

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 25 日現在

機関番号：12101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656565

研究課題名(和文) 倒置・超短時間レーザーフラッシュ法による放射性物質固化用ガラス融体の熱伝導率の研究

研究課題名(英文) Study of the thermal conductivity of the molten glass of solidification of radioactive waste by inversion and ultra-short time laser flash method

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者らの開発した薄い底面をもつ白金セルの底面にレーザーパルス照射し、その後の底面の温度変化を10ms程度のごく短時間領域で赤外線による温度計測を行うことにより融体の熱伝導率を測定する倒置・超短時間レーザーフラッシュ法により放射性物質固化用ガラス融体の測定を行い熱伝導率と構造に関する理論の構築を行った。

まずランダムネットワークモデルによる検討を行い全体の傾向を表せる事を示した。ついて大きな錯イオンを考えたモデルにより精度が上げられることを明らかにし、次いで陽イオンの効果についても検討した。

研究成果の概要(英文)：The thermal conductivity of the molten glass of solidification of radioactive waste is measured by inversion and ultra-short time laser flash method. In the method, The laser pulse is irradiated to the bottom surface of the thin platinum cells. The temperature response of the surface is measured by the infrared ray detector. The model to reveal relation of the structure of melts and thermal conductivity are developed. A random network model represents the decrease of thermal conductivity by breaking network in melts. A model considering large complex silicate ion shows the more successful result. The effect of cation in melts is also considered.

研究分野：高温融体の熱物性

キーワード：高温融体 珪酸塩 ガラス固化 バックエンド 融体物性 放射性廃棄物 熱浸透率 レーザーフラッシュ法

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災で破損した原子炉の循環注水冷却で放射性セシウムを吸着した大量のゼオライトが発生している。このゼオライトの廃棄には、減容化、安定化の効果が大きいガラス固化が第一候補となっている。高放射性廃棄物ガラス固化体製造用の熔融炉の安定制御のため、硼珪酸融体の熱伝導率を測定し、このデータをもとに実組成の熱伝導率を推算することが期待されて急務であった。

2. 研究の目的

(1) 高放射性廃棄物ガラスの熱伝導率は熔融炉の安定制御に不可欠の物性値である。しかし、その実測値は代表研究者の知る限り存在しない現状である。試料の電気的性質の影響を受けずに熱伝導性を測定する手法としてはレーザー光による加熱と赤外線による温度計測を組み合わせたレーザーフラッシュ法がある。しかし、高温領域においてはレーザーフラッシュ法では熱放射による熱損失が大きい。固体に対するレーザーフラッシュ法では古くから優れた熱放射の補正法があるが、液体では補正法がなかった。1983年、Darbyが液体の計測についての厳密な熱放射の補正法を開発し、研究代表者らはこの手法により高温珪酸塩融体の熱放射の影響を除去した熱伝導率を計測した。この手法では試料セルの熱放射率、融体の熱放射に対する吸収係数、屈折率が赤外線の各波長について必要であるが、これらの物性値は高温における計測自体が困難である。そこで研究代表者らは、ごく薄い底面をもつ白金セルの底面にレーザーパルス照射し、その後の底面の温度変化を10 ms程度のごく短時間領域で赤外線による温度計測を行うことにより融体の熱伝導率を測定する倒置・超短時間レーザーフラッシュ法を開発した。この手法はほとんど熱放射の影響を受けないことや測定時間が短くデータを蓄積しやすいことから、実際に高放射性廃棄物ガラス固化熔融炉の作製、操業を行っている企業などの研究者からも注目を集めている。そこで、この新しい手法を用いて、放射性廃棄物固化用の多元系硼珪酸塩ガラス融体の熱伝導率のデータを蓄積し、その値を組成から予測する理論を構築することを思い立った。

(2) 高レベル放射性廃液の安定化処理として、硼珪酸塩ガラスによるガラス固化が行われてきた。しかしガラス固化のための熔融炉の安定操業は現状でも難しい。本研究では、研究代表者の

