

2000

Quantitative Analysis of Ultra-Fine Goethite in Rust Layer on Steel Using Mossbauer and X-Ray Diffraction Spectroscopy

Masato Yamashita

Toshihei Misawa

H. E. Townsend

D. C. Cook

Old Dominion University, dccook@odu.edu

Follow this and additional works at: https://digitalcommons.odu.edu/physics_fac_pubs

 Part of the [Metallurgy Commons](#), and the [Physics Commons](#)

Repository Citation

Yamashita, Masato; Misawa, Toshihei; Townsend, H. E.; and Cook, D. C., "Quantitative Analysis of Ultra-Fine Goethite in Rust Layer on Steel Using Mossbauer and X-Ray Diffraction Spectroscopy" (2000). *Physics Faculty Publications*. 215.
https://digitalcommons.odu.edu/physics_fac_pubs/215

Original Publication Citation

Yamashita, M., Misawa, T., Townsend, H. E., & Cook, D. C. (2000). Quantitative analysis of ultra-fine goethite in rust layer on steel using Mossbauer and x-ray diffraction spectroscopy. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 64(1), 77-78. doi:10.2320/jinstmet1952.64.1_77

メスバウアー分光と X 線回折を併用した鉄鋼さび層中の超微細ゲーサイトの定量分析

山下正人¹ 三澤俊平² H. E. Townsend³ D. C. Cook⁴

¹姫路工業大学工学部機械工学科 ²室蘭工業大学工学部材料物性工学科

³Homer Research Laboratories, Bethlehem Steel Corporation ⁴Department of Physics, Old Dominion University

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 1 (2000), pp. 77-78
© 2000 The Japan Institute of Metals

Quantitative Analysis of Ultra-Fine Goethite in Rust Layer on Steel Using Mössbauer and X-ray Diffraction Spectroscopy

Masato Yamashita¹, Toshihei Misawa², H. E. Townsend³ and D. C. Cook⁴

¹Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Himeji Institute of Technology, Himeji 671-2201

²Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran 050-8585

³Homer Research Laboratories, Bethlehem Steel Corporation, Bethlehem 18016 U.S.A.

⁴Department of Physics, Old Dominion University, Norfolk 23529 U.S.A.

We have proposed determination procedure of the relative amounts of rust constituents of steel. Mössbauer spectroscopy provides the relative amounts of crystalline rust constituents including ultra-fine crystals. A quantitative analysis of ultra-fine crystals is possible with the resolution of several percent by comparing the Mössbauer results with the relative amounts of rust constituents determined by X-ray diffraction spectroscopy.

(Received August 23, 1999; In Final Form November 15, 1999)

Keywords: atmospheric corrosion, weathering steel, rust layer, goethite, Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction spectroscopy

1. 緒 言

構造用鉄鋼材料の大気腐食特性を理解し、長期にわたる維持管理負担の低減をはかることが、現代の材料科学の重要課題である¹⁾。したがって、鋼材の大気腐食さび層の保護機能に関し活発な研究がなされている²⁾。その際さび層構成物質の定量は、一般に X 線回折法によりなされている。この方法は 15 nm 程度より大きな結晶粒を有するさび物質には有効である³⁾が、さび層構成物質の大きな割合を占める超微細結晶性物質はいわゆる X 線的非晶質物質(XRA)に含まれ、その構造や保護機能は未だ明確ではない^{4,5)}。

本報は、メスバウアー分光と X 線回折(XRD)を用い、耐候性鋼さび層の防食性を担うゲーサイト(α -FeOOH 構造)⁶⁾の結晶粒径を考慮したさび層構成物質の定量法を提案する。

2. 耐候性鋼さび層のメスバウアースペクトル

自然形成する安定さび層⁶⁾により耐大気腐食性を有する耐候性鋼(JIS G 3114)を Pennsylvania 州 Saylorsburg に南向き 30° 傾斜で 16 年間大気暴露し形成したさび層について、⁵⁷Co を線源とし 300 K と 77 K で測定したメスバウアースペクトル(MS)を Fig. 1 に示す。暴露地は、飛来塩分量が少なく安定さび層が形成しやすい環境である。16 年間の暴露により、XRA とゲーサイトを主体とした防食機能を有するさび層の形成が期待できる。XRD によれば安定さび層の主成分は Cr 置換超微細ゲーサイト⁷⁾(Cr-Substituted Fine Goethite: Cr-FG)であるが、Cr 置換量が多いと Cr 置換超微細ゲーサイト(Cr-Substituted Ultra-Fine Goethite: Cr-UFG)になり⁸⁾、XRD では同定が困難である。

Fig. 1(a), (b) の 300 K での MS において、磁気分裂成分は室温で反強磁性を示すゲーサイトに対応する。種々の粒径を有する人工育成ゲーサイト^{6,9)}の MS と透過電子顕微鏡に

