Cu, Ni および P を含有する γ -FeOOH の調製と特性評価

相羽健太郎*, 佐伯 功*, 古市隆三郎*

* 北海道大学 工学部 工学研究科物質工学専攻

The Preparation and Characterization of γ -FeOOH Containing Cu, Ni or P

Kentaro Aiba*, Isao Saeki* and Ryusaburo Furuichi*

* Division of Material Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University

Iron oxyhydroxides were prepared by oxidation and hydrolysis of Fe^{2+} containing solutions. The types of product were different for different solution pH: α - and γ -FeOOH at pH=6.0-7.0; γ -FeOOH at pH=7.0-8.0; γ - and δ -FeOOH at pH=8.0-9.2; and δ -FeOOH at pH=9.2-9.5. Preparation of iron oxyhydroxides from solutions with Cu^{2+} , Ni^{2+} and PO_4^{3-} were also carried out at pH=7.5. It was found that the ion addition increased the specific surface area and decreased the crystallite size of γ -FeOOH. Adding Cu^{2+} formed α - and γ -FeOOH while γ - Fe_2O_3 was formed by Ni^{2+} and PO_4^{3-} addition.

Key words: γ -FeOOH, α -FeOOH, weathering steel, iron oxyhydroxides

1. 結 言

銅、ニッケル、クロムあるいはリンなどを少量含有する低合金鋼である耐候性鋼は、長期間の大気暴露により「安定さび層」を形成し防食効果を示す。そのため耐候性鋼はミニマムメンテナンス鋼材として注目されているが、無塗装使用が可能な地域は飛来塩分量が1日あたり0.05 mgdm⁻²以下の場所であり、使用地域は限定されているのが現状である¹⁾。

耐候性鋼上に生成する「安定さび層」は、 α -FeOOH や γ -FeOOH などに少量の合金成分金属が置換して生成したのと考えられているが、その生成機構は明らかにされていない。現在、数十年の長期間大気暴露した耐候性鋼上に生成したさびに関する研究^{2),3)}が活発に行われており、さび成分が明らかになりつつあるが、耐候性鋼の「安定さび層」形成機構とともに、さびの性質に対するCu, P, Ni, Crなどの添加効果を明らかにすることが求められている²⁾。

これまで種々の金属を添加した α -FeOOHの性質に関する研究^{4),5)}が行われてきたが、 γ -FeOOHの性質に対する添加金属元素の効果に関する研究の報告例は少ない。そこで本研究では種々のpHにおいて含水酸化鉄を調製し、生成物の特性をX線回折、BET比表面積測定、および熱分析により評価して、含水酸化鉄の種類および γ -FeOOHの生成挙動に対するpHの効果を検討した。さらに、 γ -FeOOHの性質に対するCu, Ni, Pの添加効果を調べるために、 Fe^{2+} に Cu^{2+} , Ni^{2+} または PO_4^{3-} を共存させた溶液から γ -FeOOHを調製し、同様な手法により特性評価をおこなった。

2. 実 験

2.1 含水酸化鉄の調製

7.2 ks窒素脱気した蒸留水900 cm³に6 moldm⁻³の

HCl 15 cm³を加え、これに $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20 gを溶解した。この溶液に適量の2 moldm⁻³ NaOHを添加してpHを6.0~10.0の間の一定値にした。その後攪拌しながら空気を7.2 ks流通し、反応(1)により含水酸化鉄を得た。

この反応によってプロトンが発生するが、pHスタットを用いてNaOH溶液を滴下することで初期に設定したpHを維持した。得られた沈澱物は蒸留水で充分洗浄した後デシケーター中で10日間常温乾燥し、めのう乳鉢で粉碎して、さらにふるいで分級し、75 μm 以下の粉末試料を得た。

2.2 共沈法による異種イオン添加 γ -FeOOH の調製

調製方法は基本的に2.1と同様であるが $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とともに既知量の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, または $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を添加した溶液を用いた。また、溶液pHはpH=7.5とした。

