

溶融スラグおよびモールドフラックスの光吸収特性と輻射熱伝達特性

研究代表者	滋賀県立大学工学部	教授	松岡 純
共同研究者	滋賀県立大学工学部	助手	吉田 智

はじめに

溶融状態の高炉スラグの伝熱特性は、溶鉄の温度など高炉の状態を支配する重要な要因である。また、鋼の連続鋳造プロセスにおいて溶鋼の上面に供給されるモールドフラックスの伝熱特性は、溶鋼の保温や抜熱を支配する重要な要因である。高炉スラグとモールドフラックスは共に、鉄、マンガン、チタンなどのイオンを含むアルカリ土類ケイ酸塩を基本組成とする熔融ケイ酸塩であり、その伝熱は輻射熱伝達が支配的である。この輻射熱伝達は屈折率と光吸収特性に支配されるが、熔融ケイ酸塩の光吸収特性に関する研究は少ない。そのため高炉のシミュレーションや鋼鋳造のシミュレーションの際には、スラグやフラックスの室温での光吸収特性や経験的な光吸収特性パラメータを用いることを余儀なくされていた。

このように熔融ケイ酸塩液体の光吸収特性に関する研究が少ないのは、700 以上では試料や加熱用電気炉からの強い輻射発光が存在し、通常分光光度計の光学系では輻射発光の影響の除去が困難なためである。これに対して近年、光学系を工夫することにより輻射発光の影響を除去して高温における光吸収スペクトルを測定しようとする試みが、TNO 応用物理学研究所（オランダ）のグループ^[1]とイェーナ大学（ドイツ）のグループ^[2]の2箇所で行われている。本研究者らも輻射光の影響を完全に除去できる光吸収分光光度計システムをこの両者のどちらとも異なる光学系によって構築し、 Cu^{2+} イオンを含有するホウ酸塩ガラス融液について、これまでに測定を行ってきた。

そこで本研究では、高炉スラグやモールドフラックスの熔融状態における光吸収特性を実測することでその組成依存性とその原因を明らかにし、それによって輻射熱伝達特性の予測を可能にすることを旨とするために、スラグやモールドフラックスの基本的な組成であるケイ酸塩系の単純モデル組成、およびフッ素を含まない新しいフラックス系として提案されているホウケイ酸塩系の単純モデル組成について、ホウ酸塩との比較のために Cu^{2+} イオンをドーピングして、そのガラス転移温度以上の熔融状態における光吸収スペクトルを測定した。

また、高炉スラグ中の熱伝達については輻射と共に対流も重要と考えられるが、対流の支配要因のうち粘度については広く研究されている^[3,4]のに対し、密度に関しては低粘度域では広く研究されているものの高粘度域では殆ど研究されていない^[5]。これは、融点やガラス転移温度より低温でのケイ酸塩固体の密度は室温での密度とTMAによる熱膨張測定から得られ、また低粘度融液の密度は融液に白金球を吊るす逆アルキメデス

法で測定できるのに対し、高粘度融液の粘度測定に適切な方法が無かったためである。これに対し本研究者ら是对流による熱移動を予測できるようにすることを目的として、白金るつぼに入れたケイ酸塩融液を熔融塩中に吊るすアルキメデス方により、ケイ酸塩融液の密度を測定することを試みた。資料としては固体状態や低粘度融液での密度データが存在し粘度など他の物性も広く調べられている $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系を用いた。

実験方法

本研究では高温で試料自体や電気炉からも発光がある状態での光吸収スペクトル測定を行うため、このような測定が可能となるように光学系を組んだ図1の装置によって測定を行った。この分光光度計の基本構造は、シングルビーム系の分光光度計に、電気炉と、得られたシグナルから輻射光の寄与を除外するために用いるチョッパーとロックインアンプとを組み込んだものである。光源にはハロゲンランプ、分光器には回折格子、検出器には可視紫外側(400~1000nm)で Si フォトダイオード、赤外側(1.0~2.4 μm)で PbS 光検出器を用いている。光源から出た光はチョッパーを通ったあと上部ミラーで反射され電気炉中の試料に入射する。試料を透過した光は、可視測定の場合は下部ミラーで反射されたのちにモノクロメーターで分光されて、検出器で検出される。

