

# ステップ状加熱法による熱拡散率測定 と高温融体への適用

(昭和61年5月19日受理)

荒木 信幸\*

## 1. まえがき

ステップ状加熱法は、試料を直接または間接的にステップ状に加熱したとき、その加熱面から少し離れた位置における温度応答から熱拡散率を求めるものである。この方法は、当初、小林ら<sup>1,2)</sup>によって固体試料に対して開発されたものであるが、その特徴を生かして液体試料特に熔融塩などの高温融体に適用する試みが種々行われている。

ステップ状加熱法は、レーザパルス法等と比較して、加熱源として赤外線ランプやキセノンアークランプさらには金属薄板の電気抵抗加熱などの安価で低エネルギー密度のものが使用できる。これはステップ状加熱時間が5~10秒程度と長いので低エネルギー密度でも応答温度の測定に必要な信号が得られるからである。このことは、加熱面の温度上昇を小さくおさえることができることも意味している。さらに、これらの加熱源は広い面積を均一に加熱することができるので、熱流の一次元性を実現するのは容易であり、液体や気体など容器を必要とする試料に対し有利である。

本稿では、固体試料に対するステップ状加熱法の測定原理について概説し、どのような過程を経て高温融体の測定ができるようになったかについて述べる。

## 2. 固体試料に対する熱拡散率測定法

### 2.1 測定原理<sup>1)</sup>

Fig. 1のように、初期温度 $T_0$ で周囲と熱平衡状態にある無限平板状試料について考える。この平板の前面を一定強さの熱流束 $Q$ でステップ状に加熱したときの裏面の温度応答はFig. 2のようになる。ここで、横軸はフーリエ数であり、縦軸は温度上昇 $\theta(0, t)$ を加熱熱流束 $Q$ と試料の熱伝導率 $\lambda$ によって無次元化した量である。 $a$ は試料の熱拡散率、 $t$ は加熱開始よりの時間、 $l$ は試料厚さ、 $\alpha$ はステップ状加熱による温度上昇のため試料両面から失われる熱量を規定するパラメータである。固体

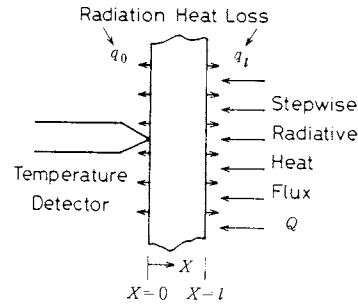


Fig. 1 Schematic diagram of a sample in the solid phase (infinite slab).

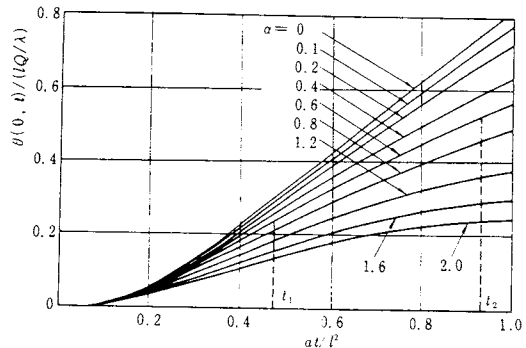


Fig. 2 Dimensionless temperature rise vs. Fourier number ( $F_0 = at/l^2$ ) at the rear surface of the slab.

試料の場合は真空中に置かれることが多いので、熱損失パラメータ $\alpha$ は次式で表される。

$$\alpha = 8 \epsilon_0 \sigma T_0^3 / (ac\rho)$$

ここで、 $\epsilon_0$ は試料の周囲に対する形態係数を考慮した相当ふく射率、 $\sigma$ はステファン・ボルツマンの定数、 $c$ は比熱、 $\rho$ は密度である。

縦軸の無次元温度上昇における熱流束 $Q$ と熱伝導率 $\lambda$ は2つの時刻 $t_1$ と $t_2$ における温度上昇の比をとると消去できて、その温度比はFig. 3に示すようにフーリエ数と $\alpha$ の関数となる。ここでは、 $t_2 = 2t_1$ である。 $\alpha$ が既