生成物中のFe, CuおよびNi含有量は12 moldm⁻³ HClに試料を溶解させ3.6 ks放置した後、原子吸光法により測定した。また生成物中の PO_4^{3-} 含有量は同様に試料を溶解した溶液をモリブデンブルー法⁶⁾を用いて定量分析した。

2.3 含水酸化鉄の評価

2.1, 2.2で調製した試料0.05~0.1 gを取り、BET比表面積(Micromeritics, GEMINI 2360)を測定した。得られた試料はめのう乳鉢で粉碎したが、この際粉碎による比表面積の増加は相対的に小さいであろう。また、熱分析はTG-DTA(MAC Science, TG-DTA 2000)を用い窒素雰囲気中試料を0.17 Ks⁻¹で昇温し、質量変化と発熱および吸熱量を測定した。その際標準物質として α - Al_2O_3 を用いた。さらにX線回折(Philips, PW 3050)により、試料の結晶の同定をおこない、回折ピークの半値幅からScherrerの式(2)により結晶子径を求めた⁷⁾。その際標準試料としてシリコン粉末を用いた。

$$D = 0.9\lambda / (B - b) \cos \theta \quad (2)$$

* 〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目(North 13, West 8, Kita-ku, Sapporo, 060-8628 Japan)

Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns of iron oxyhydroxides prepared at (1) pH=9.5, (2) pH=8.5, (3) pH=7.5, and (4) pH=6.5.
(○: α -FeOOH, ●: γ -FeOOH, ■: δ' -FeOOH)

D : 結晶子径(nm), λ : Cu K α 線の波長(0.154056 nm), B : 回折ピークの半値幅 (radian), b : シリコン粉末からの回折ピークの半値幅 (radian), θ : 回折角度 (degree).

3. 結果と考察

3.1 含水酸化鉄の性質に対する調製 pH の影響

Fig. 1 に種々の pH において生成した含水酸化鉄の X 線回折図を示す。この図から pH=6.5 では α -FeOOH と γ -FeOOH の混合物, pH=7.5 では γ -FeOOH のみが, pH=8.5 では γ -FeOOH と δ' -FeOOH の混合物が, また pH=9.5 では δ' -FeOOH のみが生成していることがわかる。ここで, δ' -FeOOH は結晶性の乏しい δ -FeOOH のことであり, Feroxyhyte と呼ばれている⁸⁾。なお, pH=6.0 以下では含水酸化鉄の沈澱物は生成しなかったが, これは pH が低く Fe^{2+} の加水分解が起こらなかったためと考えられる。pH=6.5 では γ -FeOOH と α -FeOOH の混合物が生成したが, この結果は一般的に弱酸性の乾湿繰り返し条件で耐候性鋼上に生成するさびの主成分が, α -FeOOH と γ -FeOOH であるという事実¹⁾と一致している。しかし, 乾湿繰り返し環境と水溶液浸漬環境という異なる環境で生成したさびの組成が一致することについては検討を要する。

調製 pH に対して試料の BET 比表面積をプロットした結果を Fig. 2 に示す。図中の点線は Fig. 1 から求めた各含水酸化鉄の生成 pH 範囲を示している。この図から, 調製 pH によって BET 比表面積に差が見られるが, その差は生成した含水酸化鉄の種類と関係があることがわかる。 α -FeOOH または δ' -FeOOH と γ -FeOOH の混合物の BET 比表面積は大きくなる。この傾向は沈澱法で調製した γ -FeOOH, α -FeOOH, δ' -FeOOH の表面積がそれぞれ約 70~80, 80, および 200 m^2g^{-1} であるという報告⁸⁾を考慮すると妥当な結果であろう。

Fig. 3 に調製 pH=7.5 で得られた X 線的に純粋な γ -FeOOH の (a) TG 曲線, (b) DTA 曲線を示す。DTA 曲線から $T_1=343$ K と $T_2=531$ K に吸熱ピークが, さらに $T_3=760$ K に発熱ピークがみられる。 $T_1=343$ K の

Fig. 2 Relationship between BET specific surface area of iron oxyhydroxides and preparation pH.

