溶融酸化物の熱伝導度

森 田 一 樹¹⁾ 青 木 穂 高²⁾

1. はじめに

溶融酸化物は、金属製精錬プロセスの多くの場面で利用されており、一般にはスラグ、フラックスと言われている。前者は過去には鉱滓とも言われ、鉱石から金属元素を抽出した後の脈石成分と添加剤からなるもの、または添加した融剤に溶融金属から酸化排出された不純物などが溶け込んだものをさし、金属製精錬における副産物である。後者は溶融金属の精製や潤滑のために添加する融剤であり、精製プロセスでは諸反応を伴いスラグとして排出される。

例えば、製鉄工程の副生物である高炉スラグは、高炉で鉄鉱石を還元する際に、鉱石中の脈石成分や、コークス中の灰分が添加剤の石灰石とともに溶融した酸化物であり、高炉から排出された時点での温度は約 1773 K の溶融状態にある。これらのスラグの顕熱の効率的な回収・有効利用技術が注目されており、溶融スラグの顕熱回収技術の開発にあたり、その熱伝導度をはじめとする諸物性値が必要と考えられている。

一方、鋳型に溶鋼を注ぎ凝固させ、底部から連続的に引き出して鋳片を得る連続鋳造では、鋳型－溶鋼間の潤滑の向上、さらには溶鋼から均一に抜熱することを目的として、図 1¹⁾に示すように鋳型－溶鋼間にモールドフラックスと呼ばれる溶融酸(フッ)化物を供給し、高品質の鋼を製造している。そのフラックスの熱物性が凝固プロセス制御に及ぼす影響は大きく、熱伝導度は重要なパラメータの一つである。

本稿では、金属製精錬プロセスに関わる溶融酸化物の熱伝導度について、測定原理も含め簡単に紹介する。

図1 連絡鋳造における溶鋼、鋳型とモールドフラックス。

2. 熱伝導度の測定方法

これまで、溶融酸化物の熱伝導度測定には様々な方法が試みられてきたが、高温の溶融酸化物中の熱移動には伝導以外に対流や輻射によるものがあり、その影響が系統的な熱伝導度測定や精度あるデータベースの確立に困難をもたらしてきた。溶融酸化物の熱伝導度測定法は大きく定常法と非定常法の2種類に分けることができる。定常法では、熱源から熱を供給されている試料が定常状態にある際、試料内の温度分布より熱伝導度を求める方法であるが、測定時間が数時間と長く、対流や輻射の影響を受けやすいことなどが問題である。一方、試料(または測温部)の温度を時間とともに測定する非定常法としてレーザーフラッシュ法や細線加熱法があり、非常に短時間で測定が可能のため、対流の影響の抑制が容易である。レーザーフラッシュ法では白金板から逃げられる輻射熱が無視できず、輻射誤差の補正・工夫²⁾⁻⁽⁴⁾が試みられているが、著者らも採用する細線加熱法は発熱部の表面積も白金板より大幅に縮小でき、対流や輻射の影響を最小限に抑えた測定が可能と考えられている。細線加熱法は図2で

* 東京大学大学院工学系研究科；マテリアル工学専攻；1)教授 2)大学院生(〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)
Thermal Conductivity of Molten Oxides; Kazuki Morita and Hodaka Aoki(Department of Materials Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)
Keywords: thermal conductivity, molten oxide, slags and fluxes, hot-wire method, structure, basicity
2019年8月28日受理[doi:10.2320/materia.58.645]

図2 細線加熱法の測定装置.

示すように融体中に保持した金属細線に一定の電流を流し、細線の時間あたりの温度変化から熱伝導度を算出する実験手法である。細線加熱法の測定原理を定量的に記述するには式(1)に示すフーリエの熱伝導偏微分方程式を以下の4つの条件で解けばよい。(a)スラグの初期温度は均一である。(b)細線の熱容量は無視できる。(c)液体スラグ中で対流はない。(d)細線単位長さ、単位時間あたりの発熱量 Q は時間によらず一定である。以上より式(2)が導かれる。

