

JAERI-Tech  
97-024



# 熔融塩粘性率測定装置の製作

1997年6月

林 博和・加藤義夫・小川 徹・佐藤 讓\*

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の問合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力公済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1997

編集兼発行 日本原子力研究所  
印 刷 (株)高野高速印刷

熔融塩粘性率測定装置の製作

日本原子力研究所東海研究所燃料研究部

林 博和・加藤 義夫<sup>+</sup>・小川 徹・佐藤 讓\*

(1997年5月13日受理)

熔融塩の粘性率を測定するための回転振動法及び細管法による粘性率測定装置を製作した。回転振動式粘性率測定装置では、振動周期と対数減衰率を時間計測の方法で測定した。測定装置の制御と粘性率の計算（絶対測定）にはパーソナルコンピューターを用いる構成とした。細管式粘性率測定装置は透明石英ガラス製・密封型とし、透明電気炉と組み合わせて直接観察によって流出時間を測定した。後者では蒸留水を標準物質として、相対測定によって粘性率を求めた。熔融塩化カリウムを用いて両装置の検定を行い、測定値と標準値との差は回転振動法では5%以内、細管法では3%以内であることを確認した。

---

東海研究所：〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

+ 原子炉工学部

\* 東北大学

Development of Viscometers for Molten Salts

Hirokazu HAYASHI, Yoshio KATO<sup>+</sup>, Toru OGAWA and Yuzuru SATO\*

Department of Chemistry and Fuel Research  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received May 13, 1997)

Viscometers specially designed for molten salts were made. One is an oscillating cup type and the other is a capillary type. In the case of the oscillating cup viscometer, the viscosity is determined absolutely through the period and the logarithmic decrement of oscillation with other physical parameters. The period and the logarithmic decrement are calculated from the time intervals between two photo-detectors' intercepts of the reflected laser beam. The capillary viscometer used is made of quartz and the sample is sealed under vacuum, which is placed in a transparent furnace. Efflux time is measured by direct visual observation. Cell constants are determined with distilled water as a calibrating liquid.

Viscosities of molten KCl are measured with each viscometer. The differences between measured and standard values of molten KCl at several temperatures are within 5% for the oscillating cup viscometer and within 3% for the capillary viscometer.

Keywords : Viscometer, Molten Salt, Oscillating Cup, Capillary, Viscosity

---

+ Department of Reactor Engineering

\* Tohoku University

## 目 次

1. はじめに .....	1
1.1 本研究の目的 .....	1
1.2 粘性率とは .....	1
1.3 測定方法 .....	2
1.4 溶融塩の粘性率データ .....	3
2. 回転振動式粘性率測定装置 .....	5
2.1 測定原理 .....	5
2.2 装置 .....	6
2.3 測定方法 .....	7
2.4 実験 .....	8
2.5 測定データ .....	11
2.6 測定誤差 .....	12
2.7 今後の課題 .....	13
3. 細管式粘性率測定装置 .....	14
3.1 測定原理 .....	14
3.2 装置 .....	15
3.3 測定方法 .....	16
3.4 測定データ .....	18
3.5 実験条件の検討 .....	19
3.6 測定誤差 .....	21
4. まとめ .....	24
謝 辞 .....	24
参考文献 .....	25

## Contents

1. Introduction .....	1
1.1 Purpose of This Study .....	1
1.2 Viscosity .....	1
1.3 Experimental Method .....	2
1.4 Viscosity Data of Molten Salts .....	3
2. Oscillating Cup Viscometer .....	5
2.1 Principle .....	5
2.2 Apparatus.....	6
2.3 Method .....	7
2.4 Experimental .....	8
2.5 Viscosity Data .....	11
2.6 Errors .....	12
2.7 Problem .....	13
3. Capillary Viscometer .....	14
3.1 Principle .....	14
3.2 Apparatus.....	15
3.3 Experimental Method .....	16
3.4 Viscosity Data .....	18
3.5 Experimental Condition .....	19
3.6 Errors .....	21
4. Summary .....	24
Acknowledgments .....	24
References .....	25

## 1. はじめに

### 1.1 本研究の目的

熔融塩はカチオンとアニオンからなるイオン性液体であり、その相互作用は主にクーロン力によるものである。このため熔融塩の中には、高温まで安定な液体として、蒸気圧が低く粘性が小さいなどの特性を持つものがあり、金属精錬などの反応媒体として利用されている<sup>1)</sup>。

近年、原研では熔融塩電解法による窒化物燃料の高温化学再処理(乾式再処理)の研究を進めている<sup>2, 3)</sup>。また超ウラン元素(TRU)を含んだ熔融塩をターゲットとして用いる、陽子加速器によるTRUの消滅処理システムを検討している<sup>4)</sup>。これらの実現のためにはアクチノイドを含んだ熔融塩の多様な物性データが必要である。その中で、粘性率は特に加速器を用いる消滅処理システムの設計には欠かせないものであるが、測定データが不足している。

熔融塩では、代表的な系の基礎実験データをもとにして、その他の系の諸性質の予測を行うことが、比較的容易であると考えられる。その理由は構成粒子間の主な相互作用がクーロン力であるためである。本研究室では分子動力学(MD)法を用いたシミュレーションによる物性予測法の開発を試みている<sup>5, 6)</sup>。

しかし熔融塩の基礎物性データ、特に粘性率データは全般的に不足している上に、信頼性も不明であることが多いため、シミュレーションの適用範囲は限られている。これを拡大するためには、比較的単純な熔融塩系の物性のデータベースを整備し、物性予測のための基礎データを拡充することが必要である。この基礎データは熔融塩型燃料電池の開発、有害廃棄物の熱分解処理など、原子力以外の分野での新たな熔融塩の利用においても有用である。

本研究は、種々の熔融塩の粘性率の測定を可能にし、物性予測のための基礎データを収集するためのものである。

### 1.2 粘性率とは

気体や液体などの流体をかきまぜてからしばらくすると、その動きは減衰していく。これは流体内部の摩擦、即ち“粘性”があるためである。粘性は、流体内に流れの速い部分と遅い部分ができたときに、その相対運動に抵抗する作用が原因で起こる。これによって、流速の速い部分と遅い部分の速度の差は次第に小さくなる<sup>7, 8)</sup>。

粘性の程度を表す粘性率は以下のように定義される。平行な二平面間(距離は $\Delta y$ )に流体が満たされ、下面は速度 $v_1$ 、上面は速度 $v_2$ で同一方向に移動しているとする。ここで上下の面に接する部分の流体はスリップせず各面と同じ速度で移動する。このとき二平面間の流動速度は勾配を持ち、流動速度があまり大きくない場合には流体の各部分が二平面と平行に

層状に流れる(これを層流という)。このとき単位距離当たりの流速の変化量 ( $D$ ) は

$$D = \frac{(v_2 - v_1)}{\Delta y} = \frac{\Delta v}{\Delta y} \rightarrow \frac{dv}{dy} \quad (1.1)$$

である(ここで $\Delta v = v_2 - v_1$ とした)。 $D$ は速度勾配またはずれ速度と呼ばれる。

速度勾配 ( $D$ ) と流速の異なる層の接している面積 ( $A$ ) が大きいほど、粘性による力 ( $F$ ) は大きいと考えられる。多くの流体では式 (1.2) で示すように、それぞれ比例関係にあることが知られている。

$$F = \eta AD \quad (1.2)$$

この比例係数  $\eta$  が粘性率であり、流体の流れ難さ、あるいは粘さを表す。また式 (1.2) を粘性に関するニュートンの法則といい、これが成立する流体をニュートン流体という。粘性率の単位は [Pa·s] である。

粘性抵抗の原因としては、以下に示す二つの機構がある。

- (1) 流速の遅い部分から速い部分へ、またはその逆方向に分子が飛び込む
- (2) 異なる流速を持つ層の分子間の引力による抵抗

それぞれ (1) は気体、(2) は液体の粘性の原因であることが知られている。本研究で対象とする液体の粘性率はその構成粒子間の相互作用の程度を表すものである。

### 1.3 測定方法

これまで、熔融塩の粘性率測定に用いられてきた方法の特徴について以下に記す<sup>9, 10)</sup>。

#### 1.3.1 回転振動法 (Tortional oscillation method)

容器中に液体を満たし、これを細い金属線などで懸垂し回転振動させると、容器中の液体の粘性抵抗によって振動は減衰する。その振動周期と振幅の減衰率から液体の粘性率が求められる。この方法 (Oscillating cup method) は、密封可能ないろいろな材質の容器を使用できるので、化学的に活性な高温融体の測定に有効である。一方、容器中の試料の対流を防ぐために温度分布に注意を払う必要があり、液面に生ずるメニスカスの影響に対する補正は、まだ理論的に十分に確立していない<sup>11)</sup>。また、混合系では容器内で試料の組成が不均一になる可能性がある<sup>12)</sup>。試料液体中に球形や円筒形の物体を吊してその回転振動を測定する方法もあり、それぞれ Oscillating ball method、Oscillating cylinder method と呼ばれる。

#### 1.3.2 細管法 (Capillary flow method)

内径の均一な細管中を一定体積の液体が流れる時間を測定することによって、液体の粘性率を測定する。この方法は理論的な裏付けが最もしっかりしており、装置が簡単で精度の高い測定が可能である。しかし、高温融体に適用する場合には細管の材質の選定と流れの検出に工夫が必要である。



### 1.3.3 回転法 (Rotating cylinder method)

2個の同心円筒の隙間に液体を充填し、一方の円筒を一定の角速度で回転させ、もう一方の円筒が受けるトルクを測定することによって粘性率を求める。この方法は一般に装置の駆動・検出系に摩擦が存在するため、粘性率の大きな液体に適当な方法である。

### 1.3.4 落球法 (Falling ball method)

液体中を球が自然落下するときその速度を測定し、ストークスの式から粘性率を求める。この方法では、かなり粘性率の大きい液体でなければ適用できない。

### 1.3.5 まとめ

Table 1.1に各測定法で測定可能な粘性率の範囲を示す<sup>13)-15)</sup>。

Table 1.1 Method of measuring and the measurable range of the viscosity of molten salts

Method	Range(mPa·s)
Tortional oscillation	<0.1~ 1000
Capillary flow	<0.1~10000
Rotating cylinder	10~
Falling ball	100~

本研究で対象としている熔融塩(アルカリ金属塩化物、ランタノイド塩化物など)の粘性率は0.5~10mPa·s程度である<sup>16, 17)</sup>。この程度の粘性率を測定することができるのは回転振動法と細管法である。粘性率測定装置の検定には20℃、大気圧での水の粘性率の値(1.002±0.001mPa·s)がよく用いられる。これはSwindelsら<sup>18, 19)</sup>によって細管法で測定されたものであり、Berstadら<sup>20)</sup>の回転振動法による測定でもほぼ同じ値(1.0006mPa·s±0.05%)が得られている。熔融塩の場合にも、複数の測定法で同一の測定値が得られた場合に、その値の信頼性は高いと考えられる。そこで、回転振動法と細管法の二種類の測定法によって粘性率測定を行うこととした。

## 1.4 熔融塩の粘性率データ

### 1.4.1 データベース

熔融塩の粘性率はほとんどの場合、他の液体と同様に、温度上昇に伴って指数関数的に減少することが知られている<sup>9)</sup>。熔融塩の種々の物性値を広く収集しているデータベースとして、東北熔融塩データベース(TMSDB)がある<sup>21)</sup>。これには、Janzらによって収集されたデータ<sup>16, 17)</sup>を含んだ密度、電導度、粘性率及び表面張力の物性値が収められている。

#### 1.4.2 測定精度

高温の熔融塩の物性値測定では、試料の純度のほかに装置及び実験の不備が測定誤差の原因になることが多い。そこで、標準物質の測定を行い、信頼性の高いデータと比較することによって装置及び実験方法を検定する必要がある<sup>9)</sup>。

Janzらは Molten Salts Standard Program において高温域 (1080-1210K 程度) では NaCl、中温域 (615-760K 程度) では KNO<sub>3</sub> を標準物質として選び、10 余りの研究機関に種々の物性値の測定を依頼し、その測定結果を検討した。このとき、標準物質は一か所で精製し、試料の純度の影響を除いている。これによる粘性率の測定値の確度は NaCl では 1%、KNO<sub>3</sub> では 2.0% であり<sup>1, 9, 22)</sup>、これらが粘性率の標準値とされている。

アルカリ金属塩化物である NaCl 及び KCl の粘性率を各種方法で測定した最近の測定結果<sup>9), 23)-27)</sup> は比較的よく一致する (Fig.1)。よって、高温域での装置及び実験方法の検定にはこれらの試料を用いることが望ましいと考えられる。

## 2. 回転振動式粘性率測定装置

### 2.1 測定原理

液体を入れた容器を細い金属線などで吊して回転振動させると、容器中の液体の粘性抵抗によって、振動は減衰し最後には静止する。この振動周期と減衰率を測定することによって液体の粘性率を求めることができる。

懸垂系を角度 $\theta_0$ だけねじって放した後の減衰回転振動は式(2.1)で表される。

$$\theta = \theta_0 \exp(-Bt) \cos \omega t \quad (2.1)$$

ここで $\theta$ は振動を始めて時間 $t$ 後の容器の振れ角度、 $B$ は減衰の速さを表す値(減衰定数)、 $\omega$ は角振動数で、振動周期を $\tau$ とすると $\omega = 2\pi/\tau$ である。Fig.2に示すように、角度が極大になるのは $t = 0, \tau, 2\tau, \dots$ の場合である。このときの振幅を $\theta_0, \theta_1, \theta_2, \dots$ とすると、その絶対値は式(2.2)で表される。

$$|\theta_{i+1}| = |\theta_i| \exp(-B\tau) \quad (2.2)$$

よって

$$\frac{|\theta_{i+1}|}{|\theta_i|} = \exp(-B\tau) = \exp\left(-\frac{2\pi B}{\omega}\right) \quad (2.3)$$

$$\ln \frac{|\theta_{i+1}|}{|\theta_i|} = -B\tau = -\frac{2\pi B}{\omega} = -\delta \quad (2.4)$$

となる。ここで、 $\delta$ は対数減衰率である<sup>7)</sup>。

また、Roscoeによると対数減衰率( $\delta$ )と試料の粘性率との関係は、円筒形容器で液体が自由表面を持つ場合には式(2.5)で表される<sup>28, 29)</sup>。

$$\eta = \left(\frac{I\delta}{\pi R^3 H Z}\right)^2 \frac{1}{\pi \rho \tau} \quad (2.5)$$

$$Z = \left(1 + \frac{1}{4} \frac{R}{H}\right) a_0 - \left(\frac{3}{2} + \frac{4}{\pi} \frac{R}{H}\right) \frac{1}{p} + \left(\frac{3}{8} + \frac{9}{4} \frac{R}{H}\right) \frac{a_2}{2p^2} - \left(\frac{63}{128} - \frac{45}{64} \frac{R}{H}\right) \frac{a_4}{4p^4} + \dots$$

$$p = \left(\frac{\pi \rho}{\eta \tau}\right)^{1/2} R$$

$$a_0 = 1 - \frac{3}{2} \Delta - \frac{3}{8} \Delta^2 - \frac{1}{16} \Delta^3 + \dots$$

$$a_2 = 1 + \frac{1}{2} \Delta + \frac{1}{8} \Delta^2 - \frac{1}{16} \Delta^3 + \dots$$

$$a_4 = 1 + \frac{1}{2} \Delta - \frac{3}{8} \Delta^2 - \frac{5}{16} \Delta^3 + \dots$$

$$\Delta = \delta/2\pi$$

$$\delta = \frac{1}{n} \ln(\theta_0/\theta_n)$$

ここで $\delta$ は対数減衰率、 $\tau$ は振動周期、 $\rho$ は試料の密度、 $H$ は液高、 $R$ は容器半径、 $I$ は懸垂系の慣性モーメント、 $\eta$ は粘性率である。 $\eta$ は予め測定しておいた各パラメーターと $\delta$ 及び $\tau$ を用いて式(2.5)から再帰的に求めることができる<sup>14)</sup>。

