【解説】

高温液体の熱物性値

長島 昭

慶応義塾大学理工学部

〒223 横浜市港北区日吉 3-14-1

最近、単結晶製造などの工学的必要性と、液体構造など科学的重要性の両方の興味から、高温の液体、なかでも高温の融体の熱物性値を詳しく知ることが必要となっている。高温の融体とは液体金属、溶融塩、溶融半導体などを指すが、これらに特有の実験的な難しさと、現在のデータの問題点について述べる。

1. はじめに

最近、高温の液体の熱物性データが特に必要とされるようになったのは、工業的応用の範囲が広がるばかりでなく、液体の流動状態などの従来にない微妙な制御が必要となっているからである。

表 1 にも例を示すように、先端技術に用いられる液体の種類も物性値も多様である。高温液体には通常の液体ばかりでなく、液体金属や溶融塩のように常温では固体であって高温ではじめて液体となるものがある。それらの多くは、例えば化学的に活性で、興味深い工業的応用がある反面、強い腐食性のため使える容器材料に制約があり、酸化を避けるために雰囲気制御が必要である。さらに、強い電気的活性のためにセンサーやヒーターの絶縁が極めて難しい。したがって、実験的測定は一般に極めて困難である。これまでの測定技術では測れない場合も多い。溶融状態のガラスや高分子材料のように、比較的取扱いの容易な物質であっても、高温であるというだけで難しい。高温において気体や固体でなく、液体状態にあるということは、伝熱媒体としても優れた性質を持つということであるが、その場合、熱物性値は、比熱、熱伝導率など測定の難しいものが必要になる。

しかし、このように必要でありながら測定のむずかしい物質は、研究者から見れば非常に興味深い挑戦の対象である。工学的な興味ばかりでなく、科学研究の観点からも面白い課題が多い。例えば、融点近くにおける高温の融体では、固体のみならず液体にも構造が認められる。結晶成長の研究は融体および固体の物性の情報が基礎となる。地球物理学では溶融岩石の物性値がシミュレーション計算に必要である。高温の融体の熱物性値を特に扱った調査としては、例えば日本学術振興会第 140 委員会によるスラグの熱物性値 [1]、鉄鋼協会の委員会によるスラグと溶融塩の熱物性値 [2、3] あるいはまた、溶融塩熱技術研究会による特定の溶融塩のデータ収集 [4、5] な

どの例がある。後に触れるように、文部省科学研究費によって高温融体の熱物性値の測定技術の総合研究も行われた [6]。データブックとしては、多くの測定値がソ連で発表された関係上、ソ連の本が多かったが、その他の最近の本では、Ohseらによるアルカリ金属のデータブック [7] などが注目に値する。

ここでは、限られた紙面ではあるが、高温の融体の特に熱伝導率、粘性率、表面張力を中心として、最近の研究やデータの現状について触れてみる。

2. シミュレーション計算と熱物性値

その前に、高温融体の熱物性値がどのような使われ方をするか考えて、必要なデータの種類や、温度範囲、必要精度などを想定する手がかりとする。高温融体あるいは高温の液体を扱うのは、工業的にも研究的にも

Table 1 高温液体の応用に必要な熱物性値の例

半導体単結晶製造	半導体融体	融点 表面張力 熱伝導率 粘性率
高温燃料電池 高温蓄熱技術	溶融炭酸塩 溶融塩	熱伝導率 融解潜熱
高分子材料	高分子融体	融点 軟化点 熱伝導率
核融合炉、高温炉	冷却材 ナトリウム 構造材	比熱 粘性率
冶金、製鋼	溶融金属、 スラグ	融点 粘性率
高温超伝導体製造	酸化物融体	融点 比熱 熱伝導率

装置が大がかりで高価なものとなり、試行をたびたび行うわけにはいかない。したがって、シミュレーションによる試行錯誤が特に重要な手法となる。ここではシステム設計のためのシミュレーションを指すが、まったく別の観点からの問題としては、分子挙動などのシミュレーションなどがある。シミュレーションでは、熱物性値データの信頼性によってその結果が大きく左右される。高温融体については、特にこのようなニーズを念頭において、データベースを整えてゆかなくてはならない。

