

# 古代鉄試料鑄の状態分析

金子 克美

- 
- |                             |  |
|-----------------------------|--|
| 1. はじめに                     | 5. $\text{SO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ の化学吸着性 |
| 2. 古代出土鉄器鑄中の含水酸化鉄           | 6. 硫酸イオンと塩素イオンの吸着                              |
| 3. $\text{FeOOH}$ 微細結晶の表面構造 | 7. 表面修飾と性質変化                                   |
| 4. $\text{FeOOH}$ 結晶の電気伝導性  |  |
- 

## 論文要旨

古墳出土鉄器の腐食生成物には主として  $\alpha\text{-FeOOH}$  と  $\gamma\text{-FeOOH}$  とが含まれる。古墳出土鉄器の保存には  $\text{FeOOH}$  微結晶の構造と表面化学性が重要な働きをするとみられる。鉄器の腐食に関連する,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  と  $\text{FeOOH}$  結晶との相互作用, 更に  $\text{FeOOH}$  結晶の不活性化について論ずる。

## 1. はじめに

含水酸化鉄 (FeOOH) は鉄系合金の腐食生成物の主成分であり、 $\alpha$ -、 $\beta$ -および $\gamma$ -型の結晶形をとることが多い。腐食生成物には他に強磁性の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (マグネタイト) と無定形含水酸化鉄とが含まれる。<sup>[1~6]</sup> 鉄の腐食は鉄が  $\text{Fe}^{2+}$  として溶解後さらに上記物質へと変換してゆく過程である。<sup>[7]</sup> この腐食過程はすでに形成されている錆層の影響を受ける。緻密な十分厚い錆層は腐食の進行を止めるが、水分子、酸素分子および  $\text{SO}_2$  分子が透過しやすい錆層はむしろ腐食を促進する傾向にある。この錆による腐食促進効果は含水酸化鉄の表面活性および電子物性に密接に関係しているよう。たとえば、含水酸化鉄表面は  $\text{SO}_2$  を化学吸着し、吸着  $\text{H}_2\text{O}$  と反応して硫酸を生ずる。この硫酸は下地の鉄を溶解するであろう。また含水酸化鉄結晶は酸素欠陥および表面化学吸着の影響によって、電子伝導性を大きく変える。電子伝導性は鉄が溶解するとき放出される電子消費に密接に関係する。<sup>[8,9]</sup> このように含水酸化鉄の表面物性は鉄の腐食を支配する重要因子のひとつである。この含水酸化鉄の表面物性を特徴づけているものに表面水酸基がある。表面水酸基は含水酸化鉄表面を親水的にしており、腐食促進作用の一因でもある。しかし、表面水酸基の反応性を利用すると、表面水酸基を有機分子で置換できる。表面が疎水的になった含水酸化鉄は高分子膜によるコートにも適し、さらに耐腐食性も持っているであろう。これらの基本的理解は出土鉄器の性質を解明するのに役立つであろう。さらには出土鉄器の修復と保全に寄与すると思われる。したがって、本論文では合成含水酸化鉄結晶の構造、電気的性質および気体・イオン吸着性を述べると共に、表面変性による含水酸化鉄の表面性質の変化を論ずる。

## 2. 古代出土鉄器錆中の含水酸化鉄

一般の鉄系合金の大気中および土壌中の腐食生成物の組成と高次構造については長い研究の歴史がある。<sup>[10~12]</sup> 特に大気中生成錆に関する研究は多い。X線回折による研究から、工業地帯と田園地帯で生成する大気腐食生成物は黄色粉末状の  $\alpha$ -FeOOH、オレンジ色の  $\gamma$ -FeOOH、黒色の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  および褐色の無定形含水酸化鉄を含んでいる。一方海岸地帯では上記物質以外にオレンジ色の  $\beta$ -FeOOH も含まれる。これらの成分物質は後に述べる独特の結晶構造 (無定形含水酸化鉄以外では) を持つので、OH あるいは Fe-O 結合に由来する特徴的赤外吸収スペクトルを示す。そのため赤外分光法も鉄錆中の成分解析に力を発揮する。X線回折と赤外分光は相補的に利用される。腐食生成物のX線回折を測定すると、通常ブロードなピークからなる回折チャートが得られる。X線回折ピークがブロードなのは、結晶が微細であることを示しており、半値幅から結晶子径が決定される。鉄錆中の含水酸化鉄類は  $500\text{\AA}$  以下の結晶であることが多く、微結晶同士が凝集して  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  結晶あるいはさらに微細な無定形含水酸化鉄と高次構造を形成する。<sup>[11]</sup> この酸化物

層は大きさと形状の異なる各種の細孔を持ち、分子吸着、酸素や水蒸気の透過あるいはイオンの透過に関係する。細孔の形状決定は一層困難なために、大きさだけで細孔は分類されている。細孔径が  $500 \text{ \AA}$  以上をマクロ孔、 $20 \sim 500 \text{ \AA}$  の細孔をメゾ孔、 $20 \text{ \AA}$  以下のものをマイクロ孔と呼ぶ。<sup>[14,15]</sup> マクロ孔とメゾ孔は結晶間あるいは結晶凝集粒子間の空隙に由来することが多い。含水酸化鉄類は表面欠陥のみならず結晶内にマイクロ孔を持っている。<sup>[16]</sup> 特にマイクロ孔は比較的強い分子吸着を起こすので、腐食過程で重要な働きをしているとみられる。

