

## 緻密な酸化鉄成型体の熱伝導率

秋山 友宏\*・小倉 岳\*<sup>2</sup>・太田 弘道\*<sup>3</sup>  
 高橋礼二郎\*<sup>4</sup>・早稲田嘉夫\*<sup>4</sup>・八木順一郎\*<sup>4</sup>

## Thermal Conductivities of Dense Iron Oxides

Tomohiro AKIYAMA, Gaku OGURA, Hiromichi OHOTA,  
 Reijiro TAKAHASHI, Yoshio WASEDA and Jun-ichiro YAGI

## Synopsis:

Thermal conductivities of dense pure hematite, magnetite, wustite and iron have been measured by the laser flash method in the temperature range from room temperature to 1553 K. The relatively high thermal conductivities of dense pure hematite, magnetite and wustite at low temperature were found and these values decreased with increase of temperature. The thermal conductivity of wustite was half to fifth as large as that of hematite or magnetite.

The results obtained were summarized in the form of an empirical equation  $k=1/(AT+B)$ . Thermal resistivities, defined by reciprocal thermal conductivity, of three iron oxides change linearly as a function of temperature up to Tammann temperature which is about half of melting temperature.

**Key words:** ironmaking; thermal conductivity; iron oxide; laser flash method; heat transfer; thermal diffusivity; Tammann temperature; fired pellet; nonfired pellet.

## 1. 緒 言

酸化鉄の熱伝導率は製鉄プロセスの伝熱解析において重要な物性値であるにもかかわらず、緻密で高純度な酸化鉄に関する信頼性の高い値は極めて少ない。したがって、伝熱解析等で必要性を生じた場合対象とする個々の試料に対して種々の方法により測定を行っている<sup>1)~2)</sup>のが現状である。著者らは前報<sup>1)</sup>において結合水を含む非焼成酸化鉄ペレットの熱拡散率の測定をレーザーフラッシュ法により系統的に実施し、その値は焼成ペレットにくらべ1/5~1/10程度小さく、結合水含有量が増加するに従い低下することを確認した。

一般に、酸化鉄ペレットの熱伝導率は結合水の有無の他に、気孔率、気孔径、還元率および脈石組成などの影響を受けることが予想される。これら種々の因子を考慮した有効熱伝導率の数学的モデルを開発するためには、緻密でかつ純粋な各種酸化鉄の広い温度範囲にわたる熱伝導率が不可欠である。

本報においては、製鉄プロセスのみならず磁性材料などの新素材開発においても重要な要因となる酸化鉄の熱伝導率に関する系統のかつ高精度の情報を得るために、緻密でかつ純粋なヘマタイト ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、ウスタイト ( $\text{Fe}_x\text{O}$ ,  $x=0.947$ ) および金属鉄の試料を作成し、常温から1553 Kの温度範囲で熱拡散率の測定を行い、熱伝導率に関する経験式として整理したので、その結果について報告する。

## 2. 実 験

## 2.1 試料

試料の調製に使用した特級試薬の化学組成を Table 1 に示す。これらはいずれも1ミクロン以下の粉末でCIP (冷間静水圧プレス) 法で高密度に成型したのち、HIP (熱間静水圧プレス) 法により加圧焼結して15 mmφ×25 mmの円柱型とした。CIP および HIP はいずれも Ar 雰囲気下でそれぞれ500 MPa (昇圧2 min, 保持2 min, 降圧3 min), 150 MPa, 1173 K (昇圧昇温

平成2年5月25日受付 (Received May 25, 1990)

\* 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)

\*<sup>2</sup> 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University)

\*<sup>3</sup> 茨城大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Ibaraki University)

\*<sup>4</sup> 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 composition of sample used.

| Material  | Density ( $10^3 \text{ kg/m}^3$ ) | Purity (%) | Impurity analysis (ppm)                                                      |
|-----------|-----------------------------------|------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Iron      | 7.86                              | 99.99      | Ag 1, Al 3, Ca 5, Cu <1, Mg 1, Mn 1, Ni <1, Si 20, Ti 3                      |
| Wustite   | 5.46                              | 99.9       | Al 100, Co 30, Cr 30, Mn 600, Ni 50, Si 100                                  |
| Magnetite | 5.16                              | 99         | Al 40, Ca 100, Co 50, Cr 50, Cu 10, Mg 1 000, Mn 8 000, Na 200, Ni 90, Si 30 |
| Hematite  | 5.20                              | 99.9       | Al 200, Co 20, Cr 40, Mn 400, Ni 100, Si 100                                 |

