



分子動力学法を用いた CaO-SiO₂-CaCl₂ 系融体の構造計算

浅倉 健太郎*・伊藤 公久*²

The Estimation of Structural Properties for the CaO-SiO₂-CaCl₂ Melts by Molecular Dynamics Simulations

Kentaro ASAKURA and Kimihisa ITO

1. 緒言

近年の環境調和型を前提とした製鋼プロセスでは、溶銑脱りんにおいても CaF₂ を用いない精錬法への転換が行われている。CaF₂ を用いずに高い脱りん能を達成するためには、CaF₂ に代わる新しい溶剤の開発や、マルチフェーズを含む新しいスラグ系の設計が急務である。添加された化合物が、熔融状態のシリケートスラグ構造にどのような影響をおよぼすかという情報は、精錬スラグの設計の上でも、重要な知見である。著者らは、CaO-SiO₂-FeO 融体への固体 CaO の溶解速度の測定を行い、CaCl₂ が CaO の溶解速度を大きく増大させることを明らかにした¹⁾。この実験結果から、CaCl₂ は、CaF₂ に替わる溶剤としての効果を持つことが期待される。しかし、シリケートスラグ中における塩素がスラグ物性や構造におよぼす影響については、ほとんど調査されていないのが現状である。筆者らはまた、分子動力学法を用いて CaO-SiO₂-CaF₂ 系融体の構造を解析し、F は低濃度ではほとんどが Ca に配位しているが、CaF₂ > 20 mol% の領域では、F の一部が Si に配位することを示し²⁾、他の分光学的な研究^{3,4)}とも一致する結果を得た。そこで本研究では、CaO-SiO₂-CaF₂ 系融体と同様に分子動力学法を用いて、CaO-SiO₂-CaCl₂ 系融体の構造解析を行い、スラグ中における塩素の挙動を調査すると共に、融体の密度の推算を行った。

2. 計算方法

分子動力学シミュレーションのポテンシャルエネルギーは式(1)に示した Born-Mayer-Huggins 形式による二体間ポテンシャルエネルギーの総和から計算した。

$$\phi_{ij}(r) = \frac{Z_i \cdot Z_j e^2}{r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(-\frac{\sigma_i + \sigma_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) \dots\dots\dots(1)$$

ここで、Z は電荷数、e は単位電荷、f₀ は定数 (4.184 kJ Å⁻¹ mol⁻¹)、σ はイオン半径(Å)、b はイオン圧縮率 (ソフトネスパラメータ)、r_{ij} (Å) はイオン i, j 間の距離である。式(1)ではポテンシャルエネルギーはクーロン力および近接反発相互作用で表されている。本研究の計算では分散力は無視した。計算には CaO-CaF₂-SiO₂ 系²⁾と同様の方法を用い、計算対象セルの原子の総和は 1400~1800 個とした。約 3000 個の原子を用いて、原子数による計算結果への影響を検討したが、計算結果に特別な差は見られなかった。本計算で使用したパラメータを Table 1 に示すが、広く用いられている SX-1 モデル⁵⁾の一部を CaO-CaF₂-SiO₂ 系の密度を再現するように修正したものである。なお、全ての分子動力学計算には Materials Explorer (富士通 (株)) を用いた。

3. 計算結果および考察

実際の計算は、2(1-α)CaO-SiO₂-2αCaCl₂ 系 (α=0~0.8) について行った。これは 2CaO-SiO₂ 融体の SiO₂ 濃度を一定に保ち、CaO のうちの α だけを CaCl₂ に置換していく操作に対応する。実際には、Ca と Si の原子数を固定し、O 原子 1 個の減少に対して Cl 原子を 2 個増加させて計算を行っ

Table 1. Optimized parameters used for the simulation.

