酸性 Fe(II) 水溶液の空気酸化による人工鉄さび粒子の構造 および形態に対するアニオンの影響

Influence of Anions on the Structure and Morphology of Steel Rust Particles Prepared by Aerial Oxidation of Acidic Fe(II) Solutions

田中 秀和^{a*}, 畑中 渚^a, 六車 美耶^a, 西谷 彩香^a, 石川 達雄^b, 中山 武典^c

Hidekazu Tanaka, Nagisa Hatanaka, Miya Muguruma, Ayaka Nishitani, Tatsuo Ishikawa, Takenori Nakayama

Received 7 August 2014; Accepted 7 October 2014

In order to simulate the atmospheric corrosion of steel, artificial steel rust particles were synthesized by aerial oxidation of aqueous solutions containing FeCl_2 , FeSO_4 and NaNO_3 and the structure and morphology of the obtained particles were characterized by XRD and TEM. Needle-like SO_4^{2-} containing Schwertmannite ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$) particles were formed in FeCl_2 - FeSO_4 , FeSO_4 - NaNO_3 , FeCl_2 - FeSO_4 - NaNO_3 solutions and the crystallization and particle growth of this material were not altered by added Cl^- and NO_3^- . While, the spindle-shaped β - FeOOH particles were formed from in only FeCl_2 - NaNO_3 solution, though no marked change in crystallite and particle sizes of β - FeOOH was recognized by adding NO_3^- . Accordingly, it can be suggested that the corrosive SO_x gas strongly affects on the rust formation in atmospheric corrosion of the steels.

Keywords: Artificial steel rust, Atmospheric corrosion, Corrosive gas, Anion, Rust formation

1. 緒 言

鋼材の腐食による鉄さび粒子の生成は、暴露環境の大気組成に強く依存する^{1~3)}。大気中の飛来塩分や SO_x , NO_x のような腐食寄与物質は、鋼材表面の薄膜水や凝縮水に溶解すると、アニオン化する。また、 SO_x や NO_x の溶解は、薄膜水の pH を低下させる。そのため、鋼材は溶解し、溶出した Fe(II) およびその一部が酸化した

Fe(III) が水、腐食寄与物質由来のアニオンと反応することにより、沿岸部のような飛来塩分環境下では β - FeOOH や α - FeOOH , Fe_3O_4 が、工業地帯のような SO_x , NO_x 環境下では α - FeOOH や γ - FeOOH , Fe_3O_4 が主に生成する^{1~3)}。このように、鋼材の腐食による鉄さび粒子の生成には、腐食寄与物質由来のアニオンが関係しているが、その詳細は十分に解明されていない。そのため、幾つかの研究が行われている^{4~8)}。例えば、 SO_4^{2-} は β - FeOOH の生成を抑制するが、 NO_3^- はほとんど影響しないと報告されている^{4,5)}。また、Sudakar らは Cl^- や SO_4^{2-} は γ - FeOOH の溶解性を向上することを明らかにした⁶⁾。さらに、Oh らは FeSO_4 - FeCl_2 混合溶液中で鉄さび粒子を合成したところ、 SO_4^{2-} は α - FeOOH の生成を促進すると報告した⁷⁾。一方、我々は酸性溶液中、Fe(III) からの鉄さび粒子の生成に対する Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- の影響を調査し、 Cl^- は β - FeOOH の生成を促進するが、 SO_4^{2-} は鉄さび粒子の形成を抑制することを明らかにした⁸⁾。しかし、これらは主に Fe(III) からの鉄さび粒子について検討されており、Fe(II) を出発物質とした研究は Oh ら

a 島根大学大学院 総合理工学研究科 物質化学領域
(〒690-8504 島根県松江市西川津町1060)
Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Shimane University
(1060 Nishikawatsu, Matsue, Shimane 690-8504, Japan)

b 大阪教育大学
(〒582-8582 大阪府柏原市旭ヶ丘4-698-1)
Osaka University of Education
(4-698-1 Asahigaoka, Kashiwara, Osaka 582-8582, Japan)

c (株)神戸製鋼所 材料研究所
(〒651-2271 兵庫県神戸市北区高塚台1-5-5)
Materials Research laboratory, Kobe Steel, LTD.
(1-5-5 Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe, Hyogo 651-2271, Japan)

