

技術報告

最近の製鉄製鋼用耐火物の熱伝導度

永田 和宏*・長谷川泰士*²・後藤 和弘*³

Heat Conductivity of New Refractories for Iron and Steelmaking

Kazuhiro NAGATA, Yasushi HASEGAWA, and Kazuhiro S. GOTO

Synopsis :

The heat conductivity has been measured on commercial new refractories containing large quantities of amorphous carbon and crystalline graphite. The hot wire technique was used with a thin wire of molybdenum. The thin surface layer of the sample was decarburized by oxidation in order to produce an electrically insulating layer.

The heat conductivities have shown large temperature dependency and decreased with increase of temperature. The heat conductivity seemed very much affected by large contents of amorphous carbon and crystalline graphite.

1. 結 言

鉄鋼製錬技術の進歩のために溶滓, 溶鋼, 耐火物などの熱伝導度の値が必要であると考え前報¹⁾において各種スラグの熱伝導度を 100°C から 1500°C にわたって測定した。本報においては最近の新しい実用耐火物の各種の熱伝導度の測定結果を技術報告として報告する。

そもそも我が国における耐火物の熱伝導度の測定は八幡製鉄所技師, 田所芳秋によつて昭和のはじめ頃から着手され, シャモット系, ロウ石系, クロム系, 珪石系, マグネシャ系などの耐火れんがの熱伝導度を報告している²⁾。

これらの耐火物の熱伝導度は「鉄鋼熱計算用数値」(松下幸雄編, 1966年)³⁾, 「溶鉄溶滓の物性値便覧」(斎藤恒三編, 1971年)⁴⁾, 熱的性質討論会資料集(学振140委員会, 川合保治編, 1980年同じく1981年)⁵⁾などに

集録されている。

しかるに我が国の製鉄業においては各種炉外精錬法の導入, ロータリーノズル等の普及, 連铸比率の増大などに伴い種々の新しい耐火物が開発されている。特にタール含浸は広く用いられているので, 非晶質カーボンや結晶質のグラファイトを含む新しい耐火物の熱伝導度を測定する必要があると考えられる。

熱伝導度の測定には前報と同じ熱線法¹⁾を用いたが, 本研究においては特に炭素質を含有する耐火物の熱伝導度の測定法を考案したのでその測定結果を以下に報告する。

2. 測 定 方 法

2.1 測定に用いた各種耐火物

Table 1に熱伝導度の測定に用いた各種耐火物の組成と気孔率を示した。表中でCは非晶質カーボン, Grは

Table 1. Chemical compositions and porosity of 13 commercial refractories.

Sample name	Composition (wt%)											Porosity (%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	MgO	CaO	SiC	Si ₃ N ₄	C*	Gr*	
Al ₂ O ₃ (SSA-H)	3.0	95.4										0
Al ₂ O ₃ (SSA-S)	0.1	99.5										0
ZrO ₂ ·CaO				93.0			4.0					0.05
CB	66.90	15.10	1.39					10.62		3.80		9.5-13.0
HAM-X	10.25	86.03	1.18									14.0-18.0
CRZ-1	28.90	14.25	0.68	54.15	1.50							14.5-18.5
CALCIAN-S	0.18	0.91	0.22			2.49	96.18					11.1
CSN-S2	1.99		0.9					72.30	24.05			12.5
MACTEX-C						81.2				13.8		1.0-6.0
MACTEX-DHA						76.8					20.6	1.0-6.0
L20BA-1		74.1								3.3	18.9	14.1
LZK-32	4.5			66.7				9.1		9.1	9.1	19.7
LZ15A-4				69.4				9.3		4.6	13.9	15.3

* C and Gr mean amorphous carbon and crystalline graphite, respectively.

