溶融塩の熱ふく射性質* (第3報, アルカリ金属炭酸塩の性質)

牧野俊郎^{*1}, 枝村 学^{*2}
加藤明広^{*2}, 吉田 篤正^{*3}

Thermal Radiation Properties of Molten Salts (3rd Report, Properties of Alkali Metal Carbonates)

Toshiro MAKINO, Manabu EDAMURA,
Akihiro KATO and Atsumasa YOSHIDA

Thermal radiation properties are investigated by a spectral experiment on three molten alkali metal carbonates: lithium carbonate, sodium carbonate and potassium carbonate. Reflectance spectra of the salt layers are measured at wavelengths from 0.5 to 13.0 μm . The results are analyzed to obtain the spectra of the refractive index n and absorption coefficient K . Since the semi-transparent wavelength region of the salts ranges in the main part of the Planckian distribution, the values of K are obtained most carefully. The spectra of n and K are described by continuous functions of wavelength of radiation for the heat transfer engineering application. The fundamental features of the radiation properties are summarized on the molten nitrides, chlorides and carbonates of the three alkali metals, lithium, sodium and potassium.

Key Words: Thermal Radiation, Thermophysical Property, Spectroscopic Measurement, Refractive Index, Absorption Coefficient, Optical Constant, Molten Salt, Lithium Carbonate, Sodium Carbonate, Potassium Carbonate

1. 緒 言

高温用の伝熱媒体・蓄熱材などとして注目される溶融塩の単塩のなかで、アルカリ金属(Li, Na, K)の硝酸塩、塩化物塩、炭酸塩は代表的なものである。これらの溶融塩は顕著な赤外透過性を示すので、そこでの伝熱を評価するにはふく射伝熱の寄与を考慮することが必要である。著者らは、最近この伝熱学の観点から分光実験を行い、溶融アルカリ金属硝酸塩⁽¹⁾と溶融アルカリ金属塩化物塩⁽²⁾の熱ふく射性質を研究した。もうひとつの代表的な塩である溶融アルカリ金属炭酸塩については、材料科学の分野の研究がそのふく射性質の定性的な概要を明らかにしている。すなわち、草開・白石⁽³⁾はこの溶融塩の赤外垂直放射率スペクトルを測定し、この溶融塩における規則的な分子構造を推定した。また、固体の炭酸塩⁽⁴⁾や溶融塩化物塩⁽⁵⁾についての可視域での屈折率の測定からは構成イオンの電子分極率が求められている。

本研究では、定量的なふく射伝熱評価の目的のため

に、3種の代表的な溶融アルカリ金属炭酸塩である炭酸リチウム(Li_2CO_3)、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、炭酸カリウム(K_2CO_3)の熱ふく射性質を調べる。分光反射実験を行って屈折率と吸収係数の可視～赤外スペクトルを求め、これを波長の連続関数の形で整理するとともに、アルカリ金属の硝酸塩、塩化物塩、炭酸塩について共通の性質に言及する。

記 号

d : 塩の層の厚さ, m

i : 虚数単位

K : 吸収係数, m^{-1}

k : 光学定数の虚部

M : 分子量

n : 屈折率

$\hat{n}$: 光学定数

N_A : Avogadro 数

n_0 : 可視域での屈折率

R : 溶融塩層試料系(空気-塩-金)の反射率

r : 表面反射率(空気-塩界面の反射率)

S_0 : 共鳴振動の強度

α : 電子分極率, m^3

δ_0 : 共鳴振動の減衰のパラメータ

* 平成2年11月7日 第11回日本熱物性シンポジウムにおいて講演, 原稿受付 平成3年1月23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} 正員, 岡山大学工学部 (〒707 岡山市津島中 3-1)。

ϵ^{opt} : 光学比誘電率, $= n_0^2$

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

ρ : 密度, kg/m^3

2. 実験装置および実験方法

実験装置と実験方法は、さきに溶融アルカリ金属硝酸塩⁽¹⁾と塩化物塩⁽²⁾の研究に用いたものと基本的に同一である。試料の素材は市販の粉末状特級試薬 (純度 99% 以上) である。これをアルミナ (純度 99.5% 以上) のるつぼ内に置いた直径 30 mm, 厚さ 2 mm, 最大表面あらさ 30 nm 以下の金 (パルク, 純度 99.96% 以上) の光学鏡面平板上で溶解し, 溶融塩の平行層を形成する。これを溶融塩層試料系とよぶ。塩の温度は Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 についてそれぞれ 1020, 1150, 1190 K とする。これらの温度はいずれも塩の融点より 20~30 K 高い温度である。塩の温度は, 塩の強い腐食性を考えて, 裸の JIS-K 形熱電対を短時間だけ塩の層に挿入して測定する。試料系が開放系であるので塩の層内には 10 K 以内の温度分布が生じるが, 3・1 節に述べるように, ふく射性質の温度依存性は小さいのでこの点は重要ではない。

