鉄蒸気の混入した高温アルゴンの熱力学特性と粘性率

正員 天 川 正 士 (電力中央研究所)

正員 足 立 和 郎 (電力中央研究所)

正員 大 木 義 路 (早 稲 田 大 学)

正員 稲 葉 次 紀 (中 央 大 学)

Thermodynamic Properties and Viscosity of High Temperature Argon Mixed with Iron Vapor

Tadashi Amakawa, Member, Kazuo Adachi, Member (CRIEPI),

Yoshimichi Ohki, Member (Waseda University), Tsuginori Inaba, Member (Chuo University)

Thermodynamic properties such as enthalpy and specific heat, and viscosity of different compositions of argon-iron mixture gases are calculated under the assumption of local thermal equilibrium for a temperature range of 2,500K to 30,000K. The enthalpy decreases basically with increasing iron vapor content, however increases in the temperature range between 5,000 and 14,000K due to the ionization of iron atoms around 7,000K. The specific heat changes complexly with temperature having several peaks corresponding to the ionization of iron and argon atoms and their ions. The viscosity decreases with increasing iron vapor content above the temperature range of 6,000K due to the iron ions, which have a relatively large coulombic cross section. Increasing pressure causes the enthalpy to be decreased, however the viscosity to be increased. This result comes from the upward shift of temperature region in which the ionization reactions proceed efficiently.

キーワード: 熱力学特性, 粘性率, プラズマ, アルゴン, 鉄

1. はじめに

アークプラズマ加熱は、超高温を容易に発生でき、その加熱エネルギーが被加熱物の物理・化学的性質に左右されにくいという特長を持つ。このため、製鉄工程における熔融鉄の温度調整や金属の溶解や精錬への応用が実用化されている。また近年、環境問題への関心の高まりとともに廃棄物の熔融・分解による減容・無害化処理への適用が拡大してきている⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。これらの応用技術の開発において、効率的な加熱を実現するためには、プラズマの発生エネルギーやプラズマから被加熱物への伝熱量を定量的に評価する必要がある。これらを数値解析等により効率的に推進するためには、基礎的なデータとしてプラズマのエンタルピーや比熱等の熱力学特性と導電率、熱伝導率や粘性率等の輸送特性が不可欠である。筆者らは、鉄蒸気の混入したアルゴンの導電率と熱伝導率を明らかにし、これに及ぼす鉄蒸気の影響等を検討した⁽⁶⁾。また、この結果を用いてアークコラムのエネルギー保存則 (Elenbaas-Hellerの式) を解き、基礎的な実験と併せて鉄粉の混入したアルゴンアークの電圧の変化を明らかにした⁽⁷⁾。しかし、ここではプラズマ内の流

れ場を考慮していない。上述した種々の熱プラズマの応用技術では流れを伴うことが多く、流れ場はプラズマから被加熱物への伝熱量に影響を及ぼす⁽⁸⁾。流れ場を考慮したモデリングを行うためには、導電率や熱伝導率に加えて熱力学特性や粘性率が必要になる。金属蒸気の混入した高温気体の熱力学特性、導電率や熱伝導率については、これまでにいくつかの報告がある⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ものの、粘性率を求めたものは少ない⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。さらに、金属蒸気の混入率についても、1%⁽¹¹⁾あるいは5%⁽¹²⁾程度にとどまっている。しかし、アルゴンプラズマで鉄を溶解した場合、プラズマ中には10%近くの鉄蒸気が混入することが数値計算によって示されており⁽¹³⁾、溶射等の応用を考えると混入率はさらに高くなると予想される。そこで、鉄を加熱する場合を対象として、鉄蒸気の混入したアルゴンのエンタルピーや定圧比熱等の熱力学特性と粘性率を今回明らかにし、鉄蒸気や圧力がそれらに及ぼす影響を検討した。

