



入門講座

伝熱工学-5

融解・凝固を伴う伝熱

Heat Transfer with Melting and Solidification

大久保英敏 早稲田大学 客員教授
Hidetoshi Ohkubo 玉川大学 名誉教授

1 はじめに

今回と次回は、相変化を伴う伝熱について解説する。相とは、物理的あるいは化学的性質が均一な領域であり、気体、液体、固体に対応して、気相、液相、固相と呼ぶ。気体、液体、固体の間の変化が相変化であり、相転移とも呼ばれる。物質の相変化現象は、図5-1のように複数あり、液体から気体への相変化を沸騰・蒸発、気体から液体への相変化を凝縮、固体から液体への相変化を融解、液体から固体への相変化を凝固、気体と固体間の相変化を昇華とそれぞれ呼ぶ。液相から気相、気相から液相への相変化を気液相変化、液相から固相、固相から液相への相変化を固液相変化、気相から固相、固相から気相への相変化を固気相変化とそれぞれ呼ぶ。入門講座では、気液相変化である沸騰・蒸発を伴う伝熱および固液相変化である融解・凝固を伴う伝熱について説明する。

2 凝固と融解

液体から固体に相変化する温度が凝固点であり、固体から液体に相変化する温度が融点である。液体と固体が共存する場合、凝固点と融点は一致する。単成分液体である純水をある一定の冷却速度で室温から冷却すると、凝固点で純水が凝固することなく、過冷却状態を経て凝固し、液体の水から固体の氷になる。固体の水は、結晶構造を有し、凝固するとき凝固潜熱が発生する。潜熱 L の単位は[kJ/kg]である。水を昇温すると、固相側に熱輸送が行われ、融点で氷が融解する。融解するときの潜熱が融解潜熱である。このように、凝固時の温度と融解時の温度が異なる場合があることに注意する必要がある。

3 凝固・融解を伴う伝熱

凝固や融解を伴う相変化現象は、液相の組成、対流、過冷却、固相の結晶成長などが関わるため非常に複雑である。凝固・融解を伴う伝熱問題は、固液界面の位置が潜熱の熱輸送を伴いながら時間的に変化する自由境界問題であり、相変化時に発熱や吸熱が発生する非線形熱伝導問題である。ここでは、純物質で液相内に流れがなく、凝固界面が平滑であり、凝固による体積変化を考慮しない一次元凝固モデルについて説明する。

3.1 ステファン問題

まず、最も基本的なStefanの解から説明する。図5-2に示すように、半無限の一次元空間が液相で満たされる場合を考える。なお、図5-2の液相を固相、固相を液相にそれぞれ置き換え、 $T_w > T_f$ とすれば、一次元融解モデルになる。

ステファン問題は、液相の温度を一定と仮定し、液相の温度は固液界面温度と等しく融点 T_m であるとする。ある時刻 t

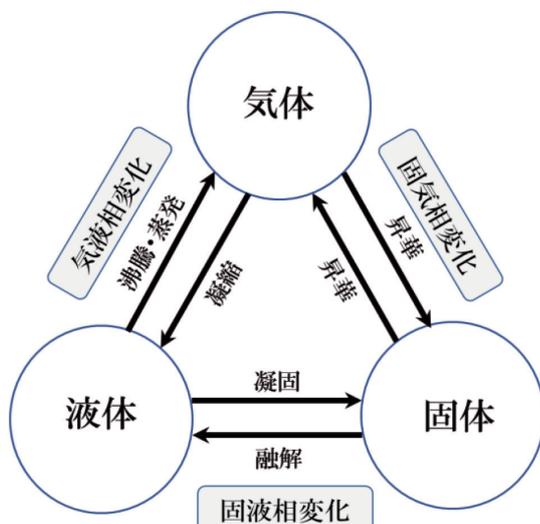


図5-1 物質の相変化 (Online version in color.)

