

## 論文内容の要旨

### 論文題目: 分子動力学法による酸化物および塩化物系 状態図の計算

氏名: 徐 沅 鉀

コンピュータ技術の急速な進歩とともにコンピュータシミュレーション方法は材料工学及び化学工学などの様々な学問分野で広く使われている。本研究ではそのようなコンピュータシミュレーションのうち、計算対象セル内の粒子のシミュレーション時間による位置と速度データを用いて、粒子間相互作用と運動方程式によって物質の動的性質を含む構造や熱力学的性質を計算する分子動力学法を用いて、実験で測定が難しい高温での酸化物及びハロゲン化物系の融体構造や熱力学的性質を計算した。さらに、計算した構造や熱力学的性質をもとに系の状態図を予測した。

第1章ではコンピュータシミュレーション法による物質の物理化学的性質の計算可能性について検討し、本研究で用いた分子動力学法と他のシミュレーション法と比較検討した。また、これまでに分子動力学法で適用された酸化物及びハロゲン化物に関する既往のポテンシャルモデル、及び様々なポテンシャルモデルによって計算された酸化物及びハロゲン化物系の構造解析、輸送現象論的性質及び熱力学的性質について検討した。酸化物及びハロゲン化物系でこれまでに提案されたポテンシャルモデルによる融体構造や輸送現象論的性質の計算結果から、分子動力学計算による酸化物及びハロゲン化物系の構造解析が妥当であることを示した。さらに、分子動力学計算による熱力学的性質の計算は、純物質の固相での比熱、熱膨張係数及び等温圧

縮率などは測定結果をよく再現していることを明らかにした。しかし、分子動力学法は計算対象系での混合のエンタルピーのような融体での熱力学的性質については検討すべき課題が多いことを明確にし、これらの既往の分子動力学法による計算結果をもとに本研究を行う背景、目的について述べた。

第 2 章では分子動力学計算の特徴について検討し、本研究で用いたポテンシャルエネルギーの計算、運動方程式の数値解析、温度及び圧力の制御などの分子動力学の計算方法について記述した。

第 3 章では最近、溶銑予備処理での高精錬能を確保する目的で適用可能性が認められる高塩基度及び低融点の酸化バリウムを含むフラックスの熱力学的性質及び状態図を、分子動力学法を用いて検討した。1400~3000K の温度で組成の関数として計算した CaO-CaF<sub>2</sub>、BaO-CaO 及び BaO-CaF<sub>2</sub> 系の混合のエンタルピー変化は大きな温度依存性はなく、全ての組成で負の値を示した。特に BaO-CaF<sub>2</sub> 系の混合のエンタルピー変化は、CaO-CaF<sub>2</sub> 及び BaO-CaO 系の計算結果より大きな発熱挙動を示した。この計算結果より、BaO-CaF<sub>2</sub> 系状態図の BaO 飽和領域での液相線温度は CaF<sub>2</sub> の添加によって急激に減少した。このことにより CaO-CaF<sub>2</sub> 系に BaO を添加すると CaO-CaF<sub>2</sub> 系融体液相線温度が急激に減少するという報告をよく説明することができた。また、BaO-CaF<sub>2</sub> 系の各温度で組成の関数として計算したエンタルピー相互作用パラメータは各温度で 50 mol% BaO で最小値を示し、これらの計算結果から BaO-CaF<sub>2</sub> 系のエンタルピー相互作用パラメータは組成の依存性が強く、融体は 50 mol% BaO で安定化することを示した。これより BaO-CaF<sub>2</sub> 系において BaO·CaF<sub>2</sub> のような中間化合物の生成可能性を見出した。また、本研究で計算した熱力学的パラメータをもとに計算した CaO-CaF<sub>2</sub>、BaO-CaO 及び BaO-CaF<sub>2</sub> 系の状態図は既往の測定結果及び CALPHAD 法で得られた結果とよく一致した。

第 4 章では分子動力学法を用いて 1400~3000K での高温でのシリケート系である CaO-SiO<sub>2</sub> 及び FeO-SiO<sub>2</sub> 系の構造、物性及び物理化学的性質を計算し、計算により得た融体での構造及び熱力学的パラメータをもとに状態図を計算した。特に CaO-SiO<sub>2</sub> 及び FeO-SiO<sub>2</sub> 系の SiO<sub>2</sub> 飽和領域での二液相分離現象について検討した。本研究で決定したポテンシャルモデルをもとに計算した CaO、FeO、Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、CaSiO<sub>3</sub> 及び Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の熱力学的及び構造的性質は既往の測定結果と

よく一致し、CaO-SiO<sub>2</sub> 及び FeO-SiO<sub>2</sub> 系融体の二体相関関数及び酸素種の割合などの、融体の構造的性質も分子動力学法でよく評価することができた。CaO-SiO<sub>2</sub> 及び FeO-SiO<sub>2</sub> 系融体の各イオンの自己拡散係数も既往の測定結果とよく一致した。CaO-SiO<sub>2</sub> 系の混合のエンタルピー変化は FeO-SiO<sub>2</sub> 系の混合のエンタルピー変化より大きく発熱となり、計算結果は既存の熱力学モデルによって報告された結果と良く一致した。CaO-SiO<sub>2</sub> 及び FeO-SiO<sub>2</sub> 系の混合の Gibbs エネルギー変化は、本研究で得た熱力学的性質、及び酸素種の割合などの融体の構造パラメータを用いて計算した。CaO-SiO<sub>2</sub> 及び FeO-SiO<sub>2</sub> 系の混合の Gibbs エネルギー変化は、SiO<sub>2</sub> 飽和領域では大きな正の偏倚を示し、この結果より CaO-SiO<sub>2</sub> 及び FeO-SiO<sub>2</sub> 系の SiO<sub>2</sub> 飽和領域で二液相共存領域が存在することを示した。また、混合の Gibbs エネルギー変化の計算結果から、CaO-SiO<sub>2</sub> 及び FeO-SiO<sub>2</sub> 系の状態図を予測した。CaO-SiO<sub>2</sub> 及び FeO-SiO<sub>2</sub> 系の状態図は約 50 mol% CaO 及び 50 mol% FeO の領域までは測定結果とよく一致し、SiO<sub>2</sub> 飽和領域で二液相共存領域が存在することを評価した。

