

$R_2O-CaO-SiO_2$ (R=Li, Na, K) スラグの熱伝導度とその推算

小澤 純仁*・遠藤 (小嶋) 理恵*²・須佐 匡裕*²

Thermal Conductivity Measurements and Prediction for $R_2O-CaO-SiO_2$ (R=Li, Na, K) Slags

Sumito OZAWA, Rie (KOJIMA) ENDO and Masahiro SUSA

Synopsis : Thermal conductivities of $Li_2O-CaO-SiO_2$, $K_2O-CaO-SiO_2$ and $37CaO-63SiO_2$ slags have been determined using the non-stationary hot wire method over a wide temperature range between room temperature and 1823K to propose a prediction equation for thermal conductivities of $R_2O-CaO-SiO_2$ slag melts, where R represents Li, Na and K. The temperature coefficients of thermal conductivities for all the samples were negative in the liquid state. The thermal conductivities of slags having the same SiO_2 concentration, *i.e.*, the same NBO/T (number of non-bridging oxygens per tetrahedrally coordinated atom), decreased by replacement of CaO with R_2O but took almost the same value at their liquidus temperatures (T_L), irrespective of the $(\%R_2O)/(\%CaO)$ ratio. Furthermore, plotting the thermal conductivities against T/T_L (temperature normalised by T_L) shows that the thermal conductivities for the melts are not dependent upon the $(\%R_2O)/(\%CaO)$ ratio within experimental scatter as long as the SiO_2 concentration is kept constant. On the basis of this finding, an empirical prediction equation has been proposed for thermal conductivities of $R_2O-CaO-SiO_2$ melts.

Key words : thermal conductivity; slag; mold flux; CaO; SiO_2 ; Li_2O ; K_2O .

1. 緒言

鉄鋼精錬プロセスでは、高炉、転炉および連続鋳造などの工程において、多種多様なスラグ・フラックスが使用されている。これらのスラグは、各工程において必要とされる物理的および化学的特性を満たすように、成分調整されている。例えば、連続鋳造工程において使用されているモールドフラックスは、鋳片/鋳型間の潤滑および鋳片の抜熱速度の制御などの役割を担っているため、流動性と伝熱特性に重点をおいて設計されている。このためには、粘性係数や熱伝導度などの各種物性値が必要となる。

熔融スラグの熱伝導度に関しては、過去にいくつか報告されているが¹⁻⁹⁾、密度や粘性係数などの他の物性値¹⁰⁾と比較すると極端に報告例が少ないのが現状である。これは、高温では輻射および対流の影響を受けやすく、正確な測定が困難なためである。また、実操業において使用されているスラグの化学組成範囲は幅広く、さらに、機能の向上を目的として日々更新されているため、現在および将来にわたって使用する全てのスラグの熱伝導度を測定することは現実問題として不可能である。以上を鑑みると、所期の熱伝導度を持つスラグを効率的に設計するためには、熱伝導度データの蓄積および整備を行い、組成および温度の関数

として熱伝導度の推算式を構築することが必要不可欠であると考えられる。

現在用いられているスラグは、いずれの工程においても、 $CaO-SiO_2$ を基本系としており、これに Na_2O 、 Al_2O_3 、 Li_2O 、 FeO 等が添加された多元系シリケートである。したがって、熱伝導度データの蓄積および整備の点では、 $CaO-SiO_2$ の熱伝導度に及ぼす第3成分の影響を系統的に調査することが有効であると考えられる。

一方、推算式に関しては、スラグの構造に基づくものや単純にフィッティングによって求める方法が挙げられる。学術的な点からは、前者の方法に基づいて推算式を構築することが、スラグの性質を理解する上で役立つと考えられる。

一般的に、シリケートガラスおよび融体の熱伝導は、シリケートネットワーク(≡Si-O-Si≡)を伝導の媒体としていられる¹¹⁾。すなわち、格子振動がSi原子と架橋酸素(bridging oxygen: BO)との間を伝播することにより熱が伝達する。ここで、シリケートに Na_2O や CaO などのシリカネットワークを切断する化合物(network modifier)を添加すると、ネットワークが切断され、非架橋酸素(non-bridging oxygen: NBO)が生成する。非架橋酸素とカチオン(Ca^{2+} や Na^+)との結合はイオン結合であり、このネット

平成18年10月2日受付 平成19年2月9日受理 (Received on Oct. 2, 2006; Accepted on Feb. 9, 2007)

* 東京工業大学理工学研究科材料工学専攻 (現: JFEスチール (株)) (Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology, now JFE Steel Corporation, 2-2-1 Ookayama Meguro-ku Tokyo 152-8552)

*² 東京工業大学理工学研究科材料工学専攻 (Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology)

ワークの切断箇所では、Si-BO結合と比較すると、結合力が弱くなり、熱伝導が非効率的になる¹²⁾。

Mills¹¹⁾は、液相線温度(T_L)における熔融シリケートの熱伝導度は、NBO/Tが小さいほど、大きくなると報告している。ここで、NBO/Tは4配位構造をとるカチオン(Siイオン、Alイオンなど)1個あたりの非架橋酸素の数を意味する。また、OzawaとSusa¹³⁾は、この考えを熔融状態の任意温度の熱伝導度まで拡張すべく、Na₂O-CaO-SiO₂の熱伝導度を測定している。その結果、NBO/Tが同じであれば、(%Na₂O)/(%CaO)比に関わらず、熔融状態の熱伝導度は液相線温度で規格化した温度(T/T_L)の関数として表されることを見出している。しかしながら、他のアルカリ酸化物を含む場合については、調査されていない。そこで、本研究では、CaO-SiO₂、Li₂O-CaO-SiO₂およびK₂O-CaO-SiO₂の熱伝導度を測定し、CaO-SiO₂の熱伝導度に及ぼすアルカリ酸化物の影響を系統的に調査することで、R₂O-CaO-SiO₂ (R=Li, Na, K)の熱伝導度の推算式を構築することを目的とする。

