

令和 6 年 5 月 27 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01680

研究課題名（和文）アルミノホウケイ酸融体の熱伝導度と局所構造を介した推算手法の構築

研究課題名（英文）Thermal conductivity of aluminoborosilicate melts and establishment of its prediction method through the local structure evaluation

研究代表者

森田 一樹 (Morita, Kazuki)

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・教授

研究者番号：00210170

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：鋼の連続 casting 用モールドフラックスの成分であるアルミノホウケイ酸 (CaO-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂) 系の熱伝導度測定およびそのガラス化試料の局所構造解析を行うとともに、第一原理計算を用いて構造単位の原子間の共有結合性の定量的評価を試みた。すべての融体において熱伝導度は温度の上昇に伴い低下し、CaO濃度、光学的塩基度と熱伝導度の明確な負の相関が示され、熔融酸化物中の熱伝導がフォノンの伝達によることが確認された。また、局所構造と第一原理計算により得られた各結合の電子分布の平均位置を共有結合性として評価し、熱伝導度値との相関について検討を行い、予測モデルの構築が試みられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

融体の局所構造と熱物性や熱力学的性質との関係を明らかにすることにより、諸特性の発現機構を体系的に理解することにより、複雑組成の物性予測手法を確立することができれば、現状では試行錯誤の域を出ないプロセス設計に対して、目的の特性から組成を決定する革新的なツール開発への発展が期待される。また、構造と各成分の熱力学的性質の相関についてはほとんど情報がなく、本研究で得られるデータは新たな学理構築に資する可能性を有している。

本研究は、特に本研究で念頭にある鋼の連続 casting プロセスにおいて、モールドフラックスの高温における熱伝導度の厳密な制御への指針となる。

研究成果の概要（英文）：Thermal conductivity of the aluminoborosilicate (CaO-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂) system, which is a component of mold flux for continuous casting of steel, was measured and the local structure of its vitrified sample was analyzed. From the obtained results, quantitative evaluation of the covalent bonding between unit atoms was performed. The followings were confirmed. Thermal conductivity decreases with increasing temperature in all melts, showing a clear negative correlation between CaO concentration, optical basicity and thermal conductivity, indicating that heat conduction in the molten oxide is due to phonon transfer. An attempt was also made to construct a predictive model by evaluating the local structure and the average position of the electron distribution of each bond obtained by first-principles calculations as covalent bonding, and examining the correlation with thermal conductivity values.

研究分野：金属生産工学

キーワード：熱伝導度 アルミノホウケイ酸 熔融酸化物 局所構造 予測モデル

1. 研究開始当初の背景

酸化物融体は高温で行われる金属の製錬および精錬プロセスの各段階において不純物の濃縮相、精錬剤あるいは反応助剤として添加され、積極的に利用されている。酸化物融体の組成の最適化により、目的とする精錬能や高温物性を的確に制御することは、プロセスの高効率化と品質向上において極めて重要である。特に鋼の連続 casting プロセスで使用されるモールドフラックスは、溶鋼と鋳型間に添加されることで潤滑性維持と冷却速度制御を担っており、高温における熱伝導度を厳密に制御する必要がある。熱伝導度と流動性制御の観点から、低融点酸化物の B_2O_3 を含む複雑な組成であり、あらゆる物性の最適化には困難を極める。多成分の複雑系かつ融体の物性測定やその発現機構の解明は容易ではなく、経験的に成分調整が図られているのが現状である。さらに、溶鋼中に残存する Al 等の脱酸剤とモールドフラックス中の B_2O_3 との反応抑制も重要課題であり、フラックス中 B_2O_3 および Al_2O_3 の熱力学的性質のデータベースとその予測モデルの構築が強く望まれる。

2. 研究の目的

本研究では、高温融体物性の体系的理解を通し、物性値予測手法を構築することを目標とする。その一環として、鋼の連続 casting 用モールドフラックスの基本系であるアルミノホウケイ酸 ($CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$) 系酸化物の熱伝導度および熱力学的性質の発現機構の解明に焦点を当てる。溶融酸化物中で、基本の網目構造をなす Si および、組成により複雑に構造変化する B と Al の局所構造に着目し、核磁気共鳴法およびラマン分光法、第一原理計算による共有結合性の評価による構造解析と、熱物性ならびに熱力学的性質との関係を明らかにすることを目的とする。酸化物融体の構造による諸物性の発現機構を系統的に明らかにすることにより、複雑組成の同融体物性予測手法の確立が期待される。また、熱力学的性質に至ってはその相関は殆ど得られておらず、酸化物融体の構造面から塩基度や各成分の熱力学的性質を予測できれば新たな学理構築とともに優れたプロセス設計ツール開発への発展が期待される。