古代出土鉄器錆の場合はどうであろうか。古代出土鉄器錆の研究は著しく遅れているが、未知の部分については通常の錆の知見が役立つであろう。<sup>[17]</sup> ここでは荒井らによる研究を紹介する。<sup>[18]</sup> 彼らは古墳からの出土鉄器錆をX線回折、赤外分光法、磁気測定および選択酸溶解法により調べた。鉄錆をまず摩砕して、各種の酸を用い特定の物質のみを溶解除去しながら成分物質を決定した。大きな鉄錆を数 mm 粒子に碎き、ハンディ磁石で強磁性的粒子と非強磁性的粒子に分けてから、前述の検討に入った。図1に羽生古墳（福井県、5世紀）出土の鉄剣錆の磁性および非磁性部分のX線回折パターンを示す。参考のために合成  $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$  および  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が  $0.50 : 0.25 : 0.25$  の比で混ざった試料のX線回折図も示す。この図より明らかなことに、鉄剣錆中にも大気腐食生成物と同様な  $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$  および  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が存在する。ただし、鉄剣錆中には相当量の Si を含む物質が存在する。この回折図から  $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$  および  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の結晶子径を求めてみると  $500 \text{ \AA}$  以下であった。磁性試料と非磁性試料との差異は強磁性物質の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ピークの差にある。つまり、磁性試料での  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ピークは、非磁性試料のものより著しく大きい。磁性部分は錆の内側に生じ、非磁性部分は酸素輸送の容易な錆の外側にあるものと思われる。これら錆物質は  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  程度の比表面積を示す。比表面積は試料 1 g 当りの表面部分の面積であり、結晶が小さいほど、あるいは細孔が多いほど大きくなる。 $10 \text{ m}^2/\text{g}$  の比表面積値は試料を摩砕すると  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  にまで増加する。典型的コロイド粒子は比表面積値で数十  $\text{m}^2/\text{g}$  を示すので、鉄剣錆の成分結晶もコロイド粒子挙動を示すと予想される。荒井らの検討によれば、数カ所の古墳出土鉄器錆の成分

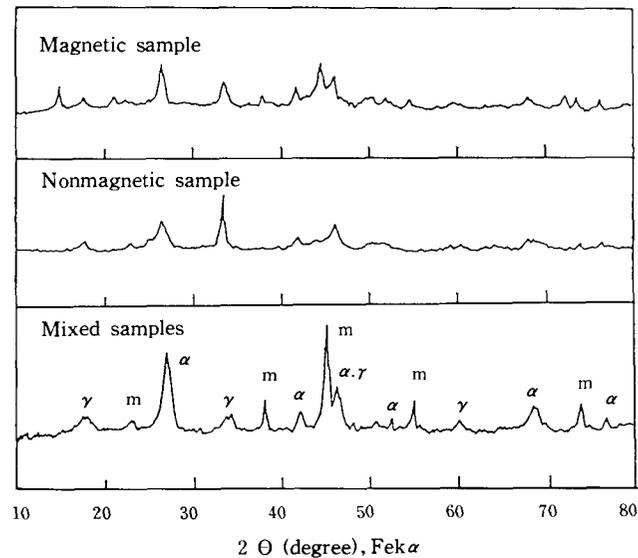


図1 古墳出土鉄剣錆と  $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$  および  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (混合比  $0.5 : 0.25 : 0.25$ ) のX線回折図。ここで鉄剣錆は磁性部と非磁性部とに分けてある。 $\alpha$  :  $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma$  :  $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $m$  :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

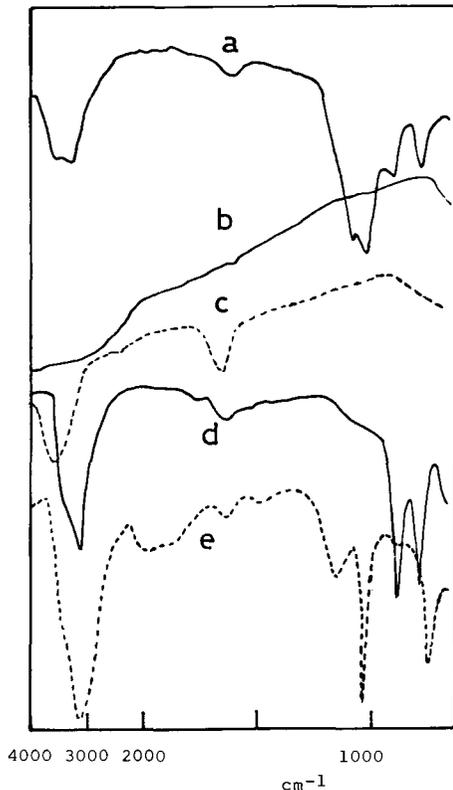


図2 赤外吸収スペクトル  
 a : 古墳出土鉄剣錆の非磁性部分  
 b :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$       c : 無定形含水酸化鉄  
 d :  $\alpha\text{-FeOOH}$     e :  $\gamma\text{-FeOOH}$

特性吸収帯を持っているが、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と無定形含水酸化鉄ではみられない。鉄剣錆のスペクトルには $\alpha\text{-FeOOH}$ と $\gamma\text{-FeOOH}$ のピークがみられる。検量線を用いると赤外スペクトルからも定量が可能である。しかしながら錆中の成分定量はまだ検討が必要と思われる。

### 3. FeOOH 微細結晶の表面構造

$\alpha$ -,  $\beta$ -および $\gamma\text{-FeOOH}$ 微細結晶は $\text{Fe}^{2+}$ あるいは $\text{Fe}^{3+}$ 溶液の加水分解によって簡単に調製できる。各FeOOH結晶は特徴的な結晶形態と構造を持っている。<sup>[19~23]</sup> $\alpha$ -および $\gamma\text{-FeOOH}$ は薄板状結晶でC軸方向に延びている。一方、 $\beta\text{-FeOOH}$ は棒状結晶であり、やはりC軸方向に延びている。図3に模型的な結晶形態が示されている。これらの結晶形態をみると、各結晶形とも大部分の表面を提供している主表面が存在していることがわかる。<sup>[20]</sup>たとえば $\alpha\text{-FeOOH}$ ではbc面、 $\beta\text{-FeOOH}$ ではac-およびbc-面である。図3には各FeOOH結晶の原子構造も示す。 $\alpha\text{-FeOOH}$ は斜方の単位格子( $a_0=4.60\text{\AA}$ ,  $b_0=10.0\text{\AA}$ ,  $c_0=3.03\text{\AA}$ )を持ち、 $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ 八面体が互いに稜を共有した2本鎖構造がC軸方向に延びている。OHとOの間の水素結合が2本鎖を結んでいる。

