凝固粒子を伴う混相流動における理論モデル* (構成方程式の物理的意義と潜熱効果の評価)

天 谷 賢 児^{*1}, 橋 本 弘 之^{*2}

A Theoretical Model of Multiphase Flow with Solidified Particles (Physical Signification of Constitutive Equations and Evaluation of Latent Heat Effect)

Kenji AMAGAI and Hiroyuki HASHIMOTO

Constitutive equations regarding interfacial transports for a multiphase flow consisting of solidified particles and molten material were thermodynamically derived under the condition of the local quasi-equilibrium. The basic equations including the conservation equations and the constitutive equations for the multiphase flow were expressed in dimensionless form. The theory developed here confirmed that the temperature fields closely depended on the Lagrangian derivative of solid fraction accompanying the latent heat effect, and was characterized by the Stefan number. It was also suggested that the simplified basic equations considering the phase equilibrium diagram were useful in analysis of the multiphase flow with solid-liquid phase change.

Key Words: Multiphase Flow, Constitutive Equation, Fluid Dynamics, Theoretical Model, Latent Heat, Phase Change, Thermodynamics, Nonequilibrium

1. 緒 言

多成分熔融塩の相変化過程⁽¹⁾や合金の鑄造工程などでしばしば観察される多数の凝固粒子が分散した固液混相流動は、相変化時の熱流動特性に大きな影響を与えたり、鑄物の結晶組織の性状に直接関与して製品の優劣を左右する。高温融体の応用技術分野では、このような混相流動場内の熱物質移動に対する精度の高い評価が要求され、複雑な熱流動場を記述する混相流動モデルの確立が強く望まれている。一般に、混相流動場のモデル化は次の二つの段階から成り立っている。(1) 対象とする混相流動場の質量、運動量、エネルギーの釣合式(保存方程式)を導出する。(2) 各相内および相間における物理量の輸送過程を記述する法則(構成方程式)を定式化する。さらに、これらの方程式は一般に複雑なので、実際の工業的問題の数値解析には適切かつ有効な簡略化が必要となる。著者らは前報⁽²⁾において、物質拡散や凝固粒子の相変化などをできるだけ厳密

に考慮した一般性の高い混相流動モデルに基づいた保存方程式を提示した。しかしながら、構成方程式については半経験式の利用⁽³⁾や特定条件下に限定されたもの⁽⁴⁾を知見するのみで、複雑な熱流動過程が介在する混相流動場に対する体系的な定式化はほとんど行われていない。

そこで本論では、前報の結果を踏まえて非平衡熱力学の手法を新たに混相流動モデルに適用させ、従来⁽⁴⁾にもまして厳密な構成方程式を体系的に確定した。これによって相変化を伴う混相流動場に対して具体的な解析が可能になる閉じた基礎方程式系(保存方程式ならびに構成方程式)を定式化することができた。また、この方程式系の物理的意味を詳細に検討して工業的応用に適した方程式の簡略化を行い、混相流動場の熱流体力学的な特徴を明らかにした。さらに、金属組織学における相平衡の概念を本モデルに導入し相変化に伴う潜熱の効果を定量的に評価することによって、ここに展開した基礎方程式の工学的意義を明確にした。

* 原稿受付 平成3年7月24日。

^{*1} 正員、東北大学大学院 (〒980 仙台市青葉区荒巻字青葉)。

^{*2} 正員、東北大学流体科学研究所 (〒980 仙台市青葉区片平2-1-1)。

2. 主な記号

- F : 単位質量あたりに働く外力のベクトル
 h : 比エンタルピー
 H : 成分のエンタルピー差 $= h_1 - h_2$
 j : 相の拡散流束ベクトル
 k : 成分の拡散流束ベクトル
 l : 潜熱 $= h^L - h^S$
 p : 圧力
 q : 熱伝導流束ベクトル
 s : 比エントロピー
 T : 温度
 T_e : 固液混合体の応力テンソル
 v : 固液混合体の速度ベクトル
 γ : 単位時間、単位体積あたりの質量生成量
 μ : 単位質量あたりの化学ポテンシャル
 ξ : 成分の質量分率
 ρ : 密度
 ϕ : 相の質量分率

添字および肩字

- n : 成分 (成分 1; $n = 1$, 成分 2; $n = 2$)
 ε : 相 (凝固粒子; $\varepsilon = S$, 溶融体; $\varepsilon = L$)

3. 構成方程式の決定

3.1 混相流動場のモデル化 固液相変化を伴う混相流動場の最も代表的なものとして、対象とする流れが二種類の化学成分からなる物質の溶融体とその微細な凝固粒子の固液混合体 (以後、単に固液混合体という) から成るとする。このような流動場内に図 1 に示す仮想的な微小体積要素を考え、固液混合体内では拡散

