

静磁場重畳(ガスジェット+電磁浮遊)法による高温活性融体の熱物性測定 Thermophysical Property Measurement of Reactive High-Temperature Melts Using Electromagnetic Levitation with Gas-jet in Static Magnetic Field

東北大多元研 福山 博之, 小島 秀和, 高橋 翔,
大阪府立大院工 塚田隆夫, 東北大金研 淡路 智

H. Fukuyama¹, H. Kobatake¹, K. Takahashi¹, T. Tsukada² and S. Awaji³

¹ Institute for Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

² Department of Material Science and Engineering, Osaka Prefecture University

³ Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

昨年度、静磁場を重畳することで液滴振動や表面対流を抑制した電磁浮遊 SUS304 液滴に対し、本研究室で開発したレーザー周期加熱カロリメリー法を適用し、熱容量、熱伝導率を同時に測定する手法を開発した。今年度は、同手法を応用して、種々の熔融鉄鋼材料について定圧質量熱容量と熱伝導率の測定を行った。

2. 原理:レーザー周期加熱カロリメリー法

本研究で行ったレーザー周期加熱カロリメリー法の概略図とヒートフローモデルを Fig. 1 に示す。表面酸化防止、融体の過昇温防止のために Ar-H₂-He 気流中で試料を浮遊熔融させ、試料の上面を角各周波数 ω [rad s⁻¹] で出力を変調したレーザー, $P_o(1+\cos\omega t)$ [W m⁻²], を照射して周期加熱を行う。その時の試料下面の温度応答は放射温度計を用いて測定する。

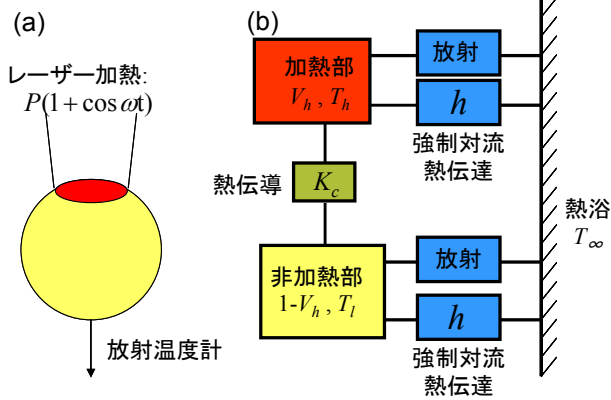


Fig. 1 (a) Schematic illustration of modulated laser calorimetry and (b) heat flow model

レーザー加熱部の体積分率を V_h , その表面積分率を S_h とするとレーザーで直接加熱される部分および、熱伝導によって間接的に熱が伝わる部分(レーザー非加熱部)の熱収支はそれぞれ以下の式によって表される。

(1) レーザー加熱部:

$$V_h C_p \frac{dT_h}{dt} = Q_h + S_h A P_o (1 + \cos \omega t) - S_h A \varepsilon \sigma (T_h^4 - T_\infty^4) - S_h A h_g (T_h - T_\infty) - K_c (T_h - T_l) \quad (1)$$

(2) レーザー非加熱部:

$$(1 - V_h) C_p \frac{dT_l}{dt} = Q_l - (1 - S_h) A \varepsilon \sigma (T_l^4 - T_\infty^4) - (1 - S_h) A h_g (T_l - T_\infty) + K_c (T_h - T_l) \quad (2)$$

ここで, C_p [JK⁻¹]は熱容量, T [K]は温度, Q [W]はコイルからの入熱量, A [m²]は液滴の表面積, K_c [WK⁻¹]はレーザー加熱部から非加熱部への熱伝導のコンダクタンス, ε は半球全放射率, σ [W m⁻² K⁻⁴]は Stefan-Boltzmann 定数, h_g [W m⁻² K⁻¹]はガスによる強制対流熱の熱伝達係数である。また添え字, h と l はそれぞれ, レーザー加熱部と非加熱部を表す。