3. 研究の方法

主として $CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 系試料について細線加熱法による熱伝導度測定を行った。実験を行った組成は液相線温度が 1573 K 以下であり、CaO の mol% を 15、25、35、45 に固定して $BO_{1.5}$ 、 $AlO_{1.5}$ 、 SiO_2 の濃度比を変化させた計 13 点である。細線加熱法では融体試料中に保持した Pt-13%Rh 線に定電流を流した際の細線両端の電位差を測定することで、ジュール熱による時間に対する細線の温度変化を算出し、熱伝導度を求めた²⁾。測定は 1773 K から 1573 K まで 50 K ずつ降温した温度で行った。各測定温度では一定温度に保持している間に 3 回測定を行い、その平均を算出した。MAS-NMR 測定は ^{11}B 、 ^{27}Al 、 ^{29}Si に対して行い、得られたスペクトルのピークを分離することにより B、Al の各配位数の存在比および Si 原子周辺の架橋酸素数の分布などを解析した。解析により得られた B、Al の各配位数の存在比を基に、網目結合性の重合度の指標として D_p を算出した。 D_p は全酸素原子 (O_{total}) 中の架橋酸素 (BO) の割合とし、式(1)で表される。非架橋酸素数 (NBO) は網目修飾体として働く Ca、Al[5] および Al[6] の存在比に各カチオンの価数をかけた値から、電荷補償イオンを必要とする B[4]、Al[4] の存在比を引くことで求めた(式(2))。

$$D_p = \frac{BO}{O_{total}} = \frac{O_{total} - NBO}{O_{total}} \quad (1)$$

$$NBO = 2x_{CaO} + 3x_{Al[5]} + 3x_{Al[6]} - x_{Al[4]} - x_{B[4]} \quad (2)$$

また、第一原理計算を用いて本系融体中に存在する各カチオン-酸素間結合の最局在ワニエ関数中心と結合中心との間の距離 $L(\text{\AA})$ を求め、各結合の共有結合性を評価した。ワニエ関数の二乗の中心は電子分布の中心を表し、 L が小さいほど結合の分極度合が小さく共有結合性が高いと評価できる。計算には第一原理計算プログラム GPAW/ASE を用いた。

4. 研究成果

(1) $CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 系の熱伝導度および共有結合性の評価

図 1 に 1573、1673 および 1773 K での $CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 系融体の熱伝導度と CaO 濃度 (mol%) の関係を示す。ほぼ全ての組成において熱伝導度は温度上昇に伴い低下した。これは、温度上昇に伴い格子振動を量子化したフォノンの平均自由行程が減少することによると考えられる。また、全測定温度において CaO 濃度と熱伝導度に負の相関関係が確認された。これは、網目修飾体として働く CaO が増加するにつれて共有結合性ネットワークが破断され、重合度が低下したことが原因であると考えられる。

熱伝導度と構造の関係を評価するために、MAS-NMR 構造解析を行った。MAS-NMR 解析の結果、本系において Al 原子は大半が 4 配位を取ること、B 原子は Al 原子に比べて 4 配位となる割合が低いことが分かった。そして、式(1)を用いて各組成の D_p を算出したところ CaO 濃度の増加

と共に D_p が減少する傾向が確認された。また、 D_p と熱伝導度には正の相関関係が確認され、CaO 濃度と熱伝導度の相関よりもほとんどの温度において強い相関であった。これらのことから、 D_p は $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系融体の熱伝導度の指標として概ね妥当であることが示唆された。また、 ^{11}B MAS-NMR スペクトルのピーク分離結果からは、 $\text{mol}\%\text{CaO}=15\%$ の組成において非架橋酸素が配位していない B[3] の存在比が高いことも確認された。図 1 において $\text{mol}\%\text{CaO}=15$ の組成の内の 2 点は、CaO 濃度が低いにも関わらず、特に 1573 K での熱伝導度が低いことが読み取れる。この原因は、B[3] が形成する平面の網目構造と、Si や Al[4] などにより形成される 3 次元網目構造との間において格子振動が伝播し難いことによる考えられる。また、これら 2 点は 1773 K では比較的高い熱伝導度を示しているが、これは B[3] から成る平面構造が温度により変化することによると推察できる。

