溶融塩の熱ふく射性質*

(第2報, アルカリ金属塩化物塩の性質と塩内における熱・ふく射輸送)

牧野 俊郎^{*1}, 前田 孝英^{*2}
安尾 耕司^{*3}, 吉田 篤正^{*1}

Thermal Radiation Properties of Molten Salts (2nd Report, Properties of Alkaline Metal Chlorides and Conductive-Radiative Transfer in the Salts)

Toshiro MAKINO, Takahide MAEDA,
Takashi YASUO and Atsumasa YOSHIDA

Thermal radiation properties are investigated on three molten alkaline metal chlorides: lithium chloride, sodium chloride and potassium chloride. Reflectance spectra of the salt layers are measured at wavelengths from 0.5 to 13.0 μm . The semi-transparent regions of the salts are found to cover the entire wavelength region of the Planckian distribution. The results are analyzed to evaluate the spectra of refractive index and absorption coefficient. Conductive-radiative transfer in the salts is calculated on a simple system to demonstrate the dominant contribution of radiation transfer.

Key Words: Thermal Radiation, Thermophysical Property, Spectroscopic Measurement, Refractive Index, Absorption Coefficient, Conductive-Radiative Transfer, Molten Salt, Lithium Chloride, Sodium Chloride, Potassium Chloride

1. 結 言

溶融塩は高温の工学系のためのすぐれた流体であり、温度域に応じて、硝酸塩、塩化物塩、炭酸塩などが推奨される。伝熱の評価に有用なふく射性質の研究は少ないが⁽¹⁾、過去の電子分極⁽²⁾やイオン振動吸収⁽³⁾の研究を参照すれば、融体のふく射性質は結晶のそれに近く⁽⁴⁾、陽イオンよりも陰イオンの種類によって強く特徴づけられると推定される。それゆえ、伝熱学の側から溶融塩のふく射性質を研究するには、同じ陰イオンをもつ塩について、そのふく射透過性の程度に注目するのがよい。すなわち、注目される波長域は塩の温度域によるが、塩がその波長域でふく射の半透過吸収性媒質とみなされる第1の場合には、伝熱面から伝熱媒体である塩への伝熱がおもな問題になり、吸収係数の大きさが重要になる。一方、吸収が弱くふく射の大半が塩の層を透過する第2の場合には、二つの壁面間のふく射輸送が問題となり、透過性の及ぶ波長域を知ることが重要になる。著者ら⁽¹⁾は、最近3種の溶融ア

ルカリ金属硝酸塩の性質を調べたが、この塩は 600 K 程度の温度域の塩であり、上記の第1の分類のものであった。一方、アルカリ金属塩化物塩は、1000 K 以上の程度の温度域で溶融塩であるが、その結晶は硝酸塩に比べてはるかに長い波長までのふく射を透過し赤外用の光学材料となるので、第2の分類のものであると推定される。

本研究では、塩化リチウム (LiCl)、塩化ナトリウム (NaCl)、塩化カリウム (KCl) の溶融塩を対象として分光実験を行い、その熱ふく射性質を調べる。あわせて、簡単な系について計算を行い、塩内における伝導・ふく射複合エネルギー輸送の概要を評価する。

記 号

d : 試料系の厚さ m
 I : 分光ふく射強度 $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$
 K : 吸収係数 m^{-1}
 n : 屈折率
 n_0 : 可視域での屈折率
 Q : エネルギー流束 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$
 q_R : 分光ふく射エネルギー流束 $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$
 R : 試料系の反射率
 r : 表面反射率