この装置では、チョッパーが開いているときは、光源から出て試料を透過したプローブ光と、試料や電気炉から発生する輻射光の両方が検出器に入る。一方、チョッパーが閉じているときには、試料や電気炉からの輻射光のみが検出器に入る。この差をロックインアンプで検出することで透過光強度が得られ、予め測定しておいた分光後の光源の強度でその値を割ることで、分光透過率が得られる。

融液についての実際の測定では、二枚のサファイア板で試料融液を挟み込み、側面はムライト製のリングで融液の流出を抑えた状態で、測定を行った。このムライト製のリングはスペーサーとしての役割もあり、試料の光路長はリングの厚さに等しくなる。ガラス転移温度以下での測定ではサファイア板を用い

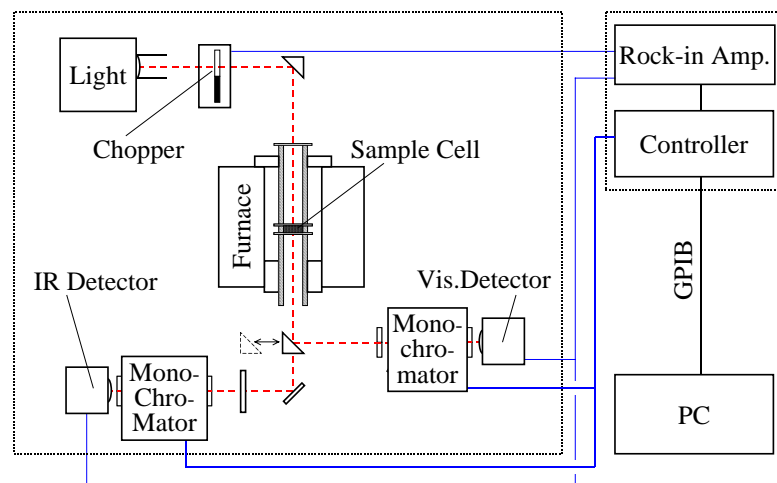


図1 高温融液用分光光度計

ずに板状のガラス試料だけを装置にセットした。

なお、高温での測定中にモノクロメーターと検出器とは試料や電気炉からの輻射光により加熱され、時間の経過と共に温度が上昇する。モノクロメーターの温度上昇は測定にほとんど影響しないことが判ったが、検出器の検出感度は大きな温度依存性を示した。そこで検出器の温度を一定に保つため、ペルチェ素子による温度制御システムを組み入れた。

本研究で高温分光測定に用いた試料の組成は、以下の3種類である。

B : $0.005\text{CuO} \cdot 0.995(0.25\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.75\text{B}_2\text{O}_3)$

S : $0.005\text{CuO} \cdot 0.995(0.33\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.67\text{SiO}_2)$

B S : $0.005\text{CuO} \cdot 0.01\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.985(0.25\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.60\text{SiO}_2)$

また本研究では対流による熱伝達を支配する融液の密度について、高粘度域での測定装置を作製し、測定を行った。この装置は白金ルツボ中にガラス融液を入れて熔融塩中に吊るすアルキメデス法によるもので、粘度が $10^2 \sim 10^8 \text{Pa} \cdot \text{s}$ の領域での測定を可能にすることを目的とするものである。図2の装置を作製したのち、ソーダ石灰ケイ酸塩ガラス組成についての測定を行うことを念頭に置き、まず浸液となる熔融塩を選定するため、 NaCl 、 CaCl_2 、 KCl 、 LiCl 、 NaCl-KCl 、 NaCl-CaCl_2 について、ガラス融液の密度測定を行う温度領域における密度、安定性、白金との反応性、ガラスとの反応性を検討した。その結果、 NaCl と $50\text{NaCl-}50\text{CaCl}_2$ を選んだ。