2. 熱力学特性

<2.1> 計算手法 考慮する粒子は、Ar, Ar⁺, Ar²⁺, Fe, Fe⁺, Fe²⁺, e⁻とした。計算には、局所熱平衡の成立、圧力一定、

金属蒸気が均一に一定量混入していることを仮定した。この仮定のもとに、Sahaの式、気体の状態方程式、(1)式で定義した鉄蒸気混入率 $X_{Fe}(\%)$ の式を解き、まず粒子組成を求めた。次に、文献(14)~(16)の手法で、単位質量当たりのエンタルピー（以下、比エンタルピーと呼ぶ。）と比熱を、圧力0.1~2Mpa、温度2,500~30,000K、鉄蒸気混入率0~100%の範囲で計算した。

$$X_{Fe}(\%) = \frac{n_{Fe} + n_{Fe^+} + n_{Fe^{2+}}}{n_{Ar} + n_{Ar^+} + n_{Ar^{2+}} + n_{Fe} + n_{Fe^+} + n_{Fe^{2+}}} \cdot 100 \quad (1)$$

ただし、 n_i : i 種粒子の数密度 (cm^{-3})

＜2.2＞計算手法の妥当性の検証 最初に計算手法の妥当性を検証するために、既に報告例⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾のある純アルゴンの比エンタルピーと定圧比熱を計算した。その結果をこれまでの報告⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾と比較し、それぞれ表1,2に示す。これらの表から、今回求めた比エンタルピーは、これまでの報告と良く一致していることが分かる。定圧比熱については、これまでの報告と差がやや大きい。この理由は、比熱の計算では内部状態和の温度による2階微分の操作が含まれ、内部状態和の誤差が拡大したためと思われる。以上より、定圧比熱における誤差がややあるものの、熱力学特性に関する計算手法として本研究の手法は妥当なものと考えられる。

表1 純アルゴンの比エンタルピーの計算結果と文献値との比較 (圧力: 0.1MPa)
Table1. Comparison of specific enthalpy of pure argon between present values and reported values. (Pressure: 0.1MPa)

温度 (K)	本報告 ($\text{erg} \cdot \text{g}^{-1}$)	文献(17)		文献(18)	
		($\text{erg} \cdot \text{g}^{-1}$)	差*1 (%)	($\text{erg} \cdot \text{g}^{-1}$)	差*1 (%)
10,000	6.11×10^{10}	6.09×10^{10}	0.3	6.17×10^{10}	-1.0
20,000	5.90×10^{11}	5.89×10^{11}	0.2	6.00×10^{11}	-1.7
30,000	1.43×10^{12}	1.44×10^{12}	-0.1	—	—

*1: 差(%) = $\frac{(\text{本報告の結果}) - (\text{文献の結果})}{(\text{文献の結果})} \times 100$

表2 純アルゴンの定圧比熱の計算結果と文献値との比較 (圧力: 0.1MPa)
Table2. Comparison of specific heat at constant pressure of pure argon between present values and reported values. (Pressure: 0.1MPa)

温度 (K)	本報告 ($\text{erg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	文献(17)		文献(18)	
		($\text{erg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	差*1 (%)	($\text{erg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	差*1 (%)
10,000	1.48×10^7	1.53×10^7	-3.3	1.56×10^7	-5.1
20,000	2.74×10^7	2.78×10^7	-1.4	2.74×10^7	0.0
30,000	5.44×10^7	6.44×10^7	-15.5	—	—

*1: 差(%) = $\frac{(\text{本報告の結果}) - (\text{文献の結果})}{(\text{文献の結果})} \times 100$

＜2.3＞計算結果と検討 圧力0.1MPaの場合の鉄蒸気が混入した高温アルゴンの密度、比エンタルピーと定圧比熱の温度依存性を鉄蒸気混入率をパラメータとして、それぞれ図1, 2, 3に示す。図から、これらの熱力学特性に及ぼす鉄蒸気の影響は、次のようにまとめることができる。