図 1. 相変化を伴う混相流動モデル

や相変化は生じるが化学反応、輻射熱伝達、ジュール発熱がなく、局所的には平衡状態 (以後、単に局所平衡という) が成り立つと仮定する。すなわち、ここで取り扱う現象は相変化や拡散などの非平衡過程であるが、それが平衡状態から大きく離れていないと考え、局所的には平衡状態の熱力学的関数が定義される準平衡混相流とする (このような仮定は物質の密度がある程度大きく、流れの特性時間に比べて緩和時間が十分小さい場合に適用できる)。また、凝固界面における表面張力の効果は小さいとして無視する。

以上のような仮定のもとでは微小体積要素に対する連続体モデルが成立し、その保存方程式は以下のよう

$$D\rho/Dt = -\rho \nabla \cdot v \quad (1)$$

$$\rho(D\phi/Dt) = -\nabla \cdot j + \gamma^S \quad (2)$$

$$\rho\{D(\phi\xi^S)/Dt\} = -\nabla \cdot (k^S + \xi^S j) + \gamma_1^S \quad (3)$$

$$\rho\{D\{(1-\phi)\xi^L\}/Dt\} = -\nabla \cdot (k^L - \xi^L j) + \gamma_1^L \quad (4)$$

$$\rho(Dv/Dt) = -\nabla \cdot T_e + \sum_{\varepsilon} \sum_n (\rho_n^{\varepsilon} F_n^{\varepsilon}) \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \rho(Dh/Dt) = & Dp/Dt - \nabla \cdot \{-l j + q \\ & + \sum_{\varepsilon} (H^{\varepsilon} k^{\varepsilon})\} + (pI + T_e) : \nabla v \\ & + j \cdot (F^S - F^L) \\ & + \sum_{\varepsilon} \{k^{\varepsilon} \cdot (F_1^{\varepsilon} - F_2^{\varepsilon})\} \end{aligned} \quad (6)$$

ここで、 D/Dt はラグランジュ微分演算子 ($D/Dt = \partial/\partial t + v \cdot \nabla$; $\nabla = (\partial/\partial x_1, \partial/\partial x_2, \partial/\partial x_3)$), t は時間, $x = (x_1, x_2, x_3)$ は座標) である。ただし、固液の相対速度 w (w と j の間に $j = \phi(1-\phi)pw$ の関係がある) の大きさが $|v|$ に比べて十分に小さい場合を考え w の二次の項を無視し、応力テンソルに伴うエネルギー輸送項を省略した。また、ここで用いた ϕ は、 $\phi = \phi^S = 1 - \phi^L$ を、 ξ^{ε} は $\xi^{\varepsilon} = \xi_1^{\varepsilon} = 1 - \xi_2^{\varepsilon}$ を、 k^{ε} は $k^{\varepsilon} = k_1^{\varepsilon} = -k_2^{\varepsilon}$ をそれぞれ表している。演算記号 : はスカラー二重積である。さらに、 γ_1^S と γ_1^L の間には次の関係が成り立つ⁽²⁾。

$$\gamma_1^S + \gamma_1^L = 0 \quad (7)$$

この連続体モデルは式 (1)~(6) および密度 ρ に対する状態方程式によって構成される。未知変数は ρ , v (3 成分), ϕ , ξ^S , ξ^L , h , p の 9 個であり、問題を解くために γ^S , γ_1^S , j , k^S , k^L , q , T_e に対する構成方程式を決定しなければならない。図 2 は以下で行う理論展開の順序を示したものである。

3.2 構成方程式 構成方程式を体系的に決定するためには本モデルに対するエントロピー方程式⁽⁵⁾を求める必要がある。本連続体モデルに対するギブスの関

係式は次のようになる。

$$\begin{aligned} dh &= Tds + (1/\rho)dp + \sum_{\epsilon} \sum_n \{\mu_n^{\epsilon} d(\xi_n^{\epsilon} \phi^{\epsilon})\} \\ &= Tds + (1/\rho)dp \\ &\quad + \mu'^S d(\phi \xi^S) + \mu'^L d\{(1-\phi)\xi^L\} + \Psi d\phi \end{aligned} \quad (8)$$

ここで、 μ'^{ϵ} 、 Ψ は次式で表される。

$$\mu'^{\epsilon} = \mu_1^{\epsilon} - \mu_2^{\epsilon}, \quad \Psi = \mu_2^S - \mu_2^L \quad (9)$$