* 平成元年9月20日 第10回日本熱物性シンポジウムにおいて講演、原稿受付 平成2年2月22日。

^{*1} 正員、京都大学工学部 (〒606 京都市左京区吉田本町)。

^{*2} 京都大学大学院。

^{*3} 京都大学工学部。

S_0 : 共鳴振動の強度

T : 温度 K

z : 塩の層の厚さ方向の座標 m

z_0 : 塩の層の厚さ m

ϵ_H : 半球放射率

ϵ_T^{opt} : 光学比誘電率

κ : 熱伝導率 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

λ : 真空中でのふく射の波長 m

λ_0 : 共鳴振動の特性波長 m

μ : ふく射の伝搬方向の余弦

τ : 分光光学長

Ω : 立体角

添 字

b : 黒体ふく射

C : 伝導輸送

R : ふく射輸送

T : 伝導・ふく射輸送

$*$: Q_T で規格化したエネルギー流束

2. 実験装置および実験方法

実験装置は、前報⁽¹⁾で溶融アルカリ金属硝酸塩の研究に用いたものと基本的に同一である。本研究の塩の腐食性はより強いので、本研究では試料の平行層をアルミナ(99.5%) るつぼ内の白金(99.98%)の光学鏡面平板上に形成するように改めた点だけが異なる。試料の素材は市販の粉末状特級試薬である。

この試料系に入射角 4.5° の方向から入射するふく射に対する反射強度を測定する。塩がない場合の白金鏡面の多重反射強度と比較し、試料系の反射率 R を求める。波長 $\lambda=0.5\sim13.0\ \mu\text{m}$ の各点で厚さを $d=1\sim40\ \text{mm}$ と変化して実験を行い結果を解析する。 R は塩の屈折率 n , 吸収係数 K と層の厚さ d の関数として記述できる。白金の光学定数の波長・温度依存性は、光学定数分散式とその室温での定数⁽⁵⁾および電気抵抗率の温度特性⁽⁶⁾のデータを基にして評価する⁽⁷⁾。

以上の実験に加えて、白金板をとり除き、るつぼを水平から傾けて設置して溶融塩を満たした状態の系について反射強度を測定し、水の反射強度と比較する実験を行う。水の光学定数は文献(8)による。るつぼ内面の拡散反射の寄与は小さいので、この実験からは塩の表面反射率 r が求められる。

3. 実験結果および考察

3.1 実験結果 実験は LiCl, NaCl, KCl についてそれぞれ代表温度 900, 1100, 1070 K で行った。これらの温度はいずれも塩の融点より約 30 K 高い温度

である。反射率 R と r の温度依存性は 3 種の塩の融点～(融点+50 K)の範囲では小さかった。共通の陰イオンをもつ本研究の 3 種の溶融アルカリ金属塩化物塩のふく射性質はたがいに似ている。その類似性は溶融アルカリ金属硝酸塩の場合⁽¹⁾と同様である。塩のスペクトル特性を硝酸塩の場合にならって三つの波長域に分け、透明域を n 領域、半透過吸収域を K 領域、強吸収域を R 領域とよぶ。まず LiCl の性質を考察し、ついで NaCl, KCl の場合の差違に言及する。

図 1 の実験点は 900 K の (LiCl-Pt) 試料系の反射率 R と厚さ d との関係を示すものである。実線については 3.2 節に述べる。真空中でのふく射の波長を λ とし、 $\lambda\leq 5\ \mu\text{m}$ の n 領域では、 R は d に依存しない、 R が λ の増加とともに増加するのは下地の白金の光学定数の波長特性による。塩は透明であり、その性質は波長依存性の弱い屈折率 n によって特徴づけられる。硝酸塩の場合⁽¹⁾に比べてこの透明領域ははるかに長い波長域に及ぶ。 $6\leq\lambda\leq10\ \mu\text{m}$ の K 領域では、 R は d の増加とともに減少する。その減少曲線の傾きの大きさは吸収係数 K の大きさに対応するが、それは λ の増加とともにほぼ単調に増加する。 $\lambda\geq10\ \mu\text{m}$ の R 領域では、吸収が強く $d\geq2\ \text{mm}$ の程度では R は d に依存しない。Wilmshurst⁽³⁾の示す溶融 LiCl の光学定数の虚部のスペクトルによれば、もっとも波長の短い

