

レーザーフラッシュ法による焼成および 非焼成ペレットの熱拡散率測定

太田 弘道*・秋山 友宏*²・徐 仁国*²
高橋礼二郎*³・八木順一郎*³・早稲田嘉夫*³

Measurement of Thermal Diffusivity of Fired and Nonfired Pellets by Laser Flash Method

*Hiromichi OHTA, Tomohiro AKIYAMA, In-kook SUH,
Reijiro TAKAHASHI, Jun-ichiro YAGI and Yoshio WASEDA*

Synopsis :

The nonfired pellets have received attention in ironmaking industries from the point of view of energy saving. However, the accurate and systematic measurements of thermal diffusivity of nonfired pellets have not been reported yet, although they are required for the heat transfer analysis of ironmaking process. For these requirements, thermal diffusivities of three kinds of nonfired pellets containing 1.20, 3.72 and 8.43 mass% combined water have been determined by the laser flash method in the temperature range between room temperature and 1 273 K, and were compared with that of a fired pellet.

Thermal diffusivity values of the nonfired pellets are found smaller than that of the fired pellet, and significantly depend on temperature and kinds of iron ore as raw material.

Laser flash method for measuring thermal diffusivity at high temperature has been successfully applied to various materials for its excellent character such as high response and non-contact method.

Key words : ironmaking; thermal diffusivity; non-fired pellet; fired pellet; laser flash method; heat transfer.

1. 緒 言

最近、焼成型塊成鉱に代替する製鉄原料、あるいは直接製鉄などの新しい製鉄法の原料として結合剤にセメントを使用した酸化鉄ペレット（以下非焼成ペレットと呼ぶ）が、1）焼成工程がないためエネルギーが節減できること、2）製鉄用原料として焼結鉱に不適當なペレットフィードや製鉄所内で発生するダストを使用できること、3）焼成ペレットにくらべ被還元性にすぐれていることなどから注目を集めている¹⁾²⁾。そこで、プロセスの反応操作解析ならびにエネルギー評価に際して、対象となる非焼成ペレットの物性の測定の必要性が認識されるようになってきた。非焼成ペレットの性質に関する基礎的研究として、例えば、被還元性の測定³⁾あるいは強度についての研究⁴⁾が報告されている。また、熱移動については、移動層プロセスのエネルギー消費量に関する検討結果⁵⁾、非焼成原料中の水分が高炉内の温度分布に

およぼす影響が無視できないことの報告⁶⁾がある。しかし、非焼成原料の使用にあたり、移動層内の温度分布や還元過程を検討する上で必要な熱エネルギーの移動に関しては、単一粒子および移動層の加熱実験およびモデル計算による解析の報告⁷⁾があるのみであり、物性値として重要な非焼成ペレットの熱拡散率の測定例は数少なく、結合水含有率の影響を検討した報告は見あたらない。

PARKER⁸⁾らの開発したレーザーフラッシュ法による熱拡散率測定は、測定時間が数秒程度と短く、試料を加熱しながら各時点における測定が可能であるなどの優れた特徴を持っている。近年、これらの利点を活用したレーザーフラッシュ法は種々の試料の測定に利用されている⁹⁾¹⁰⁾。著者らはすでに本手法を用いてボロンナイトライド¹¹⁾・耐火れんが¹²⁾・焼成フェライト¹³⁾など各種セラミックスの熱拡散率測定を行い、この手法が高温域における多孔質体の熱拡散率測定法として優れた方法であることを明らかにしてきた。

昭和 63 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 12 月 15 日受付 (Received Dec. 15, 1988)

* 茨城大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Ibaraki University)

*² 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980)

*³ 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

Table 1. Chemical compositions and apparent densities of non-fired pellets.