この式は系を単純な減衰振動方程式

$$I \frac{d^2\theta}{dt^2} + L \frac{d\theta}{dt} + K\theta = 0 \quad (2.6)$$

で記述し、粘性抵抗を表す定数 $L$ を求めるために、容器内の流体にナビエ-ストークスの式と連続の式を適用して、以下の条件で求められた<sup>30)</sup>。

- (1) 振動は微小でありナビエ-ストークスの式中的非線形項は無視できる
- (2) 流体は非圧縮性のニュートン流体である
- (3) 重力以外の外力は無視する
- (4) 流体と容器内面の間のすべりはない
- (5) 円周方向の流体の速度の分布は一定である

式(2.5)は端面と試料のすべりについて補正が必要であるという意見<sup>29)</sup>や、メニスカスの及ぼす影響などに対する考慮がなされていないという意見<sup>31)</sup>がある。しかし、本研究では式(2.5)中のパラメーターを精度よく求め、標準物質の測定によって測定精度を確かめ、これらの補正は必要ないと判断した。

## 2.2 装置

本装置では、試料を入れた容器を吊線で吊し、懸垂系上部の慣性円盤の上下のコイルにより、円盤に誘導電流を流して回転振動を開始させる。そして懸垂系上部の鏡に外部から当てたレーザー光の反射光が2つの光検出器を通過する時間間隔を測定する。これから得られる回転振動の周期、対数減衰率から試料の粘性率を計算する。これらのデータ処理にはパーソナルコンピューターを用いる。本装置は江島、佐藤らの開発した装置<sup>11)</sup>をもとに特に操作性に関して改良を加えて製作したものであり、ブロック図を Fig.3に示し、装置の各部分については以下に記す。

### 2.2.1 回転振動機構系

恒温室中の吊線、反射鏡、慣性円盤、回転駆動コイルと試料容器を吊すための棒及び試料容器で構成されている。吊線上部には位置微調整のための機構がついている。吊線は材質が内部摩擦の小さいPt13%Rhで、直径0.3mm $\phi$ 、長さ390mmのものを用いた。試料容器は熱膨張率が正確に知られており、不活性雰囲気下では熔融塩との反応性が小さいニッケル製で、内径20mm高さ65mmのねじ蓋式の円筒とした。試料の取り外し時に吊線が変形しないように懸垂系を固定できるようにした。

### 2.2.2 回転振動検出回路系

回転振動機構系の反射鏡にレーザー光を当てて、その反射光を検出するためのものであり、レーザー光源、光学系と直線状に配置した3つの光検出器からなる。時間間隔の測定には両

端の検出器を用い、中央の検出器は測定開始を制御するために用いる。

### 2.2.3 加熱炉

独立に制御される三つの電気炉を縦に配置し、石英ガラス管で保護したものであり、上下に移動することができる。測定時には石英ガラス保護管内と回転振動機構系恒温室を密閉し、不活性ガスで満たす。試料の対流を防ぐために容器下部よりも上部の温度を高くできるようにした。

### 2.2.4 恒温水循環器

回転振動機構系の恒温室中の温度を一定に保つためのもので、恒温室の壁内に約 31℃の恒温水を循環させる。

### 2.2.5 データ処理システム部

各光検出器の受光時間間隔を測定し、それから粘性率を計算するためのものであり、光検出器に接続された時間計測インターフェイスとパーソナルコンピュータ (NEC PC-9801Vm) 及びソフトウェアからなる。

### 2.2.6 雰囲気調整系

測定時に石英ガラス保護管内と恒温室内を不活性ガスで満たすためのものであり、真空ポンプとヘリウムガス供給系からなる。

## 2.3 測定方法

対数減衰率 ( $\delta$ ) と振動周期 ( $\tau$ ) の測定には時間計測法を用いた。これは、懸垂系に取り付けた反射鏡によって反射されるレーザー光を 2 個の光検出器で検出し、その時間間隔を測定するものである。

検出器間を結んだ線上に投影される光点の軌跡は式 (2.7) で表される (Fig.4)。

$$Y = A \exp(-Bt) \sin(\omega t) + C \quad (2.7)$$

ここで  $A$  は初期振幅であり、 $C$  は  $t = 0$  のときの軌跡の位置である。また、Fig.4 の L 及び -L の位置に光検出器を置き、一周期につき  $t_1, t_2, t_3, t_4$  の 4 つの時間を測定し、式 (2.7) の 4 個のパラメーター ( $A, B, \omega, C$ ) を求める。これを非線形の最小自乗法で行うのは困難であるため、以下に示す近似計算法を用いた<sup>11)</sup>。

まず仮に減衰が全くない場合を考えると、式 (2.7) は以下のようなになる。

$$\begin{aligned} Y &= A \sin(\omega t) + C & (2.8) \\ \tau' &= t_1 + t_2 + t_3 + t_4 \\ \omega &= 2\pi/\tau' \end{aligned}$$

ここで

$$A = \frac{2L}{\sin(\pi(1/2 - t_1/\tau')) - \sin(\pi(3/2 - t_3/\tau'))} \quad (2.9)$$

$$C = \frac{A}{\sin(\pi(1/2 - t_1/\tau')) - \sin(\pi(3/2 - t_3/\tau'))}$$

である。波形が一周の間は減衰せず、次の周期の最初で振幅が小さくなると仮定すると、減衰数  $B$  は  $i$  及び  $(i+1)$  番目の  $A$  の値から

$$B = \frac{1}{\tau'} \ln \left( \frac{A_{i+1}}{A_i} \right) \quad (2.10)$$

$$\delta = B\tau' = \ln \left( \frac{A_{i+1}}{A_i} \right) \quad (2.11)$$

となる。この仮定が成り立つのは、 $C$  が非常に小さく、また一周の間は減衰が非常に小さい場合に限られる。これを第一近似とする。

次に減衰を伴う波形を考える。Fig.5(a) から見掛けの周期 ( $\tau'$ ) は真の周期 ( $\tau$ ) よりも大きいことがわかる。Fig.5(b) に二つの連続した周期 ( $i$  周期目と  $(i+1)$  周期目) の前半を示す。ここで

$$\tau' - \tau = t_a \quad (2.12)$$

であるが、これを直接測定することはできない。そこで  $t_{1,i}$  を  $i$  周期目での  $t_1$  とすると、

$$t_{1,i} - t_{1,i+1} = t_a + t_b \quad (2.13)$$

が成り立つことから、実測できる左辺の値を右辺の二つの項に分割することにする。一次微分係数が 0 となる時刻で前半、後半に分割するとそれぞれの時間は

$$t_{1st} = \frac{\tan^{-1}(\omega/B)}{\omega}$$

$$t_{2nd} = \frac{\pi - \tan^{-1}(\omega/B)}{\omega} \quad (2.14)$$

となる。この比率で実測値 ( $t_{1,i} - t_{1,i+1}$ ) を分割すると

$$t_a = (t_{1,i} - t_{1,i+1}) \times \frac{\tan^{-1}(\omega/B)}{\pi} \quad (2.15)$$

$$\tau = \tau' - (t_{1,i} - t_{1,i+1}) \times \frac{\tan^{-1}(\omega/B)}{\pi} \quad (2.16)$$

となる。この  $\tau$  を式 (2.9)-(2.10) の  $\tau'$  に代入して  $\delta$  を求め、これを第二近似値とする。これは  $10^{-5} \sim 10^{-3}\%$  の相対誤差しか含まない<sup>11)</sup> ので、第二近似値を採用することにした。

また、粘性率の計算には、試料を入れて測定した対数減衰率と試料を入れた場合と同じ条件で測定した空容器の対数減衰率の差を、試料による正味の対数減衰率として用いた。

## 2.4 実験

粘性率の計算のために必要な、容器が空の場合の懸垂系の慣性モーメント及び対数減衰率の測定と、実測が困難な試料温度を決定する方法について示す。

## 2.4.1 測定法

(1) 懸垂系の慣性モーメント ( $I$ )

懸垂系の慣性モーメントは懸垂線周辺の雰囲気と温度に依存することが知られている<sup>11)</sup>。本装置では不活性で粘性が小さな He ガス雰囲気 (1 気圧弱) とし、温度を  $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  に保つことにした。He ガスの粘性率は  $310\text{K}(36.85\text{ }^{\circ}\text{C})$ 、1 気圧で  $20.35\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$  であり、圧力による変化は小さい<sup>32)</sup>。

本装置のような懸垂系では、振動周期と懸垂系の慣性モーメントは次のような関係がある。

$$\tau = 2 \left( \frac{2\pi I L}{r^4 G} \right)^{1/2} \quad (2.17)$$

ここで、 $\tau$  は振動周期、 $I$  は慣性モーメント、 $r$  は吊線の半径、 $G$  は吊線の剛性率、 $L$  は吊線の長さである。吊線部分の温度が一定である場合には  $r, G, L$  は一定であることから、

$k = 2(2\pi L/r^4 G)^{1/2}$  とすると、

$$\tau = kI^{1/2} \quad (2.18)$$

となる。

懸垂系の慣性モーメント ( $I$ ) は、慣性モーメントが既知の補助円盤 ( $I_1$ ) を慣性円盤に取り付けた場合と取り付けない場合の振動周期の測定値 ( $\tau_0$  と  $\tau$ ) から式 (2.19) によって求めた。

$$I = I_1 \frac{\tau_0^2}{\tau^2 - \tau_0^2} \quad (2.19)$$

補助円盤は慣性モーメント ( $I_1$ ) が  $248.92\text{gcm}^2$  のものを用いた。 $I$  の値は室温付近で  $630\text{gcm}^2$  程度であった。

(2) 対数減衰率 ( $\delta_0$ )

空容器について 2.2 及び 2.3 に示した方法で測定した。

## 2.4.2 高温でのデータ

$\delta_0$  と  $I$  は、測定容器の熱膨張や雰囲気ガスの粘性率の変化などに起因する温度依存性があるため、実際の測定と同じく高温での測定を行った。また試料の温度は直接測定することができないので、あらかじめ測温部の温度と試料温度の関係を調べた。

## (1) 試料温度の較正

本方式では回転振動する容器中の試料の温度を直接測定することはできないため、試料容器近傍に温度測定用の熱電対を配置した。試料温度を決定するために、容器に熱電対をつけて測温し、近傍温度と容器温度の関係をあらかじめ調べた。このときの温度調整器の設定値 ( $T_{\text{cont}}$ )、容器近傍温度 ( $T_{\text{near}}$ )、容器温度 ( $T_{\text{cup}}$ ) 及びその差  $\Delta = T_{\text{cup}} - T_{\text{near}}$  を Table 2.1 と Fig. 6 に示す。Fig. 6(a) に示すように、近傍温度と容器温度の間には直線関係が成り立つ。粘性率測定時には近傍温度から容器温度を換算して試料の温度とした。

Table 2.1 Temperature of the cup and the thermometer near the cup

$T_{\text{cont}}(^{\circ}\text{C})$			$T_{\text{near}}(^{\circ}\text{C})$			$T_{\text{cup}}(^{\circ}\text{C})$			$\Delta(^{\circ}\text{C})$
1	2	3	upper	lower	average	upper	lower	average	
430	430	435	405.2	403.0	404.1	408.9	407.4	408.2	4.1
630	630	635	606.7	606.0	606.4	611.5	610.6	611.1	4.7
810	810	820	786.7	788.5	787.6	792.8	792.3	792.6	5.0
1010	1010	1015	986.1	988.0	987.1	993.4	992.0	992.7	5.6

(2) 高温での $\delta_0$ と $I$ 

Fig.7に高温での $\delta_0$ と $I$ の測定結果を示す。粘性率の計算には、これらを最小自乗法を用いて温度の一次関数で表して用いた。ここで、高温での慣性モーメントは式(2.20)を用いて計算した。

$$I(T) = I_{RT} \times \left( \frac{\tau(T)}{\tau_{RT}} \right)^2 \quad (2.20)$$

ここで $I_{RT}$ 及び $\tau_{RT}$ はそれぞれ室温での値である。空容器のデータは、使用する容器毎に測定しておかなければならない。しかし今回は、容器の形状がほぼ同じであるので高温での測定は容器1のみとして、温度係数はそれを用いた。空容器(No.1)の測定データをTable2.2に示す。

Table 2.2 Data of the empty cup(No.1)

temperature	logarithmic decrement	period	moment of inertia
$t/^{\circ}\text{C}$	$\delta_0$	$\tau/\text{s}$	$I/\text{gcm}^2$
25.5	0.00225 ± 0.00002	3.88038	629.590
380	0.00237 ± 0.00002	3.88274	630.356
581	0.00242 ± 0.00003	3.88425	630.846
774	0.00242 ± 0.00006	3.88536	631.207
972	0.00245 ± 0.00005	3.88712	631.779

最小自乗法により、対数減衰率( $\delta_0$ )及び慣性モーメント( $I/\text{gcm}^2$ )と温度( $t/^{\circ}\text{C}$ )の関係は

$$\delta_0 = 0.00227 + 2.026 \times 10^{-7}(t - 20)$$

$$I = 629.544 + 2.234 \times 10^{-3}(t - 20)$$

で表される。Table2.3には各容器のパラメーターを示す。



Table 2.3 Parameters of the empty cups

cup No.	1	2
$\delta_0$	0.00229(R.T.)	$0.00278 + 2.03 \times 10^{-7}(t - 20)$
$I/\text{gcm}^2$	629.59(R.T.)	$622.07 + 2.23 \times 10^{-3}(t - 20)$
$R/\text{cm}(20^\circ\text{C})$	0.99	1.01

## (3) 容器半径の補正

高温では試料容器は膨張する。高温での容器半径はニッケルの熱膨張率<sup>11, 33)</sup>(式 (2.21))から計算した。

$$\Delta l/l_0 = -5.901 \times 10^{-3} + 1.831 \times 10^{-5}T - 2.602 \times 10^{-9}T^2 + 1.447 \times 10^{-12}T^3 \quad (2.21)$$

ここで  $T$  は絶対温度であり、式 (2.21) は  $895 < T/\text{K} < 1500$  において成り立つ。

## 2.5 測定データ

今回は測定精度を確認するために、室温において蒸留水<sup>13)</sup>及び JIS に定められた粘度計校正用標準液 JS 2.5<sup>34)</sup>、また高温において熔融 KCl(1.4.2) の粘性率測定を行った。

容器の半径と液面高さの比 ( $H/R$ ) が 4 程度よりも大きい場合にのみ、信頼性の高い測定値が得られることが知られている<sup>11)</sup>。本測定では、容器半径は約 1cm なので液面高さが 4cm 以上になるように試料を入れた。

測定結果を Table 2.4 と Fig.8 及び 9 に示す。密度は各文献値を用いた<sup>34)-37)</sup>。これらの測定結果を文献値<sup>13, 24, 25, 34)</sup>と比較すると、蒸留水と JS2.5 では誤差 8%以内、熔融 KCl では誤差 5%以内で一致した。

Table 2.4 Data of water, JS2.5 and molten KCl

sample	cup	$T$	weight	$\rho$	$H$	$\delta$	$\tau$	$\eta$
	No.	$^\circ\text{C}$	g	$\text{gcm}^{-3}$	cm		s	mPa·s
water	1	26.0	17.350	0.9967	5.65	$0.01000 \pm 0.00005$	3.886	$0.88 \pm 0.02$
JS2.5	1	25.7	13.180	0.7774	5.51	$0.01070 \pm 0.00003$	3.887	$1.82 \pm 0.01$
KCl	2	847	22.500	1.4827	4.74	$0.01200 \pm 0.00005$	3.868	$0.89 \pm 0.01$
KCl	2	899	22.500	1.4254	4.93	$0.01156 \pm 0.00001$	3.868	$0.77 \pm 0.01$

## 2.6 測定誤差

## 2.6.1 各パラメーターの測定誤差の影響

データの測定誤差の影響を考察するために、実測した実験データの各パラメーターを変化させた場合の粘性率を計算する。Table2.5に水の粘性率と各パラメーターの実測例を示す。括弧内には測定誤差を示す。Table2.6にはこのときの各パラメーターを変化させた場合の粘性率の計算値の変化の割合を示す。