一方では熱物性値の測定技術においても、シミュレーション計算は重要であり、例えば二次的な対流などの誤差要因の推定や、対流抑制などの対策に威力を発揮する。液体の熱伝導率の測定では、最も大きな誤差要因は熱対流の発生である。高温では、これを完全に避けることは極めて難しいが、磁場による力などを利用して対流を抑え込む方法が考えられる。Fig. 1に示すのは、尾添ら[8]による計算例で、高温融体の熱伝導率測定のセルを想定して、垂直な2枚の平板の間に液体が充たされている。それぞれの条件下で、等温線(左)と流れ関数(右)が表されている。左側の壁面がかなり強く加熱された場合でも、対流による温度場の乱れを、磁場によって抑制できることを示している。ここでRaはレイリー数で、加熱の不均一による対流の起こり易さを表し、Haはハルトマン数で磁場による抑制効果を表す。

実際に高温の融体の熱伝導率の測定において、日比谷ら[9]は磁場の強さと対流抑制との関係を実験的にも研究している。これらはいずれも熱伝導率の測定を直接の目的としているが、もちろん単結晶製造の流れ場の制御などにも応用できる。

3. 高温融体の熱伝導率

高温の融体の熱物性値のうちで、データが量的にも質的にも最も不備なのは熱伝導率である。Fig. 2に示すのは塩化ナトリウムの熱伝導率である。入手できる限られたデータ間には著しい不一致が認められ、その測定法さえ確立されていなかったことがわかる。以前の測定者間には300%ないし400%にのぼる不一致があり、しかも著者ら[10]による最近の1例のみを除いて、以前の測定例はいずれも強い正の温度依存性を示している。著者らの測定では光学的非接触な方法を用い、しかも1回の測定が1ms程度で終了していることから、高温の液体で最も問題となる対流などの誤差の可能性は小さいものと考えられる。また、他のほとんど全ての液体では、熱伝導率の温度依存性が負であることから、熔融塩のみが強い正の温度依存性を持つことは考えにくい。

ここで強調したいことは、塩化ナトリウムについて見られるような、測定者間のデータの不一致の特徴は、ほとんどの他の熔融塩や液体金属などの熱伝導率データにも共通しているということである。この点を明らかにした最近の興味深い研究は、熔融塩の熱伝導率の温度依存性が、測定時の輻射の影響を補正するかどうかで左右されることを示した荒木ら[11]の研究である。Fig. 3のように、輻射補正を加えると熱伝導率は弱い負の温度依存性を示すようになる。高温の伝熱システムでは、全伝熱量に占める輻射伝熱量のウェイトがかなり大きいので、荒木らの方法で補正を加えるならば、他の多くの熔融塩のデータも負の温度依存性を示すようになる可能性がある。

もっと常温に近い温度範囲でも、従来の研究による

Fig.1 Thermal convection in the magnetic field - fluid confined in two vertical flat plates (finite height) (Figure by H.Ozoe et al. [8])

---Bystrai et al.(1976) — Smirnov et al.(1987)
 -.-Fedorov et al.(1970) ▽ Golyshev et al.(1983),
 ○ Nakazawa et al.(1990)

Fig.2 Thermal conductivity of NaCl

Fig.3 Thermal conductivity of KNO_3 by the
 stepwise heating method
 λ' corrected for thermal radiation
 λ uncorrected
 (Figure by N.Araki et al. [11])

熱伝導率データの混乱した状態は、似たような状況にある。Fig. 4 に示すのは、中間的な温度域での熱媒体としてよく使われる硝酸ナトリウムの熱伝導率である。ほとんどの過去の測定が正の温度依存性を示す中で、最近の2例のみ、すなわち、光学的な非定常法（黒丸）と試料層厚さを非常に薄く設定した円筒法（下向き三角）が水平、またはゆるやかな負の温度依存性を示している[12]。また温度依存性のみでなく、組成依存性については、例えばFig. 5 に示すのは、硝酸ナトリウムと硝酸カリウムの混合系の熱伝導率である。混合比に対し直線的に変化するMcDonaldら[13]と、最小値を示すBloomら[14]のいずれが正しいかは、かねてからの疑問であった。この問題を明らかにするために、重谷らは特殊な非定常細線法による測定を実施したが、McDonaldらの方に軍配を上

Fig.4 Thermal conductivity of NaNO_3 - Comparison of
 temperature dependences

Fig.5 Thermal conductivity of $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ system.
Concentration dependence

