JAERI-Tech
98-056

多孔質セラミックス蓄熱体の試作及び熱物性と温度特性に関する研究

(蓄熱媒体としてNa_2CO_3, $MgCl_2$及び$CaCl_2$の混合塩を用いた場合)

1998年12月

椎名保顕

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（〒319-1195　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弘済会資料センター（〒319-1195　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 319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1998

編集兼発行　日本原子力研究所

多孔質セラミックス蓄熱体の試作及び熱物性と温度特性に関する研究
（蓄熱媒体としてNa_2CO_3，$MgCl_2$及び$CaCl_2$の混合塩を用いた場合）

日本原子力研究所大洗研究所核熱利用研究部
椎名　保顕

（１９９８年１１月１７日受理）

高温・高密度の固液相変化蓄熱技術は、原子力発電所の夜間熱貯蔵や熱負荷変動吸収に利用することができる。この技術を実用化するためには、①高温・高密度の蓄熱媒体である溶融塩と伝熱流体の熱交換特性を向上させること、②構造材料の溶融塩に対する耐食性、耐久性の向上を図ること及び③溶融塩自体の熱物性を長期間安定に保つこと等が重要である。

そこで、熱交換特性を向上させるために、熱伝導率の低い溶融塩を耐熱性、耐腐食性及び熱伝導特性の高い多孔体セラミックス中に含浸させることより全体の熱伝導特性を向上させることを考え、セラミックス中に蓄熱媒体を含浸させたセラミックス蓄熱体を試作した。また、試作した蓄熱体を用いて、基本的な特性（強度、熱物性、経時変化、相変化時の温度変動特性等）を実験的及び解析的に求めることによりセラミックス蓄熱体の有効性を調べた。

セラミックスとしては、耐熱衝撃性の高いZrO_2多孔体を、また、蓄熱媒体としては溶融塩として工業的に広範に使われている無機塩の混合物であるNa_2CO_3＋NaOH、$MgCl_2$＋NaCl及び$CaCl_2$＋NaClを用いた。

その結果、セラミック蓄熱体を空気中に放置すると蓄熱媒体の変質や強度劣化を生じる場合があるため、不活性気体雰囲気中におく必要があること。融点より著しく昇温すると蒸発により蓄熱媒体の質量が減少する可能性があるため使用温度は融点付近に限定する方がよいこと等がわかった。また、温度変動実験及び解析の結果、周囲温度の変動がある条件に収まると、セラミックス蓄熱体の温度変動はきわめて小さくなることが示され、蓄熱体を熱負荷変動吸収に用いることの可能性が示された。

大洗研究所：〒311-1394　茨城県東茨城郡大洗町成田町新堀3607

Trial Production of Ceramic Heat Storage Unit and Study on Thermal Properties and Thermal Characteristics of the Heat Storage Unit (Mixed Salts of Na_2CO_3, $MgCl_2$ and $CaCl_2$ as Heat Storage Medium)

Yasuaki SHIINA

Department of Advanced Nuclear Heat Technology
Oarai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Oarai-machi, Higashiibaraki-gun, Ibaraki-ken

(Received November 17, 1998)

Heat storage technique of high temperature and high density latent heat can be applied to an accumulator of heat generated by nuclear power plant in the night and to a thermal load absorber. For the practical use of the heat storage technique, it is important to improve heat exchange characteristics between heat storage medium, such as molten salts, and heat transfer fluid because of low thermal conductivity of the molten salts, to improve durability among molten salt and structure materials and to develop the molten salt with stable thermal properties for a long period.

Considering the possibility for the improvement of heat exchange characteristics of phase change heat storage system by absorbing molten salt in porous ceramics with high thermal conductivity, high temperature proof and high resistance to corrosion, several samples of the ceramics heat storage unit were made. Basic characteristics of the samples (strength, thermal properties, temperature characteristics during phase change) were measured experimentally and analytically to study the utility and applicability of the samples for the heat storage system.

Ceramic heat storage unit was made by the use of porous ZrO_2 with high resistance to thermal shock and molten salts of Na_2CO_3 + NaOH, $MgCl_2$ + NaCl and $CaCl_2$ + NaCl which are widely used in many industries. Strength, thermal properties and degeneration of thermal properties of the ceramic heat storage unit with time were studied. Heat transfer characteristics were also studied experimentally and analytically during sold-liquid phase change and under the condition of periodical variation in atmospheric temperature.

The results show that the heat storage unit should be used in inactive gas condition

because water in the air absorbed in the molten salts would yield degeneration of properties and deterioration of strength and that operation temperature should be confined near fusion temperature because some molten salts would be vaporized and mass would be decreased in considerable high temperature. The results also show that when atmospheric temperature changes around the melting temperature, change in ceramic temperature becomes small. This result suggests the possibility that ceramic heat storage unit could be used as thermal load absorber.

Keywords : Heat Storage, Latent Heat, Solid Liquid Phase Change, Molten Salt, Porous Material, Ceramics Material, High Temperature, Heat Utilization, Thermal Load Absorber

This is a blank page.

目　　次

1．はじめに …… 1
2．セラミックス蓄熱体の試作及び強度試験 …… 6
2．1　多孔体セラミックスの製作 …… 6
2．2　蓄熱媒体 …… 6
2．3　セラミックス蓄熱体の強度測定試験 …… 7
2．4　強度試験結果及び考察 …… 7
3．蓄熱媒体及びセラミックス蓄熱体の熱物性値 …… 12
3．1　セラミックス蓄熱体の固液相変化潜熱の測定 …… 12
3．1．1　示差走査熱量計による潜熱と比熱の測定 …… 12
3．1．2　測定項目 …… 12
3．2　測定結果 …… 13
3．2．1　$Na_2CO_3 + NaOH$ …… 13
3．2．2　$MgCl_2 + NaCl$ …… 14
3．2．3　$CaCl_2 + NaCl$ …… 14
3．3　考　　察 …… 15
4．セラミックス蓄熱体の温度特性実験 …… 33
4．1　融解及び凝固特性実験 …… 33
4．2　雰囲気温度変動実験 …… 33
4．3　物性値の評価 …… 34
4．3．1　セラミックス蓄熱体密度、比熱及び潜熱 …… 34
4．3．2　セラミックス蓄熱体の実効熱伝導率 …… 35
4．4　解　　析 …… 36
4．4．1　近似解析 …… 36
4．4．2　数値解析 …… 38
4．5　実験及び解析結果と考察 …… 40
4．5．1　融解・凝固実験及び解析 …… 40
4．5．2　温度変動実験及び解析結果 …… 41
4．5．3　考　　察 …… 43
5．ま と め …… 63
謝　　辞 …… 64
参考文献 …… 64

Contents

1. Introduction 1
2. Trial Production of Ceramic Heat Storage Material and Strength Test 6
2.1 Production of Porous Ceramics 6
2.2 Heat Storage Medium 6
2.3 Strength Test of Heat Storage Ceramic Material 7
2.4 Results and Discussion of Strength Test 7
3. Thermal Properties of Heat Storage Medium and Ceramic Heat Storage Material ... 12
3.1 Measurement of Latent Heat of Melting and Solidification 12
3.1.1 Measurement of Latent Heat and Specific Heat by DSC 12
3.1.2 Items for Measurement 12
3.2 Results of Measurement 13
3.2.1 Na_2CO_3 + NaOH 13
3.2.2 $MgCl_2$ + NaCl 14
3.2.3 $CaCl_2$ + NaCl 14
3.3 Discussion 15
4. Heat Transfer Experiment of Ceramic Heat Storage Unit 33
4.1 Melting and Solidification Experiments 33
4.2 Experiment of Atmospheric Temperature Veriation 33
4.3 Estimation of Thermal Properties 34
4.3.1 Density, Specific Heat and Latent Heat of Ceramic Heat Storage Unit 34
4.3.2 Effective Thermal Conductivity of Ceramic Heat Storage Unit 35
4.4 Analysis 36
4.4.1 Approximation Analysis 36
4.4.2 Numerical Analysis 38
4.5 Results and Discussion 40
4.5.1 Results of Melting and Solidification Experiments and Analysis 40
4.5.2 Results of Temperature Variation Experiment and Analysis 41
4.5.3 Discussion 43
5. Conclusion 63
Acknowledgement 64
References 64

1．はじめに

現在，日本の電力需要は真夏の日中にピークとなり，発電設備はピーク電力に対応した設備能力を保持している．しかし，真夏の夜間には電力需要は半分に減少するため，夜間発電する電力を貯蔵することができれば，発電設備を大幅に減らすことができる．揚水発電等の電力貯蔵はコストが高いため，夜間発生する熱を貯蔵し，昼間の発電に回すことができると，一定出力運転に適している原子力プラントをベースロードとして、必要最小限の火力、水力発電を用いることにより、エネルギーの大幅な節約をはかることができる．また，熱エネルギーを温度に応じて産業用及び民生用熱源として貯蔵することができれば，原子力熱エネルギーを多方面に活用することが可能となり、自然環境に廃棄する熱量を低減することができる．

熱エネルギーの貯蔵技術の開発は，このように，原子力発電プラントや火力発電プラントの建設を必要最小限に抑えることができるだけでなく、総合的にエネルギーの節約を実現することができると期待される．

熱エネルギーの貯蔵方式は，大きく分けて，１．顕熱蓄熱，２．潜熱蓄熱，3. 化学蓄熱の３種類に分けられる．

顕熱蓄熱は物質の顕熱を利用して熱を貯蔵する方式であるが，蓄熱媒体としては，水が用いられることが多い．深夜電力利用の温水器や太陽熱利用の風呂水温水器等がそれである．顕熱蓄熱では，蓄熱媒体として流体を用いる場合には熱の貯蔵及び放熱は容易に行うことができる．しかし，熱の貯蔵量は（蓄熱媒体の熱容量×温度差）で与えられるため，大量の熱を貯蔵するには温度差を大きくとる必要がある．したがって，単位体積あたりの蓄熱密度は小さく，高温の熱を貯蔵する場合や蓄熱体のコンパクト化をはかるためには現実的ではない．

潜熱蓄熱は，固液相変化潜熱を利用した蓄熱方式である．気液相変化は相変化潜熱は大きいが，体積の変化が極めて大きいため，圧力の条件が厳しく通常は用いられない．潜熱蓄熱は，一定温度で多量の熱量を貯蔵できるという特徴を持っている．たとえば，水−氷の相変化を用いると，0°C において 333J/g の蓄熱が可能である．もし，これだけの熱量を顕熱蓄熱を用いて行うと，80°C /g の温度差をつける必要がある．

また，潜熱蓄熱は，蓄熱媒体を選択することにより，適当な温度領域において蓄熱をすることが可能である．たとえば，ラウリン酸を用いれば，約 40°C で熱貯蔵ができる．また，高密度ポリエチレンを用いれば，約 120°C において熱貯蔵ができる．したがって，潜熱蓄熱は大きな温度変化を与えずに狭い温度範囲において大量の熱を貯蔵する場合に有効である．

化学蓄熱は，熱エネルギーを加えて化学反応を起こし，１つの物質を幾つかの物質（通常はA,B２つ）に分離して貯蔵する蓄熱法である．熱を発生させる場合には，A,B を混ぜ合わせ，発熱反応を起こすことにより行う．たとえば，$CaCO_3$ を CaO と H_2O に分離すれば，後でそれらを混ぜ合わせることにより熱エネルギーを得ることができる．

上述した３つの蓄熱方式のうちで，単位体積あたりの蓄熱密度を最も高くすることができるのは化学蓄熱である．Fig.1-1 にそれぞれの蓄熱方式における蓄熱密度の領域を示す．図には上述した蓄熱方式の他に，揚水発電や FW (Flying Wheel) 等のエネルギー貯蔵方式及び水素や石油等のエネルギー資源のエネルギー密度も併せて示す．図に示すように，顕熱蓄熱における

蓄熱密度は，約 3×10^5 kJ/m^3，潜熱蓄熱の蓄熱密度は約 10^6 kJ/m^3 である．化学蓄熱の場合には蓄熱密度を 5×10^7kJ/m^3 まで上げることが可能である．

また，化学蓄熱は気体を利用する場合には，外から仕事を加えて圧力を変えることにより貯蔵した熱量を贈熱することが可能である（いわゆるケミカルヒートポンプ）．さらに，化学蓄熱の場合には，分離した物質を生産するため，熱の輸送にはそれらの物質を輸送すればよい．それらが液体や粉体であればパイプを用いたパイプライン搬送が可能となるうえ，顕熱蓄熱や潜熱蓄熱のように熱の漏洩を防ぐ必要はない．

このように見ると，化学蓄熱が熱貯蔵にはベストであると思われるが，必ずしもそうとはいえない．化学蓄熱の場合には蓄熱・放熱のために大規模な化学反応設備が必要となる．また，熱貯蔵と放熱が頻繁に行われる場合には適さないと考えられる．

潜熱蓄熱の場合には，前述したように一定温度で蓄熱できるという利点があるが，この利点は，潜熱蓄熱媒体を蓄熱以外に用いることに可能性を与える．すなわち，蓄熱媒体の周囲温度が相変化温度近傍で変動しても，蓄熱媒体自体は相変化のみを生じ，理想的には温度の変動を生じないことから，蓄熱媒体が周囲流体の温度変動を吸収する可能性がある．したがって，潜熱蓄熱媒体を，温度変動に起因する負荷変動の吸収体として使用できる可能性がある．

現在，原研で建設が行われている高温ガス炉（HTTR＝高温工学試験研究炉）には，高温熱利用として，水素製造設備を接続することが計画されている．原子炉に，水素製造設備等の熱利用系を接続する場合には，熱利用系において，燃料供給量の変動，化学反応の変動等の負荷変動が生じることが考えられる．これらの変動は，温度や圧力の変動として与えられるが，隔壁で隔てられている一次系（原子炉系）に影響を与えるのは温度変動である．これらの温度変動は，原子炉系に，外乱として作用するため，原子炉を安全に運転するためには極力小さく抑える必要がある．また，何らかの異常により原子炉系が停止した場合，熱供給が停止されることになり，熱利用系が熱衝撃により損傷を受ける可能性が生じる．潜熱蓄熱を利用すると原子炉停止後一定期間のバックアップ熱源としても利用できるため，極めて有用である．

潜熱蓄熱媒体を負荷変動吸収及び応急熱源に使用する場合には，熱伝達性能が極めて重要となる．特に，高温域において大きな相変化潜熱を有する蓄熱媒体は，無機塩類（溶融塩）がほとんどであるが，無機塩類は熱伝導率が非常に小さい．Table 1-1 に高温域で相変化する媒体の熱伝導率を示す．参考のため，銅等の金属やセラミックス及び断熱材の熱伝導率を併せて示す．無機塩類の熱伝導率は，断熱材と呼ばれる物質よりわずかに高いに過ぎない．蓄熱・放熱を行い，負荷変動吸収を行う場合には，放熱時の熱伝達が特に重要である．すなわち，放熱時には，伝熱面は低温となるため，伝熱面に固相が析出する．析出した固相は熱伝導率が低いため熱抵抗となって伝熱を妨げる．したがって，熱伝導率の低い無機塩類は，熱を十分に流体に伝えられず，負荷変動吸収性能を高くすることができない．