よる直接観察を考慮すると、このゲーサイトは結晶粒径が約 15 nm 以上のものに相当し^{10,11)}、Goethite(m)と記す。また、強度の強い四極子分裂成分が認められる。飛来塩分の影響の少ない内陸での大気暴露では β -FeOOH が生成しないと推測され、この四極子分裂成分は、超微細結晶であるため室温で超常磁性のゲーサイトおよび常磁性の γ -FeOOH によると考えられる。

77 K では、磁気分裂成分強度が増加しており、約 15 nm 以下の粒径を有する超微細ゲーサイト(UFG)によると考えられる。このゲーサイトは、約 8~15 nm の粒径を有する UFG であり^{10,11)}Goethite(s1)と記す。四極子分裂成分は全スペクトル積分強度の 33% に相当し、低温でもなお超常磁性の粒径約 8 nm 以下の UFG¹¹⁾(Goethite(s2))や γ -FeOOH に起因すると考えられる。

3. 超微細ゲーサイトを考慮した定量分析法

Pennsylvania 州 Bethlehem に南向き 30° 傾斜で 15 年間大気暴露した耐候性鋼について、前述の MS 解析を考慮してさび層構成物質を定量分析した。まず、さび層の MS を測定し各ピークの積分強度を求め、Fe 原子核の相対的な無反跳分率を考慮して、さび層を構成する結晶性オキシ水酸化鉄の相対的質量割合^{3,11)}を計算した。また、KCl 内部標準法による XRD から、XRA を含めたさび層構成物質の質量比を求めた。結果をそれぞれ Table 1 の(a)および(b)に示す。

XRD および MS によるゲーサイト、 β -FeOOH、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 の定量結果を、それぞれ α_X 、 β_X 、 γ_X 、 M_X および α_M 、 β_M 、 γ_M 、 M_M とする。 α_M は Goethite(m+s1+s2) に一致する。また、XRA の質量割合は、 $100 - (\alpha_X + \beta_X + \gamma_X + M_X) \%$ となる。耐候性鋼さび層中の β -FeOOH、 γ -FeOOH および Fe_3O_4 は通常超微細結晶ではなく、XRD により定量可

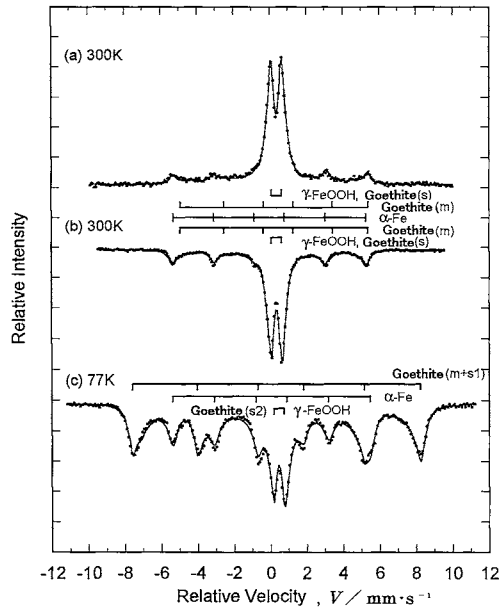


Fig. 1 Scattering (a) and transmission (b), (c) Mössbauer spectra of the rust layer formed on the weathering steel exposed in Saylorburg, Pa. for 16 years.

能であるため、 β_X , γ_X , M_X はそれぞれの真の質量割合 β , γ , M を示す。一方、 α_X には Goethite(m) が主として反映される。真のゲーサイト質量割合 α を求めるには、Goethite(s1, s2) の UFG をさらに考慮する必要がある。上述の $\gamma = \gamma_X$ を考慮すると、

$$\alpha = \alpha_M \cdot \gamma_X / \gamma_M \quad (1)$$

と関係づけられる。式(1)により得られた α , β , γ , M および本質的に原子配列に短範囲の周期性のみを有する非晶質物質の定量結果を、Table 1(c) に示す。XRA の大部分は UFG であることがわかる。

Fig. 2 に示すように、Cr を含む耐候性鋼のさび層主要構成物質が、暴露期間と共に γ -FeOOH から XRA を経て最終安定状態の Cr-FG へ変化することが知られている⁶⁾。この相変化と共に α_X / γ_X が増加し、 $\alpha_X / \gamma_X > 2$ の領域で腐食速度が極めて低下することが指摘されている^{9,12,13)}。 $\alpha_X / \gamma_X > 2$ の領域を Fig. 2 に影付きで示すと、XRA が最も多い時期から Cr-FG が増加する時期に一致する。すなわち、さび層が最終安定状態になる前に、 γ -FeOOH の減少が停止した段階で腐食速度は低下する。これは、前述した XRA の主体が UFG であることに関連すると考えられる。耐候性鋼さび層中の UFG は Cr-UFG であることが指摘されており¹⁴⁾、前述の γ -FeOOH \rightarrow XRA \rightarrow Cr-FG の変化⁶⁾は、本研究の結果から γ -FeOOH \rightarrow Cr-UFG \rightarrow Cr-FG となる。すなわち、Cr-FG が主体となる前段階で Cr-UFG が生成し XRA の主体となる時期から、耐候性鋼の腐食速度は低下し始めると結論される。