図 1 (LiCl-Pt) 試料系の反射率 R と塩の層の厚さ d の関係

残留線 (Reststrahlen) 吸収帯の特性波長は $28\text{ }\mu\text{m}$ にあるので, R, K 領域での波長の増加とともに強くなる吸収は, この吸収帯のすそ野 (tail) の部分のそれに対応すると考えられる。表面反射率 r は図2の実験点中で表される。

3・2 屈折率と吸収係数のスペクトル 以上の実験結果を考察し, 屈折率 n と吸収係数 K のスペクトルを伝熱の評価の目的のために整理する。

3・2・1 LiCl の物性値 本実験の波長域では K は表面反射率 r に寄与するほどには大きくないので, r の実験値からは直接に図3(a)に点■で示す n が求められる。ただし, 本実験の赤外反射率測定 of 正確度はたかだか有効数字2けたの程度であり, 可視域における屈折率測定⁽²⁾のそれに比べて低い。図3の点△は文献(9)の示す可視域での屈折率 n_0 である。図2の反射率 R の点■と△はそれぞれ図3(a)の対応する n の値を用いて計算したものである。図1の K 領域の実験点を各波長点について解析し求めた n と K の値が, 図3(a)のそれぞれ点□と○である。これらの点の値を用いて計算した (LiCl-Pt) 試料系の R が, 図1の K 領域の実線であり, また図2の■と△以外の点である。以上で, 実験値は巨視的には図2の点のように, 物性値としては図3(a)の点のようにまとめられた。

3・2・2 LiCl の光学定数分散式 図3(a)の結果をさらに式と定数表の形に整理する。本研究の波長域は伝熱の評価のために十分に広く, またそこで吸収は光学定数の虚部に寄与するほどには大きくないので, 屈折率 n の分散は Sellmeier 形の式⁽¹⁰⁾,

$$n^2 = \epsilon_r^{\text{opt}} + S_0 \lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_0^2) \quad (1)$$

で記述される。この式は共鳴吸収帯の短波長側のすそ野の領域での近似式である。 ϵ_r^{opt} は光学比誘電率であり, 塩の可視域での屈折率 n_0 の二乗に等しい。 S_0 と λ_0 はそれぞれ共鳴振動の強度と特性波長である。式(1)の3種の定数のうち, λ_0 の値には文献(3)の示す

図2 (LiCl-Pt) 試料系の反射率スペクトル

特性波長の値を用い, ϵ_r^{opt} と S_0 は図3(a)の点■に適合 (fit) するように決定する。 K の分散は図3(a)の両対数図上で点列○を直線近似する実験式 (図の一点鎖線),

$$\log_{10} K = a_0 + a_1 \cdot \log_{10} \lambda \quad (2)$$

で記述する。ただし, 式(2)で K と λ はそれぞれ m^{-1} , μm の単位の値をとるものとする。以上に求めた式(1), (2)の定数値を表1に示す。これらの式と表1の値を用いると図2, 3の実線や図1の n, R 領域の実線が得られる。

3・2・3 NaCl と KCl の物性値 NaCl と KCl の場合には, 本実験の最長の波長でも吸収は弱く, 図1の ($R-d$) 関係の実験値を解析して n と K の値を求めることはできなかった。それゆえ n は表面反射率 r の値から求め, 図3(b), (c)の点■を得る。本実験の正確度と精度を考えると, これらの値は実質的に平均値 (図3中の破線) で代表される。 $\lambda = 0.5 \sim 13\text{ }\mu\text{m}$ の全波長域で, NaCl では $n = 1.33$, KCl では $n = 1.29$ である。この n の値を $R-d$ 関係の実験値に用いて K を評価すると, 図3(b), (c)の点○が得られる。 $\lambda \leq 10\text{ }\mu\text{m}$

図3 屈折率 n と吸収係数 K のスペクトル [(a) LiCl, (b) NaCl, (c) KCl]