式(8)に方程式(1)~(4)および(6)を代入して長い計算の結果、次のエントロピ方程式が得られる。

$$\rho \frac{Ds}{Dt} + \nabla \cdot \mathbf{j}_s = \frac{\dot{\sigma}}{T} \quad (10)$$

ここで、 $\mathbf{j}_s$ はエントロピ流束ベクトルで次式となる。

$$\mathbf{j}_s = \mathbf{q}/T + (s^S - s^L)\mathbf{j} + \sum_{\epsilon} \{(s_1^{\epsilon} - s_2^{\epsilon})\mathbf{k}^{\epsilon}\} \quad (11)$$

$\dot{\sigma}$ はエントロピ生成を表し表1のように与えられる。ただし、表中の $\mathbf{r}$ は次式で表される。

$$\mathbf{r} = \nabla \mu^S - \nabla \mu^L - \mu'^S \nabla \xi^S + \mu'^L \nabla \xi^L \quad (12)$$

また、 $\dot{\sigma}$ については熱力学の第二法則から次の不等式が成り立つ。

$$\dot{\sigma} \geq 0 \quad (13)$$

図2. 各方程式の導出過程

表1に示すように、 $\dot{\sigma}$ は一般化された力 X_i と一般化された流れ J_i の積の和の形で与えられる。対象とする問題が熱力学的な平衡状態から大きくずれていない範囲では X_i と J_i の間に線形的関係式(現象論的關係式)が成り立つことが知られている⁽⁵⁾。ここではこのような考え方に基づいて現象論的關係式から各構成方程式を決定し、その結果を表2に示した(その詳細な導出過程は付録Aに示した)。表中の b_{ij} 、 D_s 、 D_l 、 D_p 、 k 、 α_1 、 κ および η_e は実験や他の理論から決定される係数である。

γ^S 、 γ_1^S の構成方程式から、 γ^S は凝固粒子と溶融体の化学ポテンシャルの差に比例し、 Ψ のみならず μ'^S や μ'^L の影響を受けることがわかる。干渉効果を表す係数 b_{12} が小さい場合は $\gamma^S \simeq -b_{11}\Psi = b_{11}(\mu_2^L - \mu_2^S)$ (付録Aより $b_{11} \geq 0$)で、もし完全に平衡状態であれば両相の化学ポテンシャルは等しいので $\Psi = 0$ となり $\gamma^S = 0$ になる。

$\mathbf{j}$ 、 $\mathbf{k}^{\epsilon}$ および $\mathbf{q}$ に関する構成方程式中の D_p 、 D_s 、 D_l はそれぞれ圧力拡散係数、固相、液相内の成分の拡散係数であり、添字の付いた k は各拡散係数間の比を表す係数である。また、 κ は熱伝導率で、係数 α_1 、 α_2 、 α_3 は各拡散流束との間の干渉係数である。ここで与えられた式はフィックの拡散法則やフーリエの熱伝導法則等

表1. エントロピ生成

$\dot{\sigma} = \sum_i \dot{\sigma}_i = \sum_i J_i X_i$		
$\dot{\sigma}_i$	J_i	X_i
$\dot{\sigma}_1$	γ^S	$-\Psi$
$\dot{\sigma}_2$	γ_1^S	$-(\mu'^S - \mu'^L)$
$\dot{\sigma}_3$	$\mathbf{j}$	$-\{\mathbf{r} + (s^S - s^L)\nabla T - (\mathbf{F}^S - \mathbf{F}^L)\}$
$\dot{\sigma}_4$	$\mathbf{k}^S$	$-\{\nabla \mu'^S + (s_1^S - s_2^S)\nabla T - (\mathbf{F}_1^S - \mathbf{F}_2^S)\}$
$\dot{\sigma}_5$	$\mathbf{k}^L$	$-\{\nabla \mu'^L + (s_1^L - s_2^L)\nabla T - (\mathbf{F}_1^L - \mathbf{F}_2^L)\}$
$\dot{\sigma}_6$	$\mathbf{q}$	$-\nabla \ln T$
$\dot{\sigma}_7$	$T_e + pl$	$\nabla \mathbf{v}$

表2. 構成方程式

$\gamma^S = -b_{11}\Psi - b_{12}(\mu'^S - \mu'^L)$
$\gamma_1^S = -b_{12}\Psi - b_{22}(\mu'^S - \mu'^L)$
$\mathbf{j} = -\rho D_p(\nabla p + k_{p,\xi^S}\nabla \xi^S + k_{p,\xi^L}\nabla \xi^L + k_{p,T}\nabla T)$
$\mathbf{k}^S = -\rho D_s(k_{\xi^S,p}\nabla p + \nabla \xi^S + k_{\xi^S,\xi^L}\nabla \xi^L + k_{\xi^S,T}\nabla T)$
$\mathbf{k}^L = -\rho D_l(k_{\xi^L,p}\nabla p + k_{\xi^L,\xi^S}\nabla \xi^S + \nabla \xi^L + k_{\xi^L,T}\nabla T)$
$\mathbf{q} = \alpha_1 \mathbf{j} + \alpha_2 \mathbf{k}^S + \alpha_3 \mathbf{k}^L - \kappa \nabla T$
$T_e = -pl + 2\eta_e D - (2/3)\eta_e(tr D)$