は以下のとおりである。 $\alpha\text{-FeOOH}$ ; 25~50%,  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; 5~20%,  $\beta\text{-FeOOH}$ ; 5~15%,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 1~10%, および無定形含水酸化鉄5%以下である。ここで $\beta\text{-FeOOH}$ 量についてはさらなる検討を必要としている。 $\beta\text{-FeOOH}$ は $\text{Cl}^-$ 存在下で生成しやすく、鉄器が祀られた場所に食塩があったか否かの議論に、 $\beta\text{-FeOOH}$ 量の決定は重要には違いないが、残念ながら今後の検討を待たねばならない。上記組成の特徴は $\alpha\text{-FeOOH}$ 含有量が大きく、無定形含水酸化鉄が大変少ないことである。長期間土中にて錆が生長したため、安定形の $\alpha\text{-FeOOH}$ が増えたとみられる。非磁性試料中にはせいぜい1%の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が含まれていた。これは先にも述べたように、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が生成する部位が限られているためと思われる。X線回折と同様な結論を与えるが、FeOOH類については感度が良いのと、測定も容易であるので赤外吸収スペクトルの例を挙げておきたい。図2は $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ および無定形含水酸化鉄および鉄剣錆(非磁性部分)の赤外吸収スペクトルである。 $\alpha\text{-FeOOH}$ と $\gamma\text{-FeOOH}$ は低波数側に

$\beta$ -FeOOH は体心立方の正方晶の単位格子 ( $a_0=10.48\text{\AA}$ ,  $c_0=3.02\text{\AA}$ ) を持ち、 $\text{Cl}^-$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の入れるトンネルが  $c$  軸方向に発達している。トンネル中の塩素の酸化状態を X線光電子分光で調べると  $\text{Cl}^-$  である。<sup>[24]</sup> 通常、 $\beta$ -FeOOH は塩素イオン存在下で生成し、トンネル中の  $\text{Cl}^-$  を除去するのは困難である。 $\text{Cl}^-$  による余剰の負電荷はトンネルの壁の  $\text{O}^{2-}$  を  $\text{OH}^-$  に置換して補償されている。結晶構造上の要因から、Fe に対して 12.5% (原子%) の  $\text{Cl}^-$  がトンネル中に安定に入りうる。このことから  $\beta$ -FeOOH の組成は  $\text{FeO}_{1-1/8}(\text{OH})_{1+1/8}\text{Cl}(t)_{1/8}\text{H}_2\text{O}_{1/8}$  と考えられる。<sup>[20]</sup> ここで (t) は“トンネル中”を意味する。トンネル中の  $\text{Cl}^-$  はせいぜい 7%

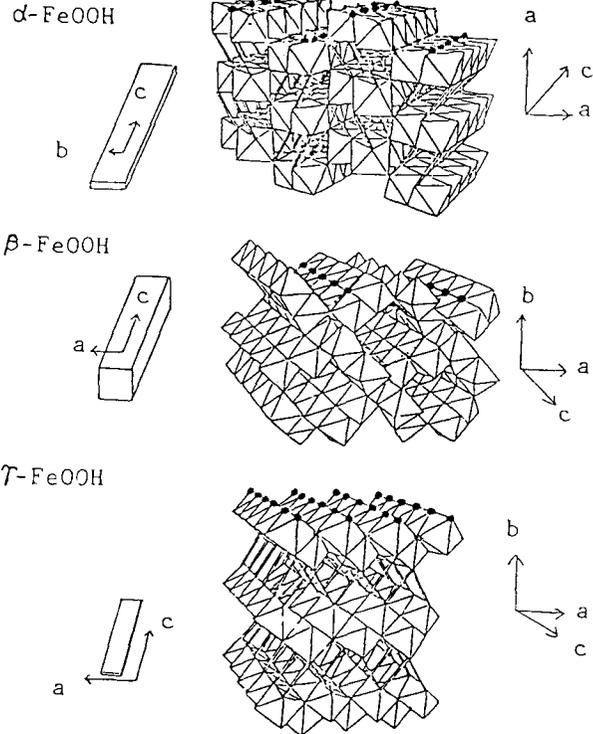


図3 FeOOH 類の結晶形態と結晶構造

までしか除去できず、 $\text{Cl}^-$  がトンネルによくフィットしていることがわかる。<sup>[25]</sup>  $\gamma$ -FeOOH は斜方格子 ( $a_0=3.87\text{\AA}$ ,  $b_0=12.51\text{\AA}$ ,  $c_0=3.06\text{\AA}$ ) を持っている。 $\gamma$ -FeOOH 結晶では、中心に Fe のある正八面体が層を形成して、層間が  $-\text{OH}\cdots\text{O}-$  の水素結合で結ばれている。先にも述べた主表面は結晶サイズから算出してみると、全表面積の 90% 以上を占めている。したがって、主表面の原子的構造が表面化学過程では最も重要である。FeOOH 類では主表面の原子構造を近似的に表面構造とみなせる。この主表面の構造も図3からわかる。つまり FeOOH 表面は酸素と水酸基により覆われ、幾何学的にも各々特徴のある構造である。この表面構造は分子吸着と FT-IR 法による検討で確からしいとみられているが、さらに調べる必要がある。ただここに示される表面水酸基が FeOOH 類の表面化学過程にきわめて重要な役割を果たしていることは間違いない。

FeOOH は  $250^\circ\text{C}$  を超えるとより高密度の酸化鉄へと分解する。<sup>[29,30]</sup> この様子を見るために  $\alpha$ -FeOOH と  $\gamma$ -FeOOH の示差熱分析の結果を示す (図4)。 $100^\circ\text{C}$  付近に結晶表面吸着水の脱離ピークが、 $300^\circ\text{C}$  付近に

