

非定常細線法による溶融塩の熱伝導率測定

(昭和61年5月6日受理)

長坂雄次*

1. はじめに

“絶縁さえできればよい。”これが非定常細線法で高温融体、特に溶融塩の熱伝導率を精密に測定するための最重要ポイントである。これだけだと実に簡単そうに聞こえるが、もしこのことが完全にできれば、ほとんどあらゆる流体の熱伝導率が高温でこれまでにない高い精度で測定が可能になる。より細かく説明すると、“直径数10 μm の金属細線を高温・腐食ふんい気中で、しかもできるだけ薄い膜で電気的に絶縁するにはどうしたら良いか？”ということになり、多少はむずかしさがわかって頂けるかと思う。以下にまとめたことは、上の問題を解決するために筆者らの研究室で、ここ数年来行ってきているいくつかの試みの紹介である。

2. 非定常細線法の原理と特徴

非定常細線法の原理は Fig. 1 に示すようなものである。この方法は、測定試料中に鉛直に張った金属細線をステップ関数状に通電加熱し、この時の細線の発熱量とその温度応答から熱伝導率を測定するものである。通常、細線としては直径数 μm ～数十 μm の白金を使用し、この細線は発熱体であると同時に温度センサーの役割もはたしている。この方法の一番大きな特徴は、試料中に発生する自然対流の影響を実験的にとりのぞくことができる点にある。試料中に対流が発生すると Fig. 1 の下に書いたような温度上昇と時間の対数の関係が直線から上に凸の曲線となり、測定中に対流の発生を検知することができ、それ以前の伝導のみのデータから対流の影響のない熱伝導率を算出することができる。対流は、流体の特に高温での熱伝導率測定に重大な影響をおよぼし、例えば過去の定常法による溶融塩の測定例の多くはこのために数十%におよぶような誤差を含んでいることがある¹⁾。

この方法の最も基本的な解は、一次元円柱座標非定常熱伝導問題より以下のように与えられる。

$$\Delta T(t) = T(t) - T_0 = (q/4\pi\lambda) \ln(4\kappa t/a^2 C) \quad (1)$$

* 慶応義塾大学理工学部機械工学科：横浜市港北区日吉 3-14-1 〒223

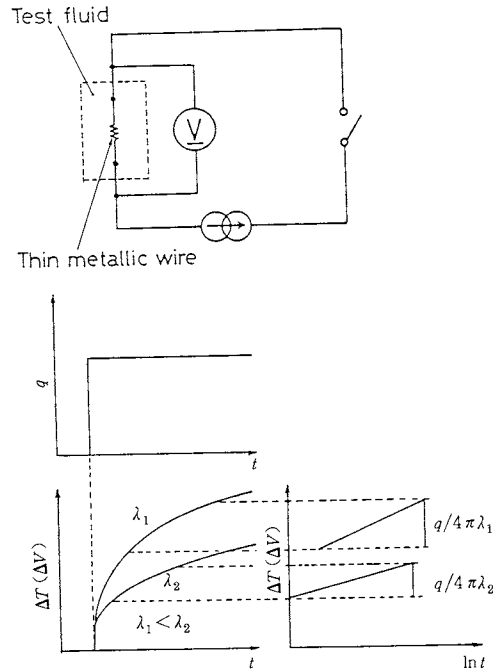


Fig. 1. Principle of the transient hot-wire method.

ここで ΔT は細線の温度上昇、 λ は熱伝導率、 κ は温度伝導率、 q は単位長さあたりの細線の発熱量、 a は細線半径、 $C = \exp \gamma = 1.781 \dots$ 、そして t は加熱時間を開始してからの時間である。(1)式を $\ln t$ で微分すれば、

$$\lambda = (q/4\pi) / (d\Delta T/d \ln t) \quad (2)$$

となり、この式が非定常細線法で熱伝導率を測定する際の基礎式である。理論の詳細な検討や各種の補正については文献 2) を参照されたい。

非定常細線法は、1931年に Stålhane³⁾ によって初めて用いられた方法で、初期の研究は測定方法の確立のための検討や改良が主であった。そしてその測定精度も短い時間での温度上昇を正確にとらえる方法がなかったために、それまで主流をなす定常法より低く、ただ測定部の構造の単純さなどから、この方法は比較的簡便な“プローブ法”として扱われてきた。しかし最近の15年間、この測定方法は流体に対する最も精密な熱伝導率測定法

