熔融炭酸塩中でのFeの腐食挙動変化. MD法を用いた熔融塩系の熱力学量計算からの一考察

竹内 謙, 小浦 延幸*, 小原 真司

Change of the Corrosion Behavior of Fe with the Composition of Molten Carbonates. The Studies from Thermodynamical Calculations for the Melts by the MD Simulation

Ken TAKEUCHI, Nobuyuki KOURA* and Shinji KOHARA

Received August 22, 1996 ; Accepted December 26, 1996

The Gibbs free energy and the entropy of mixing of Li_2CO_3 - K_2CO_3 binary molten salts ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ molar ratio: 43/57, 50/50, 62/38) and FeCO_3 were calculated by using the molecular dynamics simulation method. The mixing Gibbs free energy showed a maximum value for the 50/50 melt. Therefore, it was considered that Fe ion is most unstable in the 50/50 melt. On the other hand, the result of corrosion test of Fe in these binary melts indicated that the corrosiveness is minimum in the 50/50 melt. According to these results, it was considered that the minimum corrosiveness of Fe in the 50/50 melt is attributed to the difficulty in existing of Fe ion in the melt.

1 緒 言

熔融炭酸塩型燃料電池の実用化において、電池電解質による構成材料の腐食は、解決すべき大きな問題である。耐食性の高い材料の開発のためには、熔融炭酸塩浴中での金属の腐食機構の解明が重要であり、多岐にわたる研究¹⁻³⁾が精力的に行われている。その過程で、アルカリ金属の相違により、炭酸イオンの解離定数が異なるために、浴組成によって浴の塩基度が変化すると報告されている³⁾。

われわれは雰囲気一定 (1atm CO_2) のもとで、 Li_2CO_3 - K_2CO_3 二元系熔融塩の浴組成を変化させ、Fe⁴⁾、Fe-Ni 合金 (Ni 含有率 14wt% 以下)^{5,6)}、Fe-Cr 合金 (Cr 含有率 25wt% 以下) の完全浸漬実験を行った結果、金属イオン溶出量、腐食生成物量共に、等モル組成浴で特異的な値となることを見出した。この浴組成による特異的な腐食挙動については、塩基度の変化⁷⁾のみから議論することは困難である。

そこで、浴の粘度、導電率等の物理的性質、あるいは化学的性質など、その他の浴特性をも考慮に入れた腐食挙動の考

察が必要である。これらの浴特性は、それぞれ別の方法で測定されるものであるが、基本的には全て浴の動的微視的融体構造⁸⁾と結びついているはずである。われわれはこのような考えに基づき、実験的手法としてX線回折法⁹⁾を用いて、また、計算的手法として非経験的分子軌道法 (*ab initio*法)¹⁰⁾や分子動力学法シミュレーション (MD法)¹¹⁾を用いて、浴組成による熔融炭酸塩浴の微視的融体構造の変化について解析を行い、腐食挙動との相関について検討してきた。前報¹¹⁾では、浴中への金属イオンの溶解を念頭に置き、各組成浴にFeイオンを含有させてMD法の計算を実行した。Feイオンと炭酸イオンの相対的な位置関係を求め、浴組成によるFeの腐食性の変化を説明することを試みたが、定性的な議論にとどまった。

そこで本報では、MD法を用いて、 Li_2CO_3 - K_2CO_3 二元系浴と FeCO_3 の「混合の熱力学量」を計算することで、熔融炭酸塩中でのFeイオンの安定性を定量的に評価し、その値と熔融炭酸塩中での腐食挙動との相関について考察した。

2 方 法

2.1 MD法シミュレーション

用いたMD法のプログラムの基本原理は、前報¹¹⁾と同じであり、ミクロカノニカルアンサンブルで計算を行った。MD法では、最適な二体ポテンシャルを用いることが重要である

東京理科大学理工学部 (〒278 千葉県野田市山崎 2641)
Tokyo University of Science, Faculty of Science and Technology
(2641 Yamazaki, Noda, Chiba)

Key Words : Molecular Dynamics, Thermodynamics, Corrosion, Molten Carbonates.

