

シリケート融体の超音波速度と吸収係数

林 幸¹⁾ 須佐 匡裕²⁾

超音波は「周波数が可聴周波数の上限である20 kHzを超える音波もしくは弾性振動」と定義され⁽¹⁾、振動が波の伝搬方向に平行である横波と垂直である縦波から成る。熔融スラグのような融体中では縦波のみが伝搬するため、固体中の波の伝搬より単純であるといえる。超音波は鉄鋼製錬プロセスにおいて、溶鋼中の非金属介在物のサイズや分散状態、高炉の耐火物厚さなどの測定に用いられる。また、超音波速度と吸収係数は、断熱圧縮率や体積粘度などの熱力学あるいは熱物理学的データと密接に関連しているため、学術的にも重要な物性値である。超音波は物質中をフォノンとして伝搬するため、超音波速度はフォノン速度とみなすことができる。絶縁体の熱伝導率 k は式(1)で表される。

$$k = C_v c l / 3 \quad (1)$$

ここで、 C_v は単位体積当たりの熱容量、 c はフォノン速度すなわち超音波速度、 l はフォノンの平均自由行程である。フォノンの平均自由行程は式(1)より超音波速度から見積もることができる。

1. 超音波物性値の支配因子

(1) 周波数依存性

多くの場合、超音波速度 c は周波数に依存しない非分散である。融体の緩和時間(原子の振動に要する時間) τ が十分に短く $f \ll 1/\tau$ (f は超音波周波数) が成り立つ場合、超音波は非分散となり c と α/f^2 (α は超音波の吸収係数) は f に依らず、一定値となる。

c が f に依存する分散は次の場合に生じる。

- 高周波数の場合 ($f \rightarrow$ 大)
- 高粘性融体の場合 ($\tau \rightarrow$ 大)

超音波の伝搬が断熱的に生じ、超音波の伝搬による融体の密度の局所変動が無視できる場合、断熱圧縮率 β_s は式(2)を用いて算出できる。

$$\beta_s = 1/\rho c^2 \quad (2)$$

ここで、 ρ は融体の密度である。

(2) 温度依存性

一般に、 c は温度が上昇するにしたがい減少する。図1に0.33Na₂O-0.67SiO₂ 融体及び0.5Na₂O-0.5SiO₂ 融体の c の温度依存性を示す⁽²⁾⁻⁽⁵⁾。 c の負の温度依存性は原子の熱振動により最近接原子間距離が広がり、その結果 β_s が増大することによる。

(3) 組成依存性

Rivers と Carmichael⁽³⁾ は、様々なシリケート融体の c の組成依存性を、理想溶液を仮定した Ernest らの式(6)に基づいて解析した。Ernest ら⁽⁶⁾ は、融体の構造を各成分の体積率 x_i に比例した厚さを持つ多層構造であると仮定し、音波が融体を伝播する時間は音波が各層を通過する時間 x_i/c_i

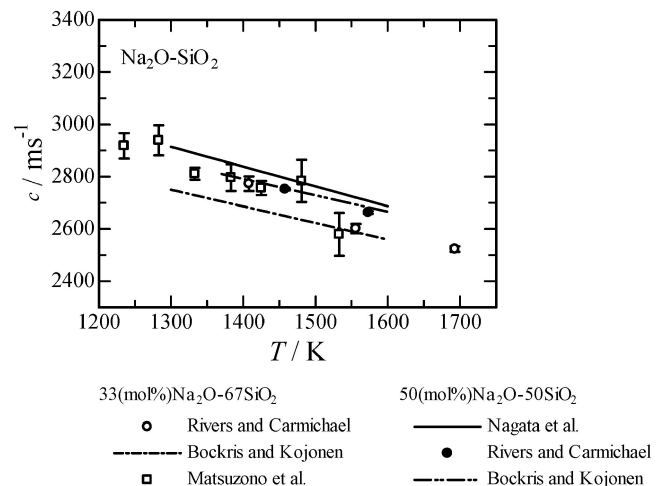


図1 0.33Na₂O-0.67SiO₂ 融体及び0.5Na₂O-0.5SiO₂ 融体の超音波速度の温度依存性⁽²⁾。

* 東京工業大学大学院理工学研究科；1)准教授 2)教授(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1) Velocity and Absorption Coefficient of Ultrasonic Waves for Silicate Melts; Miyuki Hayashi and Masahiro Susa (Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)
Keywords: silicate melts, ultrasonic wave, velocity, absorption coefficient, frequency, adiabatic compressibility, glass transition temperature
2019年6月5日受理[doi:10.2320/materia.58.649]

