

氏 名	おお  た ひろ  みち 太 田 弘 道
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 59 年 3 月 27 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻
学位論文題目	レーザーフラッシュ法による溶融スラッグの熱伝導率 測定について
指 導 教 官	東北大学教授 白石 裕
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 白石 裕 東北大学教授 矢沢 彬 東北大学教授 菊池 淳 東北大学助教授 早稲田嘉夫

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

高温における各種冶金物質の熱的性質に関する研究は、冶金熱工学の分野において重要な研究課題の一つである。とくに高温における熱エネルギーの移動は極めて重要な問題であり、金属やスラッグなどの熱伝導率、熱拡散率の値は金属製錬の立場からみても不可欠である。しかし高温における融体の熱伝導率あるいは熱拡散率のデータ集積はきわめて不十分な現状である。これは高温において優れた断熱性をもちかつ溶融試料に対する耐食性のよい材料がないなどの制約により、熱伝導率、熱拡散率などの熱定数の測定が実験的に難しいことに起因する。そこで本研究では溶融シリケートの熱伝導率および熱拡散率の測定法を確立することを第一の目的とした。本章では高温融体の熱伝導率測定に関する従来の研究を比較検討し、本研究においてレーザーフラッシュ・二層試料法<sup>(1)</sup>を採用した理由を述べ、レーザーフラッシュ・二層試料法の有利性を論じた。

### 第 2 章 レーザーフラッシュ法による測定装置および測定操作

本研究に使用したレーザーフラッシュ・二層試料法の測定原理を図 1 に示した。所定温度の炉内で融体表面に感温板（白金円板）を接触させた後、試料融体の入ったセルをわずかに下げると図 1 のように感温板と融体が二層で接触した状態となる。感温板は白金 13% ロジウム細線で吊り下げられ中央部に白金/白金 13% ロジウム熱電対がスポット溶接されている。上方からレーザー光を照射

して瞬間的に感温板を加熱し、下部の融体への熱の散逸による感温板の温度降下を測定することによって融体層の熱拡散率を求めた。実験は  $10^{-6}$  mmHg 以下の真空中で行なった。

本測定法では測定される値から熱伝導率を導出するため融体の比熱の値が必要である。そこで、レーザーフラッシュ法による

比熱測定を行なった。レーザーフラッシュ法による比熱測定法は一般に相対的測定法であり、まず比熱既知の試料にレーザービームを照射し、その試料の温度上昇から試料に吸収されるエネルギーを求め、ついで測定試料に対し同一の入熱量を与えた時の試料の温度上昇から試料の比熱を求める。

本研究では融体試料の比熱測定を次の手順で行なった。図 2(a)の試料セルを用い、このセルに 0.04 g 程度の試料融体を溶解、付着させ、次に図 2(b)の状態ではレーザービームを照射したときの試料セルの温度応答曲線を求めた。この曲線から放射伝導による熱の散逸、および試料セル内の温度分布が均一となる過程を考慮して試料の初期温度上昇  $T_m$  を求め、あらかじめ標準試料（石英ガラス）を用いて測定した入射熱量  $Q$  を用いて、熔融試料の比熱を求めた。