が、本報では、溶融塩系のシミュレーションで用いられる代表的な二体ポテンシャルであるBorn-Mayer-Huggins(BMH)型ポテンシャル¹²⁾から、双極子-双極子および双極子-四重極子相互作用の項を省略した(1)式を用いた。

$$\phi(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + A_{ij} b \cdot \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r}{a}\right) \quad (1)$$

ここで $\phi(r_{ij})$ はイオン i, j 間のポテンシャル、 z_i, z_j はイオンの電荷数、 e は単位電荷、 b は定数、 σ_i, σ_j はイオン半径、 r はイオン i, j 間の距離、 a は"Softness parameter", A_{ij} は"Pauling factor"である。この二体ポテンシャルを用いてMD法から求めた各組成の溶融炭酸塩の融体構造は、X線回折法から求めた構造⁹⁾、さらには非経験的分子軌道法 (*ab initio* 法) から求めた構造¹⁰⁾とはほぼ一致しており、十分な精度を持っていると考えている。BMH型ポテンシャルは、 CaF_2 ¹³⁾、 SrCl_2 ¹⁴⁾、 PbF_2 ¹⁵⁾、 UO_2 ¹⁶⁾といった系のMD法でも用いられている。よって、Feイオンについても、このポテンシャルを用いることにした。なお、Feイオンの場合の式中のパラメータは、前報¹¹⁾と同様である。

基本セル中の各金属イオンの数は、前報¹¹⁾と同じ扱いにした(Table 1)。各組成浴ごとに温度を変化させ、9000ステップの計算を行ったが、今回は出力データとして、各温度におけるポテンシャルエネルギー U^e と圧力 P を得た。ここで、1ステップの時間間隔は 5.0×10^{-16} sである。計算には、IBM RS/6000および東京大学大型計算機センター所有のHITAC S-3800/480を使用した。

2.2 「過剰のヘルムホルツ自由エネルギー」の算出

片岡¹⁷⁾とRee¹⁸⁾がMD法から得た「過剰の熱力学量」とは、「実在状態の熱力学量」から「理想気体の熱力学量」を引いたものと定義している。片岡¹⁷⁾は水について、MD法から「過剰の熱力学量」を計算し、それがKestinら¹⁹⁾の求めた液体の「実在状態の水」と「理想気体の水」の熱力学量の差と一致することを示した。なお以降では、「理想気体の熱力学量」を「理想熱力学量」と表すことにする。

この方法では、まず「過剰のヘルムホルツ自由エネルギー」を求める。この値を得るためには、様々な温度で計算を実行し、その温度ごとに算出された系のポテンシャルエネルギー U^e および圧力 P を、密度と温度の関数として表現する必要がある。この U^e は(2)式で、 P は(3)式で表される。

$$U^e = \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) \quad (2)$$

$$P = \frac{RT}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i < j} \sum_j \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} r_{ij} \right\rangle \quad (3)$$

Table 1 Basic cell containing Fe²⁺ ion.

Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ (mol%)	43/57	50/50	62/38
Li ⁺	130	104	88
K ⁺	78	104	120
Fe ²⁺	4	4	4
CO ₃ ²⁻	108	108	108
Side length of basic cell (nm)	2.067	2.124	2.150

「過剰のヘルムホルツ自由エネルギー」 A^e を密度 ρ と絶対温度 T の関数として表す(4式)。ここで R は気体定数である。

$$\frac{A^e}{RT} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-1}^{\infty} a_{nm} \rho^n T^{-m} \quad (4)$$

a_{nm} はこの方程式内の展開係数であり、 n, m はそれぞれ ρ と T の指数である。 U^e と P は、 A^e と(5)、(6)式の関係にあるので、(4)式を各式に代入することで、それぞれ T と ρ の式として表すことができる(7、8式)。

$$U^e = \left\{ \frac{\partial(A^e/RT)}{\partial(1/RT)} \right\}_{\rho} \quad (5)$$

$$\frac{A^e}{RT} = \int_0^{\rho} \left(\frac{P}{\rho RT} - 1 \right) \rho^{-1} d\rho \quad (6)$$

$$U^e = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-1}^{\infty} a_{nm} \rho^n R m T^{1-m} \quad (7)$$

$$\frac{PV}{RT} - 1 = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-1}^{\infty} a_{nm} n \rho^n T^{-m} \quad (8)$$