2. 実験方法

2.1 試料作製

本研究に用いたスラッグの組成をTable 1に示す。CaO-SiO₂スラッグ組成は、37(mol%)CaO-63SiO₂とした。また、Li₂O-CaO-SiO₂およびK₂O-CaO-SiO₂のSiO₂濃度は、60または70 mol%とし、各SiO₂濃度において(%Li₂O)/(%CaO)比および(%K₂O)/(%CaO)比を変化させた。

試料作製は以下の手順で行った。SiO₂、Li₂CO₃およびK₂CO₃は、アルミナるつぼに入れ、473Kで24h乾燥させた。また、CaOは、CaCO₃粉末を1273Kで24h熱分解して作製した。これらのCaO、SiO₂およびLi₂CO₃もしくはK₂CO₃の粉末を所定の組成比で秤量し、アルミナ乳鉢で混合後、50 cm³の白金るつぼに入れて融解した。このとき試料中の気泡を除去し、かつ試料を均一な組成にするために、液相線温度よりも100K以上高い温度において融解し、600s保持した。熔融試料を銅板上に流し込むことで急冷し、ガラス試料を得た。試料組成をより均一にするために、得られた試料をステンレス製乳鉢で砕き、上記と同様の手順で溶解・冷却を行い、実験に供するガラス試料を作製した。

試料の液相線温度は、示差熱分析(DTA)により決定した。ここで、昇温・降温速度は、10K min⁻¹とした。

2.2 熱伝導度測定

Fig. 1に示すように、熱伝導度の測定には非定常熱線法を用いた¹⁾。非定常熱線法は、試料内に設置したヒーター(金属細線)に一定電流を供給し、ジュール熱を発生させ、これによるヒーターの温度上昇速度より熱伝導度を決定する方法である。熱伝導度 λ はフーリエの熱伝導方程式の近似解から次式のように与えられる¹⁴⁾。

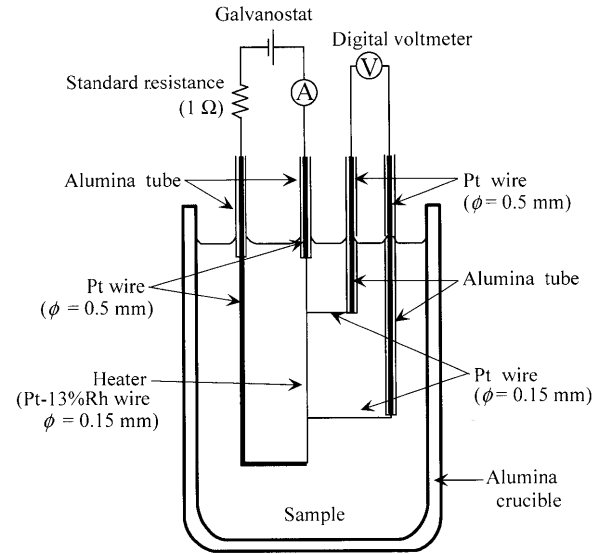


Fig. 1. Sectional view of experimental cell for non-stationary hot wire method.

$$\lambda = \frac{Q}{4\pi} \frac{d\Delta T}{d \ln t} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 ΔT はヒーターの温度上昇、 t は時間、 Q はヒーターの単位長さあたりの発熱速度である。すなわち、 Q とヒーターの温度上昇速度($d\Delta T/d \ln t$)を測定することにより、 λ を求めることができる。

実際の測定においては、 ΔT はヒーターのある2点間の電位差変化(ΔV)として4端子法により測定し、 $\Delta T = \Delta V / I\alpha_T R_{273}$ の関係より求めた。ここで、 I は供給電流、 α_T はTKにおけるヒーターの抵抗の温度係数、 R_{273} は273Kにおけるヒーターの測定端子間の抵抗である。この関係を用いると、式(1)は以下のように表される。

$$\lambda = \frac{I^3 \alpha_T R_{273} X_T}{4\pi} \frac{d\Delta V}{d \ln t} \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 X_T はTKにおけるヒーターの単位長さあたりの抵抗である。

ヒーターには、直径0.15 mm、長さ40 mmのPt-13%Rh線を用いた。4端子法によるヒーターの抵抗変化測定のための検出端子は直径0.15 mmのPt線であり、端子間距離は約20 mmとし、正確な長さはノギスを用いて測定した。これらの端子を炉外に延長するために、リード線として直径0.5 mmのPt線を用いた。

熱伝導度の測定は、以下の手順で行った。内径24 mm、高さ150 mmのアルミナるつぼに、熔融状態において深さ約80 mmとなるように試料を入れ、これを電気炉内にあらかじめ設置してある黒鉛るつぼ内に挿入した。ここで、黒鉛るつぼは、試料をより広い均熱帯中に設置するために用い、これにより、定常対流の抑制を図った。一方、37CaO-63SiO₂については、試料とアルミナるつぼとの反

