

## 鉄-酸素-水素系化合物の原子レベル形成過程の評価と制御

研究代表者 東北大学多元物質科学研究所 教授 鈴木 茂

### 1. はじめに

鉄鋼材料の長寿命化やメンテナンスコストの削減に関わる基本的課題として、大気環境下における腐食すなわち金属鉄と酸素や水分との反応、およびそれら反応生成物の形成過程の解明と制御が挙げられる<sup>1,2)</sup>。しかしながら、鉄鋼の大気腐食に関する従来の研究において反応式を推定するものがほとんどあり、腐食生成物を構成する成分やその構造については十分調べられていなかった。たとえば、耐候性鋼上に形成する保護性さび層は複雑な構造をもつため非晶質と呼ばれたことがあったが、Mössbauer 分光法、拡張 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 解析法、精密定量 X 線構造解析法などの発達により、それらの微細さび成分の同定や構造乱れが明らかになりつつある。

耐候性鋼上のさびも含め鉄鋼さびの主成分は鉄-酸素-水素系化合物 (オキシ水酸化鉄) であり、その基本的な構造は  $\text{FeO}_6$  八面体 (Fe 原子に 6 つの酸素原子が配位) をユニットとして表され、水を介してそれらの構造が形成する<sup>3,4)</sup>。図 1 は、三つのオキシ水酸化鉄 ( $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ ) の構造を、 $\text{FeO}_6$  八面体で表したものである。これらの  $\text{FeO}_6$  八面体は隣接する八面体と連結しており、その連結状態は異種原子によって影響を受ける。しかし、鉄の水溶液中における溶解と沈殿から形成する実際の腐食生成物の構造乱れに関しては未だに不明な点が多い。そこで本研究では、金属鉄をいくつかの異なる水溶液中に浸漬することにより、 $\gamma\text{-FeOOH}$  と  $\alpha\text{-FeOOH}$  を主体とする腐食生成物を直接作製し、その構造的な乱れを精密 X 線構造解析等により評価した。

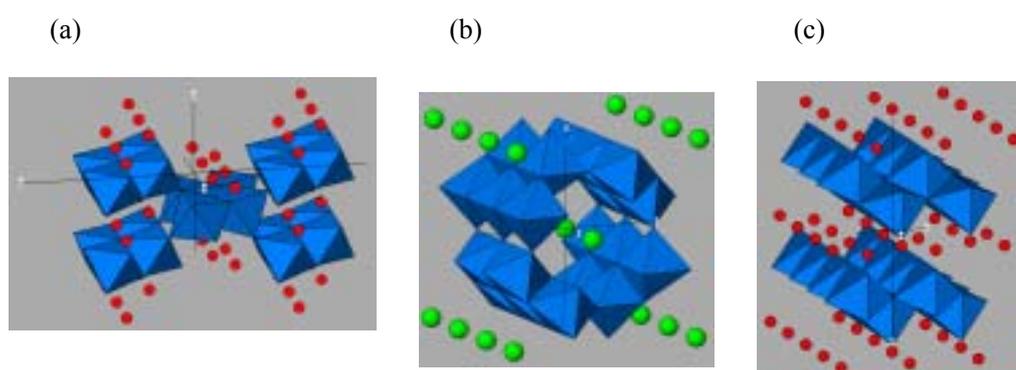


図 1  $\text{FeO}_6$  八面体で記述した(a) $\alpha\text{-FeOOH}$ 、(b) $\beta\text{-FeOOH}$  および(c) $\gamma\text{-FeOOH}$  三種類のオキシ水酸化鉄の構造 (小丸は水素、中丸は塩素)

### 2. 方法

#### 2.1 試料

まず、参照試料として、結晶性の良い $\alpha$ -FeOOH と $\gamma$ -FeOOH の粒子を準備した。 $\alpha$ -FeOOH 粒子は、硝酸鉄( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) を含む溶液に水酸化カリウム (KOH) を加えることにより合成した。初期の pH は約 12 にして、60 °C で 24h 時効することにより懸濁液を得た。その後、懸濁液を遠心分離とろ過することにより、コロイド粒子の $\alpha$ -FeOOH を分離した。一方、参照試料の $\gamma$ -FeOOH には、高純度化学株の市販の試薬を用いた。以後、これらの試料を、それぞれ単に $\alpha$ -FeOOH および  $\gamma$ -FeOOH と呼びことにする。