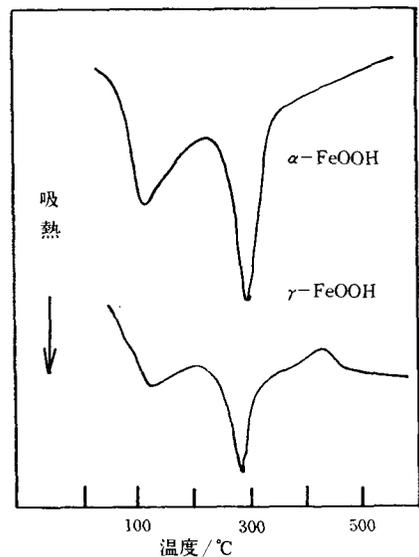


図4 FeOOH 結晶の示差熱分析

$2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  の反応に伴う脱水ピークがみられる。 $\alpha$ -および $\beta$ -FeOOHからは $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が、 $\gamma$ -FeOOHからは $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が生成する。 $\beta$ -FeOOHの分解のときには、無定形相を経て $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が生ずる。したがってFeOOH類の熱分解が錆にクラックを起こしたりすることがある。特に古代鉄器錆の保存処理時の加熱には十分注意しないと、貴重な試料が破損してしまう。

#### 4. FeOOH 結晶の電気伝導性

FeOOH 結晶は $\text{Fe}^{3+}$  イオンだけでなく、0.1~1原子%程度の $\text{Fe}^{2+}$  イオンも含むので、 $\text{Fe}^{2+}$  にある余剰d電子の $\text{Fe}^{3+}$  への電子伝導を起こす。乾燥空気中でのFeOOH類の室温電気伝導度は $2 \sim 3 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ であり、 $\text{Fe}^{2+}$  から $\text{Fe}^{3+}$  への電子ホッピングに由来する電気伝導度の周波数依存もみられる。<sup>[31]</sup> 交流電気伝導度は周波数と共に増加し、室温で7MHzでは $1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ に達する(図5)。この程度の電子伝導性は表面化学現象にも密接な関係を持って来る。また、FeOOH結晶の電気伝導度は温度と共に急増し、半導体的振舞を示す。したがって、錆主成分物質のFeOOH結晶は、従来考えられていたような電気的絶縁体ではなく、ホッピングによる電子伝導性物質と考えるべきである。<sup>[32]</sup> ただし、結晶間接触が不十分であれば電気的にも絶縁的とみなされてしまう。

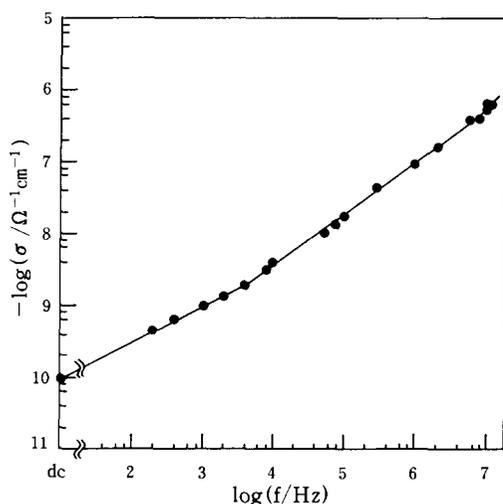


図5  $\alpha$ -FeOOHの電気伝導度の周波数依存性

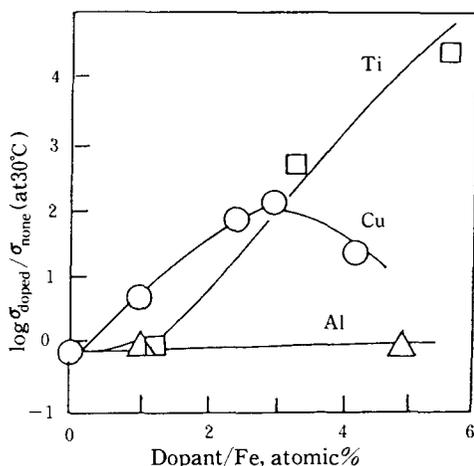


図6  $\alpha$ -FeOOHの電気伝導度の不純物効果

#### ドーピング効果

FeOOH結晶の3価Feイオンとは異なった金属イオンを添加すると、微量成分の $\text{Fe}^{2+}$ の含有量を制御できる。母陽イオンの価数と異なるイオンの添加をドーピングと言い、熱的安定な金属酸化物では高温での拡散によりドーピングを行う。FeOOH類では高温でのドーピングができない。しかし共沈・加水分解法によってもFeOOHの電気伝導性を制御

できる。<sup>[33]</sup>たとえば、 $Ti^{4+}$  と  $Cu^{2+}$  を  $\alpha\text{-FeOOH}$  にドーピングすると、 $\alpha\text{-FeOOH}$  の電気伝導性が急増する。一方  $Al^{3+}$  は何の変化も示さない。<sup>[6]</sup> $\alpha\text{-FeOOH}$  の電気伝導度とドーピング量との関係を図6に示す。3～5%のTiドーピングは電気伝導度を $10^3$ 倍も大きくする。同様に $Cu^{2+}$ のドーピングは3%までは電気伝導度を増加させる。このように異なる原子価を持つ不純物は $\text{FeOOH}$ の電気伝導性に顕著な作用を与える。<sup>[34]</sup>田口らは稲荷山古墳から出土した鉄剣の錆中に鉄以外の各種の金属元素が含まれることを示した。このことは出土鉄器錆が純粋な $\text{FeOOH}$ 結晶よりも高い電子伝導性を持ち、後述の $\text{SO}_2$ 化学吸着性が高い等の可能性もあり留意されるべきである。さらに、 $\text{FeOOH}$ 結晶表面の水酸基は $100^\circ\text{C}$ 付近から一部脱水して、表面酸素欠陥と擬自由電子を生じて、表面化学活性を大きく変える可能性もある。<sup>[16, 35]</sup>したがって、 $\text{FeOOH}$ 結晶の内部の分解温度の $250\sim 300^\circ\text{C}$ 以下でも、加熱処理を注意して行わないと、出土鉄器の保存にマイナスである。