開発した装置を用いて多数の試料に対し系統的測定を行い、含有する元素の組成から熱伝導率を予測する方法を確立する。

(3) このような多元系ガラスの熱伝導率測定を系統的に行った例はない。高温における酸化物融体の熱伝導率を迅速かつ簡便に測定できる装置は申請者が30年に渡って熱分析機器メーカー、鉄鋼会社、ガラス業界の連合体とも協力して研究と開発を続けてきた本装置以外はほとんど皆無とあって良い。この装置を用いて複雑酸化物の熱伝導率の推算手法の確立に成功すれば、高放射性廃棄物ガラスを調整するための熔融炉の制御に役立つだけでなく、製鋼業、ガラス製造業への寄与も大きい。

3. 研究の方法

従来のレーザーフラッシュ法では、融体の測定は熱放射や対流の影響を受けやすい弱点があったが、本プロジェクトで測定に用いた高温融体用倒置・超短時間レーザーフラッシュ法は測定時間範囲が4~12 msと極端に短いため、熱放射の影響を1700 K以上の高温領域でもほとんど受けず、融体の熱対流の影響も受けにくいという特徴があり、測定精度が高い。図1に測定装置の原理図を示した。熔融状態の試料が入ったセルに加熱レーザーを一瞬だけ当て、加熱後の白金セル裏面の温度減衰の様子を赤外線検出器により測定する。4 msから1

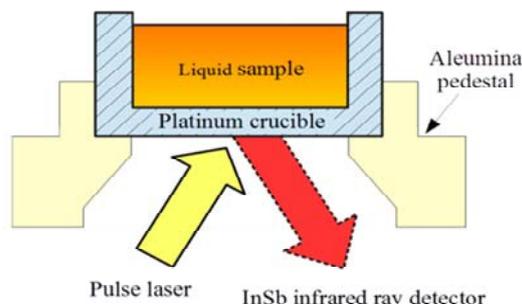


図1 測定原理

2 msの間の短時間の白金セル裏面の温度減衰速度から試料融体の伝熱速度を求める。この測定は1. 迅速な測定であり多数の試料の測定が可能であること、2. セルの構造が単純であり故障が少ないこと、3. 試料液面が上部から見えるために、高温融体の測定で常に問題となる気泡の影響が少ないこと、(融体内部で気体が発生した場合は上部から抜けやすく、また試料表面をCCDカメラで常時監視しているため異常がすぐ分かる)というメリットがある。この測定法により様々な硼珪酸塩の熱伝導率を測定し、測定結果をもとに構造モデルの検討を行う。

4. 研究成果

測定した珪酸塩融体のデータを元に構造熱伝導率との関係を検討した。

(1) ランダム切断モデル

最初に珪酸塩融体の構造モデルとしてよく使われているランダムネットワークモデルをもとにして検討を行った。ランダムネットワークモデルとは非晶質のSiO₂の構造をもとにしたモデルであり、SiO₂のネットワーク構造がアルカリ金属酸化物やアルカリ土類金属酸化物(ネットワークモディファイヤ)の添加によって切断されるとするモデルである。このモデル

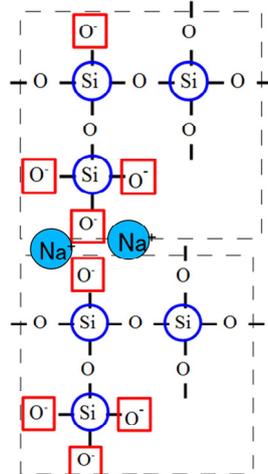


図2 ランダムネットワークモデル

では図2のように構造ネットワーク構造が分断され、ネットワークファイヤ中の陽イオンは非架橋酸素の近傍に存在する。このモデルは、ここでネットワークの分断の程度を表すパラメータNBO/T(非架橋酸素の数/ネットワーク構成陽イオンの数)を導入する。図2ではネ