* 責任著者連絡先 hidekazu@riko.shimane-u.ac.jp

を除き、ほとんどない。したがって、Fe(II) からの鉄さび粒子の生成に対するアニオンの影響についての系統的な調査は、鋼材表面でのさび粒子の初期生成機構を説明する上で重要となる。

そこで本研究では、酸性溶液中、Fe(II) からの鉄さび粒子の生成、構造、形態に対するアニオンの影響を説明するため、FeCl₂-FeSO₄-NaNO₃ 混合溶液から人工鉄さび粒子を合成した。

2. 実験方法

2. 1 人工鉄さび粒子の合成

人工鉄さび粒子は、FeCl₂-FeSO₄、FeCl₂-NaNO₃、FeSO₄-NaNO₃ および FeCl₂-FeSO₄-NaNO₃ 混合水溶液から以下のように合成した。FeCl₂-FeSO₄系では、[Fe(II)] = 1.0 mol/L、モル比 $X_{Cl} = \text{FeCl}_2 / (\text{FeCl}_2 + \text{FeSO}_4) = 0 \sim 1.0$ になるように FeCl₂·4H₂O および FeSO₄·7H₂O を蒸留水 250 mL に溶解した。FeCl₂-NaNO₃、FeSO₄-NaNO₃ 系では、[Fe(II)] = 1.0 mol/L、モル比 NO₃/Fe(II) = 0 ~ 1.0 になるように、FeCl₂·4H₂O または FeSO₄·7H₂O と NaNO₃ を蒸留水 250 mL に溶解した。さらに、FeCl₂-FeSO₄-NaNO₃ 系では、[Fe(II)] = 1.0 mol/L、モル比 $X_{Cl} = 0.25 \sim 0.75$ 、NO₃/Fe(II) = 0.25 ~ 1.0 になるように、FeCl₂·4H₂O、FeSO₄·7H₂O および NaNO₃ を蒸留水 250 mL に溶解した。これらの溶液を還流管を取り付けたポリプロピレン容器に加え、2.0 L/min の空気流通下、50 °C で24時間熟成した。熟成前の溶液の pH は、いずれの X_{Cl} 、NO₃/Fe(II) 比でも約3であった。

2. 2 測定方法

粉末X線回折 (XRD) 測定は理学 Mini-Flex II で行った。測定条件は管電圧 30 kV、管電流 15 mA で、Ni フィルターを通した CuK α 線を用いた。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察は、TOPCON EM-002B を用い、加速電圧 200 kV で行った。

3. 結果と考察

3. 1 生成物の収量

Fig. 1 に得られた生成物の収量を示す。FeCl₂-FeSO₄ 系、 $X_{Cl}=0$ での収量は 1.09 g であったが、 X_{Cl} 比の増加とともに減少し、 $X_{Cl}=1.0$ になると 0.51 g になった。FeSO₄-NaNO₃ 系では、NO₃/Fe(II) 比とともに収量はわずかに増加し、NO₃/Fe(II) = 1.0 では 1.23 g になった。また、FeCl₂-NaNO₃ 系では、NO₃/Fe(II) 比の増加による収量の変化は認められなかった。さらに、FeCl₂-FeSO₄-NaNO₃ 系では、 X_{Cl} 比が低下し、NO₃/Fe(II) 比が増加すると、収量は増加した。これらのことから、

