平板パルス法による溶融硝酸塩の熱拡散率の測定[†]

朝比奈正・小坂岑雄・田尻耕治

工業技術院名古屋工業技術試験所^{††}

高温流体の熱拡散率を、比較的簡単に測定する非定常法を開発した。この方法は、液体試料中の薄い金属平板を1秒以下の短時間通電加熱する時、この板の下方、所定の位置の温度上昇曲線を細い熱電対で計測し、その最大温度上昇の半分をとるまでの時間から、パルス時間の関数として、熱拡散率を算出するものである。

本熱拡散率計測法を水および数種の有機液体で検量後、ナトリウム、カリウム、リチウムおよび銀の硝酸塩融体に適用したところ、好結果を得た。これらの塩の熱拡散率は、温度依存性がかなり小さいことがわかった。

緒 言

近年の溶融塩を利用した技術の必要性、特に原子力工学、蓄熱工学、熱輸送工学などにおける、その熱的な利用技術に対する開発要求は、著しいものがある。しかし溶融塩の熱的利用に不可欠な知識である、高温における溶融塩の熱伝導度あるいは熱拡散率に関する情報は、その測定が種々の要因^{3,23)}によって非常に困難であるために、極めて不十分なものしか得られていない。

溶融塩の熱伝導度あるいは熱拡散率の測定には、これまで種々の方法^{3,24)}が適用され、それぞれ一長一短の特徴を持っている。本報に示す平板パルス法は、試料液体中に水平におかれた薄い金属平板を、短時間(1秒以下)通電加熱することにより熱を供給し、この平板の下方、所定の距離に置いた十分細い熱電対でその温度上昇を捕らえ、この液体の熱拡散率を算出しようという非定常法の一つである。

この方法においては、測定時間が同心円筒法^{4,7,16,22)}等の定常法に比べて、はるかに短時間ですむ一方、加熱時間がレーザーフラッシュ法¹⁹⁾等に比べるとかなり長いために、発熱板への時間あたりの供給熱量はそう大きくなり、発熱板の温度上昇を高々数度程度に抑えることができ、フラッシュ法におけるような表面温度の著しい上昇を避けることができる。また、水平平板法であるため、平板の下方の試料液体の流動は、熱線法^{18,21)}等よりおこりにくい上、得られる温度曲線の形状は、熱拡散率を算出する際の時間基準点の設定において、平板ステップ加熱法^{2,12~15)}におけるような任意性がないためより簡便と

なり、加熱時間もより短いため平板の温度上昇をかなり小さくできる利点がある。

本報は、この平板パルス法を用いて、Li, Na, KおよびAgの硝酸塩の熱拡散率を、融点直上ないし融点の上50~100 Kの温度範囲で測定したものである。

1. 測定理論

一定温度の液体中にある薄い無限平板が、時間 θ_p [s]の間だけ Q [J·m⁻²·s⁻¹]の熱量を発生し、その後断熱されるとき、この平板から距離 x [mm]だけ離れた点の温度上昇 T [K]は、発熱開始後の時間を θ [s]とすると、液体の流動がなければ、次式で与えられる⁵⁾。

$$T=2Q\lambda^{-1}(a\theta)^{1/2}\text{ierfc}\{0.5(a\theta)^{1/2}\}, 0<\theta<\theta_p \quad (1)$$

$$T=2Q\lambda^{-1}a^{1/2}[\theta^{1/2}\text{ierfc}\{0.5(a\theta)^{1/2}\}-(\theta-\theta_p)^{1/2}\text{ierfc}\{0.5(a\theta)^{1/2}\}], \theta_p\leq\theta \quad (2)$$

ここで、 λ は液体試料の熱伝導度、 a は熱拡散率であり、また $\text{ierfc}(x)$ は誤差関数 $\text{erf}(\xi)$ により次式で定義される関数である。

$$\text{ierfc}(x)=\int_x^\infty\{1-\text{erf}(\xi)\}d\xi \quad (3)$$

液体中に水平におかれた薄い金属平板に、Fig. 1のような矩形パルス状の電流を時間 θ_p の間だけ流して加熱した時、試料液体の温度変化による体積膨張が十分小さく、輻射に対してはほぼ不透明であれば、この金属板に十分近い液体内を下方に伝わる熱は、上記の条件をほぼ満足している。すなわちこの板の下方、距離 x の点での温度上昇は、Eqs. (1), (2)で与えられる。この曲線はFig. 1に示されるような形状をとり、この時間-温度曲線から特性時間 θ_c が定まれば、フーリエ数 $(a\cdot\theta_c\cdot x^{-2})$ を測定することにより、熱拡散率が相似則から決定できる。本報では、この時間-温度曲線における最大温度上昇 T_m [K]の半分の値を取るまでの時間 θ_m [s]を特性時間として採用し、