次に、金属鉄の板を異なる水溶液中に浸漬することにより、直接、 $\alpha$ -FeOOH あるいは $\gamma$ -FeOOH を主体とする腐食生成物を作製した。金属鉄板の重さは約 3g であり、それを異なったアニオンを含む水溶液 20ml 中に浸漬した。 $\gamma$ -FeOOH を主体とする腐食生成物の粒子は、室温で 2%NaCl 水溶液あるいは 2%Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中に 14 日間浸漬することにより形成した。それらの腐食生成物は、それぞれ $\gamma$ -FNC および $\gamma$ -FNS と呼ぶことにする。一方、 $\alpha$ -FeOOH を主体とする腐食生成物の粒子は、上記の成分以外に NaHCO<sub>3</sub> (全部の塩に対し 75%の量) を含む水溶液中で形成した。以後、NaCl+NaHCO<sub>3</sub> 水溶液中で形成した $\alpha$ -FeOOH を主体とする粒子を $\alpha$ -CHC、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+NaHCO<sub>3</sub> 水溶液中で形成した粒子を $\alpha$ -SHC と呼ぶことにする。

## 2. 2 測定

上記のように作製した腐食生成物粒子の構造を精密に調べるために、実験室の X 線回折装置 (MoK $\alpha$ :17.447 keV, Rigaku RINT-2200) を用いて、高角度領域まで X 線散乱曲線を精密に測定した。これにより得られる粒子の精密な構造情報に対し、リーバースモンテカルロ (RMC) シミュレーションによる解析を行い、作製した $\gamma$ -FeOOH や $\alpha$ -FeOOH 粒子の原子レベルの構造乱れを部分二体分布関数により評価した<sup>5)</sup>。シミュレーションにおいては、 $\gamma$ -FeOOH と $\alpha$ -FeOOH 粒子のスーパーセルの大きさを、それぞれ  $3.756 \times 3.870 \times 3.684$  nm および  $2.985 \times 3.696 \times 3.020$  nm とした。また、 $\gamma$ -FeOOH では 4320 個の原子 (1440 個の鉄と 2880 個の酸素)の初期配置から、 $\alpha$ -FeOOH では 2880 個の原子 (960 個の鉄と 1920 個の酸素)で初期配置からシミュレーションを行い、構造乱れを推定した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 X 線回折

NaCl 水溶液と Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中で鉄の腐食によって形成する腐食生成物は、主に $\gamma$ -FeOOH からなる粒子であった。 $\gamma$ -FeOOH 粒子は水溶液中に溶解した二価の鉄イオンが急速に酸化し沈殿する過程で形成するものでと考えられている<sup>4)</sup>。図 2(a), (b)および(c)は、これらの $\gamma$ -FeOOH,  $\gamma$ -FNS および $\gamma$ -FNC の X 線回折パターンを示している。この図には、JCPDS による $\gamma$ -FeOOH の回折ピーク位置も示してある。これらの結果から、これらの粒子の基本的な構造は $\gamma$ -FeOOH 構造をとっているが、 $\gamma$ -FNS と $\gamma$ -FNC の回折パターンにやや歪みが見られ、これらの構造は理想的な $\gamma$ -FeOOH 構造から乱れていることが示唆された。

一方、NaCl + NaHCO<sub>3</sub> 水溶液と Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaHCO<sub>3</sub> 水溶液から形成した腐食生成物の主成

分は $\alpha$ -FeOOH 粒子であった。参照試料の $\alpha$ -FeOOH,  $\alpha$ -SHC および $\alpha$ -CHC の X 線回折パターンを、それぞれ図 3(a), (b)および(c)に示した。これらの結果から、これらの粉末の構造は基本的に $\alpha$ -FeOOH 構造であるが、 $\alpha$ -FeOOH 粒子は水溶液中で比較的遅い反応で形成するため、この粒子形成には炭酸塩が重要な役割を演じていると考えられる。また、 $\alpha$ -SHC と $\alpha$ -CHC の X 線回折パターンからこれらの粉末の構造が比較的乱れていることが推定される。

