

ホウケイ酸塩融体の熱伝導率

西 剛 史¹⁾ 太 田 弘 道²⁾

1. はじめに

ホウケイ酸塩ガラスは製造の容易さ、ガラス形成能、化学的耐久性、および放射線安定性の観点から、高レベル放射性廃棄物(HLW)を固化するためのガラスとして一般的に知られている⁽¹⁾⁽²⁾。ホウケイ酸塩ガラスに含まれる成分の役割を表1に示す。

なお、リン酸塩ガラスは優れたガラス形成能、化学的耐久性、および放射線安定性を有するが、高い液相線温度のために製造が困難とされている⁽²⁾。

ガラス溶融炉内の温度分布を最適化するには、多種のホウケイ酸塩融体の熱伝導率の値が必要である。これまでは、熱線法によるホウケイ酸塩融体の熱伝導率として、 $B_2O_3-SiO_2$ 、 Na_2O-SiO_2 、 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 、および $CaO-B_2O_3-SiO_2$ などの報告が存在しているが⁽³⁾⁻⁽⁵⁾、温度依存性にかなりの差がある。

本報では、 $B_2O_3-SiO_2$ 、 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 、および $CaO-B_2O_3-SiO_2$ のホウケイ酸塩融体の熱浸透率を表面加熱・表面検出レーザーフラッシュ法(FH-FDLF法)⁽⁶⁾を用いて測定し、熱浸透率データを比熱容量および密度と組み合わせることにより熱伝導率を算出した。さらに、それぞれの熱伝導率を比較することで、熱伝導の立場からネットワークモデルを構築したので、これについても紹介する。

表1 ホウケイ酸塩ガラスに含まれる成分の役割。

ガラス形成成分	安定化成分	修飾成分(一部)	
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	ZnO
B ₂ O ₃		Na ₂ O	TiO ₂
P ₂ O ₅		K ₂ O	Fe ₂ O ₃
		MgO	V ₂ O ₅
		CaO	CeO ₂

2. 測定原理

装置の概略図を図1に示す。測定温度において下方よりレーザーを照射して白金セルを瞬間的に加熱し、照射後の融体試料への熱の散逸による白金の温度減衰を測定し、温度応答曲線を得る。この測定法では、測定時間領域がレーザー照射時から4 ms から12 ms までと非常に短いため対流の影響を受けない。さらに原理的に熱放射の影響もほとんど受けないという特性を持つ⁽⁷⁾。レーザー照射面の理論温度応答は、以下の条件を満足することを前提とする。

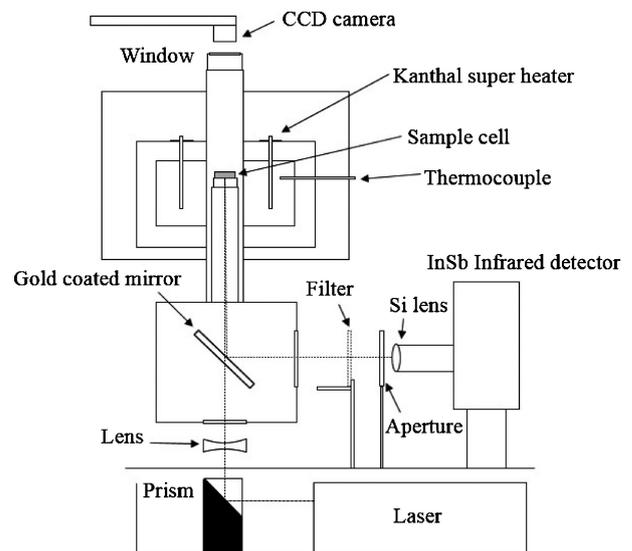


図1 表面加熱・表面検出レーザーフラッシュ法(FH-FDLF法)熱浸透率測定装置。

* 茨城大学大学院理工学研究科量子線科学専攻; 1) 准教授 2) 教授(〒316-8511 日立市中成沢町 4-12-1)
 Thermal Conductivity of Borosilicate Melts; Tsuyoshi Nishi and Hiromichi Ohta (Institute of Quantum Beam Science, Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, Hitachi)
 Keywords: thermal effusivity, $B_2O_3-SiO_2$, $CaO-B_2O_3-SiO_2$, $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$, melt, front-heating-front-detection laser-flash (FH-FDLF) method, thermal conductivity, network model
 2019年6月6日受理[doi:10.2320/materia.58.634]