これらの蓄熱体の蓄熱特性を向上させるために，いくつかの工夫が考案されてきた．たとえば，伝熱面にフィンを取り付け，フィン効果により熱伝達特性を向上させる方法，蓄熱媒体をカプセルに密封し，カプセル外側に伝熱流体を流すことにより，伝熱面積を多くする方法等である．しかし，高温の無機塩類を用いる場合には腐食性が高いため腐食に強い金属を用いる必要があることなどから，ここでは，耐高温特性が高く，熱伝導特性の高い多孔質内に蓄熱媒体

を含浸させることを検討した．多孔体としては，高温安定性や溶融塩（無機塩）との反応性を考慮して，セラミックスを用いた．

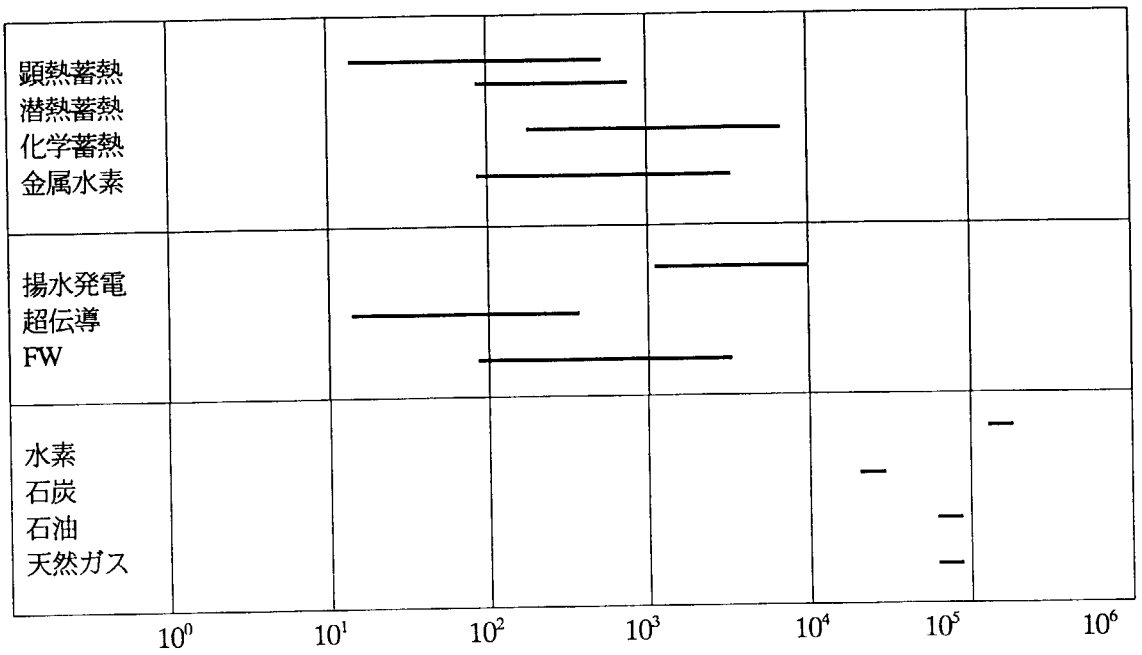
そこで，蓄熱媒体を熱伝導率の高いセラミックス多孔体に含浸させ，セラミックスの高い熱伝導特性を利用して放熱時の熱伝達低下を防ぐことを考える．放熱時の熱伝達低下は伝熱面に固相が析出し、自然対流を妨げることにより生じるため、自然対流抑制による熱伝達率低下を高熱伝導率のセラミックスにより補償することを基本的な目的とする。自然対流による熱伝達率を Nu とすると、熱伝達率は $\lambda_s Nu/d$ と表される。ここで λ_s、d はそれぞれ蓄熱媒体の熱伝導率及び蓄熱体の代表長さである。熱伝導のみの場合、熱伝達率は λ/d と等価であるから、実効熱伝導率 λ_{eff} を $\lambda_{eff} \sim \lambda_s Nu$ とすることができれば、固相析出により自然対流が抑制されることによる熱伝達率低下を補償することができる。

このようにして，蓄熱媒体を含浸させた多孔体セラミックスの間に，温度が変動する流体を流すことにより流体の負荷変動吸収効率は向上すると考えられる．

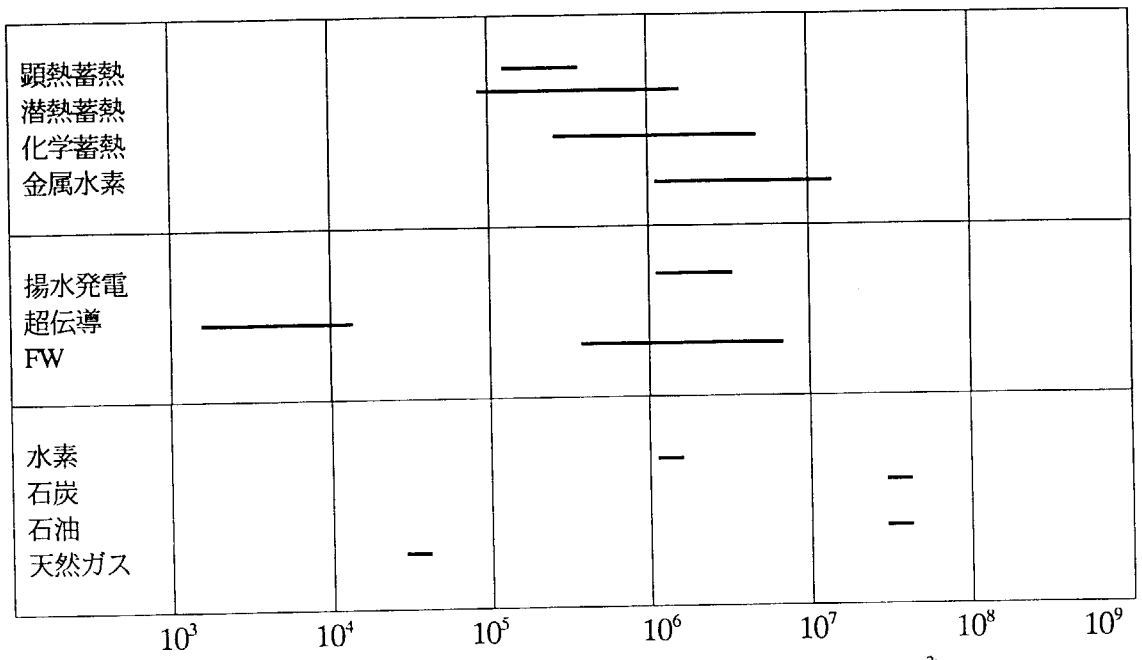
本報告は，負荷変動吸収蓄熱体の基礎研究として，多孔質セラミックスに相変化媒体を含浸させたセラミックス蓄熱体を試作し，その強度，熱物性を測定するとともに，セラミックス蓄熱体の融解及び凝固時の伝熱特性及び雰囲気温度が変動する場合の蓄熱体温度変化を調べたので報告する．

Table 1-1 Thermal conductivity of molten salt, typical metal and insulation material.

	Melting Temperature(K)	Thermal conductivity (W/mK)	Specific heat (J/gK)
NaOH	593	0.842 (600K)	2.07 (600K)
$NaNO_3$	583	0.561 (590K)	1.82 (590K)
$LiF-BeF_2$ (66-34 mole%)	731	1.00 (750K)	2.39 (750K)
Na_2CO_3	1127		1.83 (1150K)
Cu	1358	398 (300K)	0.386 (300K)
Al	934	237 (300K)	0.905 (300K)
SUS304		16 (300K)	0.499 (300K)
ZrO_2		2 (300K)	0.5 (300K)
MgO		48.4 (300K)	0.924 (300K)
Al_2O_3		36 (300K)	0.779 (300K)
Glass wool		~0.057	



(b) Energy storage density per unit mass (kJ/kg)



(a) Energy storage density per unit volume (kJ/m^3)

Fig. 1-1 Characteristics of several heat storage techniques and materials

2．セラミックス蓄熱体の試作及び強度試験

2．1 多孔体セラミックスの製作

セラミックスには酸化ジルコニウム，アルミナ，炭化珪素（SiC）等があるが，高温における熱膨張係数が小さく，高温安定性に優れている酸化ジルコニウム（ZrO_2，通称ジルコン）を主成分とする多孔体セラミックスを製作した（製作は大塚セラミックス株式会社に依頼した．）．多孔体セラミックス（以後セラミックスとも称する）の形状及び寸法をFig.2-1に示す．セラミックスは，短い円柱形状で，直径約 15mm，高さ約 12mm の円柱の両端面が図に示すような球面上凸面となっており．全体の高さは約 16mm である．ジルコンの物性値をTable 2-1 に示す．表に示した物性値は完全焼結時（ポロシティ＝0）の値である．表に示すように酸化ジルコニウムはセラミックスの中では熱伝導率は低いが，高温安定性及び耐熱衝撃性が高い性質を優先して選択した．多孔質の ZrO_2 は，ZrO_2 粉末に溶剤を混ぜて成型し，それを高温で加熱することにより溶剤を蒸発させて製作したものである．製作した ZrO_2 の気孔率は約 0.39 である．蓄熱媒体の保持能力を大きくするには気孔率が高い方がよいと考えられるが，気孔率が高いと実効熱伝導率が低下する．したがって，気孔率には伝熱的観点から最適な値があると考えられる．

2．2 蓄熱媒体

セラミックス蓄熱体は多孔体セラミックス単体中に固液相変化を生じる蓄熱媒体を含浸させて試作した．すなわち，多孔体セラミックス中に蓄熱媒体（ここでは純水も含む）を含浸させたものを以後セラミックス蓄熱体あるいは蓄熱体と呼ぶ．

実験に用いた蓄熱媒体の種類及び文献上の熱物性値をTable 2-2 に示す．蓄熱媒体としては，3種類の無機塩混合物及び純水（以後水と呼ぶ）を用いた．無機塩類の蓄熱媒体は以下の通りである．

Na_2CO_3+NaOH　(重量比 17.1–82.9w%)

$MgCl_2$ +NaCl　(重量比 52.1–47.9w%)

$CaCl_2$ +NaCl　(重量比 69.9–30.1w%)

これらの無機塩混合物は溶融塩とも呼ばれるが，相変化温度が 280–490°C と比較的高く，また，無機塩類として広く使われており，値段が安いために選択した．水は相変化温度は0 °C であるので蓄熱というより蓄冷という方が正確であるが，固液相変化潜熱が高く，蓄熱（蓄冷）媒体としては高い性能を示している．今回選択した塩類は，水に近い潜熱を有している．しかし，Table 2-2 に Na_2CO_3+NaOH の熱伝導率を示すように，熱伝導率は極めて低く，固相が伝熱面に析出した場合には，大きな熱抵抗になる．

蓄熱体の製作方法は以下の通りである．

使用した無機塩類は粉末状であるので，無機塩を重量比どおりに秤量し，混合してるつぼに入れる．るつぼを電気炉に入れ昇温する．昇温する温度は塩類によって異なる．Na_2CO_3+NaOH

(重量比 17.1–82.9w%)の場合には，それぞれ単体の融点は Na_2CO_3 が約 870°C，NaOH が約 250°C である．電気炉を昇温すると，最初 NaOH が融け液状になるが，さらに昇温すると Na_2CO_3 は NaOH に溶解し，約 300°C において Na_2CO_3+NaOH の融解液が得られる．そこに，セラミックスを入れると，融解液が多孔体セラミックスに含浸される．るつぼを振とうさせて数十分放置した後，セラミックス体を取り出し，空気中で冷却した後，アルゴンを満たした容器内に収納した． $MgCl_2$+NaCl の場合にはそれぞれの融点が 800°C 及び 750°C であり，両方を融かすために約 880°C まで昇温した．また，$CaCl_2$+NaCl の場合にはそれぞれの融点が 780°C と 870°C であるため，880°C まで昇温して融解した．その後の処置は Na_2CO_3+NaOH の場合と同じである．

蓄熱媒体を含浸させたセラミックスをアルゴン気体雰囲気中に保存するのは，蓄熱媒体として使用している無機塩類が空気中の水分を吸収し，変質するのを防ぐためである．

2．3 セラミックス蓄熱体の強度測定試験

セラミックス蓄熱体を積み重ねて使用する場合には，蓄熱体の強度が問題となる．蓄熱体には積層しても砕けない強度が要求される．特に多孔体とする場合には空隙率がゼロの単体の場合より強度が低くなると考えられる．また，セラミックスと蓄熱媒体が化学反応を起こす場合には強度が劣化する可能性があるので強度を調べる必要がある．

そこで，セラミックス蓄熱体を製作したのち，蓄熱体の強度試験を行った．強度試験は，セラミックスの円柱軸を水平にして強度試験機の上に置き，上から破断するまで荷重をかけることにより行った． 1回の試験に約 5－10 個のサンプルを用い， 1つ1つの強度を測定した後，測定値を算術平均してセラミックス蓄熱体の強度とした．試験に用いたセラミックス蓄熱体は，含浸後アルゴンガス雰囲気中に放置したもの，及び，その後昇温と降温の一連のサイクルを約 30 回空気中で繰り返す昇温サイクル試験を行ったものの両方を用いた．試験における最高温度は各蓄熱媒体の融点を超える温度とした。最低温度に関しては、試験を自然放冷の電気炉を用いて行ったため、約2時間程度で下げることのできる温度とした。昇温サイクル試験における各セラミックス蓄熱体の昇温・降温サイクルは以下のとおりである．

Na_2CO_3+NaOH (重量比 17.1–82.9w%) の場合の昇温サイクル試験は，30 分で 350°C に昇温し，1.5 時間保持した後，2.5 時間で約 150°C に降温するサイクルを約３０回繰り返した．

$MgCl_2$+NaCl (重量比 52.1–47.9w%) の場合のサイクル試験は，30 分で 500°C に昇温，1.5 時間保持した後 2.5 時間で 250°C に降温するサイクルを約３０回繰り返した．

$CaCl_2$+NaCl (重量比 69.9–30.1w%) の場合には，30 分で 550°C に昇温し，1.5 時間保持した後，2.5 時間で 200°C に降温するサイクルを約３０回繰り返した．