げている [15]。

Figure 6 に示したのは、工業的な熱媒体として重要な HTS (high temperaturesalt) の熱伝導率で、従来のデータは、正勾配のもの、強い負勾配のものなどまちまちであったが、重谷らの結果は、塩化カリウムや硝酸塩混合物など同様に、やはりゆるやかな負の勾配をしめしている [16]。

液体金属は、その熱伝導率の値が非常に大きくて温度差が生じにくいという、動粘性率が小さく対流を起こし易いので、測定は難しい。アルカリ金属の熱伝導率の例を Fig. 7 に示すように、同系の物質であっても、過去の測定例は温度依存性が正負に分かれている [17]。

4 高温融体の粘性率

粘性率は液体の構造を解きあかす鍵となる物性値であるが、同時にまた、設計や流動解析、あるいはプラントのシステム制御など、多くの工学的応用で最も必要な情報である。各種の高温の液体のうちでは、最も系統的に研究され、データベースも比較的完備しているのは熔融塩である。これまで長年にわたり、米国の Janz を中心としたグループの活動によって、データベースづくりや標準値の提案が続けられてきた [18] [19]。そして多数のまとまった報告が主として J. Phys. Chem. Reference Data 誌に発表された。この成果は非常に大部で立派なものであるが、標準データに関する限りは、物質数でも物性値数でも、まだまだ不十分な現状にある。

粘性率については、硝酸カリウムと塩化ナトリウムだけは Janz らによる標準データが定められている。その意味で最もよく調べられているはずの熔融塩化ナト

Fig.6 Thermal conductivity of HTS

Fig.7 Thermal conductivity of molten alkali metals

Fig.8 Viscosity of sodium chloride (situation in 1983) (drawn by J.Janz)

Fig.9 Viscosity of sodium chloride (comparison of recent data)

Fig.10 Viscosity of molten lithium

液体金属のデータの現状はもっと不備である。例えば、リチウムの粘性率を見ると、Fig. 10のように、過去のデータは30-40%にのぼる範囲にバラっている。ただリチウムの場合には、その不一致の原因がある程度明らかにされた[21]。これらの原因は、他の高温融体の場合にも示唆するところがあるので、要点を述べておくことにする。まず第一に、リチウムについてのいくつかの測定例では、振動法の不適切な計算式が使われていることがわかった。特に振動法では粘性率を算出する理論式の選択が問題で、計算機が広く用いられるようになる以前に用いられた簡易な近似式が、いまだに用いられることがある。第二の原因としては、いくつかの測定例では、試料との反応が疑われる容器材料が使われていた。容器との反

応は、高温における経過時間に従って徐々に表れるので、ある程度長期にわたって測定を繰り返さないと発見するのがむずかしい。

データの収集やレビューとしては、アルカリ金属についてはOhseのレビュー[7]に詳しく扱われている。

半導体融体については、1960年代にソ連を中心としてデータが発表されているが、信頼性に疑問のあるものが多い。最近の見るべき研究には、柿本、日比谷によるガリウムひ素の測定[22]などがある。これらの研究では、融点近くで粘性率がアレニウス曲線からはずれる結果を示しており、他の研究によってもこの種の物質が、液体状態においてある構造をもつことが示唆されている。スラグ等については、学振の委員会による精力的な調査[1][2]がある。国際

Fig.11 Experimental methods used in recent measurements of the surface tension of high temperature melts

的なデータの標準化など行われていないようである。

現在のところ、高温液体の粘性率については、そのまますぐ使えるような市販の測定装置はない。研究者は装置設計も自分で行うことになるが、その確認に用いるべき標準データが十分でないことが問題である。

5. 表面張力

高温融体の表面張力は、最近、多くの新しい科学技術分野において重要な情報として求められている。例えば単結晶製造では、融体挙動やマランゴニ対流の解析に必要であり、高温燃料電池における熔融塩の挙動、直接接熱伝における液滴や気泡の挙動、動力プラントの固体材料の熔融破断による事故解析等、物質の種類も温度範囲も広い。

高温では、液体は容器材料やまわりのガスと反応し易く、純粋に保つのが難しい。そして不純物の影響を最も敏感に受けるのが表面張力である。常温付近で使われるいろいろな測定方法も、高温の液体に適用できるものはわずかしがなく、それぞれ問題点も多い。