Fig. 1 Yield of the products formed in FeCl₂-FeSO₄-NaNO₃ systems

SO₄²⁻ や NO₃⁻ はさび粒子の生成を促進すると示唆されるが、その詳細は後に述べる。

3. 2 FeCl₂-FeSO₄、FeSO₄-NaNO₃、FeCl₂-NaNO₃ 系で生成した鉄さび粒子の構造と形態

Fig. 2 (A) に FeCl₂-FeSO₄ 系、種々の X_{Cl} 比で調製した物質の XRD パターンを示す。 $X_{Cl}=0 \sim 0.50$ では、塩基性酸化硫酸鉄の一種である Schwertmannite (Fe₈O₈(OH)₆SO₄) の回折ピークのみが現れた (ICDD No. 47-1775)。 $X_{Cl}=0.75$ になると、Schwertmannite に加え、 β -FeOOH のピークもわずかに見られたが、Schwertmannite の回折強度はいずれの X_{Cl} 比でも大きな

Fig. 2 XRD patterns of the products formed at different molar ratios X_{Cl} and NO₃/Fe(II) in (A) FeCl₂-FeSO₄, (B) FeSO₄-NaNO₃ and (C) FeCl₂-NaNO₃ systems
○: Schwertmannite △: Natrojarosite
□: β -FeOOH

Fig. 3 TEM pictures of the particles yielded at different X_{Cl} in $FeCl_2$ - $FeSO_4$ system

変化はなかった。さらに $X_{Cl}=1.0$ では、Schwertmannite は消失し、 β - $FeOOH$ のピークのみになった (No. 34-1266)。生成した Schwertmannite の結晶子径を Scherrer 式を用い、(212)ピークから求めたところ、 $X_{Cl}=0\sim 0.75$ ではいずれも約 5 nm でほぼ一定であった。Fig. 2 (B) に $FeSO_4$ - $NaNO_3$ 系、 $NO_3^-/Fe(II)=0\sim 1.0$ で合成した物質の XRD パターンを示す。 $NO_3^-/Fe(II)=0\sim 0.75$ では、Schwertmannite のピークのみが現れ、その回折強度、結晶子径に大きな変化は見られなかった。また、 $NO_3^-/Fe(II)=0.50$ では、 SO_4^{2-} を含有する Natrojarosite ($NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) による鋭いピークが新たに現れた (No. 51-1567)。 $NO_3^-/Fe(II)=1.0$ になると Natrojarosite の回折強度は急激に増加し、同時に Schwertmannite の強度は低下した。Fig. 2 (C) に示す $FeCl_2$ - $NaNO_3$ 系、 $NO_3^-/Fe(II)=0\sim 1.0$ での生成物の XRD パターンには、いずれの $NO_3^-/Fe(II)$ 比でも β - $FeOOH$ のピークのみが現れたが、 $NO_3^-/Fe(II)$ 比の増加による回折強度の変化はほとんど認められなかった。さらに、 β - $FeOOH$ の (310) ピークから求めた結晶子径は、いずれの $NO_3^-/Fe(II)$ 比でも約 45 nm であった。

Fig. 3 に $FeCl_2$ - $FeSO_4$ 系、種々の X_{Cl} 比で得られた試料の TEM 写真を示す。 $X_{Cl}=0$ では、平均長軸長 200 nm、平均短軸長 20 nm の棒状 Schwertmannite 粒子のみで、 X_{Cl} 比の増加による粒子形態の違いは見られなかった。 $X_{Cl}=0.75$ になると棒状 Schwertmannite 粒子に加え、長軸長約 120 nm、短軸長約 25 nm の紡錘状 β - $FeOOH$ 粒子もわずかに現れた。さらに、 $X_{Cl}=1.0$ では、紡錘状 β - $FeOOH$ 粒子のみになり、粒子サイズは長軸長約 150 nm、短軸長約 30 nm とわずかに増加した。これらのことから、 $FeCl_2$ - $FeSO_4$ 系では、 SO_4^{2-} は β - $FeOOH$ の粒子成長を抑制するが、 Cl^- は Schwertmannite 粒子の成長に大きく関与しないことが示唆される。Fig. 4 に $FeSO_4$ - $NaNO_3$ 系、種々の $NO_3^-/Fe(II)$ 比で生成した物質の TEM 写真を示す。 $NO_3^-/Fe(II)=0\sim 0.75$ では、長軸長約