昭和 58 年 5 月 31 日受付 (Received May 31, 1983)

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

*² 東京工業大学工学部 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

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

結晶質グラファイトを意味する。

CB は溶銑用ランナー材, 取鍋材, HAM-X は高級鋼用取鍋材, CRZ-1 は取鍋用耐火物, CALCIAN-S は特殊精錬用炉材やロータリーキルン材, CSN-S2 は炭珪-窒珪質れんがである. MACTEX-C と-DNA は共に転炉内張りれんが, L20BA-1 はストッパーヘッド, LZK-32 は浸漬ノズルスラグライン材, LZ15A-4 も同じである。

表中のこれら耐火物の名称は東京窯業(株)と日本化学陶業(株)の商品名であり化学組成, 気孔率は両社より報告されたとおりを記載した。

2.2 熱伝導度の測定法

Fig. 1 に細線法による測定法の概略を示す。直径 0.17 mm の Mo 線を切り出した耐火れんがが 2 枚の間にぴったりはさみ込む。Fig. 1 に示した部分をアルミナ製の反応管に入れ, れんが中の炭素が酸化しないように Ar-10% H_2 混合ガスを供給し, シリコン坩堝で 200°C から 1500°C の温度範囲で熱伝導度を測定した。

Mo の細線に通電した場合の温度上昇より熱伝導度, λ を求めるにはフーリエの伝熱第二法則を解いて求められる⁶⁾⁷⁾。

$$\dot{q} = -\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (\text{フーリエの伝熱第一法則}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

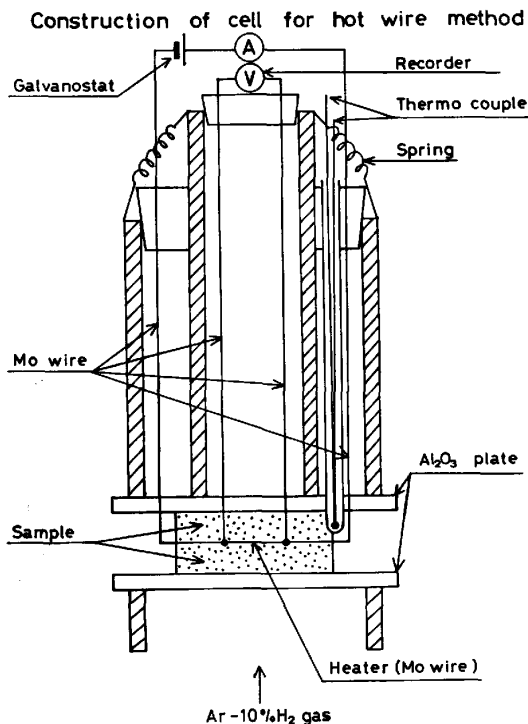


Fig. 1. Structure of experimental apparatus. Two pieces of a sample are sandwiching the hot wire at the lower part.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2}{\partial T_2} (\partial T) \quad (\text{フーリエの伝熱第二法則}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで \dot{q} は伝熱のフラックス, T は絶対温度, x は伝熱方向の距離である。なお, 本報告においては熱伝導度 λ の単位はすべて Watt/m \cdot K で示す。

比較的長い通電時間 t について (2) 式の解を求めると λ は次のように示される。

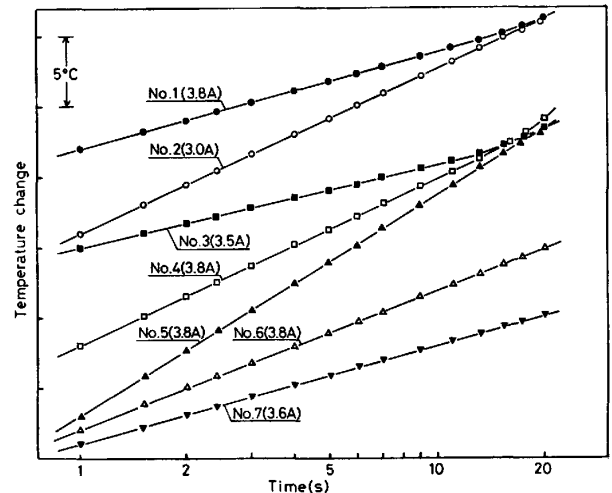


Fig. 2. Temperature increases of the hot wire, when constant currents are supplied.