Sample	Chemical compositions (mass %)							Apparent density (Mg/m ³)		
	T. Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	C. W.	283 K	373 K	1 173 K
M	62.13	0.06	4.49	2.52	0.85	0.18	1.20	3.70	3.46	3.41
H	56.93	0.12	4.74	5.58	2.83	0.22	3.72	3.50	3.21	3.09
R	51.46	0.12	4.76	7.00	2.99	0.19	8.43	3.13	2.80	2.56

C. W. : Combined water

これらの諸点を踏まえ、本研究では結合水含有量の異なる鉄鉱石を原料とする3種類の非焼成ペレットの熱拡散率を、レーザーフラッシュ法により測定した結果について報告する。

2. 試料ならびに実験方法

2.1 測定の原理

レーザーフラッシュ法による熱拡散率測定の原理は以下のとおりである⁸⁾。厚さ l の円板状試料を断熱状態に保ち、その表面を瞬間的にレーザービームパルスで加熱し試料裏面の温度応答を測定する。この温度応答曲線から次式によって熱拡散率 α を求める。

$$\alpha = 0.1388 l^2 / t_{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

ここでは $t_{1/2}$ は温度応答曲線が最大値 (T_{max}) の 1/2 に達するのに要する時間を表す。

(1)式は断熱条件を仮定して導出される式であるが、高温の測定においては、放射による熱損失のためこの条件が満足されなくなる。特にペレットのように熱拡散率が小さく熱放射率の高い試料では適切な熱放射の補正が必要である。本研究では高橋ら¹⁴⁾の提案を基礎に、(2)式を用いて熱放射による熱損失の補正を行い熱拡散率を導出した。

$$\alpha = A \cdot 0.1388 l^2 / t_{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

ここで A は放射熱損失と伝導伝熱量の比率によって定まる補正係数である。レーザーパルス照射後の時間を t とすれば、放射熱損失のある場合は試料裏面の温度は最高温度 T_{max} に達した後、 $\exp(-kt)$ に従って指数関数的に降下する。 k と $t_{1/2}$ との積 ($kt_{1/2}$) と係数 A は、 k が大きい場合を除き対応関係を有することが知られている¹⁴⁾¹⁵⁾。したがって、 $kt_{1/2}$ と A との相関関係をあらかじめ導出しておけば、温度応答曲線の降下速度から(2)式によって熱拡散率 α を導出することができる。具体的には HECKMAN¹⁵⁾の求めた理論温度応答曲線を利用して計算された $kt_{1/2} = 0$ から 0.4 の範囲の数表¹³⁾によって補正係数 A を導出し、熱拡散率を求めた。

2.2 試料

測定試料には原料鉄鉱石に 7.0 mass% の早強セメントを添加後、直径 13 mm 程度に造粒し 10 日以上養生

Table 2. Chemical composition and apparent density of fired pellet.

Chemical composition (mass %)						Apparent density (Mg/m ³)
T. Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	
66.88	0.25	0.22	2.64	0.50	0.36	3.90

したのち、378 K で 24 h 乾燥を行い十分に自由水を除去したものをを用いた。原料鉄鉱石は結合水含有量が異なる3種類の鉄鉱石を使用した。豪州産 R 鉄鉱石は約 8%、豪州産 H 鉄鉱石は約 4% の結合水を含有するが、南米産 M 鉄鉱石はほとんど結合水を含有しない。これらを用いて作成したペレットの化学組成・見掛密度を Table 1 に示す。ペレットの結合水含有率は、1 173 K に 24 h 以上保持しその重量減少より求め、結合水を除去する前の試料重量を基準として示した。なお、比較のため焼成ペレットの熱拡散率も測定した。焼成ペレットの化学組成および見掛密度を Table 2 に示す。このペレットは酸性ペレットであり通常の塩基性ペレットに比べ脈石成分が少ないものである。

それぞれのペレットは、直径 10 mm、厚さ 1~2 mm の円板状に切り出した後、アセトンで超音波洗浄したのち熱拡散率を測定した。

2.3 実験装置

実験装置および測定方法は前報¹³⁾と同様であるので、ここでは概略について述べる。

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。伝熱による漏熱をできる限り小さくするため、試料はアルミナ製の3本のピンの上に置き、測定は 2.4×10^{-4} Pa 以下の真空中で行った。試料は内径 38 mm、高さ 100 mm のタングステンメッシュヒーターを用い、誘導ノイズの影響を避けるため試料は直流電源により加熱した。試料温度は試料の表面に接触させた Pt/Pt-13% Rh 熱電対によって測定した。レーザービーム照射後の温度応答は、試料裏面から放射される赤外線を用い、InSb 半導体検出器により一定時間間隔で計測して求めた。この際、ヒーターから放射される赤外線の一部も多重反射により赤外線検出器に入射する。また、ヒーターが網状で熱容量が小さいため、

