

平成21年 6月 5日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19560741

研究課題名（和文） スラグ中の珪酸塩ネットワークのフッ素による分断の動的解明

研究課題名（英文） Dynamic analysis of breaking mechanism of silicate network in slag melts by fluorine

研究代表者

太田 弘道 (OHTA HIROMICHI)

茨城大学・工学部・教授

研究者番号：70168946

研究成果の概要：珪酸塩融体は製錬工程において重要な役割を果たす物質であり多くの研究がなされて来た。またその動的構造についても粘性の系統的測定、分子動力学的な手法により解明が試みられている。本研究では動的構造と深い関係がある熱伝導率について、最近研究代表者が開発したレーザ加熱と高速測温により珪酸塩融体の熱伝導率を測定する手法を用い CaF_2 を含む珪酸塩融体の測定を行いその添加量の増加に伴い熱伝導率が低下することを見いだした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,000,000	600,000	2,600,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：珪酸塩、融体、熱伝導率、動的構造、フッ素、スラグ、ネットワーク

1. 研究開始当初の背景

珪酸塩融体中の伝熱挙動の研究は測定の困難さにも係わらず工業的、物性論的な重要性から国内および諸外国で多くの測定が行われている。特に英国(NPL:英国物理研究所、ロンドン大学)、スウェーデン(KTH:王立工科大学)で測定が行われている。日本でも東京工業大学のグループによる多くの測定が行われている。しかし、スウェーデンのグループは自らの高温側の測定値は熱放射の影響を受けた値であり、高温では実際より大きな値が得られていることをその論文の中で報告している。このような点から高温で信頼性のある値を得ることの意義は大きい。研究代表

者らの測定手法の特色は、光加熱と光によるミリ秒オーダーの計測とを組み合わせることにより、高温の計測で測定結果に大きな影響を与えることが知られている放射、対流、試料の電気化学的な性質などの影響を原理的にほとんど受けない点にあり、ガラス融体の測定を例として、すでに測定手法としては2001年に研究代表者らにより論文が発表されている[H.Ohta, H.Shibata, A.Suzuki, and Y.Waseda, Review of Scientific Instruments, 7(2001) pp.1899-1903]。この方法の有効性は低粘性から高粘性までの広い範囲に渡って基礎実験により確認されている。また、この方法により熱放射の影響を

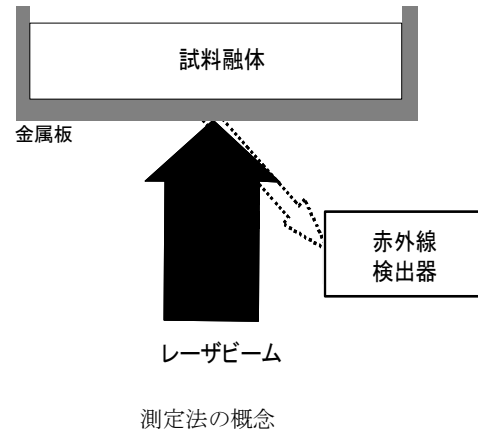
受けない測定が可能であることについても、数値計算により確認が行われている[H.Ohta, H.Shibata and T.Kasamoto, ISIJ Int., 46(2006) pp.434-440]。しかしこの手法を用いて高温融体の動的構造の解析を実施した例はなかった。

2. 研究の目的

珪酸塩融体は製錬工程において重要な役割を果たす物質であり、多くの研究がなされて来た。またその動的構造についても粘性の系統的測定、分子動力学的な手法などにより解明が進みつつある。高温領域におけるフォノンの挙動については二つの異なったモデルが提起されている。珪酸塩は SiO_4 四面体が連続したネットワーク構造をとる。CaOなどの酸化物を添加すると、このネットワーク構造が分断される。最初に提起されたモデルは、CaOなどの酸化物により分断された部分がフォノンの障壁となると考える(分断モデル)。このため、熱伝導率が大きく低下する。また温度の上昇による分断点における熱振動の増大とともに熱障壁として作用が大きくなり熱伝導率は大きな負の温度依存性を持つ。これに対し二番目のモデルはネットワークの分断点は大きな熱障壁とならず、構造全体としての非周期性がフォノンを散乱し熱の伝播をさまたげると考える(散乱モデル)。このモデルでも、異種物質の混合により非周期性が増加するため、珪酸塩への酸化物の添加によりフォノン散乱が増大し熱伝導率は低下する。しかし融体では非周期性がもともと高いことから珪酸塩融体の熱伝導率の組成依存性は小さく、また温度依存性についても、X線回折や分光学的手法によって得られる構造データの温度依存性から考えて熱伝導率の温度依存性は小さいと考える。議論の基礎となる実測データは実験が困難であることから、特に高温においては従来十分なデータが得られていなかった。最近研究代表者らは、高温で問題となる熱放射や対流の影響をほとんど受けることなく珪酸塩融体の熱伝導率を測定する手法を開発した。本研究ではこの手法を用いて特にネットワークを分断する作用の高い CaF_2 を含む融体の熱伝導率測定を行うことによりネットワーク分断の珪酸塩融体中のフォノンの伝播におよぼす効果を解明することを目的とした。