2．4 強度試験結果及び考察

Table 2-3 に測定した各セラミックス蓄熱体の平均強度を示す．

Na_2CO_3+NaOH (重量比 17.1–82.9w%) の場合，サイクル試験を行った後の強度は，セラミックス単体の強度の約 1.5 倍を示した．

$MgCl_2$+NaCl (重量比 52.1–47.9w%) の場合には，セラミックスに含浸させた直後に測定した強度は，セラミックス単体の強度の約 3 倍であるが，サイクル試験を行った後の結果はセラミックス単体の約 1.5 倍であった．サイクル試験の後に，１つの試料の $MgCl_2$+NaCl がセラミックス外部に漏洩しているのが見られたが，このセラミックス蓄熱体の強度は漏洩しない蓄熱体強度より低いことがわかった．セラミックス蓄熱体の強度がセラミックス単体より高いのは，気孔部に蓄熱媒体が含浸されたことによると考えられるため，サイクル試験の後の強度の低下は，蓄熱媒体が外部に漏洩し，多孔質体に空洞が増加したことがまず第１に考えられる．また，後述するように，空気中に長く放置することにより熱物性値が変わることから，セラミックス蓄熱体の変質の可能性も考慮する必要がある．

$CaCl_2$+NaCl (重量比 69.9–30.1w%) の場合には，サイクル試験を行った後の測定において，強度はセラミックス単体の約 3.5 倍であった．

セラミックスに蓄熱媒体を含浸させた場合の強度が，セラミックス単体の強度を上回っているのは上述したように，気孔内に蓄熱媒体が充填され，常温では蓄熱媒体は固体であるため，蓄熱媒体も強度部材となって全体の強度が増すものと考えられる．したがって，蓄熱媒体の溶融状態では，蓄熱体の強度はセラミックス単体の値と大きくは変わらないと考えられるが，セラミックス単体の強度自体，単体を約 370m の高さに積み上げた場合の重量に相当しており，使用上問題のない強度を有している．

しかし，Na_2CO_3+NaOH 含浸セラミックスを新鮮な空気に触れるように放置したところ，約 5 ヶ月でセラミックスが粉末状に壊れ始め，約 7 ヶ月で小さい破片と粉末になってしまった．同じセラミックス蓄熱体を空気の入った小さな容器内に放置したところ，そのような粉末化は起こらなかった．しかし，サイクル試験後に重量測定を行ったところ，減量が見られた．これは，昇温により蓄熱媒体の１部が蒸発したものと考えられる．Na_2CO_3+NaOH は空気中の水分を吸収する性質が強いため，使用に当たっては，空気から隔離し，周囲にアルゴン等の不活性気体を配する必要があると考えられる．$MgCl_2$+NaCl を含浸させた蓄熱体及び $CaCl_2$+NaCl を含浸させた蓄熱体に関しては空気中に放置しておいて，粉末状に壊れることはなかった．これらから，ZrO_2 と使用した蓄熱媒体は，空気に触れないように留意すれば，十分長時間使用できると考えられる．

Table 2-1 Properties of ZrO_2 with zero porosity

Density	6	g/cm3
Maximum operation temperature	1500	°C
Thermal conductivity	0.02	W/cmK
Specific heat	0.50	J/gK
Critical thermal shock (ΔT)	300	°C

Table 2-2 Thermal properties of molten salts and water

Heat strage medium	Density (g/cm3)	Melting temp. (°C)	Latent heat (J/g)	Thermal conductivity (W/cmK)	Specific heat (J/gK)
Na_2CO_3+NaOH (17.1-82.9w%)	2.2	283	324	~0.008	~2
$MgCl_2$+NaCl (52.1-47.1w%)	2.2	450	329		
$CaCl_2$+NaCl (69.9-30.1w%)	2.2	490	234		
H_2O (liquid)	1			0.00576	4.185
(solid)	0.917	0	333	0.002	2.2

Table 2-3 Strength of heat strage media and ceramics

Medium	Strength (kg)	Comments
ZrO_2 (ε=0.39)	282.5	without heat strage medium
ZrO_2+ (Na_2CO_3+NaOH)	457	after cycle test
ZrO_2+ ($MgCl_2$+NaCl)	305	after eight months (without cycle test)
ZrO_2+ ($MgCl_2$+NaCl)	426	after cycle test
ZrO_2+ ($CaCl_2$+NaCl)	986	after cycle test

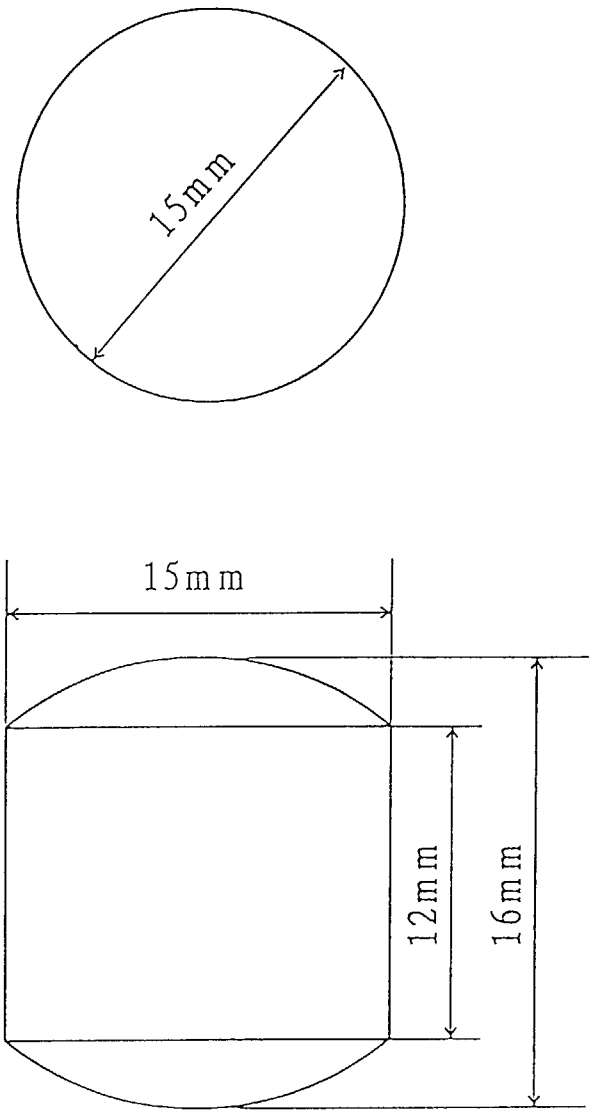


Fig. 2-1 Configuration of a ceramic material

3　蓄熱媒体及びセラミックス蓄熱体の熱物性値

3．1　セラミックス蓄熱体の固液相変化潜熱の測定

3.1.1　示差走査熱量計による潜熱と比熱の測定

示差走査熱量計（ＤＳＣ；Differential Scanning Calorimeter）または示差熱分析計＋熱天秤（ＤＴＡ＋ＴＧ；Differential Thermal Analyzer＋Thermogravimetry）を用いて固液相変化潜熱の測定を行った．示差走査熱量計の基本構成を Fig.3-1 に示す．操作原理は以下のとおりである．

試料と基準物質をそれぞれ容器に入れて銀製の金属ブロック内の検体ホルダー上に設置する．検体ホルダーは図に示すように金属ブロック内に接して置かれたヒートシンク上に温度センサーを介して設置されている．金属ブロックを加熱（冷却）すると，熱源からの熱はヒートシンク，温度センサー，ホルダーと通して伝達され試料及び基準物質が加熱（冷却）される．このとき容器に流入する熱量 q はヒートシンクとホルダーとの温度差 ΔT に比例する．ヒートシンクは試料及び基準物質に比べて大きな熱容量を持ち，また等温になるように温度制御されているので，試料と基準物質に単位時間あたり供給される熱流束の差 dq/dt は，両ホルダーの温度差に比例する．あらかじめ標準試料により熱量と温度差の関係を求めておけば，温度差を検出することにより熱流束の差を求めることができる．したがって，ベースライン上のＤＳＣ出力の面積を求めることにより，試料に加えられた（試料から除去された）熱量を求めることができる．あらかじめ測定した試料重量を用いて潜熱を求めることができる．

ＤＴＡの原理もＤＳＣとほとんど同じである．違いは温度差を熱電対の起電力差として求めていることだけである．熱流束差に変換しないので，あらかじめ，基準物質を用いて起電力差の時間積分を求め，基準物質の潜熱量と時間積分値の対応をつけておくことにより，任意の試料の潜熱を求めることができる．また熱天秤は，測定中の試料重量変化により生じた位置の変化を光学系で測定する装置であり，試料中の水分の蒸発，試料自身の蒸発等による重量変化を精密に測定することができる．

温度及び潜熱の校正のための基準物質としては，インジウム，鉛，水，過塩素酸カリウム（$KClO_4$）を用いた．基準物質の融点，潜熱を Table 3-1 に示す．

示差熱量計を用いると比熱を測定することができる．比熱は以下のようにして測定する．空容器，安定な基準物質（本測定ではアルミナを用いた．）を入れた容器，比熱を測定する試料を入れた容器の３種類の容器を用意して，空容器とアルミナを入れた容器，及びアルミナを入れた容器と試料を入れた容器を組み合わせて，測定温度領域で加熱昇温する．昇温に要した熱量の差を求めることにより容器の熱容量が求められ，比熱既知のアルミナの比熱を用いることにより試料の比熱を計算することができる．

3.1.2　測定項目

高温の蓄熱媒体である溶融塩は空気中の水分を吸収したり，水分と反応する性質がある．そこで，潜熱を測定するとともに空気中に放置することによる水分吸収特性，水分吸収に伴う潜熱の変化等を測定した．また，伝熱特性実験を行うための基礎データとなる比熱の測定を

行った．以下に測定項目をまとめる．

①潜熱

②水分吸収特性

③空気中に放置することによる潜熱変化

④比熱測定

3．2 測定結果

3.2.1 Na_2CO_3+NaOH

(1) 潜熱及び吸湿量

示差熱分析計（ＤＴＡ）を用いて測定したNa_2CO_3+NaOHの結果の１例をFig.3-2に示す．図の横軸は時間，縦軸は起電力（μV），温度，試料の重量（mg）である．鋸波状の変動は試料温度変動を示す．すなわち，常温から330°Cに昇温した後，330°Cと220°Cの間を50分周期で変動させた．昇温および降温速度は約4.3°C/minである．ＤＴＡ出力は図に示すように上または下へのピークを示す．下向きのピークは融解に伴う吸熱であり，上向きのピークは凝固に伴う発熱である．また，図には試料の重量の時間変化を示す．昇温開始後数分でＤＴＡ出力に下向きのピークが生じている．試料の重量変化を見ると，試料重量も昇温開始後直ちに減少し始め，約100°Cを越えると減少は止まりその後一定値を保持する．このことから，昇温初期のピークは試料からの水分の蒸発潜熱を示していると思われる．ＤＴＡ出力は約280°Cで下向きの鋭いピークを示す．これは，Na_2CO_3+NaOHの融解によるピークである．試料の昇温・降温に伴い，融解・凝固のピークが現れる．この測定における融点の平均温度は281.8°C，凝固点の平均温度は285.8°Cである．

Fig.3-3に融解及び凝固変化のピークの拡大図を示す．潜熱測定には昇温降温を繰り返し，その中の最も安定した測定結果を用いる．潜熱はＤＴＡ出力ピークを積分して面積を求め，基準試料のピーク面積及び潜熱と比較して求めた．図のピーク内に示す点線に囲まれた面積をピーク面積として求めた．図に示す測定結果は融解開始282.2°C，融解終了289.7°C，凝固開始283.5°C，凝固終了276.5°Cである．ここでは融解開始及び凝固開始点をそれぞれ融点及び凝固点とした．横軸を温度とし，縦軸をＤＴＡ出力とした図をFig.3-4に示す．Fig.3-4.の結果から潜熱を求めると融解熱は315(J/g)，凝固熱は307(J/g)である．同じ試料の潜熱の文献値は324(J/g)である[1]ので測定値はほぼ一致している．測定した潜熱は試料の空気中への放置時間を長くすると減少した．空気中への放置時間と測定潜熱の関係をFig.3-5に，また，放置時間と相変化温度との関係をFig.3-6に示す．Fig.3-5に示すように潜熱は空気中への放置時間とともに低下し，約48時間を超えると相変化を検知できなかった．また，Fig.3-6に示すように相変化が検知できる間の相変化温度は大きな変化をしていないことが分かる．これらから，48時間を超えると試料全体が変質し，測定温度範囲内では相変化を生じなくなると思われる．Fig.3-7に試料の空気中への放置時間と吸湿率の関係を示す．図にはNa_2CO_3+NaOHとともに$CaCl_2$+NaClの結果も併せて示す．ここで吸湿率は（試料中の水分質量）/（試料質量）で表す．図から，試料作成後約６時間で約42%の水分を吸収するが，その後は徐々に吸湿率は減少し，約150時間を超えると試料中の水分量はほぼ14%程度で一定となる．潜熱測定の結果から水

分を吸収することにより変質が進行しているものと考えられる.

(2) 比熱

Na_2CO_3+NaOH の比熱測定結果を Table 3-2 に示す. 測定では相変化温度付近の比熱も示したが, 相変化温度では潜熱が比熱測定に誤差を与える. したがって, 約 276°C~290°C の範囲では誤差が大きいと考えられる. 測定した値は Table 1-1 に示す NaOH 及び Na_2CO_3 単体の文献値より大きかった.

3. 2. 2 $MgCl_2$+NaCl

(1) 潜熱

Fig.3-8 に試料の温度, 試料の質量変化及びＤＴＡ出力を示す. 測定温度範囲は 400°C から 500°C, 昇温及び降温速度は 4°C/min である. 図から最初の昇温時には融解を示すＤＴＡピーク２つ以上が観察され, 降温時にも２つの凝固のピークが観察された. ピークの開始温度は約 370°C であり終了は約 440°C である. ２回目の昇温時にも２つの融解ピークが観察されている. ３回目の昇温時にはピークは１つになっている. ３回目の降温時にはピーク幅は広く高さは低くなっている. また, 図からわかるように, 昇温・降温時の温度が高い領域で, 試料質量が減少するのが観察される. これは, この溶融塩の蒸気圧が高く, 融解温度（文献値では約 450°C）を超えると蒸気として雰囲気中に放散され, 質量が減少するものと考えられる. 測定に当たっては, 蒸発した溶融塩がＤＴＡの検定部や温度計測部等に付着し, 凝固するのを防ぐため窒素ガスをパージしながら測定を行った.

最初の融解及び凝固時のＤＴＡ出力を Fig.3-9 に示す. 試料の昇温に伴って融解が２回, 凝固が２回生じている. ＤＴＡ出力は約 374°C で低下し, ２つの小ピークを経て約 441°C において最大ピークをとる. その後, もとの出力に回復した後, 467°C において第２の融解ピークを形成する. 降温時は 465°C において凝固のピークを形成した後, 425°C においてもっと大きい凝固のピークが形成された. これらから, 測定した $MgCl_2$+NaCl 試料は２つの融点を持つ物質が混合していると考えられる. ２種類以上の無機塩を混合し, 溶融塩を作成すると融点は混合比で定められた値となる. 本試料の混合比における $MgCl_2$+NaCl の融点の文献値は 450°C であるが, ２つの融点を持つということは, 固体状態及び融解状態における混合が十分でなく, 部分的に異なる混合比の溶融塩が生じた可能性がある.