を含んでいる。

応力テンソル $T_e + pl$ は X_i と J_i の間に線形関係を仮定している。ニュートンの粘性法則を用いて表した。例えば、固液混合体に対しては η_e として見かけの粘度を用いるほうが適当と考えられる。また、 D は変形速度テンソル、 I は単位テンソルで、記号 tr はトレースを意味している。このような取り扱いが凝固粒子の体積分率が小さいときに有効である。

4. 簡易モデルにおける潜熱効果の評価

以上で、混相流動場を記述する連続体モデルの基礎方程式系がすべて与えられたことになる。すなわち、質量保存方程式(1)~(4)、運動量方程式(5)、エネルギー方程式(6)および表2の構成方程式である。これより方程式は完全に閉じて、数学的にはすべての未知量が時間と空間の関数として求められる。しかし、この方程式系は一般に非常に複雑で、このままでは工業的応用に際しての具体的な数値解析が困難であるから、問題の本質を逃さない範囲で方程式系の簡略化が必要になる場合が多い。

以下では、ここで導出された基礎方程式の物理的意義を明らかにするとともに、いくつかの簡易モデルを求め定式化された基礎方程式の妥当性を評価する。

4.1 温度方程式 本節では、温度場を取り扱うのでエネルギー方程式(6)を温度方程式に変形する。体積膨張率を α 、定圧、定組成の比熱を c_p とし、エンタルピを $h = h(p, T, \phi, \xi^S, \xi^L)$ とすると次式が成り立つ。

$$dh = (1/\rho)(1 - \alpha T)dp + c_p dT - l d\phi + \phi H^S d\xi^S + (1 - \phi)H^L d\xi^L \quad (14)$$

ここで、式(2)~(4)および(6)を代入すれば温度方程式が次のように与えられる。

$$\begin{aligned} & \rho c_p \frac{DT}{Dt} - \alpha T \frac{Dp}{Dt} - \rho l \frac{D\phi}{Dt} \\ & + \phi \rho H^S \frac{D\xi^S}{Dt} + (1 - \phi) \rho H^L \frac{D\xi^L}{Dt} \\ & = -\nabla \cdot \{-l \mathbf{j} + \mathbf{q} + \sum_e (H^e \mathbf{k}^e)\} + (pl + T_e) : \nabla \mathbf{v} \\ & + \sum_e \{\mathbf{k}^e \cdot (\mathbf{F}_1^e - \mathbf{F}_2^e)\} + \mathbf{j} \cdot (\mathbf{F}^S - \mathbf{F}^L) \end{aligned} \quad (15)$$

式(6)の未知変数をエンタルピから温度に書き換えることによって、 ϕ や ξ^e に関するラグランジュ微分項が現れる。特に、 ϕ の時間的、空間的变化に伴って潜熱 l の授受を表す項(潜熱項)が含まれるのは本混相流動場特有の性質である(このことは後に詳しく述べる)。

4.2 無次元化 本混相流動場が有する熱流体力学的な特徴を表す無次元量を求めてみる。ただし、簡単のために各拡散流束の干渉項は考慮しないことにす

る。ここではとりあえず、基本的な場合として代表速度を V_0 、代表温度差を ΔT (代表温度を T_0)、代表長さを X_0 とし、物性値は ρ と η_e のみを温度の関数とした。代表量には添字 0 を、無次元量には記号 * を付けて、次のようにおく。

$$\begin{cases} \mathbf{x}^* = \mathbf{x}/X_0, & t^* = tV_0/X_0, & p^* = p/(\rho_0 V_0^2), \\ \mathbf{v}^* = \mathbf{v}/V_0, & T^* = (T - T_0)/\Delta T, \\ \rho^* = \rho/\rho_0, & \eta_e^* = \eta_e/\eta_0 \end{cases} \quad (16)$$