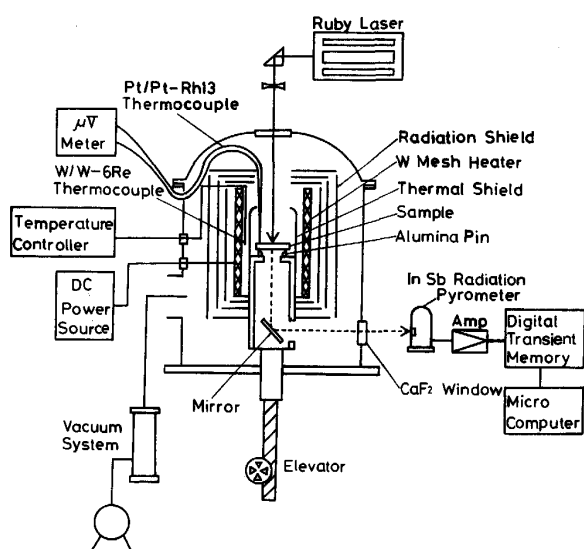


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus of the laser flash method employed in this work.

高温の測定では電源の残留交流成分によりヒーターの温度がわずかに電源周波数と同一周期で変動し、測定される温度応答信号に交流ノイズが認められた。したがって、レーザービームの光路のみを開孔した厚さ 1 mm のタンゲステン製の蓋 (Fig. 1 の Thermal Shield) で試料全面を遮蔽し、ヒーターからの放射光をさえぎることによりこのノイズを測定に影響を与えない程度にまで低減させた。

2.4 実験方法

室温から約 3.5 K/min の速度で 1273 K まで昇温を行い試料裏面の温度応答の測定を行った。結合水の解離速度が測定結果に影響を与えないような条件で実験が行われたことを確認するため、昇温速度 10 K/min と 2 K/min で重量変化の測定を行った。二つの測定結果に差が認められなかったことから本測定では各温度における結合水の割合が変化しない状態で測定が行われていると考えられる。ペレットは同一の処理法で作成した試料でも熱拡散率にばらつきがあることが予想されたので、おのおの 4 個の試料について測定を行った。

また、結合水の分解および測定中の焼結が熱拡散率に及ぼす影響を調べるために、3 種類の試料について各 1 回ずつ次のような実験を実施した。

(1) 一度 1273 K まで測定を行った試料を室温まで冷却後再び測定する。

(2) 1273 K まで温度を上昇させて測定した後、約 3.5 K/min の速度で温度を降下させながら測定を行う。

結合水の分解と焼結が十分に進行し、測定した温度範

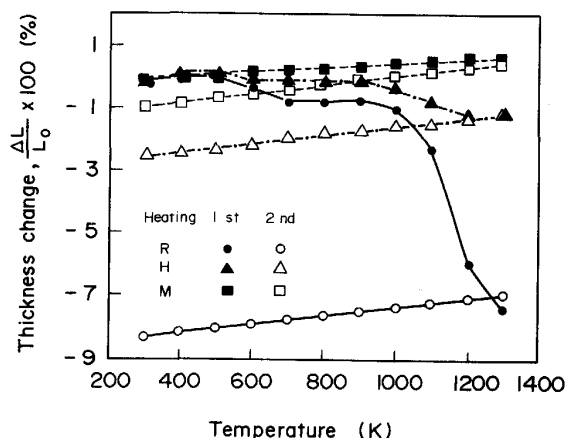


Fig. 2. Relative change of specimen thickness for non-fired pellets as a function of a temperature.