Fig. 4 TEM pictures of the particles formed at different $NO_3^-/Fe(II)$ ratios in $FeSO_4$ - $NaNO_3$ system

Fig. 5 TEM pictures of the particles generated at different $NO_3^-/Fe(II)$ ratios in $FeCl_2$ - $NaNO_3$ system

200 nm、短軸長約 20 nm の棒状 Schwertmannite 粒子が見られ、その粒子サイズは $NO_3^-/Fe(II)$ 比が増加してもほぼ一定であった。また、 $NO_3^-/Fe(II)=0.50$ では、六角板状 Natrojarosite 粒子が生成し、 $NO_3^-/Fe(II)=1.0$ になると粒子サイズは約 4 μm に増加した。 $FeCl_2$ - $NaNO_3$ 系、種々の $NO_3^-/Fe(II)$ 比で得られた生成物の TEM 写真を Fig. 5 に示す。 $NO_3^-/Fe(II)=0$ では、長軸長約 150 nm、短軸長約 30 nm の紡錘状 β - $FeOOH$ 粒子が見られたが、 $NO_3^-/Fe(II)$ 比による粒子形態の変化は認められなかった。したがって、 NO_3^- は Schwertmannite および β - $FeOOH$ の粒子成長に影響しないことが明らかになった。

これらの結果から、 SO_4^{2-} は SO_4^{2-} を含有する Schwertmannite や Natrojarosite の、 Cl^- は Cl^- を構造内に取り込んだ β - $FeOOH$ の生成を促進するが、 NO_3^- は鉄さび粒子の生成、結晶化に大きく影響しないことが明らかになった。

3. 3 $FeCl_2$ - $FeSO_4$ - $NaNO_3$ 系で生成した鉄さび粒子の構造と形態

Fig. 6 に $FeCl_2$ - $FeSO_4$ - $NaNO_3$ 系、 $X_{Cl}=0.25\sim 0.75$ 、 $NO_3^-/Fe(II)=0.25\sim 1.0$ で調製した物質の XRD パターンを示す。 $X_{Cl}=0.25$ 、 $NO_3^-/Fe(II)=0.25\sim 0.75$ では、いずれの $NO_3^-/Fe(II)$ 比でも主生成物は Schwertmannite で、

Fig. 6 XRD patterns of the products formed at different molar ratios X_{Cl} and $\text{NO}_3^-/\text{Fe(II)}$ in $\text{FeCl}_2\text{-FeSO}_4\text{-NaNO}_3$ systems
○ : Schwertmannite △ : Natrojarosite

その回折強度と結晶子径はほぼ一定であった。また、Natrojarosite の強度は $\text{NO}_3^-/\text{Fe(II)}$ 比とともに増加し、 $\text{NO}_3^-/\text{Fe(II)} = 1.0$ になると Natrojarosite が主生成物になった。同様の傾向は、 $X_{\text{Cl}} = 0.50 \sim 0.75$ でも確認できたが、 X_{Cl} 比が増加すると Natrojarosite の強度は急激に低下した。したがって、 $\text{FeCl}_2\text{-FeSO}_4\text{-NaNO}_3$ 系での鉄さび粒子の形成には、 SO_4^{2-} が最も影響し、Schwertmannite の生成を強く促進することが明らかになった。このことは、 $\text{FeCl}_2\text{-FeSO}_4$ 系および $\text{FeSO}_4\text{-NaNO}_3$ 系で得られた結果