Fig. 3 TG-DTA curves of the iron oxyhydroxide prepared at pH=7.5. A 10 mg sample was heated at 0.17 Ks^{-1} in N_2 .

ピーク前後でわずかに質量が減少しており (曲線(a)), この温度で物理吸着水の脱離が正在进行と考えられる。また, $T_2=531$ K の吸熱ピーク前後では, $\Delta W=1$ mg の質量減少がみられる。これは用いた試料の約 10% に相当することから式(3)の反応がおこったと考えられる。

さらに, $T_3=760$ K の発熱ピークは質量変化をとまわらないことから, この温度で γ から α への変態反応がおこったと考えられる。(式(4))

以上のことを検証するため, $T=373, 573, 1073$ K まで Fig. 3 の場合と同じ条件下で加熱した試料の X 線回折をおこなった結果 (Fig. 4), それぞれの温度で γ -FeOOH, γ - Fe_2O_3 および α - Fe_2O_3 が生成しており式(3), (4)の反応がおこったことが確かめられた。また, これら熱分析の結果は他の報告⁹⁾とも一致する。

Fig. 1 に示したように, 調製 pH=6.0 から 9.5 までの範囲で γ -FeOOH を含む沈澱が生成することがわかった。この pH 範囲で生成した各試料の熱分析を行い DTA 曲線のピーク温度を比較すると, T_1 と T_2 にはほとんど差がみられなかったが, γ - Fe_2O_3 から α - Fe_2O_3 への変態にともなうピークの温度 T_3 は調製条件により異なることがわかった。この T_3 を γ -FeOOH の結晶子径 D に対してプロットすると (Fig. 5) 正の相関が見られ, 結晶子径の大きな γ -FeOOH が脱水して生成する γ - Fe_2O_3 は, より高い温度で変態が完了することがわ

Fig. 4 X-ray powder diffraction patterns of γ -FeOOH prepared at pH=7.5 after heating to (1) 373, (2) 573, or (3) 1073 K.

(Δ : α -Fe₂O₃, $\square$: γ -Fe₂O₃, $\bullet$: γ -FeOOH)

Fig. 5 Relationship between γ -FeOOH crystallite size and the temperature of transformation from γ -Fe₂O₃ to α -Fe₂O₃.

かる¹⁰⁾.

3.2 含水酸化鉄の性質に対する Cu, Ni, P の効果

これまでは生成した含水酸化鉄の性質に対する pH の影響を検討した結果を示したが、ここからは耐候性鋼上に生成するさびの性質に影響を及ぼすと考えられている Cu, Ni, P の効果について述べる。

3.2.1 Cu の効果

Fig. 6 に (a) Cu²⁺ イオンを含まない、および (b) Cu²⁺ イオンを含む溶液から調製した含素酸化鉄の X 線回折図を示す。(b) の 3 本の回折曲線は、それぞれ式 (5) で表される Cu 含有量 C_{Cu} が $C_{Cu}=0.19$, 0.13 および 0.035 の試料の測定結果である。

$$C_i = n_i / \{n_i + n_{Fe}\} \quad (5)$$

ここで n_i は Cu²⁺, Ni²⁺ または PO₄³⁻ のモル濃度, n_{Fe} は Fe イオンのモル濃度である。 $C_{Cu}=0.035$ の場合、生成物は $C_{Cu}=0$ の場合と同じく γ -FeOOH のみであることがわかる。また C_{Cu} の増加とともに γ -FeOOH の各ピークの幅はブロードになっているので、 γ -FeOOH の結晶子径 D を C_{Cu} に対してプロットしたところ、 D は C_{Cu} の増加とともに単調に減少することがわかった (Fig. 7)。なお、 $C_{Cu}=0.19$ の試料については Fig. 6 における X 線回折図のベースラインが明確でなかったため結晶子径は求められなかった。Fig. 8 に C_{Cu}