第 5 章では実験による測定の困難さ及び有害性などにより測定が難しい低融点、高蒸気圧の金属ハロゲン化物系の効率的、経済的なリサイクルプロセス開発のため必要となる、重金属元素塩化物及び酸塩化物系の生成挙動及び反応機構を予測するため、鉄、鉛及び亜鉛の塩化物の熱力学的性質、融体の構造的性質などについて分子動力学法を用いて検討し、塩化物二元系の状態図の予測を行った。

本研究で計算した FeCl<sub>2</sub>、PbCl<sub>2</sub> 及び ZnCl<sub>2</sub> の熱力学的性質及び融体の構造的性質などはこれまでに報告された結果とよく一致した。ZnCl<sub>2</sub> 融体での主なイオン錯合体は四面体ネットワーク構造であり、温度上昇により四面体ネットワーク構造が分解し、3 配位のネットワーク構造が増加することがわかった。また、ZnCl<sub>2</sub> の計算結果のように FeCl<sub>2</sub> 融体でも FeCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> 及び FeCl<sub>3</sub><sup>-</sup> のようなイオン錯合体が存在する可能性を示した。PbCl<sub>2</sub> 融体の場合、Pb 及び Cl イオン間は特別なイオン錯合体の存在の可能性はなく、Pb 及び Cl イオンで存在し、各イオンはランダムに配置することを示した。これらの計算結果は今までに測定された各塩化物の構造的性質とよく一致した。また、計算した FeCl<sub>2</sub>、PbCl<sub>2</sub> 及び ZnCl<sub>2</sub> 融体での各イオンの自己拡散係数の計算結果も各塩化物の構造的性質をよく反映し、計算した各塩化物の自己拡散係数は既往の測定結果と

よく一致した。 $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$  及び  $\text{FeCl}_2\text{-PbCl}_2$  系融体で  $\text{ZnCl}_2$  及び  $\text{FeCl}_2$  のネットワーク構造の重合度を調べるため各塩化物二元系の塩素種の割合を計算し、 $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$  及び  $\text{FeCl}_2\text{-PbCl}_2$  系融体中、 $\text{PbCl}_2$  はネットワークモディファイアーの役割を担うことを明確にした。分子動力学法で計算した  $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_2\text{-PbCl}_2$  及び  $\text{FeCl}_2\text{-ZnCl}_2$  系の混合のエンタルピー変化は正の値を示し、組成の関数としては非対称の傾向を示すことがわかった。この計算結果はこれまでに測定された二価金属塩化物二元系融体の混合のエンタルピー変化と同様な傾向である。分子動力学法で計算した塩化物二元系の構造及び熱力学的パラメータをもとに計算した  $\text{PbCl}_2\text{-ZnCl}_2$  及び  $\text{FeCl}_2\text{-PbCl}_2$  系の状態図も測定結果とわずかな差はあるが、全般的な固液間の相平衡はよく一致した。 $\text{FeCl}_2\text{-ZnCl}_2$  系の状態図では、測定結果は共晶点が明確でなく、 $\text{ZnCl}_2$  濃度の増加によって液相線温度が  $\text{ZnCl}_2$  の融点まで下がると報告されているが、本研究で計算した状態図は、測定された状態図より液相線温度が低くなり、500K、約 15 mol%  $\text{FeCl}_2$  が共晶点となった。

第 6 章では第 3 章から第 5 章で得た計算結果をもとに各酸化物及びハロゲン化物系の分子動力学法による融体構造、輸送現象論的性質及び熱力学的性質の計算について検討した。複雑なイオン間相互作用をもつ酸化物及びハロゲン化物系の構造及び熱力学的性質などのより正確な計算、これらのデータをもとに計算する状態図のより正確な予測のために今後の改善方法として、(1) $\text{SiO}_2$  及びシリケート系などの複雑なイオン間ネットワークを持つ系の場合、三体間ポテンシャル及び多体間ポテンシャル項を適用することによる長距離原子間のポテンシャルエネルギーの計算、(2)角度依存性項を含むポテンシャルモデルの導入による、イオン間角度変化を含むポテンシャルエネルギーの計算、(3)ポテンシャルモデルのパラメータを *ab initio* 計算方法など非経験的方法により決めることの 3 点を指摘し、多元系でも厳密かつ汎用的に用いることができるポテンシャルパラメータの適用と効率的な分子動力学計算法の開発を提案した。

第 7 章では本論文を統括して述べた。

以上のように、本論文では最適化したポテンシャルモデルをもとに実験的に測定が難しい高温での酸化物及び低融点、高蒸気圧の塩化物系の熱力学的及び構造的性質などの評価に分子動力学計算が有用であることを明らかにした。また、これらの計算結果をもとに状態図の予測も可能であることを示した。