

# 固体CaOを分散した熔融シリケートスラグの熱伝導度の測定と推算

須佐 匡裕\*・土田 尚彦\*<sup>2</sup>・遠藤 理恵\*・小林 能直\*

Thermal Conductivity Measurements and Prediction for Molten Silicate Slags with Dispersing CaO Phases

Masahiro SUSA, Naohiko TSUCHIDA, Rie ENDO and Yoshinao KOBAYASHI

**Synopsis :** The present work has aimed to confirm experimentally the applicability of the following prediction equation for thermal conductivity to molten silicate slags with dispersing CaO phase:

$$\lambda_{\text{eff}} = \frac{3\lambda_1 + 2f_0(\lambda_0 - \lambda_1)}{3\lambda_0 + f_0(\lambda_0 - \lambda_1)} \lambda_0$$

where  $\lambda_{\text{eff}}$  is the effective thermal conductivity of the whole system,  $\lambda_0$  and  $\lambda_1$  are the thermal conductivities of the matrix and dispersing phases, respectively, and  $f_0$  is the volume fraction of the matrix phase. The above equation was conventionally proposed to predict thermal conductivities for two-phase systems with dispersing phases such as composite materials, and thus it was required to investigate its applicability to liquid samples with dispersing solid phases. First, thermal conductivity measurements were made at room temperature on silicone oil having polyethylene dispersion and gel and paraffin having alumina dispersion as well as the single phases of the constituent substances. Likewise, thermal conductivities were also measured on molten CaO-3mass%SiO<sub>2</sub>-37mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slags having CaO dispersion at 1743K. These measurements have confirmed that the prediction equation applies to the two-phase systems with dispersing phases used in the present work. Thus, it is likely that thermal conductivities of molten silicate slags with dispersing CaO phase can be predicted from the equation using the thermal conductivities of CaO and molten slags and the volume fraction of CaO at a given temperature as long as no percolation of CaO occurs.

**Key words :** thermal conductivity; multi phase flux; CaO; silicate; hot wire method.

## 1. 緒言

製鋼精錬反応では、従来から石灰系のフラックスが用いられている。このフラックスは、均一な液相のスラグではなく、固体CaOが共存する2相系のスラグである（本研究では、2相系を含めてマルチフェーズ系と称することにす）。精錬反応において、添加されたCaOを高効率に利用することは、スラグ発生量の削減、省資源化およびCO<sub>2</sub>発生抑制に直結し、製鋼プロセスでの環境負荷の低減に寄与すると考えられ、緊急性の高い課題と位置づけられている<sup>1)</sup>。このような背景の下、日本鉄鋼協会の「マルチフェーズフラックスを利用した新精錬プロセス研究会」では、マルチフェーズフラックスの物理化学的性質と界面現象とを明らかにし、それを用いた新規プロセスを提案することを目指して研究が行われている<sup>2)</sup>。

一方で、製鋼精錬反応は高温プロセスであり、マルチフェーズフラックスを用いたプロセスであっても、その操業条件を決定する場合には、熱伝達シミュレーションは重

要な要素技術の1つとなる。さらに、このシミュレーションにおいては、熱伝導度をはじめとする種々の熱物性値が不可欠な入力データとなる。これまで、熔融スラグの熱伝導度に関しては、いくつかの報告がなされているが<sup>3-11)</sup>、固体の分散相を含有する熔融スラグについて、その熱伝導度が測定された例はない。このような理由により、本研究では、固体CaOを分散した熔融シリケートスラグの熱伝導度に焦点を当てることとする。

固体CaOを分散した熔融シリケートスラグの熱伝導度の測定を考えた場合、以下のような問題点が予想される。

- 1) 高温においては、CaOの体積分率や粒径の制御が難しく、分散状態の観察も困難となる。
- 2) 熱伝導度測定のために、試料のある部分を加熱した場合、その熱の一部が加熱部付近のCaOの溶解に使われる可能性があり、熱伝導による熱の散逸を正しく評価できない。
- 3) CaOの融解の結果、CaOの体積分率の変化や液相組成の変化が生じ、どのような試料の熱伝導度を測定して

平成20年4月30日受付 平成20年6月9日受理 (Received on Apr. 30, 2008; Accepted on June 9, 2008)

\* 東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻 (Department of Metallurgy and Ceramics Science, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-2 Ookayama Meguro-ku Tokyo 152-8552)

\* 2 東京工業大学大学院生 (現: キヤノン (株)) (Graduate Student, Tokyo Institute of Technology, now, Canon Incorporation)

いたのかを特定することも困難となる。

以上のように、固体CaOを分散した熔融シリケートスラグの熱伝導度を実測することは極めて難しいといえる。また、将来にわたり、新しい組成のマルチフェーズフラックスが提案されるたびに、その熱伝導度を測定していくことも現実的ではない。

そこで、本研究では、分散相の体積分率や粒径の制御が容易で、分散状態の観察が可能な室温において、固体分散相と母相から成る2相系の見かけの熱伝導度を室温で測定し、このデータに基づいて、その2相系の見かけの熱伝導度を分散相と母相の熱伝導度、およびそれらの体積分率から推算するための式を提案し、これにより、固体CaOを分散した熔融シリケートスラグの熱伝導度を推算することを目的とする。ここで、2相系の物性値は、単相のそれとは異なり、普遍的な値ではないため、2相系の熱伝導度を指す場合には、見かけの熱伝導度ということとする。