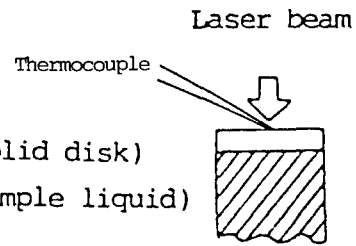


図 1 レーザーフラッシュ・二層試料法の原理

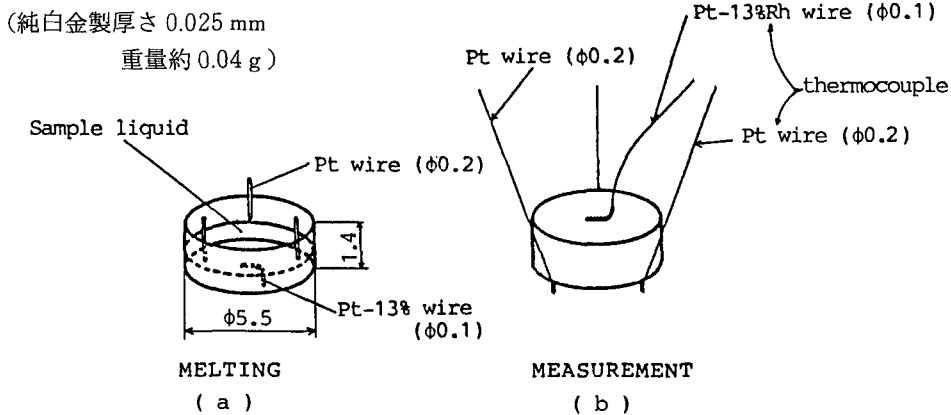


図 2 融体試料用比熱測定セル

### 第 3 章 レーザーフラッシュ法における解析法の検討

本章では最初に、従来使用されていた放射伝熱を無視した解析法が 1200 K 以上の高温領域では放射伝熱の増大のため成立しなくなることを示し、ついで放射と伝導が共存するさいの熱移動理論に基づき、温度応答曲線から放射伝熱を分離して伝導伝熱を求める新しい解析法について述べた。

放射伝熱を考慮した場合、感温板の理論温度応答曲線  $T_d(t)$  は(1)、(2)式の微分方程式の解となる。

$$-\rho_d C_{pd} \ell_d \frac{\partial T_d}{\partial t} = -\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_{x=0} + R T_d \quad (1)$$

$$\frac{\partial T_s(x, t)}{\partial t} = K_s \frac{\partial^2 T_s(x, t)}{\partial x^2} \quad (2)$$

初期条件

$$T_d = T_0 \quad (3)$$

$$T_s = 0 \quad (x \neq 0) \quad (4)$$

境界条件

$$T_s(\infty, t) = 0 \quad (5)$$

$$T_d = T_s(0, t) \quad (6)$$

ここで  $x$ : 融体/感温板・界面からの距離,  $t$ : レーザービーム照射後の時間,  $T_s$ : 融体層の温度上昇,  $T_d$ : 感温板の温度上昇,  $\rho$ : 密度,  $C_p$ : 比熱,  $n$ : 試料融体の屈折率,  $\varepsilon$ : 感温板の放射率,  $\sigma$ : ステファンボルツマン定数,  $\ell_d$ : 感温板の厚さ,  $T_i$ : 感温板のレーザー光照射前の温度,  $\lambda_s$ : 融体層の熱伝導率,  $K_s$ : 融体層の熱拡散率 ( $K_s = \lambda_s / (\rho_s C_{ps})$ ), 添字  $S$ : 融体,  $d$ : 感温板

この方程式を差分法によって解き得られた理論温度応答曲線  $T_d(t)$  の例を図3に示した。

ここで

$$f_{n,d} = T_d / T_0 \quad (7)$$

$$t_n = h^2 t \quad \left( \text{ただし } h = \frac{\lambda_s C_{ps} \rho_s}{\rho_d^2 C_{pd}^2 \ell_d^2} \right) \quad (8)$$

$$R_n = R / (\lambda_s \rho_s C_{ps}) = \{ 4(1+n^2) \varepsilon \sigma T_i^3 / (\lambda_s \rho_s C_{ps}) \} \quad (9)$$

以上の検討においては融体層の伝導伝熱による温度上昇部からの体放射, および感温板から放射される熱線の吸収による融体層の温度上昇を無視しているが, 本章ではこれら点について検討を行ない, 本実験条件下では, 本研究において測定を行なった熱線透過性の高い試料融体に対しては, 熱線の吸収および体放射の影響を無視した近似が妥当であることを明らかにした。

