CO₂ レーザを用いた強制レイリー散乱法の研究* (第3報, 熔融炭酸塩の単塩および混合塩の温度伝導率測定)

大坪 誠司*¹, 長坂 雄次*², 長島 昭*²

Experimental Study on the Forced Rayleigh Scattering Method using CO₂ Laser (3rd Report, Measurement of Molten Single Carbonates and Their Binary And Ternary Mixtures)

Seiji OTSUBO, Yuji NAGASAKA and Akira NAGASHIMA

The thermal diffusivities of molten single carbonates (Li₂CO₃, Na₂CO₃ and K₂CO₃) and their binary and ternary mixtures have been measured in the temperature range up to 1 445 K by the forced Rayleigh scattering method using a CO₂ laser. The corrosion resistant material for the sample cell employed is sapphire glass plate, which was chosen through experimental evaluations. The accuracy is estimated to be $\pm 11\%$ to $\pm 22\%$, depending on the measured salts. In comparison with the present results converted into thermal conductivity, the previous experimental data show values up to about three times larger, which may be due to the presence of convection and radiation. It is found that the thermal conductivity of molten single carbonates decreases with increasing molecular weight. It is also found that the temperature dependence of the thermal conductivity is weakly positive.

Key Words: Thermophysical Properties, Molten Salts, Thermal Diffusivity, Forced Rayleigh Scattering Method, CO₂ Laser

1. はじめに

熔融塩は化学的に安定で、潜熱が大きいなど熱工学的応用上、優れた性質を持っており、高温伝熱媒体、潜熱蓄熱材、燃料電池などへの利用が進められている。特に熔融炭酸塩型燃料電池(MCFC)は、これからの発電方式として研究開発が進められている。MCFCは650℃レベルの高温で作動するため、その実用化にあたっては電池内部の温度分布を性能や寿命などの点から要求される範囲内に保持することが重要な課題となってくる。しかしMCFCの熱設計において必要とされる熔融炭酸塩の熱物性値に関する研究は、その高い融点や強い腐食性から非常に少なく、熱伝導率や温度伝導率に関しても信頼できる測定例は少ない。

著者らの研究室では、従来の熱物性値測定方法にはない優れた特徴を持つCO₂レーザを用いた強制レイリー散乱法の研究を進めており、第1報⁽¹⁾で試料にセル窓を必要としない自由表面加熱法を開発し、測定装置の試作と熔融KNO₃および熔融炭酸塩の三元系共晶塩の予備的測定を行い、第2報⁽²⁾では本測定法の各種

誤差要因の理論的検討を行ってきた。これらの研究により、CO₂レーザを用いた強制レイリー散乱法を幅広い物質・条件に適用できる実験装置として確立することが出来た。

本研究は第3報として、先に述べたように非常に測定条件の厳しい熔融炭酸塩の温度伝導率測定を目的として、熔融炭酸塩の強い腐食性に対する対策等の問題を解決し、1445Kまでの温度範囲で熔融炭酸塩(単塩3種類、2成分系共晶塩2種類および3成分系共晶塩1種類)の測定を行ったので報告する。

2. 記号

- a : 温度伝導率 m^2/s
- b : 式(3)で定義される熱伝導率の温度係数
- C_p : 比熱 $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
- I_1 : 一回折光強度 W/m^2
- T : 熔融塩の温度 K
- T_m : 熔融塩の融点 K
- t : 時間 s
- Λ : 干渉縞間隔 m
- λ : 熱伝導率 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
- λ_m : 熔融塩の融点での熱伝導率 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

