

ガラス融液中における塩素の拡散挙動

- 分子動力学法によるシミュレーション -

環境材料科学研究室 吉川智洋
指導教官 松下和正

1. 緒言

一般廃棄物の焼却残渣を還元雰囲気下で溶融処理すると、塩化物を含む溶融スラグが生成される。塩化物を含有することで融体物性が変化し、溶融処理工程に影響を与えるため、スラグと同組成の塩化物含有ガラスによる比較評価をすることで、塩化物による融液への影響を知ることが必要である。そこで本研究では分子動力学 (Molecular Dynamics; MD) 法を用い塩化物含有 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系高温融体中の Cl⁻ の拡散機構と融体構造を調べた。

2. 計算手法

今回の MD 法は河村¹⁾による MXDORTO を用いた。原子間ポテンシャル関数として、下記の完全イオン性ポテンシャルの Busing - Ida - Gilbert 型関数を用いた。各パラメータを表 1 に示す。

$$f_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6}$$

ここで i と j は各粒子種を示す。

塩化物含有スラグ XCaCl₂-(43 -

表 1 完全イオン性ポテンシャルにおける各原子のパラメータ¹⁾

	W	z	a	b	c
O	16.0	-2	1.626	0.085	20
Cl ⁻	35.45	-1	1.950	0.090	30
Si	28.09	4	1.012	0.080	0
Al ³⁺	26.98	3	1.064	0.080	0
Ca	40.08	2	1.414	0.080	10

X)CaO-12Al₂O₃-45SiO₂(mol%)(X=0, 3, 5, 7, 9) の組成で、温度を 4000K 1400K と冷却・保持させながら計算を行った。原子は 1step = 2fs (=2 × 10⁻¹⁵s) ごとに移動する。計算結果から得られる平均 2 乗変位 l²(t) (mean square displacement; m. s. d) から自己拡散係数を以下のアインシュタインの関係式を用いて求めて評価した²⁾。

$$D = \frac{1}{6t} l^2(t)$$

ここで t は時間(s)、は step 数を示す。

粒子数に対する結合数の割合を示す 2 体相関関数 g_{ij}(r) (Pair Correlation Function; PCF) は以下の式から得られる³⁾。

$$g_{ij}(r) = \left\langle \frac{V}{N_i N_j} \sum_j \frac{n_{ij}(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle$$

V は体積、N は粒子数、r は球半径、n_{ij}(r) は球表面上に存在する i-j 結合数を示す。

3. 計算結果と考察

まず MD 法による計算の妥当性を検討するために図 1 に示すように MD 法と実際の

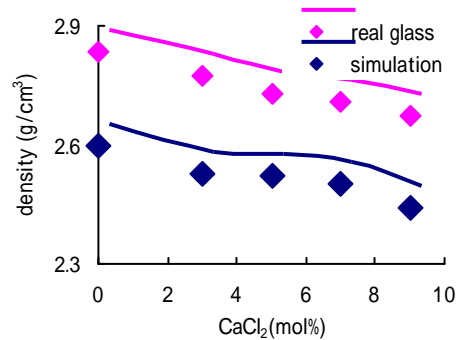


図 1 実際のガラスと MD 法で得られた密度の比較

ガラス⁴⁾から得られる密度の比較を行った。図1から分かるようにこれらの密度に差が見られた。しかし塩化物含有量に対する傾向は同じであるため解析に適すると判断した。

(1) 拡散係数の結果

図2に $9CaCl_2-34CaO-12Al_2O_3-45SiO_2$, 1900K における経過時間に対する各成分の m.s.d を示す。図2からこの系で Cl^- の移動が最も大きいことが確認、この m.s.d の傾きの平均から自己拡散係数を求める。図3に1800K~2000K での各塩化物含有量における Cl^- の自己拡散係数を示す。塩化物含有量の増加と共に Cl^- の自己拡散係数は大きくなっていく。PCF の結果から Cl^- は主に Ca^{2+} と結合していることが確認できた。

(2) Ca-Cl 結合の変化

図4に1700Kでの各塩化物含有量における Ca - Cl 結合の PCF を示す。X=3~7 までは塩化物含有量が増えるにつれて Ca - Cl 結合のピークは高くなるが、X=9 ではそれ以上高くない。この変化を考察するために PCF を Ca - Cl 結合数の絶対値 $n_{ij}(r)$ に変換する。塩化物含有量の異なるガラスの Ca-Cl 結合数差 $n(X) - n(X-2)$ をとると図5のようになる。比較のために X=1 の計算も行った。塩化物含有量が増加することで Ca-Cl 結合として $O^{2-} \dots Ca^{2+} \dots Cl^-$, $(AlO_4)^- \dots Ca^{2+} \dots Cl^-$ の結合が生成される。 $O^{2-} \dots Ca^{2+}$ 結合は $(AlO_4)^- \dots Ca^{2+}$ より弱いため、前者の Ca - Cl 結合は後者の場合より強い。実験的には確認ができないが、塩化物含有量の増加により

