非定常細線法による熔融塩の熱伝導率測定*

(第1報, プローブの試作と KNO_3 による予備的測定)

唐 沢 毅**, 長 坂 雄 次***, 長 島 昭***

Thermal Conductivity Measurement of Molten Salts by the Transient Hot-Wire Method (1st Report, Construction of probe and preliminary measurement of molten KNO_3)

by Tsuyoshi KARASAWA, Yuji NAGASAKA, and Akira NAGASHIMA

An apparatus has been constructed for precise and absolute measurement of the thermal conductivity of molten salts at high temperatures. The principle of the measurement is based on the absolute transient hot-wire method. In order to apply this method to molten salts, the entire probe has to be insulated. After many trials of insulation techniques applied on probes, it has been confirmed that the following probe is the most suitable for the present purpose: platinum thin wire coated with SiO_2 prepared by metal alkoxide hydrolysis process, and titanium leads insulated by plasma sprayed Al_2O_3 with SiO_2 upper coating. The usability of the probe has been tested by measuring the thermal conductivity of molten KNO_3 in the temperature range from 350 to 390°C. The accuracy of the present measurement is estimated to be $\pm 2\%$.

Key Words: Thermophysical Properties, Thermal Conductivity, Molten Salts, Transient Hot-Wire Method, Insulation Techniques

1. は じ め に

熔融塩は、高温でのその優れた熱的・化学的特性により蓄熱材、伝熱媒体あるいは燃料電池の材料などとして注目されている。しかしながらその熱的性質、特に熱伝導率のデータは、他の液体のそれよりもさらに少なく、かつその信頼性も著しく低いのが現状である。このことは、高温であるため対流の防止が困難であり、また測定装置の耐熱・耐食性などの問題により、十分高い精度で熱伝導率を測定するための方法および装置の開発が容易ではなかったためであった。著者らは、これまでに石英ガラスキャピラリーに水銀を充てんした液体金属プローブを開発し、非定常細線法の原理で各種熔融塩の熱伝導率を測定してきた⁽¹⁾⁽²⁾。この方法は、対流発生の検知ができ、また発熱体が液体であるため絶縁層(石英ガラス)と発熱体との熱膨張差および熱抵抗の問題が回避できるという大きな特徴もっていた。しかし高温域では、水銀の蒸気圧や抵抗測温体としての安定性が問題となり、約 320°C 以上では

測定が困難であった。またキャピラリー端部形状の影響のため絶対測定ができず、熱伝導率の良くわかっている標準物質によるプローブの検定が必要であった。そこで非定常細線法の特徴である、対流の影響をとりぞくことができ、かつ高精度絶対測定ができるという点を生かしながら、電気伝導性の大きい熔融塩の熱伝導率をできるだけ高温まで測定することを目指とし、本研究では第1報として、この測定方法の成否のかかっているプローブへの絶縁方法について種々の試みを行い、目的にそった方法を得ることができたので報告する。

2. 測定原理および装置

本研究での熱伝導率の測定原理は非定常細線法によるものである。原理の詳細および電気伝導性液体を測定するための金属細線への絶縁層の影響については、著者らの既報⁽³⁾⁽⁴⁾を参照されたい。この方法は、試料液体中に鉛直に金属細線を挿入し、この細線を発熱体および測温体として同時に使用するものであり、ある時間より細線をステップ状に通電加熱し、この時の温度上昇の割合と発熱量より熱伝導率を算出することができる。しかし、非定常細線法を熔融塩のような電気伝導性の大きい液体に適用すると、裸の金属細線をその

* 昭和60年11月13日 第934回講演会において講演、原稿受付 昭和60年5月1日。

** 慶応義塾大学大学院 (〒223 横浜市港北区日吉3-14-1)。

*** 正員、慶応義塾大学理工学部。

ままセンサとして用いているため試料内での電池の形成や、細線表面での電気二重層の影響などにより、温度上昇に対応する微弱な電気信号がゆがめられて測定不能になってしまう⁽⁴⁾。したがって溶融塩の熱伝導率をこの方法で測定するためには、細線を含むプローブ全体の高温に耐える絶縁が不可欠である。技術的には、高温に耐えかつ十分に薄い絶縁層をプローブにいかにつけるか、ということが本研究の最重要な問題である。