2相系の見かけの熱伝導度( $\lambda_{\text{eff}}$ )の推算式に関しては、すでにいくつかの提案がある<sup>12)</sup>。たとえば、式(1)および(2)は、相AおよびBが多層構造をなした試料の見かけの熱伝導度の推算式であり、それぞれ、熱が層に対して平行および垂直に伝導する場合に対応している。

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_A f_A + \lambda_B f_B \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{1}{\lambda_{\text{eff}}} = \frac{f_A}{\lambda_A} + \frac{f_B}{\lambda_B} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $\lambda_A$ および $\lambda_B$ は、それぞれ、相AおよびBの熱伝導度、 $f_A$ および $f_B$ は、それぞれ、相AおよびBの体積分率である。しかしながら、固体CaOを分散した熔融フラックスは、このような多層構造をもっているわけではない。したがって、式(1)や(2)による熱伝導度の推算は適切ではない。また、本研究で取り上げるような分散系についてもいくつかの推算式はあるものの、その有効性は、分散相の体積分率が小さい場合や、分散相と母相の熱伝導度に大きな差がない場合に限られるとされている<sup>12)</sup>。

一方、HattaとTaya<sup>13)</sup>は、等価介在物法により、楕円体介在物を分散した系に対する見かけの熱伝導度の推算式を導き、さらに、球形の分散相をもつ系の見かけの熱伝導度の推算式として、以下のような式を提示している。

$$\lambda_{\text{eff}} = \frac{3\lambda_1 + 2f_0(\lambda_0 - \lambda_1)}{3\lambda_0 + f_0(\lambda_0 - \lambda_1)} \lambda_0 \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $\lambda_0$ および $\lambda_1$ は、それぞれ、母相および分散相の熱伝導度、 $f_0$ は母相の体積分率である。等価介在物法により導いた楕円体介在物分散系に対する推算式に関して、DunnらはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ファイバーを分散した樹脂を用いて、その妥当性を実験的にも検証し<sup>14)</sup>、また、太田と友田も、この推算式は適用範囲が広いという点で優れていると述べているが<sup>15)</sup>、母相が液相である系に対して、その妥当性を実験

的に調査した例は見当たらない。

そこで、本研究では、まず、球形の分散相を有する2相系の見かけの熱伝導度を測定することにより、母相が液相である場合を含めて、式(3)の妥当性を確認することを目的とする。つぎに、熔融フラックス中のCaOは球形ではないが、最も粗い近似として式(3)を適用し、その見かけの熱伝導度を推算することも目的とする。このために、CaO、熔融スラグ、CaO分散熔融スラグの熱伝導度を高温において測定し、先の推算式使用の妥当性を確認する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

推算式の妥当性の確認のためには、固体分散相を有する2相系試料の見かけの熱伝導度が必要となる。CaOおよび熔融シリケートガラスの熱伝導度は、おおよそ7~15 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> (373~1273K)<sup>16)</sup>、0.3~0.9 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> (液相線温度以上)<sup>11)</sup>であり、研究の当初は、CaOを分散した熔融シリケートスラグをできるだけ模擬するために、CaOを分散した水ガラス(熱伝導度約0.3 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> (室温))を試料として用いることを考えた。しかしながら、この場合、CaOが水分を吸収して変質する、あるいはCaOが水ガラスに溶解する、などの問題があった。

そこで、他の組み合わせについて検討したが、固体を液体中に分散させることは意外に困難なことであった。すなわち、一般に非金属の場合には、密度の高い物質ほど、熱伝導度が大きくなる傾向があるために、熱伝導度の差を優先的に考慮すると、分散相の密度が大きくなり、分散相が沈降して、母相中に定常的に分散させることはできなくなる。一方、定常的な分散状態を得るために、密度が互いに近い分散相と母相を選択すると、熱伝導度には顕著な差がつかないことになる。そのため、CaOと熔融シリケートガラスの熱伝導度の差を反映させることができない。本研究では、試行錯誤の結果、測定試料として、以下の3種類を用いることとした。

試料A：ポリエチレンを分散したシリコンオイル

市販のビーズ状のポリエチレン(純度99 mass%, 密度0.91 g cm<sup>-3</sup> (298K))をシリコンオイル(0.97 g cm<sup>-3</sup> (298K))中に懸濁させて試料を作製した。ポリエチレンビーズは、粒径300~500 μm, 500~710 μm, 710~850 μmの3種類を用いた。また、ポリエチレンビーズの体積分率は、0~0.3の間で変化させた。この系では、分散相の密度と母相の密度差が小さく、熱伝導度の測定中は、分散状態を保持することが可能であった。この試料の特徴は、ポリエチレンおよびシリコンオイルの熱伝導度がそれぞれ、0.30 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, 0.16 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>と、互いに近いことであり、このような場合における推算式の妥当性を検討するために用いた。

試料B：アルミナを分散したジェル

母相には、市販のシェービングジェル（ポリエチレングリコール系，以下単にジェルと表記）を用いた。これに、ビーズ状のアルミナ（純度93 mol%，密度3.6 g cm<sup>-3</sup> (298K)）を懸濁させて試料とした。アルミナビーズには、粒径約1 mmと約3 mmの2種類を用いた。また、体積分率は0~0.25の間で変化させた。この系では、ジェルの粘性係数が高く、そのため、アルミナを定常的に分散させることができた。また、この試料の特徴は、分散相が固体、母相が液体であること、アルミナおよびジェルの熱伝導度はそれぞれ、19.3 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>、0.62 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>であり、その差が大きいことである。そのため、CaOを分散した熔融シリケートスラグをよく模擬していると考えられる。