\* 静岡大学工学部エネルギー機械工学科：浜松市城北  
 3-5-1 〒432

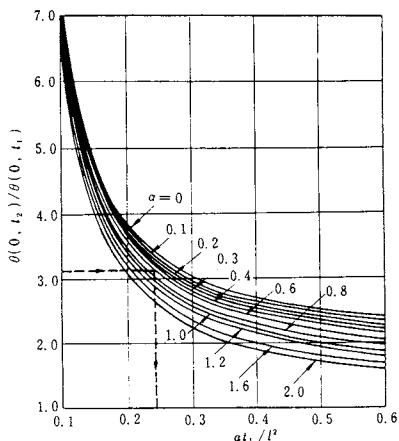


Fig. 3 Temperature ratio vs Fourier number for the infinite solid slab.

知であれば、測定した温度上昇曲線から  $t_1$  と  $t_2$  とにおける温度比を求めると、その比に対するフーリエ数  $at_1/l^2$  が Fig. 3 の矢印のようにして求められる。  $l, t_1$  は既知であるので、試料の熱拡散率  $a$  が決定される。 $\alpha$  の値は 400℃ 程度までは小さいので無視してよいが、それ以上の温度では  $\alpha$  の値を与える必要がある。しかし、 $\alpha$  には求めるべき熱拡散率が含まれているので、最初適当な近似値を使用して  $\alpha$  を定め、それによりフーリエ数を求める。このフーリエ数より得られる熱拡散率は真値に近くなっている。この操作を数回繰返せば、求めるべき熱拡散率  $a$  の真値に収束する。

なお、試料を円柱状として、そのすべての面からふく

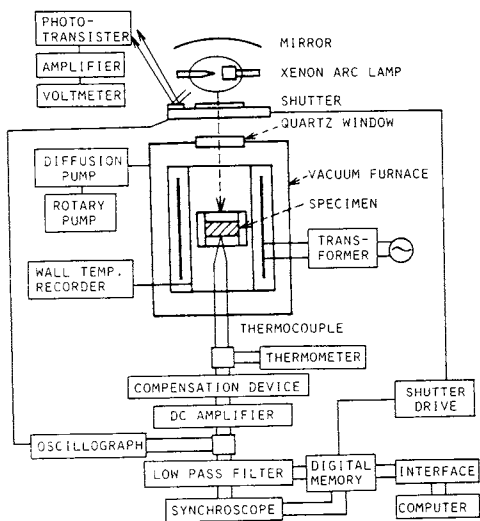


Fig. 4 Block diagram of a measuring apparatus for a solid sample.

射熱損失がある場合についても解析されている<sup>2)</sup>。

### 2.2 測定装置

固体試料に対する測定装置の例を Fig. 4 に示す<sup>3)</sup>。試料は直径 8~15 mm の円板状で、高真空に保たれている電気炉内の中心部に置き、所要の温度まで昇温する。最近では 1300℃ の温度まで測定できるようになった<sup>4)</sup>。試料温度が一定値に達したところで、上部のキセノンアークランプによりシャッターを介してステップ状に試料表面を加熱する。試料裏面の温度上昇は細い熱電対により検出し、電圧補償回路、増幅器などを通してデジタルメモリに記録される。さらに、パソコンに連絡し、データの処理を自動的に行う。

### 3. 高温融体への適用

ステップ状加熱法を溶融塩などの高温融体に適用するには、固体試料と異なった扱いをしなければならない。その主な点を列挙すると、①試料のための容器を必要とすること、②その容器は耐食性、耐熱性が要求されること、③固体からの溶融過程を経るため体積の大きな変化を考慮しなければならないこと、④透明な試料が多いので加熱方法に工夫が必要なこと、⑤試料自身の対流が発生し易いこと、⑥分解や蒸発などによる気泡が発生し易いこと、などである。これらの難点を解決するため種々の方法が開発されてきたが、試料すなわち容器の形状およびステップ状に加熱する方法によって次の 3 種類に大別される。1) 試料が半無限にひろがっていて、ステップ状発熱源と熱電対をセットしたプローブを試料に浸す場合(プローブ法と略称)<sup>5,6)</sup>、2) 試料を薄い層内に入れ、試料上面で金属をステップ状に発熱させ、下面すなわち容器の底面において温度応答を測定する場合(容器をセラミックで作製したことが多いので、セラミックセル法と略称)<sup>7~9)</sup>、3) 試料を満した容器の表面をふく射加熱し、容器の裏面において応答温度を測定する場合(三層セル法と略称)<sup>10,11)</sup>。これらの方法の概略を次に説明する。