初期温度 T_o , レーザー加熱による平均温度上昇(直流成分) ΔT_{DC} 及び交流成分, ΔT_{AC}^{md} (温度振幅 ΔT_{AC}) で表すと, 試料の温度 T は,

$$T = T_o + \Delta T_{DC} + \Delta T_{AC}^{md} \quad (3)$$

$$\Delta T_{AC}^{md} = \Delta T_{AC} \cos(\omega t - \phi) \quad (4)$$

となる。ここで, ϕ [rad]はレーザーの信号と温度応答間の位相差を表す。 $T_o \gg \Delta T_{DC}, \Delta T_{AC}^{md}$, $K_r/K_c \ll 1$ の条件下で試料液滴が初期温度 T_o に保たれているとき, 高周波コイルからの入熱と輻射およびガスへの強制対流熱伝達による熱損失は釣り合っていることから, 式(1)と(2)を連立させて解くと, レーザー非加熱部の温度振幅 $\Delta T_{AC,l}$ と位相差 ϕ_l はそれぞれ次式で与えられる。

$$\Delta T_{AC,l} = \frac{S_h A P_o}{\omega C_p} \left\{ 1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_r^2} + \omega^2 \tau_c^2 \right\}^{-1/2} \quad (5)$$

$$\cos \phi_l = \frac{\tau_c}{\omega} \left\{ \frac{1}{\tau_c \tau_r} - \omega^2 \right\} \left\{ 1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_r^2} + \omega^2 \tau_c^2 \right\}^{-1/2} \quad (6)$$

ここで, τ_r [s]は試料外部への輻射とガス中の強制対流熱による熱緩和時間, τ_c [s]は試料内部の熱伝導による熱緩和時間で, 次式のように表される。

$$\tau_r = \frac{C_p}{K_r} = \frac{C_p}{A(4\varepsilon\sigma T_o^3 + h_g)} \quad (7)$$

$$\tau_c = \frac{C_p}{K_c} V_h (1 - V_h) \quad (8)$$

両式の右辺のカッコの項は, 補正係数 f と呼ばれる。

$$f = \left\{ 1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_r^2} + \omega^2 \tau_c^2 \right\}^{-1/2} \quad (9)$$

位相差は両熱緩和時間の関数であるから, 実験によって得られた位相差を(6)式にフィッティングすることにより, 両熱緩和時間の値を決定することができる。こうして決定した補正係数 f を用いて定圧

熱容量 C_p の値を補正した。

次に浮遊する熔融液滴に対して、その上部をレーザーにより周期加熱を行った際の液滴内温度場の応答から熱伝導率を求める方法を示す。(1) ΔT_{DC} 及び ΔT_{AC} が T_0 に比べ十分小さい、(2) 温度場は交流定常状態にあるという仮定に基づくと、液滴の中心を原点とした軸対称非定常熱伝導方程式は以下のように与えられる。

$$\rho c_{p, mass} \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) \right] + Q(r, \theta) \quad (10)$$

ここで、 ρ [kgm^{-3}] は密度、 $c_{p, mass}$ [$\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$] は定圧質量熱容量 (比熱)、 κ [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$] は熱伝導率、 $Q(r, \theta)$ [Wm^{-3}] は単位体積当たりのコイルからの入熱、 r [m] 及び θ [rad] は球座標である。上式を解くための境界条件を以下に示す。

レーザー加熱部：

$$-\kappa \frac{\partial (\Delta T_{AC})}{\partial n} = (4\sigma \varepsilon T_o^3 + h_g) \Delta T_{AC} - \frac{2\alpha P_o}{\pi r_{laser}^2} \exp\left[-\frac{2R^2 \sin^2 \theta}{r_{laser}^2}\right] (-\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_{laser}) \quad (11)$$

レーザー非加熱部：

$$-\kappa \frac{\partial (\Delta T_{AC})}{\partial n} = (4\sigma \varepsilon T_o^3 + h_g) \Delta T_{AC} \quad (12)$$

ここで、 α は吸収係数、 R [m] は液滴半径、 r_{laser} [m] はレーザービーム半径、 \mathbf{n} は液滴表面の法線方向単位ベクトル、 \mathbf{e}_{laser} はレーザーの入射方向を示す単位ベクトルである。式(10)を境界条件(11)-(12)の下で解くと位相差 ϕ_l は次式で表される。

$$\phi_l = \tan^{-1} \left(\frac{\Delta T_{AC}^{out}}{\Delta T_{AC}^{in}} \right) \quad (13)$$

ここで ΔT_{AC}^{in} 及び ΔT_{AC}^{out} は ΔT_{AC} の in-phase 及び out-of-phase 成分である。この数値解析により得られる ϕ_l を、実験により得られる ϕ_l の角周波数依存性を再現するように非線形最小二乗フィッティングすることにより、熱伝導率を求めることができる。