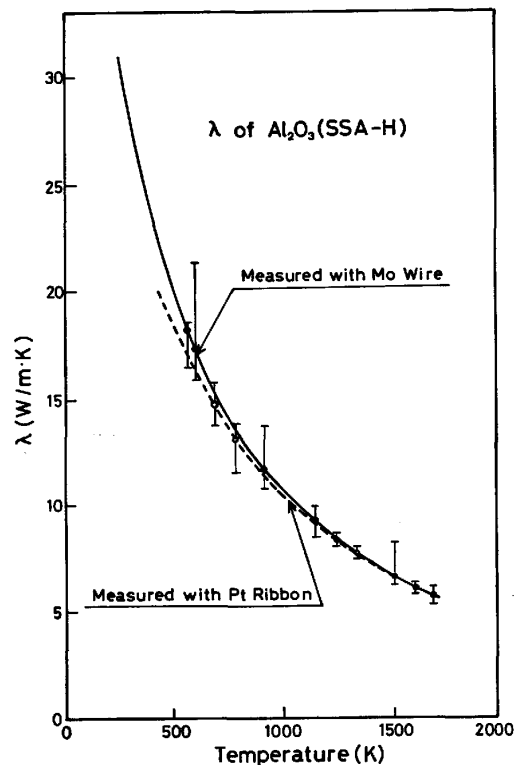


Fig. 3. Comparison of heat conductivities of alumina measured by Mo wire and by Pt ribbon as the heater.

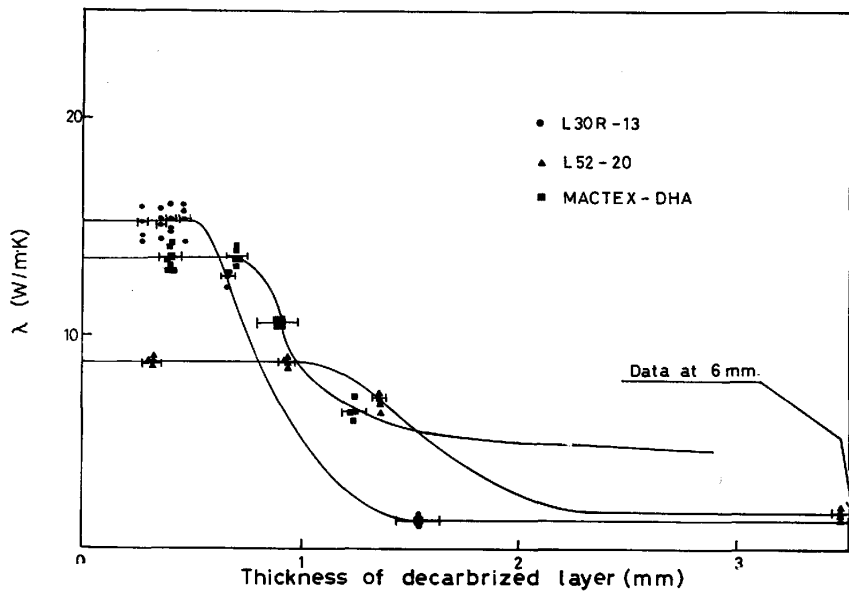


Fig. 4. Examples of the relation between measured heat conductivity and thickness of decarburized layer.

$$\lambda = \frac{\omega}{2\pi} \left(\frac{d \ln t}{d \Delta T} \right) \dots \dots \dots (3)$$

ここでπは円周率, *t* は sec., ΔT は温度上昇分(K)である. またωは Mo 細線単位長さあたりの 1 s 間の発熱量である. 温度上昇分 ΔT は Mo 細線の電気抵抗増加分より求める.

測定手順は Fig. 1 に示した部分を反応管にセットし Ar-10% H_2 混合ガスを送り加熱し, 約 100°C おきに所定の温度に約 30 min 定温保持し, Mo 線への通電を行う. ΔT と $\ln t$ の関係を同一温度で 3~4 回測定する. 温度を上昇, 下降させ測定の実現性を確認した.

Fig. 2 には 7 種の耐火物の 1000°C 附近における温度上昇分 ΔT と $\ln t$ の関係を示す.

サンプルナンバーと測定温度は次のとおりである.

- No. 1=SSA-H, 1286K, No. 2=ZrO₂-CaO, 1279K,
- No. 3=SSA-S, 1282K, No. 4=CB, 1291K,
- No. 5=HAM-X, 1275K, No. 6=CRZ-1, 1288K,
- No. 7=CALCIAN-S, 1268K.

