



Title	メスバウア分光法による鉄の酸化反応の研究
Author(s)	大橋, 弘士; 小泉, 真範; 諸住, 高
Citation	北海道大學工學部研究報告, 72, 145-153
Issue Date	1974-09-14
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/41226">http://hdl.handle.net/2115/41226</a>
Type	bulletin (article)
File Information	72_145-154.pdf



[Instructions for use](#)

## メスバウエー分光法による鉄の酸化反応の研究

大橋 弘士 小泉 真範 諸住 高

(昭和 49 年 3 月 30 日受理)

### Study on Oxidation of Iron by the Mössbauer Spectroscopy

Hiroshi OHASHI Masanori KOIZUMI Takashi MOROZUMI

(Received March 30, 1974)

#### Abstract

Iron foil of 9.3  $\mu\text{m}$  in thickness was oxidized in an oxygen atmosphere of 680 Torr at temperatures between 300 and 600°C. The Mössbauer spectra of oxidized specimens were observed as a function of the duration of oxidation. At temperatures higher than 400°C,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  were mainly identified as the oxidation products, but no change of the spectrum was observed by heating for 20 days at 300°C. As a result of analysis of the spectra, it was clarified that the oxidation occurred from Fe to  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  through an intermediate  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  as a typical successive reaction at 500 and 600°C. The parabolic rate law fairly well satisfies the oxidation from Fe to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  at 400°C and that from  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  to  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  at 500°C. The temporary appearance of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  peaks in the initial stage of oxidation at 400°C was explained by assuming two competitive diffusion processes of  $\text{Fe}^{2+}$  through the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  phase and  $\text{O}^{2-}$  through the  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  phase.

#### 1. 緒 言

鉄鋼の高温酸化反応については、従来から反応速度論的研究が多くなされておられ、また、X線回折、電子線回折、化学分析、EPMA、赤外線吸収スペクトル分析、光学あるいは電子顕微鏡による観察などの諸方法によって、腐食形態の観察あるいは酸化生成物の構造についての究明が行われている。これらにたいして、メスバウエー分光法はこの 10 年余りの間に急速に発展をみた新しい研究方法であるが、とくに鉄、鉄合金あるいは鉄化合物の研究にもっとも適したものとして、広く応用されて来ている。メスバウエー吸収スペクトルに現われる異性体シフト、四極子分裂および磁気分裂の解析によって、鉄の酸化生成物中の化学種の同定を行いつつ、かつ非破壊的に定量できるし、さらに、酸化物中に存在する鉄原子と酸素原子間の結合状態あるいは電子状態について有益な情報が得られ、それを通じて構造論的な検討が可能となるという他の方法にはない特徴がある。測定操作も比較的簡略である。

鉄あるいは鉄合金の酸化反応にメスバウエー分光法を最初に応用したのは、Gonser ら<sup>1)</sup>による Cu-Fe 合金の内部酸化の研究であるが、その後には Channing と Graham<sup>2)~4)</sup>による純鉄の酸化反応の研究、Simmons ら<sup>5)</sup>による鉄酸化の初期過程の研究がある程度である。まだ、この方面の研究はようやく緒に附いたばかりと言える。

この研究は純鉄箔の試片を酸素雰囲気中で酸化させ、酸化物層の成長速度をメスバウエ分光法を利用して測定し、上述の諸研究と対比しながら、酸化反応の研究におけるこの方法の特徴がどのような点にあるかを検討してみたものである。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の調製と酸化処理の方法

酸化実験に使用した純鉄試料はドイツ、バキューム、シュメルツ社製のカーボニル鉄であって、その純度は  $\text{Fe} > 99.9\%$  である。厚さ約  $9.3 \mu\text{m}$  の箔にしたものであるが、これを  $30 \times 30 \text{ mm}$  の正方形に切断し、純粋なアセトン中において約  $10 \text{ min}$  超音波洗浄して、風乾し、実験に使用するまでの間、シリカゲル入りのデシケータ中に保存した。

酸化処理は横型の管状電気炉のアルミナ管中において行った。電気炉の中心にあたる部分に試料をアルミナボートにのせて置き、まず、 $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  まで排気しながら所定温度まで試料を加熱し、その温度に到達したことを確認したうえで、反応管中に所定圧力になるまで純酸素を導入して酸化反応を行なわせた。所定の時間、酸化処理した試片は炉外にとり出して放冷し、次述のメスバウエ・スペクトルの測定にかけた。酸化処理時の酸素圧は、反応を出来るだけ早く進めたいという配慮から  $680 \text{ Torr}$  とし、空気中の酸素分圧に比べ5倍弱と若干高めにした。酸化温度は  $400^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$  と  $600^\circ\text{C}$  ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ) とした。予備的に  $300^\circ\text{C}$  において数日間の酸化処理を行って見たが、この場合にはメスバウエ吸収スペクトルに見るべき変化は現われなかった。

