

## 製鉄，製鋼スラグの熱伝導度

論文

永田 和宏\*・須佐 匡裕\*<sup>2</sup>・後藤 和弘\*<sup>3</sup>

## Thermal Conductivities of Slags for Ironmaking and Steelmaking

Kazuhiro NAGATA, Masahiro SUSU, and Kazuhiro S GOTO

## Synopsis :

Thermal conductivities of synthetic slags and a slag sample taken from a blast furnace in normal operation have been measured by the hot wire method. The synthetic slags are composed of  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ , and  $\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . The measuring temperature was widely changed from 100 to 1500°C. In the temperature range lower than 1000°C, the thermal conductivities of solid slags increased from 1.0 to 2.0 W/m·K with increasing temperature, and above 1000°C, they rapidly decreased to values of between 0.5 and 0.1 W/m·K in liquid state. The thermal conductivity of  $\text{CaF}_2$ , which crystallizes in solid state, decreased monotonously with increasing temperature. The thermal conductivities of slags at high temperatures were empirically expressed as  $\lambda = (a/T)\exp(-bT)$ , where  $a$  and  $b$  are constants and  $T$  is absolute temperature. The thermal conductivities of liquid slags were about one tenth of those of the common refractories at high temperature.

## 1. 緒 言

鉄鋼製錬技術の進歩にとって、鉱石、コークス、耐火物、スラグ、銑鉄、鋼などの熱伝導度は重要な基礎的数値の一つと考えられる。従来、これらの物質の高温域における熱伝導度は1966年出版の「鉄鋼熱計算用数値」(松下幸雄編)<sup>1)</sup>、1971年出版の「溶鉄・溶滓の物性値便覧」(斎藤恒三編)<sup>2)</sup>、1980年の学振140委主催(川合保治委員長)の第1回熱的性質討論会資料集<sup>3)</sup>、同じく1981年の第2回討論会資料集<sup>4)</sup>に集められている。それらによると、高温域における熱伝導度や熱拡散率の測定結果の報告は少ない。特に熔融スラグについては10件の研究報告<sup>5)~14)</sup>があるにすぎず、かつこれらの研究結果には大きな差異がみられる。その理由は高温において測定セルの幾何学的形状を安定に維持することの困難さの他、対流や輻射の影響を消去することが非常に困難なためである。

従来、熔融スラグはおもに定常法で測定されてきた<sup>5)~9)</sup>。最近では荻野、西脇、山本<sup>9)</sup>が同心円筒法で測定した。非定常測定は近年、著者ら<sup>10)</sup>や MILLS, POWELL, BRYANT, KEENE<sup>11)</sup>が細線加熱法で、加藤、岸、市橋、前園<sup>12)</sup>、桜谷、江見、太田、早稲田<sup>13)</sup>、および岸本、前田、森、川合<sup>14)</sup>がレーザーフラッシュ法で行った。同心円筒法は発熱部と温度検出部を試料を介して離すので測

定セルの熱容量が大きくなり、定常状態に到達するのに時間を要するのが短所である。しかしセルの構成が単純であるという長所がある。レーザーフラッシュ法は1秒以内の短時間で測定できる利点がある。この両者の方法による高温での測定値には不可避免的に輻射による熱伝達がかんりの程度含まれている。そして後者の場合には、フーリエの熱伝導方程式を桜谷らは差分法で、岸本らは解析解を用いて解くことにより、解析的に輻射の寄与を差し引いている。

本研究では非定常細線加熱法を採用した。この方法はセルの構成が単純で、さらに発熱線そのものの温度変化を検出するので熱容量を小さくできる。測定は短時間で完了し、発熱線の温度変化から対流の発生を検出してその前に測定を終了させることができる。また発熱線が細く、表面積を小さくできるので輻射の寄与を非常に小さくできる。しかし、加熱線を試料液体中に浸すため、導電性液体では漏れ電流を生じ熱伝導度測定に適さないとされてきた。したがって、従来は耐火物や非導電性液体の測定に用いられてきた。長坂と長島<sup>15)</sup>は加熱細線の表面をポリエステル被覆してNaCl水溶液の熱伝導度を測定しているが、細線と被覆材の寸法評価が難しいうえ、高温融体に耐食性のある被覆材を見つけることは困難である。この短所は後述するように試料の電導度に応じて発熱線の長さや直径を適当に選べば、漏れ電流を無

昭和56年11月本会講演大会にて発表 昭和57年10月12日受付 (Received Oct. 12, 1982)

\* 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

\*<sup>2</sup> 松下電子工業(株) (Matsushita Electronics Corp.)

\*<sup>3</sup> 東京工業大学工学部 Ph. D 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku 152)

視し得るほど小さくできるので避けることができる。

この方法を最初に熔融塩に適用したのは 1961 年, TURNBULL<sup>16)</sup>である. WHITE と DAVIS<sup>17)</sup> は加熱線からの漏れ電流の影響を無視し得ないとして TURNBULL の測定結果に疑問をなげかけている. その後 1969 年には CORNWELL と DYSON<sup>18)</sup>が AgCl-AgI 共晶融体に, 1980 年には著者ら<sup>10)</sup>が熔融スラグに, MILLS ら<sup>11)</sup>が融点近傍の CaF<sub>2</sub> 融体に適用した.

本研究では固体および液体状態における高炉スラグ, 製鋼スラグ, ソーダ灰系スラグ, CaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> 含有スラグの熱伝導度を 100 から 1500°C の広い温度範囲にわたって測定したので以下に報告する.

