

琉球大学学術リポジトリ

鉄の腐食生成物の分析

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理学部 公開日: 2008-10-31 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 細谷, 将彦, 嶺井, 政潮, 島袋, 照雄, 比嘉, 敏勝, Hosoya, Masahiko, Minei, Masashio, Shimabukuro, Teruo, Higa, Toshikatsu メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/7750

鉄の腐食生成物の分析

細谷 将彦* 嶺井 政潮**

島袋 照雄*** 比嘉 敏勝****

Analysis of Corrosion Products in Iron

Masahiko HOSOYA, Masashio MINEI

Teruo SHIMABUKURO, Toshikatsu HIGA

Basic spectroscopic data of corrosion products in iron are accumulated for infrared absorption, X-ray powder diffraction, and X-ray fluorescence.

§1 ま え が き

沖縄は高温多湿なため金属が腐食しやすくその被害は甚大であると思われる。このため腐食の研究が重要であるが、これまでの研究者が少なく基本的なデータもまだそろっていない。腐食の研究には腐食生成物の分析が不可欠であるが、基本的な分析結果を簡単に参照できるような文献もあまりないようである。¹⁻³⁾ そこで吾々は今後の研究者の便宜のために、吾々が収集し自らも行ったいくつかの基本的な分析データを整理して以下に掲げる。分析法は赤外線吸収、回折X線粉末法、蛍光X線分析の三種である。ここで分析の対象となる鉄酸化物及び関連物質の種類は、FeO, α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH, δ -FeOOH, および, FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃, FeCl₂, FeCl₃, などである。今回測定した試料は①試薬：酸化第二鉄(Fe₂O₃)、四酸化三鉄(Fe₃O₄)、硫酸第一鉄(FeSO₄)、硫酸第二鉄(Fe₂(SO₄)₃)、塩化第一鉄(FeCl₂)、塩化第二鉄(FeCl₃)、②食塩水と希硫酸にそれぞれひたして作った二種類の鉄さび、③伊江島の海岸に暴露してできたさびである。食塩水づけのさびはポリバケツに3%食塩水をつくり市販の鉄くぎを入れ約1ヶ月半の間そのままの状態にし、さびができたところ釘をざるにうつしそのざるをゆすりながらバケツの食塩水をそそぎ、しばらくして沈澱してできたさびの粉をろ紙でろ過して自然乾燥させて得たものである。また希硫酸にひたして作った鉄さびは、同じようなポリバケツに0.5%希硫酸をつくり市販の鉄くぎをその中に入れ約一ヶ月半ほどの後に同様の操作を行なって得られたものである。

§2で赤外線吸収、§3で回折X線粉末法、§4で蛍光X線による分析結果をそれぞれ示し、§5のあとがきで総合的な考察を行なう。

受付：1982年4月30日

* 理学部物理学科

** 理学部物理学科1980年度卒研究生

*** 理学部物理学科1981年度卒研究生

**** 沖縄県工業試験場機械金属室

§ 2 赤外線吸収分光分析法

ここで分析に使用した機械は琉球大学化学科の分光光度計A-302（日本分光）と沖縄県工業試験場の分光光度計IR-430（島津製作所）である。試料の調整法はKBr錠剤法である。測定につかった試料は、酸化第二鉄（ Fe_2O_3 ）、四酸化三鉄（ Fe_3O_4 ）、塩化第一鉄（ FeCl_2 ）、塩化第二鉄（ FeCl_3 ）、硫酸第一鉄（ FeSO_4 ）、硫酸第二鉄（ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ）、食塩水による鉄さび、希硫酸による鉄さび、でFig. 1～8に測定結果を示す。

無機化合物の赤外スペクトルが多く集められている単行本には文献4）、5）があり、前者は多数の文献を紹介し、後者は約900種の化合物の赤外吸収スペクトルのチャートを集積している。鉄の腐食物分析への利用に関しては青山^{2,3)}、神森ら⁶⁾、佐藤⁷⁻¹⁰⁾、菅原ら¹¹⁾、Misawaら¹²⁾、末高¹³⁾、東京都公害研¹⁴⁾、Wagatsumaら¹⁵⁾、末高¹⁶⁾などの報告がある。これらより今関係のある物質の赤外線吸収スペクトルを抜き出せばFig. 9のようになる。順に FeO 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $\delta\text{-FeOOH}$ 、でそれぞれの特性吸収帯はTable 1のようになる。今回測定したデータをTable 1及びFig. 9と比較すれば試薬 Fe_2O_3 は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と同定できる。また試薬 Fe_3O_4 もおおよそ従来のデータに一致する。

食塩水による鉄さびは Fe_3O_4 のデータに近い。希硫酸による鉄さびには $\alpha\text{-FeOOH}$ の特性吸収帯がはっきりと現われている。

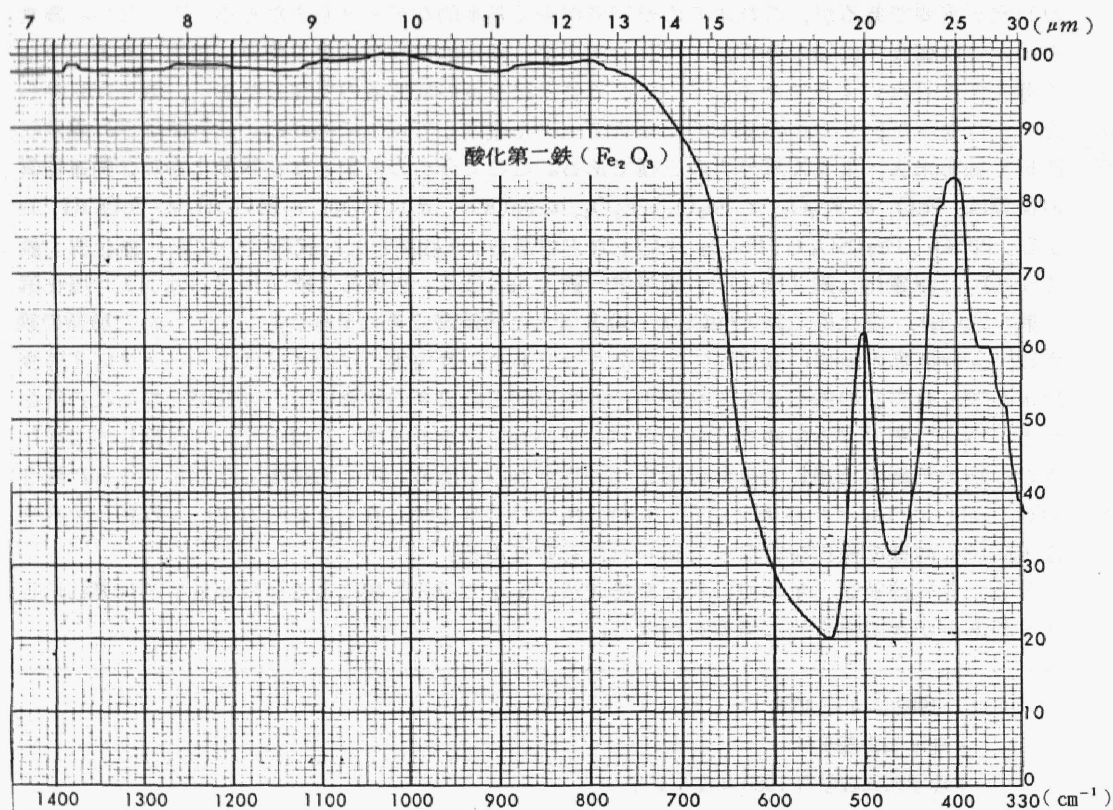


Fig. 1 Infrared absorption spectrum of Fe_2O_3 .