### 2.2 メスバウエ吸収スペクトルの測定

正弦波駆動型の線源加振器、Xe 封入比例計数管、メスバウエ分析器、および 512 チャンネル波高分析器からなる測定装置を用いた。試料は  $1 \text{ cm}^2$  の窓を有する銅板製の枠にマウントした。線源には銅のマトリックスに拡散させた約  $10 \text{ mCi}$  の  $^{57}\text{Co}$  線源からの  $14.4 \text{ KeV}$   $\gamma$  線を使用した。 $14.4 \text{ KeV}$   $\gamma$  線以外からのバックグラウンドはほとんど無視できた。

酸化途中の鉄試中には未反応の鉄、四三酸化鉄ならびに酸化第二鉄などが混在しているため、メスバウエ・スペクトルは複雑なものとなる。そこで、未酸化の純鉄試片、市販特級試薬の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粉末ならびに純鉄を  $500^\circ\text{C}$  において15日間酸化処理して得た  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のみの試料について、それぞれ吸収スペクトルを求めておき、酸化途中の試片からえられたスペクトルをこれらと比較して、酸化生成物の同定を行った。

### 2.3 測定データの解析方法

酸化途中の試験片中に混在する元素  $\text{Fe}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  および  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の相対的な量、いいかえれば存在比は、個々のスペクトル線についての吸収強度と、それぞれについての無反跳分率を用いて決定することが可能である。Lang<sup>6)</sup> は吸収スペクトルの形がいわゆる Lorentz 形をしているとして、図積分によって求めた面積強度と試料中  $^{57}\text{Fe}$  の濃度の関係を解析的に求める方法を提案した。成分  $i$  の吸収スペクトルの面積を  $A_i$ 、その成分の無反跳分率を  $f_i$ 、 $^{57}\text{Fe}$  の面積強度つまり単位の試料面あたりに存在する  $^{57}\text{Fe}$  原子の数を  $n_i$  (atoms/cm<sup>2</sup>) とすれば

$$n_i = K A_i / f_i \quad (1)$$

となる。この式は全スペクトルの総和について適用するものであるが、ある特定の  $k$  番目にあたる吸収ピークの面積を  $A_{ik}$  とすれば、

$$n_i = K A_{ik} / b_k f_i \quad (1')$$

という関係が成立する。ここで、 $K$  は比例定数、 $b_k$  は全スペクトルのうちで  $k$  番目のピークとな

るものの割合である。したがって、Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> および α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (あるいは存在する可能性のある各化学種) について、無反跳分率が与えられていると、(1) 式または (1') 式によって、これらの各成分中に存在する共鳴原子 <sup>57</sup>Fe の相対比を吸収強度から簡単に求めることができる。

各吸収ピークの面積  $A_{ik}$  はピークの高さ  $\varepsilon_{ik}$  と線幅  $\Gamma_{ik}$  から

$$A_{ik} = \pi \varepsilon_{ik} \Gamma_{ik} / 2 \quad (2)$$

として求められ、また、全スペクトルについては

$$A_i = \frac{\pi}{2} \sum_k \varepsilon_{ik} \Gamma_{ik} \quad (2')$$

によって求めることができる。

吸収スペクトルの測定に際して、ピークの相対強度がつねに一定であれば、(2) 式によっていづれの吸収ピークの面積を求めても  $n_i$  の値を得ることができる。試料中の各成分の磁区の配向が完全に無秩序である場合には、α-Fe と上にあげた2種類の酸化物とも、6本の吸収ピークの強度比は3:2:1:1:2:3 となるはずである。しかし、実際の試料の場合にはこのような理想的な比率を得る場合があまりないので実測によって確かめておくことが必要になる。著者らは先にあげた3種類の標準試料についての測定データに基づいて、この比率を求めてみたところ、先に Channing らによって提案された値、α-Fe にたいしては 0.23:0.18:0.09:0.09:0.18:0.23, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> にたいしては 0.26:0.14:0.10:0.10:0.14:0.26, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> にたいしては 0.26:0.15:0.09:0.09:0.15:0.26 という値がほぼあてはまることがわかったので、解析にはこれらの値を用いることとした。なお、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> については原理的には Fe<sup>2+</sup> と Fe<sup>3+</sup> の両者について、それぞれ6本の吸収ピークが得られるが、それぞれについて上記の比率が適用する。実測される吸収スペクトルは高いチャンネル数の2組のピークが重なり合うため、ピーク数は全部で10本となり、9番目と10番目のピークは両イオン種の寄与を加えて強度の強いものとなる。

この研究においては、他の化学種との重なり合いのない吸収ピーク、α-Fe の場合はチャンネル数の低いほうから1番目、α-Fe (1) ピーク、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の場合は通算10番目、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (10) ピーク、また α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合は6番目、α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6) ピークを対象として解析を行った。