3. 実験

試料には SUS304, SUS316(オーステナイト系ステンレス), SUS430(フェライト系ステンレス) および HT780, HT570 (高張力鋼), SPH270D, SPH440 (熱間圧延鋼材) (1.4–1.6 g) を用いた。実験装置を Fig. 2 に示す。高周波コイル (200 kHz) 中にノズルと石英管をセットし、ノズル先端に試料を保持した。Ar-H₂-He 混合ガスをノズル下部から流し試料の過加熱と酸化を防止した。電磁力で試料を浮遊させ、さらに超伝導磁石により静磁場 (4–5 T) を印加した。試料を熔融し、一定温度で安定に浮遊させた後、試料垂直上方から半導体レーザー (807±3 nm) を照射し周期加熱を行った。レーザーの出力はパワーメータで確認した (不確かさ ±2.4%)。試料下部の温度応答を、

2色放射温度計 (不確かさ ±0.5%, 温度分解能 1K) を用いて測定し、レーザーパワーとともに 20 ms 間隔でロガーに記録した。試料温度は過冷却状態から復熱 (リカレンス) するときの温度履歴を基に、融点補正を行った。レーザーパワーの試料への入熱は、レーザーの波長 (807 nm) における試料の垂直分光放射率の値 [1, 2] を実験した温度範囲で一定として見積もった。

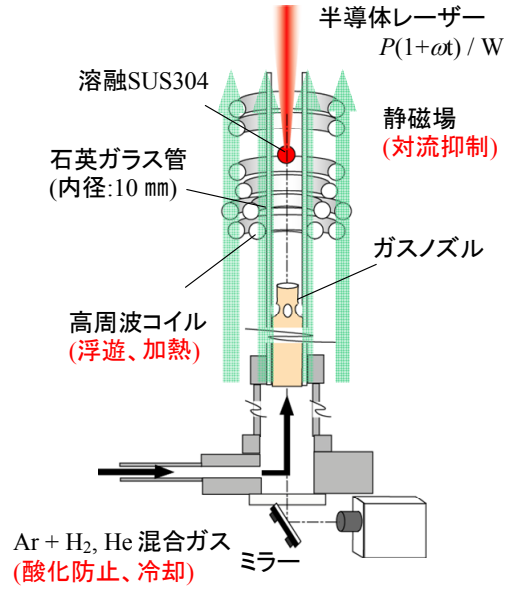


Fig. 2 Experimental apparatus for modulated laser calorimetry

4. 結果

4-1. レーザー周期加熱カロリメトリー時の温度応答

SUS304 試料にレーザー周期加熱を行ったときの温度応答の一例を Fig. 3 に示す。赤色はレーザーの出力、青色は試料の温度応答を表す。レーザーによる周期加熱を開始すると、初期温度 T_0 に保たれていた試料の温度は徐々に上昇し、やがて交流定常状態になる。レーザー加熱を終了すると、試料温度は元の温度 T_0 に向かって下降する。このような実験を周期加熱の周波数を順次変えて一連の周波数 (0.04 - 0.3Hz) における温度振幅 ΔT_{AC} および位相差を計測した。

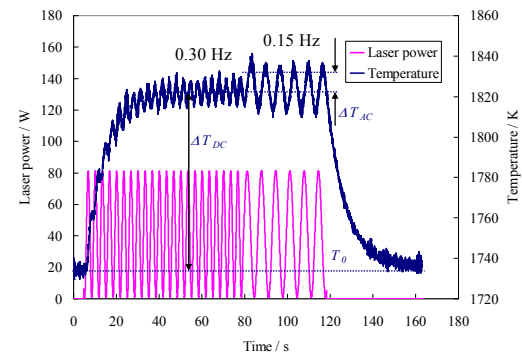


Fig. 3 Temperature response during modulation laser calorimetry

4-2. $\omega\Delta T_{AC}$ と位相差 ϕ の周波数依存性

交流定常状態における $\omega\Delta T_{AC}$ および ϕ の周波数依存性の一例を Fig. 4 に示す。 $\omega\Delta T_{AC}$ の値は、 $\phi = -\pi/2$ 近傍で最大値を持つ。低周波数側及び高周波数側での $\omega\Delta T_{AC}$ の減少は、それぞれ試料外部への熱損失（輻射+ガスの強制対流伝熱）及び試料内部の熱伝導によって、準断熱状態を維持できないためである。