次に λ の測定値が発熱細線の断面形状によつてどの程度影響をうけるかを調べるため, ほぼ同じ断面積を有する幅 1.00 mm 厚さ 0.02 mm の白金箔を Mo 線のかわりに発熱体として使用した. Fig. 3 は両者の測定結果を示すが, 両方法はほぼ同一の λ を与えるので, 以後の測定では Mo 細線を用いた.

2.3 炭素を含有する耐火物の λ の測定法

熱線をはさむ耐火物が炭素のため電導性があると漏れ電流が生じ λ の測定誤差になる.

そこで本測定においては 1200°C 空气中でサンプルを

加熱し表面のみをごくうすく脱炭し絶縁層をつくり漏れ電流を防止した.

なお, 脱炭層の厚さは加熱脱炭したサンプルを切り出し断面をみがいて顕微鏡で観察し, 白色層の部分の厚さを脱炭層の厚さとした. Fig. 4 はこうして求めた脱炭層の厚さと, 測定された λ の値を示している. 測定した曲線関係を縦軸方向に外そうしたときの λ をもつて脱炭前のサンプルの λ と仮定し, 右側の方で λ がほぼ一定値になる

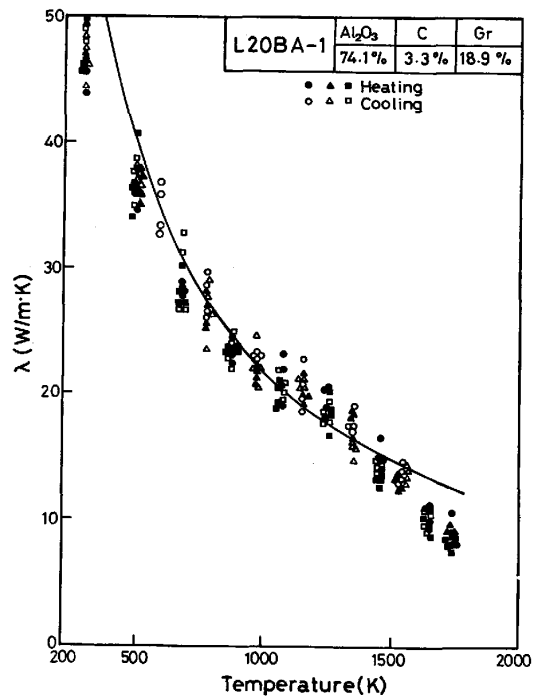


Fig. 5. Magnitude of scattering of measured heat conductivity.

値をもつて完全に脱炭したサンプルの λ と仮定した。

本研究においては Fig. 4 に示すような関係を炭素を含む耐火物についてあらかじめ求めておき、脱炭前後のサンプルの λ を推定した。

なお、Mo と Pt の抵抗の温度係数 α は次のとおりである。

Mo の $\alpha = 6.8830 \times 10^{-7}T + 4.7730 \times 10^{-3}$ (日本金属学会編, 「金属データブック」). Pt の $\alpha = -11.7084 \times 10^{-7}T + 3.9843 \times 10^{-3}$ (JIS・C・1602).

なお、念のため上記の α を測定してみたところ実測値とよく一致した。

3. 熱伝導度の測定結果

Fig. 5 は熱伝導度の実測値の再現性の程度を示している。サンプルは L20BA-1 で、その製造ロットの異なるれんがよりサンプルを任意に切り出して熱伝導度を測

定した。

丸印, 三角印, 四角印が異なるサンプルを意味し, 黒色の印は昇温時の測定結果であり, 白抜きは降温時のものである。

ばらつきの原因については考察の項で詳しく論ずるがロットのちがいや昇温時, 降温時のちがいによる系統的な誤差は無いように見える。

Fig. 6 と Fig. 7 に各種耐火物の熱伝導度の測定結果を総括して示した。Fig. 6 は主に炭素質を含まぬもの, Fig. 7 は主にそれを含有するものをそれぞれ示している。

MACTEX-DHA はグラファイトを 20.6% も含有し, LZK-32 は非晶質カーボンを 9.1% 含有している。また L20BA-1 は 18.9% グラファイトを含有し, HAM-X は炭素質を含まない。