入力データである温度 T を変化させてMD法の計算を実行し、その温度 T_k におけるポテンシャルエネルギー U_k^e と圧力 P_k を出力データとして得た。これらの値を (T_k, U_k^e) および (T_k, P_k) の組み合わせとして、メモリに記憶させておく。温度 T_k は $k \times 800\text{K}$ ($k=1 \sim 9$)としたが、 923K ($k=10$)でも計算した。それぞれの浴の基本セルの一辺の長さおよび基本セル中の各イオンの個数はTable 1のとおりである。 ρ は、この基本セル中の粒子のモル数を基本セルの体積で割ったもの($\rho=n/V$)である。いずれの組成浴の場合も、実際の溶融炭酸塩の密度(g/cm^3)から ρ を算出した。片岡は、この密度 ρ も独立変数として水のMD法シミュレーションを行っている。二元系の混合溶融塩を考えた場合には、さらに各成分のモル分率も独立変数とし、(5)、(6)式を密度、温度、浴組成の関数として扱うほうが、広範囲で正確な熱力学量を計算できる。しかし、そのようにすると、実行不可能なほどの膨大な量の計算を行う必要が生じる。

一方、本報の主眼は、片岡が行ったような広範囲での「状態方程式」を作製することにあるのではなく、その手法を応用して、特定の浴中でのFeイオンの安定性を見積もることにある。そこで本報では、片岡の手法を単純化して、温度のみを独立変数として計算を行った。このように温度のみを変化させて自由エネルギーを求める試みは、いくつか^{20, 21)}報告されている。

ところで、次のようにして a_{nm} を求めれば、(4)式が ρ と T の2変数で表される。これに、実際の溶融炭酸塩の各組成浴の ρ と $T=923\text{K}$ を代入して、 A^e が算出できることになる。すなわち、 A^e を ρ と T の2変数の関数、(4)式で表すためには、MD法から求めた全ての (T_k, U_k^e) および (T_k, P_k) を用いて、(7)、(8)式から a_{nm} を求める。この際、(7)、(8)式に T_k を代入して得られた U_k^e, P_k の値と、MD法で求めた U_k^e, P_k の値が一致するように、 a_{nm} を決める。そのような最適な a_{nm} の条件は、全ての T_k に関して求めた $|U_k^e - U_{k'}^e|^2$ の値と $|P_k - P_{k'}|^2$ の値の和が最小になることである。 $|U_k^e - U_{k'}^e|^2$ の値と $|P_k - P_{k'}|^2$ の

Fig. 1 Scheme of a relationship between excess mixture entropy and excess entropy.

S_A^e, S_B^e : excess entropy, S_A^i, S_B^i : ideal entropy, $S_{A,B}^{mix,e}$: excess entropy of mixing A and B, $S_{A,B}^{mix,i}$: ideal entropy of mixing A and B, S_{A-B}^e : excess entropy of A-B mixture, S_{A-B}^i : ideal entropy of A-B mixture, X_A, X_B : molar fraction ($X_B = 1 - X_A$)

値の和を具体的に数式化すると (9) 式ようになる。この (9) 式の値が最も小さくなるような a_{nm} を、東京大学計算機センターライブラリーの最小二乗法プログラム SALS を用いて求めた。

$$\sum_{k=1}^L \left\{ U_k^e - \sum_{n=0}^6 \sum_{m=1}^6 a_{nm} \rho_k^n R m T_k^{1-m} \right\}^2 + \sum_{k=1}^L \left\{ \left(\frac{P_k V_k}{R T_k} - 1 \right) - \sum_{n=0}^6 \sum_{m=1}^6 a_{nm} n \rho_k^n T_k^{-m} \right\}^2 \quad (9)$$

ただし、(7)式と(8)式には、 a_{00} を含む項が無く、最小二乗法では値が定まらない。Fig. 2から温度を限りなく上昇させると、過剰量は0に近づく。そこで、温度が無限大の時の(4)式の値を0にするために、定数項 a_{00} は0に固定した。