試料C：アルミナを分散したパラフィン

市販のパラフィン（融点341~343K，密度0.91 g cm<sup>-3</sup> (298K)）を融解し、上記のビーズ状のアルミナを懸濁させた後、凝固させて試料を作製した。アルミナビーズとして、粒径約1 mmと約3 mmの2種類を用いた。また、体積分率は0~0.25の間で変化させた。この試料の特徴は、アルミナおよびパラフィンの熱伝導度はそれぞれ、19.3 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>、0.26 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>で、その差は大きい、分散相、母相ともに固体であることである。この点においては、CaO分散熔融シリケートスラグを模擬していないが、試料Bで得られる結果の再現性を他の試料で確認するという位置づけで用いた。

また、CaOを分散した熔融シリケートスラグの見かけの熱伝導度を推算するには、CaOおよび熔融シリケートスラグの各単相の熱伝導度の値が必要となる。CaOに関しては、その焼結体の熱伝導度<sup>16)</sup>は報告されているものの、精錬で用いられるCaOはそのような緻密なものではない。そこで、より実操業に近いCaOの状態をシミュレートするためにCaOの試料を石灰岩から作製した。Table 1に用いた石灰岩の化学組成を示す。まず、石灰岩から直方体の試料(20 mm×20 mm×15 mm)を切り出し、これを1273~1743Kで21.6 ks (6 h)間熱分解した。石灰岩にはCaCO<sub>3</sub>以外の成分も含まれているが、X線回折の結果、熱分解後の試料にはCaO以外のピークは観測されなかった。熱分解温度の違いにより、CaOの気孔率に差が生じる可能性がある。この気孔率を評価するために、試料の質量を電子天秤で、その各辺の長さをノギスで測定し、見かけの密度を算出し、CaOの理論密度(3.32 g cm<sup>-3</sup>)<sup>16)</sup>と比較した。その結果、気孔率約0.2~0.5の試料が得られ、これを後述するCaOの室温における熱伝導度の測定に用いた。

熔融シリケートスラグに関しては、マルチフェーズフラックスの本来の意味を考えると、CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO系の試料を採用すべきであるが、後述する熱伝導度測定プローブや容器との反応性の点でその使用が困難であった。そこ

Table 1. Chemical compositions of limestone used for thermal decomposition.

Composition	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	SrO	CO <sub>2</sub>
mass %	0.050	0.196	0.012	0.016	0.005	55.936	0.034	43.756

Table 2. Chemical compositions of CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slags before and after thermal conductivity measurement.

	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Before	60.2	36.9	2.9
After	59.9	36.5	3.6

で、1743KにおいてCaOと平衡する組成であるCaO-3mass%SiO<sub>2</sub>-37mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>17)</sup>を試料として採用した。この試料の作製には、市販の特級試薬のCaCO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を用いた。CaCO<sub>3</sub>を1323Kで43.2 ks (12 h)以上熱分解し、CaOを得た後、SiO<sub>2</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉と混合し、1743K以上で18 ks (5 h)以上保持し溶製した。蛍光X線分析の結果、作製されたスラグの組成は、Table 2に示すように、CaO-2.9mass%SiO<sub>2</sub>-36.9mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であった。なお、試料の表記は簡単のためにCaO-3mass%SiO<sub>2</sub>-37mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とする。

さらに、CaOを分散した熔融シリケートスラグの見かけの熱伝導度の推算値の妥当性を確認するために、CaOとCaO-3mass%SiO<sub>2</sub>-37mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の2相系の試料についても測定を行った。CaOとしては上記の石灰岩から作製したものをを用いたが、実際の操業条件を考慮して<sup>18)</sup>、気孔率が0.3~0.4のCaOを選択した。熱分解して得られたCaO塊をアルミナ乳鉢で粉碎し、ふるいで直径1~2 mmのCaO粒を選別し、これを1743Kにてアルミナるつぼ中で融解したCaO-3mass%SiO<sub>2</sub>-37mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スラグに懸濁させた。CaO分散相の体積分率は、各相の質量と1743Kにおける密度(CaO: 2.19 g cm<sup>-3</sup>、スラグ: 3.37 g cm<sup>-3</sup>)より計算した。ここで、CaOの密度は室温の理論密度<sup>16)</sup>、その線膨張係<sup>19)</sup>の値、及び気孔率0.34を用いて、またスラグの密度は近い組成のスラグの密度<sup>20)</sup>から見積もった。

2.2 熱伝導度測定

熱伝導度の測定には、主に非定常熱線法<sup>3-6,10,11)</sup>を用いた。この方法では、Fig. 1に示すように試料内に設置したヒータ（金属細線）に一定電流を供給し、ジュール熱を発生させ、これによるヒータの温度上昇速度より熱伝導度を決定する。このとき熱伝導度λは、次式のように与えられる<sup>21)</sup>。