応性が高いため、内径44 mm、高さ55 mmのPtるつぼのみを使用した。

試料を液相線温度より約100K高い温度において融解後、測定用プローブを試料中央に垂直に浸漬した。定電流発生装置を用いて0.75~2.0 Aの一定電流をヒーターに供給した。このときの電流値*I*は、1 Ωの標準抵抗の電位差を測定することで、オームの法則より算出した。また、電位差変化(Δ*V*)の測定には、パーソナルコンピューターに接続したデジタルマルチメーターを用い、0.04 sのサンプリング間隔でΔ*V*を読み取った。熱伝導度の測定は、液相線温度より約100K高い温度から開始し、約100Kおきに室温まで降温過程で行った。引き続き、室温から1823Kまで昇温過程で測定を行い、再現性を確認した。測定は各温度において少なくとも3回行い、各測定間隔は約900 sとした。また、測定雰囲気は黒鉛の燃焼を防ぐためにArとした。

2.3 組成分析

熱伝導度測定後、誘導結合プラズマ発光分析(ICP)および波長分散型蛍光X線分析(XRF)により組成分析を行った。その結果もTable 1に合わせて示してある。測定後のLi₂O-CaO-SiO₂およびK₂O-CaO-SiO₂の試料には、Al₂O₃が含まれている。これは、熱伝導度測定にアルミナるつぼを用いたためである。測定後のAl₂O₃濃度は、(%CaO)/(%SiO₂)比が高くなるにつれて増加し、その最大値は、20Li₂O-20CaO-60SiO₂における4.9 mol%である。この場合においても、Li₂OおよびCaOの秤量組成からのずれは1.4%以下であり、その(%Li₂O)/(%CaO)比は混合比と同じとみなすことができる。さらに、Al₂O₃濃度は、多くの試料で2 mol%以下であることから、本研究の解析は、配合組成を用いて行うこととする。

3. 実験結果

測定結果の1例として、Fig. 2に1698Kにおける20K₂O-20CaO-60SiO₂融体の熱伝導度測定時のヒーターの端子間電圧と時間の関係を示す。ヒーターに流した電流は1.0 Aである。通電後、0.8~4.0 s間においてΔ*V*とln*t*の間に直線関係がある。この前後の時間帯では、Δ*V*は直線に対して下方に逸脱している。この逸脱は、通電開始直後から0.4 s以内においては、供給電流が主にヒーター自身の加熱に使用されたこと、4 sより長時間側では、試料内部に非定常的対流が発生したことによると考えられる¹³⁾。このような理由により、熱伝導度は、通電開始後0.8~4.0 sにおける直線の傾き(dΔ*V*/d ln*t*)から式(2)を用いて算出した。

Fig. 3(a)に37CaO-63SiO₂の1000K以上の温度における熱伝導度を示す。測定はプローブおよび試料を交換して2回行い、黒および白抜きのプロットはそれぞれ降温および昇温過程におけるデータを示している。降温および昇温過程の一連の測定のばらつきは、±15%以内である。また、2

Table 1. Nominal and analysed chemical compositions of slag samples (in mol%).

Nominal				Analysed				
Li ₂ O	K ₂ O	CaO	SiO ₂	Li ₂ O	K ₂ O	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
		37	63			36.9	63.1	0.0
10		30	60	9.2		28.4	58.8	3.6
20		20	60	18.6		18.9	57.6	4.9
30		10	60	28.2		9.4	57.9	4.5
10		20	70	8.8		20.4	69.1	1.7
20		10	70	19.0		10.4	69.0	1.6
	10	30	60		9.4	30.7	58.6	1.3
	20	20	60		19	20.1	60.4	0.5
	30	10	60		29.5	11.1	59.3	0.1
	10	20	70		9.9	20.4	69.5	0.2
	20	10	70		9.4	20.2	70.1	0.3

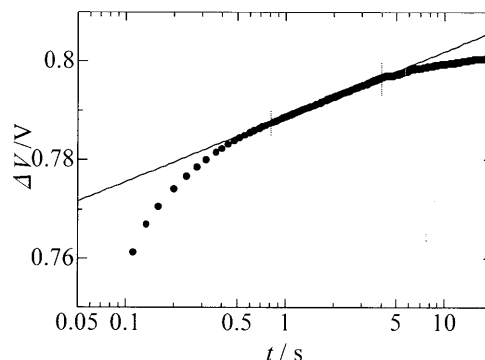


Fig. 2. Voltage change (Δ*V*) as function of logarithm of time (ln*t*) in measurement for 20K₂O-20CaO-60SiO₂ melt at 1698K.

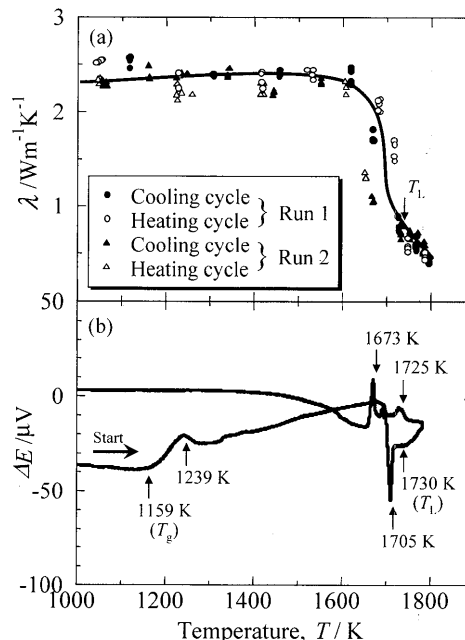


Fig. 3. (a) Temperature dependence of thermal conductivity for 37CaO-63SiO₂ slag and (b) its DTA result.