(1) 密度 鉄蒸気の混入したアルゴンの密度は、純アルゴンに比べ、9,000K以下では増加し、9,000~15,000Kの範

囲で低下し、15,000K以上で再び増加する。ただし、22,000K付近では、密度の差が小さくなっている。鉄蒸気の混入が密度に与える影響として、

①鉄の原子量がアルゴンのそれに比べ大きいので、密度が増加すること（領域I, III, IV）,

②鉄原子や鉄の1価のイオンの電離は、アルゴン原子やアルゴンの1価のイオンの電離に比べより低温側で進行する。このため、その温度領域で生成される質量の小さい電子によって密度が低下すること（領域II）,

が挙げられる。温度が低い領域では、①の効果により鉄蒸気の混入につれて密度が増加するものの、温度の上昇とともに②の効果も重なって現れ、9,000Kに近づくにつれ密度の増加の割合が減少してくる。9,000~15,000Kの温度領域では、鉄原子の電離の影響が顕著に現れる⁽⁶⁾ために、②の効果により密度が減少する。15,000K以上の温度領域では、鉄原子の電離がほぼ終了しているので①の効果が現れるが、20,000K付近で鉄の1価のイオンが2価のイオンに電離する反応により再び②の効果が現れる。しかし、この1価から2価への電離の場合の電子のモル分率の増加率は、原子が1価のイオンに電離する場合ほど大きくないので、9,000~15,000Kに見られたような密度の逆転はない。

図1 鉄蒸気の混入した高温アルゴンの密度の温度依存性
Fig.1 Temperature dependence of density of argon-iron mixture.

(2) 比エンタルピー 比エンタルピーは、電離の影響が現れない温度領域では、絶対温度の2乗にほぼ比例して増加する。鉄蒸気の混入したアルゴンの比エンタルピーは、鉄蒸気の混入により、5,000K以下では僅かに低下するのに対し、5,000~14,000Kの範囲では大幅に増加し、14,000K以上で再び低下する。ただし、22,000K付近で差は小さくなる。これは、上述した密度の変化に加え、鉄原子の電離エネルギーが小さいため、鉄イオンのエンタルピーがアルゴンイオンに比べ小さいこと、鉄原子や鉄の1価のイオンの電離がアルゴン原子やアルゴンの1価のイオンに比べ低温側で進行することによる。

(3) 定圧比熱 図3の純アルゴン（鉄蒸気混入率0%）と鉄蒸気（鉄蒸気混入率100%）の計算結果には、それぞれアルゴンと鉄の電離反応に対応したピークが現れていること

が分かる。また、アルゴンと鉄蒸気が混在する場合、アルゴンと鉄の電離反応に対応したピークが混在することが分かる。

(4) 圧力の影響 鉄蒸気が10%混入したアルゴンについて、圧力を変えた場合の比エンタルピーの温度特性を図4に示す。同図から、圧力が増加すれば比エンタルピーが減少することが分かる。これは、圧力の増加により、密度が増加することと電離反応の進行が抑制される⁽⁶⁾ためである。このような比エンタルピーの変化により、圧力が増加すれば定圧比熱のピークも高温側へ移行し、その値は低くなる。

図2 鉄蒸気の混入した高温アルゴンの比エンタルピーの温度依存性
Fig.2 Temperature dependence of specific enthalpy of argon-iron mixture.

図3 鉄蒸気の混入した高温アルゴンの定圧比熱の温度依存性
Fig.3 Temperature dependence of specific heat at constant pressure of argon-iron mixture.