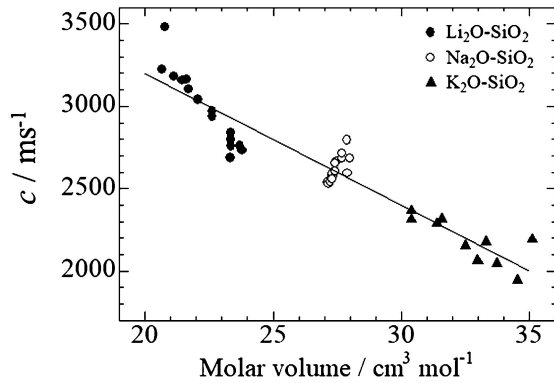


図2 1573 KにおけるM₂O-SiO₂系(M=Li, Na及びK)の超音波速度のモル体積依存性。

(c_i は i 層の超音波速度)の総和であるとして次式を提案した。

$$1/c = \sum x_i/c_i \quad (3)$$

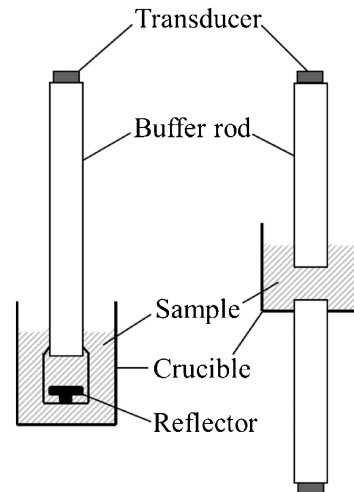
c_i は i 層の超音波速度である。Rivers と Carmichael⁽³⁾ は SiO₂, Li₂O, Na₂O 及び K₂O の c_i 値を、それぞれ 2524, 4265, 2639 及び 1660 ms⁻¹ と導出している。SiO₂ の値が Li₂O と K₂O の間の値となっているが、この c_i 値の大小関係は Laberge ら⁽⁷⁾ や Bucaro と Dardy⁽⁸⁾ の β_s の報告値とも一致している。共有結合性の物質である SiO₂ の値が、イオン結合性の物質である Li₂O と K₂O の値の間にあることから、超音波速度は原子間のイオン結合性や共有結合性には大きくは影響されない可能性がある。

(4) モル体積依存性

図2に1573 KにおけるM₂O-SiO₂系(M=Li, Na及びK)の c をモル体積に対してプロットする⁽⁹⁾。超音波速度とモル体積の間にMの種類に依らない線形関係があり、モル体積が超音波速度を支配する最も重要な因子の一つであることが分かる。これは、 β_s が c との間に式(2)の関係を持つことから容易に理解できる。すなわち、より大きなモル体積を持つシリケート融体は、イオン間により大きな空間を持つため β_s が大きくなり c が小さくなる。

2. 超音波物性値の測定法

高温における超音波測定も多くではパルス法が用いられている。超音波パルスは、室温において石英や BaTiO₃ 結晶の圧電振動子(トランスデューサー)により送受信される。このパルスは溶融シリカ、多結晶アルミナまたは単結晶アルミナの導波棒を介して炉の高温部にある試料に伝送され、その反射波あるいは透過波の強度が測定される。超音波パルス法には(i)パルス反射法⁽⁵⁾、(ii)パルス透過法⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾、(iii)パルス透過/反射法⁽¹²⁾及び(iv)干渉法⁽³⁾の4つの方法がある。ここではパルス反射法及び透過法の原理を記す。なお、パルス透過/反射法は高圧下における超音波測定に適している。また、干渉法はパルス反射法またはパルス透過法から派生したものである。