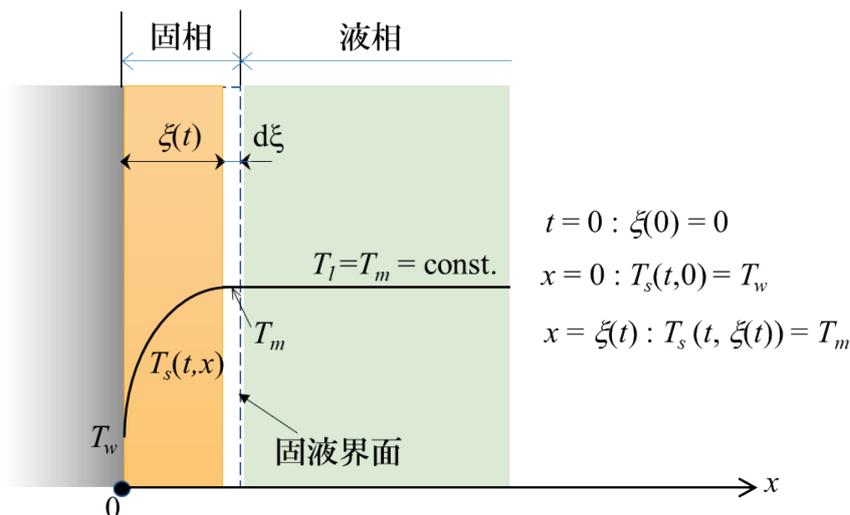


図5-2 ステファンの解析モデル (Online version in color.)

における凝固層厚さを $\xi(t)$ 、固相の温度を $T_s(t,x)$ とすると、固相内の非定常熱伝導方程式は、次式となる。

固相中 ($0 \leq x \leq \xi(t)$) :

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = a_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} \quad (5-1)$$

初期条件 : $t = 0$ のとき、 $\xi(0) = 0$ (5-2)

境界条件 : $x = 0$ のとき、 $T_s = T_w$ (5-3)

ここで、 $a_s (= k_s / (\rho_s c_{ps}))$ は固相の温度伝導率 (熱拡散率) (m^2/s) である。

液相中では、以下の式が成り立つ。

液相中 ($\xi(t) \leq x$) :

$$T_l = T_m = \text{const.} \quad (5-4)$$

固液界面では、以下の式が成り立つ。

固液界面 ($x = \xi(t)$) :

$$k_s \frac{\partial T_s}{\partial x} = L \rho_s \frac{d\xi}{dt} \quad (5-5)$$

境界条件 : $x = \xi(t)$ のとき、 $T_s = T_m$ (5-6)

ここで、 T_m [K] は凝固点であり、融点と等しいとする。式 (5-1) をラプラス変換し、逆変換すると、次式となる。

$$T_s = C_1 + A_1 \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{a_s t}}\right) \quad (5-7)$$

ここで、 $\text{erf}(y)$ は次式で定義される誤差関数であり、 C_1, A_1

はそれぞれ定数である。

$$\text{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-u^2} du \quad (5-8)$$

誤差関数に関する関係式を用いると、

$$\text{erf}(0) = 0 \text{ より、} C_1 = T_w \quad (5-9)$$

式 (5-6)、(5-7) および (5-9) から、固相内の温度分布 $T_s(t,x)$ は次式となる。

$$T_s = T_w + (T_m - T_w) \frac{\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{a_s t}}\right)}{\text{erf}\left(\frac{\xi}{2\sqrt{a_s t}}\right)} \quad (5-10)$$

ここで、固液界面の位置である $\xi(t)$ を次式のように置き換える。この式中の β は、凝固定数と呼ばれている。

$$\xi = \beta \sqrt{t} = 2R\sqrt{a_s t} \quad (5-11)$$

式 (5-10)、(5-11) を式 (5-5) に代入して整理すると、次式が得られる。

$$R \cdot \exp(R^2) \cdot \text{erf}(R) = \frac{c_{ps}(T_m - T_w)}{\sqrt{\pi L}} = \frac{Ste}{\sqrt{\pi}} \quad (5-12)$$