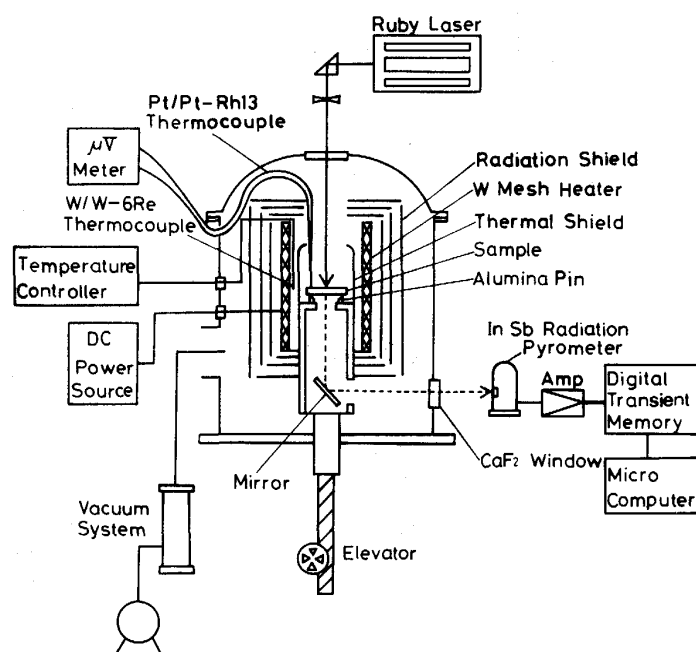


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus of the laser flash method.

1.5 h, 保持 2 h, 降圧降温 3 h) で行った。得られた円柱型試料から底面に平行に直径 10 mm, 厚さ 1~2 mm の円板を切り出し超音波洗浄をした後, 熱拡散率測定用試料とした。なお, 水銀置換法により測定した試料の密度は理論密度と一致していることから, 本研究に用いた試料の気孔率は 0.1% 以下であると判断した。また, 酸化鉄に比べ金属鉄の場合, その表面は放射率が低いため, レーザービームの吸収および試料裏面から放出される赤外線量が小さく SN 比 (ノイズに対する出力値の割合) が小さいデータしか得られなかった。そこで, あらかじめ試料の表面および裏面に放射率既知の耐熱ペイント (放射率 0.94, 最高使用温度 1644 K) を塗布して測定を行うことにより, SN 比を向上させた。

## 2.2 実験方法

熱拡散率の測定は前報<sup>1)</sup>と同様, Fig. 1 に示すレーザーフラッシュ型実験装置を採用した。測定条件としては室温から 3 K/min で昇温し, 約 50 K 刻みで数分間各温度を保持し, その温度における熱拡散率の測定を行った。Fig. 1 に示すように真空中に保持している試料表面に上部よりレーザービームを照射することにより試料温度は数度上昇する。この時の試料裏面の非定常温度変化を InSb 赤外線検出器により測定した。よく知られてい

るように熱拡散率  $\alpha$  は放射損失の影響を考慮すると次式で与えられる。

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

ここで,  $l$  は試料厚さ,  $t_{1/2}$  は温度応答曲線が最大値 ( $T_{max}$ ) の 1/2 に到達する時間,  $A$  は放射伝熱損失と伝導伝熱の量的比率によって定まる補正係数<sup>1)</sup>である。一方, 熱伝導率  $k$  の値は衆知の関係式を利用し  $\alpha$  に密度と比熱<sup>3)</sup>を乗じて求めた。

## 3. 結果および考察

### 3.1 各種酸化鉄の熱伝導率

測定は各温度について 3 回ずつ行い平均値を採用したがそのばらつきは数%以内であった。得られた鉄および各種酸化鉄の熱拡散率および熱伝導率の温度依存性を Fig. 2 および 3 に示す。なお, Fig. 2 には TPRC<sup>4)</sup> に収録されている Fe の熱拡散率も併示しているが, TPRC に付記されているデータの誤差範囲 (8%) を考慮すると, よく一致していると考えられる。すべての結果において温度上昇とともに熱拡散率ならびに熱伝導率は減少する傾向が認められた。また, 酸化鉄の熱拡散率および熱伝導率は鉄に比べおよそ 1/2~1/6 倍程度であること, 鉄の熱拡散率および熱伝導率は 1043 K の磁気