## 5. $\text{SO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ の化学吸着性

$\text{FeOOH}$ 結晶表面は酸素<sup>[16]</sup>、二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )<sup>[9]</sup>、一酸化窒素<sup>[36, 37]</sup>、炭酸ガス<sup>[38~40]</sup>、水蒸気<sup>[41]</sup>、およびアンモニア<sup>[42]</sup>と強く相互作用する。 $\text{FeOOH}$ 結晶は電子移動性のn-型半導体の性質を持つので、電子求引性分子を化学吸着するときに分子に電子を与える。一方、電子供与性分子の化学吸着時には、吸着分子(たとえば水蒸気)が $\text{FeOOH}$ に電子を与える。このような気体と $\text{FeOOH}$ 表面との相互作用の中で最も重要なものは $\text{SO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ である。何故ならば緒言にも述べたように、湿度の高い環境下に $\text{SO}_2$ があると、鉄鋼の腐食は著しく促進されるからである。その理由に関係し、かつ出土鉄器の保存にも重要と思われるので、 $\text{SO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ の $\text{FeOOH}$ への化学吸着性について述べよう。

$\text{FeOOH}$ 結晶は高い $\text{SO}_2$ 化学吸着性を示す。 $\text{SO}_2$ が吸着すると $\text{FeOOH}$ の電気伝導度が大きく変化する。<sup>[9]</sup>その例を図7に示す。一般的には、 $\text{FeOOH}$ 結晶の電気伝導度は $\text{SO}_2$ 圧と共に増加傾向にある。ただし、 $\alpha\text{-FeOOH}$ と $\beta\text{-FeOOH}$ との場合には低 $\text{SO}_2$ 圧下で電気伝導度が低下する。 $\gamma\text{-FeOOH}$ の場合も $\text{SO}_2$ 被曝直後には電気伝導度が低下し、その後回復して増加する。これらの電気伝導度減少は $\text{FeOOH}$ 結晶中の伝導電

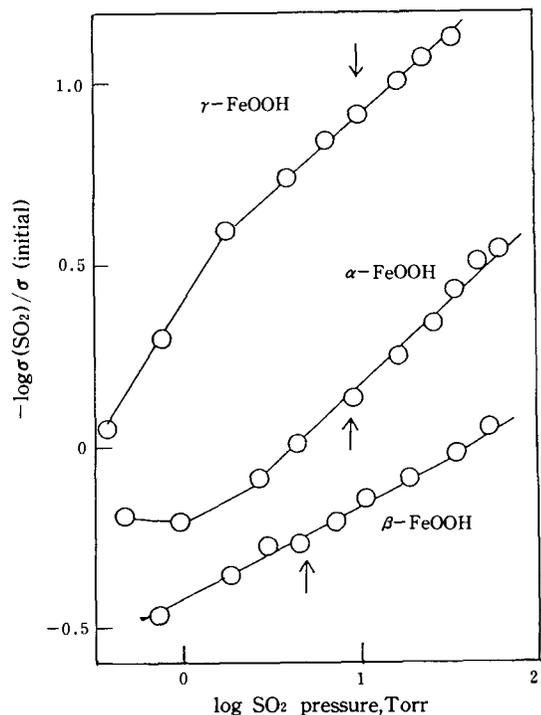


図7  $\text{FeOOH}$ の電気伝導度の $\text{SO}_2$ 吸着に伴う変化 (図中矢印は不可逆吸着量に対する)

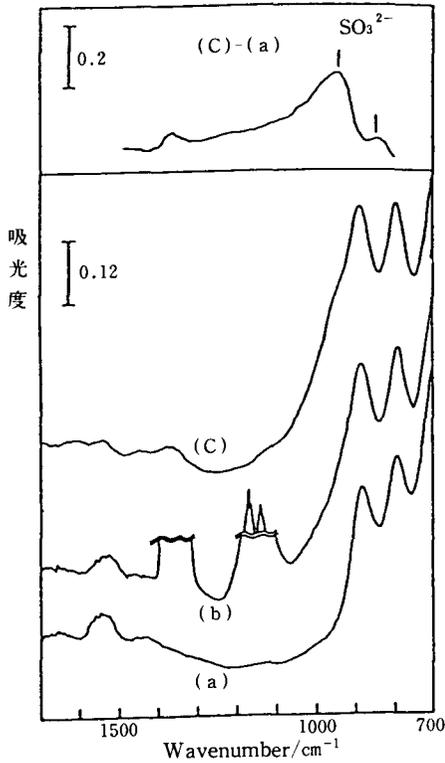


図8  $\alpha$ -FeOOH への  $\text{SO}_2$  吸着の FT-IR スペクトル

(a)  $\alpha$ -FeOOH のみ (b) 50kPa で  $\text{SO}_2$  吸着  
(c) 真空排気後 (c)-(a) 差スペクトル

in situ の FT-IR スペクトルを図8に示す。表面における  $\text{SO}_3^{2-}$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  の生成は FeOOH 結晶の電子伝導性に深く関連しており、表面欠陥化学的取扱いもなされている<sup>[45]</sup>。化学吸着  $\text{SO}_2$  が  $\text{H}_2\text{O}$  と接触すると容易に  $\text{H}_2\text{SO}_4$  に変化して、錆生成を促進すると思われる。

水蒸気吸着も FeOOH 結晶の電気伝導度に著しい効果を与える。図9は  $\alpha$ -FeOOH と  $\gamma$ -FeOOH の電気伝導度と  $\text{H}_2\text{O}$  吸着との関係である<sup>[41]</sup>。ここで  $\text{H}_2\text{O}$  吸着量は表面が  $\text{H}_2\text{O}$  分子で覆われている比率(被覆率)で表してある。被覆率=1は水分子が表面を一層分だけ覆った状態である。ここに挙げた電気伝導度と被覆率との関係は各 FeOOH に固有で、表面構造に密接な関連がある。被覆率が0.5以下では吸着  $\text{H}_2\text{O}$  が FeOOH に電子を与え、被覆率が0.7を超えると吸着水層中のプロトン伝導が電子伝導を上回るようになる。したがって湿度が高くて吸着水が多くなると、乾燥状態よりも何桁も電気伝導度が大きくなり、鉄鋼表面上の腐食を促進することが推察される。また、被覆率が0.5以下でさえ  $\text{H}_2\text{O}$  吸着は錆層の電気輸送を顕著に高める効果があることに留意しなければならない。錆層を付けた鉄器を良好に保存するには、なるべく乾燥空气中に保存し、 $\text{SO}_2$  が共存するような環境は避けなければならない。