測定可能な温度範囲は、 NaCl では $820 \sim 1000$ ， $50\text{NaCl-}50\text{CaCl}_2$ では $620 \sim 820$ である。なおこの温度範囲の下限は融点や液相温度で、上限は熔融塩の揮発と白金線への付着が顕著になる温度で決まる。

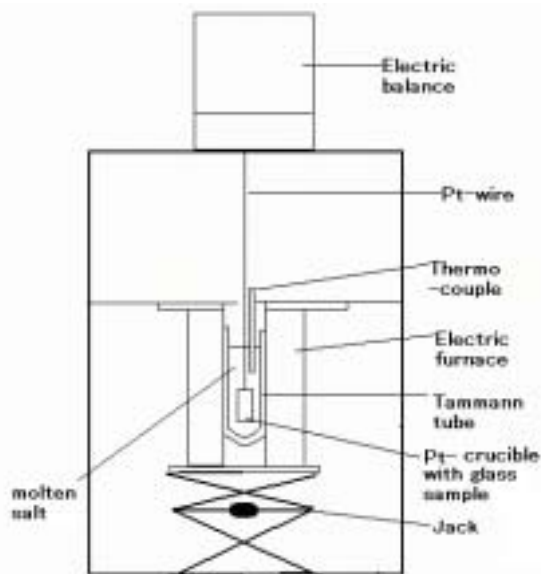


図2 高粘度融液用の密度測定装置

結果・考察

1) 光吸収測定

図3と図4に、 $0.005\text{CuO} \cdot 0.995(0.25\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.75\text{B}_2\text{O}_3)$ (試料B) と $0.005\text{CuO} \cdot 0.995(0.33\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.67\text{SiO}_2)$ (試料S) の光吸収スペクトルの温度依存性を、それぞれ

示す。約 800nm の吸収ピークは Cu^{2+} の d-d 遷移に帰属されるピークである。温度の上昇に伴って長波長側にシフトしている UV 吸収端は、O-2p から Cu-3d の電荷移動によるものである。