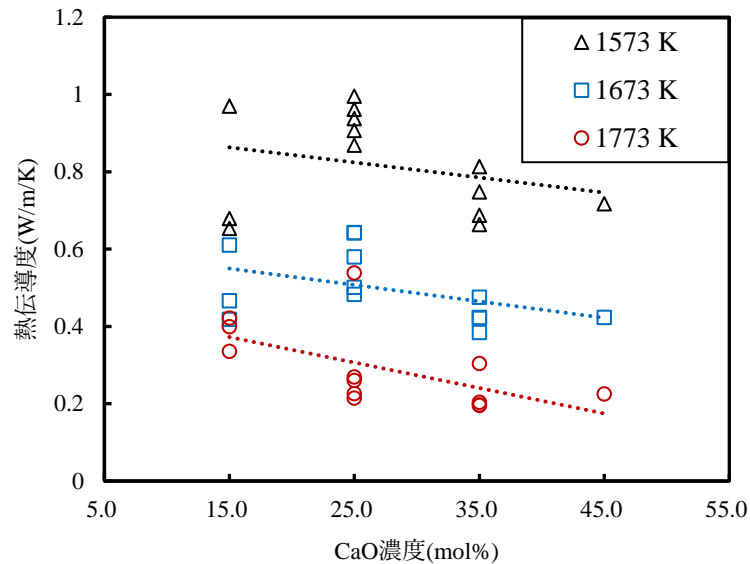


図 1 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系融体における CaO 濃度と熱伝導度の関係 (1573, 1673, 1773 K)

さらに、熱伝導度と共有結合性の関係の評価するために第一原理計算を行った。MAS-NMR 解析により融体試料中に存在することが確認されたカチオン M から成る、M-O-M 結合について最局在ワニエ関数中心と結合中心間の距離 $L(\text{\AA})$ を求めた。表 1 は各結合の L を示す。得られた L の値から本系において Ca-O 結合が最も共有結合性が低く、B[4]-O 結合が最も共有結合性が高いことが確認された。固体ガラスの熱伝導度について、性質が大きく異なる共有結合性結合間では格子振動の振動数の違いにより振動が伝播しにくく、熱伝導度が低下する要因になり得るという考察が提唱されている⁶⁾。表 1 からは Al[4]-O 結合と Si-O 結合との間よりも B[3]-O 結合および B[4]-O 結合と Si-O 結合との間の方が L の値の差が大きいことが確認される。共有結合性の差異が熱伝導度にもたらす影響を定量的に評価するため、融体中の B[3]、B[4]、Al[4] および Si から成る網目構造における L の値の標準偏差 $S_L(\text{\AA})$ を定義した(式(3))。ここで $M[n]$ は n 配位の M 原子($n=3, 4$, $M=B, Al, Si$)、 $L_{M[n]}$ は $M[n]$ の L の値、 $L_{\text{ave}(\text{net})}$ は $M[n]$ から成る網目構造での L の値の平均、 $X_{M[n]}$ は $M[n]$ のカチオン分率を表す。

$$S_L = \sqrt{\frac{\sum_{M[n]} \left\{ (L_{M[n]} - L_{\text{ave}(\text{net})})^2 \times n \times X_{M[n]} \right\}}{\sum_{M[n]} (n \times X_{M[n]})}} \quad (3)$$

図 1 からは $\text{mol}\%\text{CaO}=25$ の組成の内の 1 点が 1773 K において特異に大きな熱伝導度を有していることが確認されるが、これは全試料中で SiO_2 濃度が最も高い組成での熱伝導度であり、当該組成は S_L の値が最小であった。よって、 S_L の値が小さいほど共有結合性の違いに起因する格子振動の伝播の障害が起こりにくく、熱伝導度が高くなると言える。

表 1 M-O-M 結合における L の値

M	Ca	B[3]	B[4]	Al[4]	Al[5]	Al[6]	Si
$L(\text{\AA})$	0.837	0.357	0.296	0.524	0.546	0.552	0.449

以上のように、 S_L が小さく D_p が大きいほど熱伝導度が高くなる傾向が確認されたため、 D_p/S_L (\AA^{-1}) の値を指標として熱伝導度を整理したところ、1573、1673、1773 K での熱伝導度と D_p/S_L の関係として図 2 が得られた。図のように、 D_p/S_L と熱伝導度には正の相関関係が確認された。1573 K において D_p/S_L が 10 以上の組成の内の 2 点の熱伝導度が近似直線よりも大幅に低い理由は、前述のように B[3] がこの温度において平面の網目構造を形成したからであると考えられる。CaO 濃度や、 D_p および S_L をそれぞれ単独で用いて整理した場合よりも D_p/S_L を用いた方が強い相関

