

## 鉄-クロム ステンレススチールの表面腐食の研究

スウェーデンのChalmers University of TechnologyとGothenburg Universityの研究者たちは、計算機化学を用いて、高湿度条件下において鉄とクロムから成るステンレススチール合金の表面のクロムが消耗するメカニズムについて研究しました。

この腐食メカニズムについての理解は、スチールのクロムを消耗させる原因となる木材等の再生可能な代替燃料を用いる、自治体の廃棄物焼却やエネルギー生成用スチール焼却炉のような高湿度で高温の条件下で長期間使用される産業ユニットの設計や製造の役に立ちます。

Chemical Physics Letters (383 (2004) 549-554) の報告によると、研究者たちは密度汎関数論 (DFT) のコードであるCASTEPを利用して、PCベースのBIOVIA Materials Studioモデリングとシミュレーション環境で、鉄とクロムから成る合金の表面からクロムが消耗するメカニズム、すなわち'ブレイクアウェイ (剥離)'腐食と呼ばれるプロセスについて研究しました。

実験で知られているように、ステンレススチールを高温および高湿度の条件下におくとクロムが消耗し、その後露出した鉄が酸化されることによって迅速に劣化します (図1)。コンピュータを用いた研究によって、保護用のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の表面層の損失メカニズムが追求されました。その結果わかったことは、乾燥状態ではCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の表面層がCr(VI)酸化物の単層で保護されていることです。高湿度条件下ではCr(VI)酸化物の表面層が酸化されてクロム酸として放出されるため、このCr(VI)層の保護が耐劣化性のスチールの設計の鍵となることが明らかになりました。

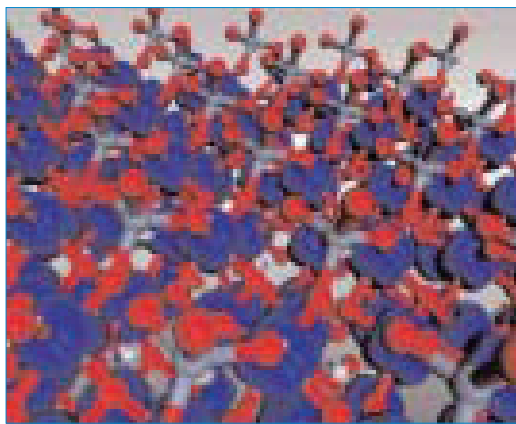


図1 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の表面におけるCr(III)とCr(VI)の共存。青色の隆起(スピン密度)は、Cr(III)上の非結合の対電子を表します。最上層のCr(VI)は、すべての電子がCr(VI)-O結合で対になっているため、スピン密度はありません。

Theoretical inorganic Chemistry、Chalmers University of TechnologyのItai Panas教授は、次のように語っています。「ある大学院生が、550°Cに保ったステンレススチールに湿った空気をあて続けていた場所にあった着色したガラスのチューブを見せてくれたことから、この研究はすべてが始まったのです。Augerの実験によって、着色性の付着物がCr(VI)酸化物であることがわかりました。」

「そしてわたしたちは、その蒸気がCrO<sub>3</sub>(g)ではなくクロム酸H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>(g)であることを明らかにし、クラスタ計算によって加水分解による脱離のエネルギースケールも決めま

## Organization

Chalmers University of Technology

Gothenburg University, Sweden

## Products

BIOVIA Materials Studio CASTEP

した。それ以来、この現象はCompetence Centre for High Temperature Corrosion at Chalmers University of Technologyの複数の大学院生によって詳細に解明されています。」

「したがって、最先端の電子構造計算を行うことによって、わたしたちが定性的に理解している内容の内部整合性をテストすることがさらに重要になってきました。CASTEPを用いることによって、必要な表面化学を研究することができました。研究の中で重要な意味をもった出来事に、Cr(VI)酸化物の単層によって覆われている表面のCr(III)酸化物の特徴を明らかにしたこと、スピン密度をプロットすることによってこの2つを区別できたことがあります。(図2)」

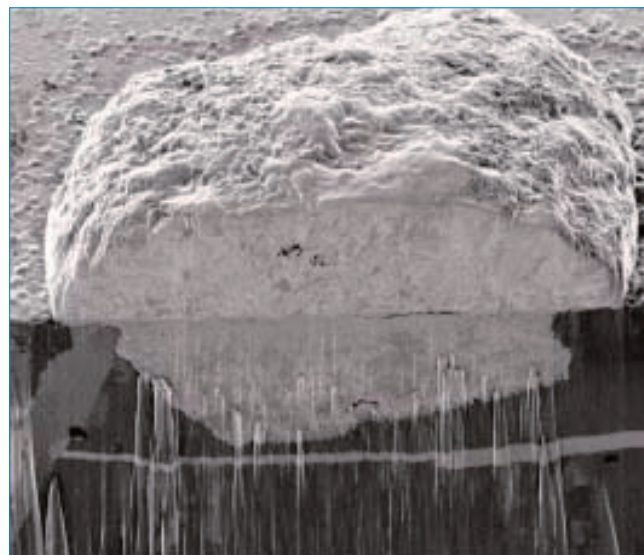


図2 (Fe, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の外側のCrの消耗によって、内側と外側の両方に酸化物が生成され、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が迅速に形成されます。(Competence Centre for High Temperature Corrosion, Professor Lars - Gunnar Johansson, Chalmers Univ. of Technol. 提供)

Panas教授はさらに続けます。「この結果で大事なことは、提示した中間体について相対的安定性マップを作成できたことです。これによって結論付けることができたのは、クロム酸が連続的に蒸発するための活性化エネルギーは、保護するクロム酸膜の際立った物性とは関係がなく、その表面に形成する安定な水酸化物の除去によって決まるということです。水酸化物が水分凝縮によって除去されると、潜在的に存在するCr(III)がさらに酸化されてCr(VI)になり、加水分解によるH<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>(g)の脱離を生じて表面が水酸化されます。」

「BIOVIA Materials Studioはすぐれたビジュアル化ツールであり、これを用いると簡単に界面モデルを作成できること、最先端の電子構造ソフトウェアも利用できること、また異なるコンポーネント間には継ぎ目のないインターフェイスがあ

ることによって、この程度に複雑な問題に取り組むのが本当に楽しくなります。さらに忘れてならない点は、わかりやすいグラフを作成できるため、専門家でなくても論理的思考を理解できることです。」

「わたしたちは現在、将来に目を向けて、可能な改善法を探っています。SO<sub>2</sub>を反応装置に注入する方法は大変有望視されていますが、これはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の表面上でのSO<sub>2</sub>の吸着、不均一な酸化、および水の化学が、多くの点でCr表面上の場合と類似しているためです。」

## 参考文献

1. Itai Panas, Jan-Erik Svensson, Henrik Asteman, Tobias J.R. Johnson, and Lars-Gunnar Johansson, Chromic acid evaporation upon exposure of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s) to H<sub>2</sub>O(g) and O<sub>2</sub>(g) - mechanism from first principles, Chem. Phys. Lett.,(2004) 383, 549-554.
2. For more information on Materials Studio, see: <http://www.BIOVIA.com/products/mstudio/>. For more information on CASTEP see: <http://www.BIOVIA.com/products/mstudio/modeling/quantumandcatalysis/castep.html>