これより、無次元化された基礎方程式は以下のようになる(*は省略してある)。

$$\xi = \phi \xi^S + (1 - \phi) \xi^L \quad (17)$$

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (18)$$

$$\rho \frac{D\phi}{Dt} = \frac{1}{Re Sc_p} \nabla \cdot (\rho \nabla p) + \Gamma \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \rho \frac{D\xi}{Dt} &= \frac{1}{Re Sc_s} \nabla \cdot (\rho \nabla \xi^S) + \frac{1}{Re Sc_l} \nabla \cdot (\rho \nabla \xi^L) \\ &+ \frac{1}{Re Sc_p} \nabla \cdot \{\rho(\xi^S - \xi^L) \nabla p\} \end{aligned} \quad (20)$$

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla p + \frac{2}{Re} \nabla \cdot (\eta_e D) + \frac{2}{3Re} \nabla (\eta_e \nabla \cdot \mathbf{v}) + \frac{1}{Fr} \frac{\mathbf{F}}{g} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \rho \frac{DT}{Dt} &= \alpha(T_0 + T \Delta T) Ec \frac{Dp}{Dt} + \rho \frac{1}{Ste} \frac{D\phi}{Dt} \\ &- \phi \rho \frac{1}{K_s} \frac{D\xi^S}{Dt} - (1 - \phi) \rho \frac{1}{K_l} \frac{D\xi^L}{Dt} \\ &+ \frac{1}{Pr Re} \nabla^2 T - \frac{1}{Re Ste Sc_p} \nabla \cdot (\rho \nabla p) \\ &+ \frac{1}{Re K_s Sc_s} \nabla \cdot (\rho \nabla \xi^S) + \frac{1}{Re K_l Sc_l} \nabla \cdot (\rho \nabla \xi^L) + \Phi \end{aligned} \quad (22)$$

導入された無次元量を表3に示す。ただし、式(7)、(17)を用いて式(3)、(4)を式(20)に書き換えた⁽²⁾。また、次の無次元変数を用いた。

$$\Gamma = (X_0 \gamma^S)/(\rho_0 V_0), \quad \Phi = (X_0 Q)/(\rho_0 c_p V_0 \Delta T) \quad (23)$$

表3. 混相流動モデルにおける無次元量

Reynolds number	Re	$(V_0 X_0)/(\eta_0/\rho_0)$
Froude number	Fr	$V_0^2/(g X_0)$
Schmidt number	Sc_s	$(\eta_0/\rho_0)/D_s$
"	Sc_l	$(\eta_0/\rho_0)/D_l$
"	Sc_p	$(\eta_0/\rho_0)/D_p$
Eckert number	Ec	$V_0^2/(c_p \Delta T)$
Stefan number	Ste	$(c_p \Delta T)/l$
-	K_s	$(c_p \Delta T)/H^S$
-	K_l	$(c_p \Delta T)/H^L$
Prandtl number	Pr	$(\eta_0 c_p)/\kappa$

ここで、 Q は外力および粘性によるエネルギー生成項で次式で表される。

$$Q = \{2\eta_e D - (2/3)\eta_e (tr D)\} : \nabla v + \sum_e \{k^e \cdot (F_1^e - F_2^e)\} + j \cdot (F^S - F^L) \quad (24)$$

表3に示すように、潜熱項には相変化を特徴づけるステファン数が含まれることがわかる。さらに、成分1と2のエントロピー差 H^e と顕熱の比を表す無次元量 K_e が ξ^e のラグランジュ微分項に含まれることもわかる。

4.3 混相流動モデルと相平衡状態図 以下では、具体的な工業的応用に有効と思われる簡易モデルを導く。樹枝状結晶の固液共存体（マッシーゾーン）に用いられる金属組織学における相平衡の概念（相平衡状態図）⁽³⁾を、混相流動場に取り入れて基礎方程式系の簡略化を試みる。

凝固粒子の大きさが X_0 に比べて十分に小さく、温度変化に伴って局所的な熱平衡状態がただちに成立するような流動場を考える。このとき、 ξ^e は相平衡状態図にしたがって温度（温度は時間と空間の関数である）のみの関数（通常の流れ場の圧力変動程度では ξ^e はほとんど変わらない）として与えられる。

$$\xi^e = \xi^e(T) \quad (25)$$

このとき、前節の基礎方程式の未知変数は ξ , ξ^S , ξ^L , ϕ , ρ , v , p および T の10個であるから、式(17), (18)と(20)~(22), (25)および ρ の状態方程式の独立な10個の方程式によって閉じた方程式系になる。

式(17)を変形すると

$$\phi = (\xi^L - \xi) / (\xi^L - \xi^S) \quad (26)$$

となる。これはいわゆる金属組織学における“この法則”である。これより、固液混合体の局所的な成分1の質量分率 ξ と温度 T より凝固粒子の質量分率 ϕ が決定できる。すなわち、化学ポテンシャルを用いて γ^S (すなわち、 Γ) を求め、式(19)を解いて ϕ を求めなくてもよいことになる。一般に、化学ポテンシャルは T や ξ^e の複雑な関数となるので、このような簡略化は具体的な数値解析に極めて有効であると考えられる。