ここで、 Ste は Stefan 数と呼ばれる無次元数であり、次式で定義される。

$$Ste = \frac{c_{ps}(T_m - T_w)}{L} \quad (5-13)$$

式 (5-12) を R について解き、式 (5-11) に代入すると、固相の

厚さ $\xi(t)$ が求められる。 R を解析的に解くことはできないが³、Newton-Raphson法やプロファイル法などで求めることができる¹⁾。また、 R が小さい場合、以下の式を用いて近似解を得ることもできる。

$$\exp(R^2) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{R^{2n}}{n!} = 1 + R^2 + \frac{R^4}{2!} + \frac{R^6}{3!} + \frac{R^8}{4!} + \dots \quad (5-14)$$

$$\begin{aligned} \operatorname{erf}(R) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^R e^{-u^2} du = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n R^{2n+1}}{(2n+1)n!} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(R - \frac{R^3}{3} + \frac{R^5}{10} - \frac{R^7}{42} + \frac{R^9}{216} - \dots \right) \quad (5-15) \end{aligned}$$

例題5.1

式 (5-14), (5-15) を用いて、式 (5-12) の近似解を求め、以下の条件で成長する氷の凝固層厚さを求めよ。

容器表面温度 $T_w = -15^\circ\text{C}$ 、液相温度 $T_l = 0^\circ\text{C}$ 、
冷却時間 $t = 30\text{min}$ 、凝固潜熱 $L = 333.5\text{kJ/kg}$ 、
氷の温度伝導率 $a_s = 1.17 \times 10^{-6}\text{m}^2/\text{s}$ 、
氷の定圧比熱 $c_{ps} = 2.04\text{kJ}/(\text{kgK})$

【解答例】

式 (5-14), (5-15) から、次式が得られる。

$$\frac{Ste}{\sqrt{\pi}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(R^2 + \frac{2}{3} R^4 - \frac{1}{3} R^6 \dots \right)$$

第二項までを考え、近似式を作成すると、以下の式が得られる。

$$Ste = 2 \left(R^2 + \frac{2}{3} R^4 \right)$$

したがって、

$$R = \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{\sqrt{1 + \frac{4}{3} Ste} - 1}$$

ステファン数 Ste は以下ようになる。

$$Ste = \frac{c_{ps}(T_m - T_w)}{L} = \frac{2.04(0 + 15)}{333.5} = 0.092$$

氷の凝固層厚さ ξ は、

$$\begin{aligned} \xi &= 2R\sqrt{a_s t} = \sqrt{3} \times \sqrt{\sqrt{1 + \frac{4}{3} Ste} - 1} \times \sqrt{a_s t} \\ &= \sqrt{3} \times \sqrt{\sqrt{1 + \frac{4}{3} \times 0.092} - 1} \times \sqrt{1.17 \times 10^{-6} \times 1800} \\ &= \sqrt{3} \times 0.244 \times 0.046 = 1.94 \times 10^{-2} [\text{m}] \end{aligned}$$

例題5.2

(1) 図5-3に示すモデルを用いて、固相の温度分布を準定常

として、以下の条件で成長する氷の凝固層厚さを求めよ。

容器表面温度 $T_w = -15^\circ\text{C}$ 、液相温度 $T_l = 0^\circ\text{C}$ 、
冷却時間 $t = 30\text{min}$ 、凝固潜熱 $L = 333.5\text{kJ/kg}$ 、
氷の温度伝導率 $a_s = 1.17 \times 10^{-6}\text{m}^2/\text{s}$ 、
氷の定圧比熱 $c_{ps} = 2.04\text{kJ}/(\text{kgK})$

(2) 図5-3の液相を固相、固相を液相にそれぞれ置き換え、 $T_w > T_l$ 、液相の温度分布を準定常として、以下の条件で氷の融解層厚さを求めよ。

容器表面温度 $T_w = 15^\circ\text{C}$ 、固相温度 $T_s = 0^\circ\text{C}$ 、
加熱時間 $t = 30\text{min}$ 、融解潜熱 $L = 333.5\text{kJ/kg}$ 、
水の温度伝導率 $a_l = 1.41 \times 10^{-7}\text{m}^2/\text{s}$ 、
水の定圧比熱 $c_{pl} = 4.18\text{kJ}/(\text{kgK})$