ϕ の青色のひし形は実験点、白抜き四角は数値解析によるフィッティング結果である。このように全周波数域にわたって実験結果を再現することで、熱伝導率を決定した。

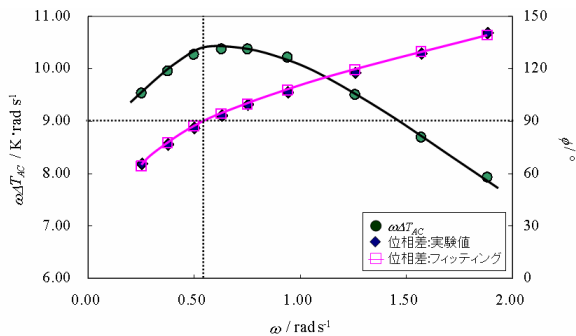


Fig. 4 $\omega\Delta T_{AC}$ and ϕ depending on the modulation angular frequency at 1834K

4-3. 溶融鉄鋼材料の定圧質量熱容量

(9)式で与えられる補正係数 f の評価を次のように行った。補正係数に含まれる外部 τ_r 、内部 τ_c 緩和時間は、(6)式で与えられる位相差 ϕ の周波数依存性を実験結果にフィッティングして求めた。このように求めた2つの緩和時間を用い、 f の値の評価を行い定圧質量熱容量の値を得た。

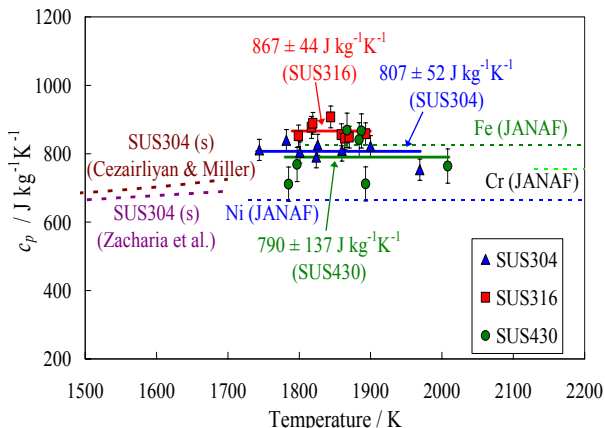


Fig. 5 Specific heat of SUS 304 (triangle), SUS316 (square) and SUS430 (circle)

Fig. 5 に本測定によって得られた SUS304, 316, 430 融体の定圧質量熱容量の結果を示す。同図には、Cezairliyan & Miller [3]が、サブセカンドパルス加熱法により測定した固体 SUS304 の比熱の値および Zacharia ら[4]の値を載せている。融体域での文献値

がないため参考に、液体純 Fe, Ni, Cr のデータ (NIST-JANAF) [5]を載せた。実験を行った温度範囲において定圧質量熱容量には明確な温度依存性は見られなかった。そこで得られた値の平均を実験温度範囲での定圧質量熱容量とし、その標準偏差の2倍の値を不確かさとする、SUS304, SUS316, SUS430 融体の定圧質量熱容量は以下のように決定された。

$$\text{SUS304: } c_p / \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1} = 807 \pm 52 \quad [1750 - 1970 \text{ K}]$$

$$\text{SUS316: } c_p / \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1} = 867 \pm 44 \quad [1800 - 1893 \text{ K}]$$

$$\text{SUS430: } c_p / \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1} = 790 \pm 137 \quad [1780 - 2010 \text{ K}]$$

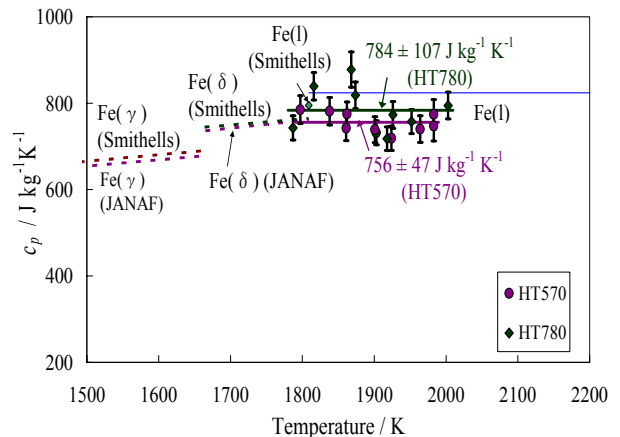


Fig. 6 Specific heat of HT 570 (circle) and HT780 (diamond)