本研究では、図1に示したような測定用プローブを使用し、このプローブの細線⑤および細線支持部④に種々の絶縁方法を試みた。プローブは高温かつ腐食性の液体中で長時間使用するため、構成する材質の選択には十分注意する必要がある。まず細線としては、高温まで安定で、かつ抵抗の温度係数と比抵抗が大きいことが必要であり、候補物質としては、白金、タンタル、タングステンなどが考えられる。タンタルは陽極酸化法により容易に絶縁性の高い酸化膜を形成することができ、かつ抵抗測温体としての性能も優れているが⁽⁵⁾、450°Cを超えると酸化が無制限に進行するため本研究の目的には適さない。またタングstenはスポット溶接がむずかしいという難点をもっている。そこで通常よく用いられる白金を細線として使用することとした。

図1で、白金細線⑤は強度を考慮して、直径30 μm のものを用い、全体の長さは約60 mm、有効長さが約40 mmになるように同一直径の細線をスポット溶接してある。細線支持部④としては、熱膨張率がなるべく白金細線および絶縁材料に近い耐食性金属でなければならず、ここではチタンを用いた。細線の電流、電圧端子はそれぞれ4本のチタン棒の先端にスポット溶接でとりつけられている。試料容器には高純度アルミ

なるつば⑦を使用した。これは金属と溶融塩の電氣的結合を避けるためで、同様の意味で試料に直接入る温度測定用のC-A熱電対⑥もアルミナでシースされている。

測定装置と電気炉は図2に示すようなものである。電気炉のヒータは上中下に3分割されており、上下のヒータは初期の対流の起こりにくいような温度分布を実現するために使用した。今回は、試料は空気と接触しているが、この電気炉は不活性ガスを流したふんい気中で測定することも可能である。測定装置としては、著者らの開発した自動化されたものを用いた。その特徴としては、

(1) 対流発生時間を検知し、その時間内でのデータを使って熱伝導率を自動的に計算できること

(2) すべてのスイッチ切換えなどの煩雑な操作および適正な電流値の決定がすべて自動化されていること

である。本測定装置のアルゴリズムと回路の詳細などについては、文献⁽⁶⁾を参照されたい。測定は、この測定装置に絶縁されたプローブを接続することにより行った。

3. プローブへの種々の絶縁方法の試み

溶融塩の熱伝導率を測定するためには、2章で説明したプローブに絶縁をほどこさなければならない。まずこの絶縁材料が満たさなければならない条件を以下にあげてみる。

(1) 高い比抵抗、経験的には最高温度で $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上⁽²⁾は必要である。

(2) 金属細線の熱膨張率とあまり変わらない熱膨張率をもつこと(被覆層の厚さにもよる)。

(3) ピンホールやクラックができにくく、溶融塩

図1 測定用プローブ

図2 測定装置および電気炉

がしみ込まないこと。

(4) 溶融塩に対する耐食性が強いこと。

(5) やや複雑な形状をしているプローブに膜生成技術が十分適用できること。

これらの条件を総合的に考慮すると、絶縁材料としてはセラミックスが浮かびあがってくる。そこでまず、上記(1)、(2)の条件が各種のセラミックスでどの程度満足されているかを見るために、図3と図4にそれぞれ比抵抗と熱膨張の大きさを温度の関数としてあらわしてみた⁽⁷⁾⁽⁸⁾。ここでとりあげた物質はいずれも金属酸化物で、総合的にみて絶縁材料の候補物質と考えられるものである。また図4には被覆される細線および細線支持部の金属材料についての熱膨張の大きさも示した。ここにあげたほかにもBN(窒化ほう素)などのセラミックスも考えられるが、本研究では、機械的に弱い細線を比較的容易に絶縁できる手法があり、かつ入手しやすいという点で、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 および細線支持部には容易に厚膜が形成できるという点で、フリット(ほうろううわ薬)と耐熱無機接着剤(商品名、セラマボンド516)を絶縁材料の候補物質として選んだ。

次にこれらの絶縁物質をいかにしてプローブにつけるか、ということが問題になってくる。プローブの絶縁は、細線部と細線支持部の二つに分けて考える必要がある。細線は直径30 μm で切れやすいため、絶縁物を直接ぬりつけたり、強く吹きつける方法(例えばプラズマ溶射など)は適当でなく、また絶縁層の熱抵抗をおさえるためにその厚さは数 μm 程度でかつ均一でなければならない。一方細線支持部は、直径3 mmと太く、細線部分に比べ溶融塩に触れる面積が圧倒的に広いので、ある程度厚い(数百 μm ~数 mm)被膜をつ