【解答例】

(1) 固相の温度分布を準定常とすると、以下の式が成り立つ。

$$k_s \frac{T_m - T_w}{\xi} dt = L \rho_s d\xi$$

初期条件： $t=0$ のとき、 $\xi=0$

初期条件を用いて解くと、 $T_l = T_m$ より、

$$\begin{aligned} \xi &= \sqrt{\frac{2k_s(T_m - T_w)t}{L\rho_s}} = \sqrt{\frac{2a_s c_{ps}(T_m - T_w)t}{L}} \\ &= \sqrt{\frac{2 \times 1.17 \times 10^{-6} \times 2.04 \times (0 + 15) \times 1800}{333.5}} \\ &= 1.97 \times 10^{-2} [\text{m}] \end{aligned}$$

(2) 液相の温度分布を準定常とすると、以下の式が成り立つ。

$$k_l \frac{T_w - T_m}{\xi} dt = L \rho_l d\xi$$

初期条件： $t=0$ のとき、 $\xi=0$

初期条件を用いて解くと、 $T_s = T_m$ より、

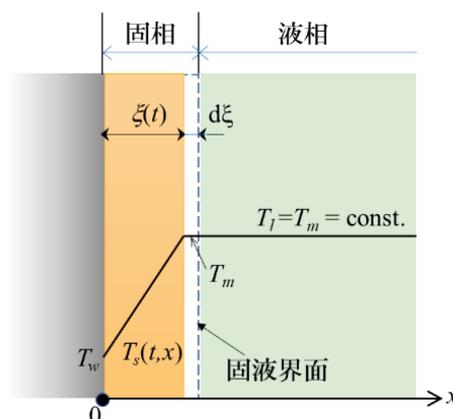


図5-3 準定常ステファンモデル (Online version in color.)

$$\begin{aligned} \xi &= \sqrt{\frac{2k_l(T_w - T_m)t}{L\rho_l}} = \sqrt{\frac{2a_l c_{pl}(T_w - T_m)t}{L}} \\ &= \sqrt{\frac{2 \times 1.41 \times 10^{-7} \times 4.18 \times (15 - 0) \times 1800}{333.5}} \\ &= 9.77 \times 10^{-3} [\text{m}] \end{aligned}$$

3.2 ノイマン問題

ステファン問題で考慮していない液相内の温度分布を図5-4のように考えた一次元凝固モデルがノイマン問題である。ここでは、ノイマン問題の解であるNeumannの解について説明する。

ある時刻 t における凝固層厚さを $\xi(t)$ 、固相の温度を $T_s(t, x)$ 、液相の温度を $T_l(t, x)$ とすると、固相内および液相内の非定常熱伝導方程式は、それぞれ次式のようになる。

固相中 ($0 \leq x \leq \xi(t)$) :

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \alpha_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} \dots\dots\dots (5-16)$$

初期条件 : $t = 0$ のとき、 $\xi(0) = 0$ (5-17)

境界条件 : $x = 0$ のとき、 $T_s = T_w$ (5-18)

液相中 ($\xi(t) < x$) :

$$\frac{\partial T_l}{\partial t} = \alpha_l \frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2} \dots\dots\dots (5-19)$$

境界条件 : $x = \infty$ のとき、 $T_l = T_\infty$ (5-20)

界面における熱バランスを考慮すると、固液界面では以下の式が成り立つ。

固液界面 ($x = \xi(t)$) :

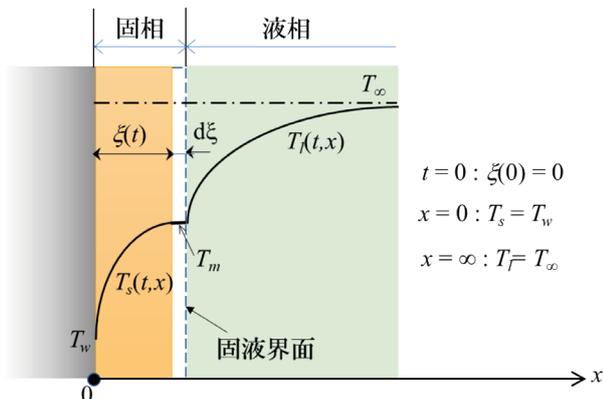


図5-4 ノイマンの解析モデル (Online version in color.)