面積強度  $n_i$  が大きくなるにつれて、吸収ピークの面積  $A_i$  は飽和する性質があるので、その補正を行ったが、補正後の吸収ピークの面積の値を  $A'_i$  で表わすと、試料中の成分  $i$  に含まれる共鳴原子の割合  $F_i$  について

$$F_i = \frac{A'_i / f_i}{\sum_i (A'_i / f_i)} \quad (3)$$

という関係が成立することになる。

α-Fe については無反跳分率  $f=0.8$  という値が知られている<sup>7)</sup>。他の成分についての無反跳分率の値は報告されていないが、次の手順に従えば実験的に一応その値を推定できる。酸化前の試料の吸収ピークの面積(補正值)を  $A'_0$  とし、同じ試料を酸化した後の吸収ピークを各成分ごとに  $A'_i$  とすれば

$$A'_0 / f_{Fe} = \sum_i (A'_i / f_i) \quad (4)$$

となる。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> か α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のいずれか一種類の酸化物になるように酸化するようにしたのち、前の吸収ピーク面積の比  $A'_0 / A'_i$  を求めることによって、 $f_{Fe} / f_i$  の比が求められる。この方法によって、Channing ら<sup>4)</sup> は  $f_{\alpha-Fe} : f_{Fe_3O_4} : f_{\alpha-Fe_2O_3}$  の比として 1:1.05:1.08 という値を与えた。各種の

酸化物の混合状態にたいして、この値を適用するには、混合状態でも単独の場合でも各酸化物の構造がメスバウエスペクトロスコピー的に全く同一であることが前提になる。ある種のオキシ水酸化鉄（たとえば  $\gamma$ -あるいは  $\delta$ -オキシ水酸化鉄）が加熱処理によって  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  に変態する過程で無反跳分率が著しく変化する事例も知られている。しかし、鉄の酸化の場合のように各種酸化物が層状に形成される場合には、上述の前提条件は満たされていると考えて差し支えなからう。そこで、以下の解析においては、 $f_i$  の値は  $\alpha$ - $\text{Fe}_3\text{Fe}_2\text{O}_4$  と  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  について大差はないものとした。

### 3. 実験結果

純鉄箔試片および  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の標準試料についてメスバウエ吸収スペクトルを測定した結果を Fig. 1 に示す。純鉄 ( $\alpha$ -Fe) と  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  については磁気分裂に特有な 6 本の吸収スペクトルが観測された。 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の磁気分裂は  $\alpha$ -Fe のそれよりも大きい。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の吸収スペクトルは見掛け上 10 本の吸収ピークを示しているが、これは  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の両者に起因する 2 組の 6 本ピークの重ね合わせと考えられている。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は逆スピネル構造をしており、分裂の大きいほうの 6 本のピーク（ピーク 1, 3, 5, 7, 9 と 10）は四面体位置にある  $\text{Fe}^{3+}$  に由来するものであり、また、分裂の小さいほうの 6 本ピーク（ピーク 2, 4, 6, 8, 9 と 10）は八面体位置にある  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  により生ずると解釈されている。ピーク 9 と 10 は両方のスペクトルが重なり合ったもので、合計 10 本の吸収ピークが観測されている。完全に量論組成である場合には、ピーク 1, 3, 5 と 7 はそれぞれピーク 2, 4, 6 と 8 よりも低くなるはずであるが、Fig. 1c の試料の場合には逆になっている。したがって、この研究に使用したマグネタイト粉末試料はかなり酸素過剰であると言えるが、このことは以後の解析にはとくに支障は与えない。

$\alpha$ -Fe に得られた吸収スペクトルにたいし、Rhodes ら<sup>8)</sup> によって提案されている、いわゆる Curve fitting, すなわちばらつきのある測定点にたいし最小自乗法を適用して曲線をあてはめることを試みた。その結果は Fig. 1a の実線のとおりであって、測定値ともよく一致している。吸収スペクトルの複雑な場合には、測定誤差の範囲内に計算値を収斂させることは一般に困難であったので、部分的な吸収スペクトルの面積を計算する目的の場合にとどめて、スペクトル全体にたいして Curve fitting することを敢えて行なわなかった。

Fig. 2 から 4 まではそれぞれ 400, 500 ならびに 600°C で純鉄箔を酸化した場合のメスバウエ吸収スペクトルの酸化時間による変化を示している。当然のことながら、温度が高いほど短時間の酸化で大きなスペクトルの変化を生じており、酸化速度の大きいことと対応している。しかし、いずれの場合にも  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として同定される吸収スペクトルが観測され、他の種類の酸化物に帰属するものは見られなかった。おおむね、鉄の酸化によってまず  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が生成し、次いで、酸化の進行によってさらに  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が最終の酸化生成物として生成するという経過を辿ることが、定性的にも認められた。300°C において 20 日間の酸化を行ってみたが、その試料のメスバウエ吸収スペクトルは  $\alpha$ -Fe のもののみで、酸化前と変らなかった。走査電子顕微鏡による観察によると、300°C で 12~20 日間酸化した試料の表面にひげ状の酸化物の生成が認められたが、未酸化鉄試料の残存の方が圧倒的に多い状態であるため、ひげ状酸化物のメスバウエ吸収スペクトルは観測にかからなかったものと推測している。