次に理論温度応答曲線と実測の温度応答曲線を比較することによって熱伝導率の導出を行ない,

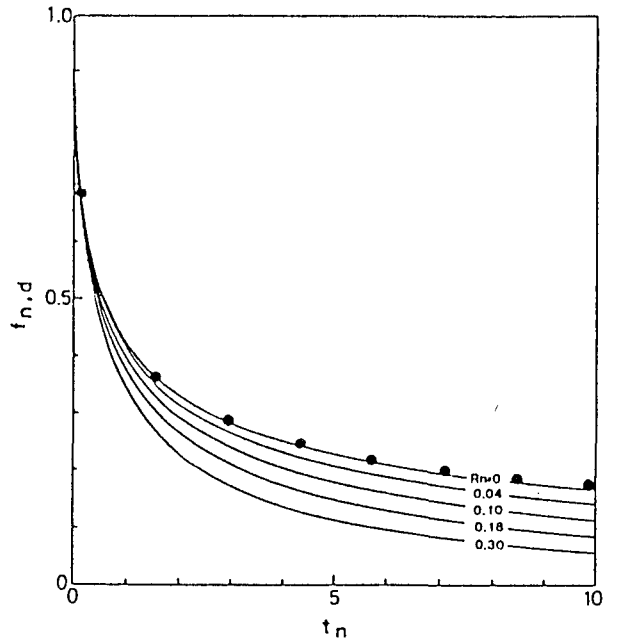


図3 理論温度応答曲線

さらに次の点を明らかにした。

(1) 温度応答曲線の解析を行なう時間領域に関しては、レーザー光照射後 0.2 秒までの部分をさけ、0.2～1.6 秒以内の時間領域で解析を行えば、理論温度応答曲線とは 1% 以下の偏倚内で一致し、データ解析領域を変化させてもそれに影響されない一定の結果を得る。この 0.2 秒以内の時間領域における偏倚は、レーザービーム内の強度が均一でなく中央部でやや高いため 0.2 秒以下の時間領域では感温板の温度不均一を生ずるためと結論された。また 1.6 秒以上の観測は、温度が低下するためデータの S/N 比が低下すること、長時間側では次第に融体層の半無限長条件が成立し難くなること、対流発生の可能性が生じ易くなることなどから行なっていない。

(2) この解析法では  $T_0$ 、 $R_n$  の 2 つの値が、熱伝導率に対応する値  $h$  とともに導出されるが、この  $T_0$ 、 $R_n$  についてその物理的意味を考察しレーザービームのエネルギー、感温板の全放射率などの諸物理量によって表現される理論値(9式)を導いた。その結果  $R_n$ 、 $T_0$  とともに、実測の温度応答曲線からパラメータとして導出された値と理論値とがよく一致することが確認された。

以上の検討により本研究において開発した実測温度応答曲線と理論温度応答曲線との比較によって放射伝熱の影響を分離するという 3 変数回帰熱伝導率導出法は透明融体に対し有効であると結論された。

なお本章においては、まだ測定の実験報告がないレーザーフラッシュ法による金属板の全放射率測定法についても言及した。この方法は真空中に細線によって吊り下げられた薄い金属板にレーザービームを照射し、この金属板の温度応答  $T_d$  を測定し、(10式)によって金属板の全放射率  $\varepsilon$  を測定するものである。

$$-\frac{d\ell_n T_d}{dt} = \frac{8\varepsilon\sigma T_i^3}{\rho_d C_{pd} \ell_d} \quad (10)$$

本測定法は測定原理および実験が単純である点に特徴がある。

#### 第 4 章 測定結果および考察

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系、 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系についてレーザーフラッシュ二層試料法により熱伝導率と比熱とを測定し、以下の結論を得た。

熱伝導率は  $0.1\sim 1.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  のオーダーにあり、いずれの組成においても温度依存性は小さい。

本研究において得られた熱伝導率  $\lambda$  ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) を温度  $T$  (K) の関数として整理し、表 1 に示した。

また比熱の測定結果を表 2 に示したがこれらの比熱の測定値は従来の文献値<sup>(2)</sup>とよい一致を示し、実験条件を適切に設定すればレーザーフラッシュ法によっても融体の比熱測定が比較的簡便でかつ精度良く実施できることを本研究によってはじめて確認した。

表1 熱伝導率 $\lambda$ を実験式 $\lambda = a + bT$  ( $T$ ; K)で表わしたときの $a$ と $b$ の値

Slag system (mol%)	Range(K)	$a / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$b \times 10^4 / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$
50Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	800-1400	0.68	3.0
40Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	900-1400	-0.068	5.2
30Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	800-1400	0.31	0.83
50K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	1210-1310	0.32	-
40K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	950-1300	0.19	0.85
30K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	900-1350	0.04	2.0
39CaO-14Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -47SiO <sub>2</sub>	1210-1310	0.32	0.33
54CaO-11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -35SiO <sub>2</sub>	1200-1800	0.74	-1.1
46CaO-54SiO <sub>2</sub>	1200-1800	0.52	-0.52