(a) (b)

図3 装置の概略図。(a)パルス反射法、(b)パルス透過法⁽²⁾

(1) パルス反射法

図3(a)に装置の概略図を示す。トランスデューサーから発信した超音波パルスは導波棒を伝搬し、その一部が導波棒と試料の界面を透過し残りが反射される。界面を反射したパルスは再び導波棒を伝搬してトランスデューサーで受信される。一方、試料中へ透過したパルスは試料中の反射板で反射されたのち導波棒を伝搬してトランスデューサーで受信される。導波棒と反射板の距離が既知の場合には、導波棒と試料の界面で反射したパルスに対する反射板で反射したパルスの遅れ時間を測定することにより、 c を求めることができる。この方法の利点はセルの構造が、後述するパルス透過法より簡単な点である。しかし、受信パルスに導波棒側面での反射波が重畳することによる測定誤差が生じやすいという欠点もある。

(2) パルス透過法

本測定法は、図3(b)に示すように一組の導波棒とトランスデューサーより成り、融体試料に適用される。上部または下部トランスデューサーから発信した超音波パルスは、順に導波棒、融体試料、もう一方の導波棒を伝搬し、別のトランスデューサーで受信される。上部導波棒を上下方向に移動させ、その移動距離 Δx をカセットメーターなどにより測定する。また、パルスが片方のトランスデューサーからもう片方に伝搬するのに要する時間 t をオシロスコープにより測定する。 c は2つの導波棒の距離の変位量 Δx を導波棒の移動による超音波パルスの伝搬時間の変化量 Δt で割ることにより計算できる。

$$c = \Delta x / \Delta t \quad (4)$$

また、 α は2つの導波棒の距離を x から $x + \Delta x$ へ変位させたときの超音波パルス振幅の減衰比 $A_{x+\Delta x} / A_x$ から次式を用い

て計算できる.

$$\ln(A_{x+\Delta x}/A_x) = -\alpha\Delta x \quad (5)$$

3. 超音波物性値データ

図4に1573 Kにおける M_2O-SiO_2 系 ($M=Li, Na$ 及び K) の c を M_2O 濃度に対して示す⁽²⁾⁽³⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁹⁾⁽¹³⁾⁻⁽¹⁶⁾. 過去の報告値は Bloom と Bockris⁽¹⁴⁾の値を除き互いによく一致している. Bloom と Bockris⁽¹⁴⁾の測定では, Al_2O_3 導波棒が試料に溶解したため, 真の伝搬距離が長くなり, c が見かけ上低く測定されたと考えられる⁽³⁾. 一方, Shiraishi ら⁽⁹⁾は, 通常 (<4 MHz) より高い周波数 (10 MHz) で測定して高めの c の値を報告している. 通常 c は f に依存しないが, 先述のように高周波数の超音波を用いて高粘度融体の測定を行うと, c は f に依存する分散が生じ, f が高くなるにつれて増加する⁽³⁾. すなわち, Shiraishi ら⁽⁹⁾の高い c 値は分散の影響によると考えられる. 図4より以下のことが分かる.

- (i) c の値は Li_2O 系 > Na_2O 系 > K_2O 系の順である.
- (ii) c の M_2O 濃度依存性は Li_2O 系及び Na_2O 系では正であるが, K_2O 系では負である.

図5に $0.33Na_2O \cdot 0.67SiO_2$ の c 及び $\alpha\lambda$ (λ は超音波の波長) の温度依存性を示す⁽¹⁷⁾. 図5より以下のことが分かる.

- (i) c の値は温度が上昇するにしたがって減少する.
- (ii) 融体が分散領域 (非緩和領域) では, c の値は f の上昇とともに増加する.
- (iii) $\alpha\lambda$ は最大値を持つ.