囲では加熱の影響が認められない焼結ペレット試料について測定を繰り返し行い、本測定における測定値のばらつきは ±3% 以下であることを確認した。

2.5 試料厚さの測定

熱拡散率を正確に測定するためには各温度における試料の厚さ l を知ることが必要である。そこで、試料ペレットから直径 5 mm 長さ約 10 mm の円筒状試料を切り出し、熱拡散率測定と同様に約 3.5 K/min の速度で昇温しながら、試料厚さの変化を熱機械分析装置 (CN9098F2, 理学電機製) により測定した。標準試料としては直径 5 mm, 試料と同一の長さのアルミナ管を用いた。この装置による熱膨張率測定における値のばらつきは ±2% である¹⁶⁾。

3. 実験結果および考察

熱機械分析装置による 3 種類の非焼成ペレットの試料厚さの変化率を Fig. 2 に示す。一度 1273 K まで測定を行った試料を再び室温から加熱して測定を行った結果も示した。この図から明らかなように、含水量の多い非焼成試料では昇温とともに収縮が認められ、この傾向は含水量の多い試料ほど著しい。これに対して、含水率の小さい非焼成ペレットでは熱膨張のみが認められた。また一度加熱した試料はほぼ同じ熱膨張率を示し、これらの値は焼成ペレットの熱膨張率と一致した。

3 種類の非焼成ペレットについて得た熱拡散率の測定結果を Fig. 3~5 に示す。同一組成および同一手順で作成した試料でも、気孔率や含水率などが各試料ごとに若干異なっているため、熱拡散率には試料 M, H で ±15% 程度、熱拡散率のもっとも低い試料 R では ±30% 程度のばらつきが認められた。しかし、それらの温度依存性は、組成が同一のペレットではほとんど同じ傾向を示し

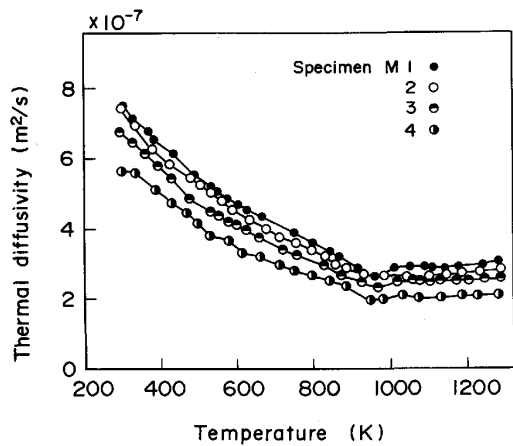


Fig. 3. Thermal diffusivities of M specimens.

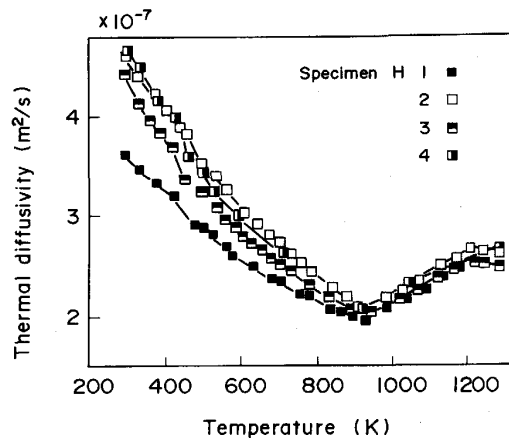


Fig. 4. Thermal diffusivities of H specimens.

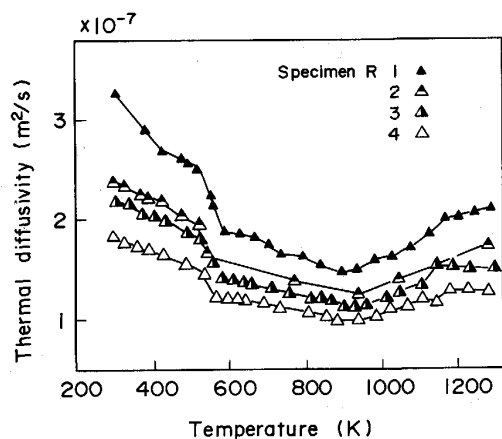


Fig. 5. Thermal diffusivities of R specimens.