Table 2.5 Experimental result of water

weight	$R$	$\rho$	$I$	$\tau$	$\delta$	$\delta_0$	$\eta$
g	cm	g/cm <sup>3</sup>	gcm <sup>2</sup>	s			mPa·s
17.71	0.990	0.9967	629.6	3.8864	0.01000	0.00229	0.829
(0.1%)	(1%)	(0.1%)	(0.1%)	(0.1%)	(0.5%)	(0.5%)	(1%)

Table 2.6 Results of calculation with changing parameters

change	weight	$R$	$\rho$	$I$	$\tau$	$\delta$
-1.0%	+2.41%	+3.26%	-0.97%	-2.53%	+0.97%	-3.26%
-0.3%	+0.72%	+0.97%	-0.36%	-0.84%	+0.24%	-0.97%
-0.1%	+0.24%	+0.24%	-0.12%	-0.24%	+0.00%	-0.36%
+0.1%	-0.24%	-0.36%	+0.00%	+0.24%	-0.12%	+0.24%
+0.3%	-0.72%	-0.97%	+0.24%	+0.72%	-0.36%	+0.97%
+1.0%	-2.41%	-3.14%	+0.84%	+2.41%	-1.09%	+3.26%

Table2.6は、各パラメーターの測定誤差が粘性率に及ぼす影響を示す。例えば重量が-1.0%変化すると粘性率は+2.41%変化する。今回の測定では、容器内径の測定誤差(±1%)に起因する粘性率の誤差が一番大きく3%程度であることがわかる。また粘性率のばらつき(±1%)は対数減衰率 $\delta$ のばらつき(±0.5%)に起因することがわかる。

## 2.6.2 温度測定誤差の影響

850℃でのKClの粘性率測定における、温度測定値の誤差( $\Delta T$ )に伴う容器半径( $R$ )、試料密度( $\rho$ )、慣性モーメント( $I$ )、空容器の対数減衰率( $\delta$ )の変化をTable2.7に示す。これより温度測定誤差の各パラメーターへの影響は小さいことがわかる。

Table 2.7 Calculation of the viscosity with changing temperature

$\Delta T/^\circ\text{C}$	$R$	$\rho$	$I$	$\delta$
+1	+0.0002%	-0.0039%	<+0.0001%	+0.0008%
+3	+0.0018%	-0.0394%	+0.0004%	+0.0083%
+5	+0.0089%	-0.1969%	+0.0018%	+0.0415%
+10	+0.0177%	-0.3937%	+0.0035%	+0.0831%

## 2.7 今後の課題

現在の容器はねじ蓋式であり、試料を完全に密封することができないので、試料は測定雰囲気さらされてしまうことになる。吸湿性や反応性の大きな試料(塩化ランタノイド、塩化ウランなど)の測定をするには、高純度の不活性ガスを用いるか密封容器<sup>38)</sup>を用いる必要がある。

### 3. 細管式粘性率測定装置

#### 3.1 測定原理

##### 3.1.1 ハーゲン-ポアズイユ (Hagen-Poiseuille) の法則

細管中の流体の流れはハーゲン-ポアズイユの法則によって記述できる<sup>7, 39)</sup>。細管中に流体を流す場合、粘性の大きい流体ほど単位時間に流れる量は少ない。単位時間当たりの流出量と粘性率との関係を示すのがハーゲン-ポアズイユの法則である。

半径  $r$ 、長さ  $l$  の細管中に流体を流す場合について考える。ここで以下の条件が満たされていると仮定する。

- (1) 細管中の流体の流れは層流である
- (2) 細管中の流体の流れは定常流である
- (3) 細管は十分長く直線状で内径が一定である
- (4) 細管の内壁で流体がすべらない (内壁に密着している流体は流れない)
- (5) 流体は非圧縮性で、ニュートン流体である

すると、細管の中心軸から  $r_x$  の距離にある点の流速  $v$  は

$$v = \frac{P}{4\eta l}(r^2 - r_x^2) \quad (3.1)$$

となる。ここで、 $P$  は細管の入口と出口の圧力差、 $\eta$  は流体の粘性率である。流速は  $r_x$  が小さいほど大きく、管壁のところでは 0、中心軸上では最大となるような放物線状の分布になる<sup>40)</sup>。

細管中を流れる流体の流量は

$$q = \frac{\pi r^4 P}{8l\eta} \quad (3.2)$$

となる。時間  $t$  の間に体積  $V$  の流体が流れるとすると、 $q = V/t$  であるので、

$$\eta = \frac{\pi r^4 P}{8lq} = \frac{\pi r^4 P}{8lV} t \quad (3.3)$$

が成り立つ。式 (3.3) をハーゲン-ポアズイユの法則という。

##### 3.1.2 補正

粘性率を精密に決定するためにはハーゲン-ポアズイユの法則に以下の二種の補正を加えなければならない<sup>7, 39)</sup>。

## (1) 管端の補正

流体が細管に流入、または細管から流出するときには流束は収縮または膨張する。そのために見掛け上、細管が長くなったような結果を生じる。これを補正するためには、実際の細管の長さ  $l$  にその量を加える必要がある。これは管端の補正 (end correction) と呼ばれ、補正量は細管半径に比例する量  $nr$  で表される ( $n$  は定数)。

管端の補正量についての実験的研究は両端が直角に切りとられたものについてのみ行われている。実験による  $n$  の値は 0 から 1.2 の範囲のいろいろな値をとっている。また、細管の両端が丸みをもったものでは細管の長さ  $l$  が正確に決まらないので、補正量を正確に求めることはできない<sup>7)</sup>。

## (2) 運動エネルギーの補正

細管中の流体はある速度で運動している。圧力差 ( $P$ ) による仕事は粘性抵抗だけではなく、運動エネルギーにも変換される<sup>7, 13, 39, 40)</sup>。実際の細管の入口と出口の圧力差 ( $P$ ) は実測値 ( $P_{\text{obs}}$ ) から運動エネルギーに変換された部分を引かなければならない。

$$P = P_{\text{obs}} - m\rho\bar{v}^2 \quad (3.4)$$

式 (3.4) において  $\rho$  は流体の密度、 $\bar{v}$  は流体の平均速度、 $m$  は運動エネルギー係数 (Hagenbach 補正係数) である。 $m$  はニュートン流体の場合には理論的には 1 であるが実測値は 0 から 1.5 の値をとることが多い<sup>40)</sup>。またレノルズ数によって変化するという報告もある<sup>7), 39)-41)</sup>。

流体の平均速度  $\bar{v}$  は

$$\bar{v} = \frac{q}{\pi r^2} \quad (3.5)$$

で表されるので、式 (3.4) は

$$P = P_{\text{obs}} - \frac{m\rho q^2}{\pi^2 r^4} \quad (3.6)$$

となる。

これらの二種類の補正をハーゲン-ポアズイユの式 (式 (3.3)) に加えると

$$\eta = \frac{\pi r^4 P_{\text{obs}}}{8(l + nr)V} t - \frac{m\rho V}{8\pi(l + nr)} \frac{1}{t} \quad (3.7)$$

となる。ここで  $nr$  は管端の補正量である。また第 2 項が運動エネルギーの補正項であり、 $m$  は運動エネルギー係数、 $\rho$  は流体の密度である。

## 3.2 装置

本研究では内部観察が可能な透明電気炉 (gold furnace) を用い、高温で熔融塩の粘性率測定を容易に行えるようにした。本装置は江島、佐藤らの開発した装置<sup>23)</sup>をもとに改良を加えて製作したものであり、その特徴を以下に記す。

(1) 液面の検出は肉眼での観察によるものとした。これは測定試料中の気泡や浮遊物の有無の確認を行うためである。また、電極を用いる方法では表面張力による電極と試料との接触状況の変化により、高精度の測定が困難である<sup>10)</sup>。

(2) 試料融体の外部雰囲気との接触及び蒸発を防ぎ、繰り返し測定のための倒立を容易にするために容器を密封型にした。

(3) 挿入量や温度による試料の体積変化の影響を除くために懸垂液面型とした。

(4) 試料の表面張力の影響を極力小さくするために試料流出部を逆漏斗型とした。

(5) 細管中での層流条件を満たすように細管の太さと長さを決定した。

(6) 動粘性率 ( $\nu = \eta/\rho$ ) が  $1 \times 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  程度の液体試料の流出時間が 200 秒以上になるようにした<sup>13)</sup>。

製作した透明石英ガラス (特徴 1) 製粘性率測定装置を Fig.10 に示す。Fig.10 には試料濾過用フィルターを取り付けた状態のものを示したが、試料を容器内に封入 (特徴 2) した後に、フィルター部分は切り離す。内部には上下に標線をつけた測時球と細管があり、細管下端は逆漏斗型とした (特徴 3)。細管の内径は約 0.3 から 0.5mm、長さは 80mm 程度とし、測時球の体積は  $2 \text{cm}^3$  程度、標線部の内径を約 4mm とした (特徴 4,5,6)。測時球上部のへりにある小孔は底部から上部へ試料を移動させるためのものである。温度測定用の熱電対は熱電対用管部に入れ、試料部分と熱電対部の温度差が小さくなるようにした。

Fig.11 に粘性率測定装置を電気炉内に設置した状態を示す。本装置は測定時には垂直な状態で使用するが、繰り返し測定時に小孔を通して試料を下部から上部へ移動させる必要があるため、約  $150^\circ$  回転できるようにした。また電気炉のそばに照明をつけて、内部の観察が容易になるようにした。このとき、照明による温度上昇を極力防ぐために、光源 (150W ハロゲンランプ) から光ファイバーを通して光を当てた。電気炉は 3 段に分割して独立に制御した。また電気炉内で粘性率測定装置を石英ガラス製の遮熱板をつけた保持管を用いて固定し、測時球と細管全体を  $\pm 1 \text{K}$  の均熱部に保持した。流出時間は測時球の上下の標線を液体のメニスカスが通過する時間とし、精度 1/100 秒のデジタルストップウォッチを用いて測定した。

### 3.3 測定方法

本研究では、粘性率既知の物質 (標準物質) を用いて装置定数を決定してから実際の試料の測定を行う相対測定法を採用した。この理由は本装置では、標準物質に信頼性の高い粘性率データがある蒸留水を用いることによって高精度の測定ができることと、容器の寸法を実測すること及び補正係数 (3.1.2) を実測以外の手段で求めることが困難であることである。

#### 3.3.1 装置定数

試料が重力によって細管中を流れる垂直式の粘性率測定装置では細管出入口の圧力差は

$$P_{\text{obs}} = \rho gh \quad (3.8)$$

で表される。ここで $\rho$ は試料密度、 $g$ は重力加速度 ( $9.806\text{m/s}^2$ )、 $h$ は有効液柱高さである。これを式 (3.7) に代入すると

$$\eta = \frac{\pi r^4 \rho g h}{8(l + nr)V} t - \frac{m\rho V}{8(l + nr)} \frac{1}{t} \quad (3.9)$$

となる。両辺を  $\rho$  で割り、装置定数である右辺第一項、第二項の係数を  $C_1$ 、 $C_2$  とすると

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = C_1 t - C_2 \frac{1}{t} \quad (3.10)$$

$$\frac{\nu}{t} = C_1 - C_2 \frac{1}{t^2} \quad (3.11)$$

$$C_1 = \frac{\pi r^4 g h}{8(l + nr)V}$$

$$C_2 = \frac{mV}{8(l + nr)}$$

となり、式 (3.11) の  $C_1$ 、 $C_2$  は装置の形状及び設置場所によって定まる固有の定数であり、動粘性率 ( $\nu$ ) 既知の液体の流出時間 ( $t$ ) の測定によって、決定できることがわかる。装置定数の測定には蒸留水、各種有機液体、電解質溶液などを用い室温付近で測定する方法と熔融 KCl、 $\text{KNO}_3$  などを用い高温で測定する方法が用いられている。本研究では以下の理由から、蒸留水を標準液体とした<sup>23)</sup>。

(1) 水は液体のなかで最も正確に動粘性率が測定されており、温度を変化させると広範囲の動粘性率での測定が可能である。

(2) 本装置では液面の検出は直接観察によるため、電極による検出の場合のように試料が電気伝導性を有している必要がない。

(3) 本粘性率測定装置の熱膨張に伴う定数の変化は無視できるほど小さい (3.6参照)。

装置定数の測定は、粘性率測定装置に蒸留水を入れてふたをしてから、恒温水槽中で行った。室温から 339K の範囲の 5 ~ 9 点で、各温度について 3 ~ 5 回繰り返して測定し平均値を求め、式 (3.11) から最小自乗法によって  $C_1$ 、 $C_2$  を決定した。恒温水槽は  $\pm 0.1\text{K}$  の精度で調節し、温度は 0.1K 目盛りの水銀温度計で測定した。水の密度は理科年表<sup>35)</sup>、粘性率は式 (3.12) または (3.13) の値<sup>13)</sup>を用いた。

水の粘性率は、0 から 40℃では

$$\log\left(\frac{\eta(t)}{\eta(20^\circ\text{C})}\right) = \frac{20-t}{t+96} (1.2364 - 1.37 \times 10^{-3}(20-t) + 5.7 \times 10^{-6}(20-t)^2) \quad (3.12)$$

40℃以上では

$$\log\left(\frac{\eta(t)}{\eta(20^\circ\text{C})}\right) = \frac{20-t}{t+96} (1.2378 - 1.303 \times 10^{-3}(20-t) + 3.06 \times 10^{-6}(20-t)^2 + 2.55 \times 10^{-8}(20-t)^3) \quad (3.13)$$

で表される<sup>13)</sup>。ここで  $t$  は温度 (°C)、 $\eta(t)$  は温度  $t$  における粘性率、 $\eta(20^\circ\text{C})$  は  $20^\circ\text{C}$  における粘性率であり、 $\eta(20^\circ\text{C}) = 1.002 \text{ (mPa}\cdot\text{s)}$  である。

Fig.12に水を標準試料として用いた測定例を示す。このとき同一条件での流出時間のばらつきは1%以内であった。Table3.1にはこれから得られた  $C_1(\text{m}^2\text{s}^{-2})$  と  $C_2(\text{m}^2)$  を示した。これらと  $t$  の実測値を用いて式 (3.10) から得られた  $\nu$  は標準値との差が3%以内で一致した。Table3.1には式 (3.7) と装置のおおよその寸法から求めた計算値も示した。装置の寸法は  $V = 2\text{cm}^3$ ,  $l = 8\text{cm}$ ,  $h = 10\text{cm}$ 、補正係数は  $m = 1, n = 0$  として計算した。装置定数の実測値は計算値と同程度であり、細管の内径などに不具合はないものと考えられる。ここで、 $C_1$  の実測値が計算値と異なるのは、細管の内径は正確な寸法で作製するのが困難であり、そのばらつきが  $r^4$  に比例する  $C_1$  (式 (3.11)) に大きく影響するためである。また、 $C_2$  は細管の形状に影響される。

Table 3.1 Cell constants of some capillary viscometers

No.					Calculation		
	1	2	3	4	0.15	0.20	0.25
$r/\text{mm}$	~0.15	~0.20	~0.20	~0.25			
$C_1/10^{-6}$	0.002777	0.003133	0.004386	0.013264	0.001218	0.003851	0.009414
$C_2/10^{-6}$	2.9956	0.9560	3.0736	1.1762	0.9947		

### 3.3.2 溶融塩試料

固体試料を粘性率測定装置上部の濾過室に入れ、真空下 (約  $10^{-5}$  Torr)、約  $350^\circ\text{C}$  で約 8 時間加熱し試料を乾燥させた後で封じた。その後、電気炉中で融点よりも  $50^\circ\text{C}$  程度高温で加熱溶融し、フィルターを通過させ、粘性率測定装置内に試料を流入させ、冷却した後でフィルター下部を熔封し、フィルター及び濾過室を取り除いた。これを透明電気炉中に設置し、上下の遮熱板つき保持管で均熱部に固定し (Fig.11)、試料を加熱溶融し温度が一定になるまで放置した。炉を回転させ試料を測時球に移してから、垂直にして流出時間の測定を行った。測定は 3 ~ 6 回行い、得られた平均時間を粘性率の計算に用いた。