上でも述べたように、この最適な a_{nm} を(4)式に代入することで、 A^e を ρ と T の関数として表すことができるので、この A^e から、「過剰のエントロピー」 S^e および「過剰のギブス自由エネルギー」 G^e を算出した¹⁹⁾。

$$S^e = - \left(\frac{\partial A^e}{\partial T} \right)_\rho \quad (10)$$

$$G^e = A^e + \frac{P}{\rho} \quad (11)$$

2.3 混合の熱力学量

単体および混合物の「過剰のエントロピー」 S_A^e, S_B^e と「混合の過剰のエントロピー」 $S_{A,B}^{mix,e}$ の関係、ならびにこれらと理想エントロピー量との関係をFig. 1に示す。

「理想気体の混合物A-Bのエントロピー(A-Bの理想エントロピー)」 $S_{A,B}^i$ から「単体Aの理想エントロピー」 S_A^i とBのそれ S_B^i を引いたものが、当然A, B 混合のために生じた「混合の理想エントロピー」 $S_{A,B}^{mix,i}$ となるので、

$$S_{A,B}^{mix,i} = S_{A,B}^i - (X_A S_A^i + X_B S_B^i) \quad (12)$$

であるが、この $S_{A,B}^{mix,i}$ は、ボルツマン式より(13)式で示すことができる²²⁾。

$$S_{A,B}^{mix,i} = -R \{ X_A \ln X_A + X_B \ln X_B \} \quad (13)$$

一方、前項までに示したように、MD法から計算される値は S_A^e, S_B^e および $S_{A,B}^e$ である¹⁷⁾。この $S_{A,B}^e$ は、理想エントロ

Fig. 2 Temperature dependence of (a) potential energy U^e and (b) compressibility factor $PV/RT-1$ for various melts.

Lines: Calculated by using Eq. 7 or 8

Plots: Data from MD simulation for 62/38 melt ($\circ$), 50/50 melt ($\triangle$), 43/57 melt ($\square$), Li_2CO_3 ($\diamond$), and K_2CO_3 (∇).

ピーの場合と同様に、 $X_A S_A^e$ と $X_B S_B^e$ および $S_{A,B}^{mix,e}$ の和として表すことができる。よって、

$$S_{A,B}^{mix,e} = S_{A-B}^e - (X_A S_A^e + X_B S_B^e) \quad (14)$$

である。また、「混合のエントロピー」 $\Delta S_{A,B}^{mix}$ は $S_{A,B}^{mix,i}$ と $S_{A,B}^{mix,e}$ の和である²²⁾ から、(15)式となる。

$$\Delta S_{A,B}^{mix} = S_{A,B}^{mix,e} - R \{ X_A \ln X_A + X_B \ln X_B \} \quad (15)$$

同様に、「混合のギブス自由エネルギー」 $\Delta G_{A,B}^{mix}$ は、「混合の過剰のギブス自由エネルギー」 $G_{A,B}^{mix,e}$ を用いて(16)式のように示される²²⁾。

$$\Delta G_{A,B}^{mix} = G_{A,B}^{mix,e} + T R \{ X_A \ln X_A + X_B \ln X_B \} \quad (16)$$

このように、(15)、(16)式より「混合の熱力学量」を求めることができる。

3 結果および考察

3.1 過剰のヘルムホルツ自由エネルギー

2.2項の方法で得た a_{nm} の妥当性を確認するために、MD法によって求めた U^e の値と、2.2項の方法で得た a_{nm} を係数とした(7)式から計算した値(2.2項における U_k^e)を、それぞれFig. 2 (a)に示した。また、 $PV/RT-1$ についても、同様にFig. 2 (b)に示した。このように、プロットと実線はよく一致した。よって、この最適化され、しかも妥当性が実証された a_{nm} を用いて、(4)式より A^e を求めることにした。

3.2 二元系溶融炭酸塩の混合の熱力学量

そこで、 a_{nm} と各組成浴の ρ と $T=923\text{K}$ を(4)式に代入し

Fig. 3 Composition dependence of entropy and Gibbs free energy of mixing for $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ binary melts.