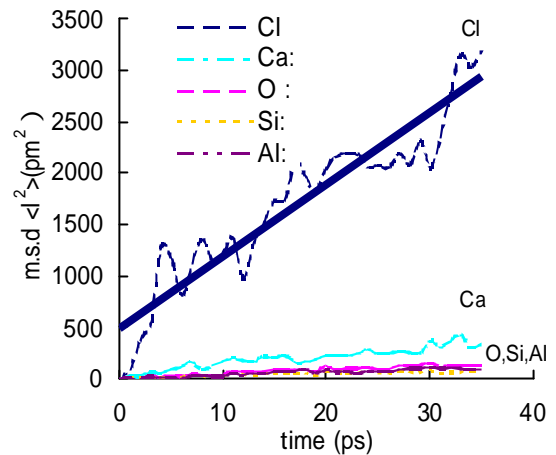


図2 $9CaCl_2-34CaO-12Al_2O_3-45SiO_2$, 1900K における各粒子種の m.s.d

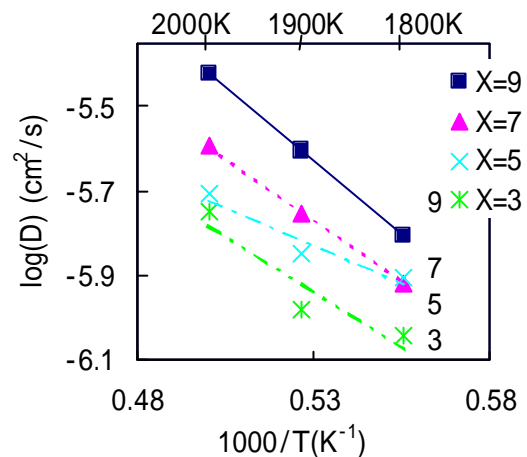


図3 $XCaCl_2-(43-X)CaO-12Al_2O_3-45SiO_2$, 1800~2000 (K)での Cl^- の自己拡散係数

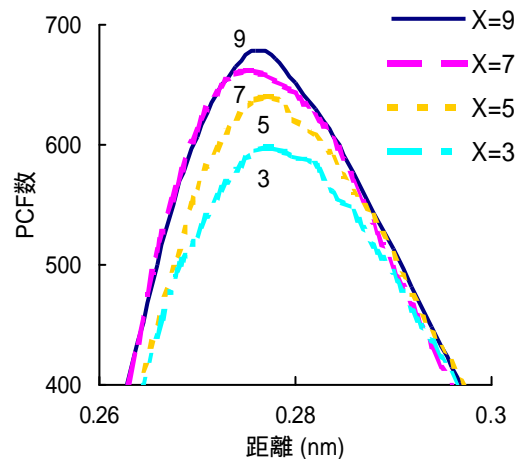


図4 $XCaCl_2-34CaO-12Al_2O_3-45SiO_2$, 1700K での Ca-Cl 結合の PCF 数

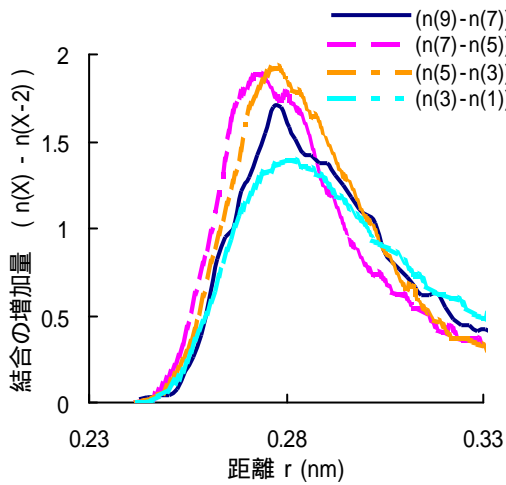


図5 $X\text{CaCl}_2-(43-X)\text{CaO}-12\text{Al}_2\text{O}_3-45\text{SiO}_2$, 1700K における Ca - Cl 結合数の差 $n(X) - n(X-2)$

ピーク幅に変化が見られるのはそのためであろう。X=3 5 の増加よりも X=7 9 の増加の方がより長い Ca-Cl 結合が多く生成される。X=9 でガラス表面に CaCl_2 相が析出し、ガラス中で Ca-Cl 結合が不安定になったことを示すと考えられる。

図6に Al-Cl 結合の PCF 曲線において、X=9 でピークが生成し始めた。XPS 解析では室温のガラス中に Al-Cl 結合はまだ検出されていない⁵⁾。図7に Busing-Ida-Gilbert 型関数における原子間ポテンシャルエネルギーを示す。MD 法において原子の結合はエネルギー曲線が深いものから結合数が多くなる。そのため酸素は Si や Al に優先的に結合し、Cl は主に Ca にしか結合するはずであり、Al-Cl 結合はできにくい。しかし塩化物含有量の増加につれ Al-Cl 結合が生成しやすくなる。この