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

ここで、ΔTはヒータの温度上昇、tは時間、Qはヒータの単位長さあたりの発熱速度である。すなわち、実験におい

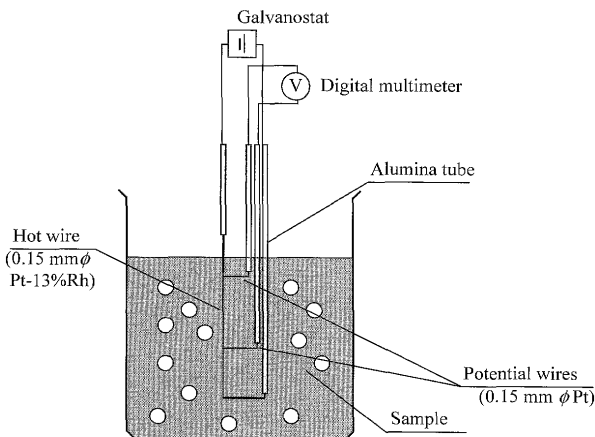


Fig. 1. Experimental cell for thermal conductivity measurement by non-stationary hot wire method.

では、 $Q$ とヒータの温度上昇速度( $d\Delta T/d\ln t$ )を測定することにより、 $\lambda$ を求めることができる。

本研究では、ヒータには直径0.15 mm、長さ約40 mmのPt-13%Rh線を用いた。また、ヒータの温度上昇 $\Delta T$ を四端子法に基づいて電圧上昇 $\Delta V$ として測定するための検出端子をヒータに取り付けた。この検出端子は直径0.15 mmのPt線であり、端子間の距離は約20 mmとし、この正確な距離はノギスにより測定した。外部回路へのリード線としては、直径0.5 mmのPt線を用いた。なお、ヒータへの供給電流は、これまでの研究結果より<sup>11)</sup>1 Aとし、正確な値は標準抵抗を用いて決定した。

測定は、シリコンオイル、ジェル、パラフィン、アルミナおよび2相系試料A~Cについては室温のみで行った。アルミナの測定には、アルミナビーズと同規格の直径約60 mmの焼結体を用いた。この試料を2つに切断し、切断面で熱線法のプローブを挟み込んで固定した。一方、CaOの測定は室温から約1400 Kで、また、熔融シリケートスラグおよびCaOを分散した熔融シリケートスラグの測定は1743 Kにおいて行った。CaOの測定には、上記のアルミナと同様の方法を用いた。また、CaOを分散した熔融シリケートスラグの測定はアルミナつぼ(内径36 mm、厚さ3 mm、全長150 mm)を用いて行い、スラグの組成変化は、蛍光X線分析で調査した。以上の測定は、いずれも同条件下で3回行い、再現性を確認した。

ポリエチレンビーズの熱伝導度については、温度波による熱拡散率測定法<sup>22)</sup>により熱拡散率 $\kappa$ の測定を行い、アルキメデス法により実験的に求めた密度 $\rho$  ( $0.91 \text{ g cm}^{-3}$ )および比熱 $C_p$  ( $2.23 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )の値<sup>23)</sup>を用いて、 $\lambda = \rho C_p \kappa$ の関係より求めた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 単相試料の熱伝導度

測定結果の一例として、Fig. 2に室温のジェルについて

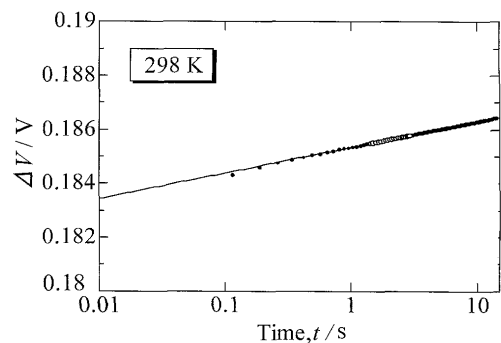


Fig. 2. Voltage change ( $\Delta V$ ) as function of logarithm of time ( $\ln t$ ) in measurement for gel at room temperature.

Table 3. Thermal conductivities for silicone oil, gel, paraffin, polyethylene and alumina at room temperature and molten  $\text{CaO-3mass\%SiO}_2\text{-37mass\%Al}_2\text{O}_3$  slag at 1743K.

Sample	silicone oil	gel	paraffin	polyethylene	alumina	slag (1743K)
Thermal conductivity ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	0.16	0.62	0.26	0.30	19.3	0.25

測定した際に得られたヒータの端子間電圧 $\Delta V$ と時間の対数 $\ln t$ の関係を示す。本試料は、粘性が高いため、測定時間内には対流が起こらず、 $\Delta V$ と $\ln t$ の間には非常に良い直線性が得られている。この直線の傾き( $d\Delta V/d\ln t$ )を( $d\Delta T/d\ln t$ )に換算し<sup>11)</sup>、式(4)を用いて、熱伝導度を算出した。

Table 3に、シリコンオイル、ジェル、パラフィン、ポリエチレンおよびアルミナの室温における熱伝導度の測定結果を示す。ここで、ポリエチレンの値のみ温度波による熱拡散率測定法によって決定したものである。また、前述した2・1の試料A~Cの説明においては、これらの熱伝導度の値を記載した。なお、後述する分散系の見かけの熱伝導度の式(3)による推算には、各単相の熱伝導度の値としてこれらの値を用いることとする。