$MgCl_2$+NaCl は何回か試料を作り潜熱測定を行った. いずれの場合も何回かの昇温・降温を繰りかえすと, ＤＴＡピークは広く低くなり, やがて消滅した. また, 質量減少が著しかった. そのため $MgCl_2$+NaCl の融解潜熱, 凝固潜熱の値を定めることができなかった. また, 質量減少が大きいため比熱の測定は行わなかった.

3. 2. 3 $CaCl_2$+NaCl

(1) 潜熱

Fig. 3-10 に試料の温度，試料重量，ＤＴＡ出力の時間変化を示す．試料温度範囲は 440°C から 540°C，昇温・降温速度は 5.0°C/min である．図から分かるように試料質量は測定中ほぼ一定値を示した．また，ＤＴＡ出力は鋭いピークを形成している．融解及び凝固時のＤＴＡ出力を取り出して Fig.3-11 に示す．約 489°C で融解が始まり，約 498°C で終了している．また，約 479°C で凝固が始まり 476°C で凝固が終了している．本試料の相変化温度の文献値は約 490°C であるから，融点はほぼ一致している．また，凝固点は約 10°C 程度の過冷却が観察された．過冷却後，凝固が生じても温度は約 482°C までしか回復しなかった． 融解及び凝固時の温度とＤＴＡ出力の関係を Fig.3-12 に示す．過冷却のため，融解と凝固のピークは，ずれていることがわかる．測定した融解潜熱は約 139(J/g)，凝固潜熱は約 171(J/g)である．潜熱の文献値は 234(J/g)であるから測定値はかなり低い．測定は 10 回行い，最高値が 201(J/g)，最低値が 123(J/g)であった．この誤差の原因の１つとして，ＤＴＡ出力のピークは鋭いが裾野が比較的広く，通常行われている裾野部分をカットして面積を求める方法は面積を過小評価する可能性が高いことが考えられる．また，$CaCl_2$ 及び NaCl の単体の融点は非常に高く，この混合塩を作る場合に温度は融点以上に昇温したが，完全に融解していない可能性が考えられる．

空気中の放置時間と潜熱の関係を Fig.3-13 に，また，放置時間と相変化温度の関係を Fig.3-14 に示す．200 時間放置後も潜熱量は初期の値と大きく変化はしなかった．また，吸湿量は Fig.3-7 に示すように 60%程度と高い値を示した．吸収された水分は昇温初期の試料温度が 100°C を超える領域で放出されるものと考えられる．また，Fig.3-14 に示すように相変化温度は空気中水分の吸収に依存せず，ほとんど変化しなかった．これらから，$CaCl_2$+NaCl の場合には空気中の水分を吸収するものの，それにより変質することは少ないと考えられる．

(2) 比熱

Na_2CO_3+NaOH と同様に比熱測定を行った．比熱の測定値を Table 3-3 に示す．前述のように，相変化温度近傍では相変化潜熱の影響を受けるため比熱測定値は真の値から遠くなる．測定した比熱の値はそれぞれの成分の文献値と比較すると高い場合と低い場合があり散らばりが大きい．470°C 近くでは各成分の比熱より低い値を示す．

3．3 考察

無機塩の混合物を溶融した後，潜熱及び比熱の測定を行った．また，溶融した混合塩を空気中に放置し，空気中の水分の吸収量，潜熱及び相変化温度の経時変化を測定した．その結果，溶融塩を空気中に放置しても，相変化温度には大きな変化は観察されなかった．

$MgCl_2$+NaCl は潜熱測定のため昇温及び降温を繰り返すと試料重量が低下し続けた．また，相変化時に生じるＤＴＡ出力のピーク値も低下し，やがて，ピークが消滅した．このことは，$MgCl_2$+NaCl は蒸気圧が高いため，融解後大気中では容易に重量を減少させてしまうことを示している．また，Na_2CO_3+NaOH は，単位質量あたりの潜熱が放置時間とともに減少して，約 48 時間経過するとやがて相変化潜熱がゼロとなること，及び昇温・降温中に試料重量はほとんど変化しないことから，空気中の水分を吸収して相変化を生じない（または相変化温度が元の値

とは大きく異なる）物質に変化していることが考えられる．

一方，$CaCl_2$+NaCl は空気中に放置すると水分は吸収するが，相変化温度及び潜熱量にさほど大きな変化は生じないことが示され，水分を吸収しても変質はしていないと考えられる．水分は温度が 100°C を超えると放出される．実測した潜熱は Na_2CO_3+NaOH が最も文献値と近く，$CaCl_2$+NaCl は文献値より低い値となった．文献値と実測値の差には，前述した原因も含めて以下の原因が考えられる．

① ＤＴＡピーク面積測定誤差……ＤＴＡピークが鋭く裾野が広い場合，測定値と実際の面積との誤差が大きくなる．

② 塩類の混合比の定量誤差……混合塩の各成分の混合比が定量誤差により所定値と異なる．

③ 溶融塩生成時の不均一……定量した混合塩を昇温し，融解したときに混合が十分でないために部分毎に混合比の異なる溶融塩が生成されてしまった場合．

蓄熱媒体は何回かに分けて作ったが，潜熱等の熱物性値の測定はその都度行ったわけではない．したがって，今回の測定値が何回かに分けて製作したすべての蓄熱媒体の熱物性値に当てはまるわけではない．

これらの測定結果から，溶融塩は空気中で使用することは避ける必要があることが結論される．すなわち，不活性ガス雰囲気において密閉した状態で用いるのが良いと考えられる．また，蒸気圧の高い $MgCl_2$+NaCl は，融解後，蒸気圧が急激に上昇する温度以下で使用する必要がある．空気中の水分吸収による変質や蒸発による減量を防ぐために，これらの蓄熱体は金属容器中に密閉して使用する必要があると思われるが，これら溶融塩と金属容器の間の腐食を含めた耐久性に関しては検討が必要であると考えられる．

$MgCl_2$+NaCl の場合は，最初の昇温・降温時に２つまたはそれ以上の相変化を示すピークが現れた．これらは，定量した $MgCl_2$ と NaCl が完全に混合せずに，異なる混合比の混合塩が作成された可能性が考えられる．このことは，混合比を適当に変えることにより，任意の融点を持つ混合塩を製作することができることを示している．

Table 3-1 Melting point and Latent heat of reference materials

Reference material	Melting point (°C)	Latent heat (J/gK)
Indium	157 (154±6)	28.7
Pb	327.6	23.0
$KClO_4$	299.5 (299±6)	99.6
H_2O	0	333

Table 3-2 Specific heat of Na_2CO_3+NaOH

Temperature (°C)	Specific heat (J/gK)	Temperature (°C)	Specific heat (J/gK)
270	2.800	292	3.535
272	2.816	294	3.570
274	2.719	296	3.664
276	2.783	298	3.682
278	2.953	300	3.979
280	2.941	302	3.911
282	3.102	304	4.097
284	3.387	306	4.269
286	5.289	308	4.668
288	17.857	310	4.224
290	10.412	312	4.912

Table 3-3 Specific heat of $CaCl_2$+NaCl

Temperature (°C)	Specific heat (J/gK)	Temperature (°C)	Specific heat (J/gK)
442	3.851	482	0.6745
444	2.076	484	0.698
446	1.467	486	0.752
448	1.201	488	0.801
450	1.027	490	0.940
452	0.946	492	1.092
454	0.858	494	1.328
456	0.791	496	1.467
458	0.751	498	1.412
460	0.751	500	0.931
462	0.690	502	0.760
464	0.645	504	0.729
466	0.637	506	0.727
468	0.611	508	0.749
470	0.597	510	0.755
472	0.596	512	0.775
474	0.583	514	0.784
476	0.582	516	0.771
478	0.608	518	0.770
480	0.623	520	0.786

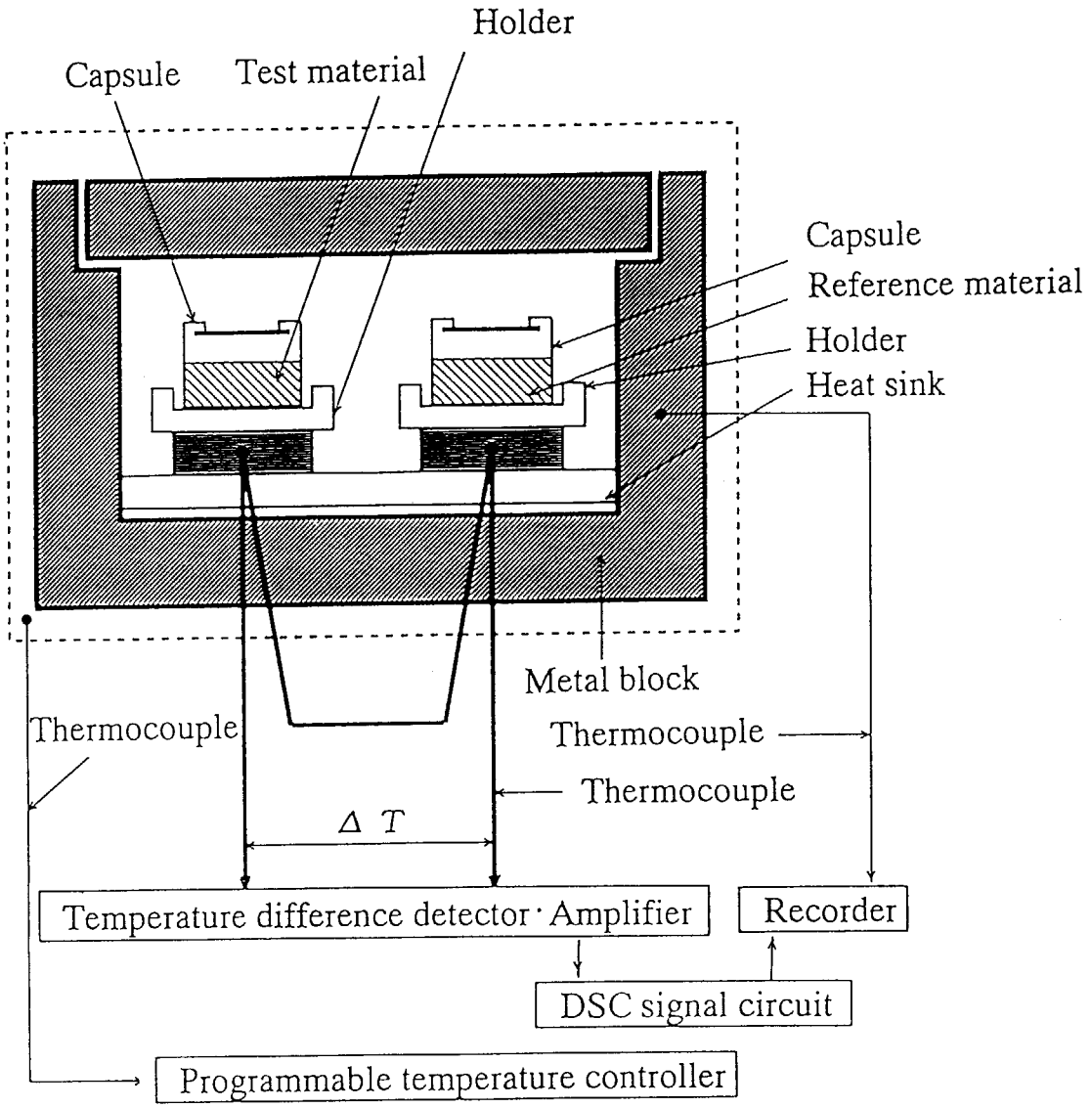


Fig. 3-1 Basic constitution of DSC

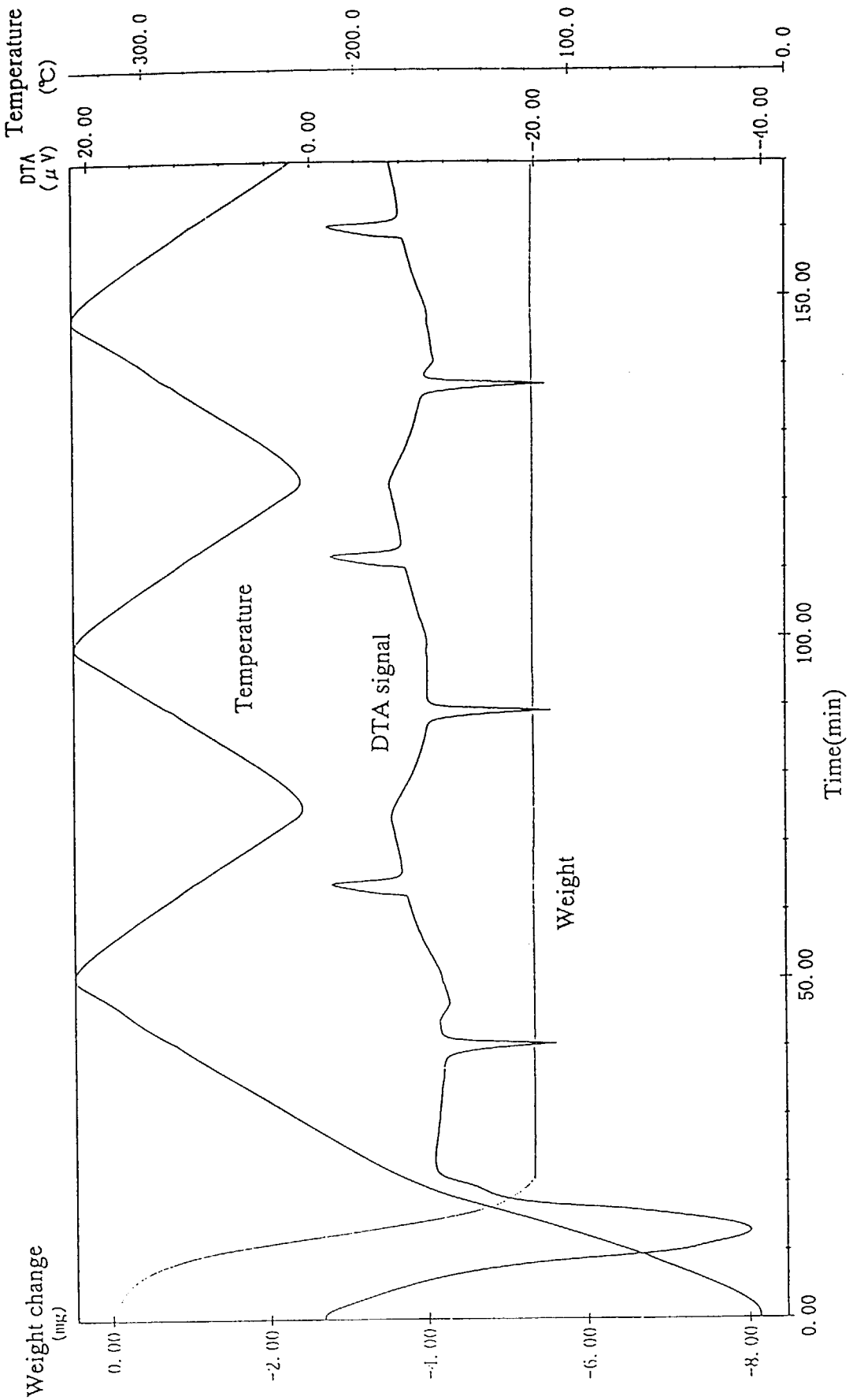


Fig. 3-2 Results of DTA and TG (Na_2CO_3 + NaOH)