として研究されるようになってきた。これは近年の測定機器の進歩によるところが大きく、それに伴って対流の影響がとりのぞけるというこの方法の最も大きな特徴が十分生かせるようになってきたからである。精密測定についての先駆的研究は Pittman⁴⁾、Haarman⁵⁾により始められ、その後も多くの研究者によって検討が加えられた。現在では非定常細線法は流体の熱伝導率を最も高い精度で絶対測定できる方法として確立されたと言える。

3. 非定常細線法の電気伝導性液体への適用

では、非定常細線法でどんな流体でも測定できるのか？というとはそうではないのである。原理のところでは説明したように、通常は発熱体として金属細線を通電加熱して用いるために電気伝導性の大きい流体には適用できないという欠点をもっていた。電気伝導性の液体には、熔融塩、液体金属、電解質水溶液等熱媒体や蓄熱材として工学的に利用されるものが多く、これらの熱伝導率を正確に知るとは、機器の熱的設計には不可欠なのである。

電気伝導性液体に通常の金属細線を使った非定常細線法を適用した場合の問題点は以下にあげるようなものである。(1)細線を加熱するための電流が試料にも流れてしまい、発熱量が正確に測定できなくなる。(2)測定試料が分極し、分解電圧以上だと電気分解する。(3)測定回路が試料を通して電気的に結合し、微弱な信号がゆがめられてしまう (Fig. 2 参照)。実際筆者らの経験によれば、これらの問題点のうち3番目の影響が最も大きく、水のような電気伝導性の小さい液体であっても、高温で長時間金属容器に封入してから測定すると、 $\Delta T - \ln t$ の直線関係が大きくゆがめられてしまう。

この問題を解決するためには、現在までのところ三つの方法が考えられている。まず第一には、とにかく細線

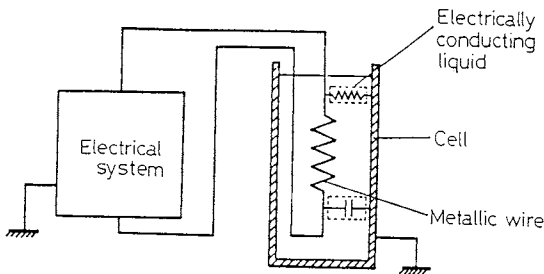


Fig. 2. Electrical combination of the measuring system.

(In the case when the ordinary transient hot-wire method is applied to electrically conducting liquids)

を絶縁してしまうという方法である。この方法は最も単純であり、技術的には困難な点も多いが、完成すれば最も確実な方法であり、非定常細線法の高精度絶対測定という長所を生かしながら電気伝導性液体にも適用できるということになる。金属細線上の絶縁層が測定に与える影響等については、すでに筆者らによって詳細な検討が加えられている⁶⁾。第二の方法は、細線表面での分極を避けるために直流ではなく、交流で加熱するというものである。Dietzら⁷⁾がこの方法で高温高圧下の水の測定を試みているが、より電気伝導性の大きい液体の場合の測定が可能かどうかはよくわかっていない。第三の方法は絶縁も交流も使わずに金属細線を太く短くすることによって抵抗をできる限りまわりの液体に比べて小さくし、試料の電気伝導性の影響を小さくしようとする方法である。この方法を初めに用いたのは Barüel⁸⁾であり、各種の検討は加えているが、精度の低下はどうしても避けられず、非定常細線法のもつ特徴をそこなっているように思われる。筆者らの進めているのは、第一番目のとにかく絶縁するという方法である。次の節ではこれまでに試みてきた各種の絶縁方法をまとめてみる。