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v \Delta T \right) = \lambda \Delta^2 T + Q \quad (1)$$

$$\lambda = \frac{Q}{4\pi} \frac{dT}{d \ln t} \quad (2)$$

ただし、 ρ は密度、 C_p は定圧熱容量、 T は絶対温度、 t は経過時間、 v は動粘度、 λ は熱伝導度を表す。

また温度 T における抵抗値 R_T について定数 A 、 B を用いて

$$R_T = R_0(1 + AT + BT^2) \quad (3)$$

の関係が成立することから、発熱量 Q および時間あたりの電圧の変化 dV/dT に対して以下の二つの式が成り立つ。ただし、 m は細線の長さである。

$$Q = \frac{VI}{m} = I^2 \frac{R_T}{m} \quad (4)$$

$$\frac{dV}{dT} = I \frac{dR_T}{dT} = IR_0(A + 2BT) \quad (5)$$

式(4)および式(5)を式(2)に代入すると式(6)が得られる。

$$\lambda = \frac{I^2 R_0 R_T (A + 2BT)}{4\pi m} \frac{dV}{d \ln t} \quad (6)$$

この式から細線に一定電流 I を流した際の $dV/d \ln t$ を実験値として得ることにより、熱伝導度 λ を求めることができる。

細線加熱法による電圧の時間変化の例を図3に示す。一定電流を流してから時間が経過すると $dV/d \ln t$ の値が分散することが分かる。これは、電流を流すことで熔融スラグ中に対流が発生してしまい、式(6)が成立しなくなるためと考

図3 細線加熱法における経過時間(ms)と測定電圧の関係。

えられる。しかし、一定電流を流した直後は $dV/d \ln t$ はおおよそ一定の値を示しており、この区間での平均値を取ることと対流の影響を受けない熱伝導度がえられると判断される。

3. 熔融酸化物の熱伝導度

前述のような金属製精錬プロセスに関わる熔融酸化物には、 SiO_2 成分を含む場合が多く、熔融状態でも SiO_4^{4-} 正四面体の単位構造を保ち、塩基度の低い組成ではSi-Oネットワーク構造が形成されている。Si-Oを始めとする酸性酸化物の三次元的なネットワーク構造は熔融スラグの高温物性に大きく影響を及ぼしており、熱伝導度とスラグの塩基度には明らかに相関がある。すなわち、塩基度が高い場合、熔融状態で解離した酸化物イオン O^{2-} によりSi-Oのネットワーク構造が切断され、フォノン伝導による熱の伝導が阻害されと考えられる。Mills⁽⁴⁾が示す熔融酸化物の熱伝導度⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾と、 NBO/T 、 SiO_4^{4-} 四面体の非架橋酸素の数の関係(図4)から、非架橋酸素数の増加に伴い、熱伝導が低下することがわかる。

これまで細線加熱法による熔融ケイ酸塩の熱伝導度測定が行われており、特に製鋼・製鉄によく使われている熔融ケイ酸塩が多く測定されている。その中でも、アルカリ金属酸化物とケイ酸塩の2元系スラグは液相線温度が低く、測定が容易であるため、報告例が比較的多い。図5に示すように、塩基度の低い組成の方が高い熱伝導度を示している⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾。また、固相から、固液共存状態、完全融体の広範な温度域で熱伝導度が測定され、熔融酸化物の熱伝導度は絶対温度の逆数との比例関係が報告されている⁽¹⁰⁾。一方、

図4 融点におけるケイ酸塩系溶融酸化物の熱伝導度とNBO/Tとの関係(白: Na₂O-SiO₂系, 黒: CaO-Al₂O₃-SiO₂系).

図5 Na₂O-SiO₂系融体の熱伝導度の温度依存性.

CaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグについては、著者らは溶融状態での熱伝導度測定を行い⁽¹¹⁾, 図6～8に示すように広い液相領域での測定結果から塩基度の低い組成では高い熱伝導度を示すことを明らかにしている. 液相線温度以上の温度で熱伝導度は既知の温度との逆比例関係から離れており, その不一致は, 温度によるシリケート融体の構造変化(高温で共有結合性が低下)するためと推察している. また, 図8に示すようにAl₂O₃濃度が15～20 mol%付近にて熱伝導度は極大を示しているが, これはAl₂O₃濃度によって両性酸化物であるAlのネットワーク形成で担う役割が変化しているためだと考えられる. すなわち, 低Al₂O₃濃度域ではAlは[AlO₄]⁵⁻としてネットワークを形成し熱伝導度を上昇させる働きを担

図6 CaO-Al₂O₃-SiO₂系融体の熱伝導度の温度依存性.

図7 1873 KにおけるCaO-Al₂O₃-SiO₂系融体の熱伝導度.

図8 CaO-Al₂O₃-SiO₂系融体の熱伝導度とAl₂O₃濃度の関係.

うのに対して, 高Al₂O₃濃度域ではネットワークの形成を阻害するAl³⁺として存在し熱伝導度を低下させていると推察される. また, CaO-BO_{1.5}-AlO_{1.5}系スラグについても広い液相領域で熱伝導度測定を行い, 図9に示すようにCaO-