	Z	σ(Å)	b(Å)
Ca	2	1.407	0.08
Si	4	1.012	0.08
O	-2	1.6	0.085
F	-1	1.564	0.085
Cl	-1	1.95	0.09

平成 20 年 7 月 7 日受付 平成 20 年 8 月 8 日受理 (Received on July 7, 2008; Accepted on Aug. 8, 2008)

* 早稲田大学大学院生 (現: (株) IHI) (Graduate Student, Waseda University, now IHI Corporation, 3-1-1 Toyosu Koto-ku Tokyo)

* 2 早稲田大学基幹理工学部応用数理学科 (Department of Applied Mathematics, School of Fundamental Science and Engineering, Waseda University)

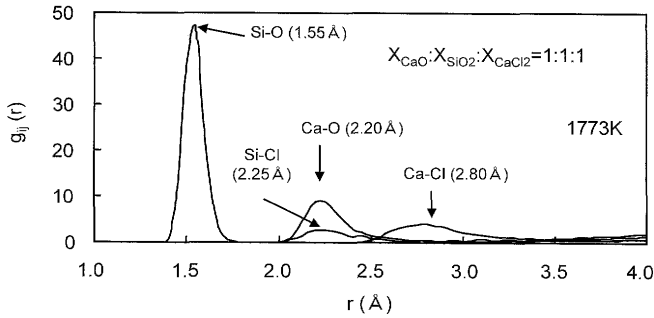


Fig. 1. The pair correlation function for the CaO-SiO₂-CaCl₂ melt.

た。
分子動力学法では、各々のシミュレーションが見掛け上熱的平衡に達したときの粒子の位置をもとに、融体の構造を計算することができる。注目した粒子*i*から*r*の位置における他の粒子*j*の存在を示す二体相関関数 $g_{ij}(r)$ は、(2)式で与えられる。

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{N_i N_j} \sum_j \frac{\langle n_{ij}(r-\Delta r/2, r+\Delta r/2) \rangle}{4\pi r^2 \Delta r} \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 $\langle n_{ij}(r-\Delta r/2, r+\Delta r/2) \rangle$ は粒子*i*を中心とした半径*r*、厚さ Δr の球殻内に存在する*j*の粒子数の時間平均値、 N_i 及び N_j は基本セルが含む*i*及び*j*の粒子数、 V は基本セルの体積である。

Fig. 1は、 $2(1-\alpha)\text{CaO}-\text{SiO}_2-2\alpha\text{CaCl}_2$ 系の $\alpha=0.5$ 、1773Kにおける二体相関関数の計算結果である。得られた第一ピークの位置は、 $r_{\text{Ca-O}}=2.20\text{ \AA}$ 、 $r_{\text{Ca-F}}=2.35\text{ \AA}$ 、 $r_{\text{Ca-Cl}}=2.80\text{ \AA}$ 、 $r_{\text{Si-O}}=1.55\text{ \AA}$ 、 $r_{\text{Si-F}}=1.70\text{ \AA}$ および $r_{\text{Si-Cl}}=2.25\text{ \AA}$ であり、組成によらず一定であった。各結合は第1ピーク以外に明確なピークを持たず、第一近接半径が区別できることを示している。Si-O結合以外の第1ピークはわずかに非対称で、長距離にわたって尾を引いており、Si-O結合に比べて他の結合がそれほど強固ではないことを示唆している。

積算配位数 $N_{ij}(r)$ は、粒子*i*を中心とした半径*R*の球殻内に存在する粒子*j*の総数であり、(3)式によって求められる。

$$N_{ij}(r) = 4\pi\rho_i \int_0^R r^2 g_{ij}(r) dr \dots\dots\dots(3)$$

ここで ρ_i は粒子*i*の粒子密度である。本研究では、注目するイオンの第一近接粒子数を求めるため、 R は二体相関関数の第一ピークの最小点までの距離とした。

Fig. 2は、1773KにおいてCaO-SiO₂-CaCl₂系においてCaOをCaCl₂で置換した場合の、Clとの結合に関連した積算配位数の変化を示したものである。 α の増加、すなわちOの減少とClの増加に伴って、Caの第一近接にあるClの数 $N_{\text{Ca-Cl}}$ は増加し、Clの第一近接にあるCaの数 $N_{\text{Cl-Ca}}$ は減少している。特に α が小さい時には、Cl数の増加に比例し