が得られたため、 D_p/S_L は本系融体の熱伝導度指標として有用であることが示唆された。

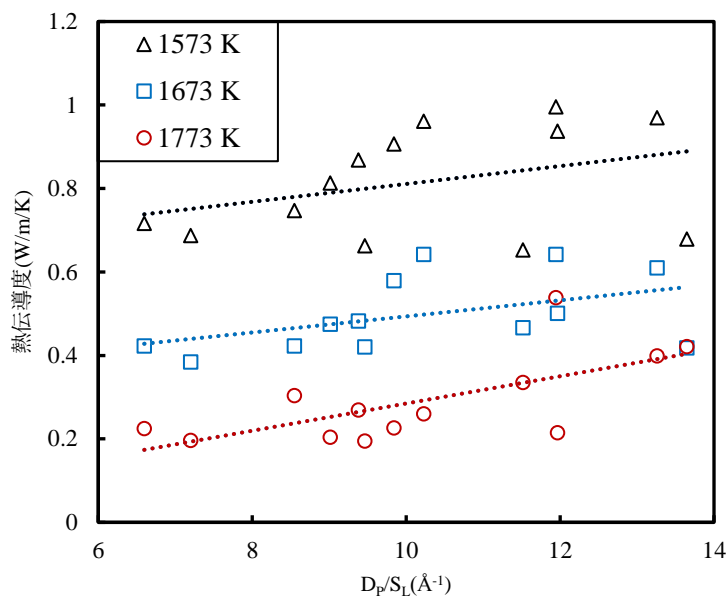


図2 CaO-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂系融体における D_p/S_L と熱伝導度の関係 (1573, 1673, 1773 K)

(2) 2元系、3元系融体における比較

上記4元系に先立ちCaO(C)、BO_{1.5}(B)、AlO_{1.5}(A)およびSiO₂(S)のいずれかから成る2元系もしくは3元系について測定を行ったCaO-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂系、CaO-B₂O₃-Al₂O₃系、CaO-B₂O₃-SiO₂系、CaO-Al₂O₃-SiO₂系およびB₂O₃-SiO₂系の1573~1773Kでの熱伝導度を D_p/S_L により整理したところ、両者には正の相関関係が確認された。特に強い相関が確認された1673Kでの熱伝導度と D_p/S_L の対数との関係を図3に示す。図のように広範な組成で熱伝導度と D_p/S_L には良い相関関係が見られ、 D_p/S_L を用いた熱伝導度評価の有効性が確認された。

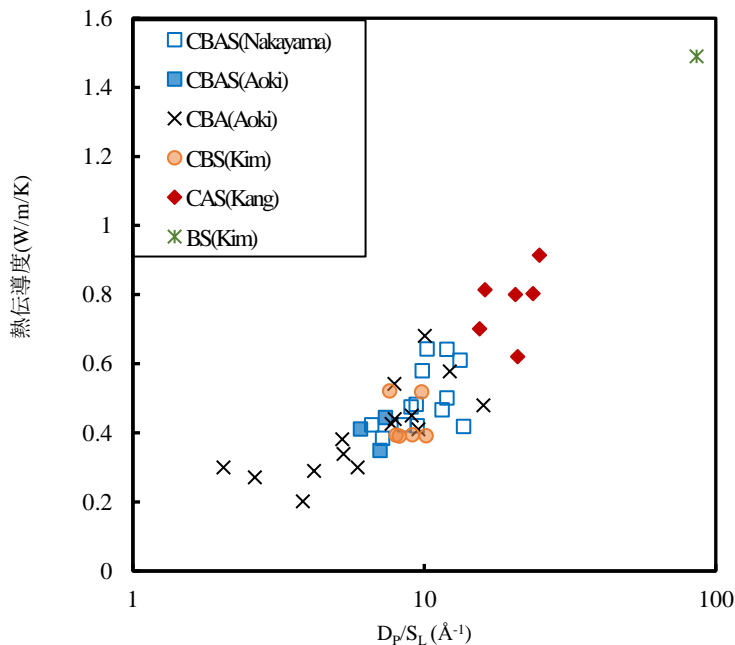


図3 各系における熱伝導度と D_p/S_L の関係 (1673 K)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K.Morita, A.Nakayama, H.Aoki and S.Shirayama	4. 巻 8
2. 論文標題 Relationship between Thermal Conductivity and Structure for the CaO-B01.5- Al01.5 Melts	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceeding. The 8th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking (ICS 2022)	6. 最初と最後の頁 321-328
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.33313/531/045	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中山彰勤、森田一樹
2. 発表標題 CaO-B01.5-Al01.5-Si02系融体における熱伝導度と共有結合性の関係
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第184回講演大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------