$$k_s \frac{\partial T_s}{\partial x} - k_l \frac{\partial T_l}{\partial x} = L\rho_s \frac{d\xi}{dt} \dots\dots\dots (5-21)$$

境界条件 : $x = \xi$ のとき、 $T_s = T_l = T_m$ (5-22)

式 (5-16), (5-19) をラプラス変換し、逆変換すると、それぞれ次式となる。

$$T_s = C_1 + A_1 \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_s t}}\right) \dots\dots\dots (5-23)$$

$$T_l = C_2 + A_2 \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_l t}}\right) \dots\dots\dots (5-24)$$

ここで、 C_1, A_1, C_2, A_2 はそれぞれ定数である。

固相内の温度分布 $T_s(t, x)$ および液相内の温度分布 $T_l(t, x)$ は、それぞれ次式となる。

$$T_s = T_w + (T_m - T_w) \frac{\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_s t}}\right)}{\text{erf}\left(\frac{\xi}{2\sqrt{\alpha_s t}}\right)} \dots\dots\dots (5-25)$$

$$T_l = T_\infty - (T_\infty - T_m) \frac{1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_l t}}\right)}{1 - \text{erf}\left(\frac{\sqrt{\alpha_s} \xi}{\sqrt{\alpha_l} 2\sqrt{\alpha_s t}}\right)} \dots\dots\dots (5-26)$$

固液界面の位置である $\xi(t)$ を次式のように置き換える。

$$\xi = \beta\sqrt{t} = 2R\sqrt{\alpha_s t} \dots\dots\dots (5-27)$$

式 (5-25), (5-26) を式 (5-21) に代入して整理すると、次式が得られる。

$$\begin{aligned} &\frac{\exp(-R^2)}{\text{erf}(R)} - \frac{k_l}{k_s} \frac{\sqrt{\alpha_s} T_\infty - T_m}{\sqrt{\alpha_l} T_m - T_w} \frac{\exp\left(R^2 \frac{\alpha_s}{\alpha_l}\right)}{1 - \text{erf}\left(R\sqrt{\frac{\alpha_s}{\alpha_l}}\right)} \\ &= \frac{\sqrt{\pi} LR}{c_{ps}(T_m - T_w)} = \frac{\sqrt{\pi}}{Ste} R \end{aligned} \dots\dots\dots (5-28)$$

この R に関する超越方程式を解くことによって、式 (5-27) から凝固層厚さ ξ を求めることができる。

3.3 シュバルツ問題

鑄造における金属の凝固では、鑄型のような容器内部の熱伝導も考慮する必要がある。ここでは、ノイマン問題で考慮していない容器内の温度分布を図5-5のように考えた一次元凝固モデルであるSchwarzの解について説明する。容器は、半無限物体であると仮定する。

ある時刻 t における凝固層厚さを $\xi(t)$ 、固相の温度を $T_s(t, x)$ 、液相の温度を $T_l(t, x)$ 、容器の温度を $T_w(t, x)$ とすると、固相内、液相内および容器内の非定常熱伝導方程式は、それぞれ次式のようになる。

固相中 ($0 \leq x \leq \xi(t)$) :

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \alpha_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} \quad (5-29)$$

初期条件 : $t=0$ のとき、 $\xi(0)=0$, $T_s=T_l=T_\infty$

$$\dots\dots\dots (5-30)$$

境界条件 : $x=0$ のとき、 $T_s=T_w$

$$\dots\dots\dots (5-31)$$

液相中 ($\xi(t) < x$) :

$$\frac{\partial T_l}{\partial t} = \alpha_l \frac{\partial^2 T_l}{\partial x^2} \quad (5-32)$$

境界条件 : $x=\infty$ のとき、 $T_l=T_\infty$

$$\dots\dots\dots (5-33)$$

固液界面では、界面における熱バランスを考慮すると以下の式が成り立つ。

固液界面 ($x = \xi(t)$) :

$$k_s \frac{\partial T_s}{\partial x} - k_l \frac{\partial T_l}{\partial x} = L \rho_s \frac{d\xi}{dt} \quad (5-34)$$

境界条件 : $x = \xi$ のとき、 $T_s = T_l = T_m$

容器内 ($0 \leq x$) :

$$\frac{\partial T_w}{\partial t} = \alpha_w \frac{\partial^2 T_w}{\partial x^2} \quad (5-36)$$