* 原稿受付 1997年5月13日。

*¹ 学生員、慶應義塾大学大学院 (〒223 8522 横浜市港北区日吉3-14-1)。

*² 正員、慶應義塾大学理工学部。

ρ : 密度 kg/m^3

τ : 熱伝導の時定数 s

3. 測定原理および測定装置

CO₂ レーザを用いた強制レイリー散乱法についての原理, 誤差要因の解析および測定装置については第1報⁽¹⁾, 第2報⁽²⁾および文献⁽³⁾⁻⁽⁵⁾に詳しくまとめているので, ここでは熔融炭酸塩の測定に適用するために第1報以降に改良した点を中心に述べる. 図1に本研究で用いた測定装置の概略を示す. 試料である熔融炭酸塩は加熱炉の中に保持され, これを交差する2本に分割した加熱用 CO₂ レーザ (全発振出力 10W) により短時間(2ms)加熱する. すると, 試料の被加熱領域はレーザの二光束干渉による正弦波状の温度分布 (屈折率分布) が形成されるため, 被加熱部は位相型回折格子の働きをし, ここに試料に吸収されない波長を持つ観察用 He-Ne レーザを照射すると一次回折光が得られる. 加熱終了後の一次回折光強度 I_1 は熱伝導による温度分布の均一化に伴い,

$$I_1 \propto \exp(-2t/\tau) \quad \dots\dots\dots (1)$$

の形で減衰する. ここで τ は熱伝導の時定数で, 試料の温度伝導率 a と干渉縞間隔 Λ との間に

$$a = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\Lambda}{2\pi} \right)^2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

の関係がある. つまり I_1 の時間変化を光電子増倍管でとらえ τ を求め, Λ を測定すれば, 式(2)を用いて温度伝導率を決定することができる.

図1の測定装置の基本的な部分は第1報のものと同じ構成であるが, 今回は試料中に十分な温度振幅を形成させるために, アルミ製の光学ベンチを三次元的に

Fig. 1. Experimental apparatus (optical system).

組み, BS, M2, M3, M4 を光学定盤から高さ 70cm ~ 80cm の所に設置した. この改良により加熱光の光路におけるミラーの数が減り, さらに光源から試料までの距離が数十 cm 短縮されたため, CO₂ レーザの出力ロスが小さくなり, 光路設定も比較的容易に行えるようになった. また, 第1報の測定装置では干渉縞間隔を 85 μm 以上に設定することは困難であったが, 今回の測定装置では, M3, M4 の位置が数 cm 高くなったために 100 μm 程度まで設定可能となっている. 図中の破線部分には第1報と同様に高温用の赤外線イメージ炉が設置されており, その詳細を図2に示す.

熔融炭酸塩の測定に必要な加熱炉および試料保持のための石英管は, 基本的には第1報と同様のものを用いている. 熔融炭酸塩の測定においては, 試料の解離反応を防ぐために, 試料周辺を十分な CO₂ ガス雰囲気にする必要がある. 本測定装置の性質上, 石英管内に CO₂ ガスを封入させることは困難であるので, 十分な量の CO₂ ガスをフロー状態にして測定を行っている. 第1報では試料周辺を十分な CO₂ ガス雰囲気にするためにガス流入口を試料セル周辺の設置していたが, CO₂ ガスは常温で流入するため, 試料の温度を十分に上げることは困難であった. そこで今回は, 測定温度範囲を広げるためにガス流入口を石英保護管下部に設置した. これにより試料の温度を約 1500K まで上げることが可能になり, 試料周辺の温度も安定した. また, この変更による熔融炭酸塩の腐食性の悪化は今回の測定では確認されなかった.

試料は図3のようにサファイアガラス製の試料セル

Fig. 2. Setup of sample cell and infrared furnace.

により保持されている。第1報では試料保持のために白金Oリングを用いていたが、その後の測定において多数の気泡が白金Oリング周辺から発生したため、今回の測定では用いなかった。Oリングがない状態でも、試料の量を調整することにより試料はセルの全面に静滴状に保持され、実験中のセルからの試料の漏れはなかった。また、試料セルからの熱の逃げを抑えるために、試料セルとセルホルダーとの接触面積は小さくしてある。

試料の温度測定はR熱電対を直接熔融塩の中に挿入することにより行った。熱電対は石英保護管中で上下移動および回転が出来るようになっており、熔融炭酸塩と熱電対との反応による試料セルの失透や、熱電対の挿入による試料の表面形状の変化を防ぐために、温度変更時や一次回折光観察時には熱電対を試料から浮かした状態にしており、温度測定時のみ干渉縞が形成されるレーザスポット付近に熱電対を挿入するようにしている。この測定法による温度測定精度は $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 程度と見積もられる。

