

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360332

研究課題名(和文)珪酸塩融体の熱伝導とネットワーク構造の相関

研究課題名(英文)Relationship between thermal conductivity and network structure of molten silicates

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) 14,700,000円、(間接経費) 4,410,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O等を含む珪酸塩融体の熱伝導率を、申請者らが開発してきた独自の手法で高精度かつ系統的に測定することで、未解決の課題である「珪酸塩融体中のフォノンの伝播に及ぼすネットワーク分断効果」の解明を行った。実測された珪酸塩融体の熱伝導率は温度依存性を示さず、非架橋酸素数が増大すると低下する傾向を示した。この関係について、珪酸塩融体構造をモデル化して熱伝導率を導出する手法を考え、その有効性を示した。また、熱伝導率の実測に基づく熱伝導率の推算式も導出した。

研究成果の概要(英文)：The effect of addition of K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, CaF<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on thermal conductivity of molten silicate was investigated by using the front heating-front detection laser flash method. The thermal conductivities of molten silicates showed insignificant temperature dependence in liquid region. The measured thermal conductivity values decrease with increasing value of NBO/T(Non-bridging Oxygen ions/Tetrahedrally coordinated cation). The network structure of silicate melts was modeled in three dimensions to estimate the effect of decoupling behavior of silicate melts on thermal conduction through silicate network chains. The effect of amount of non-bridging oxygen on thermal conductivity of the 3D model of silicate melts was obtained. The obtained values of thermal conductivity gradually decreased with increasing NBO/T. This tendency agrees with that for the measured thermal conductivity.

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 ネットワーク構造

### 1. 研究開始当初の背景

珪酸塩融体は  $10^{-12}$  秒程度の分子運動を繰り返しながら  $10^{-9} \sim 10^{-1}$  秒でネットワーク構造の再構成が生じていると考えられる。粘性は主として長時間領域の動的な構造を反映するが、熱伝導はむしろ短時間領域の動的構造によって大きく変化する。したがって、熱伝導率の実測値は、フォノンの伝播に関わる珪酸塩融体の動的構造に対する知見を与える。一方、精練プロセスで使用される珪酸塩融体では  $Al_2O_3$  を含む場合が多く、CaO と  $Al_2O_3$  の比によって  $Al_2O_3$  がネットワークを分断する場合と、新たにネットワーク構造を構築する場合があることが知られている。しかし、このような中性酸化物と呼ばれる  $Al_2O_3$  の振る舞いが「熱輸送特性」に与える影響に関する研究例は限られている。また、議論に必要な基礎データも、測定上の困難さからこれまでに十分なデータが得られていない。本研究では、ネットワーク構造を分断する作用に対して、促進と抑制両方の作用をもつとされる  $Al_2O_3$  を含む珪酸塩融体の熱伝導率測定を、申請者が開発してきた独自の手法で高精度かつ系統的に行う。さらに、ネットワーク構造分断効果が大きな  $CaF_2$ 、あるいは  $K_2O$ 、 $Na_2O$  を加えた測定を系統的に行うことにより、これまで推論の域を超えられなかった珪酸塩融体のフォノン伝播に及ぼすネットワーク分断効果（珪酸塩融体の短時間領域の動的情報）に関する定量的情報を得る。また、この実測データを活用して、珪酸塩融体の任意の温度・組成の熱伝導率に関する推算式の導出を試みる。

高温領域における珪酸塩融体のフォノンの挙動については、粘性の系統的な測定、分子動学的解析結果などに基づいて、二種類のモデルが対案されている。一つは、CaO などの酸化物添加によりネットワーク構造が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」である。これに対して、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、熱の伝播を妨げると考える「散乱モデル」がある。どちらのモデルが適切かについては、いまだに決着していない。その理由は高温における伝熱測定の困難さによる珪酸塩の熱伝導率データの精度が低いことにある。したがって、本研究結果によって精度の高い熱伝導率データが系統的に得られるので、この未解決の課題に回答を出すことが重要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、 $Al_2O_3$ 、 $CaF_2$ 、 $K_2O$ 、 $Na_2O$  等を含む珪酸塩融体の熱伝導率を、申請者が開発してきた独自の手法で高精度かつ系統的に測定することで、未解決の課題である「珪酸塩融体中のフォノンの伝播に及ぼすネットワーク分断効果」の解明に挑戦する。さらに、得られた熱伝導率の実測値に基づいて、鋼の