### 4. 考 察

Fig. 2 ないし Fig. 4 に示したメスバウエ吸収スペクトル中のピーク面積を求めて、各酸化時間に相当する  $\alpha$ -Fe,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の存在比  $F_i$  を求めた結果を Fig. 5 に示す。

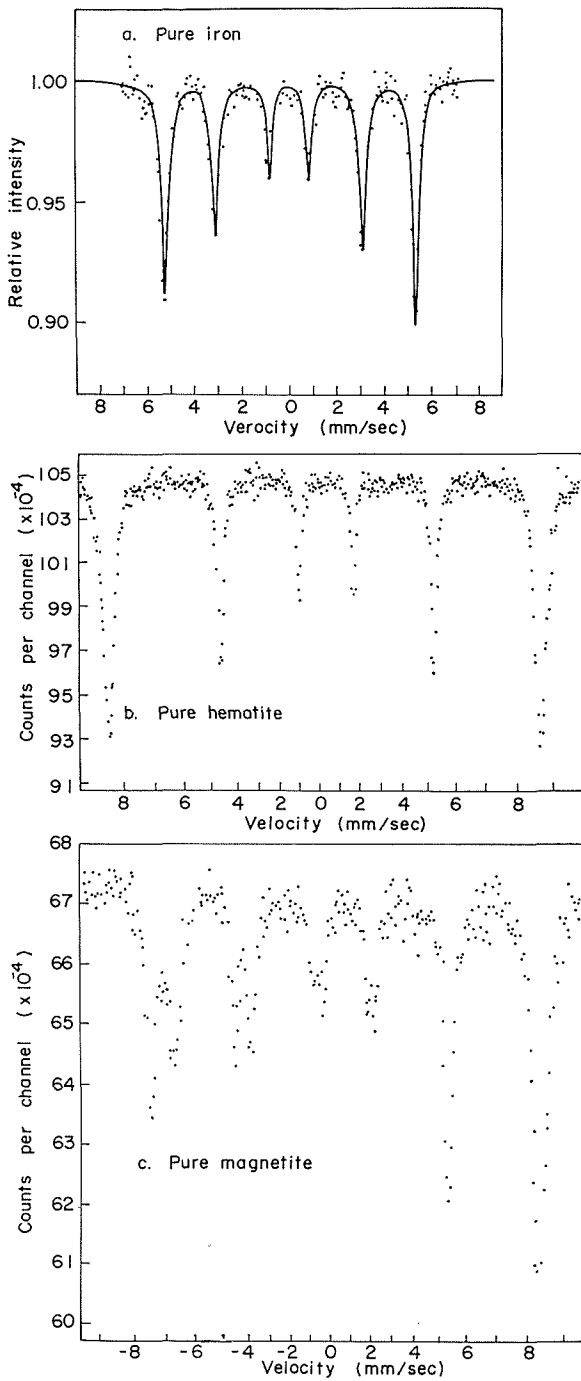


Fig. 1. Mössbauer spectra of  $\alpha$ -iron, magnetite and  $\alpha$ -hematite.