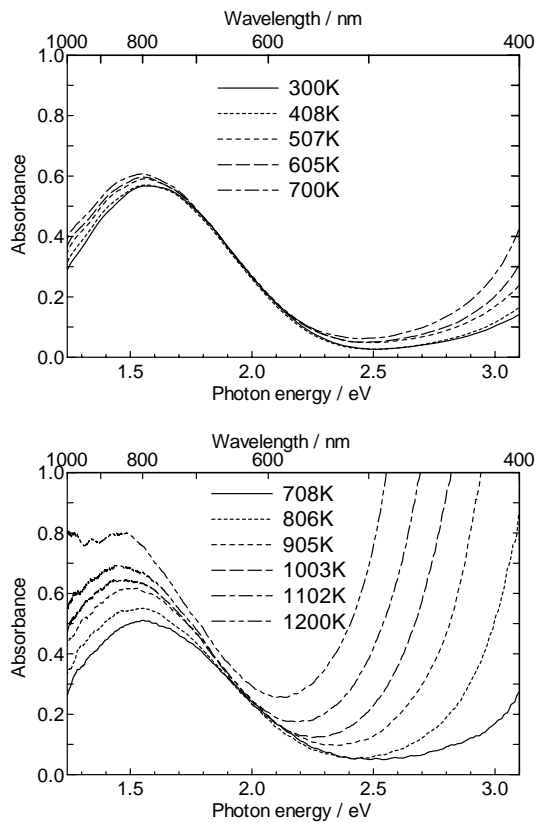


図3 0.005CuO·0.995(0.25Na₂O·0.75B₂O₃)
ガラスおよび融液の光吸収スペクトル

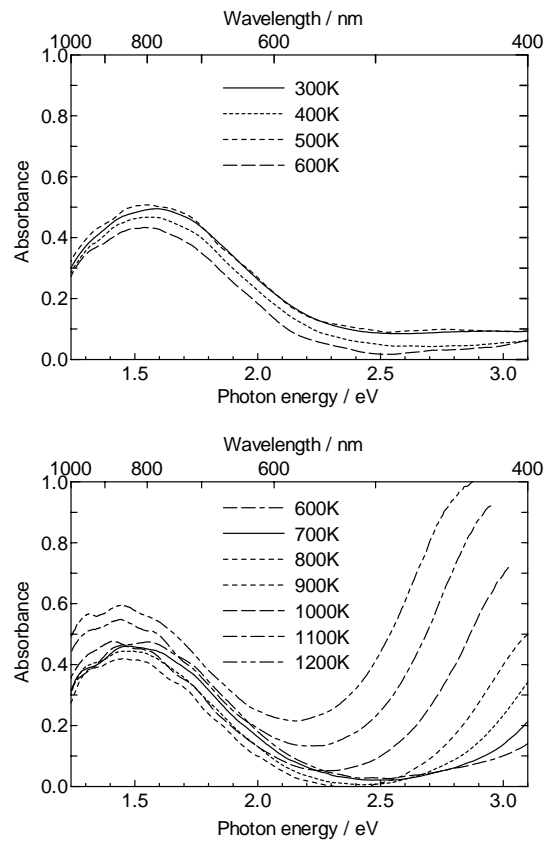


図4 0.005CuO·0.995(0.33Na₂O·0.67SiO₂)
ガラスおよび融液の光吸収スペクトル

これらのスペクトル中で d-d 遷移に帰属される 800nm 付近の光吸収ピークについて、ピークの位置、高さ、幅の温度依存性を、図5 (a~c) と図6 (a~c) に示す。試料 B (ホウ酸塩) とケイ酸塩 (試料 S) のどちらでも、ピーク位置の温度依存性はガラス転移温度 (どちらの組成でも 750K 前後) を境として、それより高温の融液状態ではそれより低温の固体状態よりも大きくなった。しかし、ガラス転移温度以上での変化が試料 B では単調であるのに対して、試料 S では 900K 以上になると温度依存性が非常に小さくなっている。このピーク位置は、 Cu^{2+} の周囲の配位子場の強さ $10Dq$ を現すパラメータであり、配位酸素の形式電荷に比例し、Cu-O 平衡原子間距離の 5 乗に反比例する。したがって上記の結果は、ガラス転移温度より高温では温度上昇と共に配位子場が弱くなること、および、その温度依存性は組成に依存することを示している。他方で配位子場のピーク高さは、試料 B ではガラス転移温度で温度依存性が急増し温度と共に高くなるのに対し、試料 S ではガラス転移温度では温度依存性の変化は見られず、

ピーク位置の温度依存性が急減する 900K になってはじめて、温度と共に高くなるようになる。またピーク幅については、試料 B では温度と共に微増し、その温度依存性に屈曲点などは存在しないのに対し、試料 S では 900K まで温度と共に減少しつつも、その後増加へと転じた。

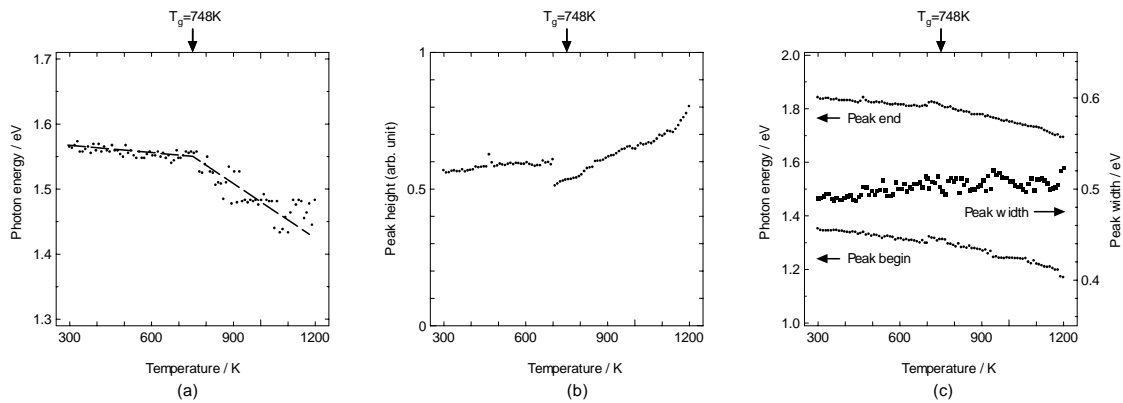


図 5 $0.005\text{CuO}\cdot 0.995(0.25\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.75\text{B}_2\text{O}_3)$ ガラスおよび融液の光吸収ピークの、ピーク位置 (a), ピーク高さ (b), およびピーク高さの 3/4 となる幅 (c)