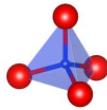


図3 SiO₄四面体

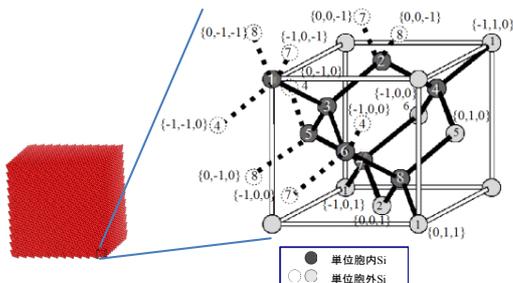


図4 三次元ランダムネットモデル

ットワーク構成陽イオンは青い○で表されている。

非架橋酸素は赤い□で表されている。ここで、非架橋酸素を経由する熱伝導率は印のついていない非架橋酸素に比べて低

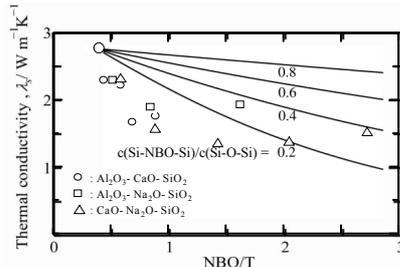


図5 測定結果と三次元ランダムネットモデルによる計算値との比較

いと仮定するモデルを考えた。SiO₂は実際には図3に示すような四面体が赤い頂点の酸素原子を共有して連結した構造を持っているので図4のような構造モデルを用いて計算を行った。図に球で示されているのはSiであり、棒で示されているのは架橋酸素を表している。Si原子に着目するとダイヤモンド構造となっている。これを20×20×20個積み上げて、ネットワーク構造を実現した。この系の架橋酸素の結合の一部を熱伝導率の低い非架橋酸素に置き換え、節点をSi原子上にとる節点法により熱伝導率を求めた。具体的には図4の右の図の一番上の面にある節点には温度0を一番下の面にある節点には温度1を与え、その他の接点にはキルヒホッフの法則により正味の熱流束がゼロであるとする。温度接点T_nとT_mの間の熱抵抗の逆数をC_{nm}とすると、以下の連立方程式が成立する。ただし、T_{Top}とT_{Bottom}は上の面と下の面にある接点を、mは上下の面以外のすべての

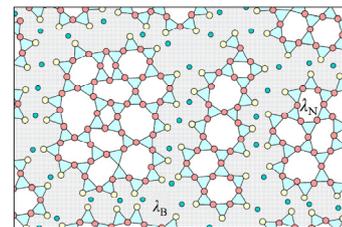
$$T_{Top} = 0$$

$$T_{Bottom} = 1$$

$$Q_n = \sum_m C_{nm} (T_n - T_m) = 0$$

接点についてとる。この式を連立方程式として解くと温度分布が求められる。この温度分布とC_{nm}の値から熱伝導率を求めることができる。C_{nm}は二種類のを考える。一つは、Si-非架橋酸素対-Siの間に存在する熱抵抗であり、もう一つはSi-架橋酸素対-Siの間に存在する熱抵抗に相当するものである。図5は非架橋酸素の増加により、熱伝導率が低下する傾向は良く表しているが、少し非架橋酸素が入るだけで熱伝導率が大きく下がる傾向までは実現出来なかった。

(2) 複合材料の理論を援用した複相モデル
上記の問題点を克服するため、複合材料の熱伝導率理論を用いた等方複相モデルを考えた。このモデルでは、非架橋酸素に囲まれた熱を伝えやすいシリケート錯イオン(熱伝導率λ_B)が低熱伝導率の相(熱伝導率λ_N)に囲まれているモデルを考



λ_B: Thermal Conductivity of bridging oxygen region
λ_N: Thermal Conductivity of non-bridging oxygen region
○: Non-Bridging oxygen
□: Bridging oxygen
●: Cation of network modifier

図6 等方複相モデル

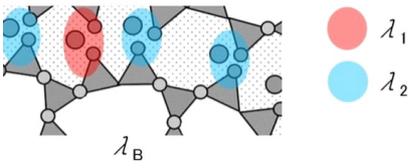
える。錯イオンは球形に近い形をしているとする。この

ときの熱伝導率は右の式で与えられる。

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

ここでfは熱伝導率の低い相の体積分率であ

る。 f を酸素の体積分率から見積もると熱伝導率の値が得られる。 λ_N については図7のように非架橋酸素と非架橋酸素の間に電荷適用中性の要請のために陽イオン i が入る必要があること