では, どちらの塩でも, $K \leq 1 \text{ m}^{-1}$ の程度, $\lambda = 13 \mu\text{m}$ では, NaCl では $K = 50 \text{ m}^{-1}$, KCl では $K = 20 \text{ m}^{-1}$ の程度である。

3・2・4 ふく射物性のまとめ 以上の結果はさまざまな高温の工学系における伝熱の評価に用いることができる。図2の実験のスペクトルと図1の n, R 領域の実線はこの方法により計算したものである。本実験の波長域には, 本研究の塩の融点以上の温度の黒体ふく射エネルギーの94%以上が含まれるので, 多くの伝熱の計算では, LiCl についての式(1), (2)と表1の値はその計算に十分なものである。また, NaCl と KCl については, 全波長域で透明であるとみなしてよい。

3・3 伝導・ふく射複合エネルギー輸送 高温の溶融塩系におけるふく射輸送の寄与を把握するために, 以下に簡単な計算を行う。

3・3・1 計算の系と計算方法 計算の対象とする系の概要を図4に示す。無限に広い平行な壁面1, 2間の厚さ z_0 の溶融塩の層をよぎって z 方向に向かう一次元定常伝導・ふく射複合エネルギー輸送を考える。対流輸送はないとする。伝導輸送は熱伝導率 κ で, ふく射輸送は屈折率 n と吸収係数 K のスペクトルで代表する。壁面1, 2は, 温度が一定でそれぞれ T_1, T_2 ($< T_1$), 半球放射率がそれぞれ $\epsilon_{H1}, \epsilon_{H2}$ の完全拡散反

射・放射性的の灰色面であるとする。物性値 $\kappa, n(\lambda), K(\lambda), \epsilon_{H1}, \epsilon_{H2}$ の温度依存性は無視する。塩内の温度 $T(z)$, 伝導流束 $Q_c(z)$, ふく射流束 $Q_r(z)$, 伝導・ふく射の全エネルギー流束 $Q_T(z)$ は, 真空中でのふく射の波長 λ , 分光光学長 $\tau(\lambda, z)$, ふく射の伝搬方向 θ の余弦 μ , 塩内の分光ふく射強度 $I(\lambda, \tau, \mu)$, 真空中での黒体の分光ふく射強度 $I_b(\lambda, T)$, 分光ふく射流束 $q_r(\lambda, \tau)$ を通じて, つぎの一連の式で記述される。

$$Q_T = Q_c + Q_r \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$dQ_T/dz = 0 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$dQ_c/dz = -\kappa(d^2T/dz^2) \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$dQ_r/dz = \int_0^\infty (dq_r/d\tau)(d\tau/dz)d\lambda \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$q_r = \int_{4\pi} I \mu d\Omega \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\mu(\partial I / \partial \tau) + I = n^2 I_b \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\tau = \int_0^z K dz, \quad \mu = \cos \theta \quad \dots\dots\dots (9)$$

境界条件は上述のとおりである。層を z 方向に10等分割, $\lambda = 0.2 \sim 50 \mu\text{m}$ の波長域を対数軸上で20等分割して差分計算する。ふく射流束 q_r や光学長 τ を波長帯域ごとに計算する点を除けば, 具体的な計算の手順は従来のものと同一である。

3・3・2 計算の結果 計算は塩化物塩 LiCl と硝酸

表1 LiCl についての式(1), (2)の定数

ϵ_r^{opt}	S_0	λ_0	a_0	a_1
2.37	0.20	$25.0 \mu\text{m}$	-6.32	9.68

図4 計算の対象とする系

図5 伝導・ふく射複合エネルギー流束と壁間距離の関係

図6 伝導・ふく射複合エネルギー流束と壁面の放射率の関係

塩 LiNO_3 について行う。これらの塩は緒言に述べた透過性の塩と半透過吸収性の塩を代表する。 x の値は文献(11), (12)の値を参照し, n と K のスペクトルは本報と前報⁽¹⁾の方法により評価する。計算の結果を図5, 6に示す。図5は二つの黒体壁間のエネルギー流束 Q_T, Q_C, Q_R を壁間距離 z_0 の関数として表すものである。図6は半球放射率が $\epsilon_{H1} = \epsilon_{H2}$ の二つの灰色壁間のエネルギー流束を $\epsilon_{H1} (= \epsilon_{H2})$ の関数として表すものである。いずれの図の流束も層の中央 $z = z_0/2$ での値であり, Q_C^* と Q_R^* は,