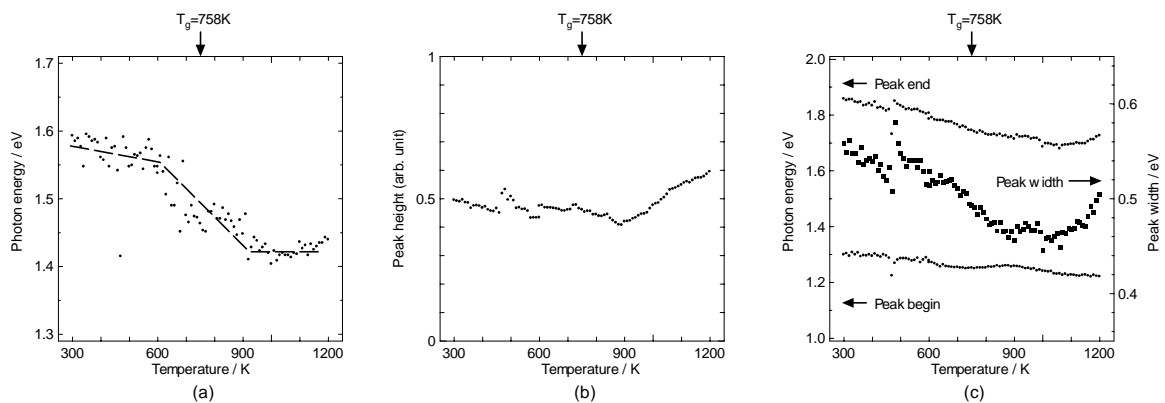


図 6 $0.005\text{CuO}\cdot 0.995(0.33\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.67\text{SiO}_2)$ ガラスおよび融液の光吸収ピークの、ピーク位置 (a), ピーク高さ (b), およびピーク高さの 3/4 となる幅 (c)

遷移金属イオンの d-d 遷移に基づくこのような光吸収はラポルテ禁制の遷移であるため、熱振動などにより配位環境の対称性の乱れが生じることではじめて遷移が可能になる。そのため通常は、ピーク高さやピーク幅は温度の上昇（熱振動の増大）に比例して大きくなると考えられる。しかし本研究の結果では、試料 B（ホウ酸塩）ではこの傾向に従うものの、試料 S（ケイ酸塩）の場合は逆の傾向がみられる。これは、ガラスはランダムな構造をとること、Si-O 結合に比べ Cu-O は弱いこと、およびホウ素とケイ素の配位数の違いからケイ酸塩は剛直なネットワーク構造をとることから、室温付近からガラス転移温度までの低温では強い Si-O ネットワークによって束縛され歪

されている配位子場が、温度が増大するにつれて Si-O 結合が弱くなり、より対称性の高い配位子場になるためと考えられる。

次に試料 B S (ホウケイ酸塩) の光吸収スペクトルについて、ピーク位置とピーク高さを図 7 (a), ピーク幅を図 7 (b) に示す。ピーク位置は温度上昇に伴い低エネルギー側へとシフトしたが、ピーク高さとは共に、温度上昇に伴ってわずかに減少した後、ガラス転移温度 (829K) 付近からは僅かだが増大に転じた。このような挙動は試料 B (ホウ酸塩) よりも試料 S (ケイ酸塩) に近いと考えられ、ガラスネットワークにより歪んだ配位子場が、温度上昇に伴いガラスネットワークの結合が弱くなることにより、僅かながら対称性がより高い配位子場へと変化したことによると考えられる。