[†] 1987年12月4日受理

^{††} 〒462 名古屋市北区平手町1-1

Fig. 1 Schematic traces obtained in the measurement; electric current through the heater plate (upper) and temperature rise at some distance from the plate (lower)

熱拡散率の算出に使用した。

一方、パルス時間が零の極限を考えると、Eqs. (1), (2) は、熱源として $x = 0$ に強度 q [$K \cdot mm$] の瞬間熱源があることと等価となり、その温度上昇は次式で与えられる⁵⁾。

$$T = 0.5q(a\theta)^{-1/2} \exp(-0.25x^2a^{-1}\theta^{-1}) \quad (4)$$

この曲線の形状も Fig. 1 の曲線と同様なものであり、その最大温度上昇の半分の値を取るまでの時間 θ_m と、熱拡散率の間には、この時、次の関係が成り立つ。

$$a = 0.135x^2\theta_m^{-1} \quad [mm^2 \cdot s^{-1}] \quad (5)$$

また、パルス時間と特性時間の関係は、 $(0.5 \cdot x \cdot a^{-1/2})$ をパラメータとして、Eqs. (1), (2) を数値計算することにより、Fig. 2 に示すような結果が得られる。この図で縦軸上の点は、Eq. (5) による瞬間熱源の場合のものである。この図から明らかなように、このパラメータを固定すれば、パルス時間が 1s 以下の範囲において、特性時間とパルス時間の関係は、十分な精度をもって等しい傾き(約 0.52)の直線でみな近似できる。このパラメータの範囲は、距離 x を 1mm 程度とすれば、熔融塩、水、有機液体などの熱拡散率の値を十分カバーする範囲である。

すなわち、液体試料の体積膨張あるいは輻射による熱移動が無視できるような、適切なエネルギーを発熱板に加えることにより、熱拡散率は次式で測定できる。

$$a = 0.135x^2(\theta_m - 0.52\theta_p)^{-1} \quad [mm^2 \cdot s^{-1}] \quad (6)$$

2. 実験

本測定に使用した装置の模式図を Fig. 3 に示す。Ni 製発熱板ホルダーに取り付けられた Pt/40Rh 製発熱板(発熱部面積 $30 \times 30 mm^2$ 、厚さ 0.15 mm)は、通電路を兼ねた支柱に固定され、足付き石英容器内の液体試料中に水平に置かれる。なお発熱板周囲には、対流の影響をより

Fig. 2 The dependence of the half maximum time θ_m on the pulse time θ_p

小さくするために、スカート을設けている。温度の測定は、外径 0.25 mm の接地型インコネルシース熱電対を用い、これを石英被覆の鍾に固定して、容器底へ沈めている。この際、熱電対を伝わって流れる熱の影響を小さくするために、熱電対先端は発熱板に対して、平行に近いやや上向きの関係を取ることが望ましい。

発熱板と熱電対の間の距離の設定は、まずこの両者間の静電容量の変化を測定しながら石英容器を上下することにより、その接触・離別を検知し、その位置から、マイクロメータで容器を所定の距離だけ下方に降ろすことにより行っている。試料系には透明石英製の筒をかぶせ、Ar ガス雰囲気とし、この筒の外側から電気炉で加熱することにより、試料系を所定の温度に保っている。

測定は、試料系が温度平衡に達して定常となるのを待ち、発熱板に気泡などの付着がないことを確認して、容量 1000 A·hr. の鉛蓄電池から、タイマおよびマグネットスイッチにより、発熱板に所定の時間幅のパルス状電流を流して加熱し、このときの熱電対の出力を、オシログラフで記録することにより行っている。発熱板の電気抵抗は、600 K において約 2.2 mΩ であり、測定に用いたパルス幅は高々 0.8 秒であるため、発熱板には約 2.3 mJ·mm⁻² の熱量が供給され、その際の温度上昇は、発熱板において約 7 K、測温部において約 1.5 K であり、発熱板加熱後の測定時間は数秒以内で終了する。

本法を用いて測定した、水および各種有機液体の熱拡散率の文献値²⁰⁾との比較を、Table 1 に示す。本測定においては、Fig. 4 に示すように、発熱板と熱電対上端の間の距離として、 $x = 1.0 \sim 1.5 mm$ を用いており、熱電対の上端から下方 $\Delta x = 0.16 \pm 0.01 mm$ のところに熱電対の