分光実験では, この試料系に入射角 4.5° の方向から 360 Hz に変調した平行ふく射束を入射してその反射強度を測定する。この際, ふく射検知器の出力は位相検波増幅するので, 高温の試料系からの放射 (emission) 分の影響は自動的に除去される。この値を

塩がない場合の室温の金の光学鏡面の反射強度と比較し試料系の (多重) 反射率 R を求める。(真空中でのふく射の) 波長 $\lambda=0.5\sim13.0\ \mu\text{m}$ の 29 点で塩の層の厚さ d を $d=1\sim20\ \text{mm}$ と変化して測定を行う。ここで, R は各波長点で塩と基板の金の光学定数および塩の層の厚さ d の関数であるが⁽¹⁾, 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⁽⁶⁾および電気抵抗率の温度特性⁽⁷⁾を基にして評価できるので, R は実質的に塩の光学定数 $\tilde{n}$, あるいは屈折率 n と吸収係数 K だけの関数になる。

以上の実験に加えて, 金の平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, 同一のるつぼに室温の水を満たした系についての反射強度測定値と比較する実験を行う。水の光学定数スペクトルは既知であり⁽⁹⁾, るつぼ内面の拡散反射の寄与は小さいので, この実験では塩の表面反射率 (空気-塩界面の反射率) r が求められる。

3. 実験結果および考察

3・1 反射率の実験結果 図 1 の実験点は溶融塩層試料系の反射率 R と塩の層の厚さ d の関係を示すものである。図 2 の×印の実験点列は反射率 r のスペクトルである。図 1, 2 の実線については 3・2 節に述べる。これらの図で 3 種の炭酸塩の性質はたがいに似ている。すなわち, いずれの塩でもその性質は, 大ざっぱにいて, $\lambda \leq 1.5\ \mu\text{m}$ (n 領域とよぶ), $2.0 \leq \lambda \leq 3.5$

図 1 溶融塩層試料系の反射率 R と塩の層の厚さ d の関係

μm (K領域とよぶ), $\lambda \geq 3.5 \mu\text{m}$ (R領域とよぶ)の三つの波長域に分けて論じられる。なお、反射率 R と r の温度依存性は3種の塩の融点~(融点+50 K)の温度域では小さかった。

n領域では、吸収が弱く、(多重)反射率 R は塩の層の上下界面の反射のみにより決定され、実験の $d \leq 20 \text{ mm}$ の程度では d に依存しない(図1)。表面反射率 r のスペクトルは単調である(図2)。塩のふく射性質は波長依存性の弱い屈折率 n で代表される。

K領域では、塩はふく射の半透過吸収性媒質であり、 R は d の増加とともに減少する(図1)。その挙動は通常の透過型の吸収測定で得られるものに近い。図1の実験点列の傾きからは吸収係数 K の大きさが推定される。 K は λ の増加とともにほぼ単調に増加する。 d の大きな値の領域での R の収束値は表面反射率 r に一致する。

R領域では、表面反射と内部吸収がともに強く、塩内に入ったふく射は塩のごく上層部で吸収され反射には寄与しない。 $d \geq 1 \text{ mm}$ の程度では R は r に一致し d に依存しない(図1)。図2の r スペクトルの $\lambda = 7 \mu\text{m}$ の近傍に認められる異常分散構造は、草開・白石⁽³⁾の放射率スペクトルや結晶の Li_2CO_3 , Na_2CO_3 の透過

スペクトル⁽¹⁰⁾に見られたもっとも強い吸収帯に対応し、塩が液体状態でもイオン結晶のそれに匹敵する規則的な構造をとることを示唆する。この領域で塩の性質は光学定数 $\bar{n}$ あるいはそれと一意的に対応する反射率 $R(=r)$ により代表される。

以上の溶融炭酸塩についての結果を第1報⁽¹⁾、第2報⁽²⁾における同一の3種ずつのアルカリ金属の硝酸塩、塩化物塩についての結果と合せると、つぎの点が明らかになる。まず、塩のふく射性質、とくにR領域における性質は、塩を構成する陰イオンによって特徴づけられ、共通の陰イオン (NO_3^- , Cl^- , CO_3^{2-}) をもつ塩の性質は定量的にも近い。また、同形の平面三角形構造をとる⁽³⁾陰イオン (NO_3^- , CO_3^{2-}) をもつ硝酸塩⁽¹⁾と炭酸塩のふく射性質は定量的にも近い。さらに、溶融塩の性質は固体の単結晶のそれと大差ないものである。