測定中に試料中に形成される干渉縞間隔 Λ の測定方法は、第1報と同様に、測定前に試料と同じ位置においてPMMA板内部に回折格子を焼き付け、その回折格子の格子間隔を求める方法を用いている。PMMA板中の回折格子の格子間隔は、観察用レーザーを照射した際に得られる回折光の間隔を測定することにより求められるが、今回は第1報で用いたCCD素子ではなく

Fig. 3. Setup of sample cell for molten carbonate.

Table 1. Result of corrosion resistance experiments.

	Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (43.5-31.5-25.0 mol%)	Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (62.0-38.0 mol%)	Li ₂ CO ₃
Al ₂ O ₃	○	○	△
MgO	○	-	△
YSZ	○	-	×

CCDカメラを用いたビームプロファイラ(spiricon製:LBA-100)と微動ステージを用いた。この方法による干渉縞間隔の測定精度は $\pm 1\%$ 程度と見積もられる。

4. セル材料の耐食試験

熔融炭酸塩の測定において問題となるのは、試料セルの腐食問題である。強制レイリー散乱法の測定原理では観察用レーザーが試料内を透過するため、試料セルの底面には観察用レーザーに対して透明であり、かつ耐食性のある材質が必要である。今回、サファイアガラス(Al₂O₃単結晶)、酸化マグネシウム(MgO)単結晶、イットリウム安定化ジルコニア(YSZ)の単結晶について熔融炭酸塩に対する耐食試験を行ったところ、表1に示すような結果を得た。試験条件は、それぞれの物質の融点+100~150Kの温度でセル試験片の上に試料を約1.5時間放置することにより行った。表中の○はほとんど腐食されなかったもの、△は腐食によりやや失透はしたが測定は可能であると判断したもの、×は腐食により失透してしまったものである。この試験結果と試料セルの取り扱いの容易さという点より、今回の測定にはサファイアガラス製のセルを用いた。

また、熔融炭酸塩の解離反応が進行した場合、炭酸塩内に水分が存在すると炭酸塩は強いアルカリ性を示し、これが試料セルの失透の原因となる。第1報における熔融炭酸塩の予備測定においても、サファイアガラスセルを用いているが、多少の失透が確認されている。そこで今回の測定では、測定前にタンマン管内でCO₂ガスによる試料のパブリングを1.5時間行い、試料を十分に脱水し、グローブバッグを用いてCO₂ガス雰囲気中で試料を固化させたのち、計量を行い必要な量をセル上に移し、加熱炉内で再び熔融させた。熔融中および測定中は1ℓ/minで石英管中にCO₂ガスをフローさせた。

5. 結果および検討

本研究では、測定試料として熔融炭酸塩の単塩である熔融Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃とそれらの2成分系および3成分系共晶塩の測定を行った。測定温度範囲は各試料により異なるが、融点以上から1445K間での広い温度範囲で行い、加熱用レーザーの出力は約3.5W、加熱時間は2ms、干渉縞間隔は測定物質により異なるが73~102μmの範囲で行った。単塩のサンプル純度は99.95%以上である。共晶塩の調整は電子天秤を用いて行ったが、それぞれの成分の混合比の誤差は $\pm 2\%$ 以内であると考えられる。

表2～7に今回の測定温度、温度伝導率、再現性を示す。表中のデータは2～24点の平均値であり、再現性の記述がない温度域については、そのデータは一点だけということを示している。

本研究における温度伝導率の測定精度は、干渉縞間隔の測定、 τ の決定、熱伝導の一次元性の影響、加熱時間の影響などによる誤差を含めると〔詳細は第2報および文献(4)参照〕、Li₂CO₃については±11%、Na₂CO₃

については±12%、K₂CO₃については±22%、Li₂CO₃-Na₂CO₃系共晶塩については±14%、Li₂CO₃-K₂CO₃系共晶塩については±13%、3元系共晶塩については±12%程度と見積もられる。

過去に単塩については温度伝導率の測定例がなく、また、実際に熱設計において重要であるのは熱伝導率であることから、今回得られた測定結果を比熱と密度を用いて熱伝導率に換算して従来の測定者と比較検討

Table 2. Experimental results for thermal diffusivity of molten Li₂CO₃.