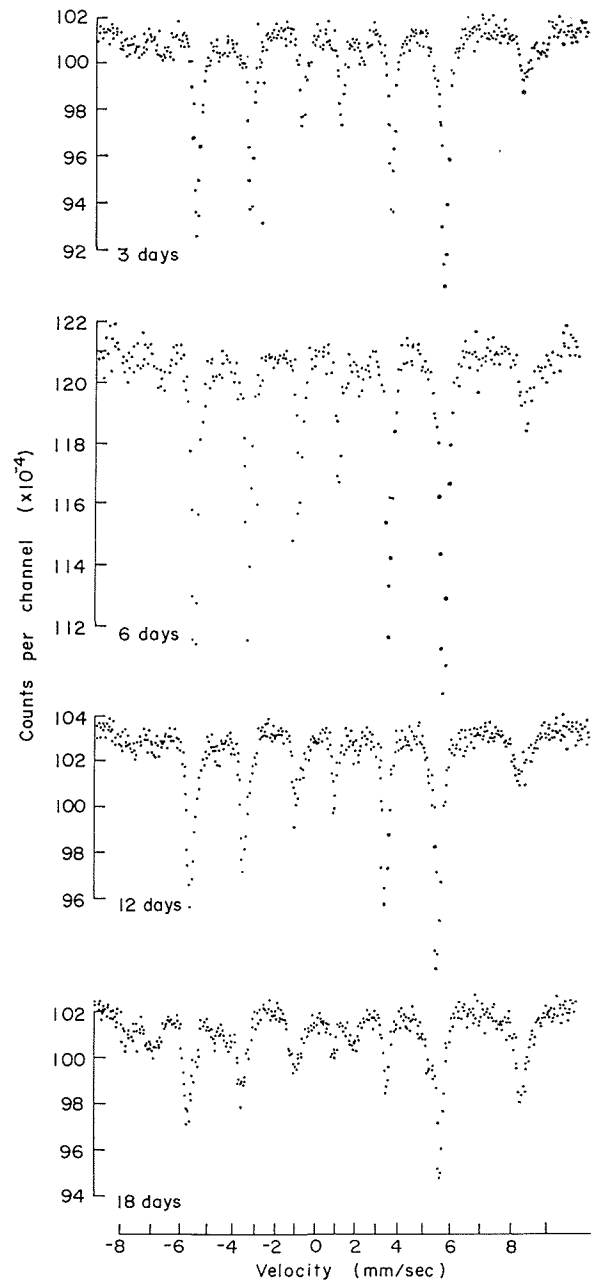


Fig. 2. Mössbauer spectra of iron foil oxidized at  $400^\circ\text{C}$  in oxygen atmosphere,  $P_{\text{O}_2} = 680$  Torr.

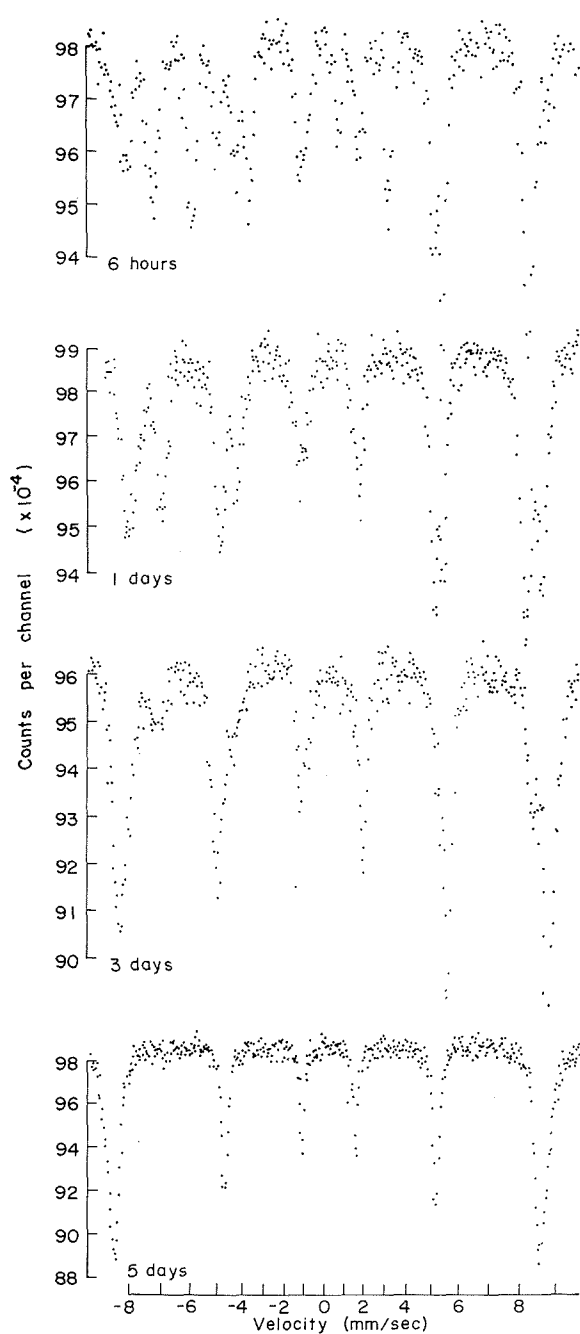


Fig. 3. Mössbauer spectra of iron foil oxidized at 500°C in oxygen atmosphere,  $P_{O_2} = 680$  Torr.