このような各種耐火物の組成と熱伝導度の関係は非常

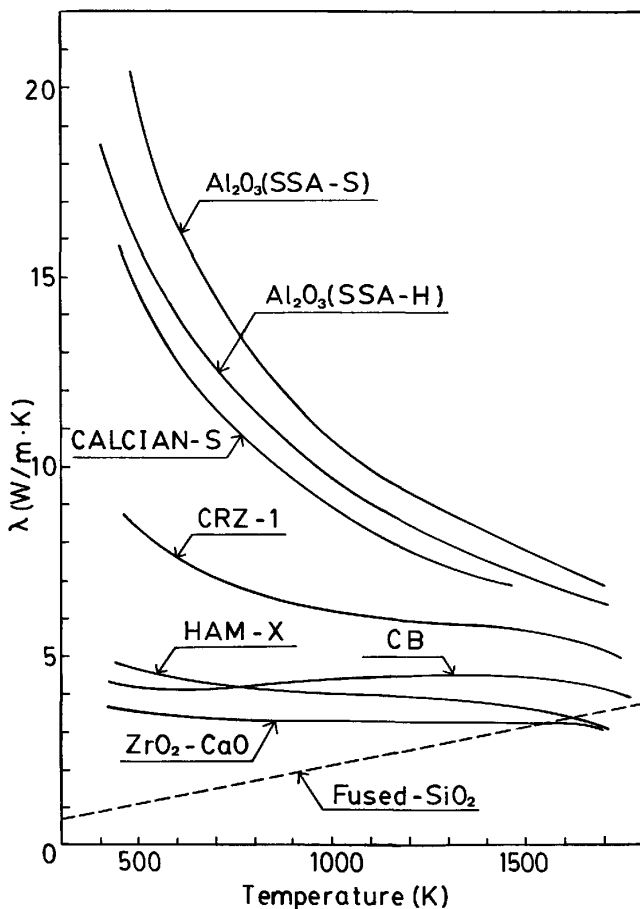


Fig. 6. Summary of heat conductivities of refractories with no carbon.

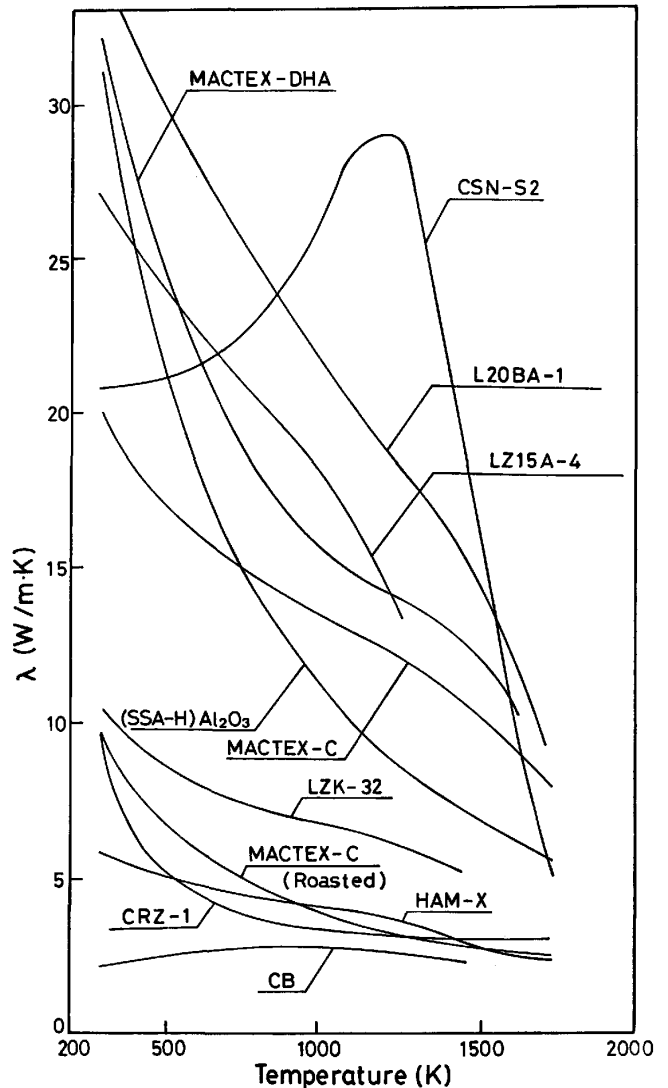


Fig. 7. Summary of heat conductivities of refractories with carbon and graphite.