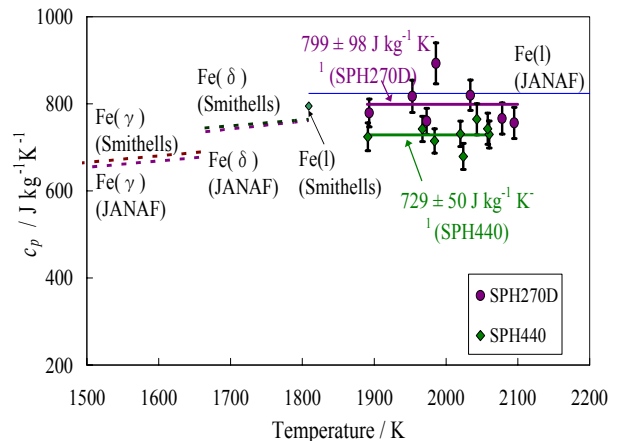


Fig. 7 Specific heat of SPH 270D (circle) and SPH440 (diamond)

Fig.6 に本測定によって得られた HT570 と HT780, Fig.7 に SPH270D および SPH440 の質量熱容量を示す。質量熱容量測定時の試料へのレーザーの吸収率を見積もる際に純 Fe の垂直分光放射率の値[2]を用いた。比較のため同図には液体純 Fe の質量熱容量のデータ [5, 6]を示す。HT570, HT780, SPH270D および SPH440 融体の定圧質量熱容量を以下のように決定した。

$$\text{HT570: } c_p / \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1} = 807 \pm 52 \quad [1780 - 1980 \text{ K}]$$

$$\text{HT780: } c_p / \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1} = 867 \pm 44 \quad [1790 - 2000 \text{ K}]$$

$$\text{SPH270D: } c_p / \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1} = 790 \pm 137 \quad [1890 - 2100 \text{ K}]$$

$$\text{SPH440: } c_p / \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1} = 790 \pm 137 \quad [1890 - 2060 \text{ K}]$$

4-4. 熔融鉄鋼材料の熱伝導率

SUS304 融体の熱伝導率の温度依存性を、Fig. 8 に示す。データのバラツキはあるものの、4T から 5T に磁場強度を増すと、見かけの熱伝導率の値は、 $80 \rightarrow 61 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と小さくなっていることが分かる。これは、融液内の対流がより抑制されて真の熱伝導率に近づいていることを示している。同図には、比較のため、Mills ら[7] が推奨している融点における液体 Fe, Ni, Cr の熱伝導率も示した。5 T の時に得られた値は、液体 Ni の値に近い。また、同図には、固体の SUS304 について、Cezairliyan ら [3] の電気抵抗率から Wiedemann - Franz 則を用いて熱伝導率に変換したものが掲載した。Wiedemann-Franz 則は以下の式で表される。

$$\kappa = LT/\rho_E$$

ここで κ : 熱伝導率 ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), L : ローレンツ数 ($2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^2$), T : 温度 (K), ρ_E : 電気抵抗率 ($\text{m}\Omega$) である。Wiedemann-Franz 則は、電氣的過程における緩和時間と熱的過程における緩和時間が等しいという仮定に基づいており、この法則が成立するか否かは、実測をもって確認しなければならない。現状の超伝導磁石では、5T 以上の磁場を印加できないので、実験的に対流の影響がなくなったとは言い切れない。そこで数値シミュレーションにより、融液内の流れを定量的に評価し、本研究結果の検証を試みた。

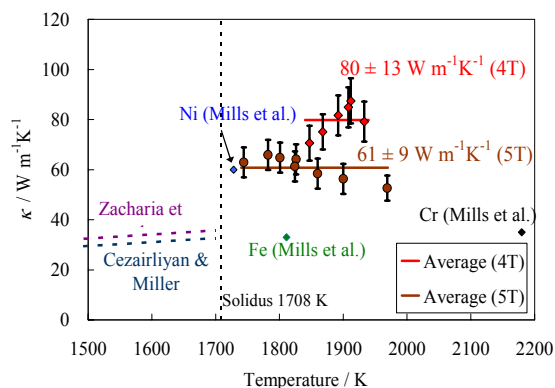


Fig.8 Thermal conductivity of liquid SUS304 measured in 4 T (diamond) and in 5 T (circle)