とを考え、図7ネットワークモディファイヤーの一次結合モデル

架橋酸素-陽イオン-非架橋酸素の部分の熱移動を図7の楕円で

$$\lambda_N = \sum_i \frac{\sum_i n_i \lambda_i}{\sum_i n_i}$$

示すように、この部分の担う熱伝導率 λ_i

を考える事ができ、この場合 λ_N は右の式で与えられる。

これらの式に基づき、図8に示す二つの系の熱伝導率を測定した結果と計算による推算

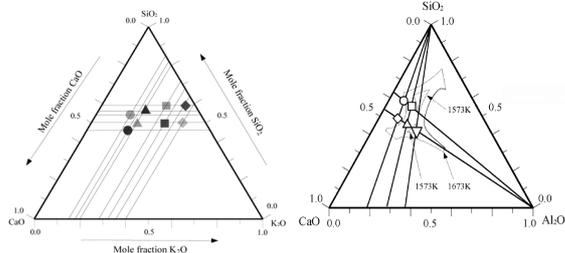


図8 測定した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-K}_2\text{O-SiO}_2$ 系

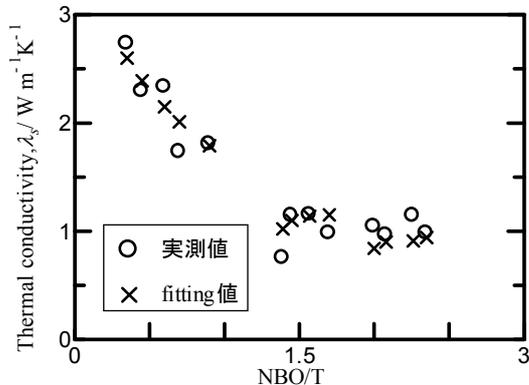


図9 等方複相モデルによるカリウムイオンを含む系の計算結果

結果を図9に示す。パラメータフィッティングにより、シリケート錯体イオンの熱伝導率の値 λ_B 、Kに相当する熱伝導率 λ_K 、Caに相当する熱伝導率 λ_{Ca} の3つのパラメータをパラメータフィッティングで求めて計算し

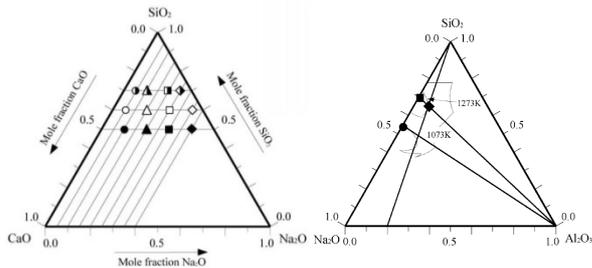


図10 測定した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系
た計算結果は実測値と良く一致している。

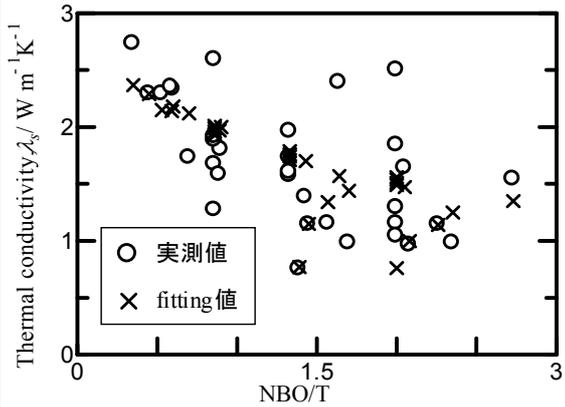


図11 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系

次に、CaとNaイオンを含む珩酸塩融体の測定を行った。測定を行った系を図10に、この系の測定結果を図11に示す。この系では計算値と実測値の一致が悪く、特にCa0の多い領域では、計算値は実測値を再現できなかった。