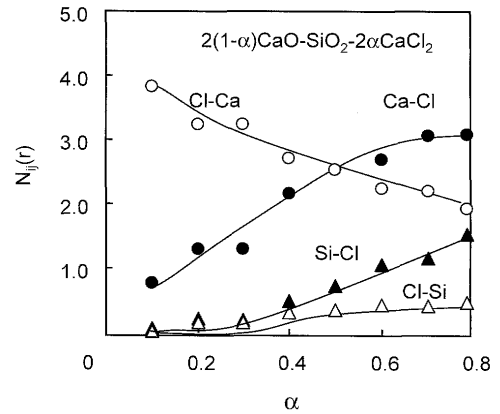


Fig. 2. Variation of running coordination numbers related to chlorine ions for the $2(1-\alpha)\text{CaO}-\text{SiO}_2-\alpha\text{CaCl}_2$ system.

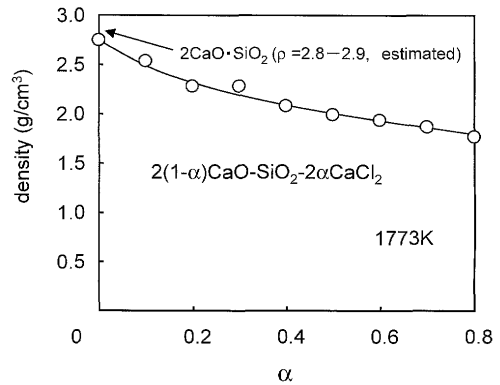


Fig. 3. The density of CaO-SiO₂-CaCl₂ melt at 1773K as a function of CaCl₂ concentration.

て配位数が増大していることから、ほとんどのClはCaに配位していることがわかる。一方、 $\alpha=0.3$ (CaCl₂: 20 mol%)までの範囲では、 $N_{\text{Si-Cl}}$ 、 $N_{\text{Cl-Si}}$ の値は非常に低く、ClはSiと結合していないことを示している。これはまた、ClのほとんどがCaに配位しているという結果とも一致している。さらに α が増加するにつれて、 $N_{\text{Si-Cl}}$ は緩やかに増加するが、 $N_{\text{Cl-Si}}$ はほぼ一定値となる。CaO-SiO₂-CaF₂系における同様の計算では、 $N_{\text{F-Si}}$ の値は単調に増加しており、高濃度CaF₂域でのFイオンによるシリケートネットワークの切断の可能性が指摘された²⁾が、CaCl₂の場合には $N_{\text{Cl-Si}}$ の値が低いまま変化しないので、その可能性は低いと考えられる。

Fig. 3は、1773Kにおける $2(1-\alpha)\text{CaO}-\text{SiO}_2-2\alpha\text{CaCl}_2$ 系の密度の変化を計算した結果である。CaCl₂による置換によって、融体の密度は単調に減少していることがわかる。図中 $\alpha=0$ は、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の組成に対応しているが、CaO-SiO₂系の1973Kにおける密度の実測値⁶⁾を外挿すると、 $\rho=2.70\text{ g/cm}^3$ が得られた。この値にCaO-FeO_x系における密度の温度依存性⁷⁾を用いて、1773Kにおける密度を概算し、 $\rho=2.8\sim 2.9\text{ g/cm}^3$ を得た。これは、計算値と良く一致しているといえる。

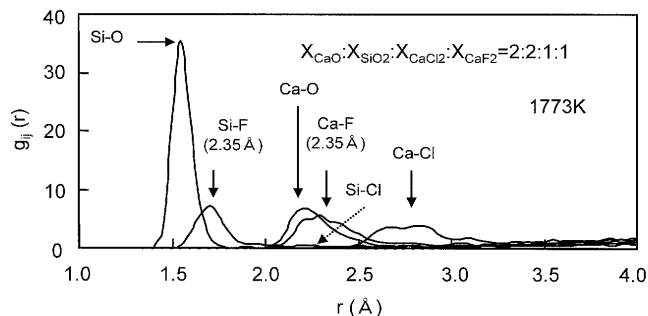


Fig. 4. The pair correlation function for the CaO-SiO₂-CaCl₂-CaF₂ melt.

