

令和元年6月11日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04543

研究課題名(和文) 酸化物系ランダム構造の領域分割と物性理解

研究課題名(英文) Structural segmentation of oxide non-crystalline materials and understanding of their physical properties

研究代表者

柴田 浩幸 (Shibata, Hiroyuki)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：50250824

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：ケイ酸塩融体や同ガラスの物性(粘度や熱伝導度など)は、金属製精錬やガラス製造などの高温プロセス制御のため重要である。一方で、工業的に扱われる多成分系融体やガラスにおいては、構造の特徴付けが容易ではないため、物性発現メカニズムの理解が進んでいない。本研究では、CaO-RxO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(R=Li, Na, K, or Mg)系融体およびガラスの粘度および熱伝導度評価を行った。また、網目構造とその切れ目であるチャンネルを構成する陽イオン近傍の局所構造を同系ガラスの分光分析により特徴付けた。網目構造を構成するケイ素やアルミニウムイオンの酸素配位数が同系材料の物性に影響することが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

放射性廃棄物のガラス固化プロセスなど、トライアル&エラーによる最適化が困難な高温プロセスでは、プラントや溶融炉等の設計時点で詳細なプロセスシミュレーションが不可欠である。酸化物を溶解し、スムーズに流し出すには、融体やガラスの熱伝導率や粘度は特に重要な物性値であると言える。本課題で得られた知見は、工業的に扱われる多成分系酸化物融体の物性発現メカニズムの理解を進展させ、組成設計の指針となると期待できる。

研究成果の概要(英文)：Physical properties (viscosity, thermal conductivity) of silicate liquids and their glasses are important to control the high temperature processes (e.g., glass making and pyrometallurgy). However, it is still difficult to understand the mechanism of property change with a variation in chemical composition because of their multicomponent system. In the present project, viscosity and thermal conductivity of multicomponent aluminosilicate melts and glasses were evaluated. Also, the local structure in the neighborhood of cations in network region and their breakage region were analyzed spectroscopically. It is found that the physical properties should be influenced by coordination number of silicon and aluminum cations in the network structure.

研究分野：高温融体物性

キーワード：ケイ酸塩 融体 ガラス 熱伝導度 粘度 NMR Raman

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金属製精錬用フラックス、スラグは、シリカやアルミナ、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物などを含む多成分系ケイ酸塩融体である。また、酸化物ガラス材料を熔融法により製造する場合にも、ケイ酸塩融体を扱うことになる。近年では、放射性廃棄物のガラス固化プロセスが注目されており、トリアル&エラーの許されないプロセス制御が求められている。高温工業プロセスに関連した高温現象の理解やプロセスの効率化のためには、ケイ酸塩融体やガラスの物性値(粘度、熱伝導度、密度、表面張力など)が不可欠である。高温融体やガラスの物性値発現メカニズムを解明するため、融体やガラスの構造との相関関係について調査が行われてきた。近年では、放射光 X 線や中性子線散乱および計算技術の進歩により、単純な 1~2 成分系の試料については、詳細な三次元構造について議論が可能となっている[引用文献①②]。一方で、工業的に扱われる融体やガラスの大半は、多成分系であり、詳細な構造解析は容易ではない。ケイ酸塩を主要な成分とする融体やガラスは、 $\text{SiO}_4$  や  $\text{AlO}_4$  を基本構造とするアニオンが重合した網目構造を骨格構造としているため、従来から、重合度により物性値が議論されてきた[引用文献③]。 $\text{SiO}_2$  を主成分とした 2~3 成分系の物性値は重合度に対してプロットすることで、系統的に整理されている。しかしながら、多成分系ケイ酸塩融体においては、物性変化を重合度のみで整理できないことも多い。したがって、多成分系の物性理解のためには、ケイ酸塩系ランダム物質の物性と相関する構造の捉え方が必要であった。

### 2. 研究の目的

Greaves[引用文献④]は、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  二元系ガラスの構造解析結果から、「網目構造の領域」と「網目構造の切れ目であるチャンネル領域」により構成されているとする (Modified Random Network (MRN) model) を提案した。MRN モデルを多成分系ケイ酸塩融体およびガラスに適用すると、それぞれの構造領域の化学組成(すなわち元素分布)から物性値を理解できる可能性がある。本研究課題では、4 元系アルミノケイ酸塩系融体(またはガラス)の粘度および熱伝導度について、MRN 構造モデルに基づいた解釈を試みることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 化学組成および試料作製方法

