

氏名(本籍)	三 澤 俊 平 (長野県)
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 3 5 4 号
学位授与年月日	昭和 4 7 年 3 月 2 4 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)金属材料工学専攻
学位論文題目	水溶液中における酸化鉄，オキシ水酸化鉄の生成機構
	(主査)
論文審査委員	教授 下平 三郎 教授 井垣 謙三 教授 沢田 可信 教授 末高 治

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

鉄鋼材料の常温腐食は，そのほとんどが水と空気存在によっておこり，鋼表面の水薄層内で地鉄から溶解した鉄イオンと環境との複雑な反応の結果あらわれる現象である。この鉄さび生成反応は，鉄の腐食の基本的問題であるにもかかわらず，従来，水溶液中における鉄さび生成反応について錯体化学的立場からの研究はほとんどなされておらず，従って，鉄さびの生成機構は未だ明らかでない。

本研究は，鉄の水溶液中における腐食反応機構を明らかにする目的で，鉄イオンの酸化および中和反応によって生ずるオキシ水酸化鉄($\text{FeO}(\text{OH})$)，酸化鉄(Fe_3O_4)などの鉄さび成分の生成機構を錯体化学的に研究し，得られた結果を実際の鉄さび反応に適用したものである。本研究の結果，最初の鉄イオンの状態や最終生成物に至る反応中間体の種類，構造は反応条件に応じて異なり，従って，

鉄イオンの酸化あるいは中和反応に伴って生成してくるこれらの反応中間体の種類および構造が最終生成物の構造を決めてしまうことが判明した。この点から、鉄イオンの酸化や中和反応によって生成してくるいくつかの反応中間体の存在を確かめ、その組成、構造を実験的に推定し、平衡論および速度論的考察を加えて、生成機構を検討した。

第2章 Fe(II)-H₂O, Fe(III)-H₂O系の平衡論的考察

水溶液中における酸化鉄、オキソ水酸化鉄の生成反応は複雑であるが、最終生成物は主として酸化速度と反応に関与する鉄化学種や反応中間体の種類、構造によって決定される。従って、これら鉄化学種の熱力学的安定性を知ることが必要であるが、従来報告されている Fe-H₂O 系の電位-pH 図にはこの系でその存在が確認されているオキソ水酸化鉄が全く考慮されておらず、実際の腐食現象の説明に应用することは困難である。そこで鉄イオン濃度、水素イオン濃度 (pH)、酸化力 (電位) などによって、Fe-H₂O 系の化学種がどのように変化するかを知るために、Fe-H₂O 系の各種鉄化学種の標準生成自由エネルギー (ΔF°) の値を系統的に整理して、 α -, γ -FeOOH, FeOH⁺ などを考慮した Fe-H₂O 系の濃度-pH 図、および電位-pH 図 (25°C) を作成した。

この結果、各種鉄化学種の熱力学的に安定な溶存状態と各種酸化生成物の関係を明確にすることができた。実際の腐食現象ではこれらの関係とともに、反応の過程および機構が最終生成物の種類を決めるうえで重要な役割を果たしていることが判明したので、反応機構を知るための実験を行なった。

第3章 実験方法

鉄イオン溶液の酸化および中和反応を行ない、反応過程および反応に伴って生成する中間体や最終生成物について調べた。対象とする試料が溶液の場合には、可視、紫外吸収スペクトル、レーザーラマンスペクトル、磁化率の測定および鉄イオンの化学分析を、また固相の場合には赤外線吸収スペクトル、遠赤外吸収スペクトルの測定、X線回折、鉄イオンの化学分析などを行なった。

第4章 第一鉄イオン溶液の酸化反応

中性域に比べて鉄イオンの溶解度が大きく、容易に沈澱を生じない強酸性の過塩素酸鉄(II)溶液中における Fe²⁺ と Fe³⁺ との相互作用を調べるために、溶液の吸収スペクトルを測定した。この結果、強酸性の第一鉄イオン水溶液の空気酸化反応に伴って、Fe(II)₁-Fe(III)₃ 錯体 (緑色) の生成することが見出され、磁化率、ラマンスペクトルの測定結果からこの錯体の構造を考察した。

