

TSUBAME 共同利用 令和 2 年度 学術利用 成果報告書

利用課題名 不動態皮膜の物性に関する量子化学計算

英文: Quantum chemical calculations for the physical properties of the passive film

利用課題責任者

橋本 永手

所属

東京理科大学大学院理工学研究科

邦文抄録(300 字程度)

高 pH 環境下の鉄は表面に不動態皮膜と呼ばれる緻密な酸化皮膜を生成し、高い耐食性を維持している。しかし、不動態皮膜の破壊因子である塩化物イオンが鉄周囲にある程度の濃度で存在すると、不動態皮膜が破壊され腐食が発生する。腐食化学の大きな課題のひとつは不動態皮膜の生成・破壊機構が解明されていないことにある。本利用課題は、量子化学計算により、不動態皮膜の上記物性を明らかにすることを目的とする。

高 pH 環境下の鉄が生成する不動態皮膜の主たる物質は、 α -FeOOH とされている。本利用課題では、まず α -FeOOH の安定構造を計算した。その後、 α -FeOOH の -OH 基と塩化物イオンを置換し、再度、安定構造を計算した。その結果、塩化物イオンの置換により、 α -FeOOH の格子定数が変化することが明らかとなった。

英文抄録(100 words 程度)

The steel in a high pH environment forms oxide film called a passivation film. However, if a lot of chloride ions exists, the passivation film is destroyed. One of the major issues in corrosion chemistry is that the mechanism of formation and destruction of passivation films has not been elucidated. The purpose of this study is to clarify the physical properties of the passivation film by quantum chemistry calculation.

The main substance of the passivation film formed by steel in a high pH environment is α -FeOOH. In this study, we calculated the stable structure of α -FeOOH. After that, the -OH of α -FeOOH was replaced with chloride ion, and the stable structure was calculated again. As a result, it was clarified that the lattice constant of α -FeOOH changes according to the substitution of chloride ions.

Keywords: Passivation Film, Quantum chemistry, goethite, Chloride ion, lattice constant

背景と目的

高 pH 環境下の鉄は表面に不動態皮膜と呼ばれる緻密な酸化皮膜を生成し、高い耐食性を維持している。しかし、不動態皮膜の破壊因子である塩化物イオンが鉄周囲にある程度の濃度で存在すると、不動態皮膜が破壊され腐食が発生する。腐食化学の大きな課題のひとつは不動態皮膜の生成・破壊機構が解明されていないことにある。2018 年に発表された国際ジャーナルでも不動態皮膜の破壊機構は現在未解明現象と位置付けられている。

申請者や他研究者の既往の成果で、不動態皮膜の密度や分子結合性、厚さ等の各種物性は不動態皮膜の生成機構に対しても破壊機構に対しても重要なパラメーターであることが明らかとなっている。本利用課題は、量子化学計算により、不動態皮膜の電気伝導度や静電ポテンシャル、構造最適化等を行い、

上記のような不動態皮膜の物性を把握することを目的とする。

概要

本利用課題の量子化学計算には、量子化学計算の GUI アプリケーションである WINMOSTAR と量子化学計算ソルバーである Quantum ESPRESSO を用いた。高 pH 環境下の鉄が生成する不動態皮膜の主たる物質は、 α -FeOOH とされている。本利用課題では、まず α -FeOOH の安定構造を計算した。その後、 α -FeOOH の -OH 基と塩化物イオンを置換し、再度、安定構造を計算した。

結果および考察

塩化物イオンの置換により、 α -FeOOH の格子定数が変化した。塩化物イオン置換前の α -FeOOH の安定構造では結晶の形は概ね長方形であるが、塩化物イオン置換後の安定構造では、結晶の形は概ね平行四

辺形となった。格子 $\alpha\text{-FeOOH}$ は結晶内に水素結合を有することが知られているが、格子定数が変化した構造では、水素結合が弱まり、条件によっては切断される様子が得られた。 $\alpha\text{-FeOOH}$ は結晶格子の中に -OH 基を 4 つ含むが、置換数や置換箇所によって、格子定数の変化の大きさは異なった。

まとめ、今後の課題

本利用課題で得られた知見および今後の課題は次の通りである。

- $\alpha\text{-FeOOH}$ の安定構造を計算した。
- $\alpha\text{-FeOOH}$ 内の -OH 基と塩化物イオンが置換することにより、 $\alpha\text{-FeOOH}$ の格子定数が変化した。
- 塩化物イオン置換前の $\alpha\text{-FeOOH}$ の安定構造では結晶の形は概ね長方形であるが、塩化物イオ

ン置換後の安定構造では、結晶の形は概ね平行四辺形となった。

- 格子定数が変化した構造では、水素結合が弱まり、条件によっては切断される様子が得られた。
- $\alpha\text{-FeOOH}$ は結晶格子の中に -OH 基を 4 つ含むが、置換数や置換箇所によって、格子定数の変化の大きさは異なった。
- 量子化学計算は、計算条件によって結果が大きく変化することが知られている。今後、計算の妥当性を確認し、具体的な数値を出力する必要がある。