回の測定間の差は±20%以内となっている。熱伝導度は、室温から約1650Kまでは温度依存性を示さず、約1700K以上の温度において急激ではあるが、連続的に低下している。測定後に室温において目視観察を行ったところ、試料は白色であり、結晶化していた。

Fig. 3(b)に同試料のDTAによる測定結果を示す。1000K以下においては、吸熱および発熱ピークは観測されなかった。昇温過程の1159Kにおけるベースラインの変化はガラス転移温度(T_g)、1239Kの発熱ピークは結晶化温度に対応していると考えられる。また、1705Kおよび1730Kの吸熱ピークは、それぞれCaO·SiO₂とSiO₂の共融およびSiO₂の融解に対応すると考えられる¹⁰⁾。この結果より、液相線温度(T_L)を1730Kと決定した。また、昇温過程における、1705~1730Kの温度範囲では、試料は固液共存状態にあったと考えられる。ここで、ガラス転移温度と液相線温度には、 $T_g/T_L \approx 2/3$ という関係があることが知られており^{15,16)}、ガラス転移温度を1159K、液相線温度を1730Kと考えることは妥当であるといえる。一方、降温過程における1725Kおよび1673Kの発熱ピークは、それぞれ初晶SiO₂の晶出およびCaO·SiO₂とSiO₂の共晶に対応していると考えられる。したがって、降温過程における1725~1673Kの温度範囲では、試料は固液共存状態であったと考えられる。

Fig. 3(a)およびFig. 3(b)を合わせて考えると、1700K付近における熱伝導度の急激な変化は、昇温過程では試料の融解、降温過程では試料の凝固に対応している。DTA結果と比較すると、熱伝導度の変化は試料の液相線温度より低い温度から起こっているが、これは、DTAと熱伝導度測定における試料の温度履歴および冷却・昇温速度の違いによるものと考えられる。以上のことから、熱伝導度は、固体状態の方が液体状態よりも大きく、融解に際して急激かつ連続的に減少することがわかる。熱伝導度が急激に変化する1700K付近では、試料は液相および固相の2相状態にある。このとき、ヒーターより与えられた熱は、固相の融解にも使用されることになるため、1700K付近の熱伝導度は、見かけの値を示していると考えられる。

Fig. 4および5にLi₂O-CaO-60SiO₂およびLi₂O-CaO-70SiO₂の熱伝導度の温度依存性を示す。図中の矢印は、各試料の液相線温度を示している。20Li₂O-20CaO-60SiO₂および20Li₂O-10CaO-70SiO₂において、低温域に熱伝導度の値が存在しないのは、測定中にヒーターが切れてしまい、測定が継続できなかったためである。この主因は、試料の結晶化による体積収縮であると考えられる。融体状態の熱伝導度は、(i)全ての組成で負の温度依存性を示している。また、(ii)同一のSiO₂濃度では、熱伝導度は(%Li₂O)/(%CaO)比が高い試料ほど小さくなるが、(iii)液相線温度においてはほぼ一致している。固体状態の熱伝導度の温度依存性は、Li₂O-CaO-60SiO₂では負、Li₂O-CaO-70SiO₂では正となり、SiO₂濃度の違いにより温度依存性が異なる。固体スラッグの熱伝導度の温度係数は、結晶化度が低いときには正であり、結晶化度が高くなるにつれて負へと変化すると報告されている¹⁷⁾。したがって、Fig. 4および5における固体状態の熱伝導度の温度依存性の違いは、試料の結晶化度の違いによるものと考えられる。

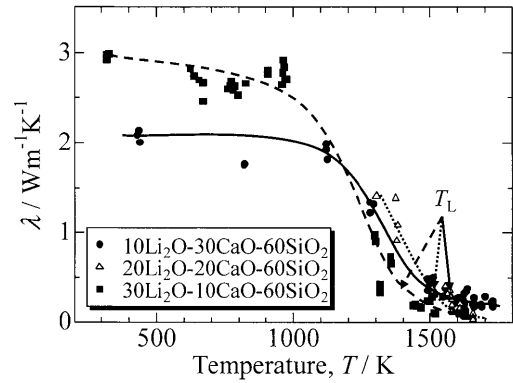


Fig. 4. Temperature dependence of thermal conductivities for Li₂O-CaO-60SiO₂ slags.

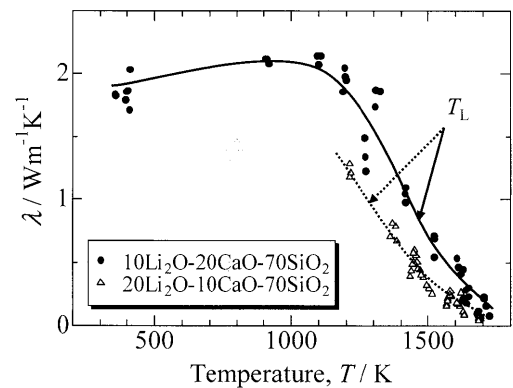


Fig. 5. Temperature dependence of thermal conductivities for Li₂O-CaO-70SiO₂ slags.