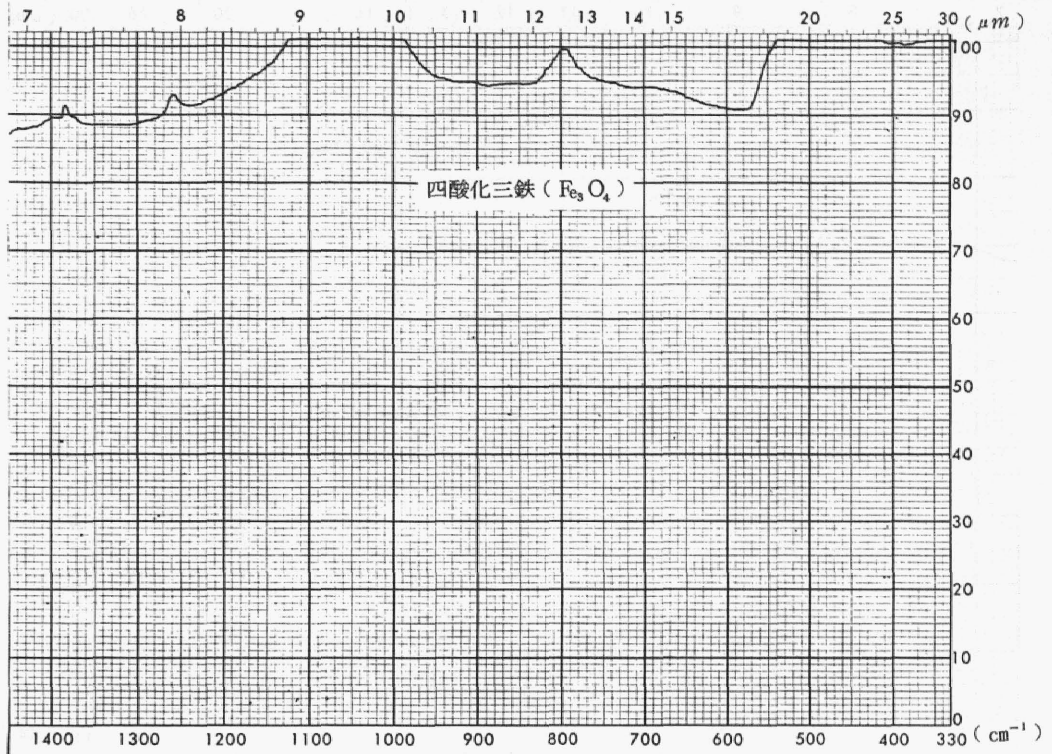


Fig. 2 Infrared absorption spectrum of Fe_3O_4 .

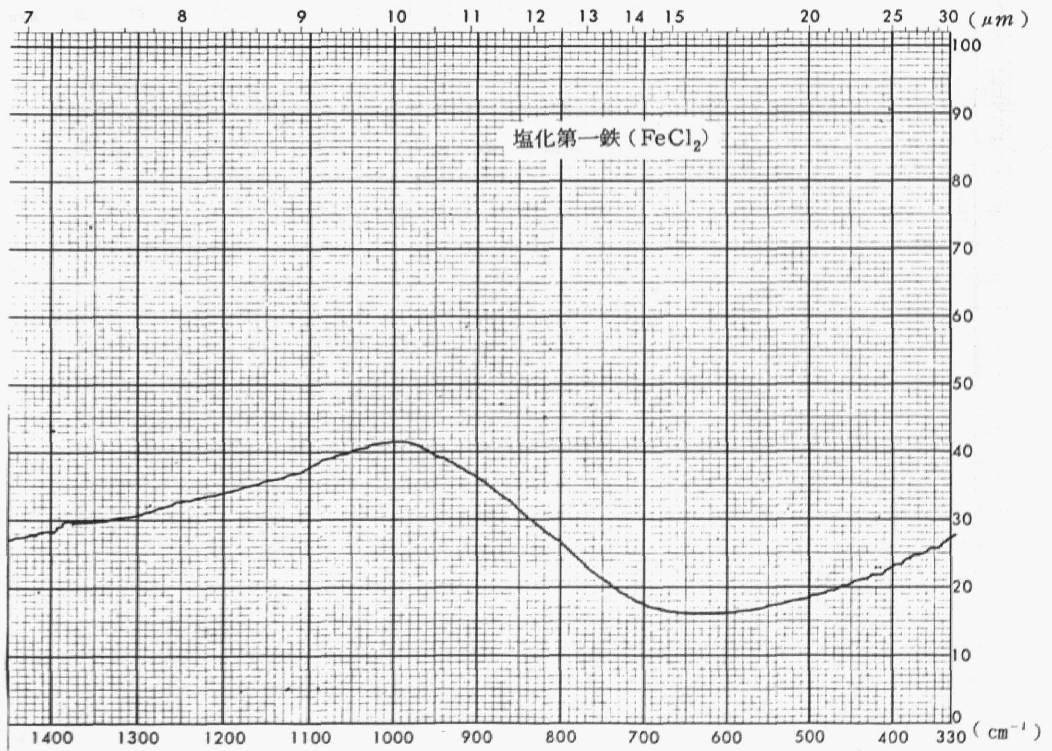
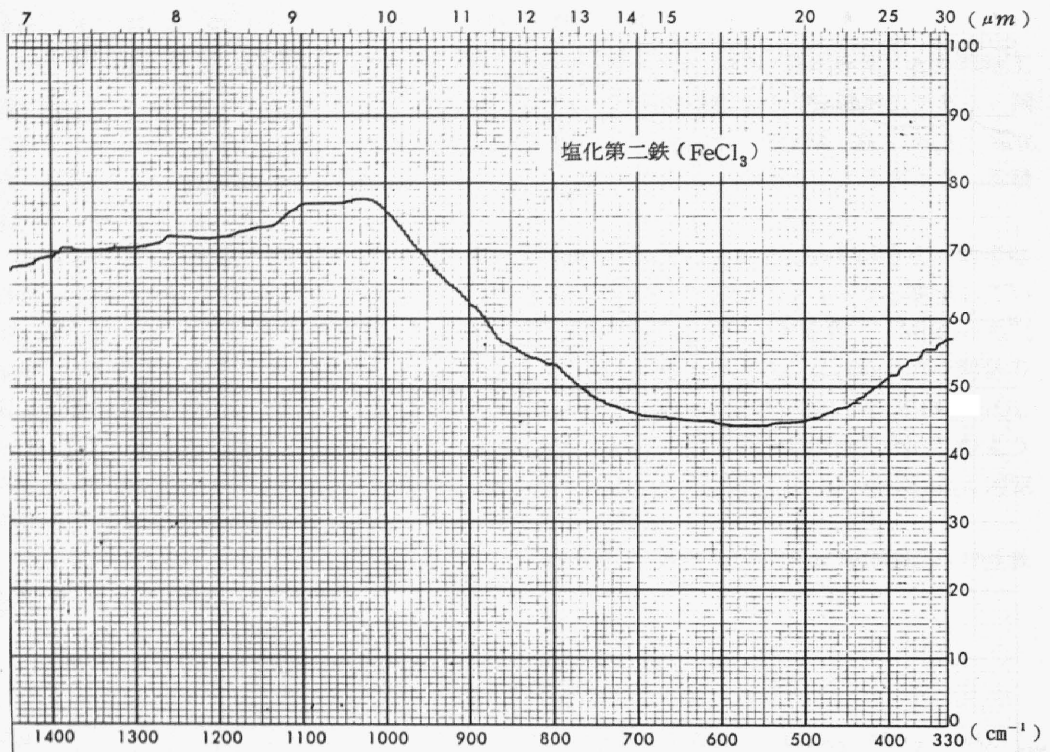
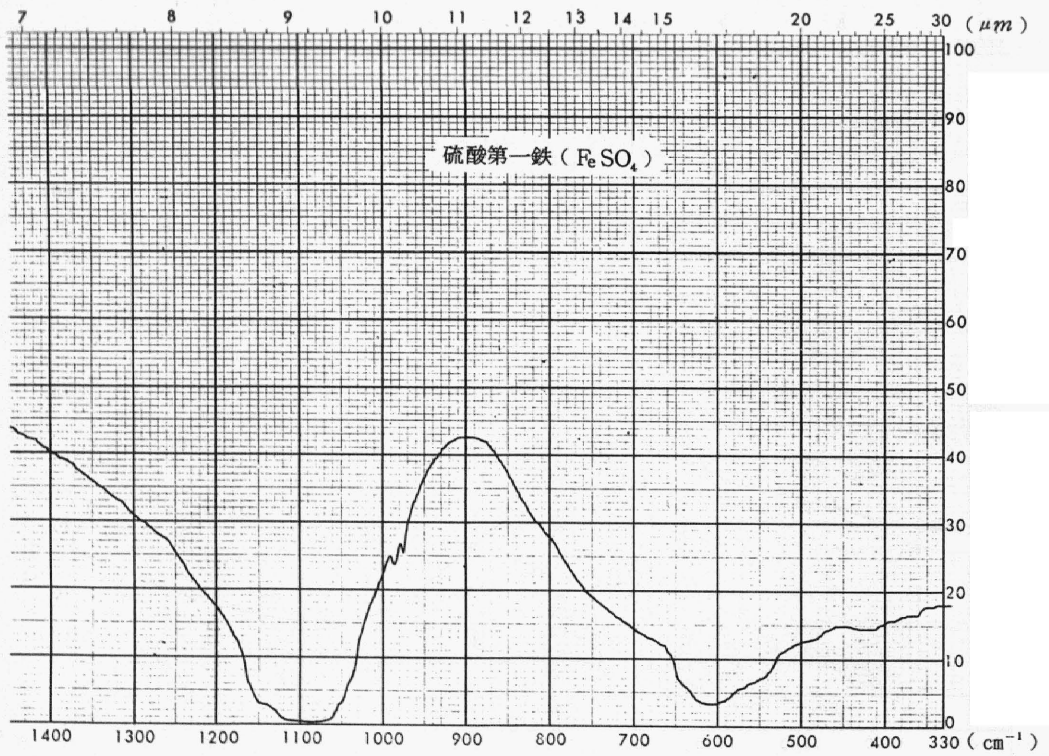


Fig. 3 Infrared absorption spectrum of FeCl_2 .