Fig. 3は石灰岩を熱分解して得たCaOの室温における熱伝導度を気孔率の関数として示したものである。気孔率0の点はKingeryらによる気孔率0.09での測定値の中で、もっとも室温に近い100°Cでの値を、気孔率0に見積りなおした参考値である。熱分解は1273~1743 Kの温度範囲で行ったが、熱分解温度で気孔率を制御することはできなかった。したがって、熱分解温度と気孔率の間には特に相関はない。このために、Fig. 3には様々な温度で作製されたCaOのデータが含まれている。熱分解温度の違いにより、気孔率以外の組織因子も変化している可能性があるが、Fig. 3より、CaOの熱伝導度は気孔率と強い相関があり、

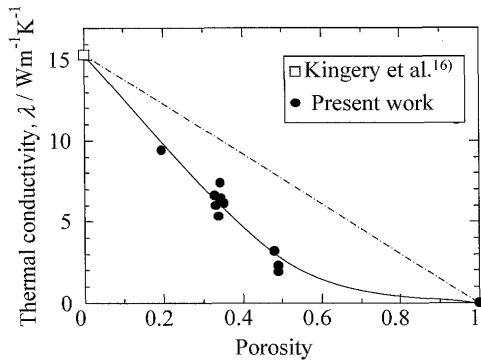


Fig. 3. Thermal conductivity at room temperature of CaO produced from limestone by thermal decomposition as function of porosity.

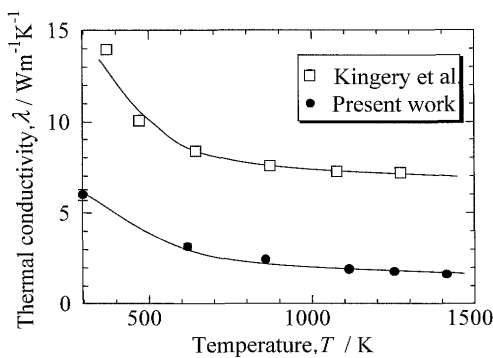


Fig. 4. Thermal conductivities of CaO having porosities of about 0.34 and 0.09 as functions of temperature; data for the latter were reported by Kingery et al.<sup>16)</sup>

気孔率が0~0.5の範囲では、その熱伝導度は気孔率に比例して低下することがわかる。一方で、実用されているCaOの気孔率は0.3~0.4とされている<sup>18)</sup>。したがって、推算に用いるCaOの熱伝導度の値としては、この範囲にある試料の気孔率の平均値約0.34の試料の値を用いることとする。

本研究では、最終的にCaOを分散した溶融シリケートスラグの熱伝導度を推算することとなる。したがって、CaOとCaO-3mass%SiO<sub>2</sub>-37mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スラグの熱伝導度に関しては、高温領域のデータも必要となる。Fig. 4は、気孔率が約0.34のCaOの熱伝導度を室温から約1400Kまで測定した結果を示す。比較のために、Kingeryら<sup>16)</sup>が気孔率約0.09のCaOについて測定した熱伝導度の値も示している。本研究のCaOのほうが、気孔率が高いために、熱伝導度は低く測定されている。温度依存性に関しては、いずれの測定も同様な傾向を示しており、高温ほど熱伝導度の温度依存性が弱くなっている。このために、1400Kより高温における熱伝導度の値は、Fig. 4の結果を外挿して推定することとする。一方、CaO-3mass%SiO<sub>2</sub>-37mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スラグの熱伝導度は、1743Kにおいてのみ測定し、Table 3に示すように、0.25 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>の値を得た。

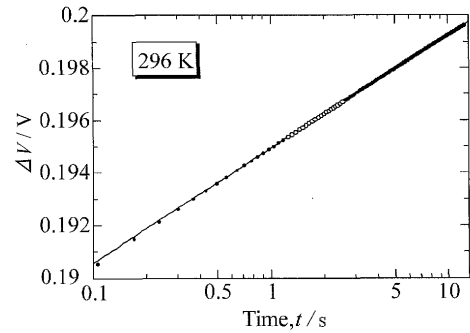


Fig. 5. Voltage change ( $\Delta V$ ) as function of logarithm of time ( $\ln t$ ) in measurement for gel having alumina-bead dispersion at room temperature.

### 3・2 2相分散系試料の見かけの熱伝導度と推算

Fig. 5に試料B (アルミナを分散したジェル) について室温で測定した際に得られたヒータの端子間電圧 $\Delta V$ と時間の対数 $\ln t$ の関係を示す。このような2相分散系の試料においても、 $\Delta V$ と $\ln t$ の間には良い直線性が得られ、この直線の傾きから見かけの熱伝導度を算出した。本実験は2相混合系のため、ヒータの直近のみを考えると2相の存在割合が実験によって異なる可能性があり、結果に影響する懸念があったため以下の検討を行った。熱拡散距離 $L$ は、熱伝導度 $\lambda$ と密度 $\rho$ および比熱 $C_p$ から(5)式で定義される熱拡散率 $\kappa$ と、拡散時間 $\tau$ を用いて、(6)式で表される。

$$\kappa \equiv \frac{\lambda}{\rho C_p} \dots\dots\dots (5)$$

$$L = 2\sqrt{\kappa\tau} \dots\dots\dots (6)$$

ここで熱拡散距離が混合第2相の球の直径を上回れば、ヒータ周りの第2相球の分布に偏りがあっても、測定時間内には分布状態に偏りの無い距離まで熱は十分に到達し、混合相の熱伝導度を代表する値が得られると考えることができる。この実験における温度上昇速度( $d\Delta T/d\ln t$ )はFig. 5に示すように測定開始後0.4sからはほぼ一定の値となり、10s以上定常な状態が継続しており、この範囲内で測定を行ったので、拡散時間 $\tau$ を10sと見積もることができる。これと2相のうち $\lambda$ の小さいジェルの $\lambda$  (0.62 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)、 $C_p$ および $\rho$  (エチレングリコールの値<sup>24)</sup>を用い、それぞれ2.41 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, 1.11 g/cm<sup>3</sup>)を用いて熱拡散距離を求めると3.04mmとなり、第2相のアルミナビーズ球の大きさの上限3mmとほぼ同等となった。これにより、1~3mmの粒径で行われた本実験は2相混合系として正しい測定が行われたものと判断し、これに基づき以降の実験でも正しく測定が行われたものと考えた。