$$Q_C^* = Q_C/Q_T, \quad Q_R^* = Q_R/Q_T \dots\dots\dots (11)$$

である。壁面の温度は図5, 6中に示す。

この計算の条件の場合には、いずれの塩の系でもふく射輸送の寄与が顕著である。とくに塩化物塩の系では、ふく射輸送は主たるエネルギー輸送のメカニズムであるといえる。これは、第1に、塩化物塩ではふく射透過性がより長い波長域に及ぶこと、第2に、塩化物溶融塩の温度域では Planck 分布がより短波長域に位置することによる。温度分布 $T(z)$ は硝酸塩の場合には複合輸送に特徴的なうねりを示すが、透過性の塩化物塩の場合にはほぼ直線的である。 Q_R は層の中央よりすこし高温壁側で大きい。図5において、いずれの塩でも（ふく射の吸収は金属的に強くはないので）、 z_0 の増加に対する Q_R の減少は Q_C の減少に比べて小さく、このため相対値である Q_R^* は増加する。図6において、 $\epsilon_{H1} = \epsilon_{H2} = 0$ の場合にも Q_R^* が零でないのはそれが塩の層の中央での値であるからである。壁面の放射率の大きさ効果はふく射輸送の寄与の大きい塩化物塩の場合に顕著である。

溶融塩の熱拡散率は図4の系について非定常的に測定されることが多いが、ふく射輸送は伝導輸送に比べてはるかに高速で起こるため、ふく射輸送の寄与は本計算の定常の場合に比べてより顕著に現れる。すなわち、図5, 6の結果はこのような系を用いる熱物性の測定値には大きな系統誤差が含まれる可能性のあることを示唆する。また、その誤差を明らかにしあるいは軽減するには、壁間距離が小さく壁面の放射率が小さい系で実験するのが有効であることを示す。

4. 結 言

高温の溶融塩の伝熱評価のための基礎研究として、3種の溶融アルカリ塩化物塩の熱ふく射性質を実験的に調べた。顕著な赤外透過性を見だしてこれを定量的に記述し、また、塩内のエネルギー輸送の多くの部分がふく射に担われることを示した。

なお、本研究経費の一部は文部省科学研究費補助金（総合研究 A 62302029, 奨励研究 A 01750186）によった。記して感謝する。

文 献

- (1) 牧野・ほか3名, 機論, **56**-532, B (1990), 3805.
- (2) Endo, M., ほか5名, *Proc. 2nd Asian Thermophys. Proper. Conf.*, (1989), 333.
- (3) Wilmshurst, J. K., *J. Chem. Phys.*, **39**-7 (1963), 1779.
- (4) Greenberg, J. and Hallgren, L. J., *J. Chem. Phys.*, **33**-3 (1960), 900.
- (5) Seban, R. A., *Trans. ASME, J. Heat Transf.*, **87**-2 (1965), 173.
- (6) Touloukian, Y. S., ed., *Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials*, **1** (1967), 768, Macmillan.

- (7) 牧野, 熱物性, 1-2 (1987), 68.
 - (8) Hale, G. M. and Query, M. R., *Appl. Opt.*, 12-3 (1973), 555.
 - (9) Janz, J. J., ed., *Molten Salts Handbook*, (1967), 89, Academic.
 - (10) Born, M. and Wolf, E., *Principles of Optics*, 6th ed., (1980), 90, Pergamon.
 - (11) Harada, M., ほか3名, *9th Jpn. Symp. Thermophys. Proper.*, (1988), 135.
 - (12) 中沢・ほか3名, 機論, 56-525, B (1990), 1467.
-