Temperature <i>T</i> [K]	Thermal diffusivity <i>a</i> [m ² /s]	Reproducibility [±%]
1070	2.34×10^{-7}	8.3
1105	2.43	5.7
1147	2.44	8.7
1179	2.46	6.3
1216	2.50	5.4
1248	2.51	6.6
1355	2.52	6.1

For λ calculation : ρ [kg/m³] = $2086 - 0.2876T$ [K]⁽⁶⁾

C_p [kJ/(kg · K)] = 2.5⁽⁸⁾

Table 3. Experimental results for thermal diffusivity of molten Na₂CO₃.

Temperature <i>T</i> [K]	Thermal diffusivity <i>a</i> [m ² /s]	Reproducibility [±%]
1157	1.83×10^{-7}	8.3
1183	2.29	10
1208	2.25	8.2
1216	2.17	11
1245	2.15	14
1255	2.22	17
1300	2.20	7.2

For λ calculation : ρ [kg/m³] = $2404 - 0.3971T$ [K]⁽⁶⁾

C_p [kJ/(kg · K)] = 1.4⁽⁸⁾

Table 4. Experimental results for thermal diffusivity of molten K₂CO₃.

Temperature <i>T</i> [K]	Thermal diffusivity <i>a</i> [m ² /s]	Reproducibility [±%]
1225	1.92×10^{-7}	21
1287	2.01	14
1294	2.01	11
1332	2.10	11
1350	2.06	11
1370	2.00	12
1390	2.11	9.6
1445	2.04	15

For λ calculation : ρ [kg/m³] = $2408 - 0.4447T$ [K]⁽⁶⁾

C_p [kJ/(kg · K)] = 1.3⁽⁸⁾

Table 5. Experimental results for thermal diffusivity of molten Li₂CO₃-Na₂CO₃.

Temperature <i>T</i> [K]	Thermal diffusivity <i>a</i> [m ² /s]	Reproducibility [±%]
790	1.62×10^{-7}	2.9
800	1.68	4.7
815	1.66	11
869	1.68	9.3
876	1.78	7.3
914	1.73	7.6
963	1.76	5.5
970	1.87	9.0
978	1.76	2.2
1028	1.87	5.5
1062	1.88	9.4

For λ calculation : ρ [kg/m³] = $2337 - 0.4138T$ [K]⁽⁶⁾

C_p [kJ/(kg · K)] = 1.6⁽⁸⁾

Table 6. Experimental results for thermal diffusivity of molten Li₂CO₃-K₂CO₃.

Temperature <i>T</i> [K]	Thermal diffusivity <i>a</i> [m ² /s]	Reproducibility [±%]
792	1.68×10^{-7}	3.2
816	1.72	6.0
824	1.78	4.1
843	1.71	4.0
934	1.79	5.7
971	1.90	—
1052	1.83	8.1
1070	1.84	4.9

For λ calculation : ρ [kg/m³] = $2321 - 0.4341T$ [K]⁽⁶⁾

C_p [kJ/(kg · K)] = 1.6⁽⁷⁾

Table 7. Experimental results for thermal diffusivity of ternary eutectic molten carbonates.

Temperature <i>T</i> [K]	Thermal diffusivity <i>a</i> [m ² /s]	Reproducibility [±%]
679	1.75×10^{-7}	7.7
699	1.73	8.6
738	1.72	8.1
790	1.74	11
837	1.79	8.5
875	1.90	10
929	1.95	0.72
940	1.94	9.2
987	1.96	3.6
1030	1.98	5.9