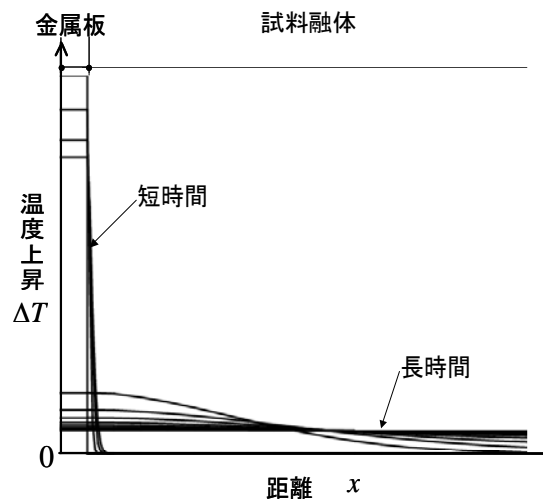
3. 研究の方法

本研究で実施する測定法の概念図を右の図に示す。珪酸塩融体を白金つるばに充填し、目的温度までアルゴン雰囲気下で昇温する。温度が安定した後、つるば下面をパルスレーザー光により瞬間的に加熱する。加熱後、つるばに加えられたエネルギーは試料融体中へと伝播していく。この過程をつるば底面の



温度降下として測定する。この加熱方法によれば試料がレーザー光に対して透明であっても、つるばが受光面となり、珪酸塩融体の熱拡散率を測定することが可能である。白金のつるば底面にレーザーを照射するため、レーザー照射後、時間が経過するとレーザーから供給された熱は、つるば底面に対して径方向に伝播する。測定時間を 10ms 程度と短くすることにより二次元伝熱の影響を受けない測定が可能となる。

またレーザー照射後のごく短時間領域で測定を完了することは、熱放射の影響を抑える観点からも重要である。下に測定中の温度分布の計算機シミュレーションによる結果を示す。一般に熱放射は温度の四乗に比例する



試料中の温度分布

のに対し、熱伝導は温度勾配に比例する。したがってレーザービームを金属板に照射した直後の金属板近傍の温度勾配の急峻な時間領域で測定を行えば、大部分の熱移動は伝導により生じているため相対的に熱放射の影響を小さくすることができる。図の温度分布

から明らかのように、試料融体中の温度勾配はレーザ照射直後は大きいですが急速に減衰する。したがって熱放射の影響をさけるにはレーザ照射後短時間で測定を完了することが望ましい。このような観点から本研究ではレーザ照射直後の温度応答を高速・高精度で計測するため、従来の測定系およびの形状の見直しを行い、改良を実施した。最終的にデータのシグナル/ノイズ比を二倍以上に向上させ高精度の実験を行うことを可能とした。

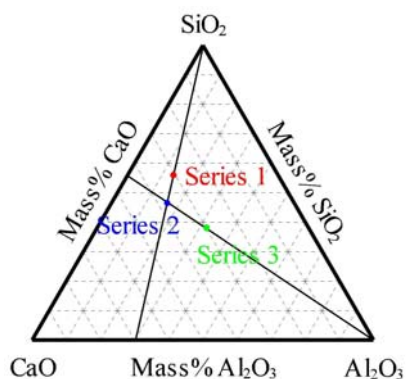
また、本研究では物性を評価するために融体試料と同一組成のガラス試料を作製し熱伝導率測定を実施した。

4. 研究成果

本研究で作製した試料 Series 1~3 ($x = 0, 5, 10$)の組成と、その組成を $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 三元系状態図上に示した図を示す。

Series

- 1: $(1-x)/100[13.1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30.7\text{CaO}\text{-}56.2\text{SiO}_2]\text{-}x\text{CaF}_2$
 - 2: $(1-x)/100[16.4\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}37.1\text{CaO}\text{-}46.5\text{SiO}_2]\text{-}x\text{CaF}_2$
 - 3: $(1-x)/100[31.8\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}29.9\text{CaO}\text{-}38.3\text{SiO}_2]\text{-}x\text{CaF}_2$
- 組成は重量%

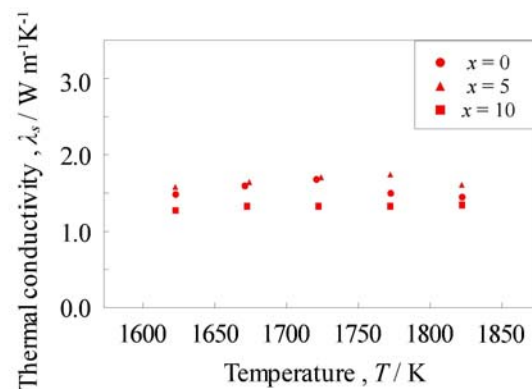


測定した試料の3元状態図上の組成

試料は Al_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 、 CaF_2 を所定の組成に混合し、白金坩堝を用いて大気炉内で溶解した後、銅板に融液を流し出して作製した。固体ガラスについては作製直後に焼鈍による歪み取りを行い、同一バッチから2枚の試料を切り出し、寸法は縦 3mm × 横 3mm × 厚さ 0.5mm とした。固体ガラスの熱拡散率測定は我々の開発した微小試料測定用レーザフラッシュ装置で、融体試料の熱浸透率は前述の高温融体測定用レーザフラッシュ装置で測定した。ともに得られた温度応答曲線に理論式をフィッティングし熱伝導率を求めた。