3. 粘性率

3.1 計算手法 粘性率の計算には、文献⁽¹⁹⁾にまとめられている式を用いた。ここで、電子の関与する衝突は、その質量が重粒子の質量に比べ小さいため粘性率への寄与が小さい⁽²⁰⁾ので、計算に含めなかった。計算に必要な衝突断面積は、前報⁽⁶⁾と同様の方法で計算した。計算した圧力、温度、鉄蒸気混入率の範囲は前章の場合と同じである。

3.2 計算手法の妥当性の検証 まず純アルゴン ($X_{Fe}=0\%$) について、今までに公表されている計算値⁽²¹⁾や実測値⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾と比較し、今回の計算に用いた手法やアルゴンに関する衝突断面積が妥当なものであるかどうかを検討する。図5に純アルゴンの粘性率の温度依存性を示す。文献⁽²²⁾では実測結果には30%の誤差が含まれると報告されていたので併せて図示した。同図から、今回の計算結果は、これ

までの計算結果と良い一致を示しており、実験に含まれる誤差を考慮すれば実測値とも良く一致しているといえる。したがって、今回の計算に用いた手法やアルゴンに関する衝突断面積は十分妥当なものであると判断した。

図4 鉄蒸気の混入した高温アルゴンの比エンタルピーの温度・圧力依存性
Fig.4 Temperature and pressure dependence of specific enthalpy of argon-iron mixture.

図5 アルゴンの粘性率の温度依存性
Fig.5 Temperature dependence of viscosity of argon.

次に、鉄原子や鉄イオンが関与する衝突断面積の誤差が、粘性率の計算結果に及ぼす誤差を明らかにする。平均衝突断面積の誤差を前報⁽⁶⁾と同様に以下のように評価した。

$$\begin{aligned} \bar{Q}_{Fe-Fe}^{(l,s)} &: \pm 6\% \\ \bar{Q}_{Fe-Fe^+}^{(l,s)} &: +100\%, -50\% \\ \bar{Q}_{Fe-Fe^+}^{(2,2)} &: \pm 6\% \\ \bar{Q}_{Ar-Fe}^{(l,s)} &: \pm 6\% \\ \bar{Q}_{Ar-Fe^+}^{(l,s)} &: \pm 10\% \\ \bar{Q}_{Ar^+-Fe}^{(l,s)} &: \pm 10\% \end{aligned}$$

ただし、 $\bar{Q}_{ij}^{(l,s)}$ は粒子ijの平均衝突断面積(cm^2)。また、 l, s は衝突積分の次数を表すパラメータ。

採用した平均衝突断面積を用いて求めた粘性率と上の誤差を全て加味した平均衝突断面積を用いて求めた粘性率の比を図6に示す。同図から、粘性率の誤差は、8,000~9,000Kの間で最大となる。鉄蒸気混入率が1%以下なら誤差も1%以下とわずかである。鉄蒸気が50%と多量に混入した場合、最大で約15%の誤差が含まれる。また、上の各々の衝突断面積毎に誤差を加味して粘性率を求めた結果、 $\bar{Q}_{Fe-Fe^+}^{(1,1)}$ の誤差が粘性率の誤差に大きく反映されていることが分かつ

た。このため、鉄原子の電離が開始され鉄原子と鉄の1価のイオンが共存する温度域に誤差の極大が存在している。

図6 衝突断面積の誤差が粘性率の誤差に及ぼす影響
Fig.6 Influence of the error of average cross section on viscosity.

<3.3>計算結果と検討 鉄蒸気の影響を検討する前に、純アルゴンの粘性率の温度依存性について検討する。図5に示したようにアルゴンの粘性率は10,000K付近に極大を持つ。まず、10,000K以下で粘性率が增加する理由は、①気体の粘性率は温度の1/2乗に比例して増加すること、②アルゴン原子間の衝突断面積が温度の増加とともに減少することによる。これらが粘性率の増加にどの程度寄与しているかを調べるために、粒子組成と衝突断面積を2,500Kの値に固定し、電離反応の影響や衝突断面積の温度変化の影響を含めないで、①の効果のみを加味して粘性率を計算し図7に示す。同図から、10,000K以下では、①の効果が粘性率の増加のうちの2/3を占め大きく寄与していることが分かる。次に、10,000Kを越えたあたりからは、大きなクーロン衝突断面積を持つアルゴンの1価のイオンが出現するため、粘性率が低下する。以上の効果により、粘性率に極大が存在する。Arの1価イオンによる粘性率の減少の効果は、1価のイオンの電離の終了に伴い20,000K付近までで終了する。しかし、この温度を越えたあたりから、1価のイオンよりさらに大きなクーロン衝突断面積を持つ2価のイオンが出現し始めるために、粘性率は低位に保持される。