- (1) レーザ照射直前において測定系が熱平衡状態にある。
- (2) 一次元熱伝導が達成されている。
- (3) 溶融試料が熱伝導に対し半無限である。

このような場合、白金セルの温度分布は等温であると近似できる。以上の条件下での熱伝導方程式によって導かれた時刻におけるレーザ照射面の温度 T は式(1)で表される。また係数 h は式(2)で表される⁽⁸⁾。

$$T(t) = T_0 \exp(-h^2 t) \operatorname{erfc}(h\sqrt{t}) \quad (1)$$

$$h = b_s / \rho_d C_d l_d \quad (2)$$

T_0 は白金セルの底面が平衡温度からレーザ照射により上昇した温度、 b_s は試料の熱浸透率、 ρ_d , C_d , l_d はそれぞれ白金セルの密度、比熱容量、厚さである。得られた温度応答曲線データを式(1)で最小二乗フィットすることで係数 h の値を求め、式(2)より b_s を求める。 ρ_s , C_s を試料の密度、比熱とすると、式(3)から試料の熱伝導率 λ_s が算出できる。

$$\lambda_s = \frac{b_s^2}{\rho_s C_s} \quad (3)$$

本研究では、 ρ_s はアルキメデス法で測定した室温のガラスの密度、 C_s は各成分の融体状態の比熱容量から加減則を用いて計算した値を用いた。

3. ホウケイ酸塩融体の熱伝導率

LF-FDLF 法熱浸透率測定装置によって得られた B_2O_3 - SiO_2 および CaO - B_2O_3 - SiO_2 融体の熱伝導率を図2に示す⁽⁹⁾。

それぞれの試料において、温度上昇に伴い熱伝導率が僅かに減少することがわかる。これは温度上昇に伴いフォノンが散乱されたことに起因する。また、 CaO - B_2O_3 - SiO_2 融体の熱伝導率の方が B_2O_3 - SiO_2 融体よりも大きい傾向があること、 B_2O_3 - SiO_2 融体では B_2O_3 濃度が50 mol%の時に、 CaO - B_2O_3 - SiO_2 融体では B_2O_3 濃度が30 mol%の時に熱伝導率が最も小さい値を示した。この傾向は測定した温度領域ではほぼ同じ傾向が見受けられる。 B_2O_3 は酸素が3配位した三配位構造、 SiO_2 は酸素が4配位した四面体構造を取る。 B_2O_3 -

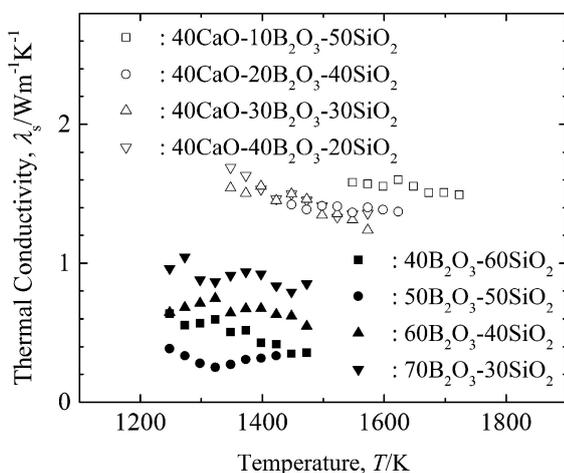


図2 B_2O_3 - SiO_2 および CaO - B_2O_3 - SiO_2 融体の熱伝導率。

SiO_2 融体では B_2O_3 濃度が50 mol%の辺りで、 CaO - B_2O_3 - SiO_2 融体では B_2O_3 濃度が30 mol%の辺りで最も熱伝導率が小さくなった。原因の詳細については不明であるが、 B_2O_3 と SiO_2 の構造の違いが Si - O - B の結合を弱化したと推測している。