Fig. 6および7にK₂O-CaO-60SiO₂およびK₂O-CaO-70SiO₂の熱伝導度の温度依存性を示す。融体状態の熱伝導度は、全ての組成で負の温度依存性を示している。また、同一のSiO₂濃度では、(%K₂O)/(%CaO)比が高い試料ほど、熱伝導度は小さくなる。これらは、Li₂O-CaO-SiO₂と同様の傾向である。一方、固体状態の熱伝導度の温度依存性は、全ての試料において正である。DTAの結果では、全試料において結晶化にともなう発熱ピークは存在しなかった。また、熱伝導度測定後、室温において目視観察したところ、試料は透明であり、結晶化していなかった。したがって、固体の熱伝導度は、ガラス状態に対応していると考えられる。

CaO-SiO₂およびR₂O-CaO-SiO₂の液相線温度における熱伝導度の値をOzawaとSusa¹³⁾の報告値とともにTable 2に示す。Table 2には、NBO/Tの値も合わせて示してある。ここでは、不純物として試料中に混入したAl₂O₃は微量のため、NBO/Tの計算に考慮していない。NBO/Tが大きくなると、液相線温度における熱伝導度の値は小さくなっている。これは、Mills¹¹⁾の報告と同様の傾向である。また、液相線温度におけるR₂O-CaO-SiO₂の熱伝導度の値は、同一のSiO₂濃度であれば、R₂O濃度に依存せず、同程度の値となっている。

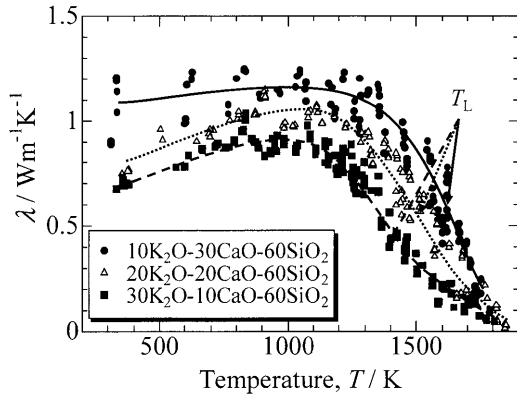


Fig. 6. Temperature dependence of thermal conductivities for $K_2O-CaO-60SiO_2$ slags.

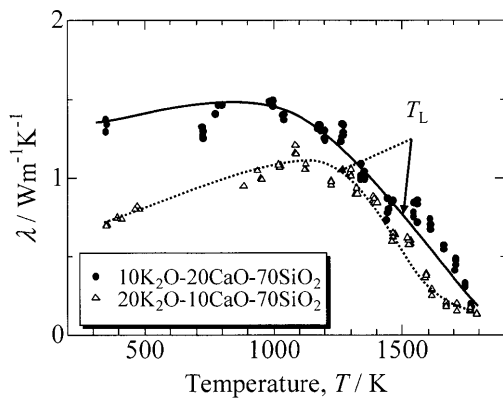


Fig. 7. Temperature dependence of thermal conductivities for $K_2O-CaO-70SiO_2$ slags.

4. 考察

Ozawa と Susa¹³⁾は、 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 系融体の熱伝導度を温度および組成の関数として測定し、液相線以上の温度における熱伝導度について、以下のように報告している。

- (1) 熔融 $Na_2O-CaO-SiO_2$ の熱伝導度は、 SiO_2 濃度一定 (NBO/T の値が一定) の場合、CaO を Na_2O に置換するにつれて低下するが、液相線温度においては、 $(\%Na_2O)/(\%CaO)$ 比によらず一致する。
- (2) SiO_2 濃度一定で、 $T/T_L > 0.9$ の場合には、熱伝導度は $(\%Na_2O)/(\%CaO)$ 比には依存せず、 $\lambda = a(T/T_L)^{-1} + b$ (ただし、 a および b は定数) の式で表される。

Li および K は、Na と同じくアルカリ金属であることから、その氧化物を含む $Li_2O-CaO-SiO_2$ および $K_2O-CaO-SiO_2$ 系においても、上記と同様の傾向があると考えられる。そこで、以下では、 $Li_2O-CaO-SiO_2$ および $K_2O-CaO-SiO_2$ においても、上記の傾向があることを確かめ、 $R_2O-CaO-SiO_2$ の熱伝導度の推算方法を提案する。

4.1 $CaO-SiO_2$ の熱伝導度に対するアルカリ金属の影響

Fig. 8 に $37CaO-63SiO_2$ および $10R_2O-30CaO-60SiO_2$ の熱伝導度の温度依存性を示す。また、著者らの $10Na_2O-30CaO-60SiO_2$ の結果も合わせて示す¹³⁾。図中の矢印

Table 2. Liquidus temperature, thermal conductivity and NBO/T values of $R_2O-CaO-SiO_2$ slags.

Composition	T_L / K	$\lambda / W m^{-1} K^{-1}$	NBO/T	Reference
$37CaO-63SiO_2$	1730	0.73	1.17	
$10Li_2O-30CaO-60SiO_2$	1558	0.35	1.33	
$20Li_2O-20CaO-60SiO_2$	1506	0.40	1.33	
$30Li_2O-10CaO-60SiO_2$	1379	0.41	1.33	
$10Li_2O-20CaO-70SiO_2$	1422	0.87	0.86	
$20Li_2O-10CaO-70SiO_2$	1226	0.94	0.86	
$10K_2O-30CaO-60SiO_2$	1643	0.64	1.33	
$20K_2O-20CaO-60SiO_2$	1568	0.58	1.33	
$30K_2O-10CaO-60SiO_2$	1400	0.45	1.33	
$10K_2O-20CaO-70SiO_2$	1523	0.79	0.86	
$20K_2O-10CaO-70SiO_2$	1193	1.03	0.86	
$20Na_2O-40CaO-40SiO_2$	1693	0.11	3	13)
$40Na_2O-20CaO-40SiO_2$	1463	0.13	3	13)
$10Na_2O-40CaO-50SiO_2$	1598	0.17	2	13)
$25Na_2O-25CaO-50SiO_2$	1503	0.16	2	13)
$40Na_2O-10CaO-50SiO_2$	1313	0.18	2	13)
$5Na_2O-35CaO-60SiO_2$	1643	0.32	1.33	13)
$10Na_2O-30CaO-60SiO_2$	1583	0.32	1.33	13)
$15Na_2O-25CaO-60SiO_2$	1503	0.38	1.33	13)
$30Na_2O-10CaO-60SiO_2$	1343	0.40	1.33	13)
$10Na_2O-20CaO-70SiO_2$	1453	0.89	0.86	13)
$20Na_2O-10CaO-70SiO_2$	1243	0.89	0.86	13)