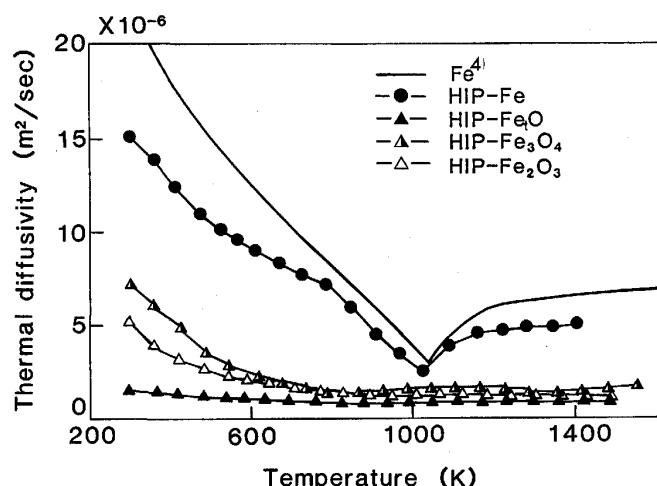


Fig. 2. Temperature dependence of thermal diffusivity of iron oxides and iron.

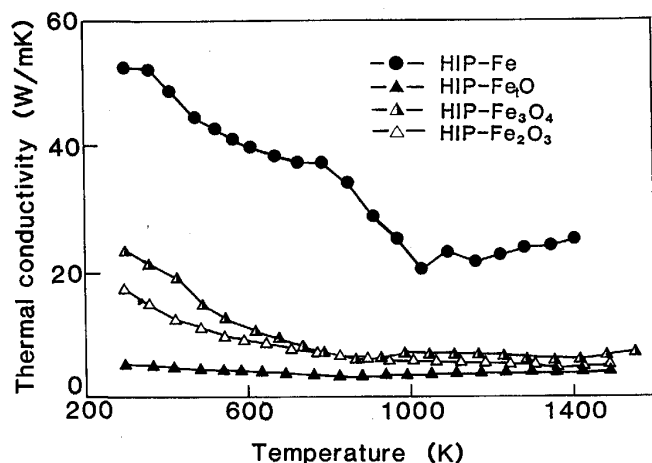


Fig. 3. Temperature dependence of thermal conductivity of iron oxides and iron.

転移温度(キューリー温度)で最小値を示すことが認められた。

一方、酸化鉄の熱伝導率はマグネタイト、ヘマタイト、ウスタイトの順で小さくなっていることが確認された。また、ヘマタイトとマグネタイトの値は共に低温域では高温域にくらべておよそ3~4倍程度大きく、比較的大きな温度依存性を示すのに対して、ウスタイトでは低温域での値は高温域に比べてわずかに大きな値を示すものの温度依存性は極めて小さいことが認められる。この差異は定性的には次のように解釈できる。非金属の熱伝導は多くの場合格子波(フォノン)が唯一の熱の輸送媒体と考えられ<sup>4)</sup>、一般に温度の上昇とともに格子波相互の散乱が大きくなりフォノンの平均自由工程が減少することに伴い、熱伝導率は減少する。ヘマタイトおよびマグネタイトはこの一般則に従う系と判断できる。しかし、ウスタイトは不定比化合物であるため結晶中に格子欠陥

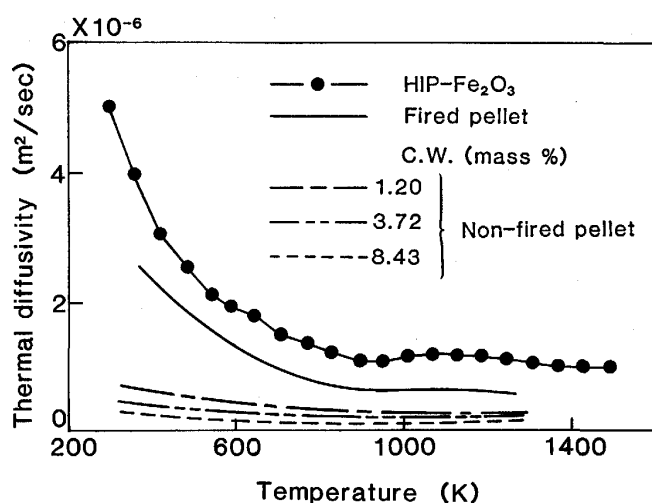


Fig. 4. Comparison of thermal diffusivity of hematite with that of a pellet.