また中性付近の硫酸鉄(II)溶液の空気酸化反応の際、溶液中に Fe(II)₁-Fe(III)₁ 錯体 (緑色) の生ずることを溶液の吸収スペクトルの測定によって新たに見出した。この結果から、緑色錯体に対応する固相である Green Rust の組成も推定することができ、Fe₃O₄ および γ -FeOOH がこれら

中間体を経て生成する過程がわかった。

また中性水溶液における緑色中間体を経ない $r\text{-FeOOH}$ の生成過程を実験結果から推定できた。

第5章 Fe(III)イオン, Fe(II)イオン, および Fe(II)+Fe(III)イオン溶液の中和反応

Fe(III)イオン溶液にアルカリを加えて生ずる褐色沈澱は, 生成直後は約10%程度の配位水を含んだ無定形 FeOOH であり, 従来言われていたような $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (固相) ではないことがわかった。

Fe(II)とFe(III)の量比が1:2の混合水溶液の中和反応においては, $\text{Fe}(\text{II})_1\text{-Fe}(\text{III})_2\text{-(OH)}_6$ なる組成を有する錯体を中間体として Fe_3O_4 の沈澱の生ずることを明らかにした。

第6章 水溶液中における酸化鉄 (Fe_3O_4), オキシ水酸化鉄 ($\alpha\text{-}, r\text{-}, \delta\text{-FeOOH}$, 無定形 FeOOH) の生成機構

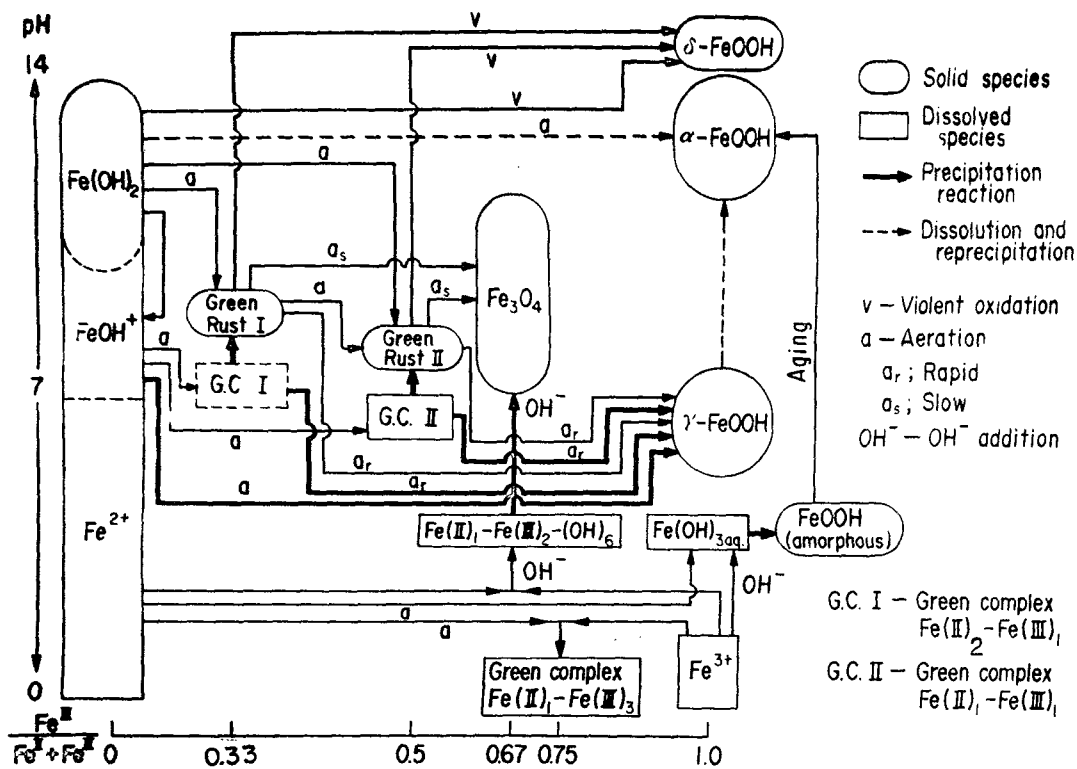
第2章から第5章までの本研究結果と, この系について内外の研究者によっていままでに発表されている研究結果とを比較して, 常温の水溶液における酸化鉄, オキシ水酸化鉄の生成過程についてまとめ, 第1図のような系統的な反応経路図を提出した。図中で従来, 知られていた生成過程 $\text{Fe}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\vee} \delta\text{-FeOOH}$ 以外については本研究により液相も考慮し, 実験結果にもとづいて推定した。すなわち, $\text{Fe}(\text{II})_1\text{-Fe}(\text{III})_1$ 緑色錯体 (G.C. II), $\text{Fe}(\text{II})_1\text{-Fe}(\text{III})_2\text{-(OH)}_6$ 錯体, $\text{Fe}(\text{II})_1\text{-Fe}(\text{III})_3$ 錯体, $\text{Fe}(\text{OH})_{3a q}$, 無定形 FeOOH などの反応中間体を実験的に見出し, 反応経路図に位置づけた。さらに, 全部の過程について, その反応条件のもとでこれらの最終生成物の生成してくる理由を, 実験事実にもとづいて詳細に論じた。生成機構をまとめると,