鉄蒸気が混入したアルゴンの粘性率を、圧力が0.1MPaの場合について図8に示す。同図から、鉄蒸気混入率の増加とともに6,000K以上の温度領域で粘性率が低下することが分かる。これは、鉄原子の電離エネルギーがアルゴン原子に比べて小さいために、クーロン衝突断面積の大きな鉄イオンがアルゴンイオンより低温側で生成されるためである。6,000K以下の温度領域では鉄蒸気が混入しても、粘性率の大きな変化は生じていない。これは、この温度領域では中性粒子間の衝突が支配的で、鉄原子間の衝突断面積は、アルゴン原子間のその約1.2倍と大きく粘性率を低下させる効果と、粘性率は粒子の質量のほぼ1/2乗に比例して増加するので、アルゴン原子に比べ質量の大きな鉄原子の混入により粘性率が增加する効果が相殺するためである。なお、

図7 温度上昇の粘性率への寄与
Fig.7 Contribution of temperature increase on viscosity.

文献(12)では、アルゴンプラズマに銅蒸気が混入しても、粘性率に影響を及ぼさないと結論しているが、それは、数%以下の混入率の場合であり、それ以上の金属蒸気の混入は明らかに粘性率を低下させる。この傾向は、例えば、アルミニウムのように電離エネルギーが小さく原子量の小さい金属が混入する場合により顕著になると考えられる。

図8 鉄蒸気の混入したアルゴンの粘性率の温度依存性
Fig. Temperature dependence of viscosity of argon-iron mixture.

次に、鉄蒸気が10%混入したアルゴンの粘性率の圧力依存性を図9に示す。同図から、圧力が増加すると、粘性率は7,000K以上の温度領域で増加することが分かる。これは、圧力の増加により電離反応の進行が高温側へ移行し⁽⁶⁾、粘性率の低下に寄与するアルゴンや鉄のイオンが出現する温度が高温側へ移行するためである。なお、鉄蒸気混入率が増加すると、圧力の増加とともに粘性率の増加が開始する温度が、鉄原子とアルゴン原子の電離エネルギーの差を反映して、低温側へ移行した。

4. まとめ

鉄蒸気の混入したアルゴンの比エンタルピーと比熱等の熱力学特性と粘性率に鉄蒸気混入率や圧力が及ぼす影響を検討し以下のことを明らかにした。

- (1) 鉄蒸気が混入した場合、比エンタルピーは5,000～14,000Kの温度領域で増加し、この温度領域以外では低下

図9 圧力が鉄蒸気の混入したアルゴンの粘性率に及ぼす影響

Fig.9 Effect of pressure on viscosity of argon-iron mixture.

した。これは、鉄原子の電離エネルギーがアルゴン原子に比べ小さいためである。また、比熱は、鉄やアルゴンの電離に対応した温度で、それらの混入割合に応じてピークが現れた。

- (2) 粘性率は、鉄蒸気混入率の増加とともに6,000K以上の温度領域で低下した。これは、大きなクーロン衝突断面積を持つ鉄イオンが生成されるためである。
- (3) 圧力が増加した場合、比エンタルピーは低下し、粘性率は増加した。これは、電離反応の進行が高温側へ移動するためである。

(平成10年 5月29日受付, 平成10年 8月 7日再受付)