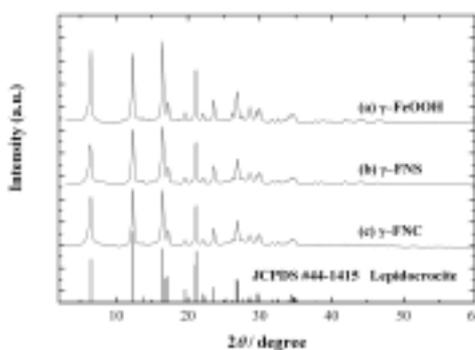


図 2 水溶液中で形成した $\gamma$ -FeOOH,  $\gamma$ -FNS および $\gamma$ -FNC の X 線回折パターン。

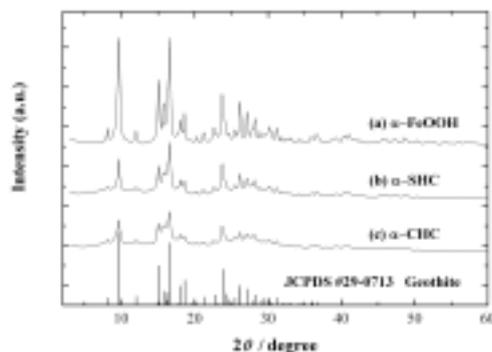


図 3 水溶液中で形成した $\alpha$ -FeOOH,  $\alpha$ -SHC および $\alpha$ -CHC の X 線回折パターン。

### 3.2 原子配列の推定

次に、上記の X 線回折法により得られた結果を定量的に評価し、原子間の相関の情報を持つ干渉関数を求めた。それらの RMC シミュレーションにより、 $\gamma$ -FeOOH,  $\gamma$ -FNS, および $\gamma$ -FNC の原子配列を推定した。これらの過程で原子間の相関を示す二体分布関数が得られ、実際の原子配列の例は、それぞれ図 4(a), (b)および(c)のようになった。図 1 (c)に示すように、 $\gamma$ -FeOOH 構造では、 $\text{FeO}_6$ 八面体が互い違いに稜を共有して繋がった列が b 軸方向に形成している。それらの八面体ユニットからなる隣接同士の繋がりは、板状になっている。図 4 から、参照試料の $\gamma$ -FeOOH における原子配列はほぼ理想配列に近く、 $\gamma$ -FNS における  $\text{FeO}_6$  八面体の形状および連結はかなり歪んでいることが分かる。

一方、同様の方法で RMC シミュレーションにより見積もった $\alpha$ -FeOOH,  $\alpha$ -SHC および $\alpha$ -CHC の原子配列を、それぞれ図 5(a), (b) および(c)に示す。図 1 (a)に示すように、 $\alpha$ -FeOOH 構造では、八面体が二つずつ稜を共有して繋がっており、c 軸に平行に沿って延びている。これらの繋がりは、隣接する二つの八面体の繋がりと頂点で接している。参照試料の $\alpha$ -FeOOH における原子配列では $\text{FeO}_6$  八面体ユニットとその連結状態が概ね保たれており、この構造は理想的な構造に近いといえる。一方、 $\alpha$ -SHC と $\alpha$ -CHC の構造においては、 $\text{FeO}_6$  八面体やその連結状態には乱れが多く観察される。これは、これらの試料が形成する過程に対して環境（特に異種元素）が作用しているためと考えられる。

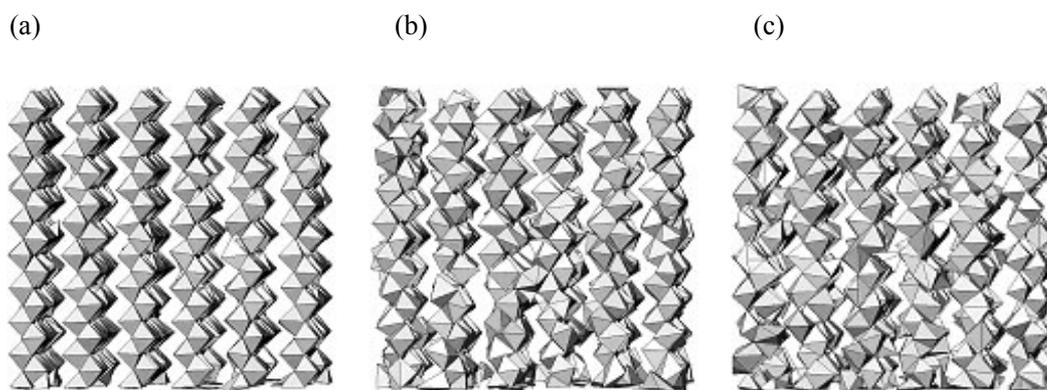


図 4 水溶液中で形成した(a) $\gamma$ -FeOOH, (b) $\gamma$ -FNS,および(c) $\gamma$ -FNC 粒子における原子レベル配列。構造を  $\text{FeO}_6$  八面体で記述。