鑄造プロセス制御などに不可欠な珪酸塩融体の熱伝導率の推算式を確立する。

### 3. 研究の方法

$CaO-SiO_2-Al_2O_3$  三元系融体を主たる対象に、 $CaO/Al_2O_3$  あるいは  $CaO/SiO_2$  のモル比を変化させた試料、さらに  $CaF_2$ 、 $Na_2O$ 、 $TiO_2$  を添加した試料を作製し、高温の溶融状態における熱伝導率を、申請者が独自に開発してきた Front-heating Front-detection レーザフラッシュ法を応用して、高精度かつ系統的に測定する。図 1 に本手法の概略図を示す。本手法は高粘性をもつ珪酸塩融体の熱伝導率を測定するために開発した。得られた珪酸塩融体の熱伝導率と非架橋酸素・架橋酸素比等の構造情報が、どのような相関を有するかを精査する。それに基づいて、珪酸塩融体のフォノンの伝播に関わる動的構造（熱輸送特性）をネットワーク構造のパラメータで記述できる新たなモデルを構築する。同時に、実測値に基づいて、任意の組成における溶融珪酸塩融体の熱伝導率を算出できる推算式の確立に挑戦する。

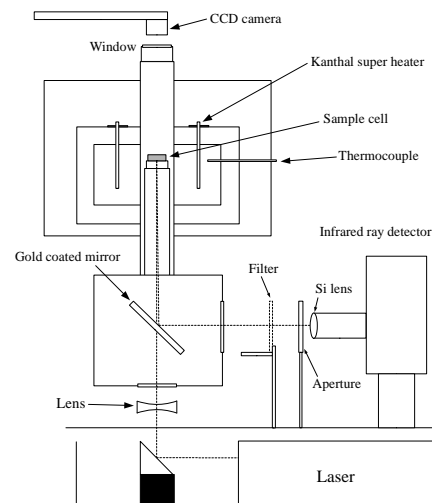


図 1 Front-heating Front-Detection レーザフラッシュ法の概略図

### 4. 研究成果

#### (1) 熱伝導率の測定結果

$Al_2O_3-CaO-SiO_2$  系、 $CaO-K_2O-SiO_2$  系、 $CaO-Na_2O-SiO_2$  系、さらに  $Al_2O_3-CaO-SiO_2-CaF_2$  系の熱伝導率を測定した。測定した珪酸塩融体の組成の例を表 1 に示した。また、測定した熱伝導率の測定例を図 2 に示した。測定は各珪酸塩の液相線よりも温度の高いところで実施した。図 2 から明らかなように得られた熱伝導率はほとんど温度の依存性を示さなかった。珪酸塩融体の組成により液相線温度が異なっているため、測定温度範囲は異なっている。この結果を踏まえて、ネットワークの架橋度合いを示す数値として、ネットワーク構成カチオン Si に対する非架橋酸素の割合を表した NBO/T (Non-Bridging Oxygen

ions / Tetrahedrally coordinated cation) という指標がある。測定データの平均値を NBO/T に対して整理して図3を得た。

表1 測定した珪酸塩融体の化学組成の例と NBO/T の値 (組成は mol%)

slag	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	NBO/T
A1	8.0	34.0	—	58.1	0.70
A2	13.1	31.5	—	55.4	0.45
A3	10.1	41.5	—	48.5	0.90
A4	16.0	39.0	—	45.1	0.60
A5	21.0	36.0	—	43.0	0.35
B1	—	—	45.0	55.0	1.64
B2	—	—	30.0	70.0	0.86
B3	7.0	—	27.9	65.1	0.53
C1	—	9.1	13.6	77.3	0.59
C2	—	18.4	12.2	69.4	0.89
C3	—	16.7	25.0	58.3	1.43
C4	—	10.1	40.5	49.4	2.05
C5	—	23.1	34.6	42.3	2.73