けてやる必要があるが、必ずしも均一でなくてもよい。しかし、あまり厚すぎると熱膨張の違いによりクラックが生じる恐れがある。そこで前述の5種類の絶縁材料を種々の膜生成方法により、細線部と細線支持部に分けて適用してみた。表1には金属酸化物について試みたすべての組合せがまとめてある。以下にそれぞれの項目を簡単に説明する。

ZrO_2 (酸化ジルコニウム)膜の生成法として金属アルコキシドの加水分解法を用いた⁽⁹⁾。この方法は、比較的低温で分解しやすい有機金属化合物を有機溶媒とともに塗布し、加熱・分解することによってセラミック膜を形成するものである。塗布剤はオクチル酸ジルコニウム $[C_8H_{17}CH(C_2H_5)COO]_2Zr$ を石油系溶剤で薄めたもので、どぶづけでプローブ全体に塗布剤をつけた後、約600°Cで熱分解して ZrO_2 膜を生成させた。この方法で一度につく膜厚は、オクチル酸ジルコニウムの濃度にもよるが0.01 μm 程度であり、必要な厚みになるまでくり返し膜生成を行わねばならない。ただし1100°Cを超えると結晶相変化をおこしクラックが入ってしまうため、加熱温度の上限に注意しなければならない。図5は直径30 μm の白金線に ZrO_2 膜を生成した時の、表面に生じたクラックの電子顕微鏡写真である。このような微細なクラックができては測定は不可能になった。実際の細線被覆の場合には、細線の直接通電により加熱し、細線支持部については電気炉を用いて焼成を行った。このようにして生成した ZrO_2 膜は耐食性も十分であるが、クラックが発生しやすいこと、絶縁抵抗が低く200°C以上の高温には使えないという問題点がある。

Al_2O_3 (アルミナ)は絶縁抵抗、機械的強度、耐食性ともにかなり高温まで良好で古くから用いられている

図3 いくつかの金属酸化物比抵抗の温度依存性⁽⁷⁾

図4 各種材料の熱膨張の温度依存性⁽⁸⁾

表 1 試みた絶縁材料 (金属酸化物) と膜生成方法

Insulated elements Insulation materials	Platinum wire	Titanium leads
ZrO ₂	Metal alkoxides hydrolysis	Metal alkoxides hydrolysis
Al ₂ O ₃	Magnetron sputtering	Plasma spray deposition
SiO ₂	Metal alkoxides hydrolysis Magnetron sputtering	Metal alkoxides hydrolysis

図 5 白金線 (直径 30 μm) 上の ZrO₂ 膜に生じたクラック

ため、膜生成方法も各種確立されている。ここでは細線に対しては高周波スパッタ法⁽¹⁰⁾、細線支持部にはプラズマ溶射⁽¹¹⁾を試みた。スパッタ法は現在広く用いられている薄膜作成技術の一つで、種々の物質の強固な薄膜を容易に作れるという特徴をもっている。この方法を適用したプローブは、スパッタ装置の大きさの制約から図 1 のようなものは使えず、薄い基板形のプローブ (図 6) を用いた。このプローブは、厚さ 0.7 mm のアルミナ基板に四角い穴をあけ、Ni-Cu をプリントしてリードとし、この穴の部分に直径 15 μm の白金線を四端子式にスポット溶接したものである。こうして作成された Al₂O₃ 膜は細線上には裏にもまわりこみ要求を満たしたが、細線のつけ根にはどうしても十分な膜が形成されなかった。また均一に被覆できる長さが短いということも問題であった。

プラズマ溶射は、Ar, He, N₂ などの不活性ガスの高温プラズマ炎の中にセラミックの微粉末を注入し、目的の素材へ吹きつけコーティングする方法である。

図 6 高周波スパッタ法を適用したプローブ

この方法は高融点材料を緻密かつ強固に厚く溶射できるが、数%程度の気孔率は避けられないため、絶縁を目的として使うには表面の封孔処理が必要である。

SiO₂ 膜生成法としては、高周波スパッタ法と金属アルコキシド加水分解法を試みた。前者については Al₂O₃ の場合と同様に端部の絶縁が困難であった。金属アルコキシド加水分解法のコーティング材としては、Si(OC₂H₅)₄ (日板研究所、商品名グラスカ 90) を用いた⁽¹²⁾。このコーティング材を金属表面に塗布し、約 150°C の温度で加水分解・重縮合という化学反応を起こさせると、非晶質 SiO₂ 膜が形成される。この方法の特徴としては、低温焼成で高純度でノンピンホール of SiO₂ 膜が作れることで、特に気孔のある絶縁母材の封孔処理に適している。1 回の焼成での膜厚は約 0.2~0.3 μm であり、20 回くり返して膜成生を行った直径 30 μm の白金細線の断面を図 7 に示した。この程度の厚みであれば、高温での熱膨張率の違いによるクラックは生じなかった。