$(30-x)\text{CaO-xR}_2\text{O-55SiO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x=0, 7.5, 15, 22.5, 30$  mol%,  $R = \text{Mg, Li, Na, or K}$ )系融体およびガラスを対象とした。試料は、いずれも試薬粉末を原料とし、電気抵抗炉を用いた熔融法(白金るつぼ、大気中)により、作製した。各試料の液相線温度以上で、試料を熔融し、銅板上で急冷した。得られた急冷ガラス試料をそれぞれの物性値測定および構造解析に用いた。

#### (2) 粘度測定

液相線温度以上の温度範囲(1823-1673 K)における試料の粘度をるつぼ回転法(コンタクトマテリアル: Pt-20mass%Rh)により測定した。同系ガラス試料のガラス転移温度(粘度= $10^{12}$  Pa·s)を示差走査熱量計(DSC)により決定し、比較を行った。

#### (3) 熱伝導度測定

白金皿内で熔融した試料を対象に液相線温度以上の温度範囲(1823-1673 K)の熱伝導率は、表面加熱/表面検出レーザーフラッシュ法により決定した。また、ガラス試料を板状(5 mm×5 mm×厚さ 1 mm)に加工し、真空中にてレーザーフラッシュを用いることにより室温下での熱伝導度を求めた。

#### (4) ガラスの構造解析

ガラス試料を対象にラマン分光法および  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 法により、シリケートアニオンの重合度評価およびガラス中のアルミニウムイオンの酸素配位数を調査した。

#### (5) 今回対象とした試料の構造概略

本研究課題で対象とした 4 成分系アルミノケイ酸塩ガラスにおいて、網目構造は主に  $\text{Si-O-Si}$  と  $\text{Si-O-Al}$  の二種類の架橋酸素により構成されていると考えられる。これらのうち  $\text{Si-O-Al}$  は、 $\text{Si}^{4+}$  イオンと  $\text{Al}^{3+}$  イオンの有する電荷が異なるため、おおそ-0.25 程度の負電荷を帯びることになる[引用文献⑤]。この負電荷を補うため、網目構造領域内にもアルカリ土類陽イオンが電荷補償陽イオンとして存在できる。負電荷に対して過剰に添加されたアルカリ土類イオンは、架橋酸素を切断する網目修飾イオンとして働き、チャンネル領域を形成する。今回、研究対象とした試料では、アルカリ土類酸化物がアルミナに対して 2 倍の量添加されており、電荷補償陽イオンおよび網目修飾イオンとして挙動するアルカリ土類陽イオンの量比がおおよそ 1:1 である。金橋[引用文献⑥]は  $(30-x)\text{CaO-xMgO-15Al}_2\text{O}_3-55\text{SiO}_2$  ( $x=0, 15, 30$  mol%)ガラスの  $^{17}\text{O}$  MAS NMR 測定を行い、 $x=15$  のガラスにおいて、カルシウムイオンは大半が架橋酸素  $\text{Si-O-Al}$  の電荷補償陽イオンとして網目構造領域に存在し、マグネシウムイオンは大半が網目修飾イオンとしてチャンネル領域に存在することを推測している。この結果をふまえると、これら 3 つのガ

ラスは、網目構造およびチャンネル領域に存在するアルカリ土類陽イオン種の組み合わせが異なるガラスであると考えることができる。金橋の  $^{17}\text{O}$  NMR 解析結果から推測されるガラス中の元素分布のイメージを Fig1 に模式的に示した。