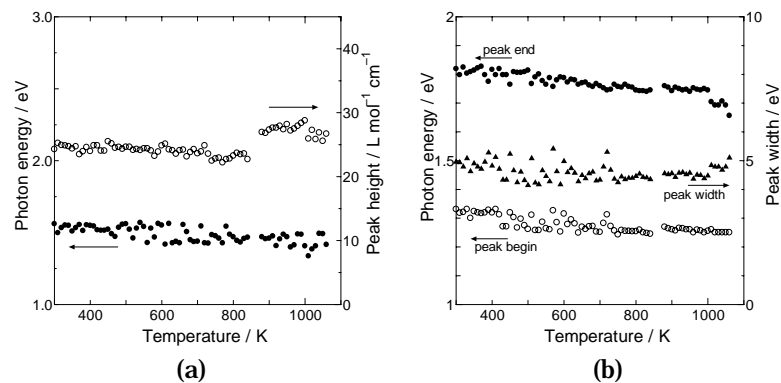


図 7 $0.005\text{CuO} \cdot 0.01\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.985(0.25\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.60\text{SiO}_2)$ ガラスおよび融液の光吸収ピークの、ピーク位置とピーク高さ (a), およびピーク高さの 3/4 となる幅 (b)

輻射による熱伝達率 (見掛けの熱伝導率 κ_{rad}) は、 n を屈折率、 σ をシュテファン・ボルツマン定数、 α_R を実効的な光吸収係数として、

$$\kappa_{rad} = \frac{16}{3} n^2 \frac{\sigma}{\alpha_R} T^3$$

で表される。従来は融液状態での光吸収についてデータが無かったため、実効的な光吸収係数 α_R は室温での光吸収スペクトルのデータから見積もられてきた。ただしその場合でも、プランクの黒体放射の式からわかるように輻射光のスペクトルは高温ほど短波長光の寄与が大きくなるため、 α_R は温度依存性を持つ。これに対し本研究の結果によると、組成依存性はあるものの Cu^{2+} の d-d 遷移の吸収はどの組成でも、高温になるほどピーク位置が長波長側にシフトしている。また、ある温度以上ではピーク高さが温度と共に高くなっている。本研究で測定した温度のうち最も高い温度域に属する 1000 K において、プランクの式による輻射発光のピーク位置は $2.9 \mu\text{m}$ (2900nm) 付近であり、 Cu^{2+} による吸収帯は発光の短波長側の裾の部分に重なる。以上のことを総合すると、室温での光吸収スペクトルをもとに α_R を求めたのでは、実測のスペクトルをもとにして求めた α_R よりも小さな値しか得られないことがわかる。つまり、この場合には室温

の光吸収スペクトルをもとにして計算した輻射熱伝達の大きさは、過大評価されていることが明らかになった。なお、その影響は試料 S の場合は温度上昇に伴うピーク幅の減少のため相対的に大きくないが、試料 B のように温度上昇に伴ってピーク幅も増大する場合には大きくなるといえる。

2) 密度測定

本研究で測定したガラス融液の密度測定の結果を図 8 に示す。また、松下らのグループによる室温~600 と 1100~1500 の温度域における密度のデータ [6] を合わせて図 9 に示す。820 以上での測定 (浸液 NaCl) では繰り返しによる精度の高い値が得られた。しかし高温になるにつれ、ずれが大きくなった。これに対して 820 以下での測定 (浸液 NaCl-CaCl₂) では測定を繰り返すと値がずれてきた。これはガラスが熔融塩に侵食されたためと考えられる。NaCl-CaCl₂ を用いた測定では 820 での値は NaCl による測定値とはほぼ同じ値となったが、600 では TMA による値とは大きく異なる値となった。これについては、TMA で求めた値が試料の粘性流動による変形を十分に考慮できておらず、そのため真の値より高くなっているためと考えられる。図 9 をみると、融液の密度は 600 から 900 までは温度上昇に伴って急激に低下しているが、900 から 1000 では低下は緩やかになり、その傾きは通常のアルキメデス 2 球法で測定された 1000 以上での傾きとほぼ同じである。従ってこの組成のガラス融液では、900 付近で構造に何かの変化が生じ、それが密度の温度依存性の屈曲点として表われたと考えられる。