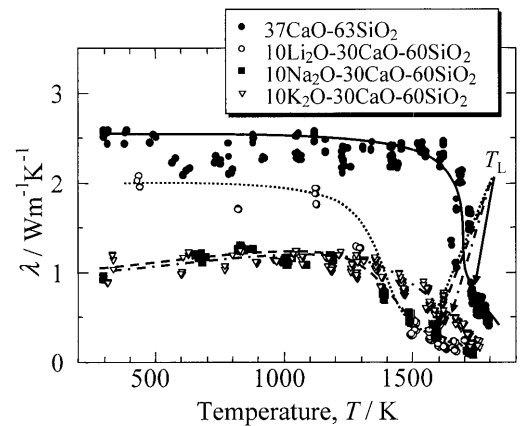


Fig. 8. Temperature dependence of thermal conductivities for $37CaO-63SiO_2$ and $10R_2O-30CaO-60SiO_2$ slags ($R=Li, Na^{13)}$ and K).

は、各試料の液相線温度を示している。同一温度における熔融状態の $10R_2O-30CaO-60SiO_2$ の熱伝導度は、 $37CaO-63SiO_2$ と比較すると、小さくなっている。すなわち、いずれの試料においても、CaO が R_2O に置換されると熱伝導度は減少する。また、Table 2 においても示した $10R_2O-30CaO-60SiO_2$ の各液相線温度における熱伝導度は、 $0.48 \pm 0.16 W m^{-1} K^{-1}$ の範囲にあり、測定のばらつき内で一致している。同様の傾向は、 $(\%R_2O)/(\%CaO)$ 比が異なる場合においても、また、 $R_2O-CaO-70SiO_2$ においても認められる。

CaO の R_2O による置換により熱伝導度が減少することは、次のように解釈することができる。 $37CaO-63SiO_2$ および $R_2O-CaO-60SiO_2$ では、 SiO_2 濃度が同程度であることから、NBO の割合も同程度である。したがって、CaO と R_2O 添加によって形成される NBO の性質、すなわち、添加されたカチオンとその周囲の酸素との結合の強さが熱伝

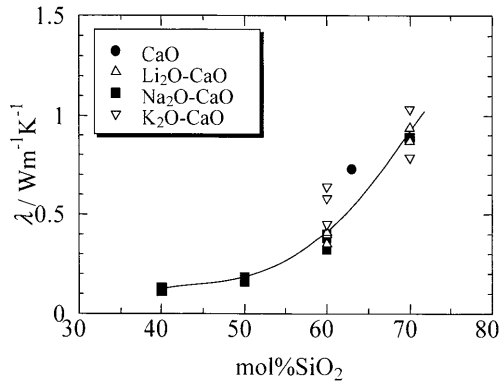


Fig. 9. Relation between thermal conductivities of 37CaO-63SiO₂ and R₂O-CaO-SiO₂ slags (R=Li, Na¹³ and K) at liquidus temperatures and SiO₂ concentration.

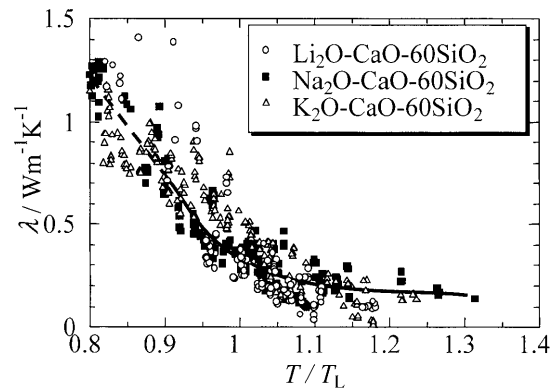


Fig. 10. Dependence of thermal conductivities of R₂O-CaO-60SiO₂ slags on normalised temperature T/T_L where T_L is liquidus temperature.