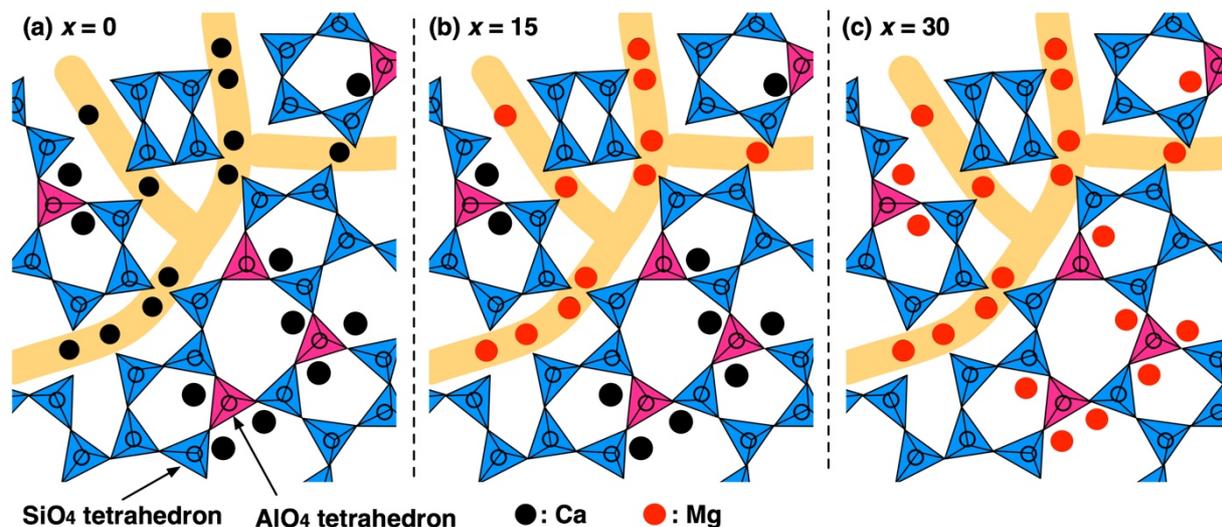


Figure 1 Schematic illustrations of a possible atomic arrangement in the  $(30-x)\text{CaO}-x\text{MgO}-15\text{Al}_2\text{O}_3-55\text{SiO}_2$  ( $x=0, 15, 30$  mol%) glasses in a plane. The figure is redrawn from a literature paper [引用文献⑦].

#### 4. 研究成果

$(30-x)\text{CaO}-x\text{MgO}-15\text{Al}_2\text{O}_3-55\text{SiO}_2$  ( $x=0, 15, 30$  mol%)ガラスおよび融体の物性および構造を測定した結果得られた主な成果は以下の通りである。

- ① 融体の粘度をるつぼ回転法で測定した結果、CaO を MgO で置換することにより粘度が低下することが明らかになった。
- ② 同系ガラスの熱伝導度をレーザーフラッシュ法により評価した。CaO を MgO で置換することにより、熱伝導度は上昇しており、粘度とは逆の傾向が観測された。
- ③ 同系ガラスのラマンスペクトルは、試料の重合度が CaO を MgO で置換しても大きく変化しないことを示していた。
- ④  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 法により同系ガラスの構造解析を行った結果、いずれのガラスでも大半のアルミニウムイオンが酸素 4 配位構造で存在し、少量(数%)のアルミニウムイオンは酸素 5 配位構造をとっていることが明らかになった。酸素 5 配位構造のアルミニウムイオンの割合は CaO を MgO で置換することにより増加していた。
- ⑤  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 測定結果から、今回実験に用いたアルミノケイ酸塩融体およびガラスにおいて、CaO を MgO で置換することにより、チャンネル領域に存在するイオンの種類だけでなく、網目構造を構成する化学結合の強度や密度が変化すると推測することができる。
- ⑥ 酸素 5 配位構造のアルミニウムイオンの増加は、網目構造の平均的な結合強度の低下をもたらし、粘度低下に寄与したと考えられる。一方で、酸素 5 配位構造のアルミニウムイオン近傍では、原子充填密度が増加し、ガラスの熱伝導率は上昇したと推測できる。
- ⑦ 高温冶金分野では、粘度が高いスラグやフラックスは、熱伝導率も高いと考えられてきた。本研究の結論は、アルミナ濃度が高い組成においては、この一般的な見解を再考する必要があることを示しており、スラグやフラックス組成設計への寄与は大きいと考えられる。
- ⑧ 今後、分子動力学法などによる計算技術を併用し、物性発現メカニズムの詳細な理解をすすめることが望まれる。

<引用文献>

- ① O. Laurent, B. Mantsi and M. Micoulaut, Structure and topology of soda-lime silicate glasses: implication for window glass, *J. Phys. Chem. B*, 118 巻、2014、12750-12762
- ② S. Kohara, M. Itou, K. Suzuya, Y. Inamura, Y. Sakurai, Y. Ohishi and M. Tanaka, Structural studies

of disordered materials using high-energy x-ray diffraction from ambient to extreme conditions, *J. Phys.: Condens. Matter*, 19 巻、2007、506101(1-15)