が多数存在し、そのため低温領域における格子波の平均自由工程も短くなっている。したがって、温度上昇に伴う格子波の平均自由工程の変化が顕著に現れないことがウスタイトの極めて小さい熱伝導率の温度依存性の原因と考えられる。

ウスタイトの熱伝導率は他の酸化物に比べ極端に小さいことから、工業的な観点から見ると、ヘマタイトから鉄まで還元するプロセスにおいては、なるべくウスタイト存在時間を短時間にすることが酸化鉄の加熱速度を向上させエネルギーの節約をもたらすと考えられる。

### 3.2 焼成および非焼成ペレットとの比較

Fig. 4は前報<sup>1)</sup>で報告した結合水を含有する3種類の非焼成ペレット、焼成ペレットおよび今回測定を行った緻密な純ヘマタイトの熱拡散率の温度依存性を比較した結果である。焼成ペレットの熱拡散率は緻密なヘマタイトの値に比べおよそ1/2~1/3と小さく、また非焼成ペレットの熱拡散率は結合水含有量によって値が多少異なるものの緻密なヘマタイトの値のおよそ1/10~1/20とかなり小さいことが認められる。

一方、Fig. 5に結合水含有率3.72%の同一ペレットから作成した4個の試料の熱拡散率の温度依存性のばらつきを示す。なお、この図はFig. 4に示す非焼成ペレットの測定値のひとつを拡大して示したものである。Fig. 4および5の結果から判断して、ヘマタイトを主成分とする酸化物の熱拡散率は、気孔率、結合水含有率および焼成・非焼成の有無とは関係なく、室温から約900 Kまでは減少傾向を示し、それ以上の温度域ではほぼ一定あるいはわずかに上昇する傾向が認められた。

ただし、酸化鉄の熱拡散率の絶対値自身は主として気

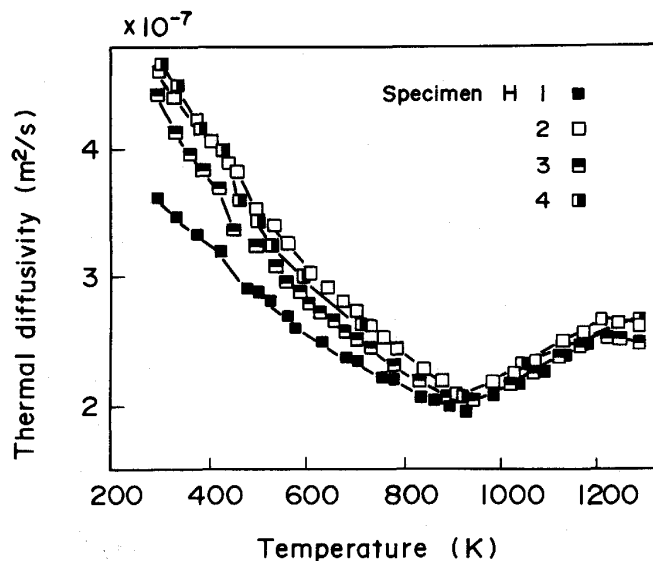


Fig. 5. Variation of thermal diffusivity measured for different samples from the same nonfired pellet containing 3.72 mass% combined water.

