クロム置換ゲーサイト人工さびの分子スペクトル および磁性の変化

三澤俊平*, 近澤 進*, 酒井 彰*

* 室蘭工業大学工学部

Change of Molecular Spectra and Magnetism in Synthetic Cr-substituted Goethite Rusts

Toshihei Misawa*, Susumu Chikazawa* and Akira Sakai*

* Muroran Institute of Technology

For a better understanding of the solid-state properties of the Cr-substituted goethite α -(Fe_{1-x}, Cr_x)OOH as the final protective rust layer on weathering steel bearing chromium, Raman and FT-IR spectroscopies and magnetic measurement have been carried out for the synthetic Cr-substituted goethite rusts containing various amount of Cr. It is found from the Raman spectroscopy that addition of Cr(III) ions to Fe(II) ion alkaline aqueous solution delays the precipitation of Cr-substituted goethite in the air oxidation process. Despite the increase of Cr content, the behavior of FT-IR spectra suggests that the Cr-substituted goethite keeps a goethite (α -FeOOH) type oxyhydroxide crystal structure. Ferromagnetism appears over about 2 mass% Cr content though the Cr-substituted goethites without and with lower Cr content less than 2 mass% possess the antiferromagnetism. This occurrence of magnetization proves that Cr atoms in the lattice of Cr-substituted goethite are substituted at the sites of Fe atoms. The particular content of about 2 mass% Cr in the antiferro/ferromagnetic change corresponds to that producing finer particles of Cr-substituted goethite by the action of Cr(III) ions.

Key words : synthetic rust, weathering steel, protective rust layer, goethite, Cr-substituted goethite, Raman spectroscopy, FT-IR spectroscopy, magnetic property, particle size

1. 緒 言

近年, Cr, Cu, P, Ni などの大気腐食抑制元素の作用による緻密なさび層の形成によりさびを制する耐候性鋼は, 無塗装でメンテナンスミニマムの環境調和型構造用鋼として注目され, 耐候性鋼安定さび層の研究が盛んになっている¹⁾. 著者らは, 四半世紀にわたる長期大気暴露試験材のさび層の詳細分析を行い, クロム含有型耐候性鋼の最終安定さび層はクロム置換ゲーサイト (α -(Fe_{1-x}, Cr_x)OOH) を主体としており, そのCr含有量は鋼界面に近づくにつれて増加する傾斜組成を有し, さび粒子は微細化していることを, 見いだした²⁾⁻⁴⁾. さらに, 長期自然さび層の解析から得たこの知見にもとづいて, Cr置換量を変えたクロム置換ゲーサイトさびを実験室で人工育成し, そのさび膜のイオン選択透過性は, Cr置換量が3.8 mass%以上になるとアニオン選択性からカチオン選択性になることを報告している⁵⁾.

本研究では, Cr置換により, ゲーサイト型結晶が微細となり緻密なさび層を形成する物理的效果と, Cl⁻などの腐食性アニオンの透過を抑制する防食化学的效果を発現するクロム置換ゲーサイトからなる耐候性鋼最終安定さび層のさらなる基礎的知見を得るために, クロム置換ゲーサイトさびを人工育成して, それらの分子スペクトルおよび磁性の変化に及ぼすCr置換量とさび粒子寸法の関係を調べた.

2. 実験方法

2.1 クロム置換ゲーサイト試料の人工育成

α -FeOOH および α -(Fe_{1-x}, Cr_x)OOH の育成は, 室温で, 次の手順で行った. 反応容器にイオン交換水 360 cm³ を入れ窒素で 1 h 通気して脱気した後, Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6 H₂O (モール塩) 40 g を加えてマグネットスターラで攪拌し溶解した. 窒素の流通を継続しながら, 20 mass% NaOH 水溶液を 120 cm³ 加えて pH を約 13.5 とした. Cr(NH₄)(SO₄)₂·12 H₂O の 0.5 kmol/m³ 添加溶液を適量加えて, Cr(III)/Fe(II) 配合モル比を 0~1.0 の範囲で調整した後, 1 h 攪拌した. 次に, 窒素の流通を止めて, 小型エアポンプ (流量 1.4 dm³/min) により攪拌下で空気酸化を 20 h 行った. 室温で, 14 日間熟成させた沈殿試料を前報⁵⁾ と同様の手順により, 濾過し乾燥した. 配合モル比を変えて得られた試料は, X線回折およびラマン分光測定よりいずれもゲーサイト型オキシ水酸化鉄⁶⁾であることを確認し, 化学分析によりCr置換量を定量分析した. なお, Fe(II)イオン水溶液の空気酸化によるゲーサイト型オキシ水酸化鉄の人工育成法には, 出発溶液を本実験で用いたアルカリ性溶液とするほかに酸性溶液とする方法があるが, 酸性領域では水酸化鉄の溶解度が大きく非晶質沈殿の生成を伴い熟成に長時間を要するために, アルカリ性溶液で行った.