た。また、Fig. 6 には一度 1273 K まで測定を行った試料を室温まで冷却したのち、再び測定した結果を、Fig. 7 に 1273 K まで温度を上昇させながら測定した後、約 3.5 K/min の速度で温度を降下させながら測定を行った結果を示した。

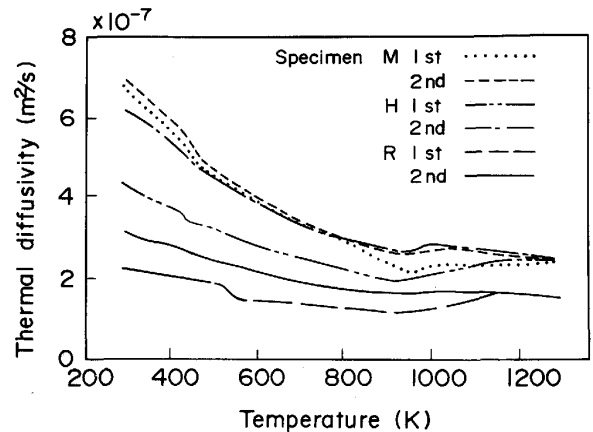


Fig. 6. Effect of the heating cycle on the thermal diffusivities of three non-fired pellets.

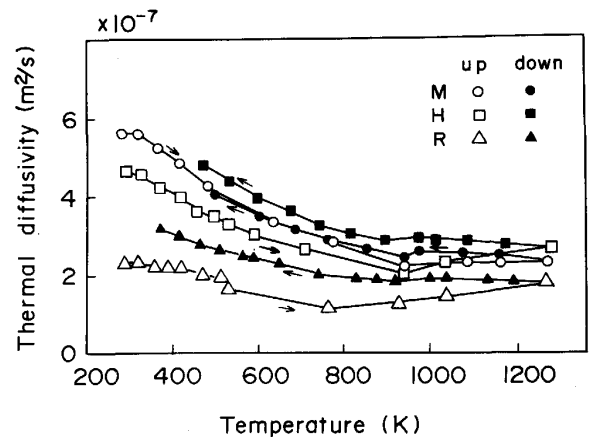


Fig. 7. Effect of thermal hysteresis on the thermal diffusivities of three non-fired pellets.

比較のため、Fig. 8 には焼成および非焼成ペレットの熱拡散率の平均値を示す。焼成ペレットの値は昇温、降温とも同値で良好な再現性が認められた。また、この図には従来の研究者による焼成ペレットの熱拡散率の測定値^{17)~19)} および鉄鉱石の熱拡散率の文献値²⁰⁾ も示した。焼成ペレットにくらべ非焼成ペレットの値は、全温度域にわたりかなり小さい。さらに、試料組成と見掛密度の値から、Neumann-Kopp の方法²¹⁾ に基づいて導出した比熱の近似値を用いて算出した熱伝導率の値を Table 3 に整理した。

結果は以下のように要約できる。

- 1) 結合水の多いものほど熱拡散率は小さい。
- 2) 一度測定を行い結合水が分解した場合、結合水 1.20% の試料 M と 3.72% の試料 H はほとんど同一の熱拡散率を示したが、結合水 8.43% と多く含む試料 R は他の試料と比較して低い熱拡散率を示した。
- 3) 含水率の高い試料 R では 500~600 K で熱拡散

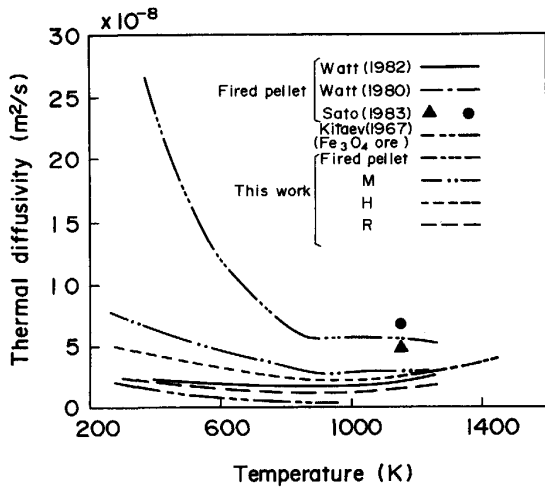


Fig. 8. Comparison of thermal diffusivities for non-fired, and fired pellets obtained in this work with those of the previous.

Table 3. Thermal conductivity values of non-fired and fired pellets at three temperatures estimated from the present thermal diffusivity measurements and the specific heat values by the Neumann-kopp method.