孔率に依存すると考えられるので、定量的な解析を行うためには今後気孔構造を考慮した気孔率との関係を明確にする必要がある。

### 3.3 伝熱抵抗の温度依存性

熱伝導率の温度依存性に関する経験式を作成するために、熱伝導率の逆数 ( $1/k$ ) と温度  $T$  の関係を検討した。熱伝導率の逆数は伝導伝熱の抵抗を表すと考えられるのでここでは伝熱抵抗と呼ぶことにする。各種酸化鉄の伝熱抵抗の温度依存性を Fig. 6~8 に示す。どの酸化物も温度が上昇するにつれて約 900 K までは伝熱抵抗値が線形的に上昇する傾向が見られた。この直線はヘマタイトおよびマグネタイトではほぼ原点を通る傾向を示すが、ウスタイトにおいては明らかに原点を通らない傾向が認められる。純物質の熱伝導率は絶対温度零度で零になるので原点を通る<sup>5)</sup>ことが知られている。ウスタイトの場合、前述のように格子欠陥が存在し格子振動および結晶構造の不完全性によりフォノンが散乱されるため一般則があてはまらず、原点を通らなくなったと考えられる。

一方、高温域における他の酸化物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ) の伝熱抵抗の温度依存性を調べると、Fig. 6 と同様にある温度までは直線性が成立し、それ以上の温度域では偏寄することが確認されている<sup>6)</sup>。おのおのの物質の融点は 2323, 2843, 3073 K であり、この偏寄を開始する温度は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$  でそれぞれ約 1300, 1500, 1550 K であった。一方、酸化鉄の融点  $T_{mp}$  が 1650~1824 K であることを考慮すると、いずれの酸化物も融

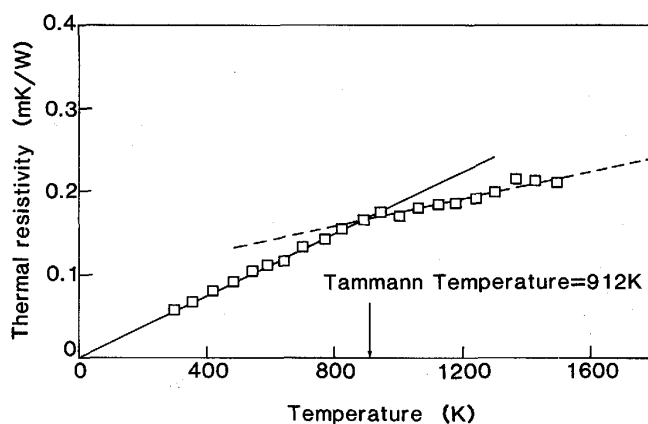


Fig. 6. Temperature dependence of thermal resistivity of hematite.

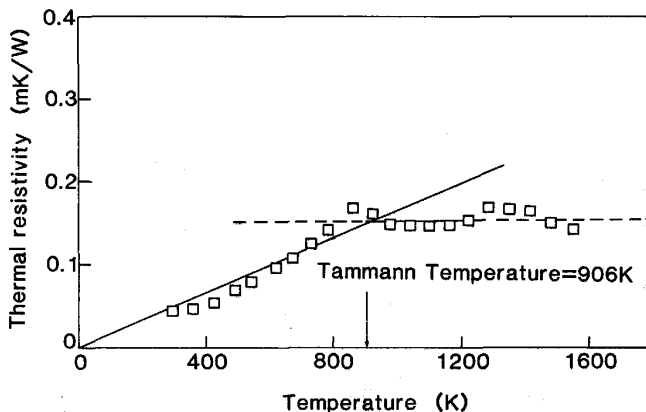


Fig. 7. Temperature dependence of thermal resistivity of magnetite.

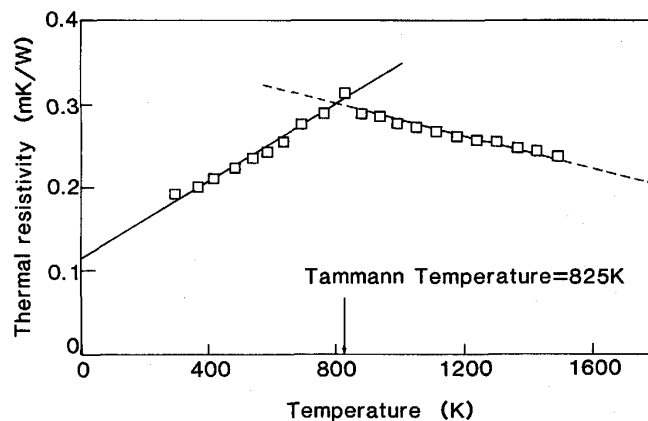


Fig. 8. Temperature dependence of thermal resistivity of wustite.