For λ calculation : ρ [kg/m³] = $2391 - 0.4559T$ [K]⁽⁶⁾

C_p [kJ/(kg · K)] = 1.6⁽⁸⁾

してみた。ここで、問題になるのが比熱と密度の精度である。密度については従来の測定者間による偏差が $\pm 1\%$ 以内であるので荒木ら⁽⁶⁾の値をすべての試料について採用した。密度の精度は各試料とも $\pm 0.9\%$ である。また、比熱に関してはそれぞれの試料について1ないし4件の研究例がある。Li₂CO₃-K₂CO₃系共晶塩についての過去の報告例は、荒木ら⁽⁷⁾の断熱走査熱量計を用いた実測値のみであるので、荒木らのものを採用することとし、その他の試料に関しては、できるだけ同一装置で共晶塩を含めた熔融炭酸塩の比熱を系統的に測定していること、温度依存性、分子量と比熱の関係などから、小林ら⁽⁸⁾の連続加熱による比熱および融解潜熱の一貫測定法による実測値を採用することにした。比熱の測定精度は各試料とも $\pm 5\%$ である。

5・1 Li₂CO₃ の測定 図4に比較のために熱伝導率に換算した Li₂CO₃ の結果を○で示した。測定温度範囲は1070~1355Kである。今回の測定では、熔融炭酸塩の腐食性によるセルの失透現象はほとんど観測されず、十分な強度の一次回折光を得ることができた。各温度域におけるデータの再現性は $\pm 6\sim 9\%$ となった。

過去の熔融炭酸塩単塩の熱伝導率の実測値は、Egorov ら⁽⁹⁾の定常同心円筒法による測定例のみである。図4を見るとEgorov らの測定結果は本測定結果の2~3倍の値で、その温度勾配も大きい。測定結果のこのような違いは他の2種類の単塩についてもみられるが、今回の測定結果が温度に対してほとんど依存性を持っていないことを考えると、Egorov らのデータはふく射や対流などの影響が高温ほど顕著に現れていることが推察される。本研究における熱伝導率に換算した

Li₂CO₃ の測定精度は、温度伝導率、密度および比熱の測定精度より $\pm 17\%$ と見積もられる。

5・2 Na₂CO₃ の測定 熱伝導率に換算した Na₂CO₃ の測定結果を過去の測定例と比較して図5に示した。測定温度範囲は1157~1300Kであり、同一温度における再現性は $\pm 17\%$ 以内であった。再現性が悪くなったのは、試料表面の振動により一次回折光の位置が絶えず動いていたのに加えて、回折効率が Li₂CO₃ の時の50%以下になっていたため、熱伝導の特定数 τ の決定精度が悪くなったためである。

Fig. 5. Thermal conductivity of molten Na₂CO₃.

Fig. 4. Thermal conductivity of molten Li₂CO₃.

Fig. 6. Thermal conductivity of molten K₂CO₃.

今回の測定結果を、過去に Egorov ら⁽⁹⁾が測定した結果と比べてみると、本測定結果の3倍程度の値をとっており、温度依存性も Li₂CO₃ 程ではないが大きな値をとっている。本研究における、熱伝導率に換算した Na₂CO₃ の測定精度は±18%以内と考えられる。

5・3 K₂CO₃ の測定 図6に比較のために熱伝導率に換算した K₂CO₃ の結果を○のプロットで示した。測定温度範囲は1225~1445Kである。測定の際に一回折光の位置が絶えず動いていたため、再現性は最も良い温度域で±10%程度、1225Kの領域で±20%程度となってしまう。低温側の2つの温度領域と、それ以外の温度領域での測定結果は別の測定によって得られたものだが、低温側の再現性が高温側に比べて悪くなっているのは、試料セルの設置方法などに問題があったためと考えられる。

図6において過去の測定結果と比較すると、その結果は他の2種類の単塩と同様に、Egorov ら⁽¹⁰⁾の測定結果は今回の測定結果の2.5~3倍の値であり、温度依存性も大きい。本研究における換算した K₂CO₃ の熱伝導率の精度は±28%程度と推定される。

5・4 2成分系共晶塩(Li₂CO₃-Na₂CO₃)の測定

熱伝導率に換算した Li₂CO₃-Na₂CO₃ 系共晶塩の測定結果を過去の測定例と比較して図7に示す。測定温度範囲は790~1062Kであり、それぞれの温度領域における測定結果の再現性は±11%以内であった。

この組成の2成分系共晶塩の過去の測定例としては荒木ら⁽¹¹⁾が非定常測定法であるステップ状ふく射加熱法によって測定した結果が報告されている。荒木らは

Fig. 7. Thermal conductivity of molten Li₂CO₃-Na₂CO₃.