と一致する。

Fig. 7 に $\text{FeCl}_2\text{-FeSO}_4\text{-NaNO}_3$ 系、 $X_{\text{Cl}} = 0.25 \sim 0.75$ 、 $\text{NO}_3^-/\text{Fe(II)} = 0.25 \sim 1.0$ で得られた粒子の TEM 写真を示す。 $X_{\text{Cl}} = 0.25$ 、 $\text{NO}_3^-/\text{Fe(II)} = 0.25 \sim 0.75$ では、長軸長約 200 nm、短軸長約 20 nm の棒状 Schwertmannite 粒子が現れ、その粒子形態は、 $\text{NO}_3^-/\text{Fe(II)} = 0$ とほぼ一致した。さらに、 $\text{NO}_3^-/\text{Fe(II)} = 1.0$ になると約 5 μm の Natrojarosite 粒子が現れた。これらのことは、 Cl^- および NO_3^- は Schwertmannite の粒子成長に影響しないことを示唆している。 $X_{\text{Cl}} = 0.50, 0.75$ でも同様の傾向が認められ、いずれの X_{Cl} 比でも $\text{NO}_3^-/\text{Fe(II)}$ 比の増加による Schwertmannite の粒子形態の変化は見られなかった。

これらの結果を基に、 $\text{FeCl}_2\text{-FeSO}_4\text{-NaNO}_3$ 系での主生成物を **Fig. 8** に示す。 SO_4^{2-} が存在する $X_{\text{Cl}} = 0 \sim 0.75$ 、 $\text{NO}_3^-/\text{Fe(II)} = 0 \sim 1.0$ では、 SO_4^{2-} を含有する Schwertmannite および Natrojarosite が主生成物であった。また、 $\beta\text{-FeOOH}$ は SO_4^{2-} が存在しない $X_{\text{Cl}} = 1.0$ 、 $\text{NO}_3^-/\text{Fe(II)} = 0 \sim 1.0$ で主生成物となったが、 NO_3^- はいずれの X_{Cl} 、 $\text{NO}_3^-/\text{Fe(II)}$ 比でも鉄さび粒子の結晶化、粒子成長には影響しなかった。よって、 $\text{FeCl}_2\text{-FeSO}_4\text{-NaNO}_3$ 系でも $\text{FeCl}_2\text{-FeSO}_4$ 系、 $\text{FeCl}_2\text{-NaNO}_3$ 系、 $\text{FeSO}_4\text{-NaNO}_3$ 系と同様に、 SO_4^{2-} は棒状 Schwertmannite 粒子の、 Cl^- は $\beta\text{-FeOOH}$ の生成を促進することが明らかになった。その原因を以下に考察する。

Fig. 7 TEM pictures of the particles yielded at different molar ratios X_{Cl} and $\text{NO}_3^-/\text{Fe(II)}$ in $\text{FeCl}_2\text{-FeSO}_4\text{-NaNO}_3$ systems

Fig. 8 Major product formed in $\text{FeCl}_2\text{-FeSO}_4\text{-NaNO}_3$ systems
 ○ : Schwertmannite △ : Natrojarosite
 □ : $\beta\text{-FeOOH}$

3. 4 人工鉄さび粒子の生成，構造および形態に対するアニオンの影響

本研究では，熟成前の溶液の pH は約 3 で，Fe(II) が加水分解する pH7 を大幅に下回っているため，Fe(II) の加水分解反応は律速である。したがって，鉄さび粒子は Eq. (1) のように Fe(II) が空気流通下での熟成により酸化した Fe(III) から主に生成すると示唆される。

このことは，熟成前は均一溶液であったが，熟成中に茶色の沈殿が生成することからも支持できる。Fe(III) からの鉄さび粒子の生成は，以下のように報告されている^{9~12)}。Fe(II) の酸化により生成した Fe(III) は水と反応し，ヘキサアクア鉄 (III) 錯体が形成する。(Eq. (2))

ヘキサアクア鉄 (III) 錯体は OH^- と反応し， $[\text{Fe}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(3-n)+}$ になる (プロトリシス化)。(Eq. (3))

$[\text{Fe}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(3-n)+}$ の Fe-OH 基は，隣接する $[\text{Fe}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(3-n)+}$ の水分子との水素結合した後，Eq. (4) のように水分子を放出するオール化反応や，Eq. (5) のような Fe-OH 基とのオキソ化反応により 2 量化する。