## 3.4 測定データ

### 3.4.1 KCl

Fig.9に装置 No.3 で測定した KCl の粘性率の測定値とこれまでに報告されている値を示す。粘性率の計算のための密度データは Yaffe と van Artsdalen<sup>36, 37)</sup> の値を用いた。本測定での粘性率は標準値 (1.4.2) と誤差 3% 以内で一致した。



### 3.4.2 $\text{NdCl}_3$

Fig.13に装置 No.1 で測定した  $\text{NdCl}_3$  の粘性率の測定値を示す。粘性率の計算には Cho らの密度データ<sup>42)</sup>を用いた。Fig.13には趙と黒田による細管法による測定値<sup>43)</sup>も示した。これは懸垂液面型ではなくオストワルド型の装置を用い、圧力差を外部から加える方法で測定したものであるが、本測定値との差が大きい。塩化ランタノイドの粘性率は測定例が少なく<sup>16)</sup>、データの信頼性が不明であるため、測定を重ねてデータの信頼性を向上させる必要がある。

## 3.5 実験条件の検討

### (1) 層流の成立

細管中の流れには流れが管軸に平行な場合(層流)とそうでない場合(乱流)がある。これまでに、(1)流速が遅い場合には層流、流速が速くなると乱流になりやすい、(2)管の径が太いほど乱流になりやすい、(3)流体の密度が大きく粘性率が小さいほど乱流になりやすいことが知られている。また式(3.14)で表されるレノルズ数( $R_d$ )が約2000よりも小さい場合には流れは特殊な場合を除き層流となる。

$$R_d = \frac{\bar{v}d\rho}{\eta} = \frac{\bar{v}d}{\nu} \quad (3.14)$$

ここで $\bar{v}$ は細管中の平均流速、 $d$ は細管の直径( $=2r$ )、 $\nu$ は動粘性率である。

Fig.14に今回の測定でのレノルズ数と流出時間の関係を示す。ここでレノルズ数は式(3.5)を式(3.14)に代入して

$$R_d = \frac{V}{\pi r^2 t} \frac{d}{\nu} = \frac{4V}{\pi d^2 t} \frac{d}{\nu} = \frac{4V}{\pi d t \nu} \quad (3.15)$$

であり、 $V = 2\text{cm}^3$ 、 $d = 0.04\text{cm}$ 、 $\nu = 10^{-2}\text{cm}^2/\text{s}$ として計算した。今回の測定でのレノルズ数は100以下であり、層流条件を満たしていると考えられる。

また厳密には、放物線速度分布を満たす層流条件は細管の入口付近から十分に離れた部分で成立する。細管の入口では全断面において流速は一様であり、入口から離れるにしたがって流速は放物線分布に近づくからである。この層流条件を満たすまでの入口からの距離の尺度を示すのが層流助走距離である。これは管の中央の速度が、定常状態である放物線分布の場合の速度と誤差1%で一致するまでの距離で定義され、式(3.16)で表される<sup>7)</sup>。

$$x = 0.065dR_d \quad (3.16)$$

ここで、 $d$ は細管直径、 $R_d$ はレノルズ数である。

実験においては、細管出口でこの層流条件が満たされていること、即ち層流助走距離が細管長よりも小さいことが満たされていれば十分であると考えられている<sup>7)</sup>。今回の測定では $d = 0.04\text{cm}$ 、 $R_d = 100$ とすると $x = 0.26\text{cm}$ となり、細管長(8cm)よりも十分に小さいことがわかる。

## (2) 定常流の成立

液体試料自体の圧力差によって自然落下させる方式では、試料の落下にともなって液柱高さが変化し、流量が変わるため定常流にはならない。定常流からのずれは式(3.17)で表される(10, 44)。

$$\varepsilon(\%) = \frac{r^2 \Delta h_t}{6\nu h \times 100} \quad (3.17)$$

ここで、 $\Delta h_t$ は単位時間当たりの液柱高さの変化、 $h$ は液柱高さである。本測定では、 $r = 0.04 \times 10^{-2} \text{m}$ 、 $\nu = 1 \times 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 、 $h = 0.1 \text{m}$ 、 $\Delta h_t = 10^{-4} \text{ms}^{-1}$ 程度であるので、 $\varepsilon(\%) < 10^{-6}$ となり、定常流からのずれは小さいので、その影響は無視できる。

## (3) 細管の直線性と内径の一様性

細管が直線状ではない場合の例として、半径  $R_l$  の円弧状に曲っている場合を考える。ここでは運動エネルギーの補正を無視することにする。直線状の細管において

$$q = \frac{\pi r^4 P}{8l\eta} \quad (3.18)$$

であるが、円弧状の細管では

$$q = \frac{\pi r^4 P}{8l\eta} \left( 1 + \frac{1}{48} \left( \frac{r}{R_l} \right)^2 + \dots \right) \quad (3.19)$$

となる(7, 10, 45)。内径 0.5mm の細管が、半径  $R_l = 10 \text{mm}$  の円弧状に曲っている場合でも、括弧内の第二項は第一項の 0.05% 程度である。実際には、これよりも細管は直線的であるためこの効果は無視できる。

次に内径が一様でない場合を考える(7)。この場合には長さ  $l$  の細管を  $n$  等分して、区分された微小長さ ( $\Delta l$ ) の部分の半径を  $r_1, r_2, \dots$ 、各微小長さ部分の圧力差を  $\Delta P_1, \Delta P_2, \dots$  とし、各区分でハーゲン-ポアズイユの式(式(3.3))が成り立つとすると

$$\Delta P_1 = \frac{8q\eta\Delta l}{\pi r_1^4}, \Delta P_2 = \frac{8q\eta\Delta l}{\pi r_2^4}, \dots \quad (3.20)$$

となり

$$P = \Delta P_1 + \Delta P_2 + \dots, l = n \cdot \Delta l \quad (3.21)$$

であることから

$$P = \frac{8q\eta\Delta l}{\pi} \left( \frac{1}{r_1^4} + \frac{1}{r_2^4} + \dots \right) = \frac{8q\eta l}{\pi} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i^4} \quad (3.22)$$

が成立する。

$$\frac{1}{r^4} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i^4} \quad (3.23)$$

と定義するとハーゲン-ポアズイユの式(式(3.3))と同形の式が成り立つ。よって標準物質を用いて装置定数を決定する場合には、定数にこの影響が含まれるため特別な取扱いは不要である。

細管の断面が変形している場合の例として、断面が楕円形である場合を考える<sup>7, 10, 46</sup>。長軸及び短軸の半径を  $a$  及び  $b$  とすると

$$q = \frac{\pi a^3 b^3 P}{4(a^2 + b^2)l\eta} \quad (3.24)$$

が成り立ち、細管の断面が円の場合と同形の式となる。よって標準物質を用いる場合には、装置定数にこの影響が含まれるため特別な取扱いは不要である。

#### (4) 細管の内壁で流体がすべらないこと

管壁ですべりがある場合には式 (3.25) に示すように流量  $q$  が増加する<sup>10, 46</sup>。

$$q = \frac{\pi r^4 P}{8l\eta} \left( 1 + \frac{4\eta}{r f_u} \right) \quad (3.25)$$

ここで  $f_u$  は外部摩擦係数である。この場合には見掛け上、細管の半径 ( $r$ ) が増加するのと同じ効果があるが、液体の場合には  $f_u$  が大きいので影響は小さい<sup>7</sup>。特に本装置の材質である石英ガラスは熔融塩によく濡れ、管壁での速度が 0 であるという条件を満たし、すべりの効果は考慮しなくてもよいと考えられる。

#### (5) 流体は非圧縮性で、ニュートン流体であること

液体の圧縮率は小さいので、一般にその影響は無視できる。また、複雑な構造をもったコロイド分散系や高分子溶液以外の液体はニュートン流体であることが知られている<sup>8</sup>。

### 3.6 測定誤差

#### (1) 熱膨張

本実験では装置定数決定用の標準試料として蒸留水を用いた。そのため装置定数決定と熔融塩試料の測定では最大 1000K 程度の温度差がある。石英ガラスの線膨張係数<sup>47</sup>は  $5.5 \times 10^{-7}/K$  なので、1000K の温度上昇で 0.055% 膨張する。式 (3.11) より、これによる  $C_1$  の変化は 0.16% 程度である<sup>23</sup>。よって動粘性率の誤差も同程度である。

#### (2) 粘性率測定装置の傾き

粘性率測定装置が傾いていると有効液柱高さが変わるために誤差が生じる。本測定装置はウペローデ型 (懸垂液面型) であり、細管が鉛直から  $\theta$  傾いているときの誤差は

$$e_\theta = 1 - \cos \theta \quad (3.26)$$

である<sup>7, 13</sup>。実際の傾きは  $5^\circ$  以下であると考えられ、これによる粘性率の誤差は 0.4% 以下である。

## (3) 試料の残留

測時球内の試料の流出時間を測定するとき、標線を液面が通過した後も少量の試料が内壁に付着して残るために誤差を生じる<sup>7)</sup>。Jones と Stauffer<sup>48)</sup>によると、 $(1 \sim 4) \times 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ の低粘性率液体では残留量は $\nu/t$ に比例する。 $\nu/t$ は式(3.11)の $C_1$ にほぼ等しく、同一の測定容器では残留量は試料によらず一定であるため、影響は無視できると考えられる。

## (4) 試料の表面張力

粘性率標準液と試料の表面張力は異なるので試料面の毛管現象による上昇量が異なる。このときには見掛けの液柱高さが同じでも真の液柱高さが異なるために誤差を生じる<sup>7, 13, 23)</sup>。この効果は表面張力が同程度の標準物質を用いることで小さくできる。水の表面張力は分子間に水素結合があるために有機液体よりも大きく、熔融塩の値に近い。この点でも水は標準物質として有利である。

また、表面張力は液の凹面方向に働くので、測時球内のメニスカスでは真の有効液柱高さを小さくする。表面張力を $\gamma$ とすると曲率半径 $a$ の液体表面に働く力は

$$f = 2\gamma/a \quad (3.27)$$

であり、これによる有効液柱高さへの効果は

$$\Delta h = \frac{2\gamma}{\rho g a} \quad (3.28)$$

である。ここで $\rho$ は液体の密度、 $g$ は重力加速度である。Table 3.2に水(293K、333K)と各種熔融塩の $a=2$ 及び10mmの場合の $\Delta h$ の値を示す。標準試料である水と熔融塩試料との $\Delta h$ の値の差は小さいことがわかる。ここで各データは文献<sup>16, 35, 49)</sup>から用いた。

Table 3.2 The surface tension and  $\Delta h$  for some samples

Sample	T(K)	$\rho$ (gcm <sup>-3</sup> )	$\gamma$ (gcm <sup>s<sup>-2</sup>)</sup>	$\Delta h$ (cm)	
				$a=2\text{mm}$	$a=10\text{mm}$
H <sub>2</sub> O	293	0.9982	72.75	0.743	0.149
H <sub>2</sub> O	333	0.9832	66.17	0.686	0.137
KCl	1073	1.5102	97.02	0.655	0.131
KCl	1173	1.4519	89.41	0.628	0.126
NdCl <sub>3</sub>	1073	3.2662	105.00	0.328	0.066
NdCl <sub>3</sub>	1173	3.1731	96.45	0.310	0.062

また、懸垂液面型粘性率測定装置では細管下部から落下する液体の表面張力も測定結果に影響する。式(3.27)より、液滴の半径が小さいほど表面張力による力が大きくなり、その力の方向は測時球のメニスカスに働く力と同方向であるため誤差が大きくなる。本装置では細管下部を逆漏斗型にして、測時球内とは逆の上に凸な液面が形成するようにして細管上部と下部の表面張力による力を相殺するようにした。

(5) 標準試料の温度の影響

標準試料の測定を恒温水槽中に行ったが、この温度の測定精度は $\pm 0.1$ ℃である。これに伴う標準試料の動粘性率の誤差は $\pm 0.2\%$ 以下である。

以上の誤差を総合すると測定誤差は1%以内になるものと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では、種々の熔融塩の粘性率の測定を行うための回転振動法及び細管法による粘性率測定装置を作製した。

回転振動式粘性率測定装置では、振動周期と対数減衰率を時間計測の方法で測定した。測定装置の制御と粘性率の計算(絶対測定)にはパーソナルコンピューターを用い、測定が簡単に行えるようにした。細管式粘性率測定装置は、透明石英ガラス製で密封型であり、透明電気炉と組み合わせて直接観察によって流出時間を測定した。蒸留水を粘性率標準物質として、相対測定を行った。

熔融塩化カリウムの粘性率測定を行い、装置の検定を行った。測定値と標準値との差は回転振動法では±5%以内、細管法では±3%以内であった。

#### 謝 辞

本研究に御協力をいただいた山村力教授をはじめとした東北大学工学部金属工学科応用金属化学講座の方々に感謝致します。

回転振動式粘性率測定装置は、真空理工株式会社で製作された。透明石英ガラス製の細管式粘性率測定装置は、水戸理化ガラス株式会社で製作された。

本研究に対して配慮、激励をしてくださった星三千男燃料研究部長他の方々に感謝致します。また、貴重なコメントを下さいました燃料照射研究室湊和生副主任研究員に感謝致します。

#### 4. まとめ

本研究では、種々の熔融塩の粘性率の測定を行うための回転振動法及び細管法による粘性率測定装置を作製した。

回転振動式粘性率測定装置では、振動周期と対数減衰率を時間計測の方法で測定した。測定装置の制御と粘性率の計算(絶対測定)にはパーソナルコンピューターを用い、測定が簡単に行えるようにした。細管式粘性率測定装置は、透明石英ガラス製で密封型であり、透明電気炉と組み合わせて直接観察によって流出時間を測定した。蒸留水を粘性率標準物質として、相対測定を行った。

熔融塩化カリウムの粘性率測定を行い、装置の検定を行った。測定値と標準値との差は回転振動法では±5%以内、細管法では±3%以内であった。

#### 謝 辞

本研究に御協力をいただいた山村力教授をはじめとした東北大学工学部金属工学科応用金属化学講座の方々に感謝致します。

回転振動式粘性率測定装置は、真空理工株式会社で製作された。透明石英ガラス製の細管式粘性率測定装置は、水戸理化ガラス株式会社で製作された。

本研究に対して配慮、激励をしてくださった星三千男燃料研究部長他の方々に感謝致します。また、貴重なコメントを下さいました燃料照射研究室湊和生副主任研究員に感謝致します。

## 参考文献

- (1) 日本熱物性学会編: "熱物性ハンドブック", 養賢堂, 105 (1990).
- (2) Ogawa, T., Yamagishi, S., Kobayashi, F., Itoh, A., Mukaiyama, T., Handa, M. and Haire, R.G.: Proceedings of Global 1995 International Conference on Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems, Vol.1, 207 (1995).
- (3) Kobayashi, F., Ogawa, T., Akabori, M. and Kato, Y.: J. Am. Ceram. Soc., 78, 2279(1995).
- (4) Takizuka, T., Nishida, T., Sasa, T., Takada, H., Meigo, S., Mizumoto, M. and Hasegawa, K.: Proceedings of Global 1995 International Conference on Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems, Vol.1, 489 (1995).
- (5) 岡本芳浩、横川三津夫、小川徹: JAERI-M93-242, "分子動力学法による熔融塩の粘性率の計算" (1993).
- (6) Okamoto, Y., Hayashi, H. and Ogawa, T.: J. Non-Cryst. Solids 205-207, 139 (1996).
- (7) 川田裕郎: "粘度", コロナ社, (1958).
- (8) 中川鶴太郎: "レオロジー 第2版", 岩波書店, 77 (1978).
- (9) 熔融塩・熱技術研究会編著: "熔融塩・熱技術の基礎", アグネ技術センター, 39 (1993).
- (10) 竹内栄、森田善一郎、飯田孝道: 日本金属学会誌, 35, 211(1971).
- (11) 江島辰彦、佐藤讓、八重樫誠司、木島隆、竹内英治、玉井京子: 日本金属学会誌, 51, 328 (1987).
- (12) 江島辰彦、佐藤讓、山村力、林昭夫、山崎智幸: 日本金属学会誌, 54, 1005 (1990).
- (13) 日本工業規格: JIS Z8803-1991, "液体の粘度-測定方法".
- (14) 江島辰彦、横尾俊信、斎藤元治、加藤吉明: 日本金属学会誌, 43, 929(1979).
- (15) 飯田孝道: 高温学会誌, 23, 45 (1997).
- (16) Janz, G.J.: J. Phys. Chem. Ref. Data, 17, Suppl.2(1988).
- (17) NIST Properties of Molten Salts Database Ver.2 (1992).
- (18) Swindels, J.F., Coe J.R. and Godfrey, T.B.: J. Res. NBS, 48, 1(1952).
- (19) Marvin, R.S.: J. Res. NBS, 75A, 535(1971).