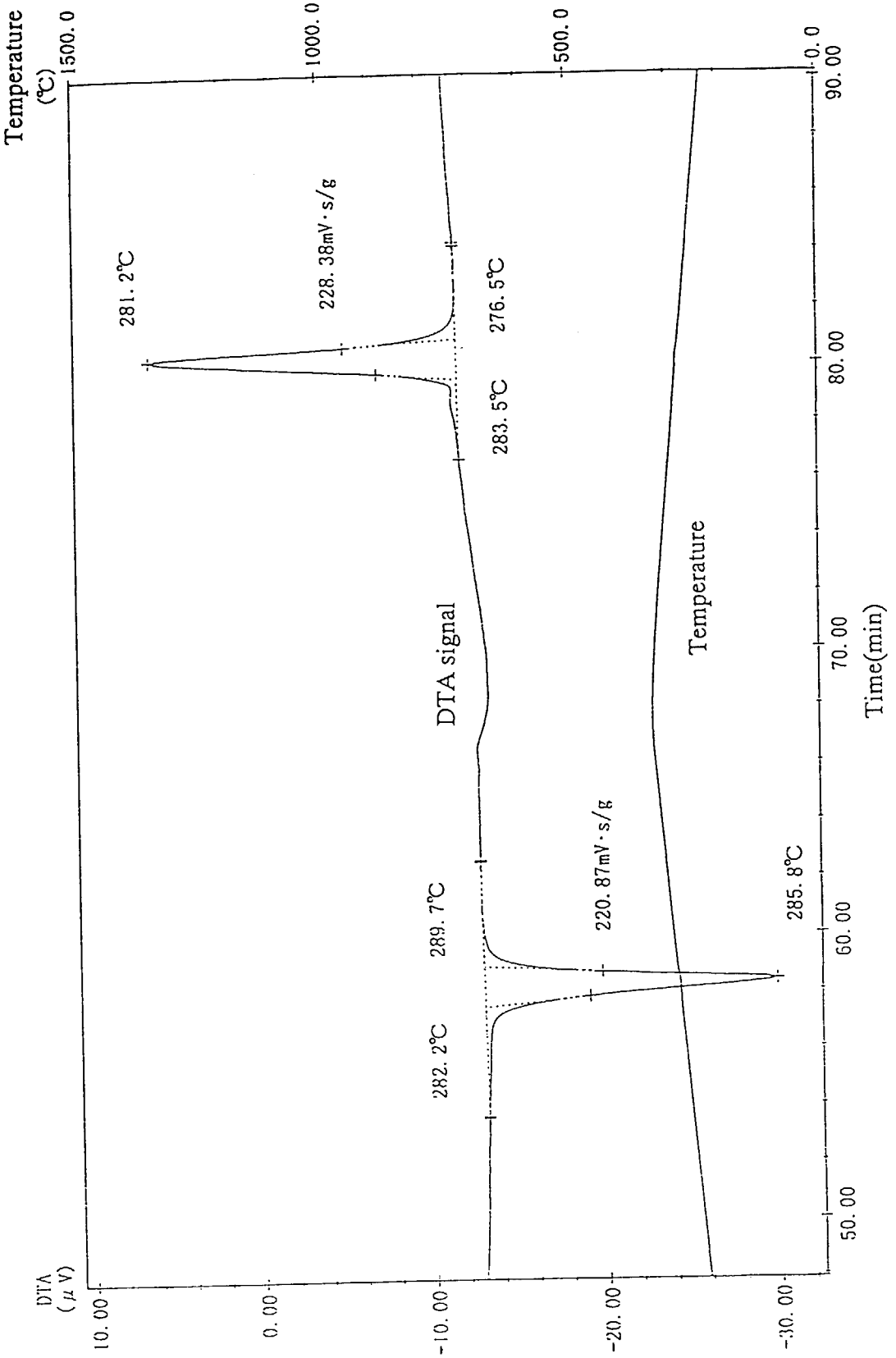


Fig. 3-3 Phase change peaks of DTA(Na_2CO_3+NaOH)

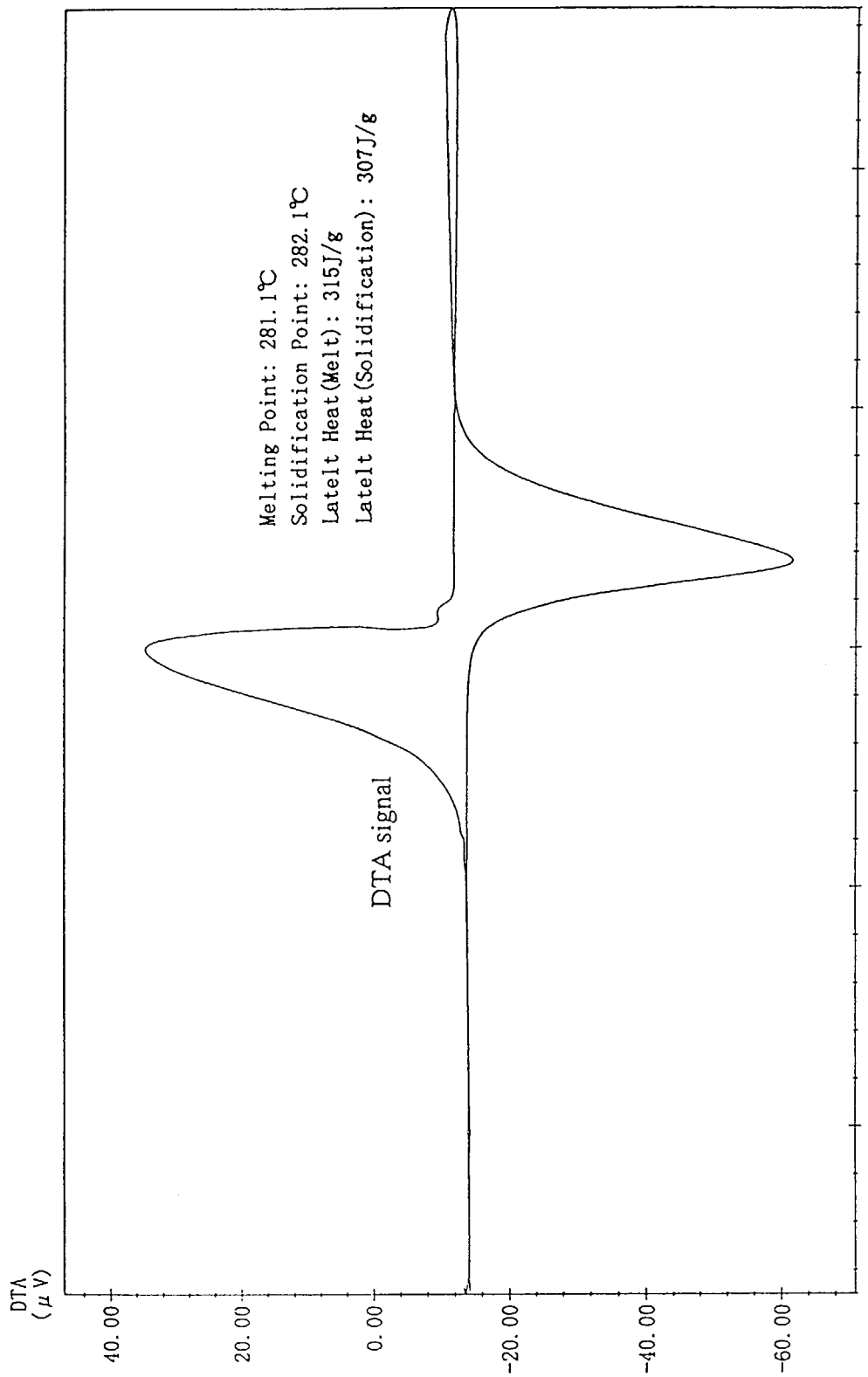


Fig. 3-4 Plot of DTA signals during melting and solidification against temperature

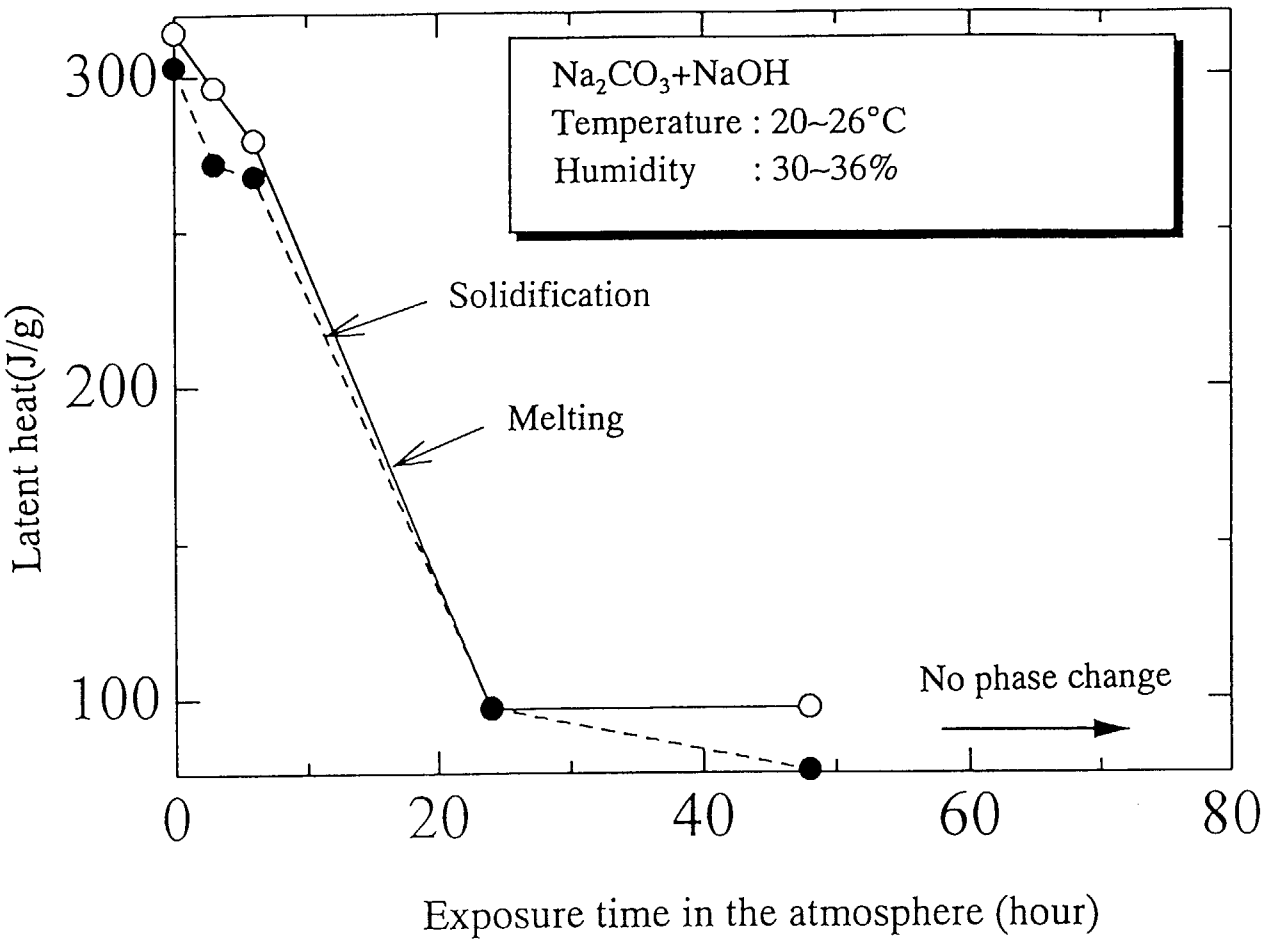


Fig.3-5 Relation between latent heat and time that molten salt was put in the atmosphere

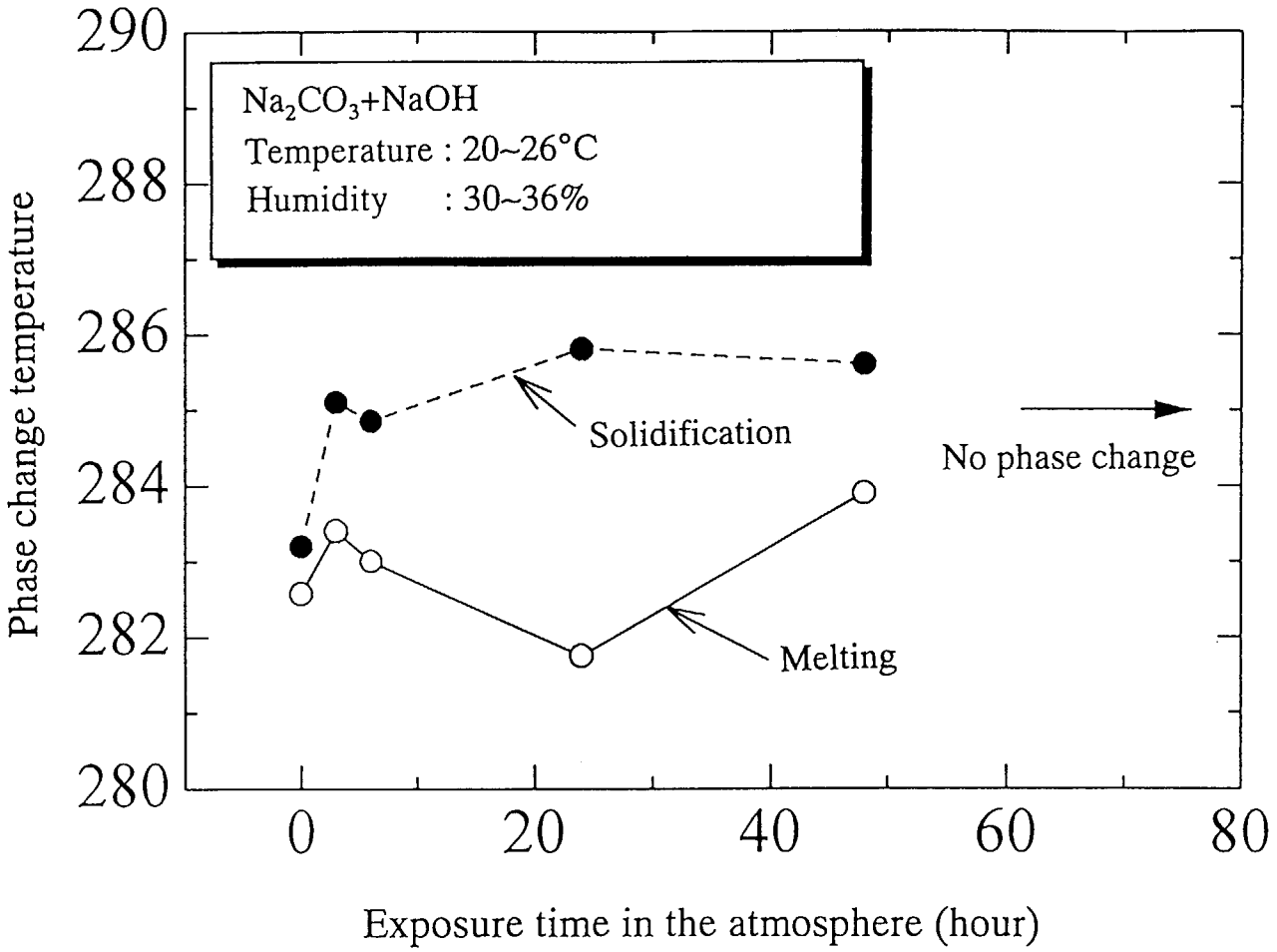


Fig. 3-6 Relation between phase change temperature and time that molten salt was put in the atmosphere