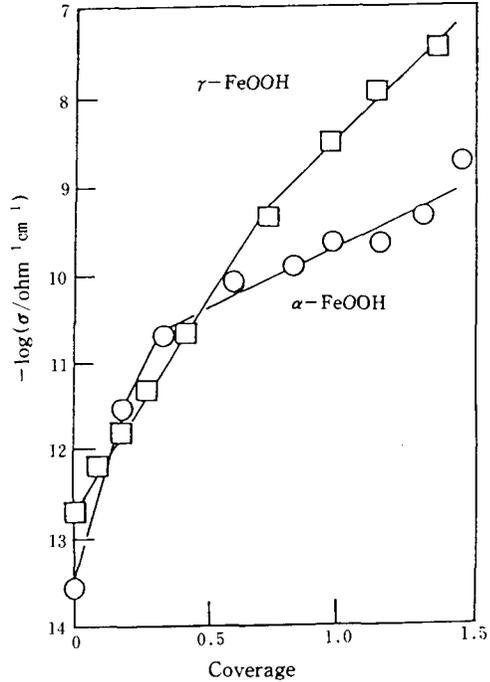


図9 FeOOH の電気伝導度の  $\text{H}_2\text{O}$  吸着に伴う変化

子が吸着分子に移行するためである。表面吸着  $\text{SO}_2$  はその後 FeOOH の表面酸素と反応して  $\text{SO}_3^{2-}$  を生ずる。時には  $\text{SO}_4^{2-}$  をも生ずる<sup>[28,45]</sup>。 $\alpha$ -FeOOH 上で  $\text{SO}_3^{2-}$  が生じていることを示す

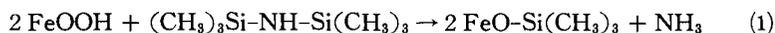
## 6. 硫酸イオンと塩素イオンの吸着

酸化物水界面で生ずる陰イオンの吸着は、固体表面への気体分子吸着より複雑な要因を含んでいる。このため必ずしも陰イオンの酸化物表面への吸着過程が十分理解されているわけではない。このような状況の中で $\alpha$ -FeOOHは水溶液中においても比較的単純な表面とみられているため研究<sup>[1, 46, 47]</sup>が多い。ParfittとSmart<sup>1</sup>は $\text{SO}_4^{2-}$ が $\alpha$ -FeOOH表面に強く吸着することを赤外吸収スペクトルより確認した。 $\text{SO}_4^{2-}$ の26℃における吸着等温線は高濃度側で平坦になるLangmuir型である。飽和吸着量は $\text{PH}=3.4$ にて $125\mu\text{mol/g}$ であり、表面OHの15%が $\text{SO}_4^{2-}$ 吸着に使われていると考えられている。ここで $\text{SO}_4^{2-}$ はふたつのOHと交換して $-\text{FeOS}(\text{O}_2)\text{OFe}-$ のような架橋構造をとっているとみられる。

井上<sup>[48]</sup>らは $\text{Cl}^-$ の $\alpha$ -FeOOHと $\gamma$ -FeOOHへの吸着を調べた。両結晶形とも $100\sim 200\mu\text{mol/g}$ の $\text{Cl}^-$ を $\text{pH}=7.6\pm 0.5$ にて吸着する。この吸着は主としてFeOOH表面との静電相互作用に由来する。吸着量のわずか0.2%以下だけが表面水酸基との交換とみられる。最近、尾関<sup>[49]</sup>らは $\text{pH}=6, 30\text{℃}$ にて低濃度域での $\text{Cl}^-$ の $\alpha$ -FeOOHへの吸着を調べた。20ppmでの $\text{Cl}^-$ 吸着量は $10\mu\text{mol/g}$ に達し、 $\alpha$ -FeOOHが低濃度Cl溶液中から $\text{Cl}^-$ を濃縮できることが示された。 $\text{Cl}^-$ 吸着については、 $\beta$ -FeOOHにおける吸着実験が重要である。しかし、そのような研究はなされていない。また古代鉄器の保存上、錆中の $\text{Cl}^-$ が重要な妨害になっているそうであるが、FeOOHへの $\text{Cl}^-$ の濃縮過程が関係していると考えられる。

## 7. 表面修飾と表面化学特性変化

以上の議論の中で表面OHがFeOOHの表面活性に重要な寄与をしていることが示された。そこで、FeOOH表面の水酸基を疎水性有機分子で置換しようという試みがある。表面OHが疎水性基で置き換われば、ポリマーコーティングにもよいし、耐食性も増すであろう。Zettlemoyer<sup>[50]</sup>らはFeOOHの表面OHをヘキサメチルジシラザン(HMDS)で置換した。HMDSはFeOOHと次のように反応すると考えられている。



この置換率は表面 $100\text{\AA}^2$ 当りで、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ が2ケであり、ちょうど表面が覆われた状態に対応している。この表面処理を行うと水蒸気吸着量が1/2になるという。

井上<sup>[51]</sup>らはFeOOH表面をアルコール、シランおよびチタネートで疎水化する試みをした。その結果チタネートがFeOOH表面を簡単にかつ効果的に疎水化するのに適することを見出した。彼らの用いたチタネートはTTS[イソプロピルトリイソステアロイルチタネート： $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{OTi}(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_3$ ]であり、