以上のように製鉄用スラグの熱伝導度の測定は少ないが, 耐火物については従来多数の測定がある. 製鉄用耐火物の熱伝導度は 1932 年に田所芳秋<sup>19)</sup>が当時使用されていた各種の耐火物について測定した. この耐火物の物性に関する一連の研究は独創的な研究として当時高く評価された. また上記資料集<sup>12)</sup>にも多数の耐火物の熱伝導度が集録されているが, 近年の製鉄法の進歩を支えてきた新しい耐火物の熱伝導度測定は少ない. 一方, 種々の気孔率を有するスポンジ鉄の熱伝導度は最近, GUDENAU, FRIEDRICH, RADEMACHER, UEDA がレーザーフラッシュ法で測定している<sup>20)21)</sup>.

## 2. 細線加熱法による熱伝導度の測定法

### 2.1 測定原理

均一な温度の熱対流の存在しない液体スラグにごく細くて長い白金線を静かに浸漬する. この細線に一定電流密度で通電する. すると白金線は一定のジュール発熱速度で加熱され, 同時に熱は伝熱によりスラグ中へ放散される. (このとき輻射による放散は「考察」の項で述べるように非常に少ない.) ゆえに白金細線の温度上昇をその電気抵抗の増加分として精密に測定するとスラグの熱伝導度が求められる.

この測定原理を定量的に記述するにはフーリエの熱伝導偏微分方程式を以下の条件で解く. 1) スラグの初期温度は均一である. 2) 白金細線の熱容量が無視できる. 3) 液体スラグ中に対流はない. 4) 白金線単位長さ, 単位時間あたりの発熱量 $\omega$ は時間によらず一定である. これらの条件下でフーリエの式を円筒座標で解き, 比較的長い通電時間 $t$ に対して近似すると, 熱伝導度 $\lambda$ は次式で与えられる<sup>22)</sup>.

$$\lambda = (\omega/4\pi) / (d\Delta T/d\ln t) \dots\dots\dots (1)$$

すなわち $\lambda$ は発熱線の温度上昇 $\Delta T$ と通電時間の対数 $\ln t$ との直線の勾配, および $\omega$ を実測することにより求

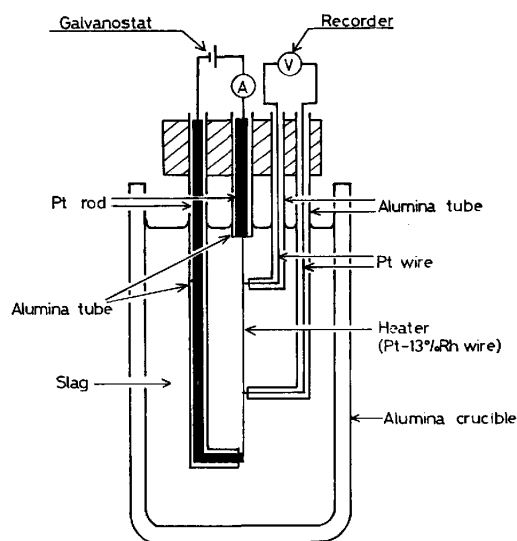


Fig. 1. Construction of the cell of hot wire method for slag. The hot wire is virtually dipped in the slag, as shown as "Heater".

められる. また $\Delta T$ は細線の抵抗<sup>23)</sup>の変化より求めた.

### 2.2 熱伝導度測定の実際的手順

Fig. 1 はアルミナるつぼにスラグを溶解し, その中に Pt-13%Rh 細線を縦に浸漬した細線加熱法の測定方法を示している. 通電による細線の温度上昇は細線の均一温度部分の 2 点間の電気抵抗増加分を測定して求めた. 白金細線は直径 0.15 mm, 長さ 30 から 50 mm で, 上, 下端は直径 1.8 から 2.0 mm の太い白金棒に溶接されている. 四端子法の抵抗検出端子間距離は 10 から 20 mm である. るつぼは内径 34 mm でその中にスラグを深さ 60 mm くらい溶解した. 細線への電流は 1.2 から 2.0 アンペアである.

加熱炉は SiC 発熱体を用いた抵抗炉で P.I.D. 制御により  $\pm 1^\circ\text{C}$  以内に温度制御した.

スラグの熱伝導度は空気中で 1400°C くらいの均一液体状態から測定を始め, 約 100°C おきに温度を下げ, 100°C まで降温した後, 再度 100°C おきに昇温して測定した. 各測定温度では最低 30 min 一定温度に保持した後測定を行った. 1 回の通電時間は約 20 s であつた. 同一温度での測定は約 20 min 間隔で約 4 回行った.

### 2.3 スラグ試料の調整

合成スラグの原料はすべて市販の特級試薬粉末を用いた. SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は約 700°C, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は約 200°C の炉中でそれぞれ 24 h 乾燥させ, CaO は CaCO<sub>3</sub> 粉末を 1000°C 以上で重量変化がなくなるまで 48 h 以上加熱し作成した. Na<sub>2</sub>O は Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の形で配合した. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と CaF<sub>2</sub> は約 120°C の恒温槽で十分乾燥して用い

Table 1. Compositions of slags by wt%†.