Fig. 3 Schematic diagram of the measuring equipment. 1, heater plate; 2, heater holder; 3, thermocouple; 4, quartz coated weight; 5, Ni skirt; 6, quartz vessel; 7, Ni pillar/electrodes; 8, micrometer; 9, quartz chamber; 10, furnace

仮想感温点があると仮定して、熱拡散率を算出している。この補正を加えることにより、Table 1 に示すように、水および各種有機液体の熱拡散率の値は、文献値と極めてよく一致する。

本測定で使用した硝酸塩は、市販の試薬特級品であり、これを外部で溶解し、十分脱ガスをしたのち、測定用石英容器に注入して、熱拡散率を温度の関数として計測している。

3. 結果と議論

本法を用いて測定した、Na, K, Li および Ag の硝酸塩融体の熱拡散率を、それぞれ Figs. 5~8 に示す。これらの測定値は、各温度において行った 5~8 回の測定の平均値である。融塩の熱拡散率の直接測定については、これまで報告された例は比較的少なく、多くの場合、熱拡散率は、比熱容量 C_p [J·g⁻¹·K⁻¹] および密度 ρ [g·mm⁻³] により、 $a = \lambda \cdot C_p^{-1} \cdot \rho^{-1}$ の関係で算出される。

融硝酸ナトリウムの熱拡散率は、Fig. 5 に示すように、0.17 mm²·s⁻¹ 程度で、温度依存性はかなり小さい。融硝酸ナトリウムは、これまでもっとも多く熱的な測定がなされている融硝酸塩であって、熱拡散率の直接測定値もいくつか報告されており、Fig. 5 に示す一点鎖

Table 1 Measured thermal diffusivities of water and some organic liquids compared with those in literatures

Material	This work		Literatures	
	$10^2 \cdot a$ [mm ² /s]	T [K]	$10^2 \cdot a$ [mm ² /s]	T [K]
Water	14.50 ± 0.25	298	14.59	303
			14.62	300
	15.03 ± 0.26	326	15.40	320
Ethanol	16.43 ± 0.28	366	16.59	360
	8.77 ± 0.15	298	8.79	303
Toluene			8.64	300
	8.76 ± 0.15	298	8.86	303
Benzene	9.37 ± 0.16	298	9.46	300
Acetone	9.84 ± 0.16	298	10.35	303
			9.17	300
Glycerin	9.27 ± 0.16	298	9.28	303

Fig. 4 Schematic relation between the heater plate and the sheathed thermo-couple

線 a および b は、それぞれ Gustafsson ら⁸⁾ および Odawara ら¹⁷⁾ の波面分割干渉法による測定値、また一点鎖線 c および d は、それぞれ Araki, Kobayashi^{2,15)} および Kato ら¹⁴⁾ のステップ加熱法による測定値である。これらの測定値は、温度依存性を含めて、本測定と極めてよく一致している。

一方、Janz ら⁹⁻¹¹⁾ の収録から採用した比熱容量および密度のデータを用い、White ら²²⁾ および McDonald ら¹⁶⁾ の熱伝導度から計算した熱拡散率は、Fig. 5 にそれぞれ破線 e および f として示している。これらの値は、温度依存性がやや大きいものの、本測定値とかなりよく一致している。

融硝酸ナトリウムの熱伝導度あるいは熱拡散率は、硝酸塩のなかでも測定例が多く、そのデータの信頼性も比較的高いものである。本測定法で得られた測定値が、こうした文献値と極めてよく一致することは、本測定法

Fig. 5 Thermal diffusivity of NaNO_3 . Solid line (with $\bullet$) was present result, broken lines from a to d were thermal diffusivities by gustafsson *et al.*, by Odawara *et al.*, by Araki *et al.* and by Kato *et al.*, respectively, and dotted lines e and f were calculated from thermal conductivities by McDonald *et al.* and by White *et al.*, respectively

が、常温付近の液体ばかりでなく、熔融塩などの高温融体にも十分適用できることを示している。

熔融硝酸カリウムの熱拡散率の測定値は、Fig. 6 に示すように、波面分割干渉法で直接求めた熱拡散率⁸⁾（一点鎖線 a）と極めてよく一致する。またステップ加熱法による測定値¹⁴⁾（一点鎖線 d）との一致も比較的良好である。一方、熱伝導度から計算で求めた熱拡散率は、温度依存性がやや大きいものの、融点直上での White²²⁾ の値（破線 f）とよく一致する。また熔融硝酸リチウムの熱拡散率の測定値は、Fig. 7 に示すように、文献値よりやや低い傾向にあるものの、これら熔融硝酸塩の熱伝導度の測定値の確度が 10% 程度であることを考慮すれば、本測定値と文献値の一致は、ほぼ満足できるものである。しかし一方、熔融硝酸銀の熱拡散率の測定値においては、Fig. 8 に示すように、Bloom⁴⁾ の熱伝導度を用いた計算値の温度依存性がかなり大きく、その一致はあまり良くない。