Fig. 4 Infrared absorption spectrum of FeCl₃Fig. 5 Infrared absorption spectrum of FeSO₄.

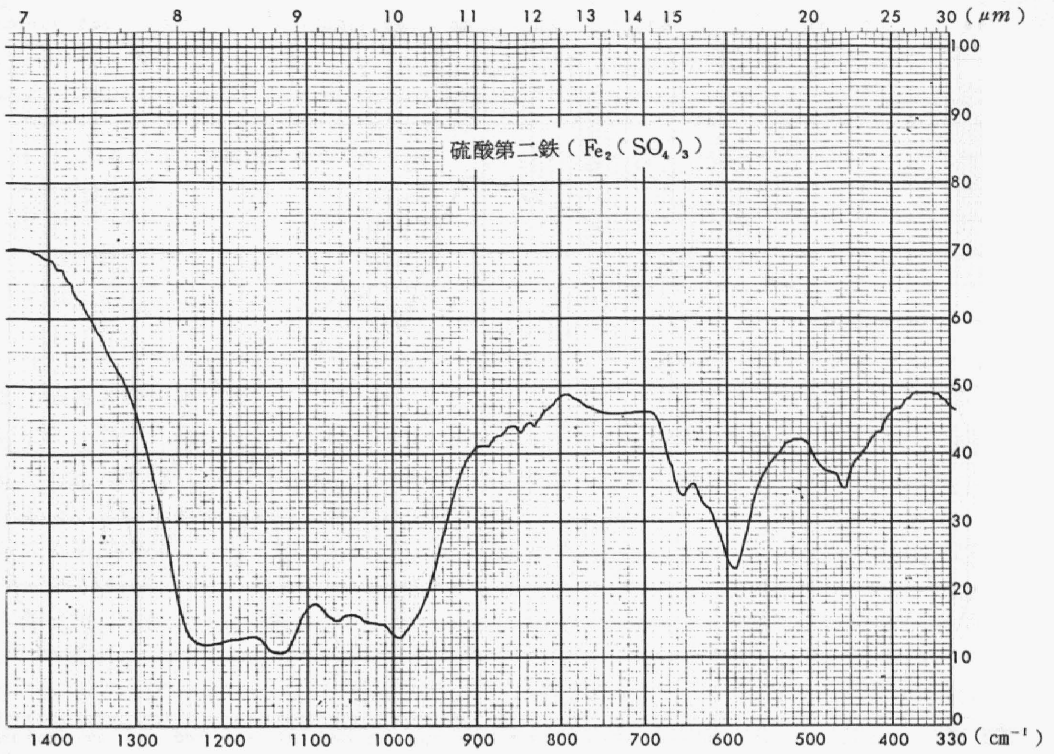


Fig. 6 Infrared absorption spectrum of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

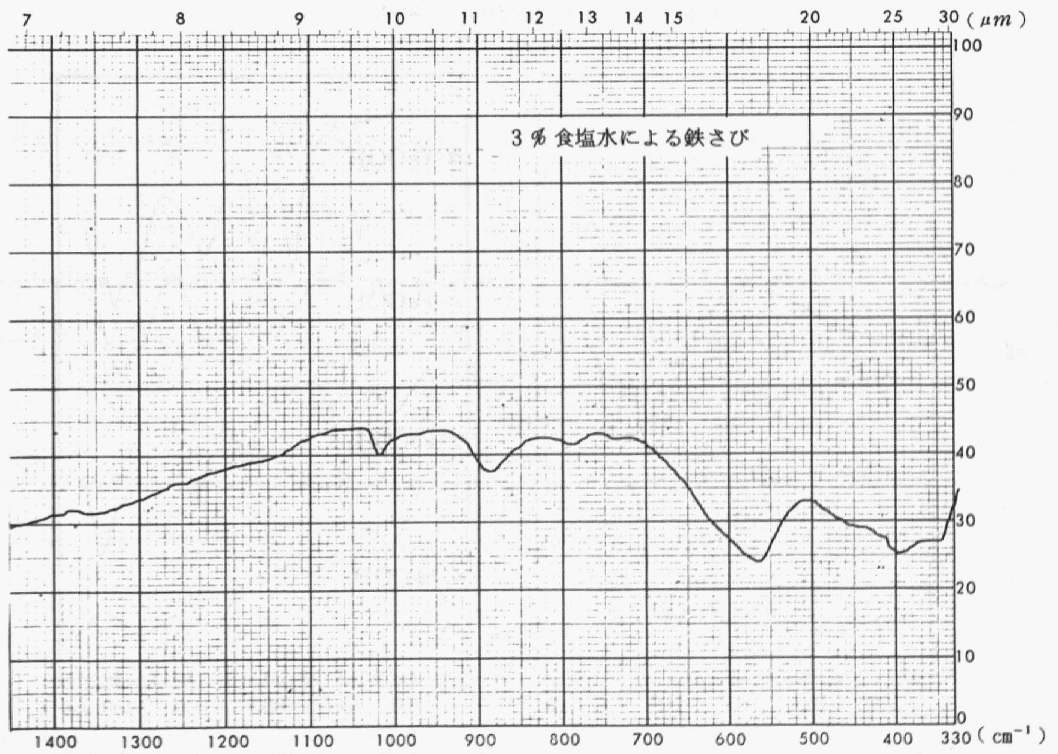


Fig. 7 Infrared absorption spectrum of rust on iron nails steeped in 3% solution of table salt.

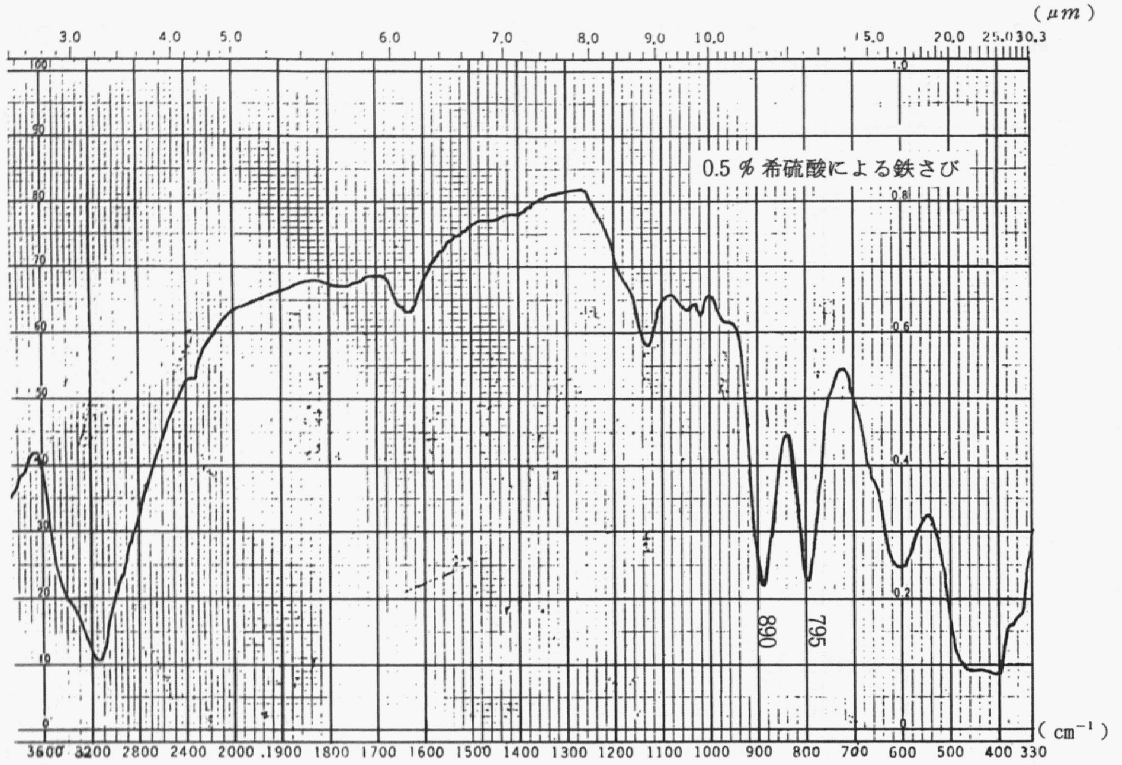


Fig. 8 Infrared absorption spectrum of rust on iron nails steeped in 0.5% sulphuric acid.