(iii)についてはつぎのように説明できる. 高温のシリケート融体では, 音圧に対する構造緩和は瞬時に生じる. 温度が低下すると, 構造緩和に遅れが生じ, 超音波エネルギーが吸収される. その吸収量は温度低下とともに大きくなる. とこ

ろが, さらに温度が低下すると, シリケートは融体からガラス状態へ転移するため, 構造緩和が生じにくくなる. そのため, 超音波エネルギーの吸収量が減少し, $\alpha\lambda$ が低下し始め

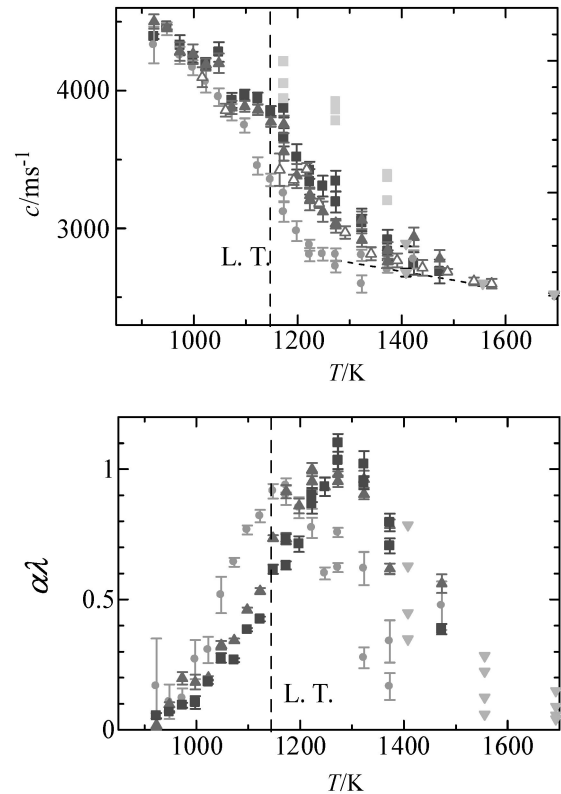


図5 $0.33Na_2O \cdot 0.67SiO_2$ の c 及び $\alpha\lambda$ 値 (λ は超音波の波長) の温度依存性. ● 1.2 MHz, ▲ 5.0 MHz, ■ 6.0 MHz⁽¹⁷⁾ △ Matsuzono *et al.* □ Shiraishi *et al.* ▼ Rivers & Carmichael

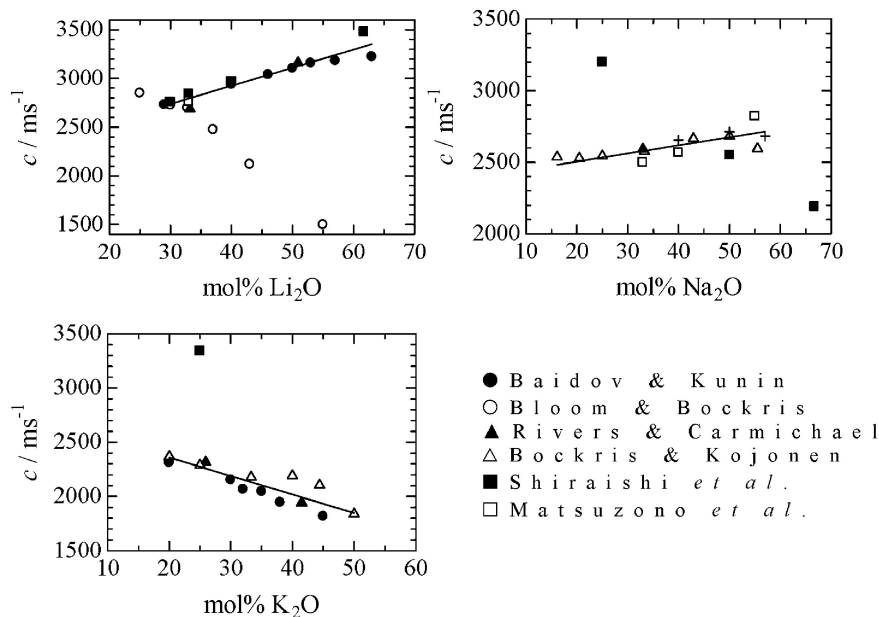


図4 1573 K における M_2O-SiO_2 系 ($M=Li, Na$ 及び K) の超音波速度の M_2O 濃度依存性⁽²⁾.