Lines : Experimental results²³⁾ for $T \cdot \Delta S_{A,B}^{\text{mix}}$ (—)

and $\Delta G_{A,B}^{\text{mix}}$ (---)

Plots : Data from MD simulation for $T \cdot \Delta S_{A,B}^{\text{mix}}$ (○)

and $\Delta G_{A,B}^{\text{mix}}$ (△)

て A^e を求め、その A^e を (10) 式に代入して $S_{A,B}^e$ を、(14) 式から $S_{A,B}^{\text{mix},e}$ を、そして (15) 式から $\Delta S_{A,B}^{\text{mix}}$ を求めた。同様に、(16) 式から $\Delta G_{A,B}^{\text{mix}}$ を求めた。

$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 系二元系浴について Dessureault ら²³⁾ が求めた熱力学量から、(15)、(16) 式を用いて $\Delta S_{A,B}^{\text{mix}}$ 、 $\Delta G_{A,B}^{\text{mix}}$ を算出し、今回の計算値と比較した (Fig. 3)。組成による変化がやや強調されているが、比較的良好一致が見られ、この MD 法による求め方が妥当であることが実証された。

また、二体ポテンシャルの精度とコンピュータの演算能力の向上に伴って広範囲の密度での計算が可能になれば、実験値と計算値の差はさらに小さくなるものと予測される。しかし、本報の手法でも、各浴中での金属イオンの安定性を比較するという目的は、十分に達せられるものと考えている。

なお、この二元系浴の浴組成で比較すると、 $\Delta G_{A,B}^{\text{mix}}$ は 50/50 浴で最小になり、熱力学的に最も安定な浴であるといえる。

3.3 Fe イオン含有三元系浴融炭酸塩の混合の熱力学量

三元系浴融塩についても、2.2 項の方法で得た a_{nm} の妥当性を確認するために、3.1 と同様に、 U^e 、 $PV/RT-1$ について検証した (Fig. 4 a, b)。この場合も、プロットと実線はよく一致した。したがって、この a_{nm} を用いて A^e を求めた。

ここでは、腐食現象において、浴中に微量の Fe イオンが溶解することを想定して、各組成の $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ と FeCO_3 を 96mol% 対 4mol% の比で混合した時の混合の熱力学量を計算した。その一例として、「混合のエントロピー」で示してみる。上で求めた A^e を (10) 式に代入し、「過剰のエントロピー」を求め、さらに、下の (17) 式で、「混合の過剰のエントロピー」を求めた。この三元系の「混合の理想エントロピー」 $S_{(A-B),C}^{\text{mix},i}$ は、前と同様に (18) 式で示せるので、これらより、(19) 式で「混合のエントロピー」を求めることができる。同様に (20) 式から、「混合のギブス自由エネルギー」も求めることができる。

$$S_{(A-B),C}^{\text{mix},e} = S_{(A-B),C}^e - \left\{ X_{(A-B)} S_{(A-B)}^e + X_C S_C^e \right\} \quad (17)$$

$$S_{(A-B),C}^{\text{mix},i} = -R \left\{ X_{(A-B)} \ln X_{(A-B)} + X_C \ln X_C \right\} \quad (18)$$

(a)

(b)

Fig. 4 Temperature dependence of (a) U^e and (b) $PV/RT-1$ for various melts containing Fe ion.

Lines : Calculated by using Eq. 7 or 8

Plots : Data from MD simulation for 62/38 melt + Fe ion (○), 50/50 melt + Fe ion (△), 43/57 melt + Fe ion (□), and FeCO_3 (+).

$$\Delta S_{(A-B),C}^{\text{mix}} = S_{(A-B),C}^{\text{mix},e} - R \left\{ X_{(A-B)} \ln X_{(A-B)} + X_C \ln X_C \right\} \quad (19)$$

$$\Delta G_{(A-B),C}^{\text{mix}} = G_{(A-B),C}^{\text{mix},e} + T R \left\{ X_{(A-B)} \ln X_{(A-B)} + X_C \ln X_C \right\} \quad (20)$$