固体ガラスでは CaF_2 添加量の増加に対して熱伝導率が上昇する結果が得られた。またまた、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 値の上昇に伴い、熱伝導率が増加する傾向が見られた。

一方、融体試料についてはどの試料でも、 CaF_2 の10%の添加により熱伝導率は低下した。下の図に Series 1 の試料に対する熱伝導率の値の変化を示す。



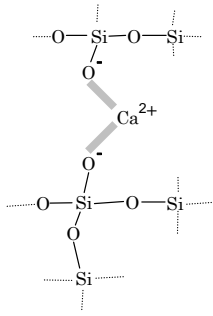
測定した高温融体試料の熱伝導率の例 $(1-x)/100[13.1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30.7\text{CaO}\text{-}56.2\text{SiO}_2]\text{-}x\text{CaF}_2$ の試料について、フッ素添加量 x を0%から5%まで変化させたときの値

この図から5%の添加量では熱伝導率に与える効果は明確ではないが、10%の添加では明らかに熱伝導率が低下していることが分かる。

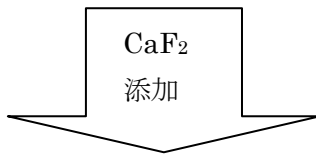
また同一濃度の CaF_2 を含む試料の熱伝導率の測定結果を比較すると固体ガラスでみられた $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 値が大きくなるにつれて熱伝導率が増加するという傾向は高温融体でも認められた。しかし、 SiO_2/CaO 比は熱伝導率に対して顕著な影響を及ぼさなかった。この点は SiO_2/CaO 比の増大により、大きく増加することが知られている粘性の傾向と大きく異なることになる。粘性については、 CaF_2 の増大により粘度が大きく低下することも知られており、同じ動的物性であっても粘度と熱伝導率は異なる傾向があることが分かる。

温度依存性については、上の図からあきらかなように、ほとんど認められない。他の試料についても温度による熱伝導率の変化はほとんど認められなかった。粘性は温度の上昇とともに大きく低下することが知られており、このような点からも熱伝導率と粘性に大きな差異があることが分かる。

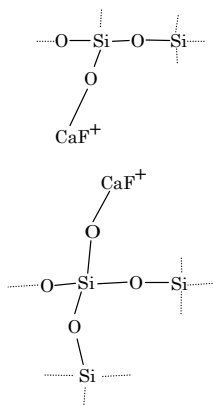
フッ素の構造に及ぼす影響については、近年分光的手法の適用などにより配位に関する情報などが解明されつつある。このような情報をもとに CaF_2 の添加による粘度の現象は次の頁にしめすように、 CaO が添加されても残存するイオンの電荷による SiO_4 ネットワーク同士の結合を、 CaF_2 が添加されることに分断するように働くためであると考えられている。また、珪酸塩融体は、 10^{-12} 秒程度の分子運動を繰り返しながら $10^{-9} \sim 10^{-1}$ 秒



CaO の添加により Si-O-Si の結合は分段される。しかし、左の図のように Ca^{2+} による、 Ca^{2+} と O 間のイオン結合は残存する。



CaF_2 が添加されると陽イオンとネットワークの切断部分が引き合うことによるネットワークの固着が阻害される。



ネットワーク間の引きあう力が大きく低下する。

CaF₂の添加によるネットワークの切断モデル

でネットワークの再構成が生じていると考えられている。粘性は長時間領域の動的な構造に関する情報を与えるが、熱伝導は短時間領域の動的構造によって大きく変化すると考えられる。粘性および熱伝導率の温度および組成依存性の理解については、構造モデルを基礎として、さらにこのような時間的な構造(動的構造)を取り入れたモデルの構築が不可欠であり、今回得られた結果と他の諸物性値を比較することによりさらに議論を深めて行く予定である。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 1 件)

- ①星野 泰宏、笠本 毅、赤井田 祐宜、太田 弘道、柴田 浩幸、ガラス化したスラッグの熱拡散率測定と伝熱モデルの検討、日本鉄鋼協会秋期講演大会、平成 20 年 9 月 24 日、熊本大学工学部

6. 研究組織

(1) 研究代表者

太田 弘道 (OHTA HIROMICHI)
茨城大学・工学部・教授
研究者番号:70168946

(2) 研究協力者

柴田 浩幸 (SHIBATA HIROYUKI)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号:50250824

早稲田 嘉夫 (WASEDA YOSHIO)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号:00006058

星野 泰宏 (HOSHINO YASUHIRO)
茨城大学・工学専攻科・大学院生

笠本 毅 (KASAMOTO TAKESHI)
茨城大学・工学専攻科・大学院生

赤井田 祐宜 (AKAIDA YUUKI)
茨城大学・工学専攻科・大学院生