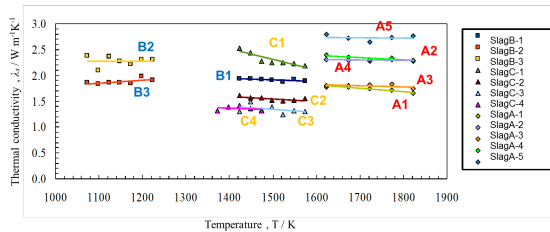


図2 熱伝導率の温度依存性

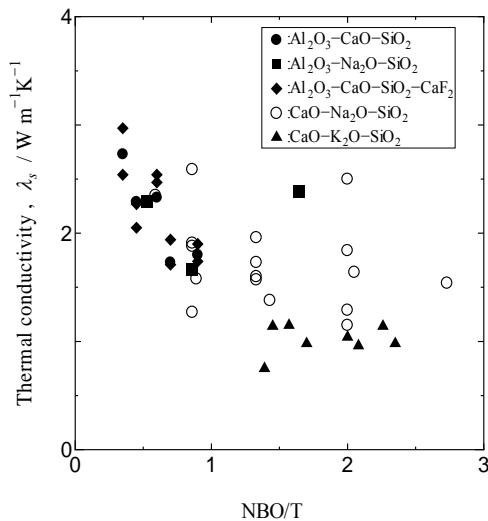


図3 熱伝導率と NBO/T の関係

また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> 系については実測データから次の推算式を求めた。

$$\lambda_s \text{ [W/mK]} = -0.48\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.57\text{CaO} - 0.55\text{SiO}_2 + 57.1$$

$$\lambda_s \text{ [W/mK]} = -0.10\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.17\text{CaO} - 0.16\text{SiO}_2 + 17.1$$

8.0 mol % (13.1 wt. %) < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 21.0 mol % (31.8 wt. %)  
 31.5 mol % (27.3 wt. %) < CaO < 41.5 mol % (37.1 wt. %)  
 43.0 mol % (38.3 wt. %) < SiO<sub>2</sub> < 58.1 mol % (56.2 wt. %)

推算式の適用できる化学組成の範囲も示した。NBO/T が大きくなると熱伝導率が低下する傾向が得られた。

CaF<sub>2</sub> の影響についても調査したが、熱伝導率には大きな影響は与えなかった。

## (2) 珪酸塩融体の熱伝導率モデル

塩基性酸化物の多い領域ではその種類により熱伝導率が変化する。また NBO の分布は、ランダムネットワークモデルを考えるより、非架橋酸素で囲まれた大きなケイ酸塩陰イオンを考えたモデルのほうが実測値を良く再現することが指摘されている。これらの知見を基に新たなモデルの構築を試みた。具体的には下のようなモデルを考える。ケイ酸塩融体の構造を2つの部分に分ける。一つは背景を網点で示した部分で非架橋酸素と塩基性酸化物陽イオン (Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) が存在するケイ酸塩イオンの間の領域、もう一つはケイ酸塩イオンである。1) 二つの領域の体積比は非架橋と架橋酸素イオンの体積比とし、NBO の半分がイオンの間の領域にあるとする。

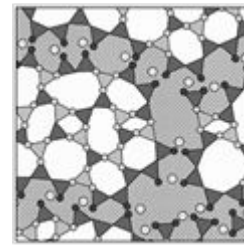


図4 熱伝導率評価のための珪酸塩融体構造モデル

2) この体積比を用いて、体積率  $f$  の高熱伝導率  $\lambda_B$  の部分 (ケイ酸塩イオン) を低い熱伝導率  $\lambda_N$  の部分 (イオンの間の領域) で囲み、それを隙間なく充填したモデルを用いて熱伝導率  $\lambda$  を求める。3) ケイ酸塩イオンの間の熱伝導率  $\lambda_N$  は塩基性酸化物のモル比の線形結合とする。この場合、珪酸塩融体の熱伝導率は (1)、(2) 式で表される。ここで添え字  $i$  は各塩基性酸化物、 $n_i$  はモル比を表し、 $\lambda_i$  と  $\lambda_B$  は実測値とのフィッティングにより求める。