Samples	Temperature (K)	Thermal conductivity (W/m. K)
M	283	1.82
	373	1.51
	1173	0.59
H	283	1.18
	373	0.94
	1173	0.55
R	283	0.57
	373	0.47
	1173	0.33
Fired pellet	381	6.53
	831	1.63
	1173	1.38

率が大きく減少する。

4) ペレットの熱拡散率は約 950 K までは温度が上昇すると減少する。

5) 約 950 K 以上の温度領域では含水率の大きな試料では熱拡散率の上昇が認められる。一方、含水率の少ない試料および昇温を行って結合水を分解した試料では、950 K 付近で熱拡散率は最小となるが、それ以上の温度領域での熱拡散率の上昇は小さい。

非焼成ペレットの熱拡散率は結合水の形態および含有率に依存すると考えられる。結合水の形態別含有率を推定するため実施した X 線回折結果を Fig. 9 に、熱重量分析結果を Fig. 10 に示す。Fig. 9 の結果に見られるように、すべての試料にはゲーサイト (Goethite :

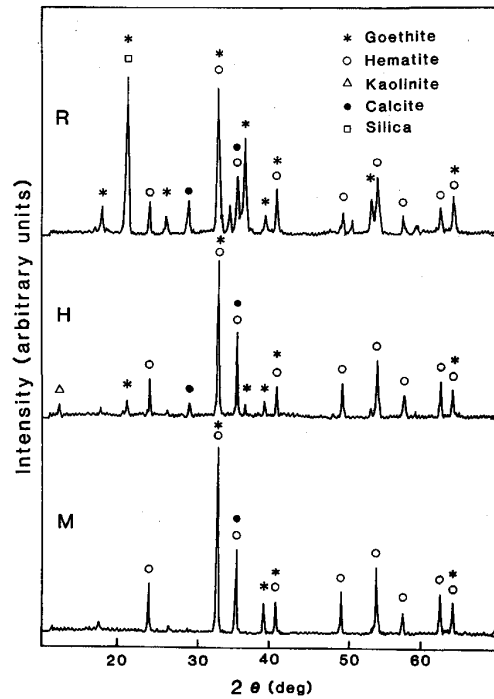


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of three non-fired pellets using MoK α .

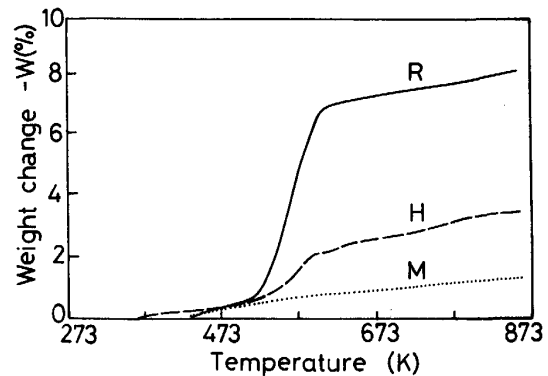


Fig. 10. Weight change of three non-fired pellets as a function of temperature measured by thermogravimetry at the rate of 5 K/min.

Fe₂O₃ · H₂O) とヘマタイト (Hematite : Fe₂O₃) が含まれている。しかし、試料 M のゲーサイトのピークは弱く、含有率がわずかであることを示している。また、加熱による結合水の変化を調べるため、485 K, 548 K および 610 K の温度に 1 h 保った後冷却した試料の X 線回折を行った。485 K で 1 h 保持した試料は加熱前の試料とピークの差は認められなかった。また、548 K ならびに 610 K に保持した試料ではゲーサイトのピークは消失しヘマタイトのピークのみが認められた。

試料 M は鉱石自体は結合水をほとんど含まない。しかし、Fig. 10 の熱重量分析結果から明らかなように、

早強セメントに含有されるカオリナイトやセメント水和物 ($\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) などの脱水に基づく重量減少が、広い温度範囲にわたって認められる。これに対し試料 R, H の 500~600 K の温度範囲で見られる急激な重量減少は、ゲーサイトがヘマタイトに脱水分解する過程に対応するものである。この温度範囲は熱拡散率が急激に減少する温度範囲と一致する。セメントの脱水に対応する重量減少は各試料でほぼ等しいと考えられるので、Fig. 10 の結果より試料 H 中の正味の結合水の全試料重量に対する含有率は約 2.5% (全結合水含有率は 3.72%)、試料 R の正味の結合水の含有率は約 7.2% (全結合水含有率は 8.43%) と見積もることができる。