2.2 ラマン分光およびFT-IR スペクトルの測定

前節でCr(III)イオンを添加したFe(II)イオン水溶液

* 室蘭市水元町 27-1 (27-1, Mizumoto-cho, Muroran, 050-8585 Japan)

の空気酸化に伴うクロム置換ゲーサイト人工さびの形成過程を、ラマンスペクトルにより調べた。酸化過程の各段階で、反応容器から注射器を用いて一定量の懸濁溶液を採取し、窒素流通ドライボックス中で注射器先端に取り付けたミクロンフィルタ上に濾過したペースト状試料の両面を、厚さ 0.15 mm のカバーガラスで挟み、空気酸化の影響を受けない試料中央部について素早くラマン分光測定を行った。ラマン分光測定は、アルゴンレーザー波長 514.5 nm、トリプルモノクロメータ、CCD 検出器を用い、ビーム径 2 μm 、試料面での入射パワー 2.5 mW、測定波数領域 893~147 cm^{-1} を 100 s でスペクトルを観測した。

Cr 置換量を変えたクロム置換ゲーサイト粉末試料の FT-IR (フーリエ変換赤外吸収) スペクトルを、4000~600 cm^{-1} の高波数領域は KBr 錠剤法で、700~100 cm^{-1} の低波数領域はポリエチレン粉末希釈法により測定した。

2.3 磁気測定

試料重量 5~50 mg を、内径 3 mm のプラスチック製細管に封入し、試料振動型磁力計を用いて、磁化測定を室温で行った。磁化の絶対値は、標準試料の Ni 小片 (99.9 mass% Ni) 4.6 mg と比較して求めた。磁場の測定には、ガウスメータで校正されたホールセンサを用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 空気酸化に伴うクロム置換ゲーサイト形成過程のラマン分光スペクトル

Fig. 1 に Cr(III) イオン無添加、Fig. 2 に Cr(III)/Fe(II) 配合モル比=0.1 (クロム置換ゲーサイトとして Cr 置換量 3.8 mass%) を添加した乳白色の Fe(II) イオン水溶液の空気酸化時間に伴う固相生成物のラマンスペクトル変化を、それぞれ示す。空気酸化時間の増加とともに、いずれもゲーサイト型オキシ水酸化鉄の特性ラマンピーク⁴⁾が出現しており、ピーク波数のシフトはほとんどなしに強度のみを増している。さらに、空気酸化に伴うクロム置換ゲーサイトの形成過程において、中間生成物を示唆するスペクトルは Cr(III) イオン添加の有無にかかわらず見いだされなかった。Cr 無添加の場合 (Fig. 1) は、0.5 h の速い酸化時間から沈殿物は淡緑色から黒緑色に変化しゲーサイト型オキシ水酸化鉄の特性ピークが出現するのに対して、Cr(III) イオン添加の場合 (Fig. 2) は、特性ピークの出現が長時間側にシフトし、空気酸化によるゲーサイト型オキシ水酸化鉄の形成が遅れる。さらに、10 h の空気酸化により形成される褐色の最終生成物沈殿を 14 日間熟成させた粉末試料の両者のスペクトルを比較すると、Cr 添加したクロム置換ゲーサイトの特性ピークは弱くブロードであり、前報⁴⁾の Cr(III) イオン添加によるゲーサイト型結晶の微細化効果があらわれている。

アルカリ性の Fe(II) イオン水溶液において、最初に生じる水酸化第一鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ のラマン分光スペクトル特性ピーク⁶⁾および赤外吸収スペクトル特性ピーク⁷⁾は、Fig. 1 および Fig. 2 にみるように、いずれの場合も

Fig. 1 Change of Raman spectra of precipitates obtained from the air oxidation of Fe(II) ion aqueous solution as a function of oxidation time.

Fig. 2 Change of Raman spectra of precipitates obtained from the air oxidation of Fe(II) ion aqueous solution added Cr(III) ion (mole ratio 0.1) as a function of oxidation time.

現れない。水酸化第一鉄沈殿を脱気状態で長時間熟成することにより $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の赤外吸収スペクトルのピーク強度が増すことから⁷⁾、本測定では出発物質である $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沈殿を含む懸濁溶液を 1 h 保持後、空気酸化を開始したため熟成時間が短く $\text{Fe}(\text{OH})_2$ に帰属されるピークは出現しないと推定される。

Fig. 3 FT-IR spectra in the range of 4000~600 cm^{-1} of the synthetic Cr-substituted goethites containing various amounts of Cr.