(17) ~ (20) 式において、 $X_{(A-B)}$ は $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-FeCO}_3$ 三元系浴のうちの $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ のモル分率、 X_C は FeCO_3 のモル分率である。 $S_{(A-B)}^e$ 、 S_C^e はそれぞれ $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ の「過剰のエントロピー」と FeCO_3 の「過剰のエントロピー」であり、 $S_{(A-B),C}^e$ は Fe を含んだ溶融炭酸塩の「過剰のエントロピー」である。「混合のエントロピー」 $\Delta S_{(A-B),C}^{\text{mix}}$ は、「混合の理想エントロピー」 $S_{(A-B),C}^{\text{mix},i}$ と「混合の過剰のエントロピー」 $S_{(A-B),C}^{\text{mix},e}$ の和である。「混合のギブス自由エネルギー」 $\Delta G_{(A-B),C}^{\text{mix}}$ も同様に、「混合の過剰のギブス自由エネルギー」 $G_{(A-B),C}^{\text{mix},e}$ を用いて、(20) 式のように表すことができる。

このようにして得た混合の熱力学量を Table 2 に示す。前述の二元系浴では、「混合のギブス自由エネルギー」は 50/50 浴で最も小さくなった。一方、 FeCO_3 を混合したこの三元系浴では、「混合のギブス自由エネルギー」は Fe イオンを含んだ 50/50 浴で最も大きくなった。すなわち、Fe イオンを混合すると、50/50 浴で最も不安定になることが分かった。

3.4 浴中での Fe の腐食挙動と混合の熱力学量

実際の腐食挙動と、本計算から得られた「混合の熱力学量」を比較検討することを試みた。

まず、腐食挙動として、次のようなことが分かっている。Fe を 43/57、50/50、62/38 浴に 100h 浸漬した場合、浴中に溶出していた Fe イオンの量と、生成していた腐食生成物量は Table 3⁶⁾ のようで、50/50 浴において、Fe の溶出量、腐食生成物量が共に最も小さくなっていた。またここで、Fe の腐食

Table 2 Entropy and Gibbs free energy of mixing
for 96mol% Li_2CO_3 - K_2CO_3 and 4mol% FeCO_3 .

$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (mol%)	43/57	50/50	62/38
$\Delta S_{(A-B), C}^{\text{mix}} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	1.396	0.704	1.789
$\Delta G_{(A-B), C}^{\text{mix}} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	-2282.79	-1438.09	-3075.18

Table 3 Amounts of dissolved Fe ion into the melt and oxide film on Fe immersed in various melts at 923K and 1atm CO_2 for 100h.⁶⁾

$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (mol%)	43/57	50/50	62/38
Dissolved Fe ion ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	2.5	0.1	1.3
Oxide film ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	28.5	3.2	11.7

機構として、金属基板から浴中へFeイオンが溶解し、浴中で酸素イオンと結びついて酸化物を生成する腐食モデルを考えてパラメタフィッティングした結果、アノード反応抵抗、すなわち、Feイオンの溶解の反応抵抗が、50/50浴で最も大きくなり、そのために50/50浴の腐食性が小さくなったものと結論づけた⁶⁾。

これに対して、今回のMD法の計算結果では、他の浴に比べて50/50浴においては、系にFeイオンが混入することによって最も熱力学的に不安定になることが分かった。このことは、50/50浴中にFeイオンが最も溶解し難いことを示しているといえる。したがってこれは、交流インピーダンス測定結果のFeイオンの溶解の反応抵抗が大きくなっていることをうらづけており、腐食性が小さくなることの本質を表わしているものと考えている。ただし、43/57浴と62/38浴で比較すると、傾向が若干かわなくなるが、これは50/50浴と43/57浴、50/50浴と62/38浴の「混合のギブス自由エネルギー」の差に比べると、43/57浴と62/38浴での差は小さく、そこまでは説明づけられないためであろう。

一方、これまで浴特性変化を考察するのに用いられてきた浴の塩基度に注目してみると、浴組成による塩基度の変化はFig. 5のようであり、50/50浴に特異性を見出すことはできない。よって、塩基度のみからでは50/50浴の腐食の特異性は説明できない。しかし、本報の「混合のギブス自由エネルギー」変化する概念を用いれば、50/50浴での腐食挙動の特異性を一応説明づけることができる。