Fig. 6に、試料A (ポリエチレンを分散したシリコンオイル) の室温における見かけの熱伝導度をポリエチレンの体積分率に対して示す。ここで、体積分率は、混合したシリコンオイルの体積とポリエチレンビーズの体積から算出し、後者の値は、ポリエチレンビーズの質量と密度から見

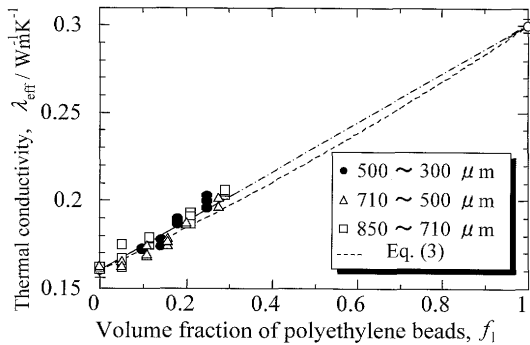


Fig. 6. Apparent thermal conductivity of silicone oil having polyethylene-bead dispersion at room temperature as function of volume fraction of polyethylene: the dashed line represents values predicted from Eq. (3), and the dashed and single-dotted line represents linear connection between thermal conductivity values of silicone oil and polyethylene.

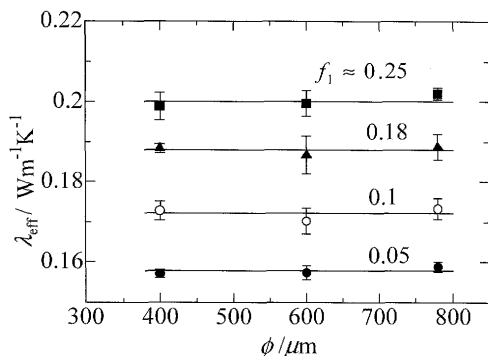


Fig. 7. Dependence of thermal conductivity of silicone oil having polyethylene-bead dispersion at room temperature on bead diameter.

積もった。また、ポリエチレンビーズの粒径範囲ごとに印を変えてデータを表記している。Fig. 7は、試料Aの見かけの熱伝導度をポリエチレンビーズの粒径に対して示したものである。見かけの熱伝導度を4水準の体積分率に整理してプロットしているが、いずれの場合にも、測定値のばらつきを考慮すると、本研究の条件下では粒径への依存性はないといえる。またこれは、前述のように混合状態による影響がない測定が行われたことの傍証とも考えられる。

Fig. 6からは、試料Aの見かけの熱伝導度は、ポリエチレンの体積分率とともに増大することがわかる。図中の一点鎖線は各単相の熱伝導度を結ぶ直線であり、点線は式(3)による推算値を示す。ただし、実際には、体積分率が大きくなると、パーコレーションの影響を受ける場合があるため、全体積分率の範囲で式(3)が成り立つわけではない。また、この2相分散系においては、各単相の熱伝導度の値が近いために、見かけの熱伝導度は、一点鎖線で示した直線で十分に近似でき、推算式の効用は判断できない。

Fig. 8には、試料B (アルミナを分散したジェル) の室温における見かけの熱伝導度をアルミナの体積分率に対して示す。分散相としては粒径1 mmと3 mmのアルミナビー

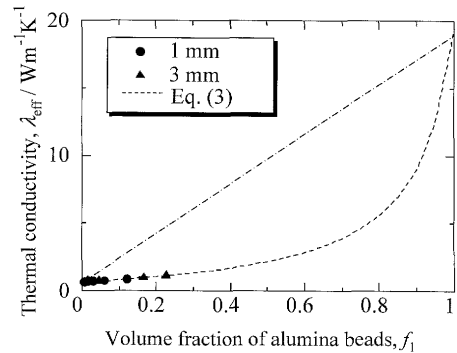


Fig. 8. Apparent thermal conductivity of gel having alumina-bead dispersion at room temperature as function of volume fraction of alumina: the dashed line represents values predicted from Eq. (3), and the dashed and single-dotted line represents linear connection between thermal conductivity values of gel and alumina.