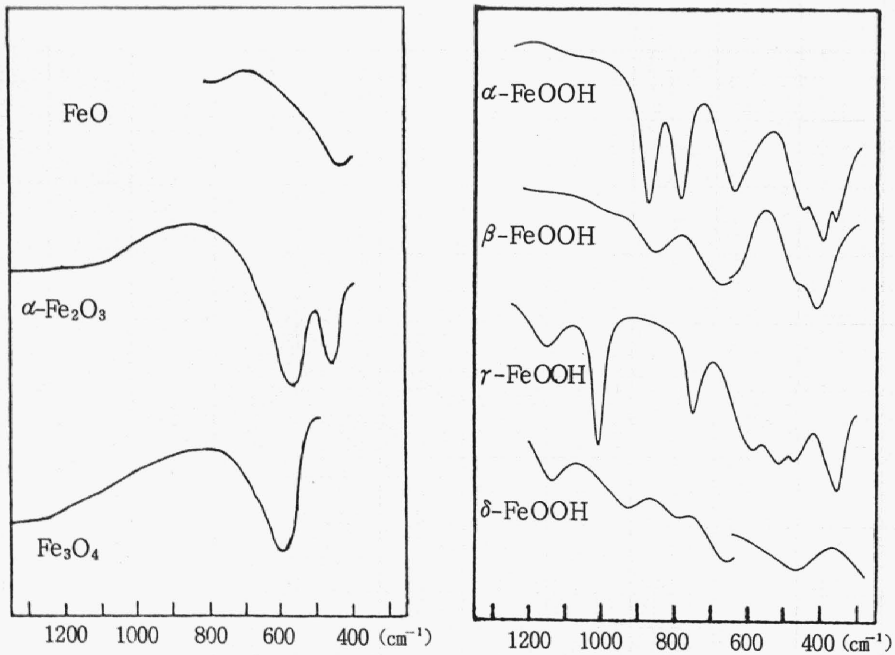


Fig. 9 Infrared absorption spectra of various iron oxides and oxyhydroxides (Kamimori et al.⁶⁾, Sato⁸⁾)

Table 1 Characteristic absorption bands of infrared spectra of various iron oxides and oxyhydroxides. (Sato¹⁰)

FeO	410 cm^{-1}
α -Fe ₂ O ₃	540 cm^{-1} , 470 cm^{-1} , 303 cm^{-1} , 118 cm^{-1} , 58 cm^{-1}
γ -Fe ₂ O ₃	578 cm^{-1} , 448 cm^{-1} , 56 cm^{-1}
Fe ₃ O ₄	580 cm^{-1} , 380 cm^{-1} ,
α -FeOOH	890 cm^{-1} , 797 cm^{-1} , 286 cm^{-1}
β -FeOOH	835 cm^{-1} , 690 cm^{-1} ,
γ -FeOOH	1026 cm^{-1} , 753 cm^{-1} ,

§ 3 回析 X 線粉末分析

分析に使用した機械は琉球大学全学共同利用の X 線回析装置 (理学電気-2125D1) である。Fig. 10 は, 酸化第二鉄 (Fe₂O₃), 四酸化三鉄 (Fe₃O₄), 食塩水及び希硫酸による鉄さびの測定結果を示す。使用した特性 X 線は Cu-K α である。

これまでの文献に¹⁷⁾による回析 X 線のピークの角度 (2θ) と強度を Fig. 11 と Table 2 に示す。試薬 Fe₂O₃ は, α -Fe₂O₃ であると同定でき, また Fe₃O₄ も文献とよく一致する。食塩水による鉄さびは Fe₃O₄ (または γ -Fe₂O₃) であると同定できる。希硫酸による鉄さびの 21.1° のピークは α -FeOOH の 21.2° のピークとみなすことができ, このさびはほぼ α -FeOOH と同定できる。(γ -Fe₂O₃ の 20° 付近のピークは正確には 20.3° であり試料のピーク 21.1° とのちがいは誤差の範囲を越えている。またもし γ -Fe₂O₃ であるなら 15° と 25° 付近にも同程度の強さのピークがあらわれるはずである。)

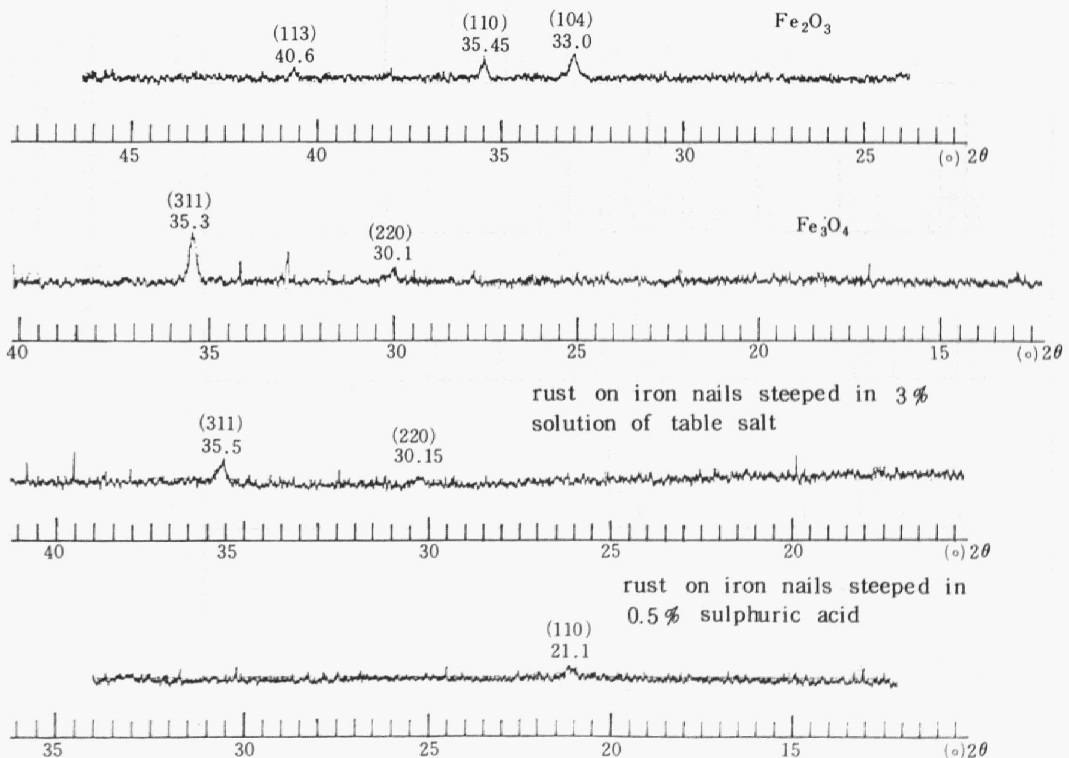


Fig. 10 Diffraction spectra of powdered samples for Cu-K α X-ray.