(3) 陽イオンの影響についての考察

上記の結果を踏まえアルカリ土類金属Caとアルカリ金属イオンのLi、K、Naの比を変えた測定を行った。測定組成を図12に示す。ここではCaO- $\text{M}_2\text{O-SiO}_2$

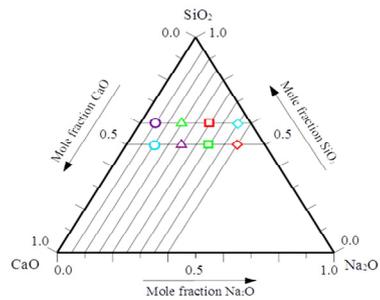


図12 測定した $\text{CaO-M}_2\text{O-SiO}_2$ 系の組成
Na₂Oを例として示したが、Li₂O系K₂O系でも同一の組成で測定

系の組成の組成を示しているが、Li₂O、K₂Oを

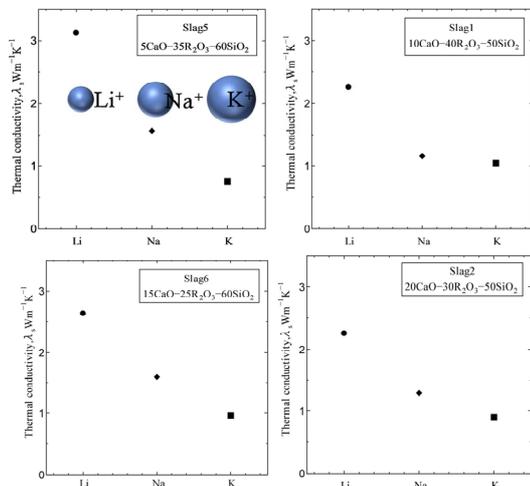


図13 Caの少ない組成での $\text{CaO-M}_2\text{O-SiO}_2$ 系の熱伝導率

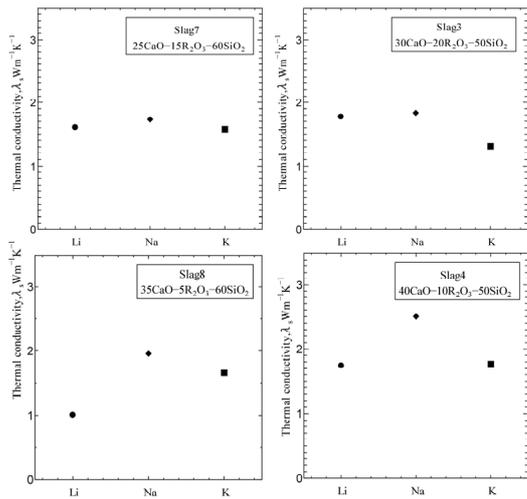


図 14 Ca の多い組成での CaO-M₂O-SiO₂ 系の熱伝導率

含む試料についても同一の組成で測定を行い、イオン種による熱伝導率の値の変化を調べた。NB0/Tが1以上の領域での計算値と実測値の差が大きいことを考慮して、NB0/Tの値の高い領域での測定を行っている。

Caの少ない組成での測定結果を図13に、多い領域での測定結果を図14に示す。同一の組成で測定を行っているので、イオン種が変わるとどのように熱伝導率の値が変わるのかが分かる。また図中にイオンの大きさを示した。この図から熱伝導率を低下させる効果はCaOの含有率の低い範囲では、イオン半径が大きいほど大きいこと、またCaOの含有量の多い領域ではイオン半径と熱伝導率の関係は明白でなく、熱伝導率の値はどの組成でもあまり変化がなく2程度の値となること分かる。さらにCaOの