No.	Charge compositions	Chemically analyzed compositions				
		CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO
Ironmaking slags						
1	40CaO-40SiO <sub>2</sub> -20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38.57 ±0.23	40.26 ±0.34	20.85 ±0.11		
2	25CaO-60SiO <sub>2</sub> -15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.03 ±0.13	59.82 ±1.75	14.96 ±0.01		
3	50CaO-50Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48.47 ±0.47	—	51.85 ±1.13		
4	55CaO-45SiO <sub>2</sub>	45.91 ±0.90	41.98 ±0.03	11.95 ±0.02		
Steelmaking slag						
5	24CaO-47SiO <sub>2</sub> -29Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.46 ±0.42	40.45 ±0.10	12.37 ±0.02	20.47 ±0.07	6.10 ±0.53
Soda slags						
6	25Na <sub>2</sub> O-75SiO <sub>2</sub>	23.59 ±0.18	77.23 ±0.10	0.25 ±0.06	0.58 ±0.01	
7	33Na <sub>2</sub> O-67SiO <sub>2</sub>	29.09 ±0.09	68.80 ±0.20	1.01 ±0.06	0.88 ±0.09	
8	50Na <sub>2</sub> O-50SiO <sub>2</sub>	42.19 ±0.10	51.68 ±0.05	1.80 ±0.02	3.44 ±0.11	
Ironmaking slags with CaF <sub>2</sub>						
9	3.5CaF <sub>2</sub> -96.5 (No. 1 slag)*	3.12	34.38 ±0.55	38.38 ±0.06	23.67 ±0.50	
10	6.9CaF <sub>2</sub> -93.1 (No. 1 slag)*	6.96	37.59 ±0.03	35.03 ±0.10	20.42 ±0.45	
11	13.4CaF <sub>2</sub> -86.6 (No. 1 slag)*	12.29	31.76 ±0.50	33.56 ±0.02	22.39 ±0.12	
12	CaF <sub>2</sub>	96.30 ±1.27	—	—	2.47 ±0.50	
BF plant slag**						
13	41.7CaO-34.2SiO <sub>2</sub> -13.9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -6.05MgO-1.09S-0.35FeO	25.51 ±0.79	31.10 ±0.61	36.73 ±1.21	4.51 ±0.50	0.26 ±0.20

† The simplified expressions by charge compositions are shown in the following figures.

\* The compositions of CaO and CaF<sub>2</sub> were determined from dividing total Ca% in the ratio of the charge compositions of CaO and CaF<sub>2</sub>.

\*\* The original composition of BF plant slag was determined by Kawasaki Steel Co..

た。これらの粉末を所定の組成に乳鉢で十分混合した後、高周波炉を用いて緻密なアルミナるつぼで溶解し、十分ガス抜きした後に水冷銅板上に急冷した。この急冷スラグを再度良く粉碎し、デシケーター中に保存して熱伝導度の測定に適宜使用した。高炉現場スラグはまず磁力選鉱器で粒鉄を取り除き、つぎに 800°C の空气中で 48 h 加熱して炭素を 0.3% から 0.05% にまで下げた。そして、合成スラグと同様に溶解、急冷、粉碎して測定に供した。

Table 1 は熱伝導度測定後に採取した各種合成スラグと川崎製鉄(株)の高炉現場スラグの分析値をその配合値と共に示したものである。分析値は配合値より Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分が多くなっている。この相違は事前に試料を溶解した際、るつぼ壁が侵食されて生じたものである。熱伝導度測定にもアルミナ質タンマン管が用いられたが、測定の前後で管壁の侵食は観察されなかつた。以下の図表の組成表示は簡明にするため便宜上、配合値で表す。真の組成は Table 1 を参照されたい。

化学分析はいわゆる学振法<sup>24)</sup>を参考にした。試料はおもに硝酸と過塩素酸で加熱分解したが、SiO<sub>2</sub> が 60%

以上のスラグと CaF<sub>2</sub> は Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> あるいはホウ砂との混合融剤で溶解した後、希塩酸に溶解した。CaF<sub>2</sub> 含有スラグはホウ酸と過塩素酸で加熱分解した。SiO<sub>2</sub> の重量はフッ酸処理による減量分から求めた。CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分析は EDTA 法で行った。Na<sub>2</sub>O は原子吸光法で分析した全 Na 濃度から Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 当量分を差し引いて求めた。また Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> は乾式容量法で CO<sub>2</sub> を測定して換算した。CaF<sub>2</sub> と CaF<sub>2</sub> 含有スラグ中の CaF<sub>2</sub> の分析は著者らの技術では誤差が大きかつたので、全 Ca 濃度を分析し配合組成比で CaF<sub>2</sub> と CaO 濃度に分配した。分析試料は各 3 個ずつ採取してその平均をとった。表中の誤差はそのばらつきである。

### 3. 熱伝導度の測定結果

#### 3.1 高炉系スラグの熱伝導度

Fig. 2 は高炉系合成スラグの 1400°C における加熱細線の温度上昇と log t の関係図である。スラグ底部より表面を 5°C 高温にして対流を防ぐと良い直線関係が得られることを示している。この直線部分の傾きと加熱

細線単位長さ当たりの発熱速度から(1)式を用いて熱伝導度を求めた。

Fig. 3 と 4 は  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系合成スラグの  $\lambda$  と温度の関係を示す。1種類の組成のスラグについて通常3回の実験を行い、約200点のデータを得た。1回の実験では3から4日間を要して冷却(白印)と加熱(黒印)を繰り返して約65点のデータを得た。

Fig. 5 は高炉現場スラグの  $\lambda$  と温度の関係を示す。この結果を Fig. 3 と 4 と比較すると、現場スラグは約  $1000^\circ\text{C}$  以下で  $\lambda$  が  $2.0\text{ W/m}\cdot\text{K}$  以上と大きな値であるのに対し、合成スラグは  $1.0$  から  $1.5\text{ W/m}\cdot\text{K}$  と小さくなっている。いずれもこの温度域では温度上昇と共に熱伝導度は大きくなっている。すなわち温度係数は正である。一方、 $1000^\circ\text{C}$  以上では逆に温度上昇と共に小さ

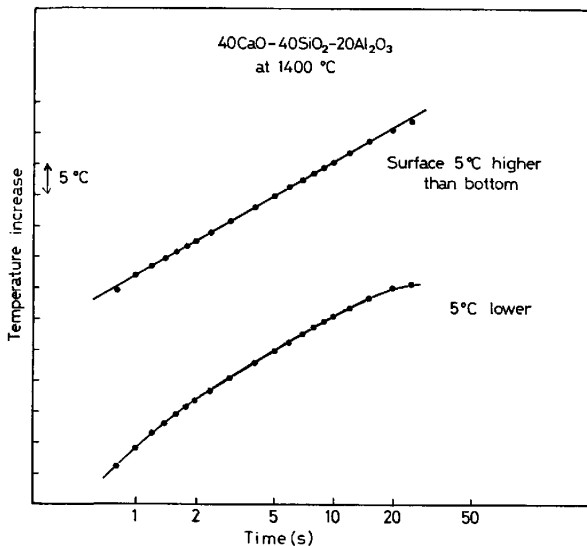


Fig. 2. Influence of free convection on the linearity between temperature increase of hot wire and logarithms of time; the above curve is without convection and the lower one with convection.