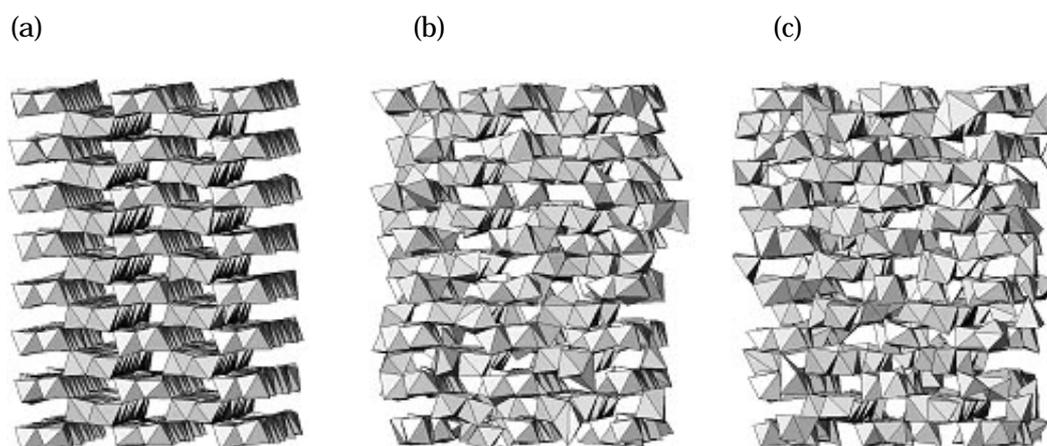


図 5 水溶液中で形成した(a) $\alpha$ -FeOOH, (b)  $\alpha$ -SHC および(c)  $\alpha$ -CHC 粒子における原子レベル配列。構造を  $\text{FeO}_6$  八面体で記述。

### 3.3 微視的形態

オキシ水酸化鉄等の化合物の原子レベル配列は、粒子の微視的形態に反映することが多い。そこでこれらの粒子の形態を明らかにするために、透過電子顕微鏡 (TEM : transmission electron microscopy) 観察を行った。 $\gamma$ -FeOOH,  $\gamma$ -FNS および $\gamma$ -FNC の TEM 写真を、それぞれ図 6(a), (b)および(c)に示す。これらの試料の形態は基本的に、図 1(c)の層状の原子配列を反映して板状となっている。 $\gamma$ -FNS と $\gamma$ -FNC の粒子径は参照試料の $\gamma$ -FeOOH のものとほぼ同程度であるが、 $\gamma$ -FNS と $\gamma$ -FNC 粒子のアスペクト比が $\gamma$ -FeOOH の場合よりもいくらか大きくなっていた。詳細な対応についてはさらに調べなければならないが、これらの粒子形態の違いに対して図 4 のような原子配列の差が影響しているものと考えられる。

一方、図 7(a), (b)および(c)は、それぞれ $\alpha$ -FeOOH,  $\alpha$ -SHC および $\alpha$ -CHC の TEM 写真を示

している。参照試料の $\alpha$ -FeOOH の形状は針状であり、長さが約 300 nm、太さが約 50 nm であった。一方、 $\alpha$ -SHC と $\alpha$ -CHC の形態は紡錘状であり、サイズには分布があった。 $\alpha$ -SHC と $\alpha$ -CHC の平均サイズは $\alpha$ -FeOOH のものよりもいくらか小さく、それらの形態には図 5 に示したように構造的乱れが影響しているものと考えられる。

本実験では、反応環境下で取り込まれる可能性があるアニオンの状態を調べるために、各粒子の赤外吸収 (FT-IR) スペクトルも測定した。その結果、金属鉄を水溶液中に浸漬して形成させた腐食生成物では、純粋な $\gamma$ -FeOOH や $\alpha$ -FeOOH による吸収バンド以外に、新しい吸収バンドが観察された。それらのバンドは水溶液中の硫酸イオンなどによるものと一致しており、これらの結果は $\gamma$ -FeOOH と $\alpha$ -FeOOH 粒子が形成する過程で異種アニオンが入ることを示唆している。