- (20) Berstad, D.A., Knapstad, B., Lamvik, M., Skjølvik, P.A., Tørklep, K. and Øye, H.A.: Physica A, 151, 246(1988).
- (21) 遠藤守、山村力 : までりあ, 35, 988(1996).
- (22) Janz, G.J.: J. Phys. Chem. Ref. Data, 9, 791(1980).
- (23) 江島辰彦、嶋影和宣、佐藤讓、奥田治志、熊田伸弘、石垣昭夫 : 日本化学会誌 1982, 961 (1982).
- (24) Tørklep, K. and Øye, H.A. : J. Phys. E: Sci.Instrum., 12, 875(1979).
- (25) Brockner W., Tørklep, K. and Øye, H.A. : J.Chem.Eng.Data,26, 250(1981).
- (26) Brockner, W., Grjotheim, K., Ohta, T. and Øye, H.A. : Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 79, 344(1975).
- (27) Ito, T., Kojima, N. and Nagashima, A. : Int. J. Thermophys., 10, 819(1989).
- (28) Roscoe, R. : Proc. Phys. Soc., 72, 576 (1958).
- (29) 飯田孝道、佐藤明夫、石裏眞治、石黒進、森田善一郎 : 日本金属学会誌, 44, 443(1980).
- (30) 阿部宜之、宮嶋宏行、星雅也、小杉山乙矢、長島昭 : 日本機械学会論文集, 47, 369(1981).
- (31) Brockner, W., Tørklep, K. and Øye, H.A. : Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 1(1979).
- (32) 日本化学会 : "化学便覧 基礎編 改訂 3 版", 丸善株式会社, II-39 (1984).
- (33) Touloukian, Y.S. et al. edited : "Thermophysical Properties of Matter", IFF/Plenum, vol.12, 225 (1975).
- (34) 日本工業規格 : JIS Z8809-1992, "粘度計校正用標準液".
- (35) 国立天文台編 : "理科年表 平成 4 年 (机上版)", 丸善株式会社, 447 (1991).
- (36) Yaffe, I.S. and van Artsdalen, E.R. Electrochem. Soc., 60, 1125(1956).
- (37) van Artsdalen, E.R. and Yaffe, I.S. : Electrochem. Soc., 59, 118(1955).
- (38) 日本機械学会編 : "熱物性値測定法-その進歩と工学的応用-", 養賢堂, 242 (1991).
- (39) 長島昭 : "伝熱工学の進展 Vol.2", 養賢堂, 133 (1974).
- (40) Van Wazer, J.R., Lyons, J.W., Kim, K. Y. and Colwell, R.E. : "Viscosity and Flow Measurement A Laboratory Handbook of Rheology", 187 (1963).
- (41) 長野隆治、小熊信 : 高分子化学 14,397(1957).

- (42) Cho, K., Irisawa, K. Mochinaga, J. and Kuroda, T. : *Electrochem. Acta*, 17, 1821(1972).
- (43) 趙康造、黒田正 : *電気化学*, 40, 878(1972).
- (44) 伊藤 : *日本機械学会論文集*, 18(No.66), 101(1952).
- (45) 伊藤 : *日本機械学会論文集*, 17(No.60), 130, (1951).
- (46) Barr : "A Monograph of Viscosity", Oxford (1931).
- (47) 久保亮五ほか編 : "理化学辞典 第4版", 岩波書店, 249 (1987).
- (48) Jones, G. and Stauffer, R.E. : *J.Am.Chem.Soc.*, 59, 1630(1937).
- (49) Igarashi, K., Mochinaga, J. and Ueda, S. : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 1551 (1978).

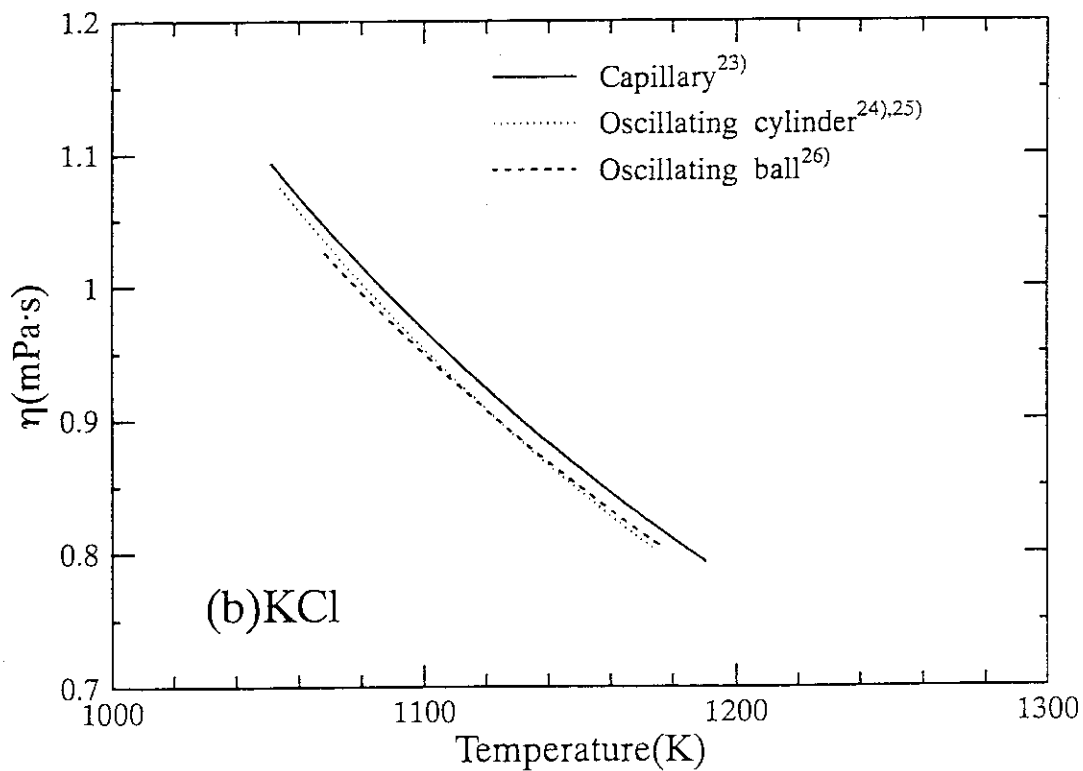
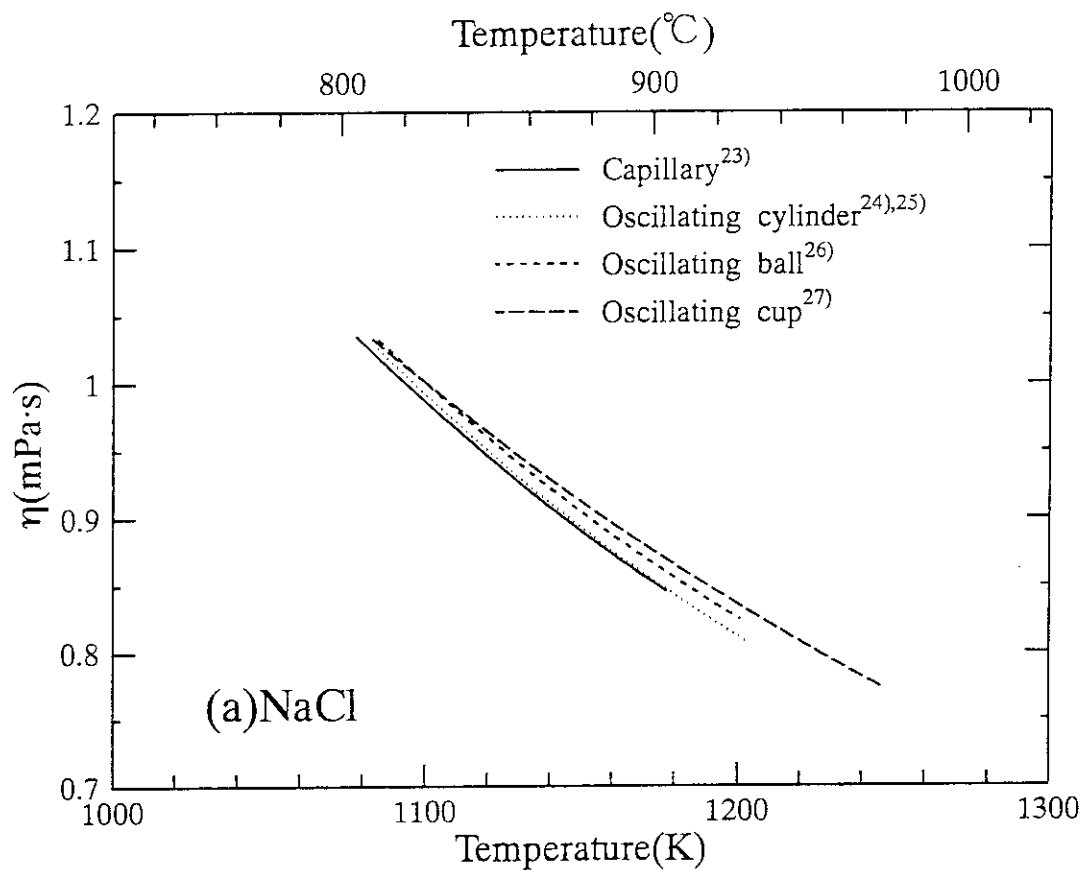


Fig. 1 Viscosity data of molten (a)NaCl and (b)KCl.

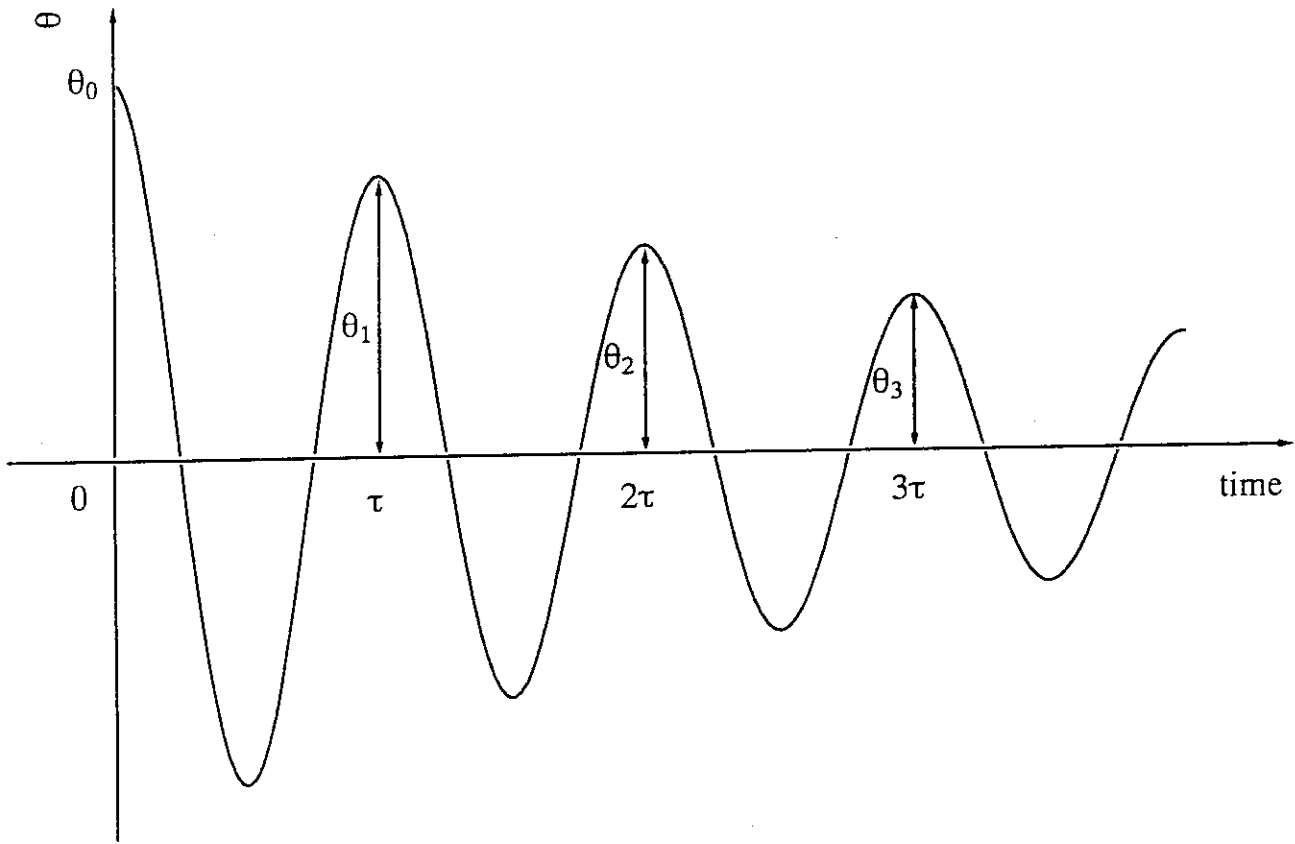


Fig. 2 Oscillatory curve with decay.

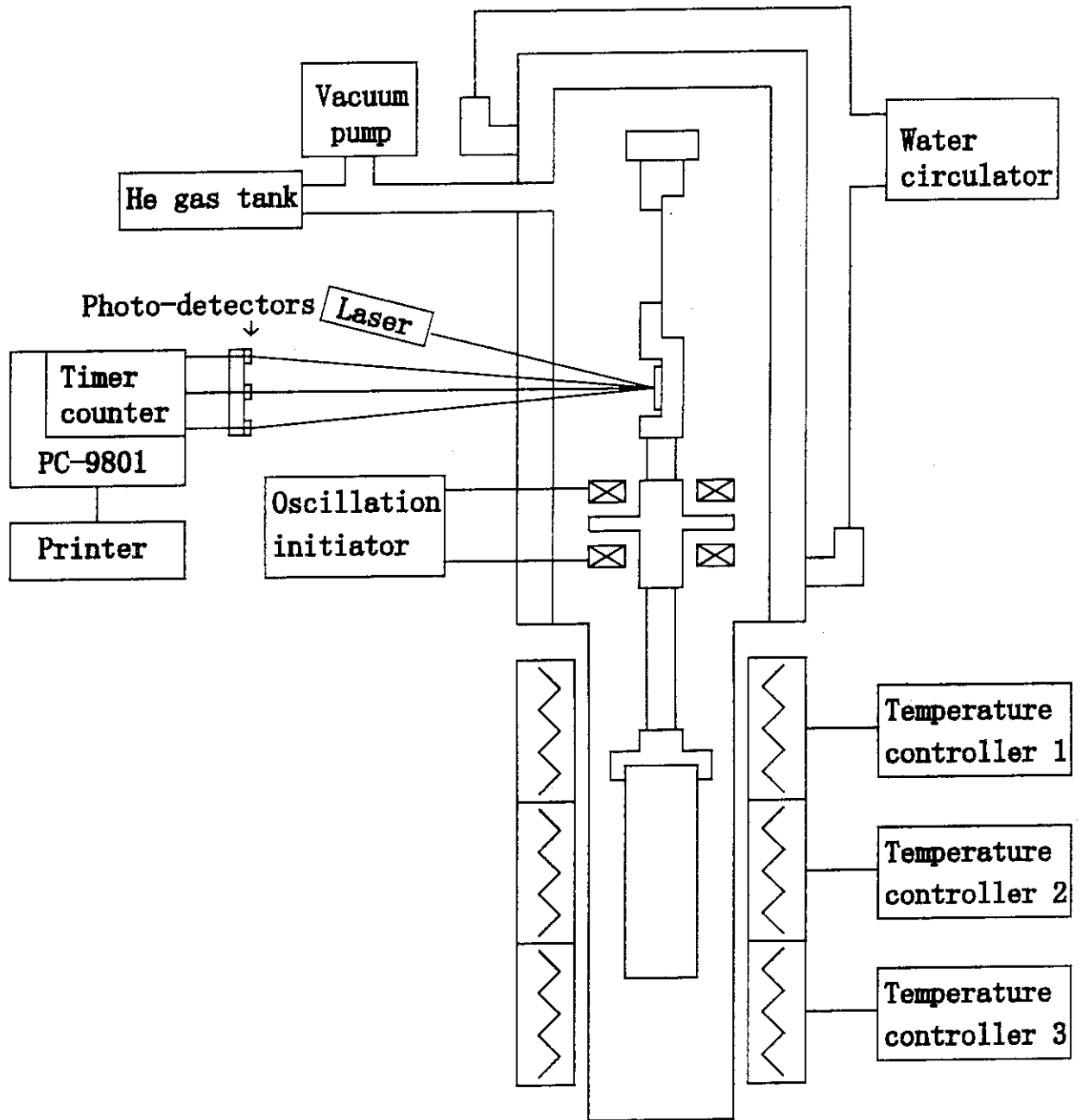


Fig. 3 Block diagram of the oscillating cup viscometer.