このようにして，ヘキサアクア鉄 (III) 錯体のプロトリシス化，オール化，オキソ化が進行し，多量化することで粒子核の形成，成長を経て，様々な鉄さび粒子が生成する。添加したアニオンの中で SO_4^{2-} は，ヘキサアクア鉄 (III) 錯体の生成に影響すると考えられる。Fe(III) とアニオンと親和性の指標である安定度定数 ($\log K$) は，25℃において SO_4^{2-} (4.1)， NO_3^- (1.0)， Cl^- (0.6) と報告されており， SO_4^{2-} は Fe(III) と最も親和性が高い¹³⁾。このため， $\text{FeCl}_2\text{-FeSO}_4$ 系や $\text{FeSO}_4\text{-NaNO}_3$ 系， $\text{FeCl}_2\text{-FeSO}_4\text{-NaNO}_3$ 系では， SO_4^{2-} を含有するアクア鉄 (III) 錯体が生成する。(Eq. (6))

この $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_m(\text{H}_2\text{O})_{6-m}]^{(3-2m)+}$ がプロトリシス化すると， $[\text{Fe}(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_m(\text{H}_2\text{O})_{6-n-m}]^{(3-n-2m)+}$ が形成する。(Eq. (7))

さらに，これらがプロトリシス化，オール化，オキソ化反応を繰り返すことで SO_4^{2-} 含有 Schwertmannite や Natrojarosite が形成する。一方， $\text{FeCl}_2\text{-NaNO}_3$ 系では， $\beta\text{-FeOOH}$ のみが生成し， NO_3^- は $\beta\text{-FeOOH}$ の結晶化，粒子成長に影響しない。安定度定数から， Cl^- や NO_3^- は SO_4^{2-} より Fe(III) との親和性が低いため，Eqs. (1)~(5) の反応に関与せず，粒子核の生成を経て，鉄さび粒子の前駆体が形成する。一般に，酸化鉄粒子の等電点 (IEP) は約 7 であるため，酸性溶液中では粒子表面は正に帯電している⁹⁾。ここで， Cl^- と NO_3^- のイオン化エネルギーを比較すると， NO_3^- は Cl^- より高い¹⁴⁾。したがって， Cl^- はさび粒子の前駆体表面に静電的相互作用により優先的に吸着することで， Cl^- を結晶構造に取り込んだ $\beta\text{-FeOOH}$ が形成する。このため， NO_3^- は鉄さびの生成，結晶化，粒子成長にほとんど影響しないと考えられる。また，TEM 観察から明らかになったように， $\text{FeCl}_2\text{-FeSO}_4$ 系および $\text{FeCl}_2\text{-FeSO}_4\text{-NaNO}_3$ 系， $X_{\text{Cl}} = 0.75 \sim 1.0$ では， X_{Cl} 比の増加により $\beta\text{-FeOOH}$ の粒子サイズは増加した。これは， $\beta\text{-FeOOH}$ の前駆体粒子表面に SO_4^{2-} が吸着し，粒子成長が抑制されたためと示唆される。一方，Fig. 1 に示したように，生成物の収量は， X_{Cl} の低下とともに増加した。Schwertmannite および

β -FeOOH の溶解度積 (K_{sp}) は -40.0, -39.0 で、溶解度は β -FeOOH > Schwertmannite と報告されている^{9,15)}。したがって、 X_{Cl} の減少による収量の増加は、低溶解性の Schwertmannite 粒子の生成が促進したためと考えられる。

以上より、 SO_4^{2-} 、 Cl^- は酸性 Fe(II) 水溶液からの人工鉄さび粒子の生成、構造、形態に影響することから、鋼材の大気腐食では SO_x 、飛来塩分がさび生成に強く寄与することが示唆される。

4. 結 言

鋼材の大気腐食に対する腐食寄与物質である飛来塩分、 SO_x 、 NO_x の影響を解明するため、 $FeCl_2$ - $FeSO_4$ - $NaNO_3$ 混合溶液の空気酸化により人工鉄さび粒子を合成し、得られた物質の構造と粒子形態を調べた。その結果、以下の知見を得た。