3.2 屈折率と吸収係数のスペクトル 定量的なふく射伝熱評価のために、反射率 R と r の実験結果を解析し、屈折率 n と吸収係数 K のスペクトルを波長 λ の連続関数の形で記述する。

3.2.1 光学定数分散式 光学定数は、

$$\bar{n} = n - ik \quad \dots\dots\dots (1)$$

であり、 $\bar{n}$ の虚部 k はその値が極めて大きくないとき吸収係数 K とつぎの関係をもつ。

$$K = 4\pi k / \lambda \quad \dots\dots\dots (2)$$

図2のR領域の r スペクトルにおける異常分散構造は、光学定数 $\bar{n}$ の実部 n と虚部 k が分散関係をもつことを示すが、この関係をイオン結晶の格子振動吸収の1モード型の分散式⁽¹¹⁾、

$$\bar{n}^2 = \epsilon_{\text{opt}}^{\text{pl}} + S_0 \lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_0^2 + i\delta_0 \lambda_0 \lambda) \quad \dots\dots\dots (3)$$

で表す。ここで、 S_0 , λ_0 , δ_0 はそれぞれ共鳴振動の強度、特性波長、減衰のパラメータである。式(3)の短波長極限である $\epsilon_{\text{opt}}^{\text{pl}}$ は光学比誘電率であり、実質的に可視域での屈折率 n_0 の二乗に等しい。この n_0 あるいは $\epsilon_{\text{opt}}^{\text{pl}}$ は塩の電子分極率 α と Lorentz-Lorenz の関係⁽¹¹⁾、

$$(n_0^2 - 1) / (n_0^2 + 2) = 4\pi\rho N_A \alpha / (3M) \quad \dots\dots\dots (4)$$

で結ばれる。式(4)で、 ρ , M , N_A はそれぞれ塩の密度と分子量、Avogadro 数である。

3.2.2 分散式の定数 分散式(3)の4種の定数の値を求めるために、まず、過去の α に関する研究の結果を式(4)に用いて n_0 の値を評価する。ただし、 α は陰イオンと陽イオンの電子分極率の和で表され、また、固体の状態と液体の状態とで大きく異なると仮定する。すなわち、 Li^+ については Pauling⁽¹²⁾ の理論値、 Na^+ と K^+ については遠藤ら⁽⁵⁾ の半実験値、

図2 溶融塩層試料系の反射率 R と表面反射率 r のスペクトル (×以外の点については3.2.3項参照)

CO_3^{2-} については $\text{Lo}^{(4)}$ の9種の炭酸塩の値の平均値を用い、 ρ は Janz⁽¹³⁾ の値を用いる。結果は Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 についてそれぞれ, $n_0=1.41, 1.36, 1.37$ である。可視域では, $\bar{n}^2=\epsilon_r^{\text{opt}}=n_0^2$ であるが, この n_0 の結果を用いて計算される n 領域での R や r は図1, 2の実験値とよく一致する。それゆえ, 式(3)の4種の定数のうちの ϵ_r^{opt} の値は, ここで求めた n_0 の二乗に等しいとする。

つぎに, 残りの3種の定数を図2の実験の r スペクトル ($\times$ 印) の $\lambda=0.5\sim 10\ \mu\text{m}$ 域の値に適合 (fit) するように決定する。その結果は表1に示すとおりである。式(1)~(3)と表1の値を用いると, 図3に実線で示す n と K のスペクトルが得られ, また図1, 2に実線で示す R 領域の反射率 R が計算される。

3・2・3 K領域での吸収性 本研究の塩の融点以上の温度における Planck 分布の主要部はK領域にあるので, 伝熱の評価のためにはこの半透過吸収領域での性質がとりわけ重要である。そこで, K領域については3・2・2項での解析とは独立に, 図2の各波長点での r の実験値 ($\times$ 印) に対して $k=0$ と置いて n を求め, その値を図1の R の実験値に用いて, 各波長点での K を求める。ここで, K領域で K は r の値に影響するほど大きくない。また, 図1のK領域の R は塩の

内部透過を経た値であり, 比較的弱い吸収を評価するのにふさわしい。この方法で求めた n と K の結果を図3にそれぞれ点■と点▲で示す。この値を用いて計算したK領域の反射率 R が図2の $\times$ 以外の点と図1のK領域の実線である。図3において, 分散式(3)は吸収帯のすそ野のK領域では, n についてはよい近似であるものの, K を過大評価する(図3の一点鎖線)。そこで, K領域の K のスペクトルを記述するために, 図3の両対数図上で点列▲を直線近似するつぎの実験式(図3の破線)を与える。

$$\log_{10} K = a_0 + a_1 \cdot \log_{10} \lambda \quad \cdots \cdots (5)$$

ただし, K と λ にはそれぞれ m^{-1} , μm の単位の数値を用いる。定数 a_0, a_1 は表1に示す値をとる。

より短波長側の n 領域では式(5)の与える K の値は実質的に零でありその値の影響は小さいので, K は式(5)で表してよい。 n は式(3)で表されるが実質的に n_0 に等しい。図1の n 領域の実線はこの方法による計算値である。