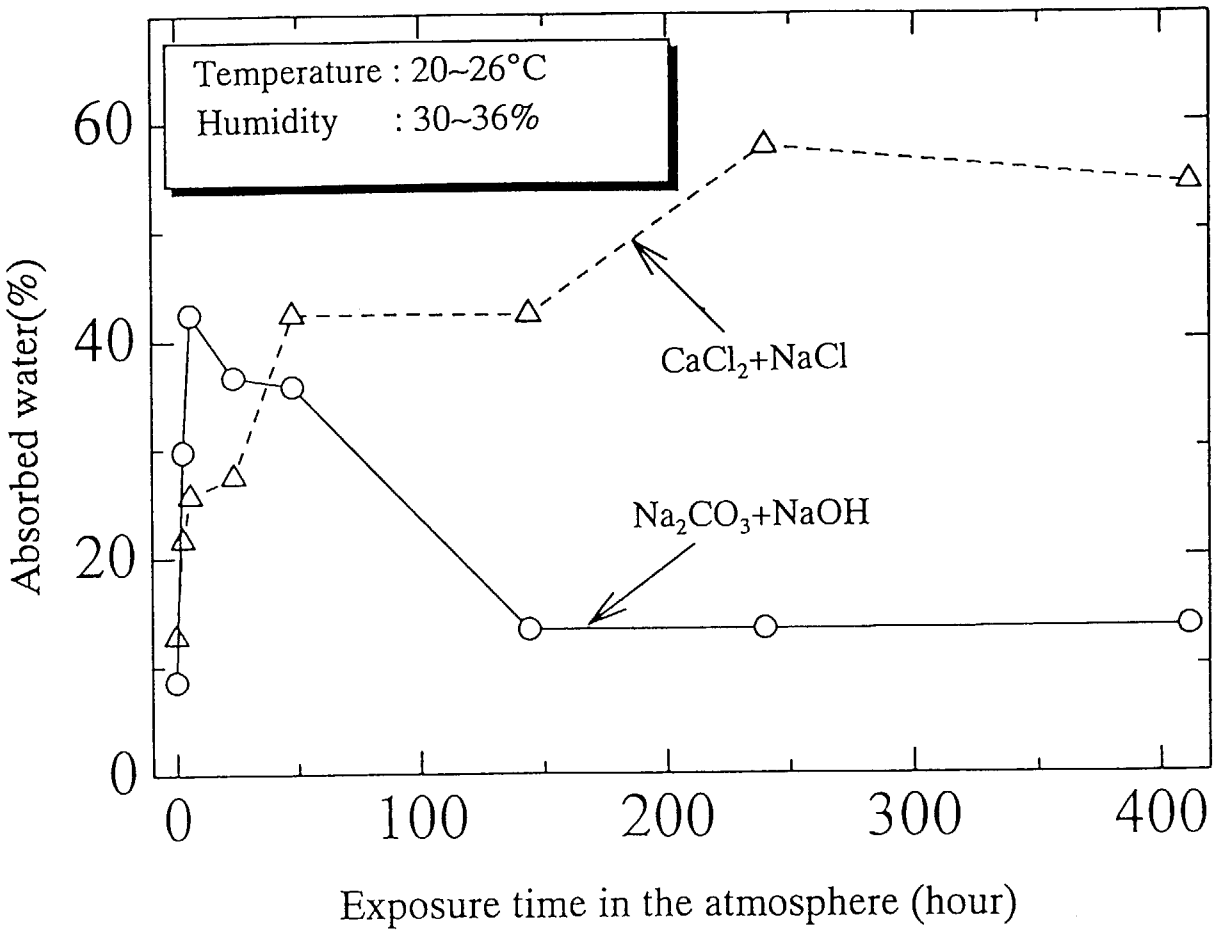


Fig. 3-7 Relation between absorbed water and time that molten salt was put in the atmosphere

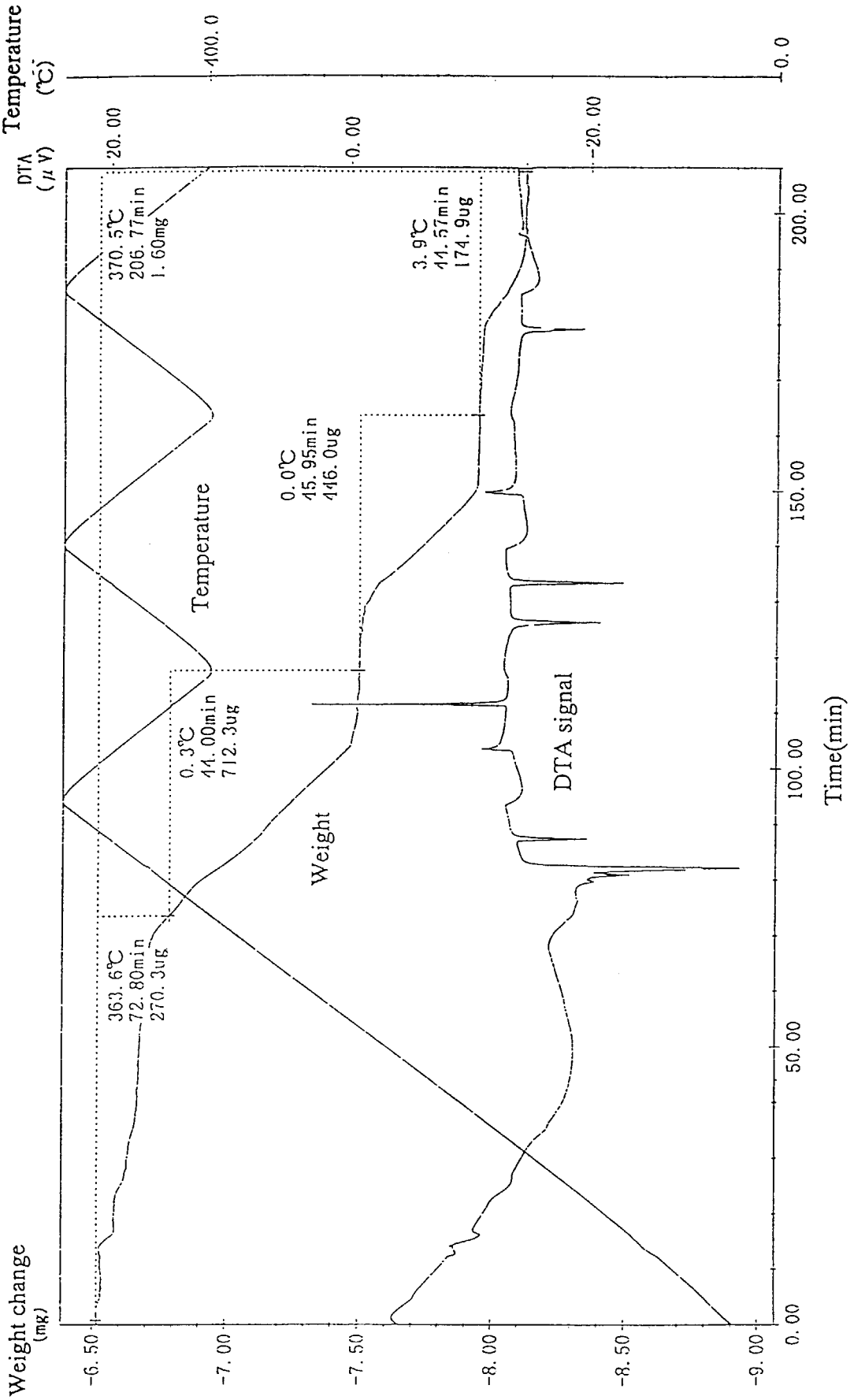


Fig. 3-8 Results of DTA and TG ($MgCl_2$+NaCl)

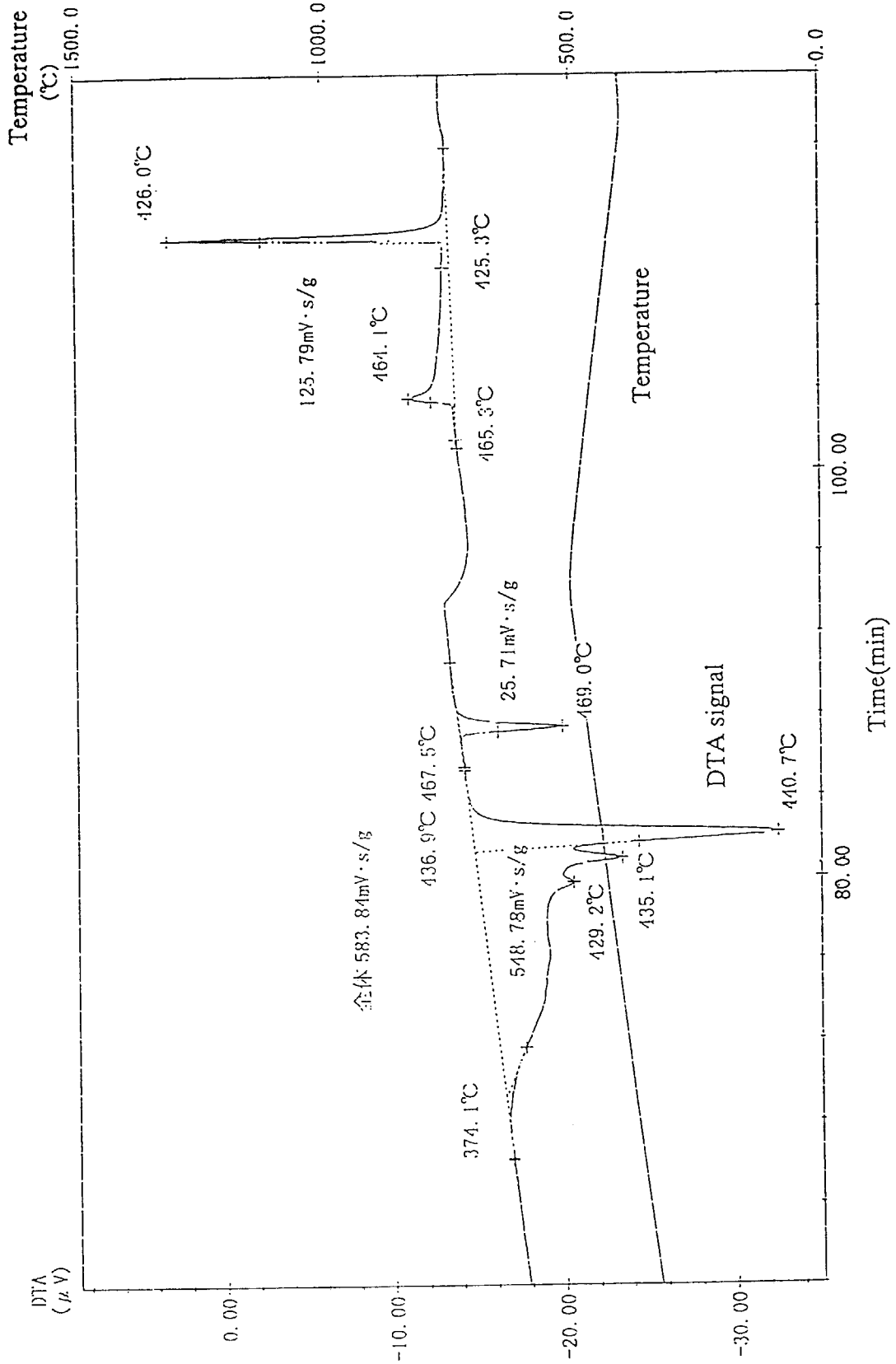


Fig. 3-9 Phase change peaks of DTA($MgCl_2+NaCl$)

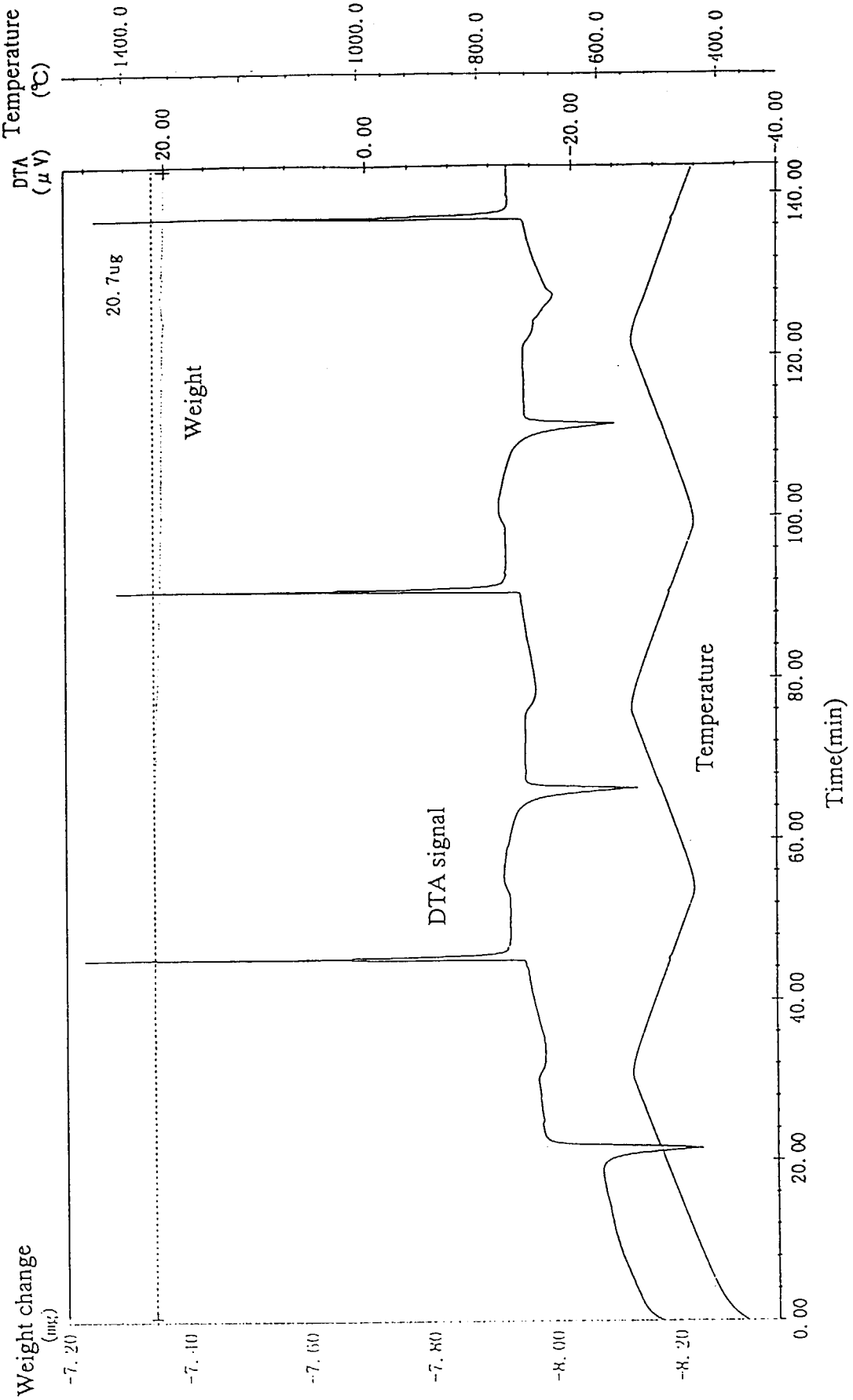


Fig. 3-10 Results of DTA and TG ($CaCl_2$+NaCl)