本測定で得られた熱拡散率の温度依存性は、比較的小さく、一般的傾向として熱伝導度から計算で求めた熱拡散率の温度依存性よりも小さい。これは熱量を評価しなければならない熱伝導度測定において、温度が高くなるに連れて、熱の逃げによる誤差要因が相対的に大きくなる点、および本計算において、比熱容量を温度によらない一定値とし、その温度依存性を考慮しなかった点等に起因するものとする。このため、熱拡散率の使用に際し、特にその温度依存性が問題となる場合には、熱拡散率を

Fig. 6 Thermal diffusivity of KNO_3 . Marks were the same as those in Fig. 4

Fig. 7 Thermal diffusivity of LiNO_3 . Marks were the same as those in Fig. 4

直接測定で求めることが望ましい。

本測定法における誤差の要因としては、次のような点が考えられる。

- 1) 測定中の温度変化に伴う物性値変化の与える影響
- 2) 発熱板が持つ熱容量の与える影響
- 3) 熱電対の熱応答性及び熱電対による温度場の擾乱

本法による測定中の温度上昇は、高々 7 K 程度であって、熔融硝酸塩の密度の温度依存性を考慮すると、体積変化が熱拡散率に与える影響は、差分法での数値解析によると 0.1% 程度、また熱拡散率自身の温度依存性の与える影響も 0.2% 程度と見積れる。

また本測定において、発熱板内の一様発熱性および試料液体との熱伝導度差を考慮すると、板内温度勾配は無視でき、発熱板は十分薄いとすることができる。さらに発熱板の持つ熱容量は、同体積の試料液体のその約 8 割であり、この熱容量の差の影響はそう小さくなく、数値解析によれば、本発熱板の持つ熱容量が熱拡散率に与え

Fig. 8 Thermal diffusivity of AgNO_3 . Solid line (with $\bullet$); present measurement, dotted line; calculation from thermal conductivity by bloom *et al*

る誤差は約2%と見積れる。一方、熱電対の影響の評価は極めて難しいが、本法においては、上記発熱板の影響も含めて、仮想感温点までの距離 Δx により補正している。本補正值の与える誤差は、熱拡散率の値として、 $0.08 \sim 0.18 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ の範囲に対し、約4%程度と見積れる。本測定における熱電対は、水の沸点および各測定試料塩の融点で検量して使用しており、これによる測温誤差は、0.2%以下と見積れる。

一方、本法における発熱板の電気抵抗は十分小さく、測定した熔融塩類の電気伝導度が、 $1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度⁹⁾であることを考えると、加熱電流はほとんど発熱板を流れ、熱線法におけるような試料中を流れる電流の影響は無視できる。また、発熱板両端にかかる電位差も100mV以下であり、測定塩の電解による影響も同様に無視できる。

結 言

高温融体の熱的利用の際に不可欠な情報である熱拡散率を、比較的簡単に測定しうる平板パルス法を開発し、数種の熔融硝酸塩に適用したところ、十分満足いく結果が得られることがわかった。得られたナトリウム、カリウム、リチウムおよび銀の硝酸塩融体の熱拡散率は、その温度依存性が比較的小さく、塩によっては、熱伝導度、密度および比熱容量の文献値から単純計算で求めた熱拡散率と比較すると、かなり大きな誤差を生むことがあることが判明した。このため、熱拡散率として使用する場合、特にその温度依存性を問題とする時には、熱伝導度や比熱容量の温度依存性を十分検討して使用するか、本測定のように、直接熱拡散率を測定することが必要であることがわかった。

[謝 辞] 本研究の遂行に当たり、名古屋大学工学部化学

工学科架谷昌信教授および松田仁樹氏から有益な助言をいただいた。ここに感謝の意を表する。

Nomenclature

α	= thermal diffusivity	$[\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
C_p	= specific heat	$[\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
Q	= generated heat from plate	$[\text{J} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
q	= strength of instantaneous source	$[\text{K} \cdot \text{mm}]$
T	= temperature	$[\text{K}]$
x	= distance from plate	$[\text{mm}]$
θ	= time	$[\text{s}]$
θ_c	= characteristic time for Fourier num.	$[\text{s}]$
θ_m	= half maximum time	$[\text{s}]$
θ_p	= pulse width	$[\text{s}]$
λ	= thermal conductivity	$[\text{W} \cdot \text{mm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
ρ	= density	$[\text{g} \cdot \text{mm}^{-3}]$
Δx	= correcting term for distance x	$[\text{mm}]$