3・2・4 物性値スペクトルの表示法 以上に述べた n と K のスペクトルの表示法とその定数値を表1にまとめる。これを用いると, さまざまの高温の工学系で塩のふく射性質が計算できる。図2の実線のスペクトルはこの方法による計算値である。なお, 本研究

表1 屈折率 n と吸収係数 K のスペクトルの表示法と式(3), (5)の定数

	ϵ_r^{opt}	S_0	λ_0 $\times 10^{-6}\text{m}$	δ_0	λ -region $\times 10^{-6}\text{m}$	a_0	a_1
Li_2CO_3	2.0	0.180	6.94	0.056	0.4~2.6	-2.40	13.23
Na_2CO_3	1.8	0.256	7.31	0.064	0.4~3.4	-1.35	9.27
K_2CO_3	1.85	0.205	7.37	0.072	0.4~3.6	-1.44	9.04
(Eqs. (1)~(3): for n and K in R-region, and for n in K- and n-regions)					(Eq. (5): for K in K- and n-regions)

図3 屈折率 n と吸収係数 K のスペクトル

の波長域 $\lambda=0.5\sim 13\ \mu\text{m}$ 域には本研究の溶融塩の温度の黒体ふく射エネルギーの96%以上が含まれる。それゆえ、多くの伝熱の計算において、表1に示すR領域についての式と定数値を本実験の波長域の長波長側に外挿して用いても、伝熱量の評価誤差は小さい範囲にとどまる。

3・3 溶融アルカリ金属塩の性質 本研究とさきの第1報⁽¹⁾、第2報⁽²⁾で調べたアルカリ金属(Li, Na, K)の溶融硝酸塩、塩化物塩、炭酸塩のふく射性質に関して、伝熱研究の立場からは、3・1節後半に述べた点に加えてつぎのことがらが強調される。すなわち、これらの塩の示す強い波長選択性は基本的に塩のイオン振動に起因するので、そのメカニズムに関する従来の研究は部分的に定量的な知見をも与える。一方、伝熱の評価において重要な半透過吸収域での吸収係数の大きさを知るには、個々の塩についてその内部のふく射透過を調べる実験が不可欠である。さらに、塩の半透過吸収域と塩の温度のPlanck分布の位置関係が重要である。この関係に応じて、塩の放射(emission)・吸収を考慮する取扱いが重要になり、あるいは透明に近い塩の層をよぎるふく射エネルギー流束が評価の要点となる。この意味で、炭酸塩については硝酸塩の場合と同様に塩の半透過吸収性の定量的な評価が重要である。

4. 結 言

本研究では、3種の溶融アルカリ金属炭酸塩の熱ふ

く射性質を分光実験に基づいて調べ、その強い波長選択性を伝熱学のために定量的に記述した。また、アルカリ金属(リチウム、ナトリウム、カリウム)の硝酸塩、塩化物塩、炭酸塩の性質におけるふく射伝熱評価のための基本的な知見を集約した。

なお、本研究に関して東北大学の山村 力 助教授からは貴重なご助言をいただいた。また本研究経費の一部は文部省科学研究費補助金(総合研究A62302029)によった。ここに記して感謝する。

文 献

- (1) 牧野・ほか3名, 機論, 56-532, B(1990), 3805.
- (2) 牧野・ほか3名, 機論, 56-532, B(1990), 3810.
- (3) 草開・白石, 日本金属学会誌, 41-12(1977), 1229.
- (4) Lo, B. W. N., *J. Phys. Chem. Solids*, 34(1973), 513.
- (5) 遠藤・ほか3名, 第9回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1988), 127.
- (6) Hodgson, J. N., *Proc. Phys. Soc., London, Sect. B*, 68-9(1955), 593.
- (7) Touloukian, Y. S. 編, *Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials*, 1(1967), 768, Macmillan.
- (8) 牧野, 熱物性, 1-2(1987), 68.
- (9) Hale, G. M. and Querry, M. R., *Appl. Opt.*, 12-3(1973), 555.
- (10) Brooker, M. H. and Bates, J. B., *J. Chem. Phys.*, 54-11(1971), 4788.
- (11) Garbuny, M., *Optical Physics*, (1965), 265, Academic.
- (12) Pauling, L., *Proc. R. Soc., London, Ser. A*, 114(1927), 181.
- (13) Janz, G. J., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17-2 (1988), 68, 82, 57.