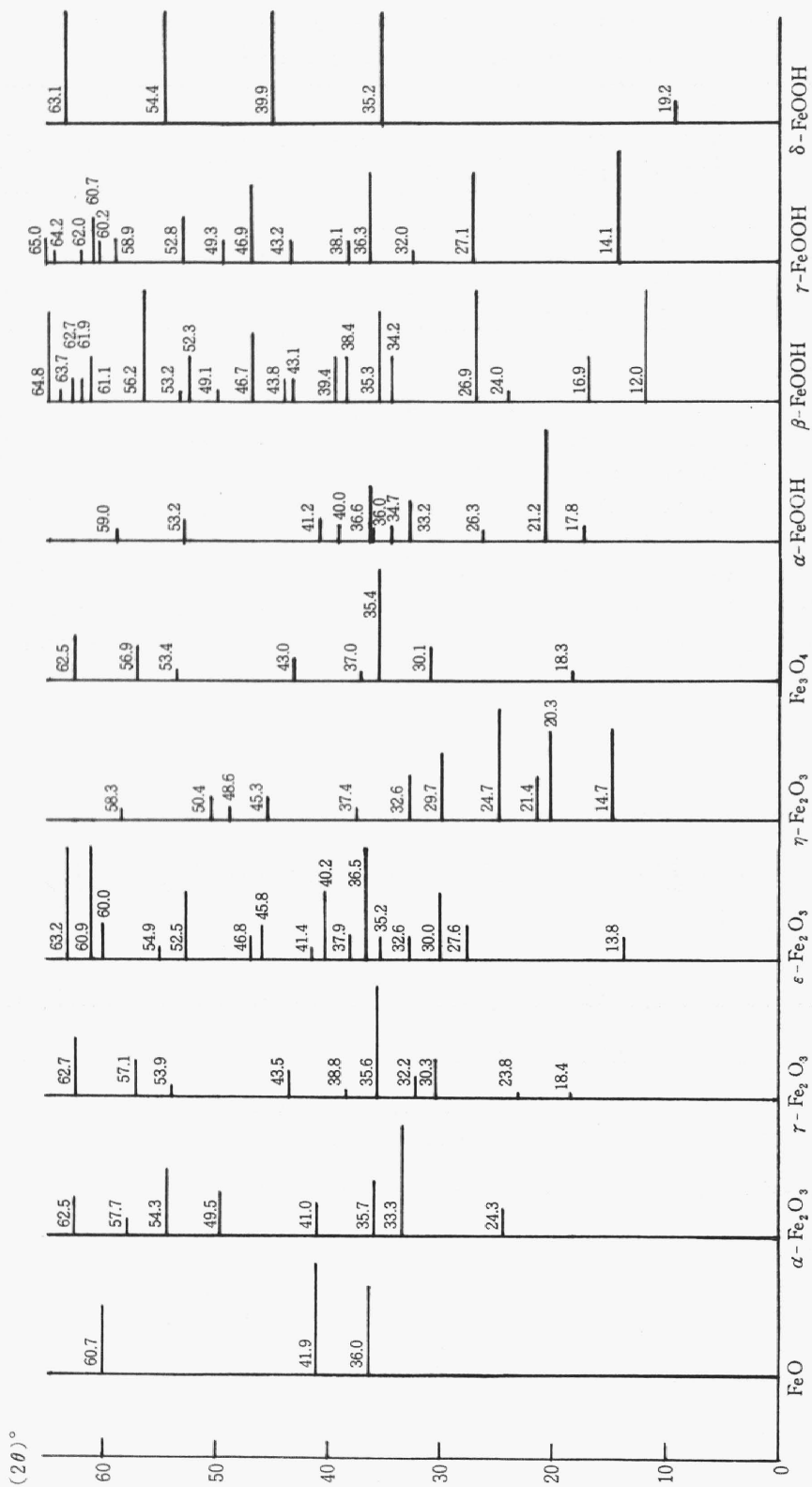


Fig. 11 Diffraction spectra of various iron oxides and oxyhydroxides for Cu-Kα X-ray. (A. S. T. M.¹⁷⁾)

Table 2 Diffraction spectra of various iron oxides and oxyhydroxides for Cu-K α X-ray. (A.S.T.M.¹⁷⁾)

物質	2 θ (°)	相对強度	指数	A.S.T.M.番号
FeO	36.03	80	111	6-0615
	41.92	100	200	
	60.74	60	220	
α -Fe ₂ O ₃	24.29	25	012	13-534
	33.27	100	104	
	35.73	50	110	
	40.95	30	113	
	49.53	40	024	
	54.29	60	116	
	57.70	16	018	
	62.51	35	214	
γ -Fe ₂ O ₃	18.38	5	111	4-0755
	23.83	5	210	
	30.26	34	220	
	32.16	19	221	
	35.58	100	311	
	38.77	6	320	
	43.45	24	400	
	53.86	12	422	
	57.14	33	511,333	
	62.70	53	440	
ϵ -Fe ₂ O ₃	13.76	20	(hklなし)	16-895
	27.58	30		
	29.95	60		
	32.64	20		
	35.15	20		
	36.48	100		
	37.92	20		
	40.21	60		
	41.37	10		
	45.77	30		
	46.77	20		
	52.53	60		
	54.91	10		
	60.00	30		
	60.87	100		
63.18	100			

Table 2 (Continued)

物 質	2θ (°)	相対強度	指 数	A.S.T.M. 番号
η -Fe ₂ O ₃	14.72	80	(hkl なし)	21-920
	20.34	80		
	21.39	40		
	24.70	100		
	29.74	60		
	32.64	40		
	37.43	10		
	45.29	20		
	48.63	10		
	50.35	20		
58.33	10			
Fe ₃ O ₄	18.26	8	111	19-629
	30.08	30	220	
	35.41	100	311	
	37.04	8	222	
	43.04	20	400	
	53.37	10	422	
	56.92	30	511	
	62.49	40	440	
α -FeO(OH)	17.79	12	020	29-713
	21.21	100	110	
	26.31	10	120	
	33.23	35	130	
	34.69	12	021	
	36.04	10	040	
	36.64	50	111	
	39.97	14	121	
	41.17	18	140	
	53.22	20	221	
59.00	10	151		
β -FeO(OH)	11.95	100	110	13-157
	16.87	40	200	
	24.02	10	220	
	26.90	100	310	
	34.24	40	400	
	35.25	80	211	
	38.37	20	420	

Table 2 (Continued)

物 質	2θ ($^{\circ}$)	相 对 強 度	指 数	A.S.T.M. 番号
β -FeO(OH)	39.39	40	301	13-157
	43.08	20	321	
	43.81	20	510	
	46.67	60	411	
	49.08	10	440	
	52.34	40	600	
	53.22	10	501,431	
	56.19	100	521	
	61.09	40	002	
	61.91	20	611	
	62.70	20	112,710	
	63.71	10	640	
	64.75	80	541	
γ -FeO(OH)	14.13	100	020	8-98
	27.07	90	120	
	32.04	10	011	
	36.33	80	031	
	38.09	20	111	
	43.24	20	131,060	
	46.85	70	051,200	
	49.25	20	220	
	52.79	40	151	
	58.90	20	080	
	60.21	20	002	
	60.69	40	231	
	61.95	10	022	
	64.20	10	180	
	65.00	20	171	
δ -FeO(OH)	19.23	20	001	13-87
	35.22	100	100	
	39.93	100	101	
	54.38	100	102	
	63.13	100	110	

§ 4 蛍光 X 線分析

分析に使用した機械は琉球大学共同利用の蛍光 X 線分析装置（理学電気 3063）である。Fig.12 は市販の鉄くぎの測定結果を示す。試薬の酸化第二鉄（ Fe_2O_3 ）と四酸化三鉄（ Fe_3O_4 ）についての測定結果も Fig.12 とほとんど同様である。従ってここに出てくるピークは全て鉄のはずであるが、 104° 付近と 128° 付近のものはメーカー提供の波長表にはのっていない。両方とも ADP 結晶で分光したときには現われないので、原因は EDDT 結晶にあると思われる。Fig.13, 14 は硫酸第一鉄（ FeSO_4 ）と硫酸第二鉄（ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ）の測定結果である。Fe の他に S のピークが見られ、Fe に対する S の相対強度は Fe_2SO_4 のときを 1 とすれば $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ではほぼ $\frac{3}{2}$ となっている。Fig. 15 ~ 19 は、塩化第一鉄（ FeCl_2 ）、塩化ナトリウム（ NaCl 、試薬）、家庭用食塩（沖縄産）、食塩水による鉄さび、及び希硫酸による鉄さび、の測定結果を示す。食塩水による鉄さび中には Cl、希硫酸による鉄さび中には S の存在が期待される。両方ともわずかではあるが明瞭にピークが見られる。最後に鉄くぎを伊江島の海岸に約 5 ヶ月間暴露して得られたさびの分析結果を Fig. 20 に示す。 65° 付近に Cl によると思われるピークが見られる。なお 45° 付近に Ca によると思われるピークが今の Cl のピークの約 2 倍の強度で出ており、海塩粒子の付着を調べるにはこちらの方が有効かも知れない。