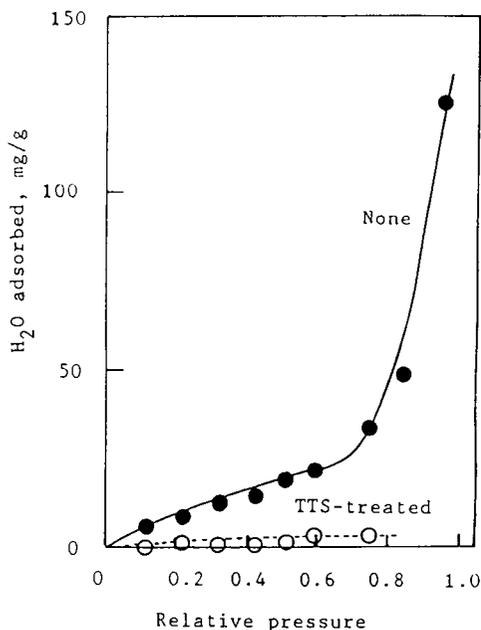


図10  $\alpha$ -FeOOH 吸着等温線(30°C)のTTS処理による変化

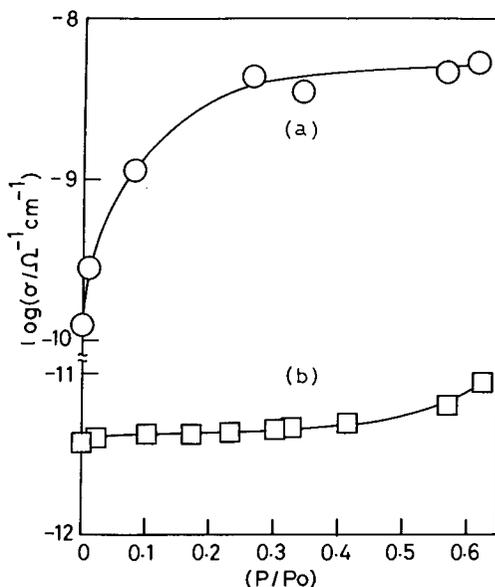


図11  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とチタネート化 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の水蒸気吸着に伴う電気伝導度(30°C)



のように反応して表面 OH 基を疎水化する。この操作は大変簡単である。たとえば、FeOOH 試料を室温で TTS 50mmol/l の有機溶媒中に分散、30分間攪拌するだけでよい。有機溶剤にはベンゼン、ヘキサン、トリクレン等でもよい。TTS 表面処理は FeOOH 表面に疎水性の C<sub>17</sub>H<sub>35</sub> 基を導入するので、FeOOH 表面の性質は著しく変わる。たとえば TTS 処理後の FeOOH 粉末はベンゼン、四塩化炭素中に安定に分散するが、水中に分散しない。良好な分散性は結晶表面と溶剤分子との高い親和性を意味している。TTS 処理をすると、FeOOH 結晶の比表面積が減少し、表面に導入された炭化水素鎖間の相互作用によって結晶が部分的に凝集していることがわかる。TTS 処理は FeOOH への水蒸気吸着量を激減させる。図10には 30°C における  $\alpha$ -FeOOH への水蒸気吸着等温線の比較を示す。TTS 処理するとほとんど水蒸気吸着を起さなくなる。さらに、TTS 処理した FeOOH への水の接触角を測定してみると、疎水化されたことが明瞭に示される。たとえば  $\alpha$ -FeOOH ディスクの接触角は 4 度であるのに、TTS 処理  $\alpha$ -FeOOH ディスクのそれは 92 度となる。接触角が 90 度を超えると濡れないと言われるので、水によく濡れる  $\alpha$ -FeOOH が TTS 処理によって濡れなくなるわけである。最近  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面水酸基をチタネート化してみたところ FeOOH 類と同様に疎水化され、さらに電気伝導性も低下することが認められた。<sup>[52]</sup> 図11に  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の電気伝導度が水蒸気吸着と共にどのように変化するかを示す。チタネート化は電気伝導度を低下させると同時に、水蒸気吸着量が少ないので相対湿度と共に電気伝導度が増えない。