$50B_2O_3$ - $50SiO_2$ ⁽⁹⁾, $40Na_2O$ - $30B_2O_3$ - $30SiO_2$ ⁽¹⁰⁾, および $40CaO$ - $30B_2O_3$ - $30SiO_2$ ⁽⁹⁾ 融体の熱伝導率を熱線法で得られた $10B_2O_3$ - $90SiO_2$ ⁽³⁾, $40Na_2O$ - $30B_2O_3$ - $30SiO_2$ ⁽⁴⁾, および $40CaO$ - $25B_2O_3$ - $35SiO_2$ ⁽⁵⁾ の値と共に図3に示す。熱線法で得られた $40Na_2O$ - $30B_2O_3$ - $30SiO_2$ 融体の値はこの研究で得られた値とほぼ等しい値を示している。また、全ての組成比においても、熱線法で得られた Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 の値はこの研究で得られた熱伝導率の値に近く ($\pm 15\%$ 以内)、同じような温度依存性を示している。しかし、熱線法で得られた B_2O_3 - SiO_2 および CaO - B_2O_3 - SiO_2 の値は温度領域が違うものの、大きさ、温度依存性共に本研究で得られた値とかなり違う挙動を示している。

図3より、 $40Na_2O$ - $30B_2O_3$ - $30SiO_2$ 融体の熱伝導率は、 $50B_2O_3$ - $50SiO_2$ 融体の熱伝導率よりも高く、 $40CaO$ - $30B_2O_3$ - $30SiO_2$ 融体の熱伝導率よりも低い。固化した測定後の試料の NMR 測定結果⁽⁹⁾を図4に示す。 B_2O_3 - SiO_2 には三配位の B しか存在しないが CaO - B_2O_3 - SiO_2 には四配位の

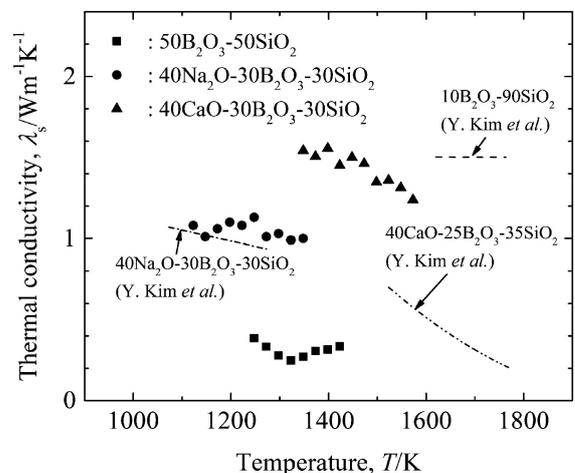
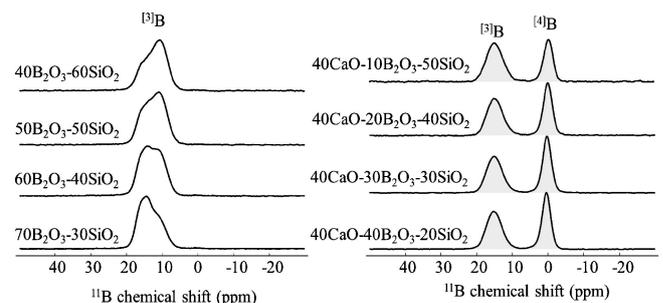


図3 ホウケイ酸塩融体の熱伝導率の温度依存性の比較。



(a) B_2O_3 - SiO_2 (b) CaO - B_2O_3 - SiO_2

図4 ^{11}B MAS NMR スペクトル(18.8T)。