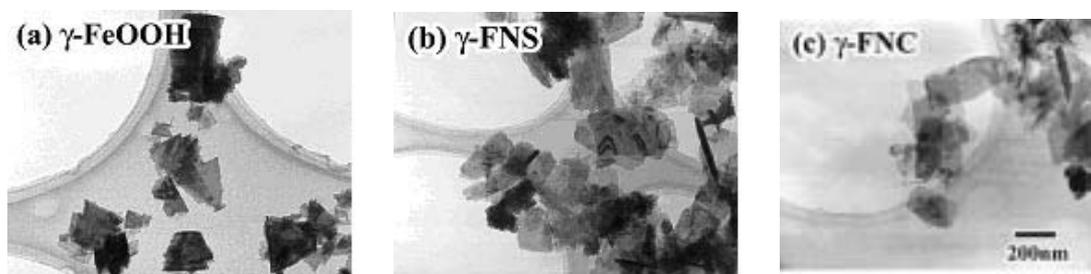


図 6 水溶液中で形成した(a) $\gamma$ -FeOOH, (b) $\gamma$ -FNS および(c) $\gamma$ -FNC の TEM 写真。

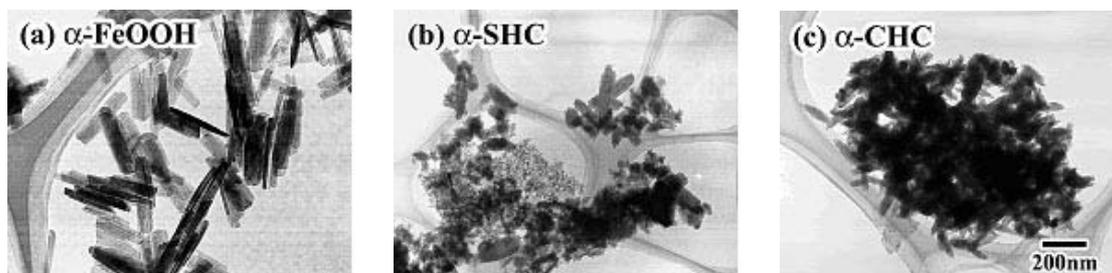


図 7 水溶液中で形成した(a) $\alpha$ -FeOOH, (b) $\alpha$ -SHC および(c) $\alpha$ -CHC の TEM 写真。

#### 4 . おわりに

本研究では、金属鉄を異なる水溶液に浸漬することで形成する鉄-酸素-水素系化合物 (腐食生成物) について、精密 X 線構造解析と TEM による形態観察を行った。特に、定量的な X 線解析結果と RMC シミュレーションから、水溶液中で形成する $\gamma$ -FeOOH や $\alpha$ -FeOOH が主体の腐食生成物の原子レベル構造に及ぼす異種アニオンの影響に着目した。主な結果は次の通りである。

- 1) RMCシミュレーションから見積もった原子配列の結果から、参照試料の $\gamma$ -FeOOHや $\alpha$ -FeOOH粒子の構造は理想的な $\gamma$ -FeOOH構造や $\alpha$ -FeOOH構造に近いが、塩を含む水溶液中で金属鉄から形成した $\gamma$ -FeOOH粒子や $\alpha$ -FeOOH粒子における $\text{FeO}_6$  八面体の連結は乱れていることが示唆された。これは、水溶液中で形成した $\gamma$ -FeOOH粒子や $\alpha$ -FeOOH粒子には異種アニオンが混入するため局所的な構造が乱れたためと考えられる。
- 2) TEMによる粒子の形態観察から、金属鉄を水溶液中に浸漬して形成した $\gamma$ -FeOOH粒子や $\alpha$ -FeOOH粒子の形状が歪む傾向があった。これらの粒子形態は、 $\gamma$ -FeOOHや $\alpha$ -FeOOH粒子の原子レベルの配列と関係していると考えられる。また、FT-IRスペクトルでも $\gamma$ -FeOOHと $\alpha$ -FeOOH粒子に異種のアニオン混入と考えられるバンドが観察され、異種アニオンはこれらのオキシ水酸化鉄の原子配列や形態に大きな影響を及ぼしていると考えられる。

#### 謝辞

本研究についてご議論やご協力を頂きました東北大学 早稲田嘉夫理事、新潟大学 齋藤正敏助教授、東北大学研究生 S.K.Kwon 氏らの皆様に感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) C.Leygraf and T.Graedel, *Atmospheric Corrosion*, Wiley-Interscience, New York (2000).
- 2) 早稲田嘉夫: 金属臨時増刊号“原子レベルから見た腐食と鉄さびの科学”、アグネ技術センター、73(2003).
- 3) J. P. Jolivet: *Metal Oxide Chemistry and Synthesis*, John-Wiley, Chichester, (1994).
- 4) R.M.Cornell and U.Schwertmann, *The Iron Oxides*, John-Wiley VCH, Weinheim (2003).
- 5) S.K.Kwon, S.Suzuki, M.Saito and Y.Waseda: *Corros. Sci.* 47(2005), 2543.