得られた温度伝導率を測定した密度と比熱の値を用いて熱伝導率に換算している。荒木らの測定結果は本研究の測定結果の1.6~2倍の値をとっており、温度依存性も大きな値をとっている。この違いの原因としては、換算に用いた比熱の値の影響も考えられるが、温度伝導率同士の比較でも、40~60%程度大きな値となっていることから、測定時間が強制レイリー散乱法に比べて長いステップ状ふく射加熱法では、高温になるにつれてふく射や対流の影響を受けてしまっていることが考えられる。本研究における換算した Li₂CO₃-Na₂CO₃

Fig. 8. Thermal conductivity of molten Li₂CO₃-K₂CO₃.

Fig. 9. Thermal conductivity of ternary eutectic molten carbonates.

系共晶塩の熱伝導率の精度は温度伝導率、密度および比熱の測定精度より $\pm 20\%$ 以内であると考えられる。

5.5 2成分系共晶塩($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$)の測定 図8に熱伝導率に換算した $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ 系共晶塩の結果を過去の測定例とあわせて示した。測定温度範囲は792~1070Kである。それぞれの温度領域における測定結果の再現性は $\pm 8\%$ 以内となった。 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ 系共晶塩と同様にして測定・換算された荒木ら⁽¹²⁾の結果と比較すると、荒木らの測定結果は30~60%程度大きな値をとっており、明らかな正の温度依存性を持っている。この共晶塩については、換算に用いた密度・比熱の値は等しいので、この結果の違いは測定法の違いによるものと考えられる。本研究における換算した $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ 系共晶塩の熱伝導率の精度は $\pm 19\%$ 以内と見積もられる。

5.6 3成分系共晶塩($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$)の測定 熱伝導率に換算した3成分系共晶塩の測定結果を過去の測定例と比較して図9に示した。測定温度範囲は679~1030Kである。過去に荒木らが測定した測定結果とは10%程の違いがあるが、換算前の温度伝導率の測定結果は、測定精度内で一致している。3成分系

の測定においては荒木らの測定温度範囲が800K以下と低く、また3成分系の動粘性率は、今回測定した他の成分系のものと比べて1000Kにおいて25%以上大きいため^{(6),(16),(17)}、ステップ状ふく射加熱法におけるふく射や対流の影響がある程度抑えられ、両者の測定結果は近くなったものと考えられる。熱伝導率に換算した3成分系共晶塩の熱伝導率の測定精度は $\pm 18\%$ 以内と推定される。

5.7 溶融炭酸塩の熱伝導率のまとめ 図10に本研究で測定した溶融炭酸塩の熱伝導率の換算結果をまとめて示した。さらに表8には測定結果より換算して求めた熱伝導率の表示式(3)のパラメータをまとめた。

$$\lambda = \lambda_m + b(T - T_m) \cdots \cdots (3)$$

ここで T_m は溶融炭酸塩の融点であり、 λ_m は融点での熱伝導率を示し、 b は温度係数を示している。

図10を見ると、溶融炭酸塩の単塩の熱伝導率は分子量が大きくなるにしたがい小さくなり、共晶塩の熱伝導率はその組成物質の間の値をとっている。また、温度依存性についてはすべての物質が弱い正の勾配を持っていることが分かる。熱伝導率と分子量のこのよ

Fig. 10. Thermal conductivity of molten carbonates calculated by Eq. (3).