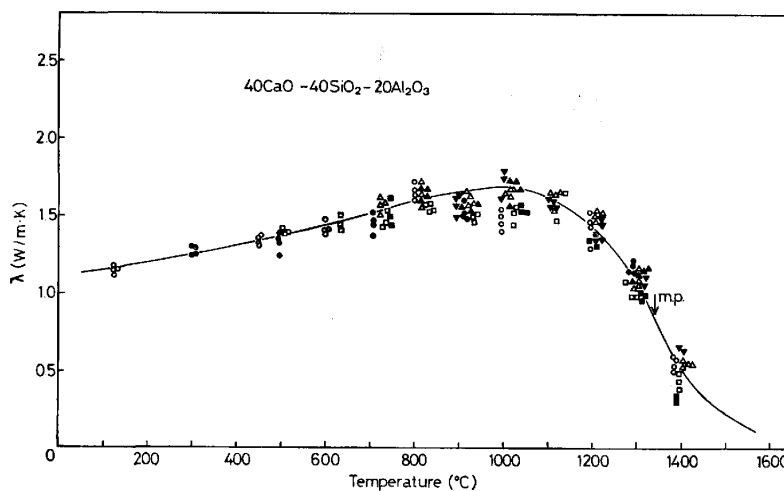


Fig. 3. Thermal conductivity of  $40\text{CaO-}40\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$  slag as a function of temperature. Four different runs. The white and black marks are the data measured on decreasing and increasing the temperature by steps, respectively.

くなっており、温度係数は負である。特に現場スラグは約  $1200^\circ\text{C}$  以上で  $\lambda$  が急激に減少し、合成スラグ程度の大きさになる。

Fig. 4 には WRAY, CONNOLLY<sup>25)</sup>による fused  $\text{SiO}_2$  の値を示した。この値は放射の寄与を最大 2.3% 含むが本研究の値より大きく、かつ高温で温度依存性がない。また、荻野ら<sup>9)</sup>の同心円筒法による値と加藤ら<sup>12)</sup>、桜谷ら<sup>13)</sup>、岸本ら<sup>14)</sup>のレーザーフラッシュ法による値を示した。荻野らと加藤らの結果は本測定結果よりかなり大きな値になっている。この原因は放射による寄与が測定値に含まれているためと考えられる。桜谷らと岸本らは計算により放射の寄与を測定値から差し引き熱伝導度を求めている。Fig. 4 に示すように  $1350$  から  $1400^\circ\text{C}$  で本測定結果と一致している。温度係数はいずれも負であるがその大きさは大きく異なっている。桜谷らは Fig. 4 に引用したデータの他にも  $35\text{CaO-}45\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $50\text{CaO-}35\text{SiO}_2\text{-}15\text{Al}_2\text{O}_3$  組成についても測定を行っており、 $1000$  から  $1450^\circ\text{C}$  の間で  $0.5$  から  $0.8\text{ W/m}\cdot\text{K}$  程度であるが、いずれも温度依存性は小さい。一方、岸本らの結果ではそれより大きく本研究結果に近くなっている。この違いは放射の寄与を解析的に差し引く際に用いられた差分法と解析解を用いる方法の違いにあると考えられる<sup>14)</sup>。

### 3.2 製鋼スラグの熱伝導度

Fig. 6 に  $24\text{CaO-}47\text{SiO}_2\text{-}29\text{Fe}_2\text{O}_3$  組成のスラグの熱伝導度を示す。熱伝導度の温度依存性は  $900^\circ\text{C}$  以下でほとんどなくなり約  $1.8\text{ W/m}\cdot\text{K}$  とほぼ一定値になる。 $900^\circ\text{C}$  以上で減少し融点でも連続して減少した。また同図には比較のため  $40\text{CaO-}40\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$  の結果を破線で示したが熱伝導度は  $1100^\circ\text{C}$  以上で高炉系スラグの方が大きくなる。

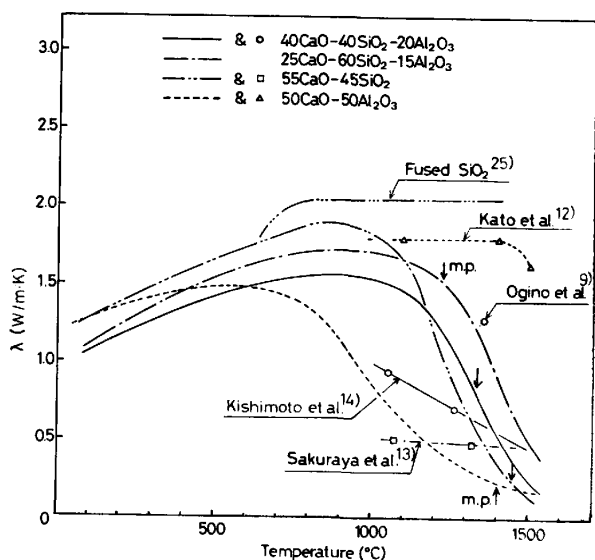


Fig. 4. Thermal conductivities of ironmaking slags of  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  system for different compositions.