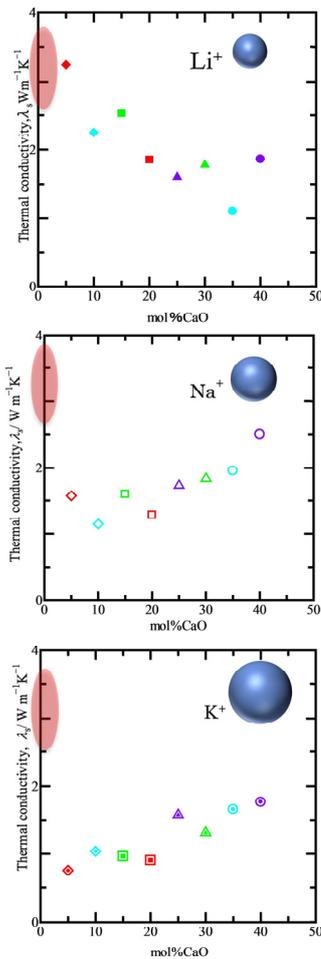


図 15 CaO-M₂O-SiO₂ 系の CaO のモル比と熱伝導率

効果を明確に示すために、図15には熱伝導率とCaOの含有率の関係を示した。図の一番左側の赤い楕円で示した値は、熔融石英の熱伝導率の値であり、ネットワークモディファイヤを含めない場合に相当する。この図からCaOはネットワークモディファイヤであるが熱伝導率を増加させる効果があることが分かる。これは、Caが価数が2価であるため、非架橋酸素と非架橋酸素の間を熱的に結合する傾向があるからではないかと考えられる。

またこの他に、硼酸塩系としてB₂O₃-CaO-SiO₂や、実際の廃棄物固化のために実用されている硼酸塩系を模擬したいコールドの試料について測定を行った。これらについてはまだ系統的な検討を行うためには測定データ数が十分でないこと、単純な珪酸塩系についても理論的な検討が十分に進んでいないことから、さらに多くのデータを測定して検討を行うことを計画している。

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)

① Hiromichi Ohta, Hiroyuki Shibata, Hiroki Hasegawa, Takaya Kowatari, Yasuhiro Shiroki, Shin-Ya Kitamura and Yoshio Waseda, Thermal Conductivity of R-Na₂O-SiO₂ (R = Al₂O₃, CaO) Melts, J. Manuf. Sci. Prod., 13 巻, 115-119, 2013, 査読有

② Hiroki Hasegawa, Takaya Kowatari, Yasuhiro Shiroki, Hiroyuki Shibata, Hiromichi Ohta, Yoshio Waseda, Thermal Conductivity of Molten Silicate of Al₂O₃-CaO-Na₂O-SiO₂ Measured by Means of a Front Heating-Front Detection Laser Flash Method, Metallurgical and Materials Transactions B, 43, 1413-1419, 2012, 査読有

③ Hiroki Hasegawa, Yasuhiro Hoshino, Takeshi Kasamoto, Yuuki Akaida, Takaya Kowatari, Yasuhiro Shiroki, Hiroyuki Shibata, Hiromichi Ohta, Yoshio Waseda, Thermal Conductivity Measurements of Some Synthetic Al₂O₃-CaO-SiO₂ Slags by Means of a Front-Heating and Front-Detection Laser-Flash Method, Metallurgical and Materials Transactions B, 43 巻, 1405-1412, 2012, 査読有

[学会発表] (計18件)

① 太田弘道, 小嶋純平, 前園堯輝, 助永壮平, 柴田浩幸, CaO-SiO₂-M₂O (M=Li, Na, K) ケイ酸塩融体の熱伝導率, 第169回春季講演大会日本鉄鋼協会, 2015.3.19, 東京大学駒場キャンパス(東京、目黒区)

②太田弘道, 猪瀬司, 小嶋純平, 柴田浩幸, 助永壮平, ケイ酸塩高融体の熱伝導率の等方複相モデルによる解析, 第 167 回春季講演大会, 2014.3.22, 東京工業大学大岡山キャンパス(東京、目黒区)

③ 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 on Solidification, Casting and Refining (CSSCR2013), 2013.5.22, ボロ市(スウェーデン)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

太田 弘道 (70168946)

茨城大学・工学部・教授

研究者番号 : 70168946

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し