Table 8. Optimum values of the coefficients in Eq. (3)

Sample	Temperature range [K]	T_m [K]	λ_m [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	b
Li_2CO_3	1070~1355	998 ⁽¹³⁾	1.05	1.37×10^{-4}
Na_2CO_3	1157~1300	1133 ⁽¹³⁾	0.564	1.65×10^{-4}
K_2CO_3	1255~1445	1176 ⁽¹³⁾	0.480	3.77×10^{-6}
$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$	792~1062	769 ⁽¹⁴⁾	0.523	1.69×10^{-4}
$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$	795~1072	761 ⁽¹⁴⁾	0.541	3.04×10^{-5}
$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$	679~1030	670 ⁽¹⁴⁾	0.567	1.25×10^{-4}

うな関係は、過去に Ar⁺レーザを用いた強制レイリー散乱法を用いて熔融アルカリハライドを測定した結果⁽¹⁵⁾にも見られる。しかし、熱伝導率の温度依存性についてはアルカリハライドの測定とは逆の傾向を示している。この原因としては、換算に用いた密度の温度係数の値によるものと考えられる。今回の測定結果における熱伝導率の温度係数は、従来の測定法による結果のものとはるかに小さいものであることから、強制レイリー散乱法は対流やふく射による熱損失の影響を最小限に抑えており、高温における熔融塩の温度伝導率測定に非常に適していると言える。

7. お わ り に

CO₂ レーザを用いた強制レイリー散乱法を熔融炭酸塩の単塩(Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃)とその共晶塩の温度伝導率測定に適用し、最高 1445K までの測定に成功した。また、熱伝導率に換算して比較すると、本研究の結果はこれまでの測定例の中で最も小さい値を示し、従来の定常法による測定結果とは最大で 3 倍も異なることが明らかになった。熔融炭酸塩のこのような広い温度範囲に渡っての測定は今回が初めてであり、CO₂ レーザを用いた強制レイリー散乱法の適用範囲を拡大し、実用的な熱物性値測定法として一歩前進することができた。今後さらに装置の改良などを進めることにより、さらに適用範囲を拡大し様々な試料の測定が可能になると考えられる。

本研究を進めるにあたり装置の製作等を手伝ってくれた野崎 貴弘君、島川 修君(当時慶大学生)に感謝します。また本研究の経費の一部は岩谷科学技術研究助成金によるものであることを記し、謝意を表する。

文 献

- (1) 清水・ほか 2 名, 機論, 58-556, B (1992), 3703.
- (2) 大坪・ほか 3 名, 機論, 64-617, B (1998), 182.
- (3) 島山・ほか 4 名, 機論, 53-489, B (1987), 1590.
- (4) 長坂・ほか 2 名, 機論, 53-492, B (1987), 2545.
- (5) Nagasaka, Y., ほか 2 名, *Rev. Sci. Instrum.*, 59-7 (1988), 1136.
- (6) 荒木・ほか 2 名, 第 9 回日本熱物性シンポジウム講演論文集 (1988), 115.
- (7) 荒木・ほか 2 名, 第 10 回日本熱物性シンポジウム講演論文集 (1989), 43.
- (8) 小林・ほか 2 名, 第 9 回日本熱物性シンポジウム講演論文集 (1988), 111.
- (9) Egorov, B. N., ほか 1 名, *High Temp.*, 8-6 (1970), 1220.
- (10) Egorov, B. N., ほか 2 名, *Fiz. Khim. Elektrokhim. Rasplavl Soleitured Electrolytov.*, 1 (1973), 54.
- (11) Araki, N., ほか 2 名, *Proc. 1st KSME-JSME Thermal and Fluids Engng. Conf.*, vol. 1 (1988), 7.
- (12) 荒木・ほか 2 名, 第 8 回日本熱物性シンポジウム講演論文集 (1987), 2.
- (13) 福迫・ほか 1 名, 第 9 回日本熱物性シンポジウム講演論文集 (1988), 131.
- (14) Janz, G. J., ほか 1 名, *J. Chem. Data*, 6 (1961), 321.
- (15) 中沢・ほか 3 名, 機論, 56-525, B (1990), 1467.
- (16) Ejima T., ほか 5 名, *J. Chem. Eng. Data*, 32-2 (1987), 180.
- (17) 江島・ほか 3 名, 日本化学学会第 57 秋期年回講演概要 (1988), 273.