文 献

- (1) UIE WG: Waste Treatment and Clean Process (1996)
- (2) 鈴木, 山田, 東, 清水: エレクトロヒート, **75**, 14(1994)
- (3) 阿部: 電学誌, **118**, 100(1998)
- (4) 天川, 足立, 安井, 稲葉: 電学論誌A, **114-A**, 597(1994)
- (5) 稲葉, 長野, 遠藤: 電学論誌D, **117-D**, 831(1997)
- (6) 天川, 足立, 渋谷, 稲葉: 電学論誌A, **113-A**, 321(1993)
- (7) 足立, 天川, 稲葉: 電学論誌A, **114-A**, 591(1994)
- (8) T.Kishigami, J.V.Heberlein and E.Pfender: ISPC-10, Bochum, **1.3-11**, 1(1991)
- (9) 作田, 鬼頭, 宮地: 電学論誌A, **101**, 241(1981)
- (10) 鬼頭, 作田, 杉山: 電学論誌A, **102**, 49(1982)
- (11) H.Abdelhakim et al., J.Phys.D., **13**, 1427(1980)
- (12) J.Mostaghimi-Tehrani et al., Plasma Chem. Plasma Proc., **4**, 129(1984)
- (13) J.J.Gonzalez et al., J.Appl.Phys., **74**, 3065(1993)
- (14) K.S.Drellishak, C.F.Knopp and A.B.Cambel: Phys. Fluids, **8**, 1590(1965)
- (15) F.Burhorn and R.Wienecke: Z.Phys. Chem., **215**, 269(1960)
- (16) W.Frie: Z.Physik, **201**, 269(1967)
- (17) M.Capitelli and E.Molinari: J. Plasma Phys., **4**, 335(1970)
- (18) K.C.Hsu and E.Pfender: ISPC-5, Heriot Watt University, Edinburgh, 144(1981)
- (19) J.O.Hirschfelder C.F.Curtiss and R.B.Bird: Molecular

Theory of Gases and Liquids, John Wiley & Sons, p528 (1970)

- (20) M.Capitelli: Z.Naturforsch., **27a**, 809(1972)
- (21) A.B.Murphy et al.: Plasma Chem. and Plasma Proc., **14**, 451(1994)
- (22) A.Kanzawa et al: AIAA Journal, **5**, 1315(1967)
- (23) P.W.Schreiber et al.: Phys. Fluids, **14**, 2696(1971)
- (24) D.P.Aeschliman et al.: Phys. Fluids, **13**, 2466(1970)

天川 正士

(正員) 1960年1月9日生まれ。84年3月早

稲田大学理工学部電気工学科修士課程修了。98年同後期博士課程入学(社会人特別選考)。84年4月(財)電力中央研究所入所。以来、大電流アーク放電および廃棄物の熔融処理等のアークプラズマの応用技術に関する研究に従事。95年電気学会論文賞受賞。原子力学会、廃棄物学会会員。

足立 和郎

(正員) 1962年2月26日生まれ。86年3月

九州大学大学院工学研究科電気工学専攻終了。同年4月(財)電力中央研究所入所。以来、大電流アーク放電および廃棄物の熔融処理等のアークプラズマの応用技術に関する研究に従事。95年電気学会論文賞受賞。可視化情報学会会員。

大木 義路

(正員) 1950年12月21日生まれ。78年早稲

田大学大学院博士課程修了。76年4月同大学理工学部助手、以降、講師、助教授を経て、現在同教授。工学博士。89年および97年電気学会論文賞、95年矢崎学術賞受賞。無機および有機誘電体材料の電気物性と光物性、放電・プラズマ工学等の研究に従事。

稲葉 次紀

(正員) 1941年2月18日生まれ。66年名古屋

工業大学第二部、68年同修士課程、71年名古屋大学博士課程、いずれも電気工学満了。59年三菱電機、65年アデカ・アーガス化学、71年(財)電力中央研究所、94年中央大学教授。78~79年西ドイツBraunschweig工科大学客員教授。主として、アークプラズマ現象に関する

研究に従事。71年工学博士。88年電気学会評議委員。現在、同大電流エネルギー応用技術(専), IEC SC32A(高圧ヒューズ)(国)委員長。76, 88, 95年同論文賞。94年同著作賞受賞。低温工学会, IEEE会員。