$$\lambda = \lambda_B \left( 1 + \frac{f}{\frac{1-f}{3} + \frac{\lambda_B}{\lambda_N + \lambda_B}} \right) \quad (1)$$

$$\lambda_N = \sum_i \frac{\sum_i n_i \lambda_i}{\sum_i n_i} \quad (2)$$

計算結果は、NBO の高い領域では推算値が実測値とずれる傾向が見られた。高い NBO/T の領域では実測された CaO-K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系の熱伝導率はどの組成でも 1 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> 程度であるが、CaO-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系では CaO の割合の増加につれて熱伝導率が 1 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> から増大する。単純な線形関係ではこのような関係は表せないこ

とが分かった。

クリストバライト構造を単位胞として3次元構造をくみ上げたモデルでの検討では、非架橋酸素数の増大に伴い、熱伝導率が低下する傾向を再現することには成功した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

Hiroki Hasegawa, Takaya Kowatari, Yasuhiro Shiroki, Hiroyuki Shibata, Hiromichi Ohta, Yoshio Waseda, Thermal Conductivity of Molten Silicate of  $Al_2O_3$ -CaO- $Na_2O$ - $SiO_2$  Measured by Means of a Front Heating-Front Detection Laser Flash Method, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43(6), 1413-1419(2012.12), 査読有

Hiroki Hasegawa, Yasuhiro Hoshino, Takeshi Kasamoto, Yuuki Akaida, Takaya, Kowatari, Yasuhiro Shiroki, Hiroyuki Shibata, Hiromichi Ohta, Yoshio Waseda, Thermal Conductivity Measurements of Some Synthetic  $Al_2O_3$ -CaO- $SiO_2$  Slags by Means of a Front-Heating and Front-Detection Laser-Flash Method, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43(6), 1405-1412(2012.12), 査読有

Hiroki Hasegawa, Hiromichi Ohta, Hiroyuki Shibata, Yoshio Waseda, Recent Development in the Investigation on Thermal Conductivity of Silicate Melts High Temperature Materials and Processes, 31(4-5), 491-499(2012.10), 査読有

〔学会発表〕(計11件)

太田弘道, 猪瀬司, 小嶋純平, 柴田浩幸, 助永壮平, ケイ酸塩融体の熱伝導率の等方複相モデルによる解析, 日本鉄鋼協会 第167回春季講演大会, 東京, (2014.3.21-2014.3.23)

小嶋純平, 長谷川裕樹, 白木康裕, 猪瀬司, 柴田浩幸, 助永壮平, 太田弘道, CaO-K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 融体の熱伝導率, 第34回日本熱物性シンポジウム, 富山市, (2013.11.20-2013.11.22)

Hiroyuki SHIBATA, Hiromichi OHTA, Takaya KOWATARI, Hiroki HASEGAWA, Souhei SUKENAGA, Thermal Conductivity of Molten CaO- $Na_2O$ - $SiO_2$  Silicates, The 10th Asian Thermophysical Properties Conference, KOREA, Jeju, (2013.9.29-2013.10.3)

Hiroyuki SHIBATA, Hiromichi OHTA, Thermal Conductivity of Silicate Melts Containing CaF<sub>2</sub> at High Temperature The 3rd International Symposium on Cutting Edge of Computer Simulation of

Solidification, Casting and Refining, Finland and Sweden, (2013.5.20-2013.5.23)  
Hiromichi OHTA, Hiroyuki SHIBATA, Analysis for Thermal Conductivity of Silicate Melts by 3D Network Structure Model, The 3rd International Symposium on Cutting Edge of Computer Simulation of Solidification, Casting and Refining, Finland and Sweden, (2013.5.20-2013.5.23)

#### 6. 研究組織

##### (1) 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

##### (2) 研究分担者

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

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

助永 壮平 (SUKENAGA, Souhei)  
東北大学・多元物質科学研究所・助教  
研究者番号：20432859