4.4 固液混合噴流 より具体的な例として、図3に示す固液混合体がノズルからそれと同じ組成の完全に融解した溶融体中に流入する場合を考える。ノズル出口での平均速度を $V_0 = 0.1 \text{ ms}^{-1}$ 程度とし、 ΔT を流入する固液混合体とバルクの溶融体との温度差、 X_0 をノズルから凝固粒子が融解するまでの距離とする。以下では工業的によく利用される溶融塩、 KNO_3 - NaNO_3 (85-15 質量%) を取り上げる。また、凝固粒子は

十分に微細で流れに完全に追従し、固液混合体の密度変化は小さく近似的に $\rho^* = 1$ とする ($\Delta T = 10^\circ\text{C}$ 程度であれば、凝固粒子の相変化を考慮しても密度の変化は3%程度である)。二成分間の密度差が小さく、溶融体中の濃度分布によって生じる流れに比べて噴流の速度が比較的大きければ、成分の拡散は凝固粒子のごく近傍の狭い領域に限られる。したがって、 ξ は近似的に長さスケール X_0 にわたってほぼ一定と考えられる。このとき、 ϕ は温度のみの関数として平衡状態図と式(26)から容易に求められ、 Γ は次式で求めることができる。

$$\Gamma = \frac{d\phi}{dT} \frac{DT}{Dt} \quad (27)$$

温度方程式(22)も以下のように簡略化される。ここで対象としている流れは Ec が 10^{-7} のオーダーであるから右辺第1項は左辺に比べて無視できる。凝固粒子が流れに追従し、しかも成分の拡散に伴うエネルギーの輸送も小さいと考えられるので、右辺第6~8項も省略できる。また、前述したように ξ^e は X_0 にわたってほぼ一定と考えられるので、右辺第3, 4項も無視できる。さらに、エネルギーの粘性散逸は小さいとして無視する。ただし、右辺第2項の ϕ は X_0 にわたって変化し、 $1/Ste$ は10程度であるからこの項は無視できない。結局、式(22)は次の非線形方程式で近似される。

$$\left(1 - \frac{1}{Ste} \frac{d\phi}{dT}\right) \frac{DT}{Dt} = \frac{1}{PrRe} \nabla^2 T \quad (28)$$

式(28)は、凝固粒子の相変化による潜熱の効果が見かけの熱容量（等価熱容量）として方程式内に取り込まれることを示している。凝固粒子が存在しない場合 ($\phi =$

図3. 固液混合体の流入モデル

0) は単相流体の温度方程式となる。また、以上の考察より ξ が空間的に一定とみなせれば潜熱の効果を見かけの熱容量として取り扱えることがわかる。以上の噴流の例で示した条件のもとでは連続の式、運動量方程式および式 (28) のみで閉じた方程式系を構成できるので、このような簡易モデルは混相流動場の基本的特性の解析に有効である。

4.5 潜熱の効果 前節と同様にシュミット数が 1 に比べて十分大きく成分の拡散が凝固粒子の近傍で生じ、 ξ がほぼ一定でかつ流動がない場合の基礎方程式は近似的に次式 (有次元) のようになる。

$$\left(1 - \frac{l}{c_p} \frac{d\phi}{dT}\right) \frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T, \quad a = \frac{\kappa}{\rho c_p} \quad (29)$$

これは樹枝状結晶からなる固液混合体 (マッシーゾーン) のモデルにおいて流動がない場合の方程式と一致する⁽⁶⁾。今、一次元、半無限領域 ($0 \leq x < \infty$) で、相平衡状態図の固相線温度 T_s にある二成分系の固溶体 (二成分が完全に混合したものを考える) が $x = 0$ の点において時刻 $t = 0$ で液相線温度 T_l まで加熱される問題を考える。温度 T を $T^* = (T - T_s)/(T_l - T_s)$ で無次元表示し、新しい変数 $\eta = x/(2\sqrt{at})$ を導入すると、 $Ste = c_p(T_l - T_s)/l$ として式 (29) は

$$\frac{d^2 T}{d\eta^2} + 2\eta \left(1 - \frac{1}{Ste} \frac{d\phi}{dT}\right) \frac{dT}{d\eta} = 0 \quad (30)$$