フリットは一般にほうろうと呼ばれる技術で、金属表面にガラスの膜を焼きつけたものである。フリットには、その成分によって多数種類があるが、絶縁用の

目的には成分中にアルカリ金属を含まないものを選ぶことが必要である。これは高温になると、電界によって Na^+ , K^+ などのアルカリイオンが移動し、導電性をもってしまふからである。ここでは高鉛無アルカリフリットおよびアンチモン共融体フリットを使用してみた。この方法で作った絶縁層はピンホールやクラックがなく金属へのぬれも良いが、微量のアルカリイオンの混入が避けられないためか高温での絶縁性が十分ではなかった。

耐熱無機接着剤 (商品名, セラマボンド 516) は高温用での金属接着剤で主成分はジルコニアである。常温で細線支持部に塗りつけた後, 約 120°C で乾燥させると被覆が容易にできるが, 気孔やクラックが生じやすく封孔処理が必要である。

以上述べてきたような各種の絶縁方法を組合せていくつものプローブを作成し, その性能を実験的に評価した。評価方法としては, 高温での液体の熱伝導率標準物質がないため, 得られた熱伝導率値だけでは問題があるため以下のような基準を用いた。

- (1) 細線抵抗が十分安定して測定できること。
- (2) 細線と試料間の抵抗が $20\text{ M}\Omega$ 以上あること。
- (3) $\Delta T - \ln t$ の直線関係が $2 \sim 3\text{ s}$ まで得られること。
- (4) 同一条件下での測定値の再現性が, 見積もられる精度以内であること。

試料としては NaNO_3 と KNO_3 を用い, 上のような評価基準で各プローブの良否を決定した。その結果, 細線の絶縁としては金属アルコキシド加水分解法による非晶質 SiO_2 膜が最も高温まで適用できることがわかった。また細線支持部については, 表1にある単独

の被膜ではいずれも気孔やクラックが避けられなかったため, 表面に細線の絶縁と同じ SiO_2 による封孔処理を行った。そして下部層としては, プラズマ溶射による Al_2O_3 が最も良いことが確かめられた。

最終的なプローブの製作手順は次のようなものである。被覆の欠陥がおきにくいように端部をなめらかに丸めたチタン製細線支持部に, 純度 99.9% の Al_2O_3 を厚さ約 1 mm に溶射し, 先端部を細線溶射用にグラインダとダイヤモンドカッタにより約 0.2 mm^2 ほど金属表面を露出させる。このような細線支持棒を4本組合せてプローブを組み立てたあとに, 直径 $30\text{ }\mu\text{m}$ の白金細線をスポット溶接によりとりつける。次に細線表面・端部の絶縁および Al_2O_3 溶射表面の封孔処理のために, SiO_2 コーティング液の中にプローブ全体をどぶづけしたあと, 約 150°C で SiO_2 膜を焼成する。この手順を膜厚が約 $3 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 程度になるまで ($10 \sim 20$ 回) くり返す。また, 電気炉内にあるプローブからのリード部も, 熔融塩蒸気による絶縁劣化があるため SiO_2 で被覆した。

4. KNO_3 の予備的測定

最終的に最も良いと評価されたプローブ (細線 Pt に SiO_2 被覆, 細線支持部 Ti に Al_2O_3 プラズマ溶射 SiO_2 封孔処理) および測定システム全体の信頼性を確認する意味で, 過去に比較の数多く測定されている KNO_3 の熱伝導率を予備的に測定してみた。今回の測定値を過去の測定値とあわせて図8に示した。使用した試料の純度は 99.9% で, 測定温度範囲は約 350°C から 390°C であった。今回の結果は, 350°C 付近でのみ White ら⁽¹⁶⁾の測定値と精度内で一致するが, これ

①: 白金細線 (直径 $30\text{ }\mu\text{m}$)
②: SiO_2 被膜, 図中の一目盛は $10\text{ }\mu\text{m}$