Literature cited

- 1) Araki, N.: *Int. J. Thermophys.*, **5**, 53 (1984).
- 2) Araki, N., M. Ochi and K. Kobayasi: *Trans. Japan Soc. Mech. Engrs.*, **49**, (441B), 1058 (1983).
- 3) Asahina, T. and M. Kosaka: *Yoyuen*, **19**, 279 (1976).
- 4) Bloom, H., A. Doroszkowski and S.B. Tricklebank: *Aust. J. Chem.*, **18**, 1171 (1965).
- 5) Carslaw, H.S. and J.C. Jaeger: "Conduction of Heat in Solids", p.76 and p.259, Clarendon Press, Oxford (1959).
- 6) Cornwell, K.: *J. Phys. D (Appl. Phys.)*, **4**, 441 (1971).
- 7) Fedorov, V.I. and V.I. Machuev: *Tepl. Vys. Temp.*, **8**, 912 (1970).
- 8) Gustafsson, S.E., N.-O. Halling and R. Kjellander: *Z. Naturforsch.*, **23a**, 682 (1968).
- 9) Janz, G.J.: "Molten Salts Handbook", p. 42, Academic Press, New York (1967).
- 10) Janz, G.J., C.B. Allen, N.P. Bansal, R.M. Murphy and R. Tomkins: "Physical Properties Data Compilations, Relevant to Energy Storage", p.160, U.S. Department of Commerce, Washington (1979).
- 11) Janz, G.J., U. Krebs, H. Siegenthaler and R. Tomkins: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1**, 581 (1972).
- 12) Kato, Y. and K. Furukawa: *Yoyuen*, **15**, 415 (1972).
- 13) Kato, Y., K. Kobayasi, N. Araki and K. Furukawa: *J. Phys. E (Sci. Instrum.)*, **8**, 461 (1975).
- 14) Kato, Y., K. Furukawa and K. Kobayasi: 17th Natl. Heat Trans. Sympo. Jpn., 388 (1980).
- 15) Kobayasi, K., N. Araki and Y. Iida: Proc. 7th Int. Heat Transfer Conf., **6**, 467 (1982).
- 16) McDonald, J. and H.T. Davis: *J. Phys. Chem.*, **74**, 725 (1970).
- 17) Odawara, O., I. Okada and K. Kawamura: *J. Chem. Eng. Data*, **22**, 222 (1977).

- 18) Parker, W.J., R.J.Jenkins, C.P.Butler and G.Abbot : *J. Appl. Phys.*, **32**, 1979 (1961).
- 19) Schriemph, J.T., : *Rev. Sci. Instrum.*, **43**, 781 (1972).
- 20) Touloukian, Y.S. and T. Makita (ed.) : "Thermophysical Properties of Matter", vol.3 and vol.6, Plenum, New York (1970).
- 21) Turnbull, A.G. : *Aust. J. Appl. Sci.*, **12**, 324 (1961).
- 22) White, L.R. and H.T. Davis : *J. Chem. Phys.*, **47**, 5433 (1967).
- 23) Ziebland, H.: "Thermal Conductivity"(R.P.Tye ed.), vol.2, p.65, Academic Press, London (1969).
- 24) Zuca, S. and M. Onisor : *Stud. Cercet. Chim.*, **20**, 903 (1972).

Thermal Diffusivity Measurement of Molten Nitrates by Pulse-Heated Flat Plate Method

Tadashi Asahina, Mineo Kosaka and Koji Tajiri
Gov. Ind. Res. Inst. Nagoya, Nagoya 462

Key Words : Thermal Diffusivity, Molten Salts, Sodium Nitrate, Potassium Nitrate, Lithium Nitrate, Silver Nitrate

A simple transient method of measuring the thermal diffusivities of liquids at elevated temperatures is described. The thermal diffusivity is calculated here on the function of the pulse time from the temperature rise detected with a thin thermocouple placed at some distance below a thin metal plate which is heated electrically for a short period (less than 1 sec) in the sample liquid.

The thermal diffusivities of molten nitrates of Na, K, Li and Ag were measured successfully by this method after calibrating with distilled water or some organic liquids. It was found that the characteristic diffusivities of these salts were little dependent on temperature.