ズを用いているが、その違いは顕著には現れていない。また、分散相として、このように大きい粒径のものをを用いた場合、ヒータ周囲のアルミナビーズの分布の違いが測定に影響することが懸念された。このために、同一の体積分率の試料を3種類準備し、見かけの熱伝導度を測定した。その結果、たとえば体積分率0.05の場合には、いずれの測定値も  $0.641 \pm 0.015 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  の範囲に入り、ある試料の見かけの熱伝導度が常に他より高めに測定されるという系統的な傾向もないことを確認した。Fig. 8より、この系の見かけの熱伝導度は、アルミナの体積分率とともに増加するが、その増加の程度は非常に小さいことがわかる。したがって、このような熱伝導度の小さい母相に熱伝導度の大きい相が分散した系で、熱伝導度の差が大きい場合には、分散相の体積分率が比較的小さい範囲では、見かけの熱伝導度は、母相の熱伝導度に強く支配されるといえる。同図においても、Fig. 6と同様に、一点鎖線は各単相の熱伝導度を結ぶ直線であり、点線は式(3)による推算値を示している。測定値は一点鎖線からは大きくはずれているが、推算値とは非常に良く一致していることがわかる。したがって、熱伝導度の小さい母相に熱伝導度の大きい相が分散した系で、熱伝導度の差が大きい場合、その見かけの熱伝導度の推算には式(3)が有効であるといえる。また、CaOを分散した溶融シリケートスラグはこのような場合に当たるので、式(3)の適用性が期待できる。

上記の結果を他の系においても確認するために、試料C (アルミナを分散したパラフィン) についても見かけの熱伝導度を室温で測定した。その結果をFig. 9に示す。この場合にも分散相としては粒径1 mmと3 mmのアルミナビーズを用いているが、その違いは顕著には現れていない。また、測定値は各単相の熱伝導度の値を結ぶ直線からは大きく下に逸脱しているが、式(3)による推算値とは良い一致を示している。したがって、熱伝導度の小さい母相に熱伝導度の大きい相が分散した系で、熱伝導度の差が大きい場

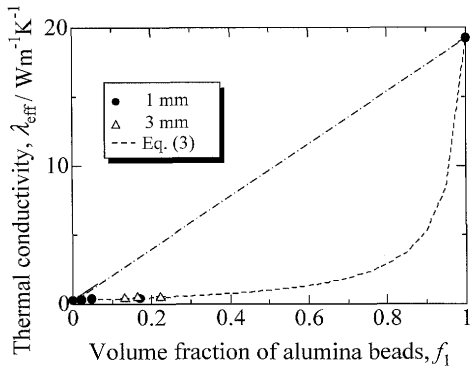


Fig. 9. Apparent thermal conductivity of paraffin having alumina-bead dispersion at room temperature as function of volume fraction of alumina: the dashed line represents values predicted from Eq. (3), and the dashed and single-dotted line represents linear connection between thermal conductivity values of gel and alumina.

合には、見かけの熱伝導度は母相の熱伝導度に強く支配されること、また、その熱伝導度は式(3)により推算可能であることが確認できた。

### 3.3 CaO分散溶融シリケートスラグの見かけの熱伝導度と推算

高温における2相分散系への式(3)の適用性を確認するために、CaOを分散したCaO-3mass%SiO<sub>2</sub>-37mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶融スラグの2相系について見かけの熱伝導度測定を行った。Fig.10に測定後の試料の断面写真を示す。試料は直径約36mm、高さ約60mmの円柱状で、断面は試料上部から約15mmの部位である。CaOがスラグ中に分散している様子がわかる。CaO粒の数密度は試料上部において高い傾向が見られたが、2相共存状態にあったことは確認でき、また、測定に用いたヒーター線は試料のほぼ中央の高さに位置させたことから、試料全体の平均の混合状態における測定が行われたものと考えた。また、蛍光X線分析により、Table 2に示すように、スラグの部分の組成はCaO-3.6mass%SiO<sub>2</sub>-36.5mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることがわかり、初期組成CaO-2.9mass%SiO<sub>2</sub>-36.9mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からの変化は小さく、したがって、母相の熱伝導度としてはTable 2に示した初期組成の値を用いることができると考えられる。

Fig.11にCaOを分散したCaO-3mass%SiO<sub>2</sub>-37mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶融スラグの見かけの熱伝導度を示す。溶融スラグへのCaOの混合が難しく、CaOの体積分率は約0.15と0.2の2水準のみであり、測定温度は1743Kのみである。この系の場合にも、測定値は各単相の熱伝導度の値を結ぶ直線からは下に逸脱しており、式(3)による推算値と良い一致を示していることがわかる。ここで、CaO単相の熱伝導度の値は、Fig. 4の結果を1743Kまで外挿して、1.5 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>と推定している。一方、CaO-3mass%SiO<sub>2</sub>-37mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶融スラグ単相の熱伝導度の値は0.25 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>と測定している。以上のことより、CaOを

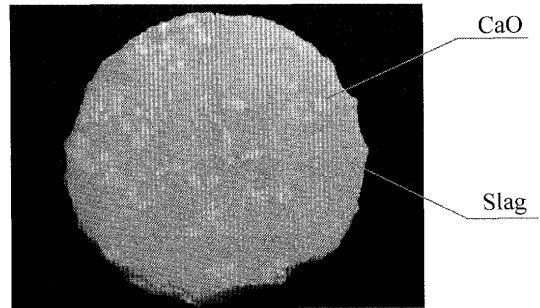


Fig. 10. Cross-sectional view of CaO-3mass%SiO<sub>2</sub>-37mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag having CaO dispersion after thermal conductivity measurement.