容器と固相の界面 ($x=0$) :

$$k_w \frac{\partial T_w}{\partial x} + k_s \frac{\partial T_s}{\partial x} = 0 \quad (5-37)$$

境界条件 : $x=0$ のとき、 $T_s = T_w$

$$\dots\dots\dots (5-38)$$

以上の式を整理すると、次式が得られる。

$$\frac{\exp(-R^2)}{M + \operatorname{erf}(R)} - \frac{N(T_\infty - T_m)}{(T_m - T_{wi})} \frac{\exp(-R^2 \frac{\alpha_s}{\alpha_l})}{1 - \operatorname{erf}\left(R \sqrt{\frac{\alpha_s}{\alpha_l}}\right)} = \frac{\sqrt{\pi} LR}{c_{ps}(T_m - T_{wi})} = \frac{\sqrt{\pi}}{\operatorname{Ste}} R \quad (5-39)$$

ここで、 $M = \sqrt{\frac{\rho_s c_{ps} k_s}{\rho_w c_{pw} k_w}}$, $N = \sqrt{\frac{\rho_l c_{pl} k_l}{\rho_s c_{ps} k_s}}$ である。

なお、式(5-39)で、 $R=0$ となる条件を求めることができる。式(5-11)から、 $R=0$ では凝固定数 $\beta=0$ となるため、凝固が発生しない。

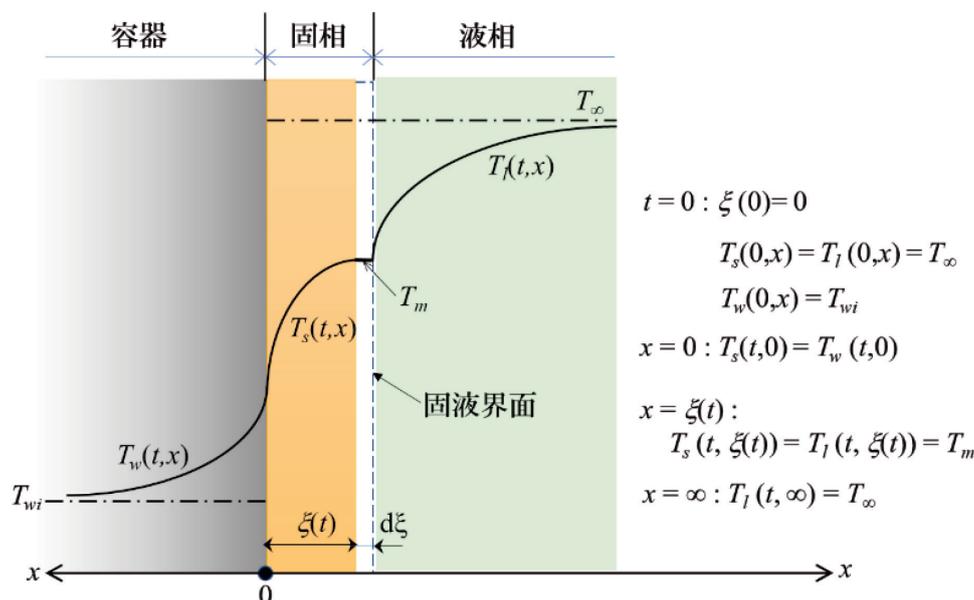


図5-5 シュバルツの解析モデル (Online version in color.)

4 二成分物質の融解・凝固

合金、二成分以上の物質で構成される蓄熱・蓄冷材等の融解・凝固では、単成分の凝固層と異なり、固相と液相が共存するマッシー層が生成・成長する。図5-6は、融点図と呼ばれる相平衡状態図の一例である。横軸の濃度は、体積濃度、質量濃度、モル分率などがある。溶質の濃度が C_{sl} [%] の液体を冷却すると、液相線温度で凝固が開始する。さらに冷却すると、固相と液相が共存する固液共存相 ($L+S_1$) となり、固相の割合が増加し、液相の溶質濃度も増加する。固相線温度で凝固が終了し、この温度以下では、固相 (S_1+S_2) となる。固液共存相では、冷却面表面からマッシー層が成長するため、凝固潜熱は温度によって変化する。この凝固潜熱量を求めるためには、固液共存相における固相率 ϕ_s [%] を把握する必要がある。