4. 種々の絶縁方法の試み

ここでは絶縁方法としては、200℃以上の温度で、特に熔融塩を対象物質として考えた場合についての例をあげてみる。100℃～150℃までの温度範囲については、ポリエステル被覆白金細線^{9,10)}やタンタル細線に陽極酸化絶縁層を生成させる方法¹¹⁾等により電解質水溶液の測定を行ってきているが、ここでは省くことにする。

4.1 液体金属プローブ

最初に試みた方法は、Fig. 3に示したような石英ガラスキャピラリに水銀を充てんしてこれを発熱体として使用する液体金属プローブである¹²⁾。この方法は発熱体が液体(水銀)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をもっている。キャピラリの内外径はそれぞれ約45μm、90μm程度であり、キャピラリ端部の影響があるため、水やトルエンによりプローブの検定を行う相対測定法を採用した。この方法により各種の熔融塩の熱伝導率測定を行ったが^{1,13)}、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℃以上では測定が困難となった。従ってより高温での測定を目ざすためには、どうしても別の絶縁方法が必要となってきた。

4.2 セラミック絶縁プローブ

さらに高温に耐える絶縁材料というと、当然セラミックスが候補にあがってくる。そこで、ここで必要として

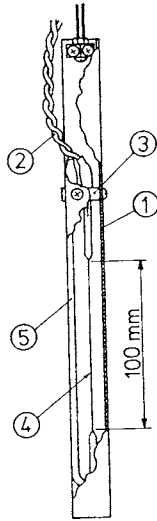


Fig. 3. Liquid-metal probe. 1, guard plate (stainless steel); 2, lead wire; 3, holder (aluminum); 4, capillary (quartz glass); 5, glass tube (quartz glass).

いる絶縁材料が満たさなければならない条件をあげてみる¹⁴⁾。(1)高い比抵抗, 経験的には必要とする最高温度で $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度は必要である。(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, 熔融塩がしみこまないこと。(4)熔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。より具体的に理解するために Fig. 4, Fig. 5 にいくつかのセラミックスの比抵抗(ρ_e)と熱膨張率($\Delta L/L$)の温度依存性を示した。ここでとりあげた物質はいずれも金属酸化物で, 総合的

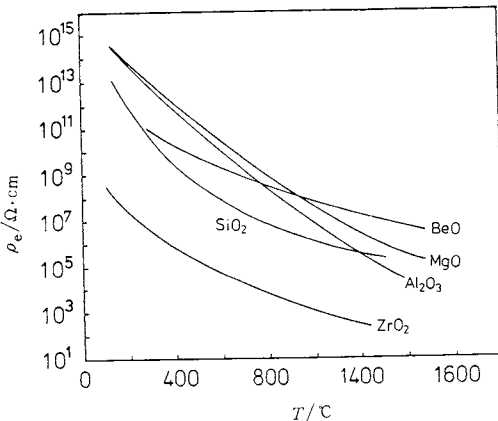


Fig. 4. Temperature dependence of electric resistivity of some ceramics.

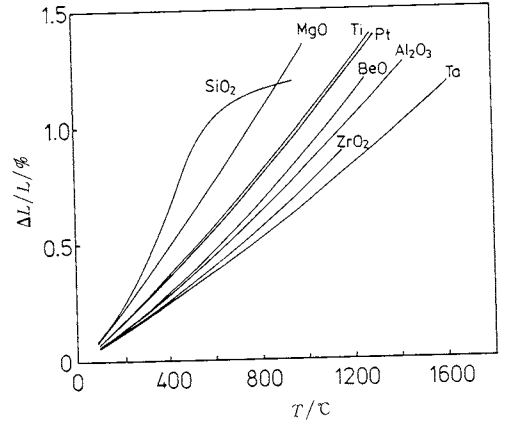


Fig. 5. Temperature dependence of thermal linear expansion of some ceramics.