となり (* は省略してある)。境界条件は $T(\eta = 0) = 1$ 、 $T(\eta = \infty) = 0$ となる。KNO₃-NaNO₃ 系溶融塩で 85-15 質量%と 20-80 質量%の組成ではよい近似で $d\phi/dT \simeq -1$ である。この場合、次の解析解が得られる。

$$T(\eta) = \text{erfc} \left(\sqrt{1 + \frac{1}{Ste}} \eta \right) \quad (31)$$

ここで、erfc は余誤差関数である。式 (31) を図 4 に示す。図から Ste が温度分布に大きく影響することがわかる。これは流入した熱量が固相の融解に使われるので、潜熱が大きいほど (Ste が小さいほど) 温度の上昇率が小さくなることを示している。このような潜熱の効果は相変化を伴う混相流動の温度場にも強く影響するものと思われるので、そこにおける熱輸送過程の精度の高い評価には ϕ の時間、空間的变化を正確に見積もることが重要である。

5. 結 言

本論文で得られた主な知見を要約して以下に示す。

図 4. 温度分布に対する Ste の影響

(1) 微細凝固粒子を伴う混相流動場が熱力学的な平衡状態に近い場合の構成方程式を体系的に確定した (表 2)。

(2) 上記の混相流動場の理論解析に必要な基礎方程式を定式化し (式 (17)~(22))、それらの熱流体力学的意義について定性的に吟味した。また、このような混相流動場を特徴づける無次元量を具体的に提示した。

(3) 相平衡状態図の関係式を利用した混相流動モデルが具体的問題の解析に有効であることを示した。

(4) 凝固粒子が微細でかつ成分の質量分率が一定な混相流動場を例にとって得られた方程式の物理的意義について吟味し、潜熱項が温度場に強く関与することを示すとともに、それが見かけの熱容量として取り扱えることを明確にした。さらに、流動がない場合について潜熱の効果が固液共存体の温度分布に大きく影響することを定量的に示した。

[付 録 A]

3.2 節で示した各構成方程式の厳密な導出を行う。表 1 に示すように $\hat{\sigma}$ は $\hat{\sigma} = \sum_i X_i J_i$ で与えられる。ここで、 X_i 、 J_i はそれぞれ任意の階数のテンソルであるが、 X_i と J_i の積はスカラー積である。系が熱力学的な平衡状態から大きくずれていない範囲では、 X_i と J_i の間に線形の現象論的關係式

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (32)$$

が成立し (係数 L_{ij} は現象論的係数)、 $\hat{\sigma}$ は二次形式 $\hat{\sigma} = \sum_i \sum_j L_{ij} X_i X_j$ で与えられる。 L_{ij} のつくる行列 $\|L_{ij}\|$ は

対称行列であること(オンサガーの双反定理), およびテンソルの階数が異なる輸送過程の間では干渉が生じないこと(キューリー-ブリゴジンの定理)が要求され⁽⁵⁾, $\|L_{ij}\|$ は a_{ij} , b_{ij} , c を要素として次のように表される.

$$\|L_{ij}\| = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ b_{12} & b_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & 0 \\ 0 & 0 & a_{12} & a_{22} & a_{23} & a_{24} & 0 \\ 0 & 0 & a_{13} & a_{23} & a_{33} & a_{34} & 0 \\ 0 & 0 & a_{14} & a_{24} & a_{34} & a_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad (33)$$

また, テンソル階数の等しい過程のエントロピー生成がそれぞれ独立に正となる.

$$\sum_{i=1}^2 \dot{\sigma}_i \geq 0, \quad \sum_{i=3}^6 \dot{\sigma}_i \geq 0, \quad \dot{\sigma}_7 \geq 0 \quad (34)$$

これより, 二次形式に関する数学的性質を用いれば, 次式を得る.

$$\begin{aligned} & \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{12} & b_{22} \end{vmatrix} \geq 0, \quad b_{11} \geq 0, \\ & \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{12} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} & a_{34} \\ a_{14} & a_{24} & a_{34} & a_{44} \end{vmatrix} \geq 0, \quad \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{12} & a_{22} & a_{23} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} \end{vmatrix} \geq 0, \\ & \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{12} & a_{22} \end{vmatrix} \geq 0, \quad a_{11} \geq 0, \quad c \geq 0 \end{aligned} \quad (35)$$

以上を考慮して各構成方程式を決定する.

γ^S , γ_1^S の構成方程式は表 1 と式 (32), (33) より表 2 のようになる. 各拡散流束 j , k^e , q の構成方程式は以下のように求められる. 適当な熱力学的関係式を用いて各拡散流束に対する X_i はそれぞれ次のように表される.