導度を支配すると考えられる。Table 3にCaOおよびR₂Oのカチオン1個あたりの酸素との結合エネルギーを示す^{18,19}。Ca-O間の結合エネルギーは、R-O間と比較すると、約2倍大きくなっている。これは、アルカリ金属イオンR⁺が1価であり、カルシウムイオンCa²⁺は2価であることに起因する。したがって、シリケート中においても、Ca-NBO結合がR-NBO結合よりも強く、格子振動によるエネルギーをより伝えやすいと考えられる。

4.2 液相線温度におけるR₂O-CaO-SiO₂の熱伝導度

Fig. 9に液相線温度における37CaO-63SiO₂およびR₂O-CaO-SiO₂の熱伝導度をSiO₂濃度の関数として示す。Fig. 9より、R₂Oの種類によらず、SiO₂濃度が増加すると熱伝導度は増加することがわかる。すなわち、OzawaとSusa¹³のNa₂O-CaO-SiO₂系に関する報告(1)は、R₂O-CaO-SiO₂系にも拡張でき、液相線温度におけるR₂O-CaO-SiO₂の熱伝導度は、大概においてSiO₂濃度、言い換えるとNBO/Tにのみ依存し、(%R₂O)/(%CaO)比やR₂Oの種類にはよらないといえる。

4.3 溶融R₂O-CaO-SiO₂の熱伝導度の温度依存性と推算方法

各溶融試料の熱伝導度の温度依存性について比較するために、規格化温度(T/T_L)を導入する。R₂O-CaO-60SiO₂の熱伝導度と T/T_L の関係をFig.10に示す。R₂O-CaO-60SiO₂の熱伝導度は、温度上昇とともに減少し、液相線以上の温度においてはR₂Oの種類によらず、ばらつき±0.15 W m⁻¹ K⁻¹の範囲で一致している。このような傾向はR₂O-CaO-70SiO₂においても認められた。すなわち、熱伝導度を規格化温度に対してプロットすると、その温度依存性は、(%R₂O)/(%CaO)比およびR₂Oの種類によらずに一致する。これは、Table 3に示したR-O間の結合エネルギーに大差がないことに起因すると考えられる。

溶融シリケートの熱伝導度は、以下の理由により、近似的に T^{-1} に比例して減少することが報告されている¹³。フォノンによる熱伝導度は、次式で表される²⁰。

Table 3. Bond energies for R-O¹⁸⁾ and Ca-O.¹⁹⁾

Bond	Bond energy/ kJ·mol ⁻¹
Ca-O	1158
Li-O	665
Na-O	560
K-O	485

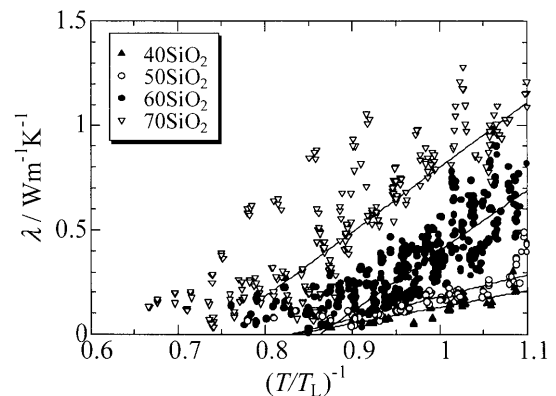


Fig. 11. Relation between thermal conductivities for R₂O-CaO-SiO₂ slags and reciprocal of T/T_L .

$$\lambda = (1/3) \cdot C_v \cdot v \cdot l \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 C_v は単位体積あたりの定容熱容量(JK⁻¹m⁻³)、 v は音速、 l はフォノンの平均自由行程である。酸化物系の C_v と v は、液相線温度以上において温度に強く依存しないことが知られている。したがって、溶融シリケートの熱伝導度の温度依存性は、 l の温度依存性に支配されることになる。 l は、高温においては、 $1/T$ に比例して減少する²⁰。これより、高温において、熱伝導度は $1/T$ に比例すると考えられる。

そこで、Fig.11にR₂O-CaO-SiO₂の熱伝導度をSiO₂濃度別に $(T/T_L)^{-1}$ に対してプロットする。ここで40および50SiO₂のデータは、報告値¹³からの引用である。同一のSiO₂濃度の試料では、(%R₂O)/(%CaO)比やR₂Oの種類が異なっても、同じ形のプロットで示してある。温度範囲

$0.86 < (T/T_L)^{-1} < 1.09$ において、70%SiO₂以外の熱伝導度は、測定の際のばらつき範囲内で $(T/T_L)^{-1}$ と直線関係にある。すなわち、これらのR₂O-CaO-SiO₂系の熱伝導度は、SiO₂濃度（またはNBO/T）と $(T/T_L)^{-1}$ との関数として表すことができる。

以上のことより、R₂O-CaO-SiO₂の熱伝導度を次式で表すこととする。

$$\lambda = a(T/T_L)^{-1} + b \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 a および b は、定数であり、それぞれFig.11の直線の傾きおよび切片から求められる。Fig.12に、定数 a および b とSiO₂濃度との関係を示す。精度には問題があるが、SiO₂濃度70 mol%の場合も参考のために示してある。SiO₂濃度が増加すると、 a は減少、 b は増加している。本研究では、40~70% SiO₂濃度の範囲で熱伝導度の測定を行ったため、Fig.12における a および b を40% SiO₂を軸として、2次式に回帰する。

$$a = A(z-40)^2 + B \dots \dots \dots (5)$$

$$b = C(z-40)^2 + D \dots \dots \dots (6)$$

ここで、 z はmol%SiO₂を表し、 $A=4.3 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ mol} \%^{-2}$ 、 $B=0.66 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $C=-3.8 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ mol} \%^{-2}$ 、 $D=-0.53 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である。式(4)を用いると、熔融R₂O-CaO-SiO₂の熱伝導度は、そのSiO₂濃度および液相線温度から推定することができる。例として、10Li₂O-30CaO-60SiO₂の熱伝導度推算を取り上げる。SiO₂濃度が60%であるので、式(5)および(6)より $a=2.4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $b=-2.05 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と求められ、また、液相線温度はTable 2より1558Kである。したがって、式(4)は、 $\lambda=2.4 \cdot (T/1558)^{-1} - 2.05$ と表され、この式より、任意の温度における熱伝導度を求めることができる。なお、この方法で推定した熱伝導度の測定値からの差は、40、50および60% SiO₂において、それぞれ±20%、21%および48%であり、60% SiO₂を除けば、測定の際のばらつきと同程度である。高融点の試料や高反応性の試料の熱伝導度をより測定の容易な組成