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 Fig. 5 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率の大きさもあわせて示した。

次にこれらの絶縁物質をいかにして測定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。細線は直径数十 μm で切れやすいため, 絶縁物を直接めりつけたり, 強く吹きつける方法などは適当でなく, また絶縁層の熱抵抗をおさえるためにその厚さは最大でも数 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数 mm と太く, 細線部分に比べ熔融塩に触れる面積が圧倒的に広いので, ある程度厚い被膜(数百 μm ~ 数 mm)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。

以上のような種々のポイントを考慮して, ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 を絶縁材料として選び, Fig. 6 のような測定用プローブに各種の膜生成方法により絶縁を試みた。このプローブでは, 白金細線⑤は強度を考慮して直径 $30 \mu\text{m}$ 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および絶縁材料に近い金属でなければならず, ここではチタンを用いた。試料容器には高純度アルミナるつば⑦を使用した。これは金属と熔融塩の電気的結合を避けるためで, 同様の意味で試料に直接入る C-A 熱電対⑥もアルミナでシースされている。前述の3種の絶縁材料を用い, 細線と細線支持部に分けて種々の方法により膜を生成させてみた。Table 1 には試み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してみる。

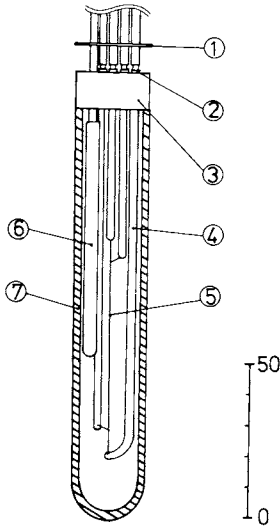


Fig. 6. Ceramic coated probe. 1, Radiation shield; 2, alumina tube; 3, disc (SUS304); 4, titanium leads; 5, Pt wire ($\phi 30 \mu\text{m}$); 6, thermocouple sheathed by alumina; 7, alumina cell.

ZrO₂ 膜の生成法としては、有機酸塩の塗膜熱分解法を用いた。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。実際には、どぶづけでプローブ全体に塗布剤(オクチル酸ジルコニウム)をつけた後、約 600℃ で熱分解させて ZrO₂ 膜を生成させ、膜が必要な厚みになるまでくり返した。このようにして生成した ZrO₂ 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、絶縁抵抗が低く高温では使用に無理があった。

Al₂O₃ は古くから使われているセラミックスであるため、その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、細線支持部にはプラズマ溶射を試みた。スパッタ法を適用するには、スパッタ

装置の大きさの制約から Fig. 7 に示すような薄いアルミナ基板に長方形の穴をあけ、Ni-Cu をプリントしてリード線とし、この穴の部分に直径 15 μm の白金細線を四端子式にスポット溶接したものである。このプローブにスパッタ法で生成した Al₂O₃ 膜は、細線中央部には十分ついたが、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 等の不活性ガス的高温プラズマ炎の中にセラミックスの微粉末を注入し、目的の素材へ吹きつけコーティングする方法である。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ためには表面の封孔処理が必要であった。

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。後者のコーティング材としては Si(OC₂H₅)₄ (商品名グラスカ 90) を用いた。このコーティング材を金属表面に塗布し、約

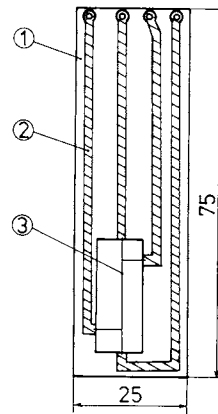


Fig. 7. Plate type probe for sputtering. 1, Alumina plate; 2, print pattern (Ni-Cu); 3, Pt wire ($\phi 15 \mu\text{m}$).

Table 1. Applied insulation materials and their coating techniques.