非焼成ペレットの熱拡散率は、結合水含有率が高いもののほど小さい値を示している。これは結合水の分解は吸熱反応であるため、見掛け上比熱が大きくなることが主原因と考えられる。

また、この他にも気孔率、細孔分布、粒子同志の接点、構成物質の相転移、結合水の分解反応速度、それともなう内部圧力の上昇、焼結反応速度などの影響が考えられるが、ここではこれらの定量的評価にまでは至っていない。

4. 結 言

製鉄原料として注目されている非焼成ペレットの基礎研究として、結合水含有率の異なる鉄鉱石を原料とした 3 種類の非焼成ペレットの熱拡散率を、レーザーフラッシュ法により測定し、次の結論を得た。

1) 非焼成ペレットは焼成ペレットに比較して熱拡散率が小さい。

2) 非焼成ペレットの熱拡散率は結晶水の分解温度付近で低下するが、950 K 以上では上昇する。

3) 結合水含有率が高い非焼成ペレットほど熱拡散率は小さい。これは結合水の分解反応は吸熱反応であり、見掛け上比熱が大きくなることが主原因と考えられる。

最後に、本研究にご助力いただいた茨城大学工学部友田陽助教授、焼成ペレットおよび非焼成ペレットを御提

供いただいた株式会社神戸製鋼所、新日本製鉄株式会社にお礼申し上げます。また、本研究の一部は文部省科学研究費奨励研究(A)「ペレタイズされた素材原料等の多孔質体の高温における熱拡散率の測定」(研究代表者、太田弘道)によった。ここに記して謝意を表する。

文 献

- 1) 宮下恒雄, 吉越英之, 松井正治, 田島 治, 福与 寛: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1974
- 2) 高橋愛和, 高橋礼二郎: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 37
- 3) D. M. NAVARRO, 高橋礼二郎, 八木順一郎: 鉄と鋼, **72** (1986), S 97
- 4) 小島清志, 高城俊介, 黒川 博, 春名淳介, 高田 司, 田中 務: 鉄と鋼, **73** (1987), S 103
- 5) 秋山友宏, 高橋礼二郎, 八木順一郎: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 306
- 6) 井上 衛, 渡辺秀美, 神山久朗, 高谷孝一, 小田 豊: 鉄と鋼, **72** (1986), S 885
- 7) 秋山友宏, 芦沢芳夫, 高橋礼二郎, 八木順一郎: 選研彙報, **44** (1988), p. 191
- 8) W. J. PARKER, R. J. JENKINS, C. P. BUTLER and G. L. ABBOTT: J. Appl. Phys., **32** (1961), p. 1976
- 9) R. E. TAYLOR: High temp. -High Pressures, **11** (1979), p. 43
- 10) Y. TAKAHASHI: Inter. J. Thermophys., **5** (1984), p. 41
- 11) 太田弘道, 早稲田嘉夫: 窯業協会誌, **94** (1986), p. 295
- 12) H. OHOTA, Y. WASEDA: High Temp. Mater. Processes, **7** (1986), p. 179
- 13) 太田弘道, 徐 仁 国, 早稲田嘉夫, 四家 章: 熱物性, **2** (1988), p. 59
- 14) 高橋洋一, 安積忠彦, 菅野昌義: 熱測定, **8** (1981), p. 62
- 15) R. C. HECKMAN: J. Appl. Phys., **44** (1973), p. 1455
- 16) I. -K. SUH, H. OHTA and Y. WASEDA: J. Mater. Sci., **22** (1988), p. 757
- 17) 佐藤享司, 西川泰則, 田村 勇: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1137
- 18) A. WATTS and J. K. WRIGHT: Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process Extr. Metall.), **91** (1982), p. C18
- 19) A. WATTS, J. K. WRIGHT and J. VALE: Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process Extr. Metall.), **89** (1980), p. C132
- 20) B. KITAEV, Y. G. YAROSHENKO and V. D. SUCHKOV: Heat Exchange in Shaft Furnace (1967), p. 217 [Pergamon Press Ltd.]
- 21) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry (1979), p. 184 [Pergamon]