

審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 金 永宰

本論文は、酸化物融体の構造と諸物性の関係の理解を目的とし、ホウ酸塩系融体の熱物性とその構造的因子について研究を行い、B原子を中心とした局所構造の変化など、種々のホウ酸塩系融体の構造が熱伝導度に及ぼす影響を明らかにしたものであり、全8章よりなる。

第1章では、まず B_2O_3 系の酸化物融体の実用例と物性の重要性、さらには構造の複雑さによりその物性について十分理解されていないことが述べられている。特に熱伝導度に関する知見が乏しいことが示され、その測定方法について纏められ、採用した細線加熱法に関する原理が述べられている。

第2章では、純粋 B_2O_3 融体およびホウ珪酸塩系融体の熱伝導度の測定を行い、 ^{11}B および ^{29}Si を核種としたMAS-NMRおよび3Q MAS測定、さらにはRaman分光測定により酸化物融体の構造評価が行われた。1400K以下では温度による構造 (boroxol ringのサイズ) 変化のため、温度上昇に伴い熱伝導度が上昇するが、1400K以上では、ネットワークの切断によりフォノンの平均自由行程が減少し、熱伝導度の低下をもたらすことが明らかになった。また、 B_2O_3 - SiO_2 系では熱伝導の値には加成性がなく、boroxol ringのクラスター生成により低い値を示すことが明らかになった。

第3章では、種々のアルカリホウ酸塩系と Na_2O - SiO_2 系について熱伝導度が測定され、デバイモデルにより種々の温度でのフォノンの平均自由行程が見積もられた。重合度 (Q^4 の割合) の増大とともに、熱伝導度は直線的に上昇し、また、4配位Bの割合との間にも相関が見られた。また、4配位Bの割合に対するカチオンの影響については見られなかったが、熱伝導度に対してはその影響は見られ、イオン化ポテンシャルとは正の相関が見られた。

第4章では、 Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 系融体中でのボロシリケートのネットワーク構造が熱伝導度に及ぼす影響が明らかにされた。低 Na_2O 濃度では、熱伝導度はボレーートの構造変化に支配され Na_2O 濃度の増加により、4配位B (四面体構造) の割合が増加し熱伝導度が増加したが、高 Na_2O 濃度では、 Na_2O 濃度の増加によりシリケートネットワークが切断され熱伝導度は低下した。また、2章で示した

$\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系とは異なり、 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系と $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系の混合では、熱伝導度は正に偏倚して高くなることが示された。一方、モールドフラックスを念頭に置いた CaO-SiO_2 系における B_2O_3 の熱伝導度に及ぼす影響は CaO/SiO_2 比によって異なり、低塩基度組成では、 B_2O_3 の添加でシリケートネットワーク構造が壊され熱伝導度が下がるのに対し、高塩基度組成では、 B_2O_3 の添加でボレーとネットワークが形成し熱伝導度が上昇することが明らかになった。

第6章では、アルカリホウ酸塩系ガラス（固体）の熱伝導度の温度依存性が測定された。温度上昇とともに熱伝導度は上昇し最大値を示し、高温域では温度とともに低下する。この最大値を示す温度はデバイモデルにより得られる一次元デバイ温度と一致することから、モデルの妥当性を述べ、熱伝導度は一次元デバイ温度以下での比熱に支配され、同温度以上ではフォノンの平均自由行程など他の因子の影響が大きくなると考察した。

第7章では熱伝導度予測の重要性を示し、フォノンの平均自由行程に及ぼす温度の効果を考慮し、デバイモデルを改良することで、高温領域での熱伝導度が予測できることを明らかにした。この知見は、多成分系の実用的モールドフラックスの組成設計において有用な指針を与える。

第8章では、第7章までの内容を総括している。

以上のように、種々のホウ酸塩系融体の熱物性とその構造的因子の系統的調査から、融体構造が熱伝導度に及ぼす影響を明らかにし、多元系融体の熱伝導度予測も可能とした点で、本研究成果は、種々の金属製錬などの高温プロセスにおけるフラックス組成の開発指針を与え、高温融体物性の理解の発展に大きく寄与するものである。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。