(1) SO_4^{2-} は Schwertmannite や Natrojarosite の生成を

促進し、 Cl^- や NO_3^- は、これらの結晶化、粒子成長にほとんど影響しない。

(2) β -FeOOH は、 SO_4^{2-} が存在しない $FeCl_2$ - $NaNO_3$ 系のみで主生成物となるが、 NO_3^- は β -FeOOH の結晶化、粒子成長にほとんど影響しない。

(3) 酸性水溶液中、Fe(II) からの鉄さび粒子の生成は、Fe(III) とアニオンの安定度定数に強く依存する。

(4) Fe(II) 水溶液の空気酸化による人工鉄さび粒子の生成、構造に対するアニオンの影響は Fe(III) と同様に、 $SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$ となる。したがって、鋼材の大気腐食では SO_x 、飛来塩分が強く影響すると示唆される。

[謝辞] 本研究の一部は、JSPS 科学研究費補助金 23760699 および 26420739 の支援を受けた。ここに記して謝意を表する。

References

- 1) Bernal, J. D., D. R. Dasgupta and A. L. Mackay : "The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships", *Clay Miner. Bull.*, **4**, 15-30 (1959)
- 2) Keller, P. : "Occurrence, formation and phase transformation of β -FeOOH in rust", *Werkst. Korros.*, **20**, 102-108 (1969)
- 3) Leygraf, C. and T. E. Graedel : "Atmospheric Corrosion", Wiley-Interscience, New York (2000)
- 4) Ishikawa, T., S. Miyamoto, K. Kandori and T. Nakayama : "Influence of anions on the formation of β -FeOOH rusts", *Corros. Sci.*, **47**, 2510-2520 (2005)
- 5) Kamimura, T., S. Nasu, T. Segi, T. Tazaki, H. Miyuki, S. Morimoto and T. Kubo : "Influence of cations and anions on the formation of β -FeOOH", *Corros. Sci.*, **47**, 2531-2542 (2005)
- 6) Sudakar, S., G. N. Subbanna and T. R. N. Kutty : "Effect of anions on the phase stability of γ -FeOOH nanoparticles and the magnetic properties of gamma-ferric oxide derived from lepidocrocite", *J. Phys. Chem. Solids*, **64**, 2337-2349 (2003)
- 7) Oh, S. J., S. J. Kwon, J. Y. Lee, J. Y. Yoo and W. Y. Choo : "Oxidation of Fe^{2+} ions in sulfate- and chloride-containing aqueous medium", *Corrosion*, **58**, 498-504 (2002)
- 8) Tanaka, H., N. Hatanaka, M. Muguruma, T. Ishikawa and T. Nakayama : "Influence of anions on the formation of artificial steel rust particles prepared from acidic aqueous Fe(III) solution", *Corros. Sci.*, **66**, 136-141 (2013)
- 9) Cornell, R. M. and U. Schwartzmann : "The Iron Oxides", VCS, Weinheim (1996)
- 10) Misawa, T., K. Hashimoto and S. Shimodaira : "On the mechanism of atmospheric rusting of iron and protective rust layer on low alloy steels", *Boshoku-Gijutsu*, **23**, 17-27 (1974)
- 11) Schultz, M., W. Burckhardt and S. T. Barth : "Investigations on thermally forced hydrolysis and phase formation in aqueous iron(III) nitrate solutions", *J. Mater. Sci.*, **34**, 2217-2227 (1999)
- 12) Tamura, H. : "The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel", *Corros. Sci.*, **50**, 1872-1883 (2008)
- 13) Sillen, L. G. and A. E. Martell : "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", The Chemical Society, London, p. 53, 172, 243, 280 (1964)
- 14) Chemical Handbook (Kagaku-Binran) 4th, Maruzen, The Chemical Society of Japan, Tokyo (1993)
- 15) Yu, J. Y., M. Park and J. Kim : "Solubilities of synthetic schwertmannite and ferrihydrite", *Geochem. J.*, **36**, 119-132 (2002)