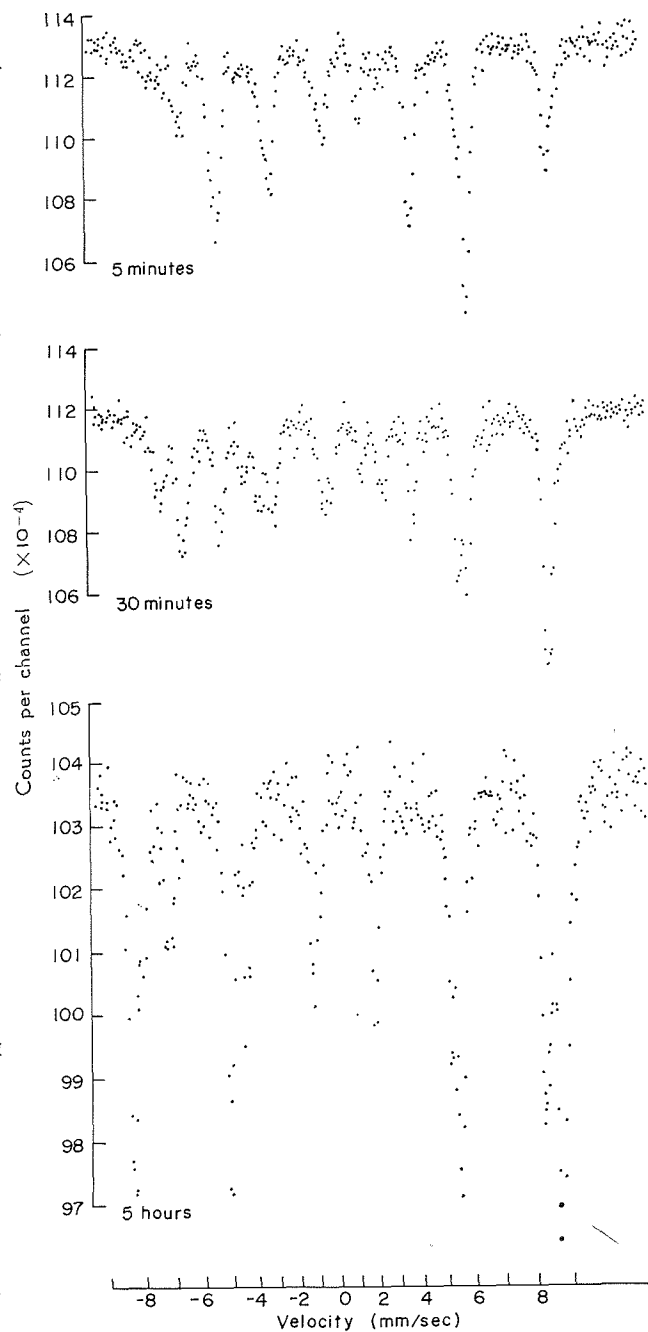


Fig. 4. Mössbauer spectra of iron foil oxidized at 600°C in oxygen atmosphere,  $P_{O_2} = 680$  Torr.

まず、400°Cにおける酸化の場合についてみると、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ は時間の経過とともに、ゆっくりと定常的に増大していることがわかる。他の温度とくらべて特徴的な点は酸化の初期に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成がみられ、3日目に約9 $\mu\text{m}$ の厚さの試験片の約9%程度に成長しているが、以後かえって減少する傾向を示していることである。一見、低級の酸化物が生成する前により高級な酸化物の成長が行われるというようにみえるこの現象については、従来まだ報告が見られない。

一つの考え方として、400°C付近の比較的低温の場合には、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のほかにも $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ も生成する可能性があり、500°C以上では $\gamma$ -から $\alpha$ -に変態が起り、 $\gamma$ -は見られない。この $\gamma$ -型の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ はフェリ磁性を有しているので、同じフェリ磁性の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と混同されているのではないかというものである。しかし、元来 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の生成にあたっては水の存在が必要であると言われている。この実験には乾燥した酸素雰囲気で行われているので生成の可能性はほとんどない。もし、生成したとしてもメスバウアー吸収スペクトルの差があるはずで区別が出来る。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の場合は四面体位置と八面体位置にある鉄イオンからの合計10本の吸収ピークが存在する。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の場合は標準試料についての測定データがないので確定的なことが言えないが、四面体位置

と八面体位置にあるイオンの数と原子価が違うので、たとえ、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ と同じようなスペクトルの分岐があったとしても、異性体シフトとピーク高さの相対比に差が出てくることが予想される。400°C酸化試料について観測された10本に分岐したスペクトルは、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 本来のそれと全く類似のものであり、この点から $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と混同しているという見解は成立しないものと判断される。