4-5. 熱伝導率測定に与える融体内の対流の影響

融体内の流れを定量的に評価するためのシミュレーションでは以下のような仮定を行った。①系は軸対称である、②試料の形状は球形状である、③静磁場強度は 5 T で縦方向にのみ印加している、④発生する対流は自然対流、マランゴニ対流、MHD 対流であり、これら対流に対する静磁場の抑制効果を考慮する。このシミュレーションの結果、5 T の静磁場を印加した環境であっても、熔融試料内には最大速度 $v_{max} = 2.8 \text{ [cm s}^{-1}]$ 程度の対流が残っていることが分かった。

この 5 T で存在する熔融試料内の対流が熱伝導率の測定結果にどの程度影響を及ぼすかを以下のように評価した。この流れの存在する熔融試料に対するレーザー周期加熱カロリメーター時の温度応答をシミュレーションにより求め、実験と同様に温度応答の位相差から

熱伝導率の解析を行った。インプットデータである熱伝導率を 30, 33, 40, 60 [$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$] と変化させた時の、解析によって得られる熱伝導率の変化をシミュレーションによって調べ、入力した熱伝導率が再現されるかを調べた。Fig. 9 にインプットした熱伝導率と、周期加熱カロリメーターの数値解析の結果得られた見かけの熱伝導率の値を示す。熱伝導率が低くなるほど測定結果が対流の影響を受け真の値に比べ高めの値が得られるということが分かる。5 T の静磁場環境下で行った実験では $61 \text{ [W m}^{-1} \text{ K}^{-1}]$ という値が得られていたが、この値は対流の影響を受けた見かけの値であり、シミュレーション結果を合わせて熔融 SUS304 の熱伝導率は $49 \text{ [W m}^{-1} \text{ K}^{-1}]$ 程度となると考えられる。

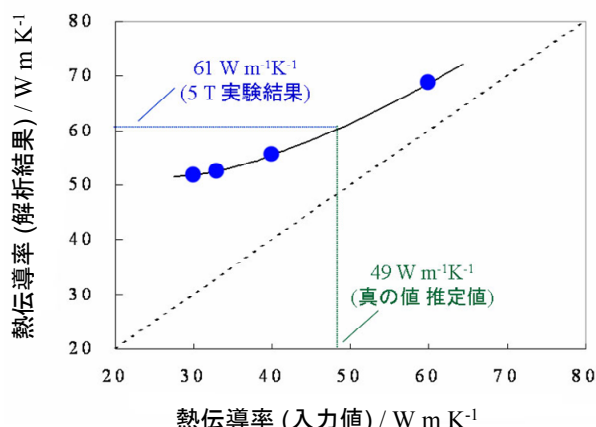


Fig. 9 The effect of the convection in the determination of thermal conductivity

5. まとめ

静磁場と電磁浮遊を組み合わせた新しいレーザー周期加熱カロリメーター法により、熔融鉄鋼材料の定圧質量熱容量および熱伝導率の測定を試みた。初めて熔融鉄鋼材料の定圧質量熱容量の値を広い温度範囲において測定することができたが、熱伝導率の測定結果には、対流の影響が残っているものと考えられる。

6. 参考文献

- [1] 牧野, 長谷川, 成宮, 松田, 国友: 日本機化学会論文集中 (B 編) 50 [459] (1984) 2655-2660.
- [2] Susa M. personal communication.
- [3] A. Cezairliyan and A. P. Müller, *Int. J. Thermophys.*, 1, [1] (1980), 83-95.
- [4] T. Zacharia et al.: *Metall. Trans. B*, 22B (1991), 233
- [2] T. Matsumoto, T. Misono, H. Fujii and K. Nogi, *J. Mater. Sci.*, 40 (2005) 2197-2200.
- [5] M. W. Chase, Jr., ed., NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Ed. (The American Chemical Society, Washington, DC and the American Institute of Physics, New York, 1998).
- [6] W. F. Gale and T. C. Totemeier, *Smithells Metals Reference Book 8th Ed.* (Elsevier)
- [7] K. C. Mills, B. J. Monaghan and B. J. Keene: *Therm. Conduct.*, 23 (1996) 519-529.