固相率と温度の関係は、相平衡状態図から求めることができる。“てこの法則”が成立する場合、溶質濃度 C_{sl} [%] の二成分物質の固相率 ϕ_s [%] は、以下の式で求めることができる。

$$\phi_s = \frac{C_l - C_{sl}}{C_l - C_s} \times 100 \dots\dots\dots (5-40)$$

ここで、 C_l 、 C_s は、それぞれ液相の溶質濃度、固相の溶質濃度である。

なお、固液共存相における体積当たりの固相と液相の割合をそれぞれ体積固相率 [vol.%]、体積液相率 [vol.%] とよび、質量当たりの固相と液相の割合をそれぞれ質量固相率 [mass%]、質量液相率 [mass%] とよぶ。固相率 ϕ_s [%] と液相率 ϕ_l [%] には、以下の関係がある。

$$\phi_s + \phi_l = 100 \dots\dots\dots (5-41)$$

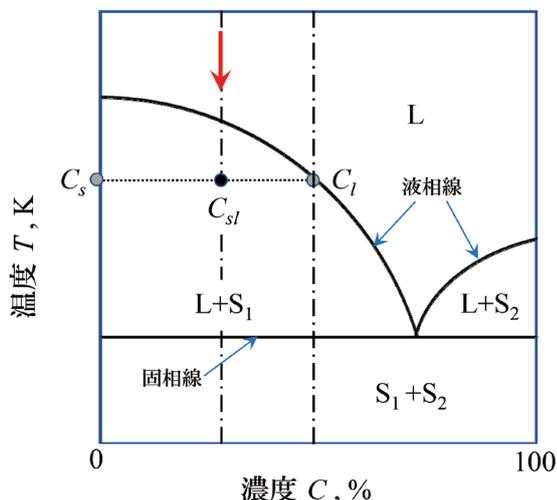


図5-6 相平衡状態図 (融点図) (Online version in color.)

5 おわりに

凝固・融解を伴う伝熱現象は複雑であり、これらの現象を理解するためには、核生成や過冷却に関する知識も必要である。また、結晶成長や融液内の対流についても理解する必要がある。入門講座では、純物質の凝固界面が平滑で一次的に成長する場合についての伝熱現象を説明するだけにとどまったが、興味のある読者は成書¹⁻⁶⁾を参考にして理解を深めていただきたい。

記号表

- $\alpha (= k/\rho c)$: 温度伝導率, 熱拡散率 (m^2/s)
- c : 比熱 ($kJ/(kg \cdot K)$)
- c_p : 定圧比熱 ($kJ/(kg \cdot K)$)
- C : 濃度 (%)
- k : 熱伝導率 ($W/(m \cdot K)$)
- L : 潜熱 (kJ/kg)
- Ste : ステファン数 (-)
- t : 時間 (s, min)
- T : 温度 (K, $^{\circ}C$)
- T_m : 融点 (K, $^{\circ}C$)
- x : 座標 (m)

ギリシャ文字

- β : 凝固定数 (式 (5-11) で定義)
- ρ : 密度 (kg/m^3)
- ξ : 凝固層厚さ (m)
- ϕ_l : 液相率 (%)
- ϕ_s : 固相率 (%)

添え字

- l : 液体, 液相
- s : 固体, 固相
- sl : 固液共存相
- w : 冷却面

参考文献

- 1) 庄司正弘：伝熱工学，東京大学出版会，(1995)。
- 2) 岡本平，鈴木章：金属の凝固，丸善，(1971)。
- 3) 大中逸雄：コンピュータ伝熱・凝固解析入門，丸善，(1985)。
- 4) 福迫尚一郎，稲葉英男：低温環境下の伝熱現象とその応用，養賢堂，(1996)。
- 5) 砂川一郎：結晶成長・形・完全性，共立出版，(2003)。
- 6) JSME テキストシリーズ「伝熱工学」，日本機械学会，(2003)。

(2022年1月13日受付)