点の約半分の温度 ( $0.5 T_{mp}$ ) で直線から偏寄を開始している。さらに、約  $0.75 T_{mp}$  の温度域でわずかに伝熱抵抗が上昇している。

一般に、 $0.5 T_{mp}$  は固体内で自己拡散が開始する温度で Tammann 温度<sup>7)</sup>として知られていて、そのため

Tammann 温度をはさんで低温域および高温域で伝熱抵抗値の温度依存性が変化したと推察できる。したがって、本研究では経験式を作成するにあたり、Fig. 6~8 に示すように  $0.5 T_{mp}$  を境界と考え 2 本の直線で最小 2 乗法により次のように整理した。

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  :

$$298 < T < 912$$

$$k = 1/(1.887 \cdot 10^{-4} T)$$

$$912 \leq T < 1500$$

$$k = 1/(8.319 \cdot 10^{-5} T + 9.243 \cdot 10^{-2})$$

.....(2)

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  :

$$298 < T < 906$$

$$k = 1/(1.660 \cdot 10^{-4} T)$$

$$906 \leq T < 1500$$

$$k = 1/(2.967 \cdot 10^{-6} T + 1.508 \cdot 10^{-1})$$

.....(3)

$\text{Fe}_7\text{O}_{10}$  :

$$298 < T < 825$$

$$k = 1/(2.335 \cdot 10^{-4} T + 1.136 \cdot 10^{-1})$$

$$825 \leq T < 1500$$

$$k = 1/(-9.739 \cdot 10^{-5} T + 3.795 \cdot 10^{-1})$$

...(4)

#### 4. 結 論

緻密でかつ純粋なヘマタイト、マグネタイト、ウスタイトおよび鉄の熱伝導率をレーザーフラッシュ法により室温から 1553 K まで測定した。その結果として、

1) 酸化鉄の熱伝導率は鉄に比べておよそ  $1/2 \sim 1/6$  倍程度小さい値を示した。

2) ウスタイトの熱伝導率はヘマタイトおよびマグネタイトに比べて小さく温度依存性も顕著ではなかった。これはウスタイトに格子欠陥が存在していることが主原

因と考えられる。

3) 伝熱抵抗 ( $1/k$ ) の温度依存性に注目して酸化鉄の熱伝導率の経験式を提示した。伝熱抵抗は低温域ではウスタイトを除いて原点を通る直線で整理することが可能であった。ただし、Tammann 温度 ( $0.5 T_{mp}$ ) 以上の高温域ではこの直線関係からの明らかな偏寄が確認された。

最後に、本研究を進めるに当たり有益な助言を賜った北海道大学工学部教授石井邦宜氏および試料の作成をお願いした(株)神戸製鋼所に謝意を表します。

#### 記 号

$k$ : 熱伝導率 ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )

$l$ : 試料厚さ (m)

$t_{1/2}$ : 温度応答曲線が最大値の  $1/2$  に到達する時間 (s)

$T$ : 温度 (K)

$T_{max}$ : 温度応答曲線の最大値 (K)

$T_{mp}$ : 融点 (K)

$\alpha$ : 熱拡散率 ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )

#### 文 献

- 1) 太田弘道, 秋山友宏, 徐 仁国, 高橋礼二郎, 八木順一郎, 早稲田嘉夫: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 1877
- 2) A. WATTS and J. K. WRIGHT: Trans. Min. Metall., **91** (1982), p. C18
- 3) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1973) [Springer-Verlag]
- 4) Thermophysical Properties of Matter, The TPRC Data Series ed. by, Y. S. TOULOUKIAN (1972) [Thermophysical Properties Research Center, Purdue University]
- 5) たとえば, C. KITTEL 著, 宇野良清, 津屋 昇, 森田 章, 山下次郎訳: 固体物理学入門 (上) 第 5 版 (1978), p. 138 [丸善]
- 6) M. MCQUARRIE: J. Am. Ceram. Soc., **37** (1954), p. 91
- 7) J. SZEKELY, J. W. EVANS and H. Y. SOHN: Gas-Solid Reactions (1976), p. 54, p. 207 [Academic Press]