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

150℃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ピンホールのないSiO₂膜が作れることで、特にプラズマ溶射のような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0.2~0.3μmであり、20回くり返して膜生成を行った直径30μmの白金細線の断面をFig.8に示した。この程度の厚みであれば、高温での熱膨張差によるクラックの発生はみられなかった。

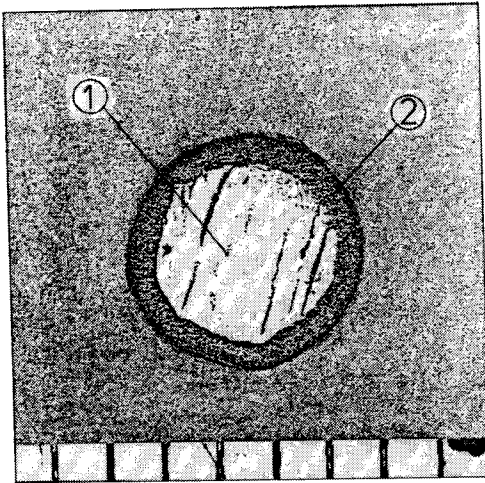


Fig. 8. Cross section of ceramic coated wire. 1, Pt wire (ϕ 30 μ m); 2, SiO₂ insulation layer.

これまで述べてきたような各種の絶縁方法を組合わせていくつものプローブを作成し、その性能を実際の測定により実験的に評価した。その評価方法としては、高温での液体の熱伝導率標準物質がなく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設けた。(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20MΩ以上あること。(3) $\Delta T - \ln t$ の直線関係が2~3秒まで得られること。(4)同一条件下での測定値の再現性が見積られる精度以内であること。試料としてはNaNO₃とKNO₃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SiO₂膜が最も高温まで使用できることがわかった。また細線支持部については、下部層にプラズマ溶射によるAl₂O₃、その上に封孔処理として細線の絶縁と同じSiO₂を用いる方法が最も良いことが確かめられた。

5. 熔融塩熱伝導率の測定

最終的に最も良いと評価されたプローブおよび測定シ

ステム全体の信頼性を確認する意味で、過去に比較的数量多く測定されているKNO₃の熱伝導率を予備的に測定した。測定回路についてはここでは紙面の都合上省略するが、詳細は文献15)を参照されたい。今回の測定値を過去のものとおわせてFig.9に示した。測定精度は±2%と見積られる。今回の結果は、350℃付近でのWhiteら¹⁹⁾の測定値と精度内で一致するが、これまでの測定例のなかで最も低く、大きいところではその差は30%以上にも達している。また温度に対しての熱伝導率の勾配も弱い負で、他の測定例とは異なっている。これらのことは、過去の測定がすべて定常法であり、高温での対流の影響があらわれているものと推察される。

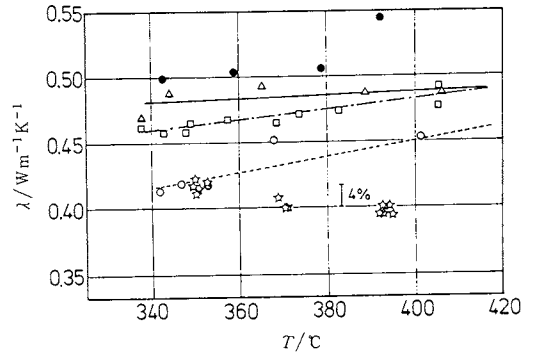


Fig. 9. The thermal conductivity of molten KNO₃.
 --△-- ; Gustafsson et al.¹⁶⁾,
 --□-- ; McDonald et al.¹⁷⁾,
 ● ; Bloom et al.¹⁸⁾,
 --○-- ; White et al.¹⁹⁾,
 ☆ ; Present work.

6. おわりに

考えられる絶縁方法はすべて試してみようという方針で、非定常細線法を熔融塩の熱伝導率測定に適用しようとしてきた筆者らの研究室の試みを紹介した。まだ完成とはいいがたいが、最近のセラミックス技術の進歩の早さをみると、そう遠くないうちにこの方法のゴールが見えてくるのではないかと考えている。

文 献

- 1) T. Omotani, Y. Nagasaka and A. Nagashima, *Int. J. Thermophys.* 3, 17 (1982).
- 2) J. J. Healy, J. J. de Groot and J. Kestin, *Physica* 82C, 392 (1976).
- 3) B. Stålhane and S. Pyk, *Tek. Tidskr.* 28, 389 (1931).
- 4) J.F.T. Pittman, Ph.D. Thesis, Univ. of London (1968).