#### 3.1 プローブ法による測定<sup>5,6)</sup>

前述のように高温融体を試料とするには種々の困難を伴うので、できる限り簡便に測定することをまず試みた。すなわち、るつぼのようなものに試料を溶融した後、ステップ状発熱源と熱電対とをセットしたプローブを試料に浸し、あたかもテスターで電気抵抗を測定するように熱拡散率を測定することを目指した。

このような目的で作製した装置の例を Fig. 5 に示す。試料をるつぼ 16 に入れ、ヒータ 17 で加熱溶融する。ステップ状発熱板 13 は厚さ 0.1 mm のステンレス板であり、スイッチ 18 を入れ、バッテリー 20 より電流を流して発熱

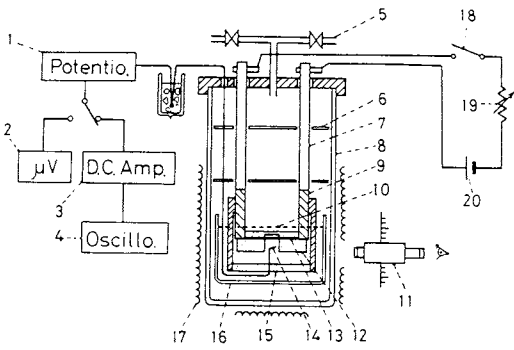


Fig. 5 Schematic diagram of a measuring apparatus for a liquid sample (infinite medium). 5; Vacuum outlet and inert gas inlet, 6; Radiation reflecting plate, 7; Cu electrode, 8; Quartz cell, 9; Ni electrode, 10; Level of sample liquid, 11; Travelling microscope, 12; Skirt (BN), 13; Ni heater plate, 14; Thermocouple, 15; Thermocouple holder, 16; Quartz pot, 17; Electric furnace heater.

させる。発熱板下方  $l$  の距離にある熱電対 14 により温度上昇を測定する。理論的な温度上昇曲線は Fig. 7 における  $\delta=0$  のようになり、温度比を求めると Fig. 8 の  $\delta=0$  の曲線になる。いま、実験により温度比が測定されれば、Fig. 8 よりフーリエ数が求められ、試料の熱拡散率  $a$  が決定される。

このプローブ法による測定は所期の目的を一応達したがる、測定精度はあまり良くなかった。これは、発熱板と温度測定点との距離  $l$  の測定精度が悪かったこと(読取顕微鏡 11 により測定したが、発熱板の位置の確認が難しかった)、試料の対流防止のため BN のスカート 12 を設置したが十分ではなかったこと、ステップ状加熱板の両端の電位差により電流の漏洩や試料の電気分解が起り易かったこと、などが原因であった。

### 3.2 セラミックセルによる測定

発熱板と測温点との距離  $l$  を厳密にし、試料の対流を防止するため次のような対策をとった。Fig. 6 のように厚さの薄い隙間に試料を満し、試料の上面をステップ状に加熱し、試料の下面すなわち容器の底面における温度応答から試料の熱拡散率を求めるようにした。

この場合の温度応答は試料と容器の物性値の組合せで変化する。理論温度上昇曲線を Fig. 7 に示す。ここで、

$$\delta = (1 - \sigma) / (1 + \sigma), \quad \sigma = \sqrt{\lambda_2 \rho_2 c_2 / (\lambda_1 \rho_1 c_1)}$$

であり、添字 1 は試料の物性、添字 2 は容器底部の物性を示す。 $\sigma=1$  すなわち、 $\delta=0$  はプローブ法で述べたように均質な試料中の熱伝導となる。

$t_2/t_1=2$  のときの温度比を計算すると Fig. 8 のよう

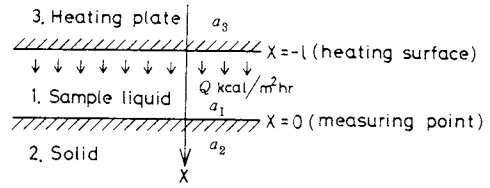


Fig. 6 Schematic diagram of a liquid sample contained in a thin layer.