4. 結 言

メスbauer分光法を利用して、耐候性鋼さび層中の超微細ゲーサイトおよび他の酸化鉄とオキシ水酸化鉄の定量を行った。X線回折法により算出されるX線の非晶質さびを含むさび層構成物質の質量割合と比較することにより、超微細ゲーサイトを考慮したさび層構成物質の定量分析ができることが判明した。

文 献

- 1) K. Nishikawa: Journal of the Japan Society of Civil Engineers, **83**(1998), 35-37.
- 2) T. Misawa, M. Yamashita and H. Nagano: Materia Japan, **35**(1996), 783-789.

Table 1 Fraction of each ferric oxyhydroxide in the rust layer obtained from Mössbauer spectra (a), and that of each rust constituent obtained from X-ray diffraction spectra (b) and that calculated (c) by comparing (a) and (b), in mass percent. The rust layer was formed on the weathering steel coupon exposed in Bethlehem, Pa. for 15 years.

(a)	Goethite(m) (Cr-FG)	Goethite(s1) (Cr-UFG)	Goethite(s2)	Goethite(m+s1+s2) α_M	γ_M
	16	59	9	84	16
(b)	α_X (Cr-FG)	β_X	γ_X	M_X	X-ray Amorphous
	40	0	14	4	42
(c)	α (Cr-FG+Cr-UFG)	β	γ	M	Amorphous
	74	0	14	4	8

Goethite(m): magnetic goethite (>15 nm)

Goethite(s1): superparamagnetic goethite (<15 nm) exhibiting magnetic sextet at 77 K

Goethite(s2): superparamagnetic goethite (<8 nm) exhibiting superparamagnetic doublet at 77 K

Cr-FG: Cr-Substituted Fine Goethite

Cr-UFG: Cr-Substituted Ultra-Fine Goethite

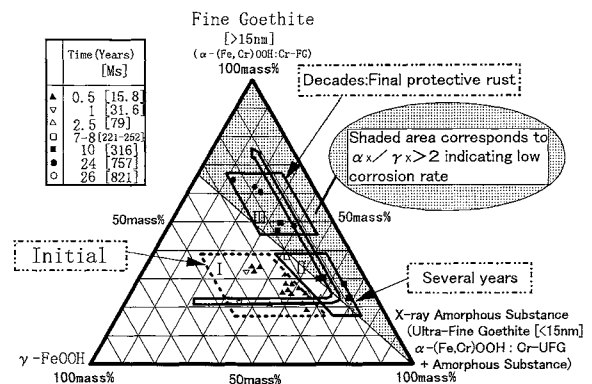


Fig. 2 Long-term change in relative amounts of rust constituents on weathering steel. The shaded area shows mass ratio of goethite and γ -FeOOH, α_X / γ_X , larger than 2, determined by X-ray diffraction spectroscopy.

- 3) S. J. Oh and D. C. Cook: J. Applied Physics, **85**(1999), 329-332.
- 4) H. Okada, Y. Hosoi, K. Yukawa and H. Naitoh: Tetsu-to-Hagane, **55**(1969), 355-365.
- 5) T. Misawa, M. Yamashita, Y. Matsuda, H. Miyuki and H. Nagano: Tetsu-to-Hagane, **79**(1993), 69-75.
- 6) M. Yamashita, H. Miyuki, H. Nagano and T. Misawa: Corrosion Engineering, **43**(1994), 26-32.
- 7) M. Yamashita, H. Miyuki, H. Nagano and T. Misawa: Tetsu-to-Hagane, **83**(1997), 448-453.
- 8) M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano and T. Misawa: Corros. Sci., **36**(1994), 283-299.
- 9) M. Yamashita and T. Misawa: Proc. NACE 53rd Annual Conference (Corrosion 98), San Diego, NACE International, (1998), pp. 357/1-357/9.
- 10) D. C. Cook, R. Balasubramanian, S. J. Oh and M. Yamashita: Proc. 6th Latin American Conference on Applications of the Mössbauer Effect, Cartagena de Indias, Columbia, September 13-19, (1998), Paper A14-T5-O.
- 11) D. C. Cook, R. Balasubramanian, S. J. Oh and M. Yamashita: Hyperfine Interactions, (1999), In press.
- 12) M. Yamashita, H. Miyuki and H. Nagano: Sumitomo Metals, **47**(1995), 4-10.
- 13) M. Yamashita and T. Misawa: J. Surface Sci. Soc. Japan, **20**(1999), 235-242.
- 14) M. Yamashita, T. Misawa, S. J. Oh, R. Balasubramanian and D. C. Cook: Corrosion Engineering, (2000), In press.