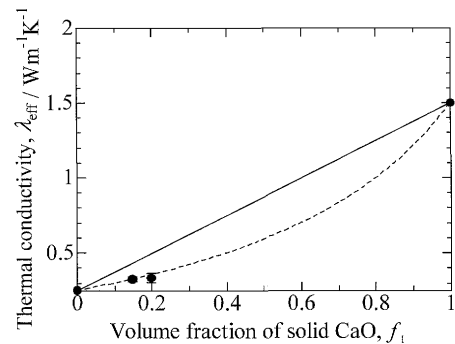


Fig. 11. Apparent thermal conductivity of molten CaO-3mass%SiO<sub>2</sub>-37mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag having CaO dispersion at 1743K as function of volume fraction of CaO: the dashed line represents values predicted from Eq. (3), and the dashed and single-dotted line represents linear connection between thermal conductivity values of molten slag and solid CaO.

分散した溶融シリケートスラグの見かけの熱伝導度は、使用する温度におけるCaOと溶融スラグの熱伝導度およびCaOの体積分率がわかれば、式(3)で推算可能であるといえる。ただし、CaOの体積分率に関しては、分散相のパーコレーションが生じない範囲に限定すべきであり、本研究のポリエチレンを分散したシリコンオイルの測定結果に基づくと、体積分率0.3程度までは式(3)は適用可能と考えられる。

## 4. 結言

本研究では、従来2相分散系に対して提案された熱伝導度の推算式(式(3))をCaO分散溶融シリケートスラグの見かけの熱伝導度の推算に適用することの妥当性を実験的に確認した。本推算式は複合材料の熱伝導度推算のために開発されたものであったため、それが固体の分散相を有する液体の試料にも適用できるかどうか調査する必要があった。このため、まず、2相分散系としてポリエチレンを分散したシリコンオイルおよびアルミナを分散したジェルとパラフィンを試料とし、これらの見かけの熱伝導度、および各単相の熱伝導度を室温で測定した。さらに、CaOを分

散した CaO-3mass%SiO<sub>2</sub>-37mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶融スラグについても 1743K において同様の測定を行った。その結果、式 (3) はこれらの 2 相分散系の見かけの熱伝導度推算に有効であることがわかった。分散相にパーコレーションが生じない範囲であれば、使用する温度における CaO と溶融スラグの熱伝導度および CaO の体積分率を用いると、式 (3) より CaO 分散溶融シリケートスラグの見かけの熱伝導度が推算できると考えられる。

本研究は、日本鉄鋼協会の「マルチフェーズフラックスを利用した新精錬プロセス研究会」の研究の一環として行ったものであり、経費の一部をこれに負った。本研究で用いた石灰岩は中山石灰工業(株)上田満氏より提供されたものである。また、ポリエチレンの熱拡散率の測定には、東京工業大学の橋本寿正教授の協力を仰いだ。この場を借りて謝意を表したい。

## 文 献

- 1) 日本鉄鋼協会：ふえらむ, **8** (2003), 481.
- 2) 日本鉄鋼協会：高プロ Today 2005, **8** (2005), 3
- 3) K.Nagata, H.Susa and K.Goto: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), 1417.
- 4) M.Susa, F.Li and K.Nagata: *Ironmaking Steelmaking*, **20** (1993), 201.
- 5) M.Susa, S.Kubota, M.Hayashi and K.C.Mills: *Ironmaking Steelmaking*, **28** (2001), 390.
- 6) M.Hayashi, H.Ishii, M.Susa, H.Fukuyama and K.Nagata: *Phys. Chem. Glasses*, **42** (2001), 6.
- 7) R.Eriksson, M.Hayashi and S.Seetharaman: *Int. J. Thermophys.*, **24** (2003), 785.
- 8) R.Eriksson and S.Seetharaman: *Metall. Mater. Trans. B*, **35B** (2004), 461.
- 9) S.Inaba, Y.Kimura, H.Shibata and H.Ohta: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 2120.
- 10) S.Ozawa and M.Susa: *Ironmaking Steelmaking*, **32** (2005), 487.
- 11) S.Ozawa, R.Endo and M.Susa: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 416.
- 12) H.Ohta and Y.Tomota: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **29** (1990), 147
- 13) H.Hatta and M.Taya: *J. Appl. Phys.*, **58** (1985), 2478.
- 14) M.Dunn, M.Taya, H.Hatta, T.Takei and Y.Nakajima: *J. Compos. Mater.*, **27** (1993), 1493.
- 15) H.Ohta and Y.Tomota: *Materia Jpn.*, **36** (1997), 802.
- 16) W.D.Kingery, J.Francl, R.L.Coble and T.Vasilos: *J. Am. Ceram. Soc.*, **37** (1954), 107.
- 17) Slag Atlas 2nd Edition, Verlag Stahlesien GmbH, Düsseldorf, Germany, (1995), 105.
- 18) 日本鉄鋼協会：鉄鋼便覧 II 製鉄 製鋼, 丸善, 東京, (1980), 440.
- 19) 日本金属学会編：金属データブック, 丸善, 東京, (2004), 90.
- 20) Slag Atlas 2nd Edition, Verlag Stahlesien GmbH, Düsseldorf, Germany, (1995), 329.
- 21) H.S.Carlsaw and J.C.Jaeger: *Conduction of Heat in Solids*, 2nd ed. Oxford Univ. Press, UK, (1959), 264.
- 22) T.Hashimoto and J.Morikawa: *Thermophysical Properties*, **22** (2001), 82.
- 23) 国立天文台編：理科年表, 丸善, 東京, (2006), 487.
- 24) 日本熱物性学会編：新編熱物性ハンドブック, 養賢堂, 東京, (2008), 46, 47.