以上のようにチタネート化は処理法が容易であるにもかかわらず、疎水化の効果が著しい。チタネート化は出土鉄器の保存の基礎技術になりうる可能性がある。

## 参考文献

- [1] R. L. Parfitt and R. S. C. Smart, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 73, 796 (1977).
- [2] R. M. Cornell and A. J. Skarnulis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 79, 2679 (1983).
- [3] K. Inouye, K. Shibata, S. Ozeki, and K. Kaneko, *J. Electrochem. Soc.* 131, 2436 (1986).
- [4] K. M. Cunningham, M. C. Goldberg, and E. R. Weiner, *Photochem. Photobiol.* 41, 409 (1986).
- [5] M. I. Tejedor-Tejedor, and M. A. Anderson, *Langmuir*, 2, 203 (1986).
- [6] K. Kaneko, N. Inoue, and T. Ishikawa, *J. Phys. Chem.* 93, 1988 (1989).
- [7] T. Misawa, K. Hashimoto, and S. Shimodaira, *Corrosion Sci.* 14, 131 (1974).
- [8] J. E. Mayne, *J. Appl. Chem.* 9, 673 (1959).
- [9] K. Kaneko and K. Inouye, *Corrosion Sci.* 27, 639 (1981).
- [10] M. Sakashita and N. Sato, *防食技術*, 35, 462 (1986).
- [11] K. Inouye, Y. Hatanaka, M. Ohba, S. Ozeki, and K. Kaneko, *防食技術*, 35, 462 (1986).
- [12] S. Misawa, *防食技術*, 32, 657 (1983).
- [13] D. Kamimori, K. Sato, and F. Kurosawa, *工業化学会誌*, 72, 1258 (1969).
- [14] H. Naono and R. Fujiwara, *J. Colloid Interface Sci.* 73, 406 (1980).
- [15] H. Naono and K. Nakai, *J. Colloid Interface Sci.* 128, 146 (1989).
- [16] K. Kaneko and K. Inouye, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 72, 1258 (1976).
- [17] S. Turgoose, *Conservation of Iron*, Edited by R. W. Clarke and S. M. Blackshaw, *Turstees of the National Maritime Museum* (1982) p.1.
- [18] T. Arai, A. Shinbori, K. Haga, S. Ozeki, K. Kaneko, and K. Inouye, *第49回日本化学会講演要旨集* (1984) 2R30.
- [19] E. J. Fasiska, *Corrosion Sci.* 2, 833 (1967).
- [20] K. Kaneko, M. Serizawa, T. Ishikawa, and K. Inouye, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48, 1764 (1975).
- [21] K. Inouye, and T. Ishikawa, *Hyomen*, 16, 129 (1978).
- [22] K. Kaneko, N. Kosugi, and H. Kuroda, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 85, 869 (1989).
- [23] A. L. Makay, *Miner. Mag.* 32, 545 (1960).
- [24] K. Kaneko, 未発表.
- [25] T. Ishikawa and K. Inouye, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48, 1580 (1975).
- [26] T. Ishikawa, H. Sakaiya, and S. Kondo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 82, 2401 (1986).
- [27] J. D. Russel, R. L. Parfitt, A. R. Fraser, and V. C. Farmer, *Nature*, 248, 220 (1974).
- [28] A. Matsumoto and K. Kaneko, *Colloid Surfaces*, 37, 81 (1989).
- [29] T. Ishikawa and K. Inouye, *J. Thermal Analysis*, 10, 399 (1976).
- [30] R. Giovanoli and R. Brüttsch, *Thermochimica Acta*, 13, 15 (1975).
- [31] K. Kaneko and K. Inouye, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, 1139 (1974).
- [32] K. Kaneko, *Kinzoku Hyomen*, 37, 46 (1986).
- [33] P. Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in binary Metal oxides*, Wiley-Interscience, New York (1972) Chap. 2.
- [34] 田口勇, *鉄の歴史と化学*, 裳華房, 東京, (1988), 7章.
- [35] K. Kaneko and K. Inouye, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49, 3689 (1976).
- [36] K. Kaneko and K. Inouye, *Polyhedron*, 3, 223 (1984).
- [37] K. Kaneko and K. Inouye, *J. Chem. Tech. Biotech.* 37, 11 (1987).
- [38] L. A. G. Aylmore, *Clay Minerals*, 22, 175 (1974).
- [39] T. Ishikawa and K. Inouye, *Prog. Colloid. Polymer Sci.* 68, 152 (1983).
- [40] W. A. Zeltner and M. A. Anderson, *Langmuir* 4, 469 (1988).
- [41] K. Kaneko and K. Inouye, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 52, 315 (1979).
- [42] K. Kaneko and N. Shindo, *Carbon*, 27, 815 (1989).

- [43] K. Barton, *Protection Against Atmospheric Corrosion*, Translated by J. R. Duncan, John Wiley and Sons, New York (1973) Chap. 3.
- [44] H. Schwarz, *Werkstoffe Korros.* 23, 648 (1972).
- [45] K. Kaneko and A. Matsumoto, *J. Phys. Chem.* 93, 8090 (1989).
- [46] D. E. Yates and T. W. Healy, *J. Colloid Interface Sci.* 52, 222 (1975).
- [47] D. D. Hansman and M. A. Anderson, *Env. Sci. Tech.* 19, 544 (1985).
- [48] K. Inouye, N. Kobayashi, S. Ozeki, and K. Kaneko, 未発表.
- [49] S. Ozeki, N. Nagano, and K. Kaneko, 投稿準備中.
- [50] F. J. Micale, D. Kiernan, and A. C. Zettlemoyer, *J. Colloid Interface Sci.* 105, 570 (1985).
- [51] T. Anraku, S. Ozeki, K. Kaneko, and K. Inouye, 第47回日本化学会講演要旨集 (1983) 1U15.
- [52] Y. Hotta, S. Ozeki, T. Suzuki, J. Imai, K. Kaneko, *Langmuir* 7, 2649 (1991).

(千葉大学理学部 国立歴史民俗博物館共同研究員)

## Characterization of Corroded Cultural Iron Properties

KANEKO Katsumi

The corrosion products of iron swords from burial mounds contain  $\alpha$ -FeOOH,  $\gamma$ -FeOOH,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and amorphous iron hydroxides. The determination and infrared spectroscopy after separation of ground samples into magnetic and nonmagnetic parts by a handy magnet and successive dissolution of specific components by several acids is introduced. The magnetic corrosion products contain mainly  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , while nonmagnetic samples are predominantly composed of  $\alpha$ -FeOOH. The content of  $\alpha$ -FeOOH in the corrosion products from the iron swords is much greater than that of atmospheric corrosion products.

The surface chemistry of FeOOH microcrystals should play an essentially important role in the conservation of the cultural properties from burial mounds. The crystal and surface structures and surface activities for  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_2$  of each FeOOH polymorph are explained. Surface hydroxyls on the predominant crystal faces of FeOOH are especially important, causing high adsorption activities for  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_2$ .

The FeOOH microcrystals exhibit n-type semiconductivity. The electrical conductivity increases with the rise of temperature and is sensitive to impurities and to the surrounding atmosphere. The dc electrical conductivity at room temperature in dry air is  $2\text{--}3 \times 10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . The electrical conductivity increases markedly with adsorption of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_2$ . High electrical conductivity of the oxide layer due to adsorption of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_2$  accelerates the corrosion reaction on the iron surface. Also FT-IR examinations show that chemisorption of  $\text{SO}_2$  on FeOOH surfaces creates  $\text{SO}_3^{2-}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ , which should induce further corrosion. High surface activity of FeOOH crystals is a serious barrier for the preservation of the corroded cultural properties.

Simple surface modification of FeOOH crystals with titanates can change from hydrophilic to hydrophobic surfaces. The titanation leads to marked decrease in the electrical conductivity and in the amount of  $\text{H}_2\text{O}$  adsorption. The titanation of corroded cultural properties should prohibit further corrosion. The preservation method with the titanate coating for the iron-based corroded cultural properties is proposed.