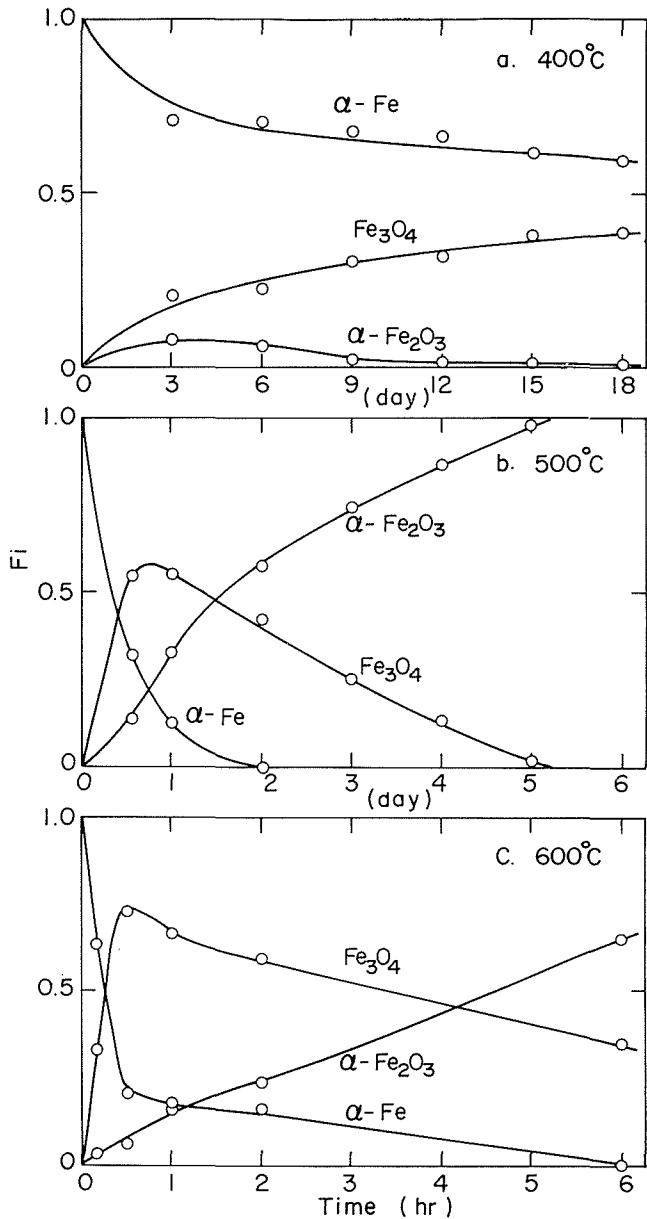


Fig. 5. Fractions of iron and oxidation products determined from intensities of absorption peaks of Mössbauer spectra. Starting foil thickness: 9.3  $\mu\text{m}$ . Oxygen pressure: 680 Torr. Temperature: 400, 500 and 600°C.



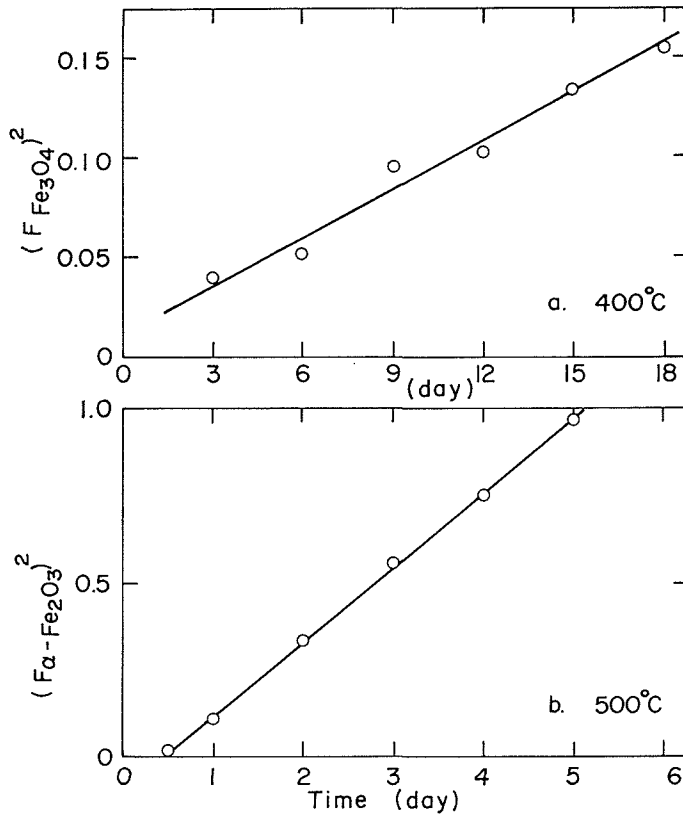


Fig. 6. Examples of parabolic plots.

(a)  $F_{Fe_3O_4}$  vs time at 400°C.

(b)  $F_{\alpha-Fe_2O_3}$  vs time at 500°C.

そこで、著者らは  $Fe_3O_4$  相における  $Fe^{2+}$  の拡散と  $\alpha-Fe_2O_3$  相における  $O^{2-}$  の拡散を考慮した速度論的な解釈のほうが、より妥当性があると考えている。鉄の酸化反応は一般に上記の二つの拡散過程の競合によって行なわれるとされているが、前者の拡散定数の方が後者の拡散定数よりも数倍程度大きいという報告がある<sup>9)</sup>。 $\alpha-Fe_2O_3$  の層がある程度厚くなると、 $\alpha-Fe_2O_3$  と  $Fe_3O_4$  の界面へ向けての  $O^{2-}$  とそれに伴う正孔の移動が、Fe 側から  $Fe_3O_4$  層を通じて拡散してくる  $Fe^{2+}$  の移動よりも遅滞してくるようになる。この状態では  $Fe_2O_3$  層が成長するよりは、 $Fe^{2+}$  によって  $Fe_2O_3$  を還元して  $Fe_3O_4$  層を成長する反応のほうが優越してくることになる。恐らく、未反応の鉄が  $Fe_3O_4$  に転換したのちに、 $Fe_3O_4$  の酸化によって  $\alpha-Fe_2O_3$  へ反応が再び進行することになる。Paidassi<sup>9)</sup> によると、 $Fe_3O_4$  中における  $Fe^{2+}$  の拡散の活性化エネルギーは  $\alpha-Fe_2O_3$  中における  $O^{2-}$  のそれよりも小さいことが報告されているが、このことから、低温になるほど  $\alpha-Fe_2O_3$  層の成長の頭打ちになる傾向が大であることが解釈できる。ただ、以上の考え方にはまだ問題が残っており、たとえば、初期の  $\alpha-Fe_2O_3$  の成長は実測では単に頭打ちになっているということではなく、明らかに“Overshoot”の傾向がみられる。したがって、上述は一つの解釈を示したものに過ぎず、さらに詳細な検討が必要であることを付記しておきたい。