図7 SiO_2 で被覆された白金細線の断面写真

図8 KNO_3 熱伝導率の測定結果

までの測定例のなかで最も低く、また温度に対しては弱い負のこう配をもっていることがわかる。測定値の再現性はほぼ $\pm 2\%$ 以内であり、測定精度は以下のように推定した。温度上昇の時間の対数に対するこう配 $d\Delta T/d \ln t$ は、通常 0.5 s から 3 s までの時間で約 1 K の上昇でとり、その精度は被覆層の影響も含めて 0.3%と見積もられる。発熱量は、電流値、細線抵抗と細線長さより計算され、その精度は 0.3%である。また抵抗の温度係数 dR/dT については、今回は温度範囲がやや狭かったため、0.8%程度の誤差を含んでいると推定した。その他の細かい誤差要因をあわせて考えると、今回の測定精度は約 $\pm 2\%$ と推定される。

本研究で試作したプローブは、 400°C を超えた温度で測定値の再現性が急に悪くなり、測定不可能となった。この原因としては、絶縁材料 SiO_2 、 Al_2O_3 自身の比抵抗の低下が大きいと考えられるが、上部のリードを含むプローブ全体によりきめの細かい絶縁を行えば、あと数十 $^\circ\text{C}$ 程度は温度上限は上がると思われる。しかしさらに高温での測定のためには、 BeO 、 MgO などのより高温まで比抵抗の大きい材料によってプローブ全体に絶縁をほどこさなければならない。

5. おわりに

絶縁被覆細線を用いた非定常細線絶対測定法で、精度良く溶融塩の熱伝導率を測定することを目標として、第1報としてこの方法の生命であるプローブの開発を行い、各種の絶縁方法を試みた。その結果、細線には金属アルコキシド加水分解法による SiO_2 膜、細線支持部にはプラズマ溶射による Al_2O_3 被覆と SiO_2 膜を複合して用いた方法が有効であることが確かめられた。この方法によって約 400°C 程度までの溶融塩の熱伝導率測定は可能になった。今後このプローブにより 400°C までの各種溶融塩の測定を行うとともに、さらにプローブを改良してより高温での測定を継続していく予定である。

本研究を進めるにあたっては、多方面からのご協

力、ご助言などをいただいた。元日本電信電話公社武蔵野電気通信研究所、中山了室長(当時)、木下博雄氏には高周波マグネトロンスパッタ装置使用について便宜をはかっていただいた。慶応義塾大学理工学部電気工学科、佐々木敬助教授には、高周波グロースパッタに関して多くのご協力をいただいた。ここに感謝の意を表す。 ZrO_2 、 SiO_2 を用いた絶縁方法を紹介して下さった電子技術総合研究所エネルギーシステム部エネルギー貯蔵研究所、小沢丈夫氏、阿部宜之氏、根岸明氏、プラズマ溶射についてご協力いただいたプラズマ技研工業(株)平良進氏、各種の絶縁材料についてご助言をいただいた日本原子力研究所、加藤義夫氏、静岡大学工学部、荒木信幸教授に感謝申し上げる。また、実験装置の製作、測定は、山田一二、関口浩一、津田真次諸氏(当時いずれも慶応大学学生)の協力により行われた。

文 献

- (1) 星・長島, 機論, 47-415, B (昭56), 478.
- (2) 重谷・長島, 機論, 48-434, B (昭57), 2034.
- (3) 長坂・長島, 機論, 47-417, B (昭56), 821.
- (4) 長坂・長島, 機論, 47-419, B (昭56), 1323.
- (5) 長坂・ほか3名, 第5回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (昭59), 175.
- (6) Kawaguchi, N., ほか2名, *Rev. Sci. Instrum.*, 56-9 (1985) (in press).
- (7) 今井・河嶋, 耐熱材料ハンドブック, (昭40), 684, 朝倉書店.
- (8) Touloukian, Y. S., ほか3名, *Thermophysical Properties of Matter*, 13 (1977), Plenum Press.
- (9) 松本, ニューセラミックス合成プロセス, (昭55), 193, 日刊工業新聞社.
- (10) 早川・和佐, 薄膜化技術, (昭57), 113, 共立出版.
- (11) セラミックス材料技術集成編集委員会編, セラミックス材料技術集成, (昭54), 614, 産業技術センター.
- (12) 市川, 工業材料, 36-5, (昭59), 8.
- (13) Gustafsson, S. E., ほか2名, *Z. Naturforsch.*, 23a- (1968), 44.
- (14) McDonald, J. and Davis, H. T., *J. Phys. Chem.*, 74-4 (1970), 725.
- (15) Bloom, H., ほか2名, *Aust. J. Chem.*, 18-8 (1965), 1171.
- (16) White, L. R. and Davis, H. T., *J. Chem. Phys.*, 47-12 (1967), 5433.