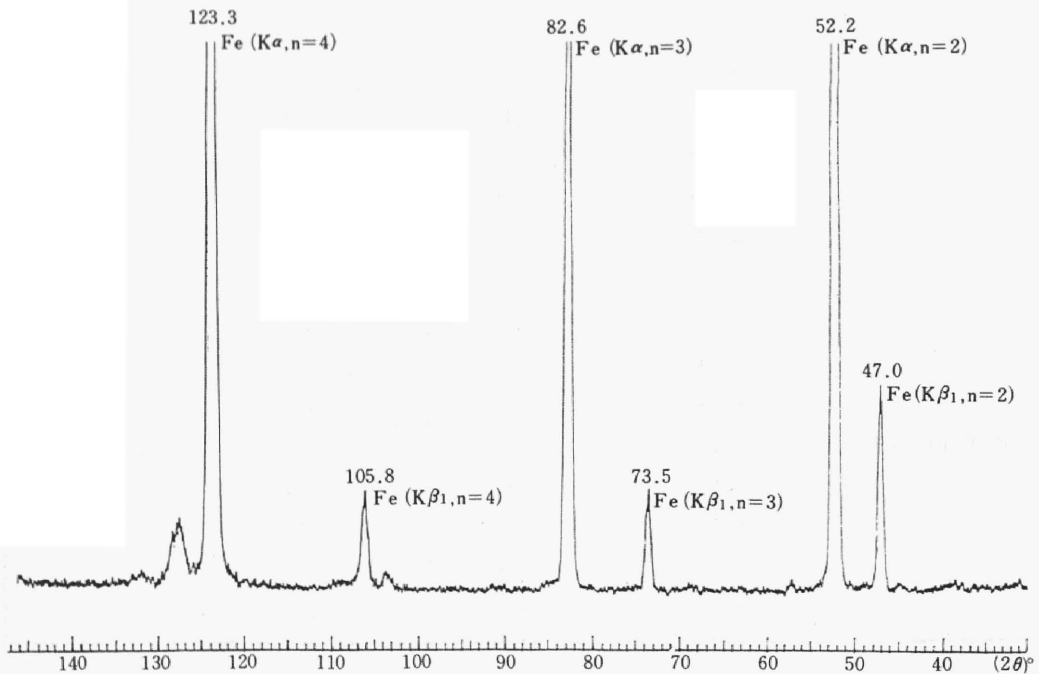


Fig. 12 X-ray fluorescent spectrum of iron nail dispersed by an EDDT crystal.

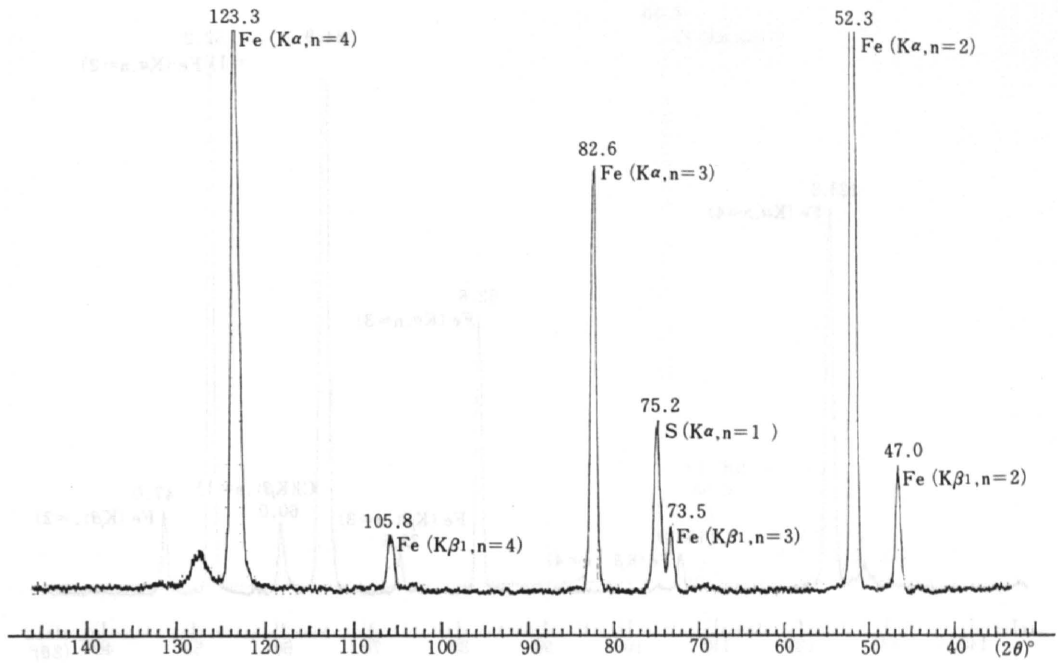


Fig. 13 X - ray fluorescent spectrum of $FeSO_4$ dispersed by an EDDT crystal.

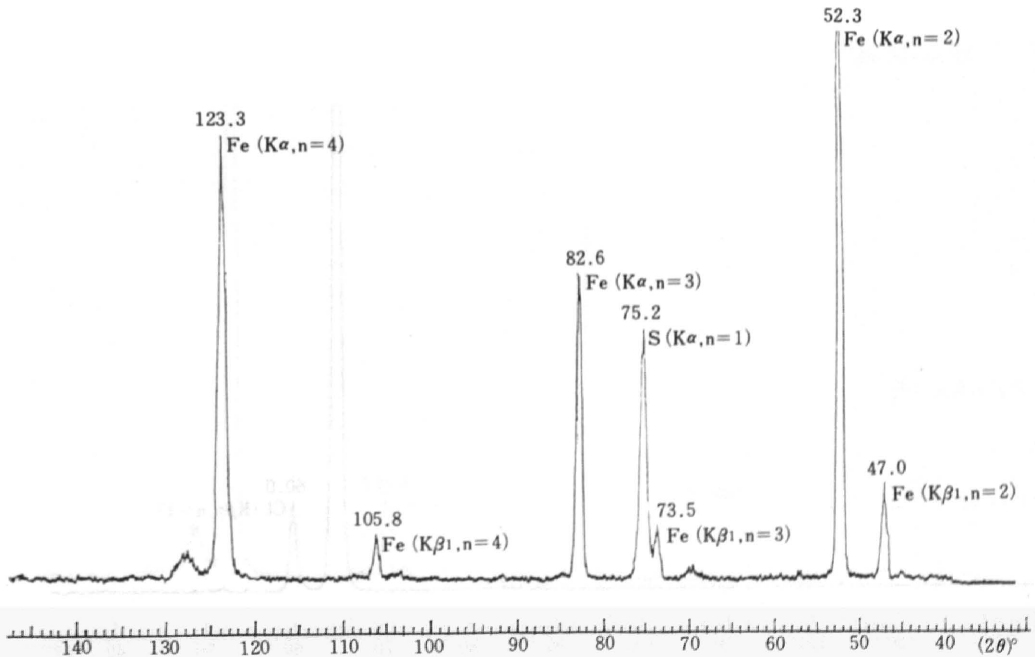


Fig. 14 X - ray fluorescent spectrum of $Fe_2(SO_4)_3$ dispersed by an EDDT crystal.

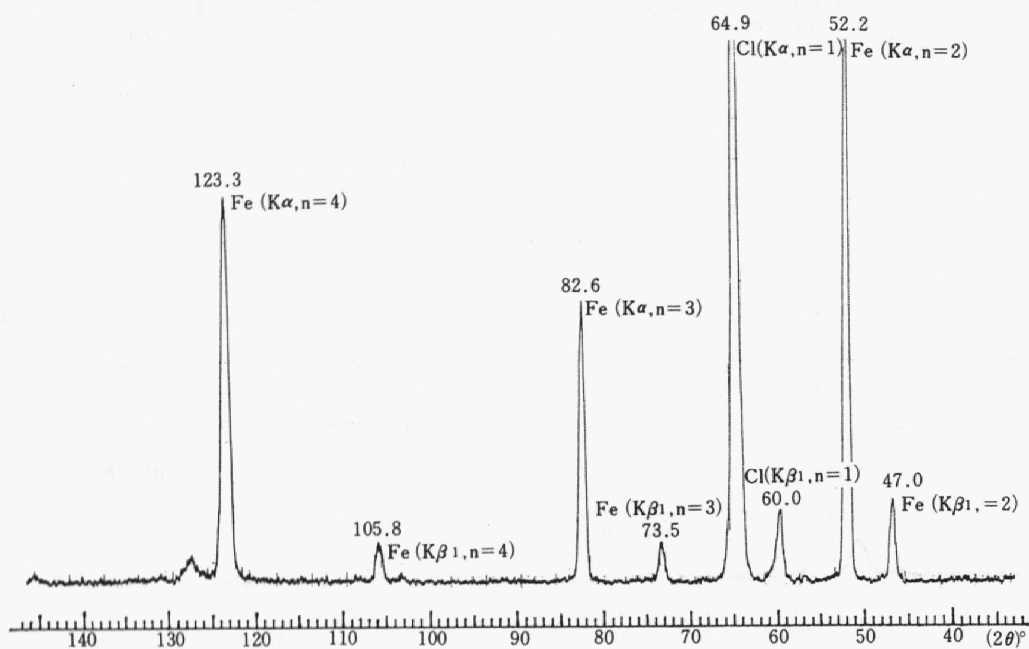


Fig. 15 X-ray fluorescent spectrum of FeCl_2 dispersed by an EDDT crystal.