400°C における  $Fe_3O_4$  層の成長を全鉄にたいする  $Fe_3O_4$  の分率、すなわち、 $F_{Fe_3O_4}$  で表わし、その2乗を酸化時間にたいしプロットして Fig. 6a に示すような直線関係を得た。このことによ

って  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  層の成長が放物線則にしたがって進行することが確かめられた。

500°C における酸化の場合には初期に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  がまず優先的に成長し、未反応鉄の残留量もとの試料のおおよそ 20% 以下になったところで、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  層の量は最大となった。それ以後は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の量は減少し、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  層へ転換してゆく。Fe が酸化して最終的に  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  となる中間段階として  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の生成が行なわれると言う、典型的な逐次反応となっていることが示されている。この場合は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  から  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  へ変化する過程は Fig. 6b に示すように放物線則に従うことがわかった。

600°C の場合は定性的には上述の 500°C の場合と類似しているが、定量的な解析にもとづく速度則のあてはめは不可能であった。なお、在来の文献によると<sup>10)</sup>、600°C 以上の高温で Wüstite が生成すると言われているが、本研究においてはその確認は出来なかった。室温に冷却した試料についてメスバウァ吸収の測定をしているために、一旦生成した Wüstite が室温まで下がる間に  $4\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$  という disproportionation の反応で分解してしまう可能性がある。その生成は高温状態でのメスバウァ吸収測定によって確める必要があり、今後の研究課題である。

## 5. 結 言

メスバウァ分光法を用いて、温度 300°C ないし 600°C、酸素圧 680 Torr の酸素雰囲気における純鉄の酸化反応の研究を行った。

300°C の場合には 20 日間の酸化を行った試片についても、酸化物の生成を検出するにいたらなかったが、400°C 以上の温度では、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の両者の吸収スペクトルが観測にかかり、吸収ピークの解析によって両酸化物層の成長の様子を定量的に捉えることができた。400°C においては、極く初期に  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の生成が見られたが、主に  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  の反応が観測にかかり、この反応が放物線則に従って起こることが見出された。500°C 以上では、中間的に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  をへて、最終的に  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  となるという逐次反応の形式で酸化反応が進行することが確認された。また、500°C における  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  から  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  への酸化反応が放物線則にしたがうことも明らかにされた。

以上の結果から、10  $\mu\text{m}$  内外の薄片の試料を用いれば、通常の透過吸収法によって酸化生成物の消長が測定できることが確かめられた。実際の腐食試験にあたっては、さらに厚い試料について、時には極く表面に生成した腐食生成物の同定、構造解析あるいは定量が必要になる。このような場合は本研究に用いた透過吸収法では不十分であり、たとえばメスバウァ共鳴によって後方散乱した  $\gamma$  線を測定するか、共鳴吸収に伴う転換電子を検出するなどの方法に頼らざるを得ない。これらの方法はまだ開発途上にあり、今後の研究の発展が待たれる。

## 文 献

- 1) Gonser, U., Grant, R. W., Muir, A. H. Jr. and Wiedersich, H.: Acta Met., 14 (1966), p. 259.
- 2) Channing, D. A. and Graham, M. J.: CEBG Report No. RD/B/N1384 (1969).
- 3) Channing, D. A. and Graham, M. J.: J. Electrochem. Soc., 117 (1970), p. 389.
- 4) Channing, D. A. and Graham, M. J.: Corrosion Science, 12 (1972), p. 271.
- 5) Simmons, G. W., Kellemlal, E. and Leidhiser, H.: Corrosion, 29 (1973), p. 227.
- 6) Lang, G.: Nucl. Instrum. Meth., 24 (1963), p. 425.
- 7) Kovats, T. A. and Walker, J. C.: Phys. Rev. 181 (1969), p. 610.
- 8) Rhodes, E., Polinger, A., Spijkerman, J. J. and Christ, B. W.: Trans. Met. Soc. AIME., 242 (1968), p. 1922.
- 9) Paidassi, J.: Acta Met., 6 (1958), p. 184.
- 10) Pourbaix, M.: Corrosion, 25 (1969), p. 267.