Fig. 6 X-ray powder diffraction patterns of (a) γ -FeOOH and iron oxyhydroxides; with copper $C_{Cu} = (b\ 1) 0.19$, $(b\ 2) 0.13$, $(b\ 3) 0.035$; nickel $C_{Ni} = (c\ 4) 0.11$, $(c\ 5) 0.029$; and phosphorus $C_P = (d\ 6) 0.18$, $(d\ 7) 0.14$, $(d\ 8) 0.054$. ($\circ$: α -FeOOH, $\bullet$: γ -FeOOH, $\blacksquare$: γ -Fe₂O₃, $\square$: Cu₄SO₄(OH)₆·H₂O)

Fig. 7 Change in γ -FeOOH crystallite size with copper content in iron oxyhydroxides.

と BET 比表面積 S_{BET} の関係を示す (曲線(3))。 S_{BET} は C_{Cu} の増加とともに直線的に増加している。以上のことより、 γ -FeOOH に Cu が含有すると、表面積が大きく結晶子径の小さな γ -FeOOH を調製できることがわかる。このことは、Cu に結晶性を低下させる効果があるとする Dünnwald¹¹⁾ らの報告と一致している。Fig. 6 (b 1) に示すように、Cu 含有率の大きい $C_{Cu}=0.19$ の試料については、用いた硫酸銅が加水分解して、Cu₄SO₄(OH)₆·H₂O として沈澱していることがわかる。また、 $C_{Cu}=0.13$ 以上の試料には γ -FeOOH のピークのほかに α -FeOOH のピークがみられる (Fig. 6 (b 1), (b 2))。 γ -FeOOH は Fe²⁺ の酸化加水分解によって生成するが、 α -FeOOH は Fe³⁺ の酸化加水分解によって

Fig. 8 Change in BET specific surface area of γ -FeOOH with (1) P, (2) Ni, and (3) Cu content.

生成するということが知られている⁸⁾。 $C_{Cu}=0.13$ 以上の試料において γ -FeOOH とともに α -FeOOH が生成しているということは、最初に Cu が何らかの触媒の影響を及ぼした結果 Fe^{2+} の一部が酸化され Fe^{3+} となり、 Fe^{3+} の状態で加水分解が起こったためであるということが考えられるが、現段階では α -FeOOH の生成する理由はまだ明らかではなく、今後さらに検討する必要がある。

3.2.2 Ni の効果

Fig. 6 (c4), (c5) に Ni^{2+} を含む溶液から調製した含水酸化鉄の X 線回折図を示す。 $C_{Ni}=0.029$ の場合、生成物は γ -FeOOH であることがわかる。 Ni を含有しない試料(a)と比較すると、それぞれのピーク強度が低下しピークがブロードになっていることがわかる。さらに $C_{Ni}=0.11$ の試料では γ -FeOOH が X 線回折測定により検出されなかった。したがって、Ni には γ -FeOOH を無定形化する作用があると考えられる。また、 $C_{Ni}=0.11$ の試料では γ -FeOOH は検出されず、ブロードで強度が弱い γ -Fe₂O₃ のピークが検出され、生成物の結晶性が低いことがわかる。この γ -Fe₂O₃ ピークの回折角度は C_{Ni} の増加とともに低角側すなわち結晶格子面間隔の大きい側へシフトしていた。 γ -Fe₂O₃ 中の Fe イオンは 4 配位と 6 配位をとりうるが、どちらの配位数でも Ni^{2+} のイオン半径のほうが Fe^{3+} のイオン半径より大きいことから¹²⁾、 γ -Fe₂O₃ を構成する O²⁻ 格子の八面体間隙位置と四面体間隙位置に存在する Fe^{3+} のいずれかもしくは両方の一部が Ni^{2+} イオンと置換し、その結果格子面間隔が増加したと考えられる。