- 5) J. W. Haarman, Ph.D. Thesis, Technical University of Delft (1969).
- 6) Y. Nagasaka and A. Nagashima, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **14**, 1435 (1981).
- 7) F. Dietz, J. J. de Groot and E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85**, 1005 (1981).
- 8) P. Baruël, Danish Atomic Energy Commission Research Establishment Risø Report No. 264 (1972).
- 9) 長坂雄次, 長島 昭, 日本機械学会論文集 **B 47**, 1323 (1981).
- 10) Y. Nagasaka, H. Okada, J. Suzuki and A. Nagashima, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 859 (1983).
- 11) 川又和彦, 北出真太郎, 長坂雄次, 長島 昭, 第23回日本伝熱シンポジウム講演論文集 662 (1986).
- 12) 星 雅也, 長島 昭, 日本機械学会論文集 **B 47**, 478 (1981).
- 13) T. Omotani and A. Nagashima, *J. Chem. Eng. Data* **29**, 1 (1984).
- 14) 唐沢 毅, 長坂雄次, 長島 昭, 日本機械学会論文集 **B 52**, 940 (1986).
- 15) N. Kawaguchi, Y. Nagasaka and A. Nagashima, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 1788 (1985).
- 16) S. E. Gustafsson, N. O. Halling and R. A. E. Kjellander, *Z. Naturforsch.* **23a**, 44 (1968).
- 17) J. McDonald and H. T. Davis, *J. Phys. Chem.* **74**, 725 (1970).
- 18) H. Bloom, A. Doroszkowski and S. B. Tricklebank, *Aust. J. Chem.* **18**, 1771 (1965).
- 19) L. R. White and H. T. Davis, *J. Chem. Phys.* **47**, 5433 (1967).

〈書 評〉

「エクセルギー講義」

押田勇雄著

発行 (株)太陽エネルギー研究所

(総計200頁)

本書は、長い間太陽エネルギーの研究に携わり、太陽エネルギーが資源エネルギーでなく環境エネルギーであることを説いて来た著者が、エクセルギーによる熱力学の再構築を試みたものである。1. エクセルギーの系譜, 2. エクセルギーの基礎, 3. 混合のエクセルギー, 4. 化学エクセルギー, 5. 力学エクセルギー, 電磁エクセルギー, 放射エクセルギー, 6. エクセルギーの逓減, 7. エクセルギーの変換, 輸送, 貯蔵, 8. エクセルギーの応用の8章から成っている。終始一貫して「エントロピー」を使わず、「エクセルギー」のみでまとめられている。これにより、初めて、熱エネルギーが他のエネルギーと同等に扱えることが示されている。随所にエクセルギーの観点からの興味深い指摘もある。

エクセルギーが環境を標準とした量であるため、その有用性は、集熱器や乾燥、除湿、吸収冷凍機といった、

比較的環境と強く係った応用例で遺憾なく発揮されており、説得力もある。応用については、さらに詳細に各分野別に刊行することも考えられているようなので、今後期待したい。

化学反応に関係した第4章は、当然のことながら、従来のギブスエネルギーによる理論、ないしは化学者を強く意識した記述となっている。たとえば「化学者が長い間追求してきた親和力の本体が実はギブス自由エネルギーではなく、エクセルギーであった」という指摘がある。また「エクセルギーを使いながら、しかも環境に無関係な基準状態を設定して、議論を進めることは矛盾している」との指摘もある。その通りだと思われる方、あるいは完全にそう言い切れるであろうかと思われる方がおられると思う。一読をお勧めしたい。

尚、本書は一般書店では取り扱っていない(一部の大学生協でのみ取り扱っている)。下記の発行所へ直接申し込む必要がある。(電総研 神本正行)

株式会社 太陽エネルギー研究所

〒182 東京都調布市小島町1-34-1-304

電話(0424)85-6442/振替:東京3-100293