融液の密度は対流による熱伝達に影響を及ぼすが、従来は粘度が $10^2 \sim 10^8$ Pa·s の領域での密度が不明であったため、その前後での密度のデータを内挿して密度を予測していた。これに対し本研究の結果によると、このソーダ石灰ケイ酸塩融液の密

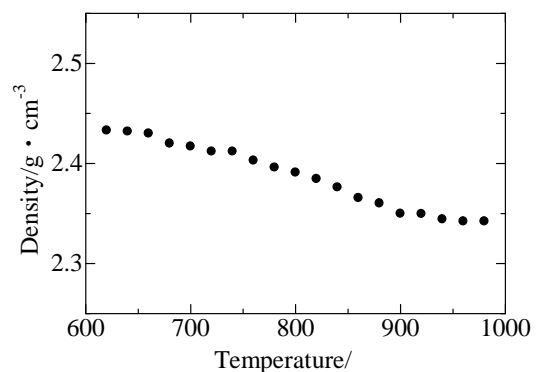


図 8 16Na₂O·10CaO·74SiO₂ ガラス融液の 600~1000 での密度

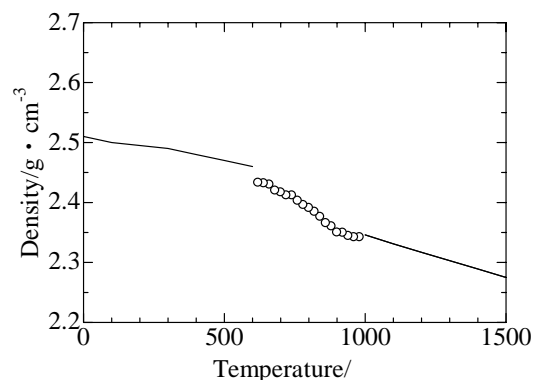


図 9 16Na₂O·10CaO·74SiO₂ ガラスおよび融液の室温~1500 での密度

度の温度依存性は 900 以下では従来考えられていたよりも大きく、逆に 900 以上では従来考えられていたよりも小さい。つまり、対流の生じにくい高粘度域で密度の温度依存性が大きく、対流が生じやすい低粘度域では密度の温度依存性が小さいということになる。したがって、対流に伴う熱の移動は、従来考えられていたよりも小さいと考えられる。

まとめ

Cu²⁺を含むホウ酸塩融液、ケイ酸塩融液、ホウ酸塩融液の光吸収スペクトルを測定した。その結果、組成依存性はあるものの、高温ほど長波長側での吸収が増大することがわかった。このことから高温での輻射熱伝達は、室温での光吸収スペクトルから予想されるほどには大きくないと考えられる。またソーダ石灰ケイ酸塩融液の密度は、900 以下では温度上昇と共に急速に低下するものの、それより高温では温度依存性が小さくなることがわかった。このことは低粘度域での密度の温度依存性が小さいことを意味するため、融液の対流による熱の移動は、従来考えられていたほどには大きくないと考えられる。

謝辞

本研究は(財)JFE 21世紀財団による 2004 年度技術研究助成金の助成を受けて行われたことを記し、深く謝意を表します。

引用文献

- [1] P.A. van Nijnatten *et al.*, Porc. XVIIIth Internat. Cong. Glass (CD-ROM), A5-II, pp.106-111 (1998)
- [2] C. Russel, in "Properties of Glass-Forming Melts", ed. by L.D. Pye *et al.*, CRC Press (2005)
- [3] 飯田孝道 他, "溶融スラグ・ガラスの粘性", アグネ技術センター (2003)
- [4] B.O. Mysen and P. Richet, "Developments in Geochemistry 10: Silicate Glasses and Melts", Elsevier (2005)
- [5] O.V. Mazurin, in "Properties of Glass-Forming Melts", ed. by L.D. Pye *et al.*, CRC Press (2005)
- [6] K. Inoguchi *et al.*, Porc. XVIIIth Internat. Cong. Glass (CD-ROM), D5, pp.104-109 (1998)