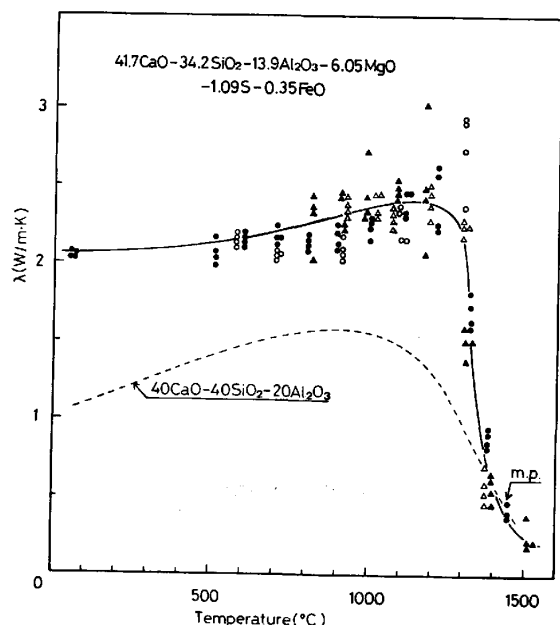


Fig. 5. Thermal conductivity of a slag taken from a blast furnace in comparison with the synthetic slag. Two different marks mean two different runs. The white and black marks are the data measured on decreasing and increasing the temperature by steps, respectively.

昇温時に  $1000^\circ\text{C}$  付近にピークが観察される。この場合、急冷スラグに白濁が観察されたことを考慮すると、スラグ試料の一部が結晶化したためと考えられる。同様に高炉系スラグにも  $6\text{ W/m}\cdot\text{K}$  に到る顕著なピークが観察されたが、図が煩雑になるので省略した。

### 3.3 ソーダ系スラグの熱伝導度

Fig. 7 には種々の組成の  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  系スラグの熱

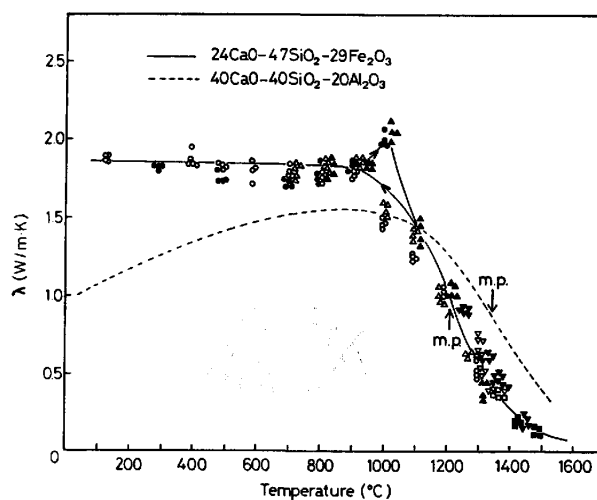


Fig. 6. The thermal conductivity of  $24\text{CaO-47SiO}_2\text{-29Fe}_2\text{O}_3$  slag with the result on a blast furnace-type slag. Four different marks mean four different runs. The white and black marks are the data measured on decreasing and increasing the temperature by steps, respectively.

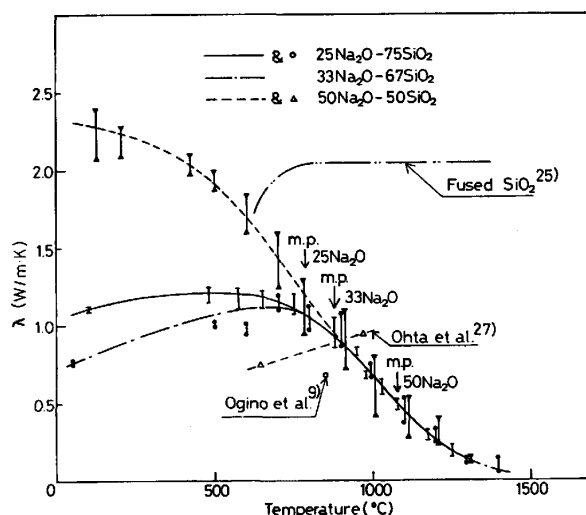


Fig. 7. Thermal conductivities of soda slags of  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  system as functions of temperature and compositions.

伝導度の測定結果を測定点のばらつきの範囲と共に示した。  $25\text{Na}_2\text{O-75SiO}_2$  および  $33\text{Na}_2\text{O-67SiO}_2$  の熱伝導度の温度依存性は高炉系合成スラグと同様に低温側で正、高温側で負であった。  $50\text{Na}_2\text{O-50SiO}_2$  の場合は次に述べる典型的な結晶性物質の  $\text{CaF}_2$  や  $\text{NaCl}$ <sup>26)</sup> と同様常に負であった。このスラグの冷却後の断面を観察したところ一様に白濁し結晶化していた。ゆえにガラス状態ではない結晶状のスラグの熱伝導度を測定していたことが判明した。

同図には荻野ら<sup>9)</sup>の同心円筒法による値を白丸で示した。本測定結果との差異の原因は不明である。図には太

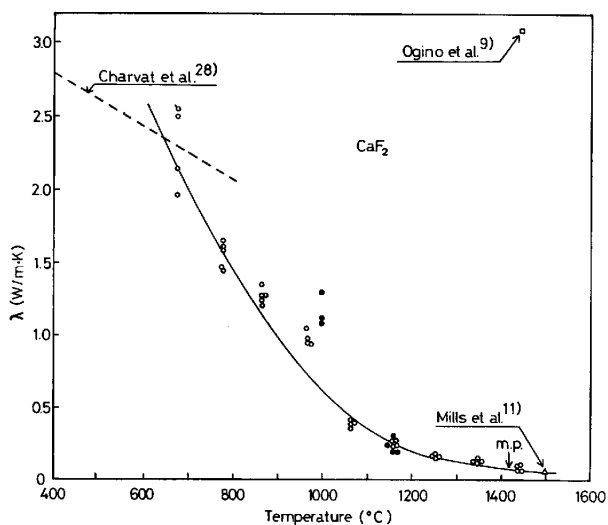


Fig. 8. Thermal conductivity of crystalline and liquid CaF<sub>2</sub> as a function of temperature.