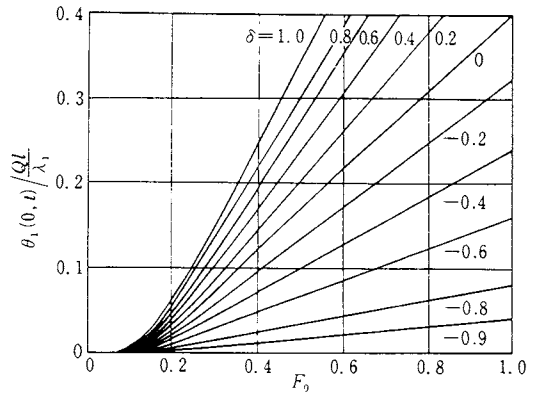


Fig. 7 Dimensionless temperature rise of a liquid sample in a thin layer.

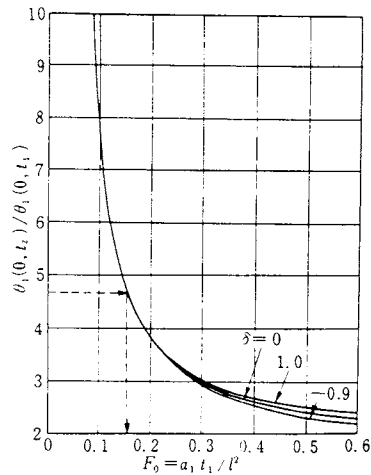


Fig. 8 Temperature ratio vs Fourier number for a liquid sample in a thin layer.

になる。Fig. 7 の温度上昇曲線と異なり、試料と容器の物性値の相違による差異はほとんどなくなり、 $F_0 > 0.3$  の範囲において少しその影響があらわれる。したがって、 $F_0 < 0.3$  で使用すれば、試料のみの熱拡散率を含むフーリエ数の関数となり、温度比を測定することにより試料の熱拡散率が一義的に決定できる<sup>7)</sup>。

この原理にもとづいて製作された測定装置の例を Fig. 9 に示す<sup>8,9)</sup>。試料容器 7 は耐食性を得るためセラミックで作成し、発熱部 10 はセラミック基板に厚さ約 15  $\mu\text{m}$  の白金層をメタライズしたもので、通電によりステップ状に発熱させる。試料容器融塩との絶縁のためメタライズ層はセラミックで薄くコーティングしてある。温度測定は、下部のセラミック基板の上にメタライズされた測温抵抗素子 8 により行う。この素子が絶縁のためにセラミックコーティングが施されている。この装置によりトリウムを含む弗化物溶融塩の熱拡散率が 1000 K の温度まで測定された<sup>9)</sup>。

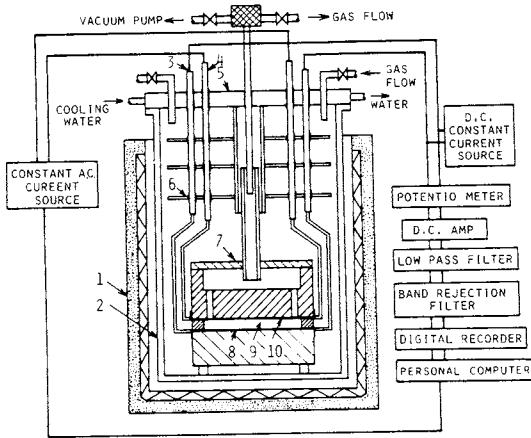


Fig. 9 Schematic diagram of a measuring apparatus using a ceramic cell. 1; Electric furnace, 2; Container, 3,4; Electrode, 5; Water jacket (lid), 6; Radiation shield plate, 7; Ceramic cell, 8; Resistance thermometer, 9; Sample salt, 10; Heating source.