Fig. 4 FT-IR spectra in the range of 700~100 cm^{-1} of the synthetic Cr-substituted goethites containing various amounts of Cr.

3.2 Cr 置換量を変えたクロム置換ゲーサイトのFT-IR スペクトル

Cr 置換量を変えたクロム置換ゲーサイトの高波数領域および低波数領域のFT-IR スペクトルを、Fig. 3 および Fig. 4 にそれぞれ示す。いずれの試料においても、高波数領域においてOH 基の変角振動に帰属^{8),9)}される 890 cm^{-1} 、FeO 結合の伸縮振動に帰属⁹⁾される 800 cm^{-1} 、低波数領域において 400 cm^{-1} ¹⁰⁾、 280 cm^{-1} ¹¹⁾ に、ゲーサイト ($\alpha\text{-FeOOH}$) について報告されている赤外吸収特性ピークと一致したピークが出現しており、Cr 置換量が増加してもゲーサイト型オキシ水酸化鉄の構造を維持したクロム置換ゲーサイト ($\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{)OOH}$) であることがFT-IR スペクトルからも確かめられた。さらに、特性ピークの波数のシフトはほとんど見られず、ピーク強度が減少しており、先に報告⁴⁾した

Fig. 5 Typical magnetization curves of the synthetic Cr-substituted goethites containing various amounts of Cr.

Cr 置換量の増加に伴うラマン分光スペクトルおよびX線回折パターンと同様の変化を示している。

3.3 Cr 置換量を変えたクロム置換ゲーサイトの磁化曲線

Fig. 5 に Cr 置換量を変えたクロム置換ゲーサイトの磁化曲線の測定例を示す。反強磁性であるCr 無添加 $\alpha\text{-FeOOH}$ の直線的な磁化曲線は、Cr 置換量の増加とともに約 2 mass%Cr 以上から強磁性を示唆するヒステリシスループに変化している。さらに、磁場 0 に外挿して算出される飽和磁化は、約 2 mass%Cr 以上から Cr 置換量の増加とともに急激に増加している。強磁性発現の機構は、Fe-O-Fe の反強磁性結合の一部が Cr 置換により Fe-O-Cr の強磁性結合に置き換わるためと理論的に説明される¹⁴⁾。このことは、クロム置換ゲーサイトさび中の Cr は、単なる混合物として存在するのではなく Fe の結晶格子位置を置換していることを実証している。

3.4 クロム置換ゲーサイトの分子スペクトルおよび磁性の粒子寸法依存性

以上に調べた Cr 置換量の増加に伴うクロム置換ゲーサイト人工さびの分子スペクトルおよび磁性の変化を、Cr(III)イオン添加によるゲーサイト結晶の微細化効果⁴⁾がもたらすさび粒子平均寸法の減少に着目して考察した。Fig. 6(a)に、本研究と同様にして人工育成したクロム置換ゲーサイトの電子顕微鏡観察による粉末試料の平均粒子寸法と Cr 置換量について測定した山下および三澤ら^{12),13)}のデータを示す。Fig. 6(b)に FeO 結合の伸縮振動に帰属される 800 cm^{-1} 、Fig. 6(c)に 280 cm^{-1} における特性ピーク強度の Cr 置換量の増加に伴う減少を、Cr 置換量 0 mass%のピーク強度で規格化して示す。Fig. 6(d)に飽和磁化 M_s の Cr 置換量依存性を示す。

Cr(III)イオン無添加の $\alpha\text{-FeOOH}$ 粒子は、長軸が $300\sim 500\text{ nm}$ の針状粒子であり、良好な結晶性を有している⁴⁾。Cr 置換量が増加するにつれて、長軸と短軸の寸法差が小さくなる⁴⁾とともに、Fig. 6(a)にみるように、結晶粒子微細化効果は、約 2 mass%Cr (Cr(III)/Fe(II)配合モル比 ≈ 0.05) 以上の置換量で顕著に現れており、平均粒子寸法は約 10 nm となっている。人工育成

Fig. 6 Dependence of Cr contents of the synthetic Cr-substituted goethites on the mean crystal size (a), normalized FT-IR transmittance at 800 cm⁻¹ (b), 280 cm⁻¹ (c) and saturation magnetization (d).