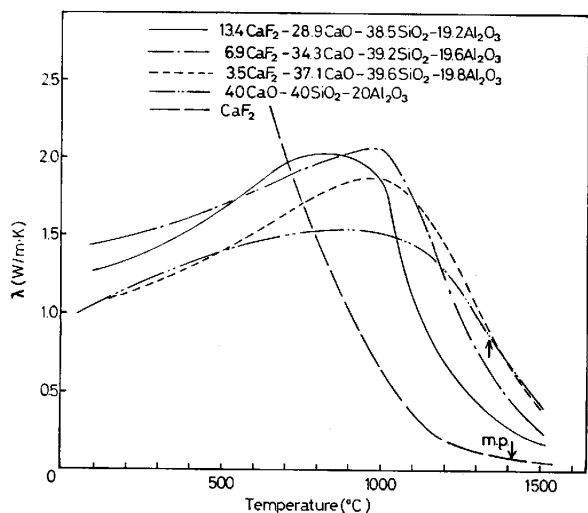


Fig. 9. Decrease of thermal conductivity of 40 CaO-40SiO<sub>2</sub>-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag by CaF<sub>2</sub> addition at high temperature.

田, 早稲田, 白石<sup>27)</sup>のレーザーフラッシュ法で輻射の寄与を解析的に差し引いた結果も示した. 50 モル%Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> の値の他, 30 モル%Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> の測定も行われており, 600°C から 1100°C の間で約 1 W/m·K である. いずれも温度係数は正であり本研究結果と異なっている.

3.4 CaF<sub>2</sub> の熱伝導度

Fig. 8 に CaF<sub>2</sub> の熱伝導度の測定結果を示す. 図には同じく熱線法で測定した MILLS ら<sup>11)</sup>の 1500°C での値を示したが本実験結果と良く一致している. 一方, 同心円筒法による荻野ら<sup>9)</sup>の 1450°C での値は本実験値より約 10 倍大きく, 輻射と対流による誤差を含んでいると考えられる. 低温の固体状態では定常法で測定した CHARVAT と KINGERY<sup>28)</sup>の多結晶質 CaF<sub>2</sub> の結果を示した. 700°C 近傍では一致しているが, 温度依存性は CHARVAT らの方が小さい.

CaF<sub>2</sub> の熱伝導度の温度係数は本測定温度範囲では負である. 一般に結晶質物質の熱伝導度は低温になるにしたがい増加して極大値を示す. さらに低温にすると逆に減少して 0K では零になる. たとえばサファイア単結晶 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の熱伝導度<sup>29)</sup>は約 40 K で約 80 W/m·K の極大となる. この極大値は純金属の極大値に匹敵している.

3.5 高炉系スラグの熱伝導度への CaF<sub>2</sub> 添加の影響

Fig. 9 には 40CaO-40SiO<sub>2</sub>-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成の基本スラグに CaF<sub>2</sub> を 3.5 から 13.4% 添加したスラグの熱伝導度を示す. 高温では CaF<sub>2</sub> の増加に対し熱伝導度は減少した. これは液体で CaF<sub>2</sub> の増加に対する粘性係数の減少に対応する<sup>30)</sup>.

Table 2 には各種スラグの熱伝導度の高温部分を次の実験式で表し, その係数 a と b の値を示した.

$$\lambda = (a/T) \exp(-bT) \dots \dots \dots (2)$$

Table 2. Values of the parameters, a and b, in the equation of thermal conductivity;  $\lambda = (a/T) \exp(-bT)$  (T; K)

No.	Slag system (analyzed compositions)	a × 10 <sup>-5</sup>	b × 10 <sup>3</sup>	Range (°C)
1	38.6CaO-40.3SiO <sub>2</sub> -20.9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.14	3.22	1100-above
2	23.4CaO-63.0SiO <sub>2</sub> -13.4Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.96	3.13	1150-above
3	48.5CaO-51.9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.303	2.63	750-above
4	45.9CaO-42.0SiO <sub>2</sub> -12.0Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	324	6.54	1150-above
5	19.5CaO-77.2SiO <sub>2</sub> -12.4Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20.5Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -6.1FeO	230	6.49	1150-above
6	23.6Na <sub>2</sub> O-77.2SiO <sub>2</sub> -0.3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.6Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.10	4.61	780-above
7	29.1Na <sub>2</sub> O-68.8SiO <sub>2</sub> -1.0Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.9Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.14	4.42	780-above
8	42.2Na <sub>2</sub> O-51.7SiO <sub>2</sub> -1.8Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3.4Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.18	5.02	680-above
9	3.1CaF <sub>2</sub> -34.4CaO-38.4SiO <sub>2</sub> -23.7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.28	3.59	1000-above
10	7.0CaF <sub>2</sub> -37.6CaO-35.0SiO <sub>2</sub> -20.4Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.24	3.55	1000-above
11	12.3CaF <sub>2</sub> -31.8CaO-33.6SiO <sub>2</sub> -22.4Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.17	3.87	1100-above
12	96.3CaF <sub>2</sub> -2.5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.778	3.73	600-above
13	25.5CaO-31.1SiO <sub>2</sub> -36.7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4.5MgO-0.3FeO	229	5.76	1300-above

## 4. 考 察

### 4.1 熱伝導度測定誤差

測定は液体と固体の状態を繰り返して行つたが，その実測結果からばらつき程度と再現性は約 10% である。一方，本測定には 1) 輻射による熱移動からくる誤差，2) スラグへの漏れ電流による誤差が含まれる可能性がある。以下にその程度を考察する。

#### 4.1.1 輻射による熱移動

温度  $T_1$  の熱線単位長さ当たり発射する光が透明なスラグを通り温度  $T_2$  のアルミナるつぼ壁に吸収される場合の輻射による熱伝達量  $q_r$  を TURNBULL<sup>16)</sup> は次のごとく求めている。

$$q_r = F_{12} \pi r_0 \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad (4)$$