表2 比熱 $C_p$ を実験式 $C_p = a + bT$  ( $T$ , K)で表わしたときの $a$ と $b$ の値

Slag system (mol%)	Range / K	$a / \text{cal g}^{-1} \text{K}^{-1}$	$b \times 10^4 / \text{cal g}^{-1} \text{K}^{-2}$
50Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	970-1400(s)	0.195	1.31
	800-1400(l)	0.37	-
40Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	970(g)-1470(l)	0.367	0.040
30Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	970(g)-1470(l)	0.343	0.075
50K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	1200-1220(s)	0.235	-
	1300-1400(l)	0.24	-
40K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	970(g)-1470(l)	0.298	0.082
30K <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub>	970(g)-1470(l)	0.302	0.050
39CaO-14Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -47SiO <sub>2</sub>	1000(g)-1700(l)	0.177	0.23
54CaO-11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -35SiO <sub>2</sub>	1000-1650(s)	0.156	0.40
	1720-1770(l)	0.23	-
46CaO-54SiO <sub>2</sub>	1000(g)-1700(l)	0.189	0.16

(s):solid(poly-crystal) (g):glass (l):liquid

## 第5章 結 論

本研究によって新たに導かれたレーザーフラッシュ・二層試料法のデータ解析法, 3変数回帰熱伝導率導出法と熔融ケイ酸塩について測定された結果ならび考察について総括した。

## 文 献

- (1) T. Tada, M. Harada, M. Tanigaki and W. Eguchi: Rev. Sci. Instrum., **49** (1978) 1305.
- (2) 高橋克明, 古尾哲夫: 窯業協会誌, **81** (1973) 533.

## 審査結果の要旨

熔融スラグの熱的性質，とくに熱伝導率は乾式製錬プロセスの解析において最も重要な数値の一つでありながらそのデータは非常に乏しく，測定法の開発，データの蓄積が要望されている。本論文は，多くの利点をもちながら高温におけるデータ解析法が未確立であったレーザーフラッシュ二層試料法を，高温の熔融スラグに適用できるようにした研究成果をまとめたもので，全篇5章よりなる。

第1章は緒論であり，本研究の目的を述べ，測定方法を検討している。

第2章ではレーザーフラッシュ法の測定装置ならびに熱伝導率および比熱の測定法について述べている。とくに比熱については，予備実験の結果に基づき測定精度向上のための条件を吟味し，ことに適切な標準試料の選択基準について述べている。

第3章ではレーザーフラッシュ二層試料法のデータ解析について述べている。同法は熔融試料柱と密着する白金板にレーザーパルスを照射して瞬間的に温度を上昇させ，半無限長とみなせる試料への熱の移動速度を白金板の温度降下から観測する方法である。700 K程度までの熔融塩についてはデータ解析法がすでに確立しているが，1000 Kを越える高温では白金板からの放射による熱損失が無視できなくなり，従来の解析法は成立しない。そこで本論文では，放射を考慮した熱移動方程式をたて，放射および伝導による熱移動係数と白金板の初期温度上昇をパラメータとして数値的に解き，比熱と組み合わせて熱伝導率を求めるデータ解析法を開発した。さらに透明試料では，白金板の有効放射率と試料の屈折率により放射の熱移動係数が表現できることを導き，実測のパラメータと理論値が良く一致することから本章で得たデータ解析法の正当性を示した。

第4章では熔融アルカリシリケートおよび高炉系スラグについての熱伝導率と比熱の測定結果を過冷状態も含めて温度式として与え，また測定誤差を検討してその要因と測定値の信頼性を評価し，さらに従来報告されている値と比較して本測定結果の妥当性を論じている。

第5章は総括である。

以上要するに，本論文は従来高温への適用が困難であったレーザーフラッシュ二層試料法につき，放射伝熱を考慮して高温の透明融体に対して適用可能なデータ解析法を開発し，熔融スラグに適用してその妥当性を示したもので，金属工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。