さび粒子のCr置換量に対するこの寸法依存性は、工業地帯に26年間の長期大気暴露により形成された耐候性鋼の内層安定さび層が約2 mass%Cr以上のCr濃化となっている⁴⁾ことから、微細粒子から構成される緻密な自然さび層を防食さび設計する観点からも重要となる。

赤外吸収による分子スペクトル強度の粒子寸法依存性 (Fig. 6(b), (c)) をみると、800 cm⁻¹, 280 cm⁻¹のいずれの特性ピークもCr置換量とともに、単調に減少し約15 mass%Cr以上で一定となるCr置換量効果が観察される。このピーク強度の減少は、Cr置換量の増加に伴いゲーサイト型結晶におけるFe(III)-O結合に置き換わってCr(III)-O結合の占める割合が増したためと解釈される。原子番号が近接しているFeにCrが置換しても、顕著な波数シフトや新しいピークの出現は見られず、強度の減少とピークのブロード化が起こっていると考えられる。

一方、飽和磁化 (Fig. 6(d)) は、Cr置換量が少ない範囲ではほとんど0で反強磁性を示すが、約2 mass%Crを越えると急激に立ち上がり強磁性を示し、Cr置換量の増加とともに直線的に増大している。強磁性の出現するCr置換量は、Fig. 6(a)の微細化効果が現れる約2 mass%Cr量のサイズ効果とほぼ対応しており、Cr置換量およびさび粒子寸法の磁性による評価と関連して実用的にも興味深い。

4. 結 言

Crを含有する耐候性鋼最終安定さび層を構成するクロム置換ゲーサイトさびを人工育成して、分子スペクトル

ルおよび磁性の測定から、以下の基礎的知見を得た。

1) アルカリ性のFe(II)イオン水溶液の空気酸化に伴うクロム置換ゲーサイト形成過程のラマン分光スペクトル測定から、Cr(III)イオン添加はゲーサイト型オキシ水酸化鉄の形成を遅らせる。

2) FT-IR スペクトルの測定から、Cr置換量の増加に伴いゲーサイト型オキシ水酸化鉄構造に帰属されるピーク強度は単調に減少するが、それらの特性ピークは維持されることからクロム置換ゲーサイト (α -(Fe_{1-x}, Cr_x)OOH) であることが同定される。

3) Cr置換量を変えたクロム置換ゲーサイトの磁化曲線の測定から、反強磁性であるCr無添加 α -FeOOHは、Cr置換量の増加とともに約2 mass%Cr以上から強磁性を示す。これから、クロム置換ゲーサイトさび中のCrは、単なる混合物として存在するのではなくFeの結晶格子位置を置換している。

4) クロム置換ゲーサイトにおける反強磁性から強磁性の出現するCr置換量は約2 mass%以上であり、Cr(III)イオン添加による結晶粒子微細化効果が顕著に現れる約2 mass%Crとほぼ対応している。

謝 辞

本研究の一部は (社)鋼材倶楽部「土木鋼構造研究助成金」によることを記して謝意を表する。本実験の実施にあたり熱心に協力いただいた学生斉藤昭憲、川口元哉、山本 卓君に感謝する。

参 考 文 献

- 1) 三沢俊平, 山下正人, 長野博夫: まてりあ 35, 783 (1996).
- 2) 三沢俊平, 山下正人, 松田恭司, 幸 英昭, 長野博夫: 鉄と鋼, 79, 69 (1993).
- 3) 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫, 三沢俊平 (M. Yamashita, H. Miyuki, H. Nagano and T. Misawa): 材料と環境 [Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)], 43, 26 (1994).
- 4) 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫, 三沢俊平: 鉄と鋼, 83, 448 (1997).
- 5) 幸 英昭, 山下正人, 藤原幹男, 三沢俊平 (H. Miyuki, M. Yamashita, M. Fujiwara and T. Misawa): 材料と環境 [Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)], 47, 186 (1998).
- 6) J. Gui and T. M. Devine: Corros. Sci., 36, 441 (1994).
- 7) 三沢俊平, 久野忠一, 末高 治, 下平三郎: 日本金属学会誌, 33, 1149 (1969).
- 8) E. Hartert and O. Glemser: Z. Electrochem., 60, 746 (1956).
- 9) W. B. White and R. Roy: Am. Min., 49, 1670 (1964).
- 10) 佐藤公隆, 須藤友義, 黒沢文夫, 神森大彦: 日本金属学会誌, 33, 1371 (1969).
- 11) 末高 治: 日本金属学会誌, 28, 615 (1964).
- 12) M. Yamashita and T. Misawa: Proc. NACE Symposium on Atmospheric Corrosion Performance of Metals, Paper No. 357, San Diego (1998).
- 13) 山下正人, 三沢俊平, S. J. Oh, R. Balasubramanian, D. C. Cook (M. Yamashita, T. Misawa): 材料と環境 [Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)], 49, (2000) (No. 1-No. 2 さび特集号掲載予定).
- 14) J. Kanamori: J. Phys. Chem. Solids, 10, 87 (1959).

(Manuscript received August 30, 1999;
in final form September 13, 1999)