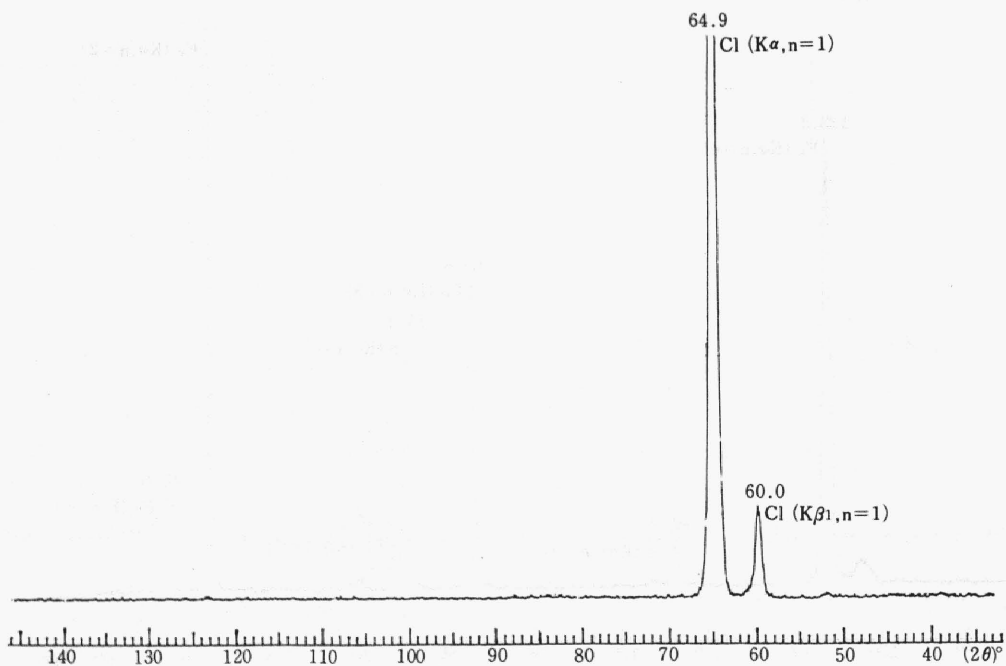


Fig. 16 X-ray fluorescent spectrum of NaCl dispersed by an EDDT crystal.

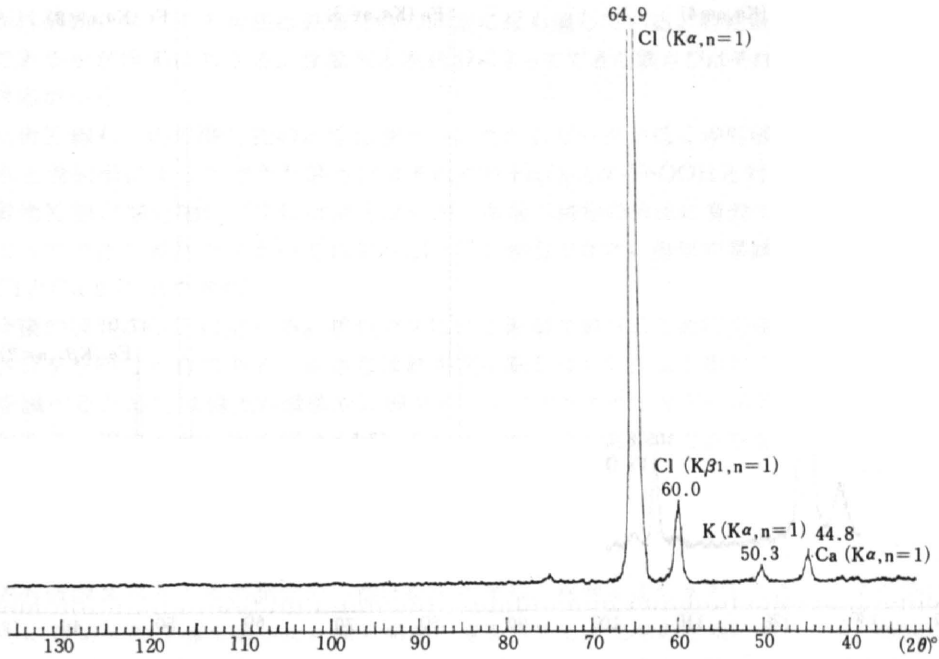


Fig. 17 X - ray fluorescent spectrum of table salt dispersed by an EDDT crystal.

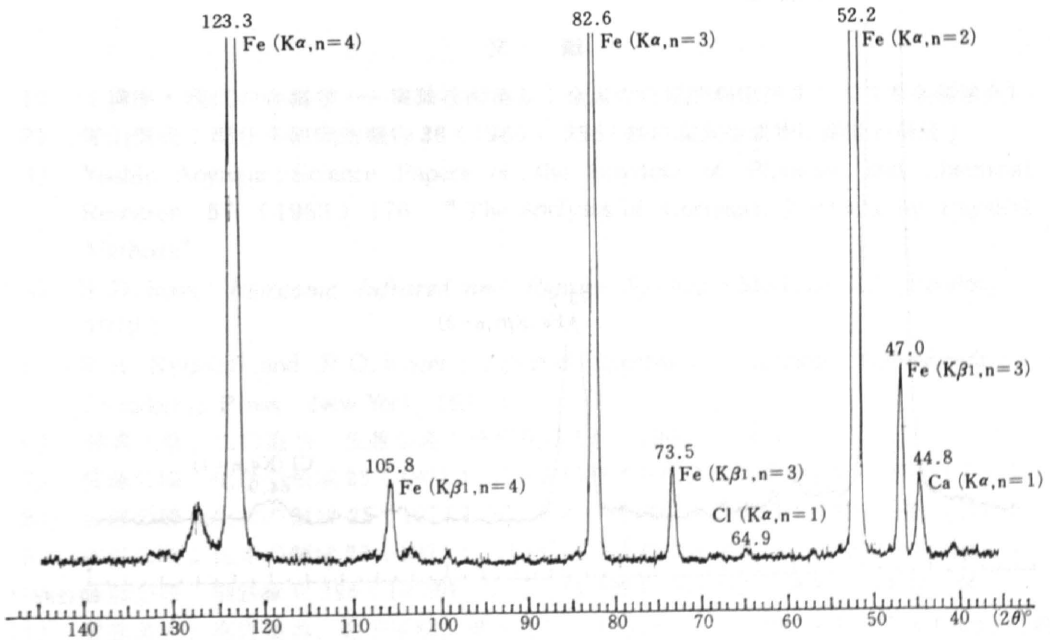


Fig. 18 X - ray fluorescent spectrum of rust on iron nails steeped in 3% solution of table salt.
(Dispersed by an EDDT crystal.)

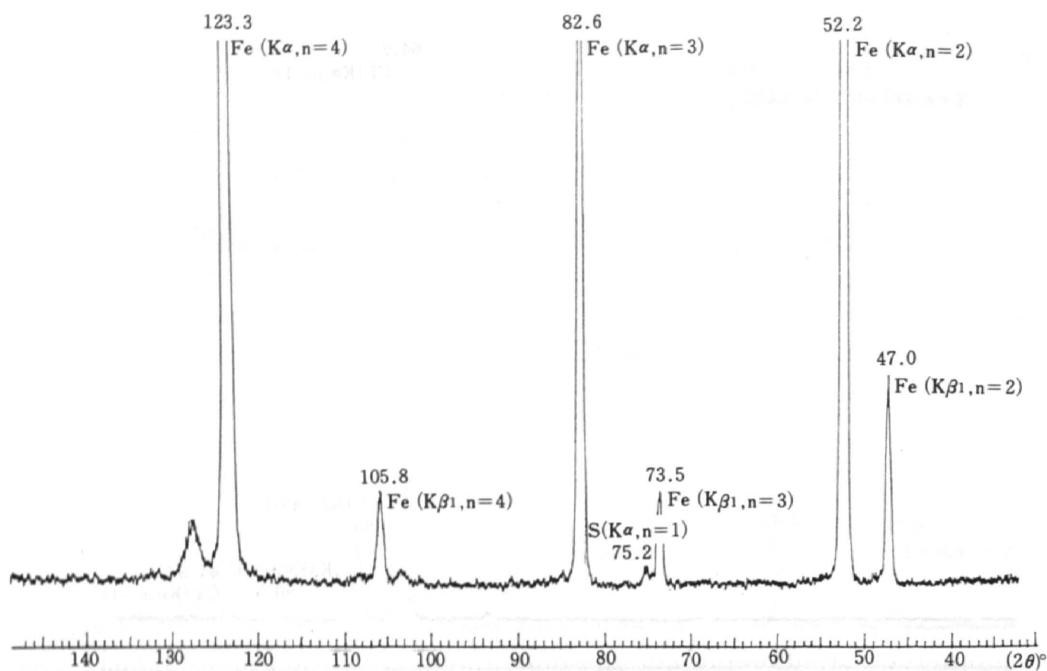


Fig. 19 X-ray fluorescent spectrum of rust on iron nails steeped in 0.5% sulphuric acid.
(Dispersed by an EDDT crystal.)