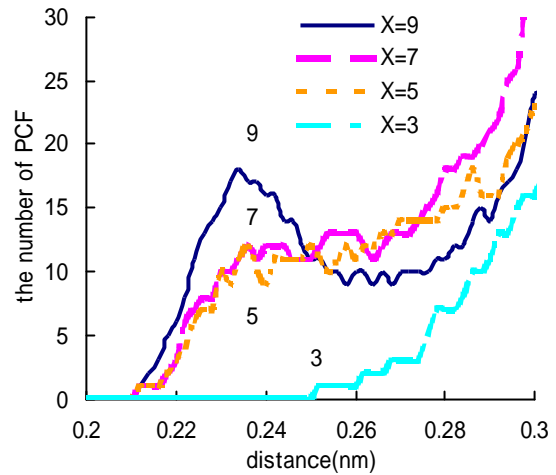


図6 $X\text{CaCl}_2-(43-X)\text{CaO}-12\text{Al}_2\text{O}_3-45\text{SiO}_2$, 1700K における Al - Cl 結合の PCF

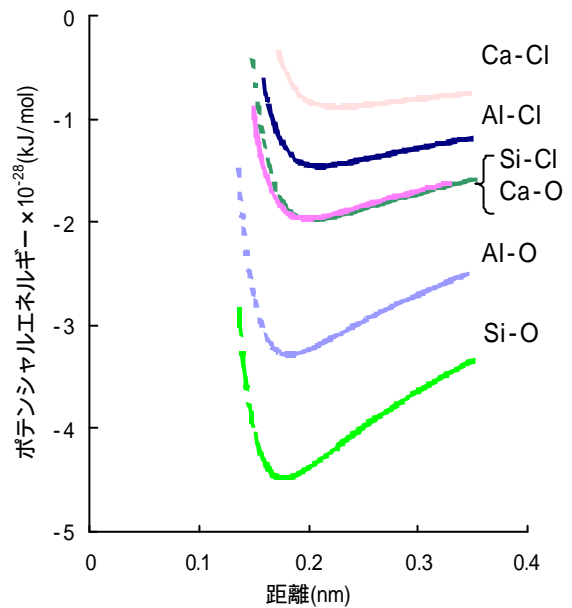


図7 Busing-Ida-Gilbert 型関数の原子間ポテンシャルエネルギー

表2 $X\text{CaCl}_2-(43-X)\text{CaO}-12\text{Al}_2\text{O}_3-45\text{SiO}_2$, 1700K における 0.26(nm)までの Al - Cl 結合数

塩化物含有量 X	5	7	9
Al-Cl 結合数	0.661	0.998	1.533

PCF を Al - Cl 結合の絶対値 $n_{ij}(r)$ に変換し、ピークの終了端である 0.26nm までを Al - Cl 結合数として合計すると表 2 のようになる。表 2 から分かるように塩化物含有量が増えることで、Al - Cl 結合は 0.66 ~ 1.53 個と増加していくがその数は非常に少ない。そのため Al - Cl 結合はガラス中に存在するが、数が少ないことから XPS などを実験的に確認することは難しいと思われる。また MD 法では完全イオン性ポテンシャルを仮定しており、この Al - Cl 結合は共有結合性が強いいため実際のガラスでは生成されにくいと思われる。

(3) 自己拡散係数による C_2^- の評価

得られた自己拡散係数から C_2^- の融体への影響を検討した。1500K の $Na_2O - CaO - 4SiO_2$ では Na^+ の自己拡散係数は Ca^{2+} の 34 倍で、 Na^+ はガラス中でイオン伝導体として知られている⁶⁾。本実験で 1800K ~ 2000K での C_2^- の自己拡散係数は Ca^{2+} の 4 ~ 2 倍であるため、 C_2^- による高温物性への影響は比較的小さいと考えられる。

4. 結論

MD 法で塩化物含有 $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ 系の高温融体における C_2^- の拡散機構の解析を行った。最も移動距離の長い C_2^- の自己拡散係数は塩化物含有量の増加と共に大きくなった。 C_2^- は主に Ca^{2+} と結合し、塩化物含有量が増えることで PCF 曲線ピークが高くなるが、 $X=9$ では結合が不安定になるためより長い結合が生成される。 $X=9$

で Al-Cl 結合ピークが生成し始める。しかしこの Al-Cl 結合数は少ないため実験で確認することは困難であり、完全イオン性ポテンシャルに仮定した結合のため実際のガラスではこの結合は生成されにくい。この系で C_2^- の自己拡散定数は Ca^{2+} の 4 ~ 2 倍であるため、 C_2^- による高温物性への直接の影響は小さいと考えられる。

参考文献

- 1) 平尾一之、河村雄行 パソコンによる材料設計 (1994) 裳華房
- 2) D.Timpel, K.Scheersmidt, "Molecular dynamics investigations of silver diffusion in glass", Journal of Non-Crystalline Solids 232-234 (1998) 245-251
- 3) 岡田勲、松井義人、河村雄行 分子動力学による SiO_2 融体の構造のシミュレーションとその解析、日本化学会誌 (1982) No.6、910-919
- 4) Somsak Siwadamrongpong, "Electrical Conductivity Measurement of Glass containing Chloride at High Temperature" 修了研究(2001)
- 5) 武田大、長岡技術科学大学工学研究科博士論文(2001)
- 6) 作花濟夫他著 ガラスハンドブック 朝倉書店(1975)