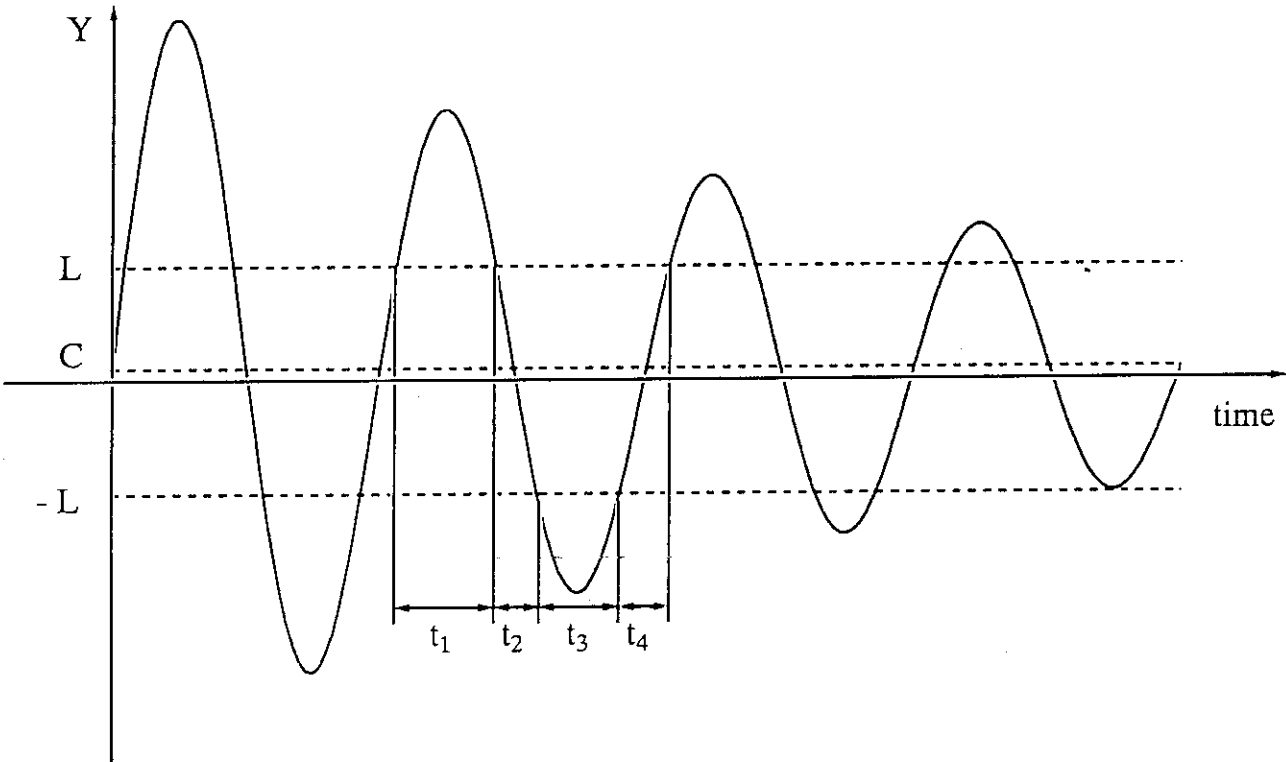


Fig. 4 Detection of the time intervals.

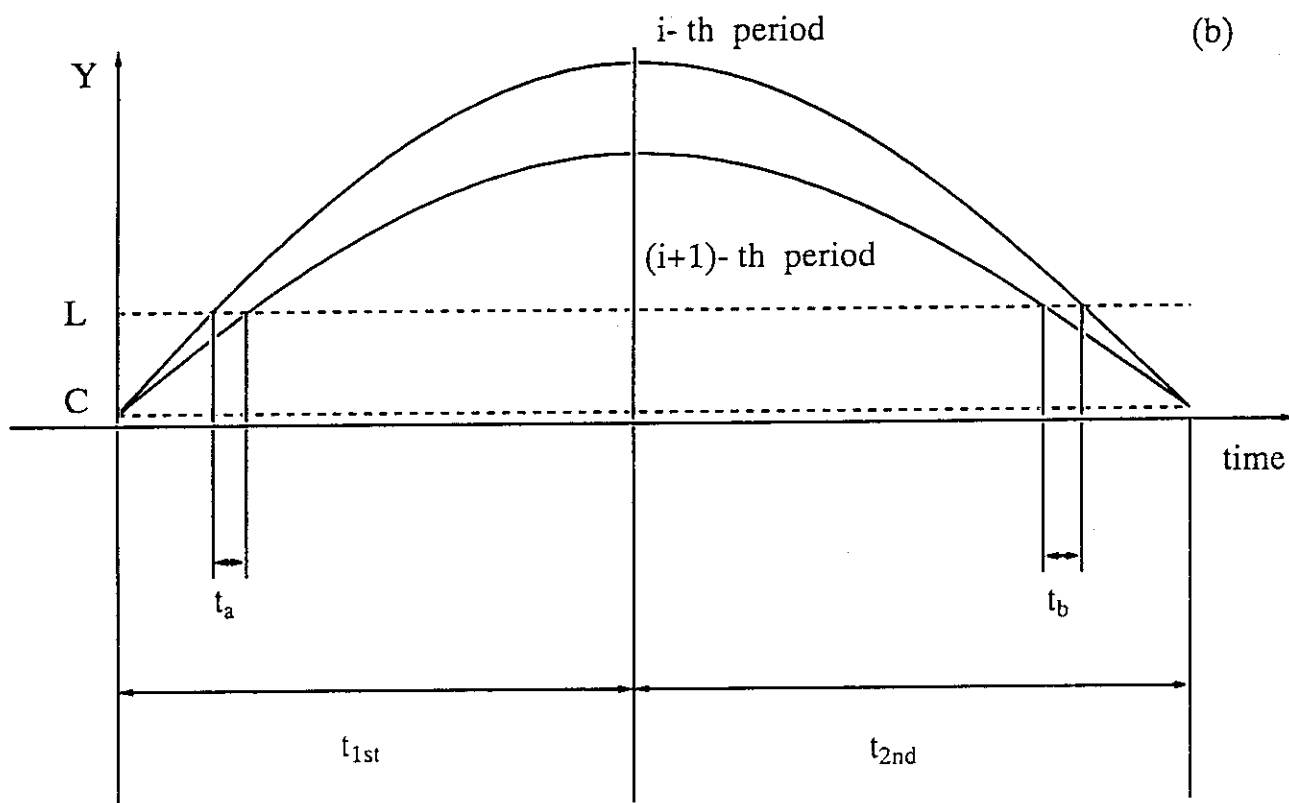
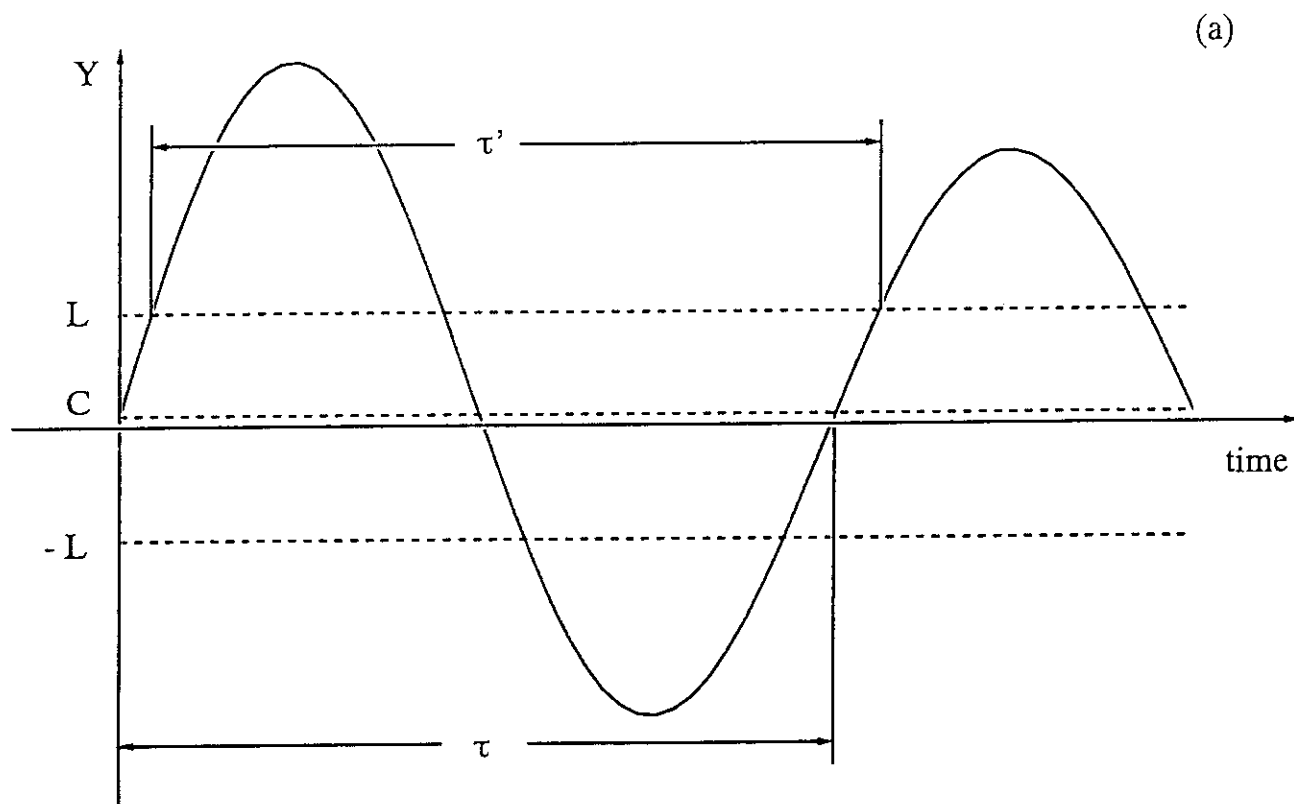


Fig. 5 Method of correcting the period of oscillatory curve with decay.

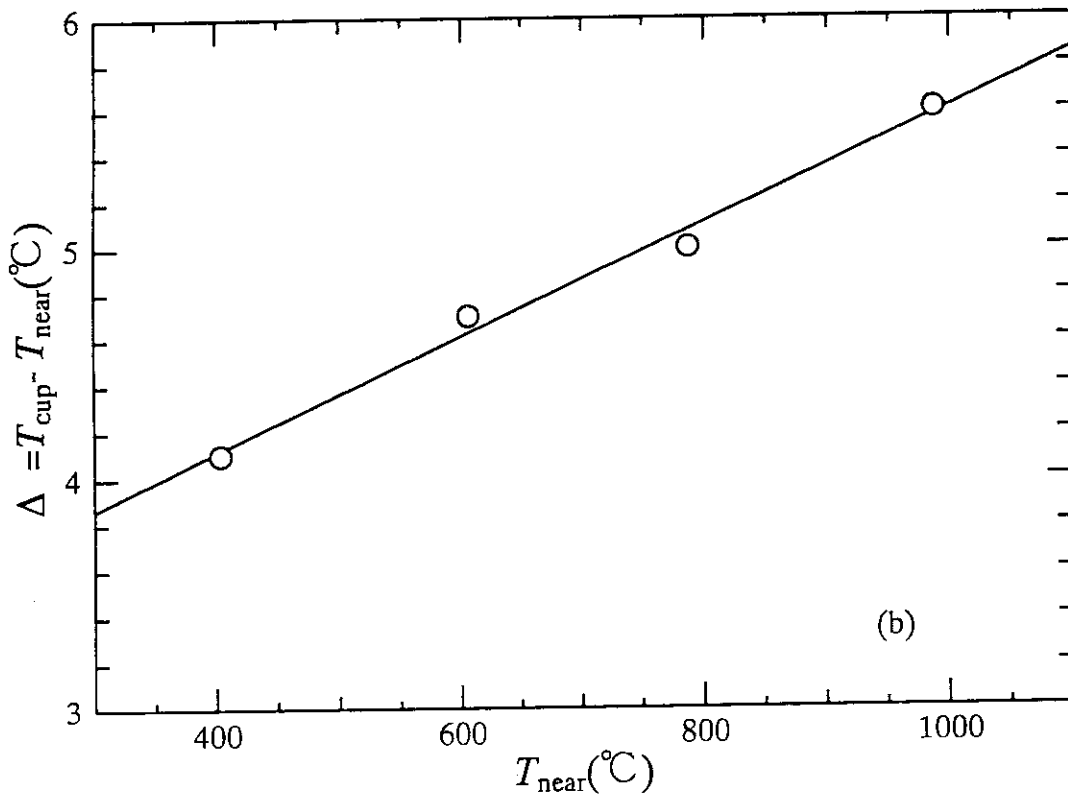
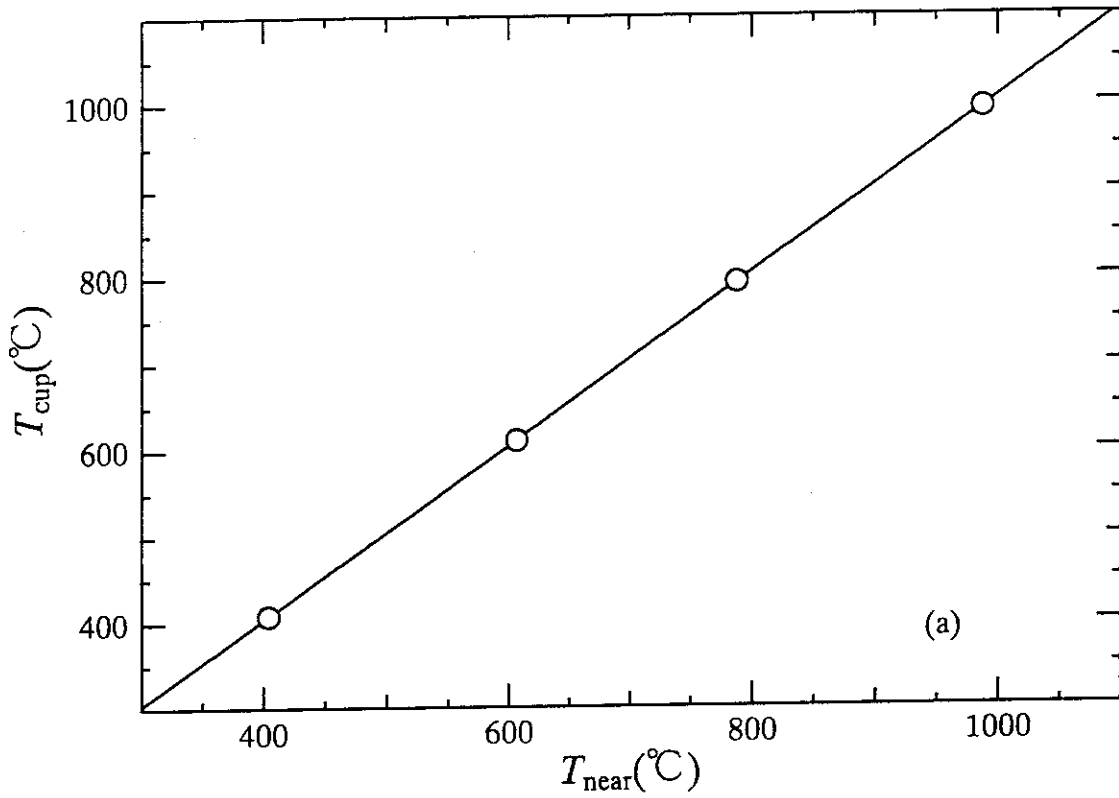


Fig. 6 (a) Temperature of the cup( $T_{cup}$ ) vs the thermometer near the cup( $T_{near}$ ) and (b)  $T_{cup} - T_{near}$  vs  $T_{near}$ .