3.3 三層セルによる測定<sup>10,11)</sup>

溶融塩のような高温融体を固体試料のように扱いたいとの要求により三層セル法が開発された。すなわち、試料を封入した容器の表面をふく射エネルギーで加熱し、容器裏面の温度応答から中に満した試料の熱拡散率を求めるものである、理論的には Fig. 10 に示すような三層から成る無限平行平板として試料および容器を考える。表面をステップ状に加熱したときの裏面の温度応答は、試料および容器の物性値、厚さの関数となる。その計算例を Fig. 11 に示す。ここで、 $\theta = \theta_3(l_2 + l_3, t) / (Ql_2 / \lambda_2)$ ; 無次元温度上昇、 $F_{o2} = a_2 t / l_2^2$ ; 試料層(第二層)を基準としたフーリエ数、 $H_{3/2} = c_3 \rho_3 l_3 / c_2 \rho_2 l_2$ ; 第三層と第二層の熱容量比、 $\eta_{3/2} = \sqrt{l_3^3 / a_3} / \sqrt{l_2^2 / a_2}$ ; 熱拡散時間の平方根比、である。図において、 $H_{3/2} = 0$ 、 $\eta_{3/2} = 0$  は第二層のみが存在する単層の場合に相当する。温度比曲線は Fig. 12 のようになる。

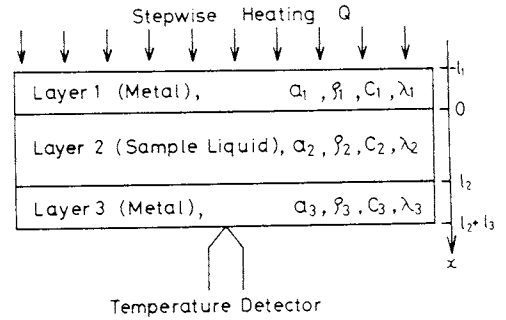


Fig. 10 Schematic diagram of liquid sample cell (three layered-cell).

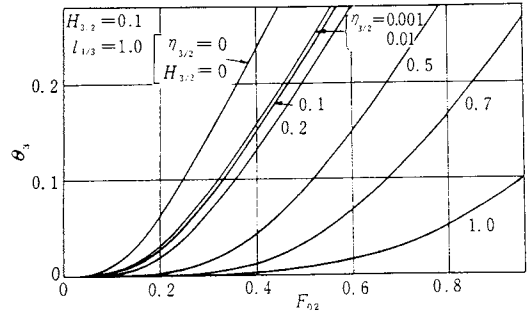


Fig. 11 Dimensionless temperature rise of the three layered-cell.

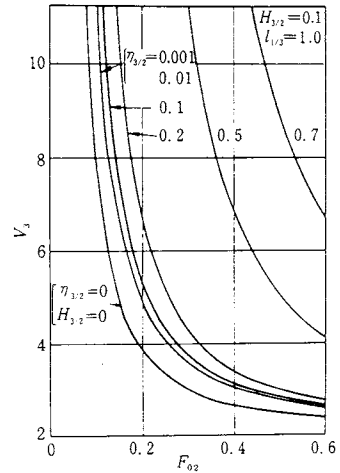


Fig. 12 Ratio of temperature vs Fourier number for the three layered-cell.