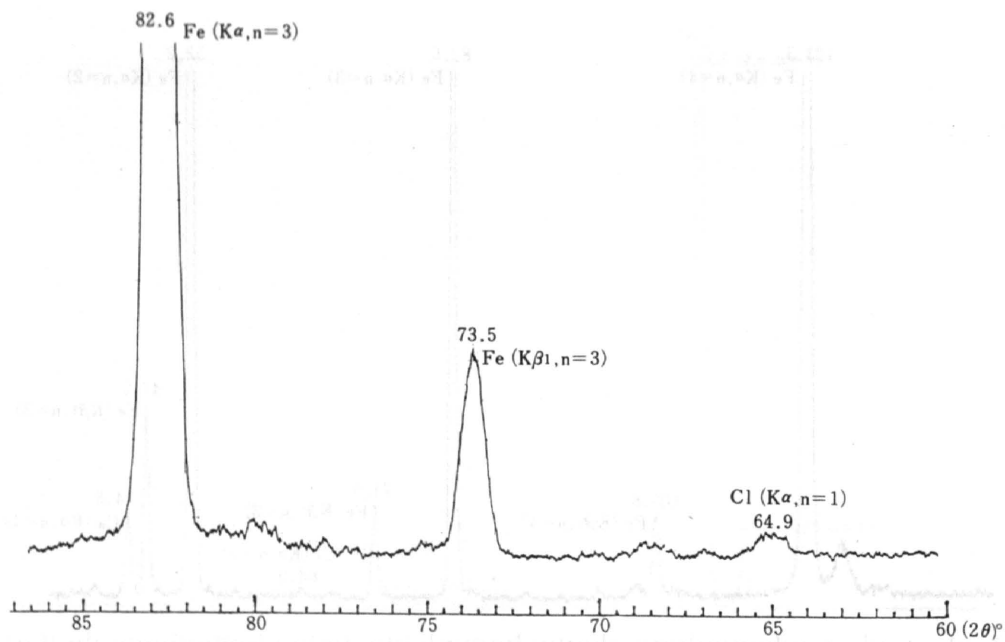


Fig. 20 X-ray fluorescent spectrum of rust on iron nails exposed at sea shore.
(Dispersed by an EDDT crystal.)

§5 あとがき

赤外線吸収スペクトル法は鉄酸化物の同定に最も適している。特性吸収帯によってどの酸化物であるかが容易にわかる。食塩水と希硫酸によってできた鉄さびはそれぞれ Fe_3O_4 と $\alpha\text{-FeOOH}$ と対応がつく。

回析X線も一応の酸化物の同定に使える。ただしピークが低く赤外線ほど明瞭ではない。食塩水と希硫酸によってできた鉄さびはそれぞれ Fe_3O_4 と $\alpha\text{-FeOOH}$ と対応がつく。

蛍光X線は酸化物の同定には使えないが、微量不純物の検出に有効である。食塩水と希硫酸によってできた鉄さび中からそれぞれClとSが検出できた。海岸で暴露した鉄くぎのさびからはClとCaが検出できた。

今後の課題を以下に述べる。排気ガスによる影響を調べるために交通の激しい場所でできた鉄さびを分析すべきである。鉄さびは鉄表面に層をなして生成するので層内での生成物のちがいを調べるためには偏光顕微鏡やX線マイクロアナライザーなどによる観察¹⁸⁻²⁰⁾を行なう必要がある。環境と酸化物の関連を調べるために種々の水溶液中でさびを作り、分析をする必要がある。

謝 辞

赤外吸収スペクトルの測定の一部は琉大化学科の機械を使わせていただき、その際比嘉松武先生に親切な御指導を賜った。深く感謝の意を表する。文献の収集に関しては、福島敏郎(金属材料技術研究所)、青山芳夫(国鉄鉄道技術研究所)、佐藤公隆(新日本製鉄経営企画部)、末高治(東北大学工学部)、古明地哲人(東京都公害研究所)、岡田秀弥(新日本製鉄基礎研究所)、大見謝辰男(沖縄県公害衛生研究所)、伊東一幸(広島大学理学部)、長嶺正紀(北海道大学工学部)の各氏の多大の御指導御援助を賜った。心から感謝申し上げる。

文 献

- 1) 「講座・現代の金属学—実験技術集5:金属の化学的測定法II」(日本金属学会)
- 2) 青山芳夫:理化学研究所報告 **36**(1960) 256「鉄の腐食生成物に関する研究」
- 3) Yoshio Aoyama: Science Papers of the Institute of Physical and Chemical Research **57**(1963) 176 “The Analysis of Corrosion Products by Physical Methods”
- 4) S.D. Ross: *Inorganic Infrared and Raman Spectra* (McGraw-Hill, London, 1972)
- 5) R.A. Nyquist and R.O. Kagel: *Infrared Spectra of Inorganic Compounds* (Academic Press, New York, 1971)
- 6) 神森大彦, 山口直治, 佐藤公隆: 分析化学 **16**(1967) 1050
- 7) 佐藤公隆: 化学の領域 **25**(1971) 12「赤外分光法による無機化合物の分析(1)」
- 8) 佐藤公隆: 化学の領域 **25**(1971) 30「赤外分光法による無機化合物の分析(2)」
- 9) 佐藤公隆: 化学の領域 **25**(1971) 41「赤外分光法による無機化合物の分析(3)」
- 10) 佐藤公隆: 製鉄研究 **295**(1978) 70「赤外分光分析法の鉄鋼分析への利用」
- 11) 菅原英夫, 高野道典, 蛸子栄助, 橋本功二, 末高治, 下平三郎: 材料 **17**(1968)「軟鋼および耐候性鋼のさびについて」
- 12) T. Misawa, K. Hashimoto, W. Suétaka and S. Shimodaira: J. inorg. nucl. Chem. **35**

- (1973) 4159 "Formation of $\text{Fe(II)}_1\text{-Fe(III)}_3$ Green Complex on Oxidation of Ferrous Ion in Perchloric Acid Solution"
- 13) 末高治：分光研究 **26** (1977) 251 「金属表面の研究における赤外線分光法」
 - 14) 東京都公害研究所大気部：公害研究所資料 1-7-2 (1978) 「大気汚染による金属腐食の研究 (第二報)」 P. 96
 - 15) Kazuaki Wagatsuma, Kiyoshi Monma, and Wataru Suëtaka : Applications of Surface Science **7** (1981) 281 "Infrared Emission Spectra of Thin Films on Metal Surfaces by a Polarization Modulation Method"
 - 16) 末高治：第 39 回腐食防食シンポジウム資料 (1981) 21 (腐食防食協会) 「赤外およびラマン分光の「腐食のその場測定」への応用：偏光変調赤外吸収・発光分光，電位変調ラマン分光，SERS について」
 - 17) A.S.T.M. カード
 - 18) Hideya Okada, Yuzo Hosoi, Kenichi Yukawa and Hiromitsu Naito : Transactions of ASM **62** (1969) 278 "Structure of the Protective and Decorative Rust Formed on Low-Alloy Steels in the Atmosphere"
 - 19) Hideya Okada, Yuzo Hosoi, Ken-ichi Yukawa and Hiromitsu Naito : *Proc. Fourth Int. Cong. Metallic Corrosion, 1969, Amsterdam*, P392 "The Protective Rust Layer Formed on Low Alloy Steels in Atmospheric Corrosion"
 - 20) 岡田秀弥，細井祐三，湯川憲一，内藤浩光：鉄と鋼 **55** (1969) 11 「耐候性鋼のさび層の構造」