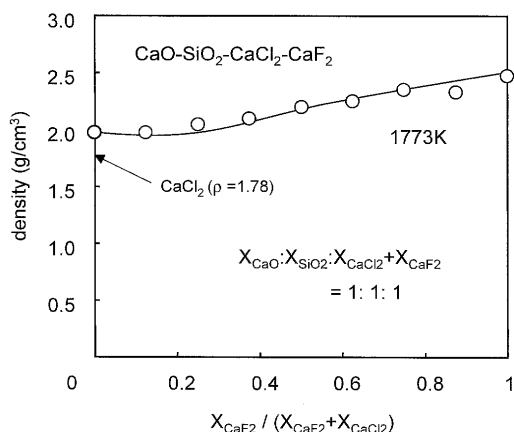


Fig. 5. Variation of the melt density with the substitution of CaF₂ for CaCl₂.

Fig. 4 は、CaO-SiO₂-CaCl₂-CaF₂系の二体相関関数を示したものであり、組成のモル比は2:2:1:1である。CaF₂の添加によって、新たにSi-F (1.69 Å)、Ca-F (2.34 Å)の2つのピークが現れている。Si-Cl結合以外のピーク的位置や強度は変化していないが、Si-Clのピーク(2.25 Å)が極めて小さくなっていることがわかる。つまり、より電気陰性度高いFの存在によって、ClはSiにほとんど配位しなくな

る。

Fig. 5は、モル比1:1:1のCaO-SiO₂-CaCl₂系のCaCl₂をCaF₂によって置換していった場合の、融体の密度変化を示したものである。CaF₂濃度の増加に伴って密度は単調に増加していくことがわかる。1773Kにおける純粋な液体CaCl₂の密度の推算値が1.78 (g/cm³)⁸⁾であるのに対して、CaF₂の密度が2.49 (g/cm³)⁸⁾であることからわかるように、FによるClの置換が構造をより密にした結果であると考えられる。

4. 結言

1773KのCaO-SiO₂-CaCl₂系融体に分子動力学法を適用し、以下の結果を得た。

- (1) 融体中でClは主としてCaに配位するため、Clがシリケートネットワーク切断に寄与する可能性は低い。
- (2) 融体の密度はCaCl₂の増加に伴って減少する。
- (3) ClをFと置換していくと、FがClに対して優先的にSiに配位する。また、Fによる置換に伴って融体の密度は増大する。

文 献

- 1) T.Hamano, M.Horibe and K.Ito: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 344.
- 2) T.Asada, Y.Yamada and K.Ito: *ISIJ Int.*, **48** (2008), 120.
- 3) M.Hayashi, N.Nabeshima, H.Fukuyama and K.Nagata: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 352.
- 4) M.Hayashi, T.Watanabe, K.Nagata and S.Hayashi: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 1527.
- 5) K.Hirao and K.Kawamura: *Materials Design Using Personal Computer*, Shokabo, Tokyo, (1994), 52.
- 6) J.W.Tomlinson, M.S.R.Heynes and J.O'M.Bockris: *Tran. Faraday Soc.*, **54** (1958), 1822.
- 7) R.I.Gulyaeva, S.H.Shin, P.A.Kuznetsov and A.I.Okunev: *Melts*, **4** (1990), 80.
- 8) G.J.Janz: *Molten Salt Handbook*, Academic Press, New York, (1967), 39.