Table 2. Values of constants, *a* and *b* for experimental equations to express heat conductivities as functions of temperature.

Sample name	$\lambda = \frac{a}{T} \exp(-bT)$			Temperature range
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>S</i> ² / <i>N</i> *	
Al ₂ O ₃ (SSA-H)	8.9E+3	1.5E-4	1.90	293K-1 773K
Al ₂ O ₃ (SSA-S)	1.0E+4	4.5E-5	0.50	293K-1 773K
HAM-X	1.8E+3	6.7E-4	0.54	293K-1 773K
CRZ-1	2.0E+3	5.4E-4	0.18	293K-1 773K
CALCIAN-S	7.5E+3	1.5E-4	0.79	293K-1 773K
MACTEX-C	6.0E+3	6.7E-4	5.66	293K-1 773K
MACTEX-DHA	7.9E+3	6.0E-4	3.15	293K-1 773K
L20BA-1	1.9E+4	1.0E-5	5.20	498K-1 773K
LZK-32	2.7E+3	8.5E-4	0.98	293K-1 173K
LZ15A-4	1.4E+4	2.0E-4	7.91	573K-1 173K

*S²/*N* means the standard deviation.

に複雑であり簡単にその相互関係は論ぜられないが、本測定を総合的にみると一般にグラファイトを含有するものはλが大きく、非晶質カーボンを含有するものはλが小さい傾向にある。

このようにして測定されたλと温度*T* (K)の関係を次のような実験式で表現すると、*a*と*b*はれんがの種類によつて決まる常数になり Table 2 のようになる。

$$\lambda = \frac{a}{T} \exp(-bT) \dots\dots\dots (4)$$

例えば SSA-H のλは $\left(\frac{8.9 \times 10^3}{T}\right) \exp(1.5 \times 10^{-4}T)$ となることを意味している。なお表中に含まれていないものはλと*T*の関係が複雑すぎて、(4)式で表現できないものである。なお Fig. 3 に示す SSA-H のλの低温度例のデータには誤差が大きく含まれているようなので、最終的には Fig. 6 に示したような曲線に示した。

Fig. 8 に示したものは CB, CRZ-1, HAM-X の三種の耐火物の熱伝導度であり、これら3種は特に不焼成耐火物とよばれ、その成形剤として有機物バインダーを含有する。

測定は Ar-10%*H*₂ 雰囲気中で行つた場合は有機物バインダーは大部分非晶質炭素となつていて、1200°C 空气中加熱をした場合はほとんど脱炭しているのではないかと推定される。

4. 考 察

4.1 測定誤差について

熱線法によるれんがの熱伝導度の測定上の種々の誤差については林国郎らによる詳細な検討がある^{8)~10)}。本研究においてはこれらの詳細な検討にもとづいて熱線の太さ、長さ、サンプル形状と寸法をきめた。