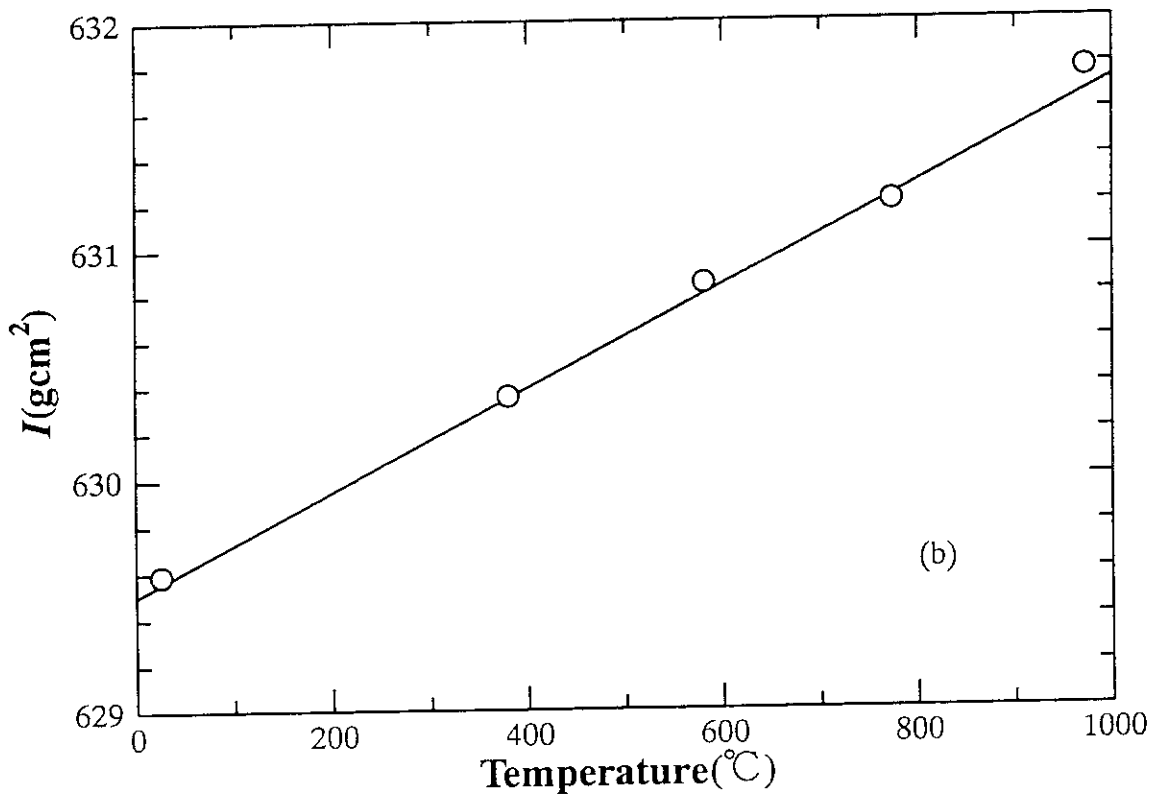
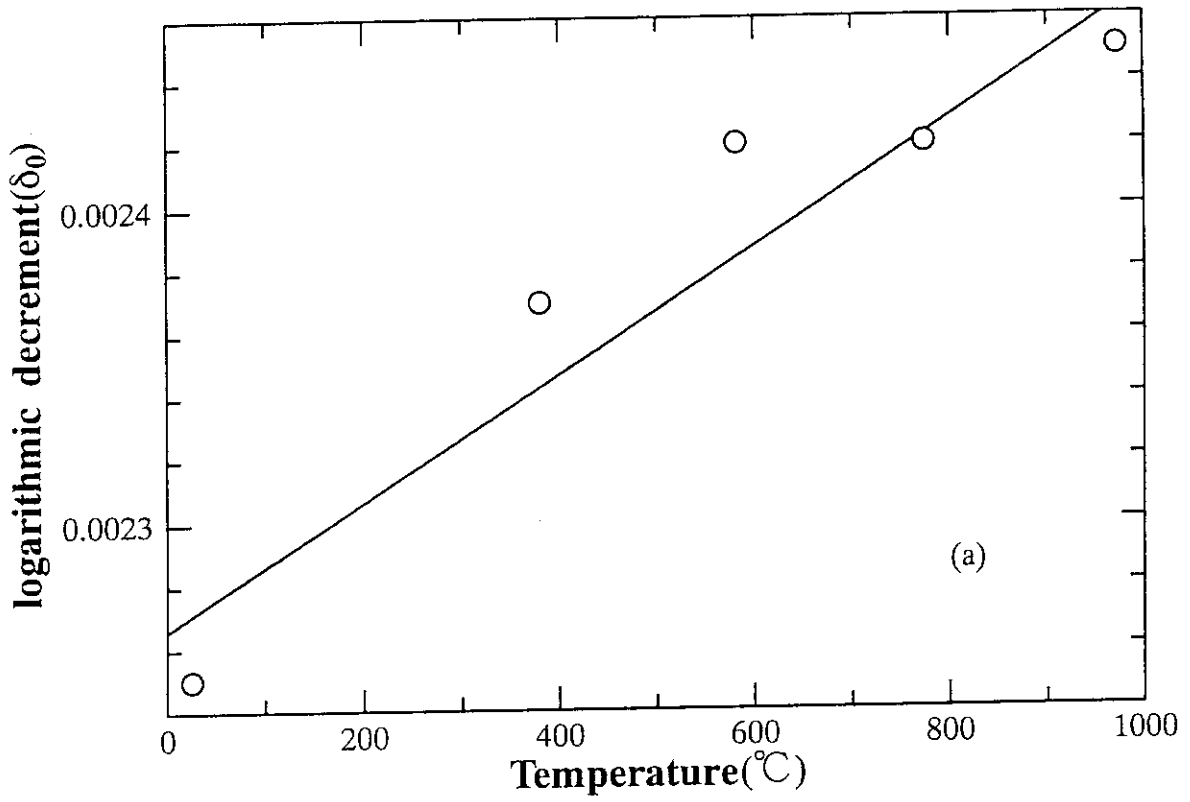


Fig. 7 (a) Moment of inertia and (b) logarithmic decrement of the empty cup(No.1).

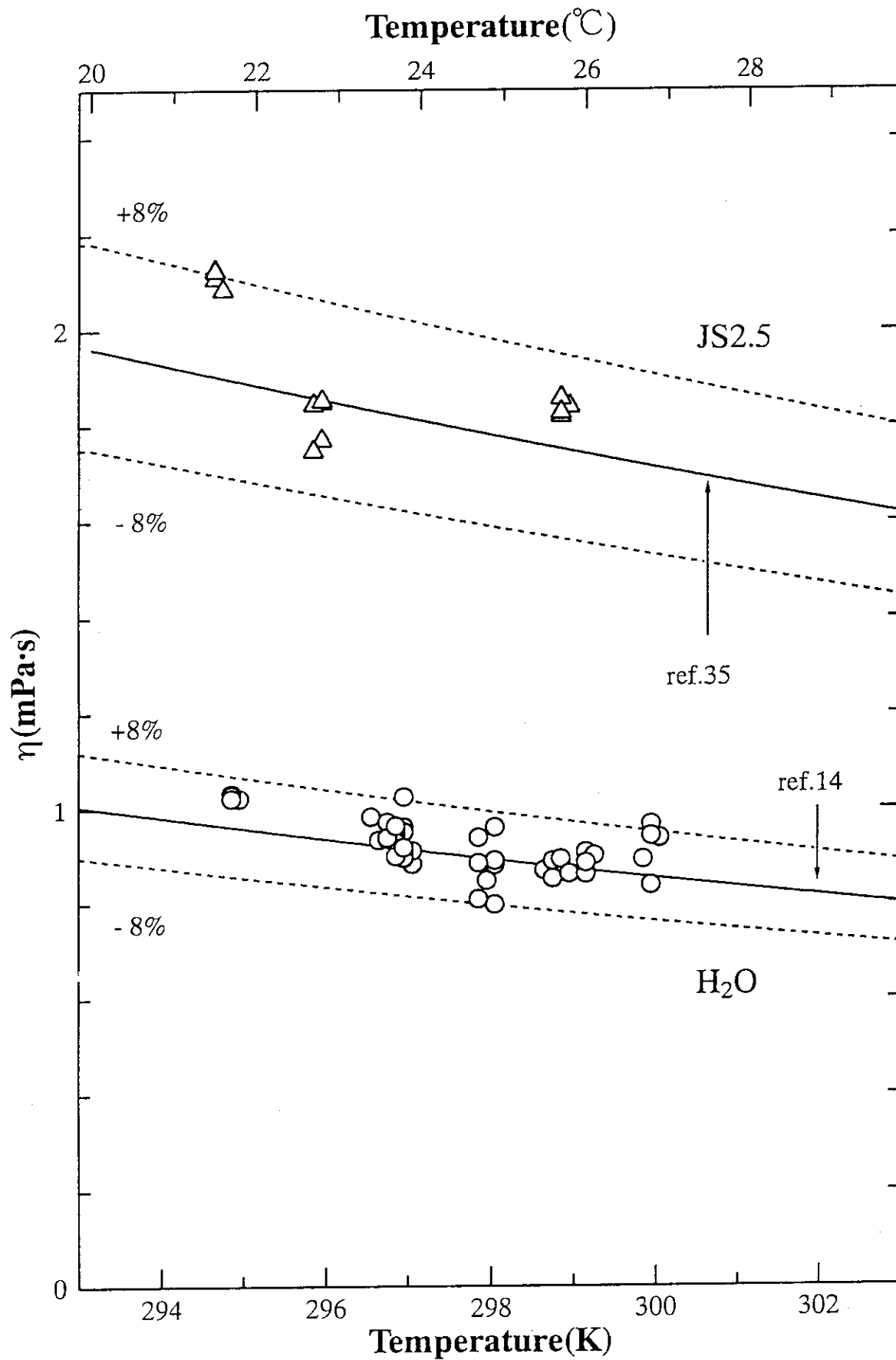


Fig. 8 Viscosity of water and JS2.5.

Temperature(°C)

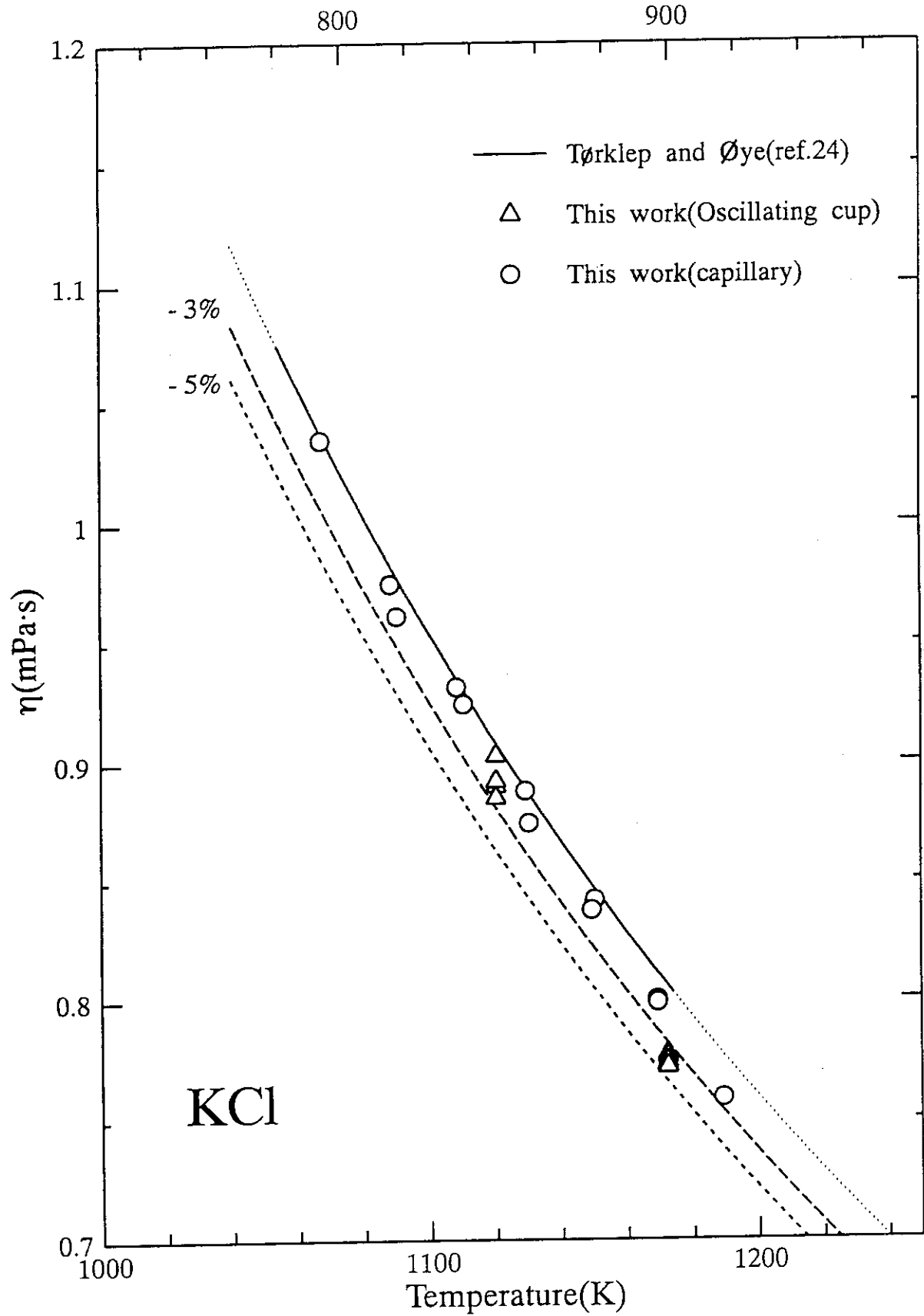


Fig. 9 Viscosity of molten KCl.