前述のように、浴による腐食挙動の特異性、および熱力学的な特異性は、浴の微視的融体構造と密接に関係していると考えている。そこでわれわれは現在、50/50浴を始めとする各組成浴の微視的融体構造について、中性子回折法、ラマン分光法、*ab initio*法等を用い、さらなる解析を進めている。

Fig. 5 Basicity of Li_2CO_3 - K_2CO_3 melts as a function of molar fraction of Li_2CO_3 at 923K and 1atm CO_2 .⁷⁾

4 結 論

MD法シミュレーション計算により、二元系溶融炭酸塩(モル比 43/57, 50/50, 62/38)の「混合の熱力学量」を求め、これらが実測値と比較的よく一致することをまず示した。その上で、この二元系溶融炭酸塩に微量の FeCO_3 を混合した三元系の「混合の熱力学量」を算出した。その結果、50/50浴にFeイオンを加えた系の「混合のギブス自由エネルギー」が最も大きくなり、Feイオンは50/50浴に最も存在しづらいと結論づけた。また、これを浸漬実験の結果と考え合わせ、浴中でのFeイオンの安定性が50/50浴で小さいことと、この系でFeの腐食性が小さくなったことが関連していると結論づけた。

終わりに、MD法について多くの御示唆をいただきました法政大学片岡洋右教授に深く感謝いたします。また、東京大学大型計算機センターに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) M. Azzi and J. J. Rameau, *Corrosion Science*, **30**, 439 (1990) .
- 2) J. D. Doyon, T. Gilbert, G. Davies and L. Paetsch, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 3035 (1987) .
- 3) K. Ota, S. Mitsuhashi, S. Kato, S. Asano, H. Yositate and N. Kamiya, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 668 (1992) .
- 4) 藤本延和, 小浦延幸, 電気化学, **58**, 79 (1990) .
- 5) 竹内 謙, 小浦延幸, 電気化学, **64**, 207 (1996) .
- 6) 竹内 謙, 小浦延幸, 西島 歩, 電気化学, **65**, 33 (1997) .
- 7) M. L. Orfield and D. A. Shores, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2862 (1989) .
- 8) 岡田 勲, 大澤映二編, 分子シミュレーション入門, p.97, 海文堂 (1989) .
- 9) 藤本延和, 小浦延幸, 電気化学, **59**, 594 (1987) .
- 10) N. Koura, S. Kohara, K. Takeuchi, S. Takahashi, L. A. Curtiss, M. Grimsditch and M.-L. Saboungi, *J. Mol. Struct.*, **382**, 163 (1996) .
- 11) 藤本延和, 小浦延幸, 電気化学, **60**, 298 (1992) .
- 12) M. L. Huggins and J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **1**, 634 (1933) .
- 13) M. Dixon and M. J. Gillan, *J. Phys.*, **C11**, L165 (1978) .
- 14) M. J. Gillan, *J. Phys.*, **C19**, 3517 (1986) .
- 15) A. B. Walker, M. Dixon and M. J. Gillan, *Solid State Ionics*, **5**, 601 (1981) .
- 16) J. R. Walker and C. R. A. Catlow, *J. Phys.*, **C14**, L979 (1981) .
- 17) Y. Kataoka, *J. Chem. Phys.*, **87**, 589 (1987) .
- 18) F. H. Ree, *J. Chem. Phys.*, **73**, 5401 (1980) .
- 19) J. Kestin, J. V. Sengers, B. Kamgar-Parsi and J. H. M. Levelt Sengers, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 175 (1984) .
- 20) G. N. Patey, G. M. Torrie and J. P. Valleau, *J. Chem. Phys.*, **71**, 96 (1979) .
- 21) B. L. Holian, G. K. Straub, R. E. Swanson and D. C. Wallace, *Phys. Rev. B*, **27**, 2873 (1983) .
- 22) 妹尾 学, エントロピー, p.114, 共立出版 (1993) .
- 23) Y. Dessureault, J. Sangster and A. D. Pelton, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2941 (1990) .