また前報¹⁾で検討した輻射による熱移動は今回のサンプルがすべて完全に不透明なので無視できる。

一方漏れ電流による誤差については次のごとく示され

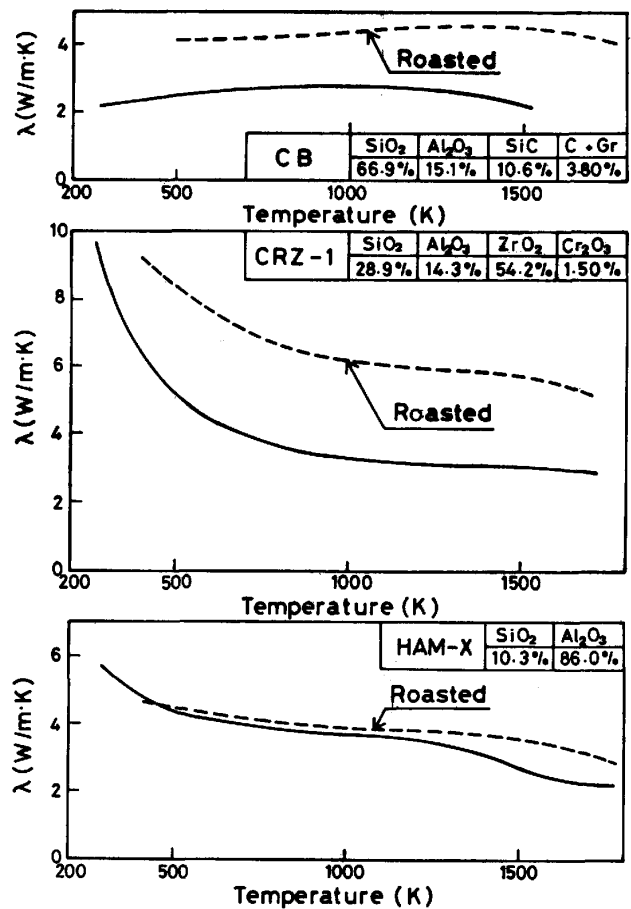


Fig. 8. Heat conductivities of original bricks (solid curves and of decarburized bricks by roasting in air.

る¹¹⁾。

$$\frac{I_0}{I} = 1.00 + 0.261 \left(\frac{\sigma}{\sigma_{Mo}} \right) \left(\frac{l}{r} \right)^{1.863} \dots\dots\dots (5)$$

ここで *I*₀ は全電流、*I* は Mo 細線を流れる電流、σ はサンプルの電導度、σ_{Mo} は Mo 細線の電導度、*r* と *l* は細線の直径と長さである。

本研究で用いたタール含れんがの場合は Fig. 4 に示すように Mo 細線と接する面をごく薄く脱炭すると、その層は電気的には絶縁層になるが、伝熱的には良導体のままになるので熱伝導度の測定は可能になると推定される。なお Table 2 の *a* と *b* は未脱炭れんがの場合の値を示している。

以上要するに本測定においては系統的な誤差の原因は考えられず、Fig. 5 に示すようなばらつきは Δ*T* と ln *l* の勾配を測定する場合の測定誤差によるもので、相対誤差として約 30%、また Table 2 の標準偏差となつた。

4.2 熱伝導度の組成、温度依存性と従来の研究との比較

耐火れんがの熱伝導度の組成、温度依存性は KINGERY らによつて 1950 年代から詳しい研究発表がなされてい

るが^{7)12)~15)}、一般にサンプルの微細組織と熱伝導度との関係は非常に複雑であり、さらに本測定の場合のような炭素質の入っている場合はいつそう複雑になり科学的考察が困難である。

例えば比較的組成の単純な SiC でもその製法が Self^{セルフ}・bonded^{ボンド法}、デンス SiC 法、ホットプレス法、フリットボンド法と異なると、その熱伝導度は約 10 倍くらいの範囲で異なつた値になる¹⁶⁾。

ゆえに耐火レンガの組成のみからは何も定量的な議論はできないが、今回の測定からは少なくとも『結晶性グラファイトを含有するものは熱伝導度は大きく、非晶質炭素を含有するものは小さくなる傾向がある。』

また温度依存性についても理論的研究は皆無で、(4)式と Table 2 に示したものは著者が考えたまつたくの実験式である。

最近のタール含浸の各種耐火物と従来のものを比較することはあまり意味のあることではないが、Fig. 9 に新旧 3 種類の比較をした。①は本測定による LZ 15A-4、①' は組成の近いジルコンレンガ ($ZrO_2 45\sim 60\%$ 、 $SiO_2 30\sim 50\%$)¹⁷⁾であり、②は MACTEX-DHA、②' はそれと組成の近いマグネサイトレンガ ($MgO 85\sim 90\%$ 、 $CaO 3\sim 6\%$ 、 $Fe_2O_3 3\sim 7\%$)⁴⁾である。③は L20BA-1 であり③' は組成の同じようなコランダムレンガ ($Al_2O_3 81\%$ 、 $SiO_2 5\sim 18\%$)⁴⁾である。