Fig. 8(2) に、Ni を含有する含水酸化鉄の BET 比表面積 S_{BET} と C_{Ni} の関係を示す。 C_{Ni} の増加とともに試料の BET 比表面積は大きくなり、 $C_{Ni}=0.070$ 以上で S_{BET} は $185 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ のほぼ一定値になる。これは前述のように C_{Ni} の増加とともに γ -FeOOH の結晶性が低下し、さらに無定形に近い γ -Fe₂O₃ が生成することに対応していると推定される。

3.2.3 P の効果

Fig. 6 (d6), (d7), (d8) に、 PO_4^{3-} を含む溶液から調製した含水酸化鉄の X 線回折図を示す。 $C_P=0.054$ の場合、生成物は γ -FeOOH であることがわかる。 P を含有しない試料(a)と比較すると、それぞれピーク強

度が弱く、ピークがブロードになっている。よって、P も Ni と同様に γ -FeOOH を無定形化する作用があると考えられる。そして $C_P=0.14$ の試料では γ -FeOOH とともに γ -Fe₂O₃ が生成している。さらに、 $C_P=0.18$ の試料では γ -FeOOH のピークは検出されず、 γ -Fe₂O₃ のピークのみが検出された。

Fig. 8(1) に P を含有する含水酸化鉄の BET 比表面積、 S_{BET} 、と C_P の関係を示す。 C_P の増加とともに比表面積は大きくなる傾向にあり、 $C_P=0.14$ 以上の試料では S_{BET} が 200 以上の大きな比表面積を持つことがわかった。

4. 結 論

(1) Cu^{2+} , Ni^{2+} , PO_4^{3-} を含まない Fe^{2+} 溶液から含水酸化鉄を調製すると、生成物の種類は調製する際の pH に依存し、 pH=6.0~7.0 では α -と γ -FeOOH が生成し、 pH 7.0~8.0 で γ -FeOOH、 pH=8.0~9.2 では γ -と δ -FeOOH、さらに pH=9.2~9.5 では δ -FeOOH が生成した。

次に pH=7.5 において Cu^{2+} , Ni^{2+} , PO_4^{3-} を含む Fe^{2+} 溶液から含水酸化鉄を調製し、その性質を検討したところ次のことが明らかになった。

(2) Cu を添加すると生成物である γ -FeOOH の結晶子径は減少し、BET 比表面積は増加する。

(3) Ni および P を添加すると生成する γ -FeOOH の結晶子径は減少し、BET 比表面積は増加する。また大量に添加すると γ -FeOOH は生成なくなり、 γ -Fe₂O₃ が生成する。

謝 辞

沈澱法による γ -FeOOH の調製法について室蘭工業大学の三沢俊平教授にご助言いただいたことに謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 三沢俊平, 山下正人, 長野博夫: 表面処理と腐食防食に関する講習会, (1999).
- 2) H. Kihira, S. Ito and T. Murata: *Corros. Sci.*, 31, 383-388 (1990).
- 3) M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano, and T. Misawa: *Corros. Sci.*, 36, 283-299 (1994).
- 4) R.M. Cornell: *Clay Miner.*, 26, 427-430 (1991).
- 5) R.M. Cornell and R. Giovanoli: *Clays Clay Miner.*, 35, 65-70 (1989).
- 6) 川村静夫: 「水の分析」, p.269 (1994).
- 7) 赤松秀雄, 高橋 浩: 実験化学講座, 4, 211-268 (1956).
- 8) U. Schwertmann and R.M. Cornell: *Iron Oxide in the Laboratory*, (1991).
- 9) R. Gomez, L. Hernan, J. Morales and L. Tirado: *J. Colloid Interface Sci.*, 101, 392-400 (1984).
- 10) J. Subrt, F. Hanousek, V. Zapletal, J. Lipka and M. Hucl: *J. Thermal. Anal.*, 20, 61-69 (1981).
- 11) J. Dünnwald and A. Otto: *Corros. Sci.*, 29, 1167-1176 (1989).
- 12) H. Janes E.: *Inorganic Chemistry*, 75 (1983).

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