測定方法については、Fig. 11に示すように、同じような高温融体間でも、物質ごとに使われる方法に違いがある。これは比較的最近の諸研究において使われた方法を、シリコン (b) とそれ以外 (a) の融体とにわけて頻度を調べたもので、普通の融体の測定で最も多く使われる最大泡圧法が、シリコンには使われない。最大泡圧法の問題点は、接触するガスの作用が未知であることである。Hardy [23] はシリコンについて、Fig. 12のように周囲の酸素の含有量によって大きく左右されることを報告している。このような点も、シリコンの表面張力データがFig. 13のようにバラついている理由かとも考えられる。やはりよく用いられる静滴法でも、接触する固体表面との

Fig.12 Surface tension of silicone -
Effect of different concentration of oxygen

Fig.13 Surface tension of silicone

相互作用が問題で、Fig. 14の例にも示すように、同じ静滴法で測ったゲルマニウムの表面張力でも、グラファイト基盤上で測ったときと、石英基盤上で測ったときでは、温度依存性が正負に分かれる[24]。接触するガスや基盤との相互作用を考えると、高温融体に対して、自由表面を観測する表面波法[25]などの開発が必要である。

高温の液体の表面張力に関するレビューまたはサーベイとしては、アルカリ金属[26]、液体金属[2]、スラグ[1][2]などがある。

6. 高温の液体の熱物性のこれからの課題

高温融体の構造や理論研究はこれからの興味深い課題であるが、話を熱物性値にかぎれば、次のようなこ

Fig.14 Surface tension of germanium -
Effect of different contact surface.
a: on graphite, b: on quartz

高温融体の熱物性値についての問題は、その熱物性値データが不足しているだけでなく、現在入手可能なデータ相互間に、大きな不一致がみられることである。この不一致は、単に大きさの違いにとどまらず、温度依存性が逆であったりする。したがって、緊急の課題は、第一に1500℃以上で使える信頼度の高い測定法を開発すること、第二に小数のキー物質についての標準データを定めることであろう。それらの新測定法としては、次の条件を備えることが望ましい。

- また、物性の種類としてはどれも重要ではあるが、強いていえば、熱伝導率および表面張力の研究などが特に緊急であるように感ぜられる。

参考文献

- [1 3] J.McDonald and H.T.Davis; J.Phys.Chem., J.Phys.Chem., 74(1970)725.
- [1 4] H.Bloom, A.Doroszkowski and S.B.Trickbank; Aust. J. Chem., 18(1965)1171.
- [1 5] T.Omotani, Y.Nagasaka and A.Nagashima; Int. J. Thermophys., 3(1982)17.
- [1 6] Omotani and A.Nagashima; J. Chem. Eng. Data; 29(1984)1.
- [1 7] A.R.Regel, A.Smirnov and E.V.Shadrachev, Phys. Stat. Sol., (a)5(1971)13.
- [1 8] A.Nagashima; Appl. Mech. Review, 41(1988)113 /128 の参考文献リストを参照。
- [1 9] G.J.Janz; Proc. 4th Jap. Symp. Thermophys. Prop., Yokohama, (1983)199.
- [2 0] G.J.Janz; High Temp. Sci., 19(1985), 173.
- [2 1] T.Ito, K.Minami and A.Nagashima; Int. J. Thermophys., 10(1989)173/182..
- [2 2] 日比谷孟俊、山本文雄、中村新、横田孝夫; 日本マイクログラビティ応用学会誌、7-2 (1990)。
- [2 3] S.C.Hardy; J. Crystal Growth, 69(1984)456.
- [2 4] T.P.Koleniskova; Izv. VUZ, Chern. Metal., 9 (1960)14.
- [2 5] 魚田幸彦、長坂雄次、長島昭; 第8回熱物性シンポジウム講演論文集(1987)203.
- [2 6] B.C.Allen; Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals, (ed.R.W.Ohse), (Blackwell, Oxford, 1985). 691/700.
- [2 7] T.Iida and R.L.Guthrie; The Phys. Prop. of Liq. Metals (Oxford, 1988).

Akira Nagashima
Keio University
Hiyoshi, Yokohama, 223

(Received on Aug.22, 1990)