ここで  $F_{12}$  は“view factor”と呼ばれる無次元数で同心円筒では次式で表される<sup>31)</sup>。

$$F_{12} = 1 / \left[ \frac{1}{\epsilon_1} + \frac{A_1}{A_2} \left( \frac{1}{\epsilon_2} - 1 \right) \right] \quad (5)$$

$\epsilon_1$  と  $\epsilon_2$  はそれぞれ白金線と容器の壁の放射率<sup>32)</sup>， $A_1$  と  $A_2$  は表面積である。細線加熱法では  $A_1 < A_2$  なので近似的に  $F_{12} = \epsilon_1$  となる。 $\sigma$  はステファーン-ボルツマン定数， $r_0$  は細線の直径である。 $T_1$  と  $T_2$  の差  $\Delta T$  が小さい場合(4)式は，

$$q_r = 4\epsilon_1 \pi r_0 \sigma T_1^3 \Delta T \quad (6)$$

となる。伝導による熱移動  $q$  はフーリエの式の解より，

$$q = 4\pi \lambda / (\ln 4\tau - 0.577) \quad (7)$$

なので， $q_r$  と  $q$  の比は次式のようになる。

$$q_r/q = \epsilon_1 (\sigma/\lambda) r_0 T_1^3 (\ln 4\tau - 0.577) \quad (8)$$

ここで  $\tau = \kappa t/r_0^2$ ， $\kappa$  は熱拡散率である。細線加熱法では 5 s 後に 1000°C で  $q_r$  は  $q$  の約 1.0%，1500°C で 10% 程度である。これは実測値のばらつきより小さいので  $\lambda$  の実測値から  $q_r$  の寄与は差し引いていない。一方，同心円筒法では 1500°C で  $q_r$  は  $q$  の 32% である<sup>9)</sup>。レーザーフラッシュ法では桜谷らの結果(Ref. 13 の Fig. 5) を用いて全熱流 ( $-\rho_d C_{pd} l_d \partial T_d / \partial t$ ) に対する輻射 ( $RT_d$ ) の割合を計算すると，1450°C で 0.2 s 後に 52%，0.4 s 後に 85% となる。細線加熱法で  $q_r$  の寄与が小さいのは発光体の表面積が受光体の表面積より非常に小さいことによる。スラグに光が吸収される場合は，輻射の寄与はさらに小さくなる。

#### 4.1.2 漏れ電流による誤差

Fig. 1 に示すように白金の加熱細線は裸のまま導電性のある液体スラグに直接浸漬してある。ゆえに細線に供給される電流の一部はスラグ内を流れる。SMYTHE<sup>33)</sup> は細線とスラグ界面の抵抗がない場合について，細線の

中間部を流れる電流  $I$  と全供給電流  $I_0$  の比の近似解を与えた。

$$I_0/I = 1 + 0.261 (\sigma_s/\sigma_m) (l/r_0)^{1.863} \quad (9)$$

ここで  $l$  は細線の長さ， $r_0$  は直径である。 $\sigma_m$  は細線の， $\sigma_s$  はスラグの電導度である。竹内，鈴木，永田<sup>34)</sup> はこの漏れ電流について精密な数値解析を行つた。それによると  $\sigma_s$  を  $0.1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ， $\sigma_m$  を  $10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ， $l$  を 30 mm， $r_0$  を 0.15 mm とした場合の漏れ電流は約 5% である。さらに細線とスラグ間の界面抵抗はイオンの濃度分極抵抗になると考えられ，この界面抵抗は直流通電後数秒のうちに  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$  程度になるので漏れ電流は非常に小さくなる。したがつて，本報告では漏れ電流の補正をしなかつた。

### 4.2 熱伝導度の温度依存性

固体と液体の熱伝導度はフォノン粒子の気体分子運動論からの類推により，次のように示される<sup>35)</sup>。

$$\lambda = (1/3) \cdot C_V \cdot v \cdot l \quad (10)$$

ここで  $C_V$  は定容比熱， $v$  は音速， $l$  はフォノン粒子の平均自由行程である。

DEBYE<sup>35)</sup> と KITTEL<sup>36)</sup> によるとガラス構造の場合には  $l$  はほとんど一定で，高温になるにしたがつて  $\lambda$  が増加するのは  $C_V$  の増大によると推論している。一方，NaCl や CaF<sub>2</sub> のような結晶構造の物質の場合は DEBYE<sup>35)</sup> や PEIERLS<sup>37)</sup> によるとデバイ温度以上では  $l$  が  $1/T$  に比例して減少するので  $\lambda$  は  $1/T$  に比例して減少すると報告されている。(2)式は厳密にはこれらの報告とは一致していないが，(2)式の温度依存性は図にプロットしてみるとほぼ  $1/T$  に比例している。さらにガラス構造のスラグでも高温域では(2)式にしたがつて実験式を作つていたので，高温域で  $\lambda$  が減少するのはガラスの網目構造が切断され  $l$  が小さくなるためと推定される。このように高温域のスラグの  $\lambda$  は網目構造の平均長さに関係が深いと考えられる。

## 5. 結 言

本研究では輻射による測定誤差の少ない細線加熱法を用いて，高炉系スラグ，製鋼系スラグ，ソーダ灰系スラグ，CaF<sub>2</sub> および CaF<sub>2</sub> 含有スラグ系の熱伝導度を 100 から 1500°C の広い温度範囲で測定した。次に結果を要約する。

(1) 固体状態でガラス状になるスラグ系の熱伝導度は 100°C から約 1000°C の温度範囲で約 1.0 から 2.0 W/m·K に温度上昇と共に増加し，約 1000°C 以上では減少して液体状態では 0.5 から 0.1 W/m·K の小さな値になる。最近の耐火物の熱伝導度は 1000°C 以上