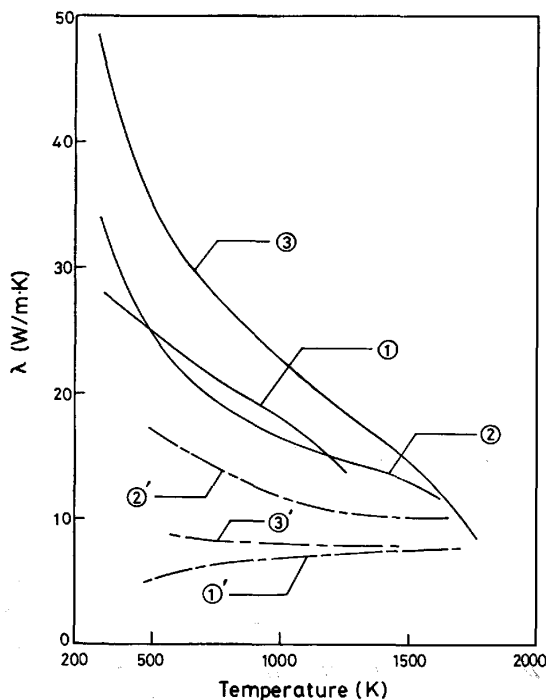


Fig. 9. Comparison of the present results and literature values; presently studied bricks containing carbon and graphite.

これら①と①'、②と②'、③と③'の新旧を比較するといずれも新しい耐火物の方が熱伝導度が大きくなつている。この原因は必ずしも単純には結論されないが、新しい耐火物には炭素質が含有されている点を注目しておく必要があるかもしれない。

5. 結 言

炭素質の新しい耐火レンガの各種についてその熱伝導度を熱線法により $100^\circ C \sim 1450^\circ C$ の広い温度範囲で熱伝導度を測定した。

その結果、最近の各種耐火物はタール含浸のためか従来の耐火物に比較すると非常に異なる熱伝導度を示した。

熱伝導度の実験式を(4)式のように表現し、常数 a, b については Table 2 に示した。

本研究に用いた各種の新しい耐火物を御提供下さいました東京窯業株式会社専務取締役牛込進代に深甚の感謝の意を表します。

文 献

- 1) 永田和宏, 須佐匡裕, 後藤和弘: 鉄と鋼, 69 (1983) p. 1417
- 2) 田所芳秋: 製鉄研究 (1932) 123, p. 372
- 3) 鉄鋼熱計算用数値 (松下幸雄編) (1966) [日刊工業新聞社]
- 4) 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (溶鋼) (1972) [日本鉄鋼協会]
- 5) 学振 140 委 (川合保治委員長) 第一回 (1980), 第二回 (1981) 熱的性質討論会資料集
- 6) H. S. CARSLAW and J. C. JAEGER: Conduction of Heat in Solids (2nd ed.) (1959), p. 261 [Oxford Press]
- 7) W. D. KINGERY, H. K. BOWEN, and D. R. UHLMANN: Introduction to Ceramics 2nd ed. Chapter 12 (1975), p. 583 [John Wiley and Sons]
- 8) 林 国郎, 上井 勲: 耐火物, 22(1970), p. 496; 24 (1971), p. 248
- 9) 林 国郎, 福井雅男, 上井 勲: 窯業協会誌, 81 (1973), p. 534
- 10) 林 国郎, 福井雅男, 上井 勲: 窯業協会誌, 82 (1974), p. 202; 83 (1975), p. 8
- 11) W. R. SMYTH: Static and Dynamic Electricity (1955) [McGraw Hill New York]
- 12) W. D. KINGERY: J. Am. Ceram. Soc., 38 (1955), p. 251
- 13) F. R. CHARVAT and W. D. KINGERY: J. Am. Ceram. Soc., 40 (1957), p. 306
- 14) W. D. KINGERY: J. Am. Ceram. Soc., 42 (1959), p. 617
- 15) K. L. WRAY and T. J. CONNOLLY: J. Appl. Phys., 30 (1959), p. 1702
- 16) Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials, ed. by T. S. TOULOUKIAN Thermophysical Properties Research Center (1967), p. 125 [New York, Macmillan]
- 17) 素木洋一: 築炉用セラミック材料 (1973), p. 72