試料の熱拡散率  $a_2$  を除いて各層の物性値(熱拡散率, 比熱, 密度)および厚さが既知であって、時間  $t_1$  に対する  $t_2$  の温度比  $V_3$  が測定されれば、Fig. 12 の関係から  $F_{o2}$  に含まれている試料の熱拡散率が求められる。パラメータ  $\eta_{3/2}$  にも  $a_2$  が含まれているので、計算手法とし

ては繰返し計算法を使用する。

Fig. 13 にこの場合の測定装置の概略を示す。試料塩をポット 10 に入れ、電気炉 11 によって加熱する。溶融したことを確認した後、ポット内の弁を開くことにより試料容器 8 に試料を充てんする。そして温度を平衡状態にした後、ヨーソランプ 4 によりシャッター 6 を通して容器表面をステップ状に加熱し、それによる容器裏面の温度応答を熱電対 13 により測定し、記録計 22 に記録した

後、データを処理する。試料容器は直径 30 mm のステンレス鋼板 2 枚とそれを固定するフレームにより構成されている。金属板の厚さは、0.1~0.3 mm のものを使用する。この装置により、溶融炭酸塩や硝酸塩など、1000 K 程度の温度範囲まで測定が行われている。

文 献

- 1) 小林清志, 熊田俊明, 原子力学会誌 **9**, 58 (1967).
- 2) 熊田俊明, 小林清志, 原子力学会誌 **11**, 462 (1969).
- 3) 小林清志, 高野孝義, 機械学会論文集 **48**, 2062 (1982).
- 4) K. Kobayasi, T. Ohmori and Y. Fujimura, *High Temp.-High Press.* **11**, 459 (1979).
- 5) Y. Kato, K. Kobayasi, N. Araki and K. Furukawa, *J. Phys. E* **8**, 461 (1975).
- 6) 小林清志, 荒木信幸, 古川和男, 加藤義夫, 第 9 回伝熱シンポジウム講演論文集 p.133 (1972).
- 7) K. Kobayasi and N. Araki, Proc. 5th Int. Heat Transfer Conf. Vol. V, 247 (1974).
- 8) Y. Kato, K. Furukawa, N. Araki and K. Kobayasi, *High Temp.-High Press.* **15**, 191 (1983).
- 9) Y. Kato, N. Araki, K. Kobayasi and A. Makino, Thermal Conductivity 18 (Proc. 18th Int. Thermal Conductivity Conf.), Plenum Pub. Co. p.95 (1985).
- 10) 荒木信幸, 夏井和司, 機械学会論文集 **49-B**, 1048 (1983).
- 11) 荒木信幸, 越智正明, 小林清志, 機械学会論文集 **49-B**, 1058 (1983).

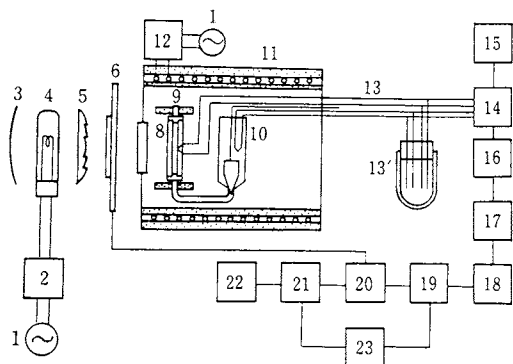


Fig. 13 Schematic diagram of a measuring apparatus using the three layered-cell. 1; Power source, 2; Transformer, 3; Concave mirror, 4; Iodine lamp, 5; Fresnel lens, 6; Shutter, 7; Quartz window, 8; Three layered-cell, 9; Shroud, 10; Pot, 11; Electric furnace, 12; Controller, 13; Thermocouple, 14,19,21; Transfer switch, 15; Potentiometer, 16; Null-adjuster, 17; Amplifier, 18; Filter, 20; Digital memory, 21; Chart recorder, 23; Oscilloscope.

熱測定討論会要旨集の販売について

第20回記念熱測定討論会要旨集

昭和 59 年 11 月 13 日 - 16 日

大阪工業大学記念講堂

ミニシンポジウム

「Development of Microcalorimetry」

上記の熱測定討論会要旨集の残部が少量事務局にありますので、ご希望の方は代金を添えて事務局に申込んで下さい。

いずれも 1 部 3,000 円 (送料込み)

第21回熱測定討論会要旨集

昭和 60 年 9 月 25 日 - 27 日

北海道大学工学部

ミニシンポジウム

「高温熱化学とその応用」