で4から 10 W/m·K 程度なので、液体スラグの熱伝導度は耐火物の約 10 分の1となる。

(2) 固体状態で結晶化する  $\text{CaF}_2$  は温度上昇と共に熱伝導度が減少する。また液体状態でも連続的に減少する。

(3) 高温域における熱伝導度は次の実験式で表現できる。

$$\lambda = (a/T) \exp(-bT)$$

ここで  $a$  と  $b$  は組成により異なる定数で Table 2 に示した。

鉄鋼業では固体、液体スラグ、耐火物などの中に大きな温度勾配が存在することが普通であり、本研究で測定した 100°C から 1500°C にわたる熱伝導度は種々の伝熱現象解析の基礎数値として使用できる。

最後に、本報告中の製鉄現場スラグの熱伝導度を卒業研究の一部として測定してくれた平井一法君に感謝する。また、製鉄現場スラグは分析値と共に川崎製鉄(株)技術研究所から提供された。記して感謝の意を表す。なお本研究の一部は昭和 56 年度科学研究費補助金で行われた。

#### 文 献

- 1) 鉄鋼熱計算用数値 (松下幸雄編) (1966) [日刊工業新聞社]
- 2) 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (溶鋼・溶滓部会編) (1971) [日本鉄鋼協会]
- 3) 学振 140 委員会: 第 1 回熱的性質討論会資料集 (1980)
- 4) 学振 140 委員会: 第 2 回熱的性質討論会資料集 (1981)
- 5) A. F. Van ZEE and C. L. BABCOCK: J. Am. Ceram. Soc., 34 (1951), p. 244
- 6) 功刀雅長, 田中俊次, 清水 聡, 北村喜久雄: 窯業協会誌, 62 (1954), p. 48
- 7) H. A. FINE, T. ENGH, and J. F. ELLIOTT: Metall. Trans., 7B (1976), p. 277
- 8) 小坂岑雄, 朝比奈正, 峠田博史, 生田史朗: 熱分析実験技術入門 (長崎誠三監修) (1979), p. 171 [科学技術社]
- 9) 荻野和己, 西脇 醇, 山本恭嗣: 鉄と鋼, 65 (1979), S 683
- 10) 石黒伸二, 永田和宏, 後藤和弘: 鉄と鋼, 66 (1980), S 669
- 11) K. C. MILLS, J. S. POWELL, J. W. BRYANT, and B. J. KEENE: Proceedings of International Symposium on Metallurgical Slags, Session 7, No. 2 (1980) [Halifax, Canada]
- 12) 加藤良三, 岸 証, 市橋正彦, 前田明一: 第 1 回日本熱物性シンポジウム講演論文集 (1980), p. 26
- 13) 桜谷敏和, 江見俊彦, 太田弘道, 早稲田嘉夫: 日本金属学会誌, 46 (1982), p. 1131
- 14) 岸本 誠, 前田 雅, 森 克己, 川合保治: 日本金属学会第 91 回講演大会予稿集 (1982) 388 p. 376
- 15) 長坂雄次, 長島 昭: 第 17 回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (1980), p. 364, C 103
- 16) A. G. TURNBULL: Aus. J. Appl. Sci., 12 (1962), p. 30, p. 324
- 17) L. R. WHITE and H. T. DAVIS: J. Chem. Phys., 47 (1967), p. 5433
- 18) K. CORNWELL and R. W. DYSON: Brit. J. Appl. Phys., 2 (1969), p. 305
- 19) 田所芳秋: 製鉄研究 (1932) 123, p. 372
- 20) H. W. GUDENAU, H. A. FRIEDRICHS, and P. K. RADEMACHER: Arch. Eisenhüttenwes., 52 (1981), p. 261
- 21) H. A. FRIEDRICHS, H. W. GUDENAU, P. K. RADEMACHER, and Y. UEDA: 鉄と鋼, 68 (1982), S 233
- 22) H. S. CARSLAW and J. C. JAEGER: Conduction of Heat in Solids, 2nd ed. (1959), p. 261 [Oxford University]
- 23) 日本工業標準調査会: JIS C1602 (1960), p. 10 [日本規格協会]
- 24) 鉄鋼化学分析全書 (学振製鋼 19 委員会編) Vol. 8 (1966), p. 204, [日刊工業新聞社]
- 25) K. L. WRAY and T. J. CONNOLLY: J. Appl. Phys., 30 (1959), p. 1702
- 26) 須佐匡裕, 永田和宏, 後藤和弘: 鉄と鋼, 67 (1981), S 820
- 27) 太田弘道, 早稲田嘉夫, 白石 裕: 日本金属学会第 91 回講演大会予稿集 (1982) 387, p. 376
- 28) F. R. CHARVAT and W. D. KINGERY: J. Am. Ceram. Soc., 40 (1957), p. 306
- 29) R. BERMAN: Advan. Phys., 2 (1953), p. 103
- 30) 加藤 誠, 養輪 晋: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 260
- 31) R. B. BIRD, W. E. STEWART, and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena (1960), p. 426 [John Wiley & Sons]
- 32) H. ZIEBLAND: Thermal Conductivity, Vol. 2, Chap. 3, ed. by R. P. TYE (1969), p. 148 [Academic Press]
- 33) W. R. SMYTHE: Static and Dynamic Electricity (1955), [McGraw-Hill]
- 34) 竹内正顕, 鈴木 学, 永田和宏: 日本機械学会第 909 回講演論文集 (1980) No. 800-18, p. 21
- 35) P. DEBYE: Vorträge über die Kinetische Theorie der Materie und der Electricität (1914), p. 19 [Teubner]
- 36) C. KITTEL: Phys. Rev., 75 (1949), p. 972
- 37) R. PEIERLS: Ann. Physik, 3 (1929), p. 1055