子の構造と形態
3. 学会等名 第66回 材料と環境討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

島根大学大学院 自然科学研究科 物質化学コース 無機材料物性工学研究室  
<http://www.ipc.shimane-u.ac.jp/imchem/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----