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} -r - (s^S - s^L)\nabla T \\ -\nabla \mu^S - (s_1^S - s_2^S)\nabla T \\ -\nabla \mu^L - (s_1^L - s_2^L)\nabla T \\ -\nabla \ln T \end{pmatrix} \\ & = \begin{pmatrix} -(v^S - v^L)\nabla p \\ -(v_1^S - v_2^S)\nabla p - (\partial \mu^S / \partial \xi^S)_{p,T} \nabla \xi^S \\ -(v_1^L - v_2^L)\nabla p - (\partial \mu^L / \partial \xi^L)_{p,T} \nabla \xi^L \\ -(1/T)\nabla T \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (36)$$

式 (33) を用い, 各拡散係数を次式のように与えれば

$$\begin{aligned} \rho D_p &= a_{11}(v^S - v^L) + a_{12}(v_1^S - v_2^S) + a_{13}(v_1^L - v_2^L), \\ \rho D_s k_{\xi^S, p} &= a_{12}(v^S - v^L) + a_{22}(v_1^S - v_2^S) + a_{23}(v_1^L - v_2^L), \\ \rho D_l k_{\xi^L, p} &= a_{13}(v^S - v^L) + a_{23}(v_1^S - v_2^S) + a_{33}(v_1^L - v_2^L), \\ \rho D_p k_{p, \xi^S} &= a_{12} \left(\frac{\partial \mu^S}{\partial \xi^S} \right)_{p,T}, \quad \rho D_p k_{p, \xi^L} = a_{13} \left(\frac{\partial \mu^L}{\partial \xi^L} \right)_{p,T}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho D_s &= a_{22} \left(\frac{\partial \mu^S}{\partial \xi^S} \right)_{p,T}, \quad \rho D_s k_{\xi^S, \xi^L} = a_{23} \left(\frac{\partial \mu^L}{\partial \xi^L} \right)_{p,T}, \\ \rho D_l k_{\xi^L, \xi^S} &= a_{23} \left(\frac{\partial \mu^S}{\partial \xi^S} \right)_{p,T}, \quad \rho D_l = a_{33} \left(\frac{\partial \mu^L}{\partial \xi^L} \right)_{p,T}, \\ \rho D_p k_{p,T} &= a_{14}/T, \quad \rho D_s k_{\xi^S, T} = a_{24}/T, \\ \rho D_l k_{\xi^L, T} &= a_{34}/T \end{aligned} \quad (37)$$

j , k^e の構成方程式は表 2 のようになる. また, 行列 A_4 , A_3 およびベクトル J , a を次のように定義するとき,

$$\begin{aligned} A_4 &= \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{12} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} & a_{34} \\ a_{14} & a_{24} & a_{34} & a_{44} \end{pmatrix}, \quad A_3 = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{12} & a_{22} & a_{23} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} \end{pmatrix} \\ J &= \begin{pmatrix} j \\ k^S \\ k^L \end{pmatrix}, \quad a = \begin{pmatrix} a_{14} \\ a_{24} \\ a_{34} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (38)$$

熱伝導流束 q は次式で与えられる.

$$q = {}^t A_3^{-1} J - \kappa \nabla T \quad (39)$$

ここで, 記号 t はベクトルの転置を意味し, -1 は逆行列を意味する. したがって, 表 2 の係数 α_1 , α_2 , α_3 は $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = {}^t A_3^{-1}$ で与えられる. また, κ と現象論的係数との間には次の関係がある.

$$\kappa = \frac{\det(A_4)}{\det(A_3)} \frac{1}{T} \quad (40)$$

ただし, 記号 $\det$ は行列式を意味している. また, 式 (35) より $\kappa \geq 0$ である. Loper らは, 凝固定子内の拡散を無視した理論によって熱伝導流束と現象論的係数の関係を与えているが⁽⁴⁾, 上式はこれをさらに一般化した関係を示している. 応力テンソル $T_e + pI$ は表 1, 式 (32), (33) より次のようになる.

$$T_e + pI = c \nabla v \quad (41)$$

ニュートンの粘性法則を用いれば表 2 の形を得る.

文 献

- (1) 天谷・ほか 2 名, 機講論, No.900-59B, (1990), 292.
- (2) 橋本・天谷, 機論, 57-543, B(1991), 3666.
- (3) Bennon, W.D. and Incropera, F.P., Int. J. Heat Mass Transfer, 30, (1987), 2161
- (4) Loper, D.E. and Roberts, P.H., Geophys. Astrophys. Fluid Dynamics, 9, (1978), 289.
- (5) グランスドルフ・プリゴジヌ, 構造・安定性・ゆらぎ, (1977), 28, みすず書房.
- (6) Viskanta, R., Trans. ASME, J. Heat Transfer, 110, (1988), 1205.