- ③ K. C. Mills, The influence of structure on the physic-chemical properties of slags, *ISIJ Int.*, 33 巻、1993, 148-155
- ④ G. N. Greaves, EXAFS and the structure of glass, *J. Non-Cryst. Solids*, 71 巻、1985、203-217
- ⑤ J. F. Stebbins, J. Wu and L. M. Thompson, *Chem. Geol.*, 346 巻、2013、34-46
- ⑥ 金橋康二、固体  $^{17}\text{O}$  NMR による  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-R}_2\text{O-CaO}$ ( $\text{R}=\text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ )および  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-R}'\text{O-CaO}$ ( $\text{R}=\text{Be, Mg, Ca, Sr, Ba}$ )系ガラスの構造解析、材料とプロセス、27 巻、2014、695
- ⑦ 助永壮平、熔融ケイ酸塩のバルク特性と構造、日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム講演予稿集、2016、3S01

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① 眞子巧巳、西剛史、太田弘道、助永壮平、柴田浩幸、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ ( $\text{R}=\text{Li, Na, K}$ )系熔融ケイ酸塩の熱伝導率と粘性率の関係、*実験力学*、19 巻、2019、8-12  
DOI: <https://doi.org/10.11395/jjsem.19.8>
- ② Tsuyoshi Nishi, Katsuya Ohnuma, Kento Tanaka, Takumi Manako, Yoshifumi Yamato, Huromichi Ohta, Sohei Sukenaga, Hiroyuki Shibata and Toshiaki Kakihara, Thermal conductivities of alkali-silicate and calcium-alkali-silicate melts, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 査読有、511 巻、2019、36-40  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.01.038>
- ③ 眞子巧巳、西剛史、太田弘道、助永壮平、柴田浩幸、 $\text{AlO}_{1.5}\text{-R}_2\text{O-SiO}_2$ ( $\text{R}=\text{Li, Na}$ )融体の熱浸透率測定、*日本金属学会誌*、査読有、82 巻、2018、419-422  
DOI: <https://doi.org/10.2320/jinstmet.JAW201803>
- ④ Tsuyoshi Nishi, Kento Tanaka, Katsuya Ohnuma, Takumi Manako, Huromichi Ohta, Sohei Sukenaga, Hiroyuki Shibata and Toshiaki Kakihara, Determination of thermal conductivities of  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  and  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  melts, *Journal of Nuclear Materials*, 査読有、510 巻、2018、193-198  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.08.010>
- ⑤ Tsuyoshi Nishi, Huromichi Ohta, Sohei Sukenaga and Hiroyuki Shibata, Estimation of thermal conductivity of silicate melts using three-dimensional thermal resistor network model, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 査読有、482 巻、2018、9-13  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.014>
- ⑥ Sohei Sukenaga, Pierre Florian, Koji Kanehashi, Hiroyuki Shibata, Noritaka Saito, Kunihiko Nakashima and Dominique Massiot, Oxygen speciation in multicomponent silicate glasses using through bond double resonance NMR spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 査読有、8 巻、2017、2274-2279  
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b00465>
- ⑦ Sohei Sukenaga, Koji Kanehashi, Hiroyuki Shibata, Noritaka Saito and Kunihiko Nakashima, Structural role of alkali cations in calcium aluminosilicate glasses as examined using oxygen-17 solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 査読有、47 巻、2016、2177-2181  
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11663-016-0689-7>

[学会発表] (計 18 件)

- ① 助永壮平、馬場周平、金橋康二、篠崎健二、柴田浩幸、 $\text{CaO-R}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ( $\text{R}=\text{Li, Na or K}$ )系融体の粘度に及ぼす  $\text{R}_2\text{O/CaO}$  比の影響、日本鉄鋼協会第 177 回春季講演大会、2019
- ② 馬場周平、助永壮平、金橋康二、柴田浩幸、 $\text{CaO-R}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ( $\text{R}=\text{Na, K}$ )系融体の粘度測定、日本セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム、2018
- ③ 眞子巧巳、西剛史、太田弘道、助永壮平、柴田浩幸、 $\text{SiO}_2\text{-AlO}_{1.5}\text{-R}_2\text{O}$  ( $\text{R}=\text{Li, Na}$ )融体状態の熱伝導率、日本金属学会 2018 年春期講演大会、2018
- ④ Takumi Manako, Katsuya Ohnuma, Yoshifumi Yamato, Tsuyoshi Nishi, Huromichi Ohta, Hiroyuki Shibata, Sohei Sukenaga and Toshiaki Kakihara, Thermal conductivity of  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  melts, *NuMat2018*, 2018
- ⑤ 大沼克也、眞子巧巳、大和佳史、太田弘道、西剛史、柴田浩幸、助永壮平、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$  融体の熱伝導率における  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  添加依存性、第 39 回熱物性シンポジウム、2018
- ⑥ Tsuyoshi Nishi, Kento Tanaka, Katsuya Ohnuma, Takumi Manako, Huromichi Ohta, Hiroyuki Shibata, Sohei Sukenaga, Toshiaki Kakihara, Thermal conductivity of  $\text{R}_2\text{O-SiO}_2$  and  $\text{CaO-R}_2\text{O-SiO}_2$