1. 中性およびアルカリ性領域における Fe(II)固相および Fe(II)-Fe(III) 固相中間体の酸化による酸化鉄, オキシ水酸化鉄の生成

1.1) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を H_2O_2 などによって急激に酸化すると, 直接 $\delta\text{-FeOOH}$ に固相変態する。この変態は六方晶の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 結晶中の O の八面体位置に規則的に配列した Fe(II) を酸化反応によって, O の六方充填をほとんど変えることなく, Fe(III) が八面体位置に無秩序配列した $\delta\text{-FeOOH}$ (六方晶) となるものと考えられる。

1.2) $\alpha\text{-FeOOH}$ もこの pH 域 (アルカリ側) で生ずるが, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ から固相反応による $\alpha\text{-FeOOH}$ への変態は, Fe(III) が 2 原子一組で $\text{Fe}(\text{OH})_2$ のあいている八面体位置に規則的に移動しなければならぬため不可能である。中程度の酸化速度により $\alpha\text{-FeOOH}$ を生ずる反応は, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が溶解して生ずる $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ から出発して進行すると考えるのが妥当である。

1.3) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ をゆっくり酸化すると, 溶液中の陰イオンの影響をうけて, 立方成分の混合し



第1図 水溶液中における酸化鉄，オキシ水酸化鉄の反応経路図（常温）

たGreen Rust IやGreen Rust IIに固相変態したのち，立方晶系の Fe_3O_4 を生ずる。
 1.4) すでに立方成分をおびたGreen Rust IやGreen Rust IIを Fe_3O_4 の生成の場合よりも速い速度で酸化すると，脱プロトン反応も十分に追従できず立方晶系の乱れた $r-FeOOH$ に固相変態すると考えられる。

2 中性および酸性域の液相からの沈澱生成

2.1) OH^- イオン濃度が高いと， $Fe(II)$ から $Fe(III)$ への酸化速度が速く，生じた $Fe(OH)_2^+$ の多核化が進み $Fe-O-Fe$ 橋を作り， $r-FeOOH$ の沈澱を生ずると考えられる。