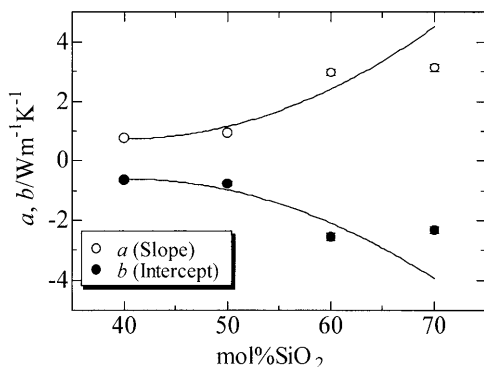


Fig. 12. Relation between values of slope (a) and intercept (b) of straight lines in Fig.11 and SiO₂ concentration

と液相線温度から推定できることから、本推定法は、将来スラグ・フラックスの組成設計に有用であると考えられる。

5. 結言

(1) 37CaO-63SiO₂, $x\text{Li}_2\text{O}-y\text{CaO}-z\text{SiO}_2$ および $x\text{K}_2\text{O}-y\text{CaO}-z\text{SiO}_2$ ($x+y+z=100$, $z=60, 70$) 融体の熱伝導度は全て負の温度依存性を示す。

(2) 同一温度におけるR₂O-CaO-SiO₂融体の熱伝導度は、SiO₂濃度が一定のとき、(%R₂O)/(%CaO)比が高くなるにつれて減少する。

(3) R₂O-CaO-SiO₂ (SiO₂濃度60 mol%以下)の熱伝導度を液相線温度により規格化した温度 (T/T_L) に対してプロットすると、液相線以上の温度領域において、熱伝導度は、(%R₂O)/(%CaO)に依存せず、SiO₂濃度だけに依存する。また、その熱伝導度は規格化温度の逆数に比例する。

(4) R₂O-CaO-SiO₂の熱伝導度は、温度範囲 $0.86 < (T/T_L)^{-1} < 1.09$ において、以下の式で推算できる。

$$\lambda = a(T/T_L)^{-1} + b$$

ここで、 a および b は、以下の式で表される。

$$a = A(z-40)^2 + B$$

$$b = C(z-40)^2 + D$$

ただし、 $A=4.3 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ mol} \%^{-2}$ 、 $B=0.66 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $C=-3.8 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ mol} \%^{-2}$ 、 $D=-0.53 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、 z はmol%SiO₂である。この方法で推算した熱伝導度の精度は、40、50および60% SiO₂において、それぞれ±20%、21%および48%であり、60% SiO₂を除けば測定の際のばらつきと同程度である。

本研究の一部は独立行政法人日本学術振興会研究費補助金で行われた。

文 献

- 1) K.Nagata, M.Susa and K.S.Goto: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), 1417.
- 2) M.Susa, F.Li and K.Nagata: *Ironmaking Steelmaking*, **20** (1983), 201.
- 3) M.Susa, S.Kubota, M.Hayashi and K.C. Mills: *Ironmaking Steelmaking*, **28** (2001), 390.
- 4) M.Hayashi, H.Ishii, M.Susa, H.Fukuyama and K.Nagata: *Phys. Chem. Glasses*, **42** (2001), 6.
- 5) K.Ogino, J.Nishiwaki and K.Yamamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), S683.
- 6) H.Ohta, H.Shibata and T.Kasamoto: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 813.
- 7) R.Eriksson, M.Hayashi and S.Seetharaman: *Int. J. Thermophys.*, **24** (2003), 785.
- 8) R.Eriksson and S.Seetharaman: *Metall. Mater. Trans. B*, **35** (2004), 461.
- 9) S.Inaba, Y.Kimura, H.Shibata and H.Ohta: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 2120.
- 10) *Slag Atlas* 2nd Edition, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, Germany, (1995)
- 11) K.C.Mills: Proc. of 3rd Int. Conf. on Metallurgical Slags and Fluxes,

- Glasgow, The Institute of Metals, (1988), 229.
- 12) K.Nagata and K.S.Goto: Proc. 2nd Int. Symp. on Metallurgical Slags and Fluxes, Lake Tahoe, Nevada, The Metallurgical Society of AIME, (1984), 875.
 - 13) S.Ozawa and M.Susa: *Ironmaking Steelmaking*, **32** (2005), 487.
 - 14) H.S.Carslaw and J.C.Jaeger: *Conduction of Heat in Solids* 2nd Edition, Oxford Univ. Press, U.K., (1959), 264.
 - 15) 作花 濟夫: ガラス科学の基礎と応用, 内田老鶴圃, 東京, (1997), 31.
 - 16) S.Sakka and J. D.Mackenzie: *J. Non-Cryst. Solids*, **6** (1971), 145.
 - 17) S.Ozawa, M.Susa, T.Goto, R.Endo and K.C.Mills: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 413.
 - 18) K.Takahashi and A.Osaka: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **91** (1983), 359.
 - 19) K.Takahashi and T.Yoshio: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **78** (1970), 329.
 - 20) J.M.Ziman: *Electrons and Phonons*, Oxford Univ., U.K., (1960), 259, 289.