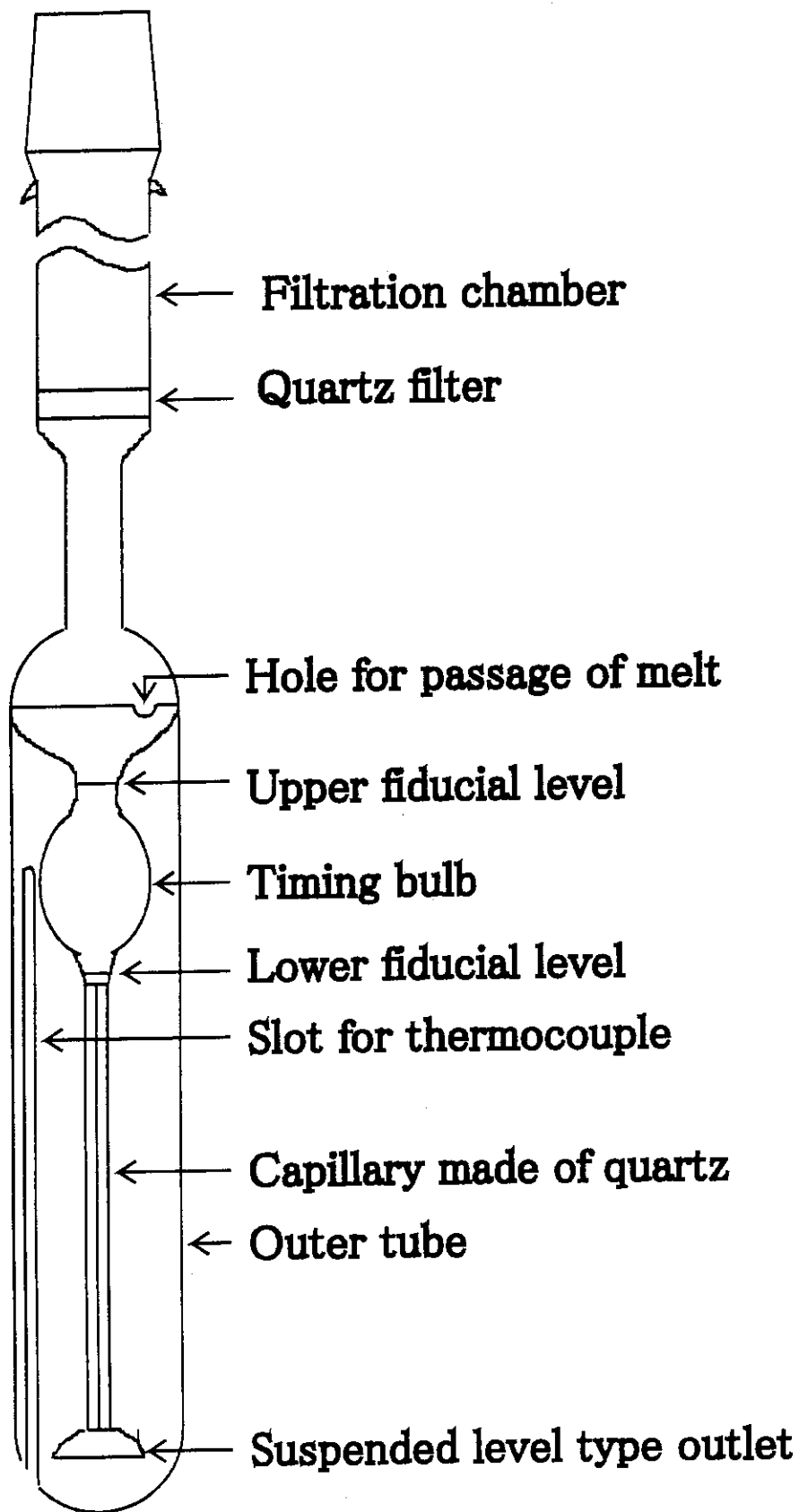


Fig. 10 Schematic diagram of the capillary viscometer.

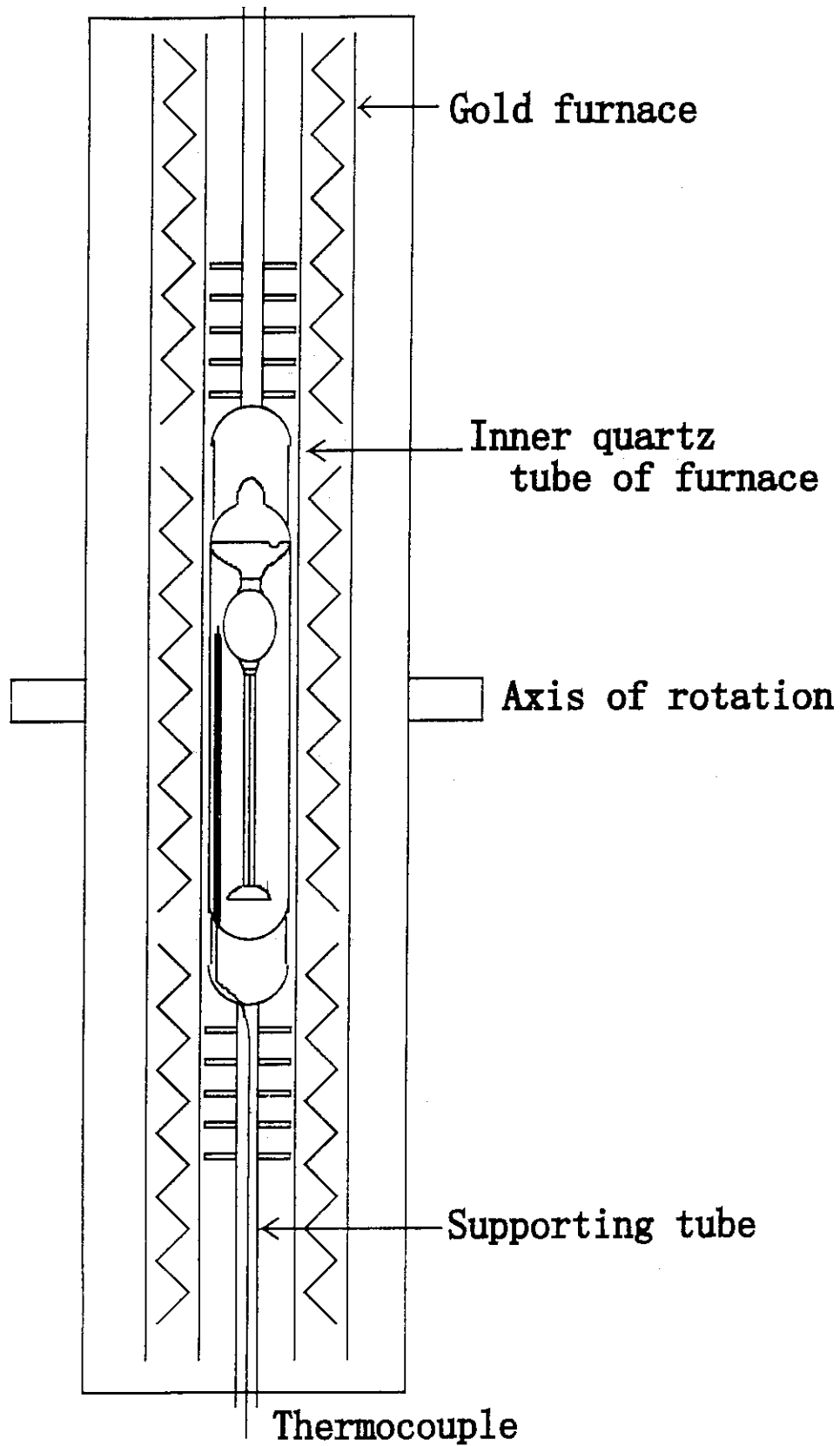


Fig. 11 Schematic diagram of the apparatus for viscosity measurement with the capillary viscometer.

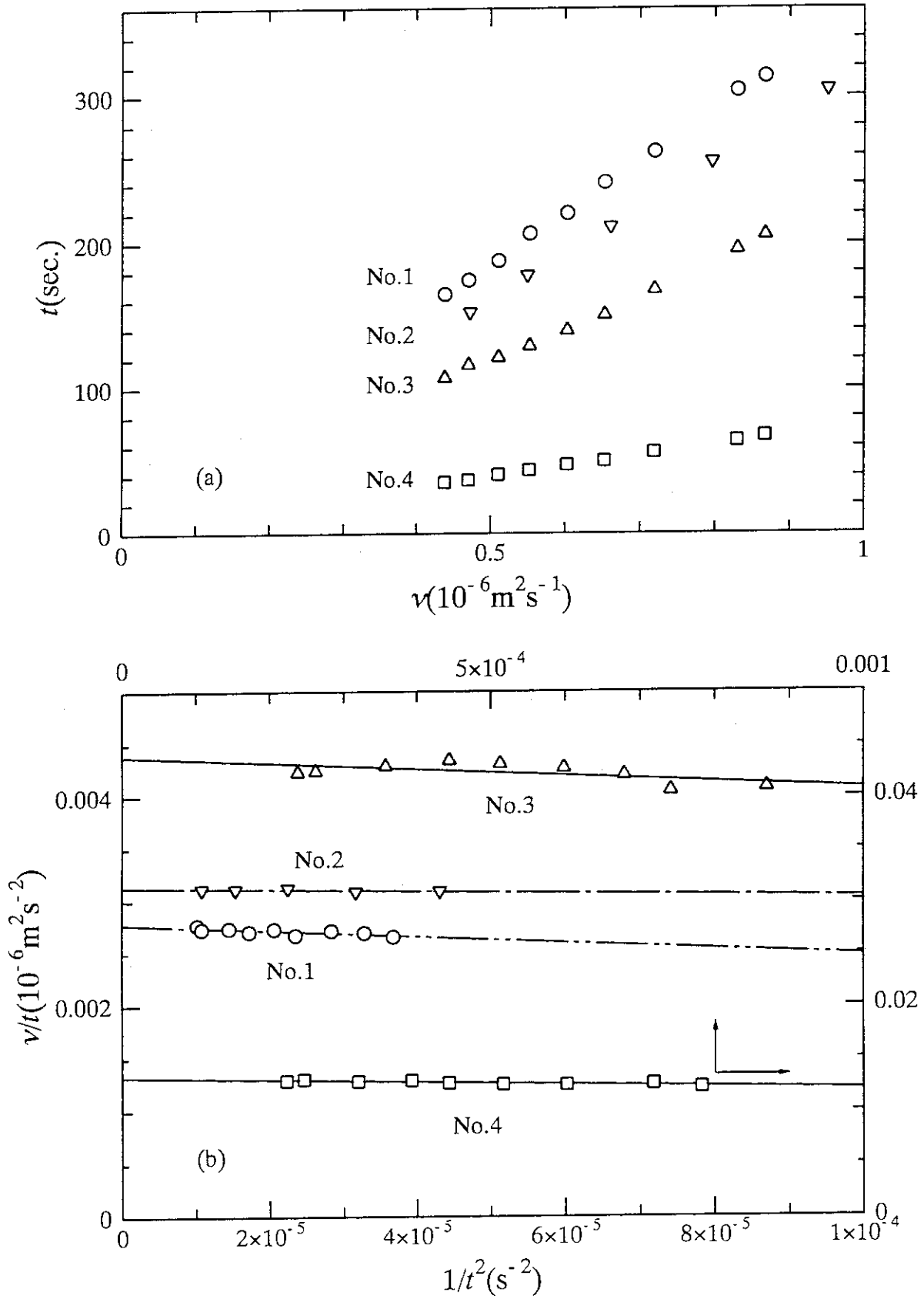


Fig. 12 (a) Efflux time vs kinematic viscosity of water and (b) Calculation of  $C_1$  and  $C_2$ .

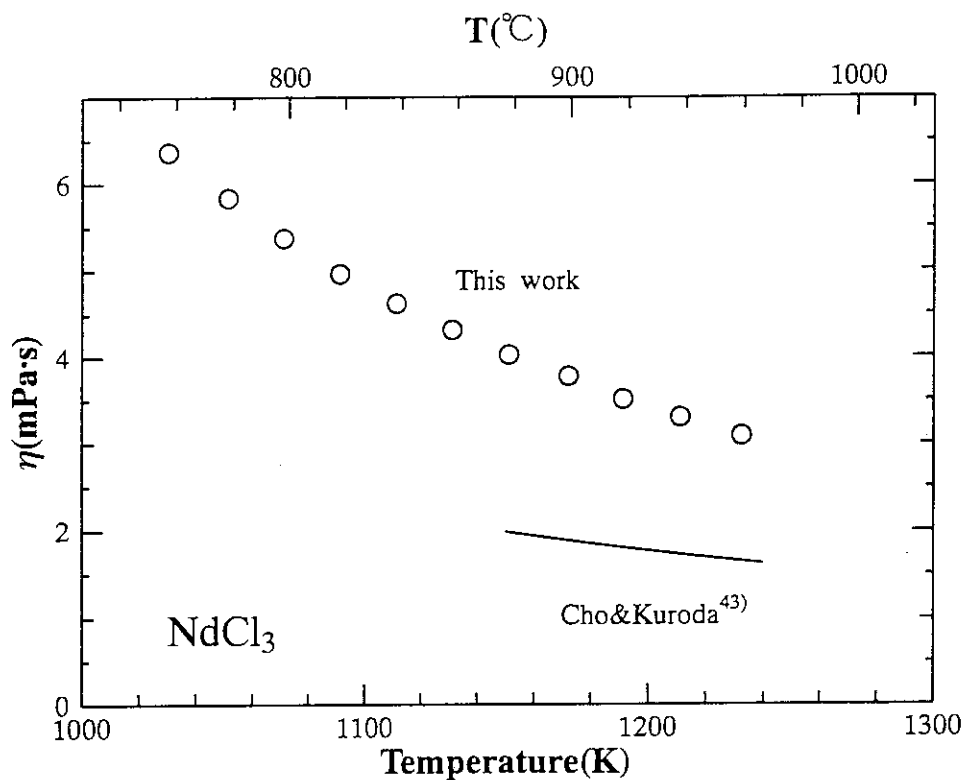


Fig. 13 Viscosity of molten NdCl<sub>3</sub>.

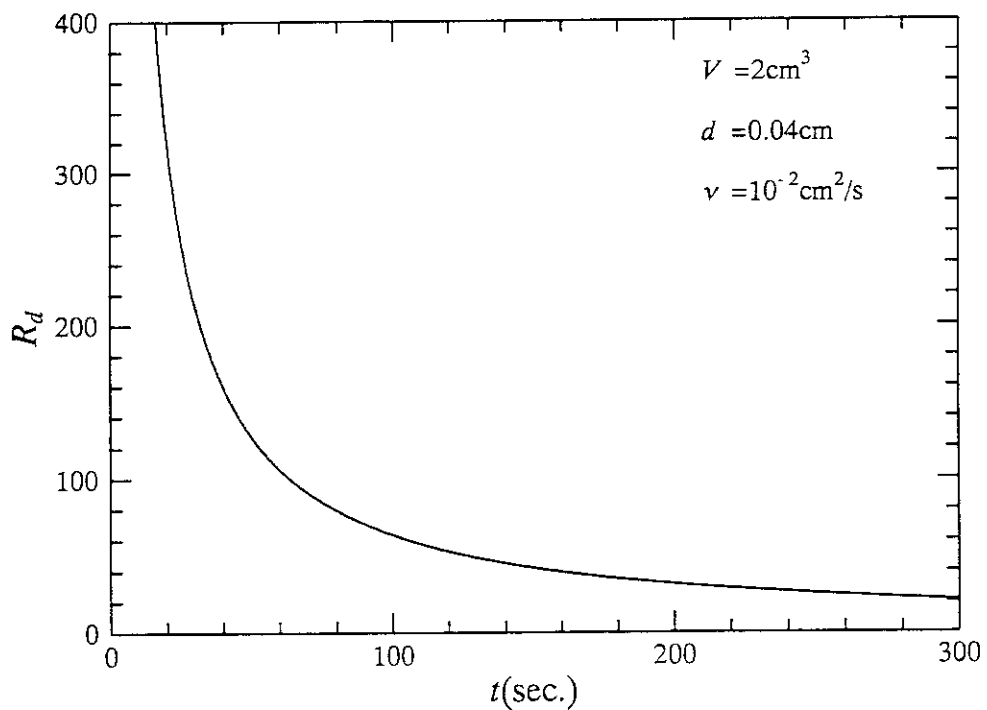


Fig. 14 Relation between Reynolds number and the efflux time of the viscometer.