る。このことから、 $\alpha\lambda$ が最大値を示す温度は超音波測定によるガラス転移温度とみなすことができ⁽³⁾、その温度は $0.33\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.67\text{SiO}_2$ では1180~1270 K であり、 f が低いほど上昇する(図5参照)。ガラス転移温度は通常、熱膨張測定から決定されており、 $0.33\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.67\text{SiO}_2$ では729 K と報告されている⁽¹⁸⁾。超音波測定によるガラス転移温度はそれより高いが、この違いは構造緩和の観測時間の違いによるものと考えられる。すなわち、超音波測定での構造緩和の観測時間は $1/f$ に対応し、 μs 程度である。これに対して、熱膨張測定での構造緩和の観測時間は $10^2 \sim 10^3$ s 程度となり⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、超音波測定よりも $10^8 \sim 10^9$ 倍も長い。このため、熱膨張測定ではより低温まで構造緩和が観測されることとなる。

文 献

(1) 超音波便覧編集委員会: 超音波便覧, 丸善, (1999), 3.
(2) M. Hayashi, Y. Matsuzono and K. Nagata: ISIJ Int., **51**(2011), 689-695.
(3) M. L. Rivers and I. S. E. Carmichael: J. Geophys. Res., **92**(1987), 9247-9270.
(4) J. O'M. Bockris and E. Kojonen: J. Am. Chem. Soc., **82**(1960), 4493-4497.
(5) K. Nagata, K. Ohira, H. Yamada and K. S. Goto: Metall. Trans. B, **18**(1987), 549-555.
(6) S. Ernst, J. Glinski and B. Jezowska-Trzebiatowska: Acta Phys. Pol., Engl. Transl., Ser. A, **55**(1979), 501-516.
(7) N. L. Laberge, V. V. Vasilescu, C. J. Montrose and P. B. Macedo: J. Am. Ceram. Soc., **56**(1973), 506-509.
(8) J. A. Bucaro and H. D. Dardy: J. Appl. Phys., **45**(1974), 5324-5329.
(9) Y. Shiraishi, M. Yamashita, Y. Tokunaga and A. Tanaka: Proc. 8th Inter. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts, Santiago,

Chile, CD-ROM (2009).
(10) H. Zhu, T. Saito, Y. Sato, T. Yamamura, K. Shimakage and T. Ejima: J. Jpn. Inst. Metals, **55**(1991), 937-944.
(11) T. Ejima and T. Mitsuhashi: J. Jpn. Inst. Metals, **39**(1975), 687-696.
(12) K. Takimoto and H. Endo: Phys. Chem. Liq., **12**(1982), 141-150.
(13) V. V. Baidov and L. L. Kunin: Sov. Phys. Dokl. Engl. Transl., **13**(1968), 64-65.
(14) H. Bloom and J. O'M. Bockris: J. Phys. Chem., **61**(1957), 515-518.
(15) 2007年日本鉄鋼協会秋季講演概要集, No.20, 126.
(16) 2009年日本鉄鋼協会秋季講演概要集, No.22, 867.
(17) M. Hayashi, Y. Kitamura and K. Nagata: ISIJ Int., **52**(2012), 1740-1749.
(18) 前原輝敬: 学位論文, 東京工業大学(2005), 42.
(19) D. B. Dingwell and S. L. Webb: Eur. J. Mineral., **2**(1990), 427-449.
(20) S. L. Webb: Chem. Geol., **96**(1992), 449-457.

★★
林 幸
1997年 東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了
東京工業大学助手, スウェーデン王立工科大学博士研究員などを経て
2004年7月- 現職
専門分野: 高温物理化学, 高温プロセス工学
©溶融スラグの物理化学的性質と構造との関係性に興味あり。スラグ融体物
性の観点から製鉄工程の焼結及び高炉内反応の解明を行う。

★★



林 幸



須佐匡裕