2.2) OH^- イオン濃度が低いと，水素結合による多量体を形成して沈澱となるが，アルカリ性域に比べ， OH^- イオンが少なく沈澱の脱プロトン反応が困難となるため，10%程度の OH^- あるいは H_2O を含む無定形 $FeOOH$ となり，熟成により $\alpha-FeOOH$ へと変態していくものと考えられる。

2.3) 鉄イオン濃度の差は、最終生成物の種類にはほとんど影響しない。OH⁻ 以外の陰イオンも同様にほとんど影響しないが、 β -FeOOH の生成にはCl⁻, F⁻ の共存が必要であり、また中間化合物Green Rust IおよびGreen Rust IIの生成にはそれぞれCl⁻, SO₄²⁻の共存が必要である。

第7章 大気腐食による鉄さびの生成機構

以上にえられた結果から、鉄の大気腐食におけるさび層について考察し、その生成機構をよく説明できた。すなわち、鉄さび中に存在する無定形物質は、無定形FeOOHと無定形に近い微細結晶である δ -FeOOHが主成分であって、安定したさび層を有する耐候性鋼にみられる無定形さび層は、これらの成分からなり、大気から鋼表面への酸素や水の侵入を防ぎ、鋼を防食するものと説明した。

第8章 結 論

第2章から第7章までの研究結果を総括した。

審査結果の要旨

鉄鋼材料の常温、大気中における腐食（大気腐食）は、工業上からも腐食学の上からも重要な問題であるが、その腐食反応機構は、未だ十分に解明されていない。著者は大気腐食は雨露によって進行し、さび層は、水溶液（雨露）中の第一鉄イオンの空気酸化によって生ずる FeOOH 、 Fe_3O_4 などの沈でんによって形成されるとする立場から、水溶液中におけるこれらさび成分の生成機構を錯体化学的に、系統的に研究した。本論文はその成果をまとめたものであって、全文8章からなる。

第1章は緒論である。

第2章では、 $\text{Fe(II)}-\text{H}_2\text{O}$ 系および $\text{Fe(III)}-\text{H}_2\text{O}$ 系を化学平衡論的に考察し、 FeOH^+ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $r\text{-FeOOH}$ などを考慮した新しい電位-pH図（25℃）を作成した。

第3章は実験方法である。

第4章は第一鉄イオン水溶液における空気酸化反応について述べている。強酸性水溶液では $\text{Fe(II)}_1-\text{Fe(III)}_3$ 錯体（緑色）、中性水溶液では $\text{Fe(II)}_1-\text{Fe(III)}_1$ 錯体（緑色）を生ずることを、可視、紫外吸収スペクトル、レーザーラマンスペクトル、磁化率の測定などによって新たに見出している。また、中性水溶液における Fe_3O_4 および $r\text{-FeOOH}$ の生成過程を実験結果から論じている。

第5章では鉄イオン水溶液における中和反応について述べ、第二鉄イオン水溶液からは無定形 FeOOH の沈でん、 Fe(II) と Fe(III) の量比が1:2の水溶液からは $\text{Fe(II)}_1-\text{Fe(III)}_2-(\text{OH})_6$ 錯体を中間体として Fe_3O_4 の沈でんを生ずることを明らかにしている。

第6章では実験結果をまとめ、酸化鉄（ Fe_3O_4 ）、オキソ水酸化鉄（ α -, r -, δ - FeOOH ）、無定形 FeOOH 、緑さびなどの鉄さび成分の生成機構を詳細に論じ、系統的な反応経路図を提出している。

第7章では、以上にえられた結果から、鋼の大気腐食におけるさび層について考察し、耐候性鋼の耐食性を、無定形 FeOOH と $\delta\text{-FeOOH}$ のさび層によって説明している。

第8章は総括である。

以上要するに本論文は、鋼の大気腐食におけるさび成分の、水溶液からの生成機構を明らかにして、鋼の大気腐食に対するさび層による防食法について新しい知見を加えたものであって、この成果は金属工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。