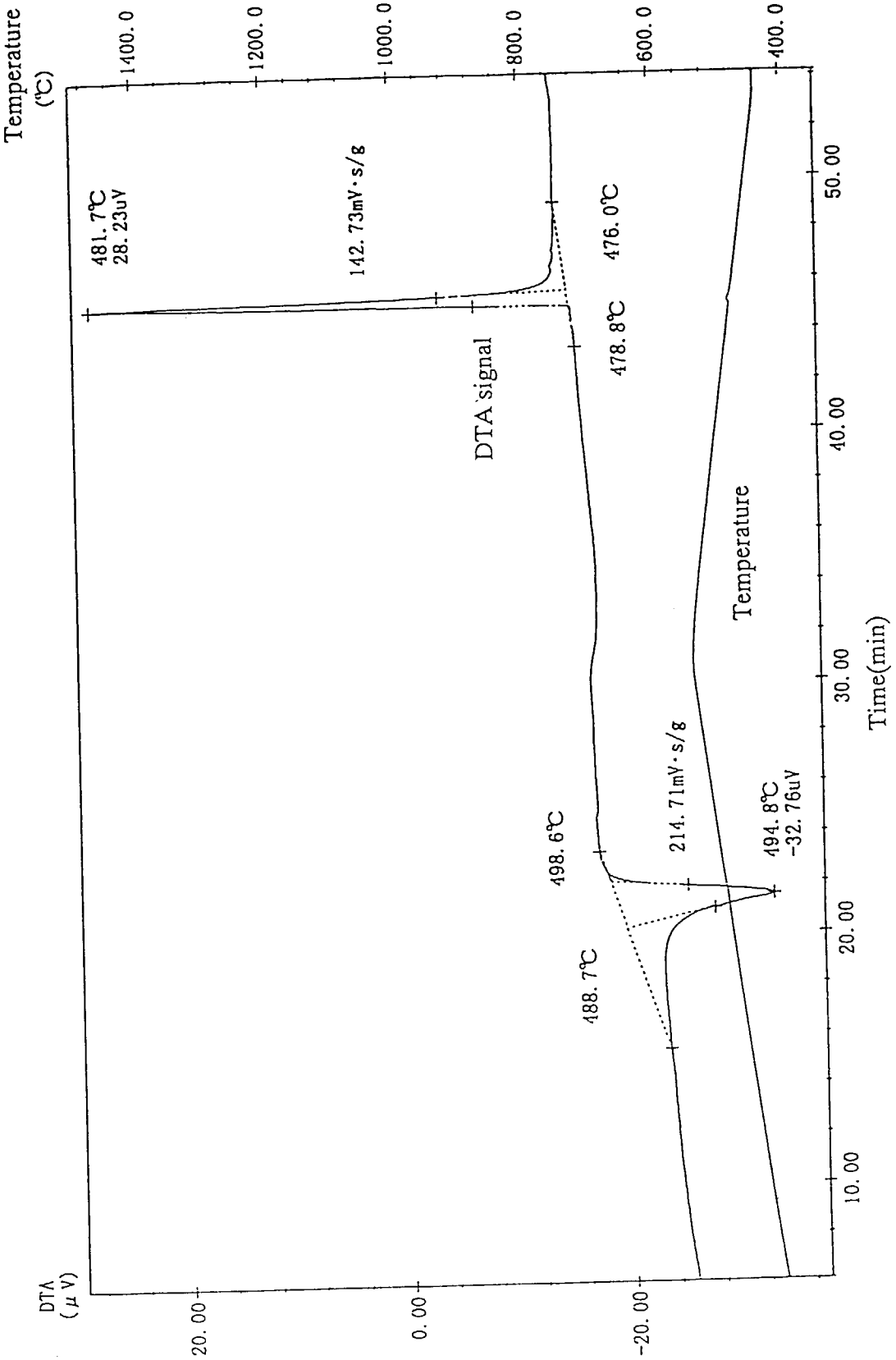


Fig. 3-11 Phase change peaks of DTA($CaCl_2$+NaCl)

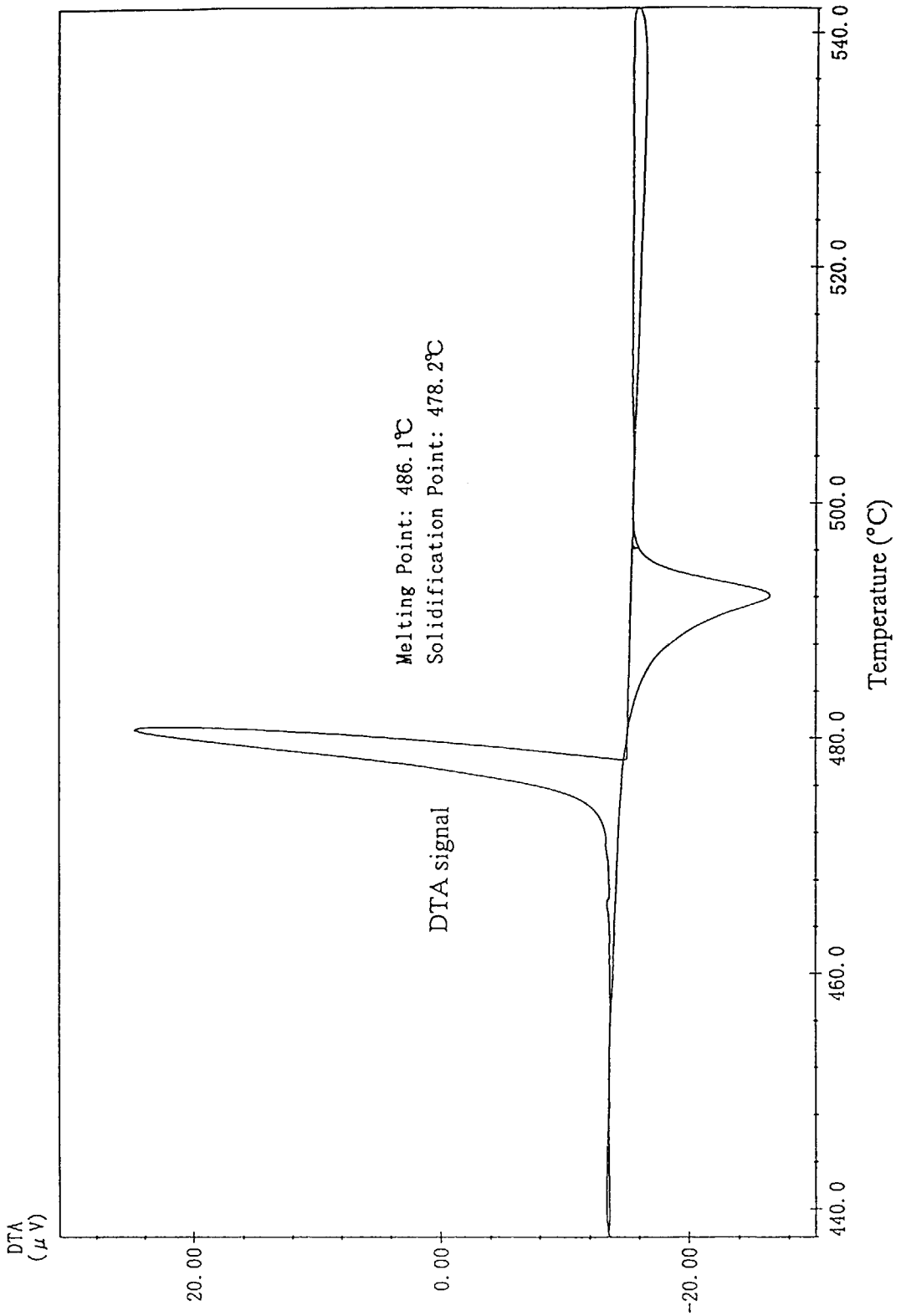


Fig. 3-12 Plot of DTA signals during melting and solidification against temperature

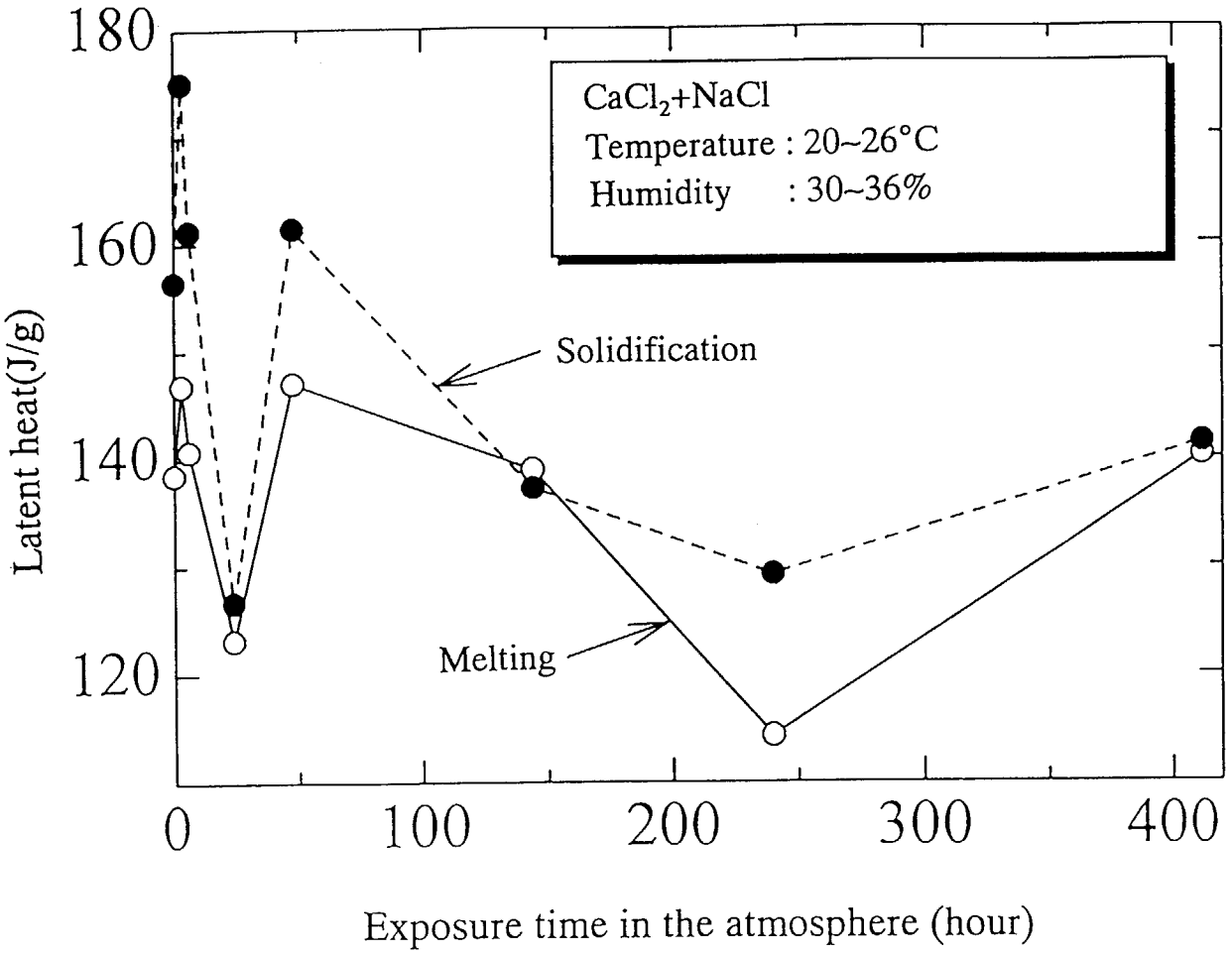


Fig. 3-13 Relation between latent heat and time that molten salt was put in the atmosphere