(R=Li, Na, K) melts、15th International conference on the physics of non-crystalline solids & 14th European society of glass conference、2018

- ⑦ Sohei Sukenaga、Koji Kanehashi、Kyung-Ho Kim、Hiroki Yamada、Toru Wakihara、Koji Ohara、Koji Inoue、Yasuyoshi Nagai、Hiroyuki Shibata、Structural role of aluminum cation in alkaline-earth aluminosilicate glasses、15th International conference on the physics of non-crystalline solids & 14th European society of glass conference、2018
- ⑧ 西 剛史、田中健登、大沼克也、眞子巧巳、太田弘道、助永壮平、柴田浩幸、柿原敏明、 $B_2O_3$ - $SiO_2$  および  $B_2O_3$ - $CaO$ - $SiO_2$  融体の熱伝導率の  $B_2O_3$  含有率依存性、第 38 回日本熱物性シンポジウム、2017
- ⑨ 田中健登、大沼克也、眞子巧巳、太田弘道、西 剛史、柴田浩幸、助永壮平、柿原敏明、 $B_2O_3$ - $Na_2O$ - $SiO_2$  融体の熱伝導率、第 38 回日本熱物性シンポジウム、2017
- ⑩ Sohei Sukenaga、Kyung-ho KIM、Koji Kanehashi、Hiroyuki Shibata、Effect of Ca-Mg substitution on transport properties of aluminosilicate glasses and melts、2<sup>nd</sup> ISIJ-Jernkontoret Joint Symposium、2017
- ⑪ Hiroyuki Shibata、Sohei Sukenaga、Tsuyoshi Nishi and Hirromichi Ohta、Thermal diffusivity measurement for metallic and oxide glasses using a laser flash method、European conference on thermophysical properties (ECTP 21st)、2017
- ⑫ 柴田浩幸、助永壮平、川西咲子、無機物質の溶融・固体状態の構造・物性計測と材料プロセスへの応用、資源・素材 2017(札幌)、2017
- ⑬ 眞子巧巳、田中健登、大沼克也、太田弘道、西 剛史、助永壮平、柴田浩幸、柿原敏明、 $SiO_2$ - $AlO_{1.5}$ - $R_2O$  (R=Li,Na) 融体状態およびガラス状態の熱伝導率、日本金属学会 2018 年春期(第 162 回)講演大会、2017
- ⑭ 助永壮平、溶融ケイ酸塩のバルク特性と構造、日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、2016
- ⑮ 柴田浩幸、助永壮平、太田弘道、西剛史、金属および無機融体の熱伝導率測定法、日本鉄鋼協会第 172 回秋季講演大会、2016
- ⑯ 助永壮平、金晃澁、柴田浩幸、金橋康二、ケイ酸塩ガラス中の元素分布に基づいた物性理解、日本鉄鋼協会第 172 回秋季講演大会、2016
- ⑰ 柴田浩幸、高温冶金現象に関わるその場観察と熱物性測定、日本金属学会 2016 年秋期講演大会、2016

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：太田 弘道

ローマ字氏名：OHTA Hirromichi

所属研究機関名：茨城大学

部局名：工学部

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：70168946

研究分担者氏名：助永 壮平

ローマ字氏名：SUKENAGA Sohei

所属研究機関名：東北大学

部局名：多元物質科学研究所

職名：准教授

研究者番号 (8 桁)：20432859

研究協力者氏名：金 晃澁

ローマ字氏名：KIM Kyung-Ho

所属研究機関名：東北大学

部局名：多元物質科学研究所

職名：研究支援者

研究者番号 (8 桁)：30733589

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。