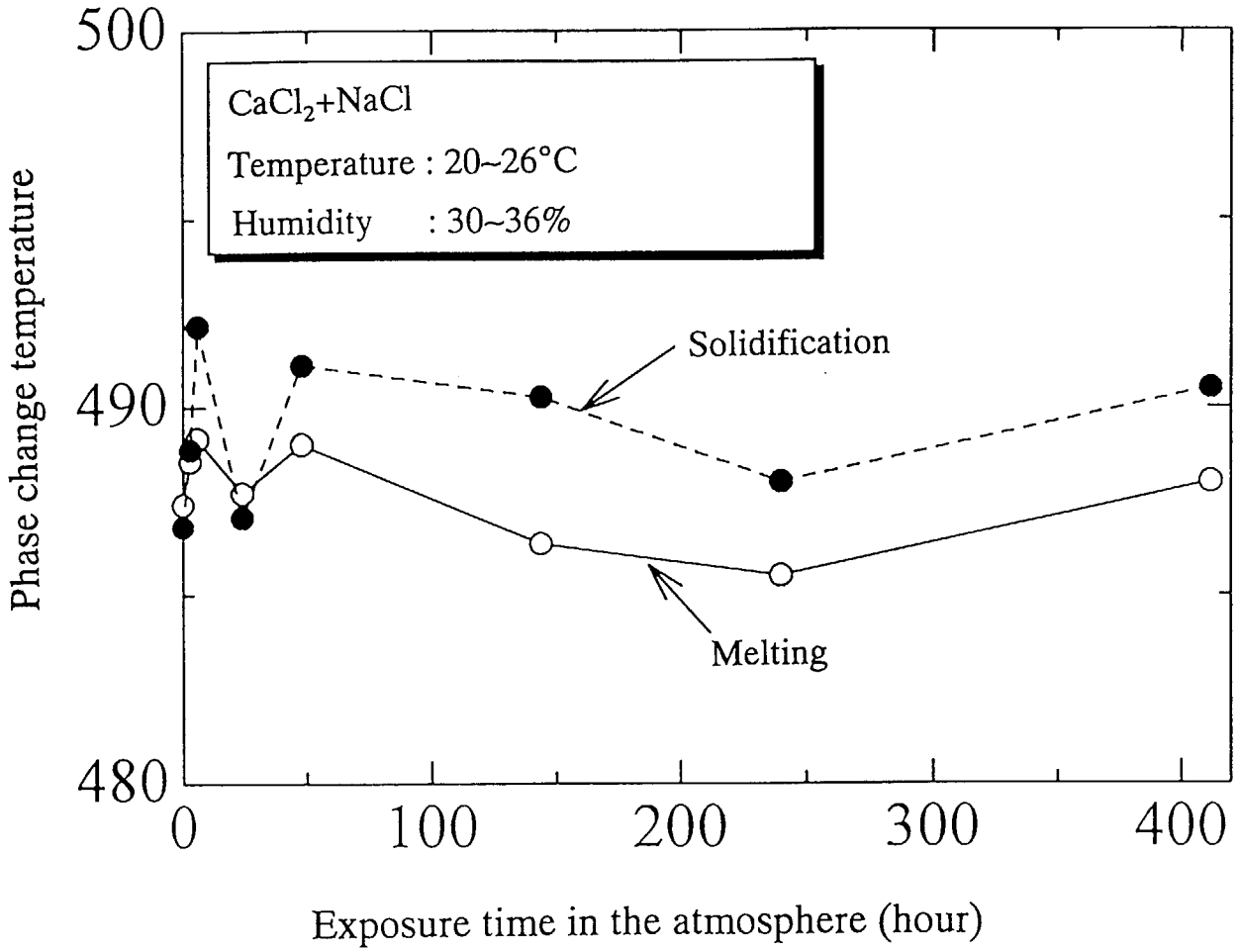


Fig. 3-14 Relation between Phase change temperature and time that molten salt was put in the atmosphere

4．セラミックス蓄熱体の温度特性実験

3章にセラミックス蓄熱体の試作及び蓄熱媒体の熱物性について述べた．本節では，試作したセラミックス蓄熱体を用いて，融解・凝固特性試験及び雰囲気温度変動試験を行った結果について述べる．

ここで，融解・凝固特性試験は，融解・凝固時のセラミックス蓄熱体温度変化を調べた試験であり，雰囲気温度変動試験は，セラミックス蓄熱体雰囲気温度を変動させることによりそれに伴うセラミックス蓄熱体温度の変動を調べた試験である．

実験装置及び測定系の概略を Fig.4-1 に示す．水を含浸させた蓄熱体を凍らせる場合には，細かく砕いた氷に NaCl を混合した図中の Freezing Vessel を用いた．また，溶融塩を含浸させたセラミックスを融解･凝固させるため及び温度を周期的に変動させるために2台の電気炉を用いた．温度はK型熱電対で測定し，DVM を経由してデスクトップコンピューターで集録した．

また，実験と併せて数値解析を行い，実験との比較及び蓄熱体の温度特性の評価を行った．

4．1　融解及び凝固特性実験

融解・凝固特性実験は，ジルコン（ZO_2）中に混合塩（溶融塩）または水を含浸させたセラミックス蓄熱体を，凝固（融解）させた後，融点以上（凝固点以下）の雰囲気中に放置してセラミックス蓄熱体の中心温度を測定し，その時間変化を調べた試験である．混合塩を含浸させたセラミックス蓄熱体を用いる場合には，Fig.4-1 に示すように一定温度に設定した電気炉中にセラミックス蓄熱体を入れ，セラミックス蓄熱体中心温度及び雰囲気温度の測定を行った．水を含浸させた場合には，凝固実験は約－20°C に保持した2つ割れの銅円筒で蓄熱体をきつく挟み込むことにより，蓄熱体表面温度を一定とし，蓄熱体中心温度の時間変化の測定を行った．また，蓄熱体を凝固させた後，実験室内の常温の密閉容器内に放置して融解させ，蓄熱体中心の温度変化及び大気温度の測定を行った．

4．2　雰囲気温度変動実験

融解・凝固特性実験に使用した電気炉を用いて，電気炉内雰囲気温度を変動させ，セラミックス蓄熱体中心温度がどのように変動するかを調べた．使用した電気炉は自然放冷で冷却を行う方式であるため，昇温速度は自由に設定できるが，降温速度は温度条件によって定まってしまう．そこで，降温時間を適切に設定することにより，電気炉内温度を融解（凝固）温度をはさんで変動させ，内部に設置したセラミックス蓄熱体の中心温度の時間変動を測定した．測定に当たっては，電気炉内にふた付きるつぼを設置し，るつぼ内に蓄熱体を含浸していないセラミックス及び含浸させたセラミックスを入れてそれぞれの中心温度を測定した．また，るつぼ内の雰囲気温度及びるつぼ外の電気炉雰囲気温度を測定した．

実験で使用した温度変動時間は，電気炉内温度変動幅を約 20°C に設定したとき，昇温約2分，降温約4分である．すなわち，この場合には温度変動周期を6分以下にすることはできなかった．温度変動幅を約 4°C に設定した場合には，昇温約 30 秒，降温約1分，すなわち温度変動周期を約1分半にして実験を行った．

実際に蓄熱体を用いて熱負荷変動を吸収させる場合には，蓄熱体に流入する流体温度の変動が蓄熱体によりどれだけ平滑化されるかが重要である．すなわち流体温度に着目した評価が行われる．本実験はそれとは逆に，流体温度（雰囲気温度）を強制的に変動させた場合の蓄熱体温度に着目して，蓄熱体温度がどのように変動するかを調べた．着目点及び伝熱機構（前者は主として強制対流伝熱，後者は自然対流及び熱放射伝熱）が異なるだけであり，熱負荷変動吸収機構自体は同じである．したがって，これにより，セラミックス蓄熱体の熱負荷変動吸収の基本的特性を知ることができる．

4．3　物性値の評価

実験で求めた融解・凝固特性及び温度変動特性を評価するためには比熱，熱伝導率，潜熱等の熱物性値が必要である．実験で使用したセラミックス蓄熱体は，多孔体セラミックス中に混合塩または水を含浸させたものであり，そのような複合体の物性値の測定は困難であるので従来求められている評価式等を用いて熱物性値を求めた．本節では，熱物性値の評価方法及びその値について記述する．

4.3.1 セラミックス蓄熱体密度，比熱及び潜熱

密度は物質の単位体積あたりの質量であるから，セラミックス蓄熱体の密度は

$$\rho_{eff} = \rho_{pcm} \cdot \varepsilon + \rho_{cm} \cdot (1-\varepsilon) \tag{1}$$

と表される．ここで，ρ_{eff} ;セラミックス蓄熱体の実効密度，ε ;セラミックス多孔体の空隙率，ρ_{pcm} ;相変化物質の密度，ρ_{cm} ;セラミックス多孔体母材の密度（空隙率０の場合の値）である．

比熱は，単位質量の物質の温度を 1K 上げるために必要な熱量と定義されるから，セラミックス蓄熱体の比熱は

$$c_{eff} = \frac{\rho_{cm} \cdot c_{cm}(1-\varepsilon) + \rho_{pcm} \cdot c_{pcm} \cdot \varepsilon}{\rho_{cm} \cdot (1-\varepsilon) + \rho_{pcm} \cdot \varepsilon} \tag{2}$$

と表される．ここで，c は比熱を表し，subscript は $_{cm}$:セラミックス多孔体，$_{pcm}$ は相変化物質（流体）を示す．

Beckermann ら[2]は多孔体中に固相・液相が混合して存在する場合の熱容量として次式を提出している．

$$\overline{\rho c} = \varepsilon \rho_{pcm}[\gamma c_l + (1-\gamma)c_s] + (1-\varepsilon) \cdot \rho_{cm} c_{cm} \tag{3}$$

ここで，$\overline{\rho c}$ は相変化物質が含浸した多孔体の実効熱容量，γ は相変化物質中の液体の割合を示し，c_l, c_s は流体のうちそれぞれ液相及び固相の比熱を表す．

潜熱は単位質量あたり相変化に必要な熱量であるから，セラミックス蓄熱体の実効潜熱は

次のように表される.

$$L_{eff} = \varepsilon \frac{\rho_{pcm}}{\rho_{eff}} \cdot L \tag{4}$$

ここで, L_{eff} ;実効潜熱, L ;相変化流体の潜熱である.

本実験で用いた混合塩等の比熱（推定値）及び密度はすでにTables 2-1, 2-2に示した. 比熱は本実験においても測定を行ったが, 測定値は温度依存性が大きかったので物性値評価では用いなかった. Tables 2-1, 2-2の値と上式を用いて実効密度, 実効比熱, 実効熱容量及び実効潜熱を求めた. 結果をTable 4-1に示す.

4.3.2 セラミックス蓄熱体の実効熱伝導率

Kunii ら[3]は粒径 Dp の球状固体粒子が多孔体を形成する場合の実効熱伝導率として次式を提案している.

$$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_f} = \varepsilon\left(1 + \beta\frac{h_{rv} \cdot D_p}{\lambda_f}\right) + \frac{\beta(1-\varepsilon)}{\dfrac{1}{\phi} + \dfrac{D_p}{\lambda_f}\left(h_p + h_{rs}\right)} + \frac{l_s}{D_p}\left(\frac{\lambda_g}{\lambda_s}\right) \tag{5}$$

ここで記号は以下のとおりである

λ_{eff} :実効熱伝導率, λ_f :相変化流体の熱伝導率, β : $\Delta l / D_p$, Δl :固体粒子間の実効長さ, D_p :固体粒子径, h_{rv} :空隙間の熱放射による熱伝達率, ϕ : l_v / D_p , l_v : 2つの固体粒子表面に近接した流体膜の厚さ, h_p :固体粒子の接触熱伝達率, h_{rs} :固体表面から固体表面への熱放射による熱伝達率, l_s :固体粒子の実効長さ, λ_s :固体の熱伝導率

上式には多くの未知量が含まれるので, それらを評価する必要がある. 接触熱伝達率は極低圧以外は無視できるので, 通常 h_p =0 として良い. また, 多孔体の空隙の中に気体でなく液体が入っている場合には, 熱放射による熱伝達は存在しないので, これらを考慮すると(5)式は次のようになる.

$$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_f} = \varepsilon + \frac{\beta(1-\varepsilon)}{\phi + \dfrac{l_s}{D_p}\left(\dfrac{\lambda_f}{\lambda_s}\right)} \tag{6}$$

Kunii ら[3]によると粒子径が大きく高温領域（>480°C）以外では熱放射は無視することができる. βは粒子が球で細密充填構造の場合には

$$\beta = \frac{1}{3}\left\{\left(2/3\right)^{1/2} + 1 + \left(3/2\right)^{1/2}\right\} = 0.895 \tag{7}$$

と求められる. ゆるやかに詰めた場合にはβ = 1 程度となる. φは λ_s / λ_f の関数として文献(2)

の Fig.5 で与えられ，本研究で用いた蓄熱体と ZrO_2 の場合には，ϕ は λ_s/λ_f に依存する値であり，λ_s/λ_f に対して単調減少する．その範囲はおよそ 0.05–0.2 である．l_s/D_p は球と同じ体積を持つ円柱の長さを仮定して，l_s/D_p =2/3 と求められる．

(6)式は多孔体が独立した粒子から構成されているとするものであるが，一部結合した粒子がある場合には(5)(6)式に変わって

$$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_s} = \varepsilon'\frac{\lambda_f}{\lambda_s} + \varepsilon\frac{h_{rv}\cdot D_p}{\lambda_s}\left(1+\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}\phi\right) + \frac{\left(1-\varepsilon'\right)\left(1+\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}\phi\right)}{\left(\varepsilon'/\varepsilon\right)} \Bigg/ \frac{1}{\phi}\left(\frac{\lambda_f}{\lambda_s}\right) + \frac{D_p}{\lambda_s}\left(h_p + h_{rs}\right) \tag{8}$$

$$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_s} = \varepsilon'\left(\frac{\lambda_f}{\lambda_s}\right) + \frac{\left(1-\varepsilon'\right)\left(1+\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}\phi\right)}{\left(\varepsilon'/\varepsilon\right)} \Bigg/ 1 + \frac{1}{\phi}\frac{\lambda_f}{\lambda_s} + \frac{D_p h_p}{\lambda_s} \tag{9}$$

が得られる．ここで，ε' :結合した粒子における空隙率である．Kunii ら[3]は(9)式の ε として 0.467 をとり，いくつかの ε' に対して実効熱伝導率を評価している．

Beckermann ら[2]は実効熱伝導率として次式を用いている．

$$\lambda_{eff} + \varepsilon\left[\frac{\lambda_{cm}-\lambda_f}{\lambda_f^{1/3}}\right]\lambda_{eff}^{1/3} - \lambda_{cm} = 0 \tag{10}$$

(6),(9),(10)式を用いて評価した実効熱伝導率を Table 4-2 に示す．

Table 4-2 において(6),(9)式より求めた値は，それぞれ分離した粒子により構成される多孔体及び結合した粒子により構成される多孔体の実効熱伝導率である．予想されるとおり，粒子が結合した方が熱伝導率が高くなっていることが分かる．ただ，(9)式により求めた PCM のない場合の実効熱伝導率が (Air の場合) 他の２つに比べてかなり大きい．Kunii ら[3]の提出した式は未知数値をいくつか評価する必要があるので，それらの値により熱伝導率が大きく変わる可能性があるため、測定値と比較し、推算式の評価をする必要があると考えられる。

４．４　解析

4. 4. 1 近似解析

Fig. 2-1 に示す多孔体セラミックスを同じ体積の球で近似する．この場合，表面積は，球の方が多孔体セラミックスより約 13%小さい．

球の温度変化を求めるために以下のように問題を定式化する．

時間 t=0 において球の温度 T=f(r)，球は周囲との熱伝達により熱の授受を行う．このとき

の球の温度変化を求める.

すなわち，基礎式は

$$\frac{\partial(rT)}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2(rT)}{\partial r^2} \tag{11}$$

境界条件は

$$t = 0 : \qquad T = f(r)$$

$$t > 0 : \qquad q = -\lambda\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=a} = \alpha(T_w - T_\infty) \tag{12}$$

と表される．ここで，λ は球の熱伝導率，α は熱伝達率，a は球の半径，T_w は球の表面温度，T_∞ は周囲流体の温度である.

$\vartheta = (T - T_\infty)$ とおき，$u = r\vartheta$ とすると上式は次のように表される.

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \tag{13}$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)_{r=a} + \left[\left(h - \frac{1}{r}\right)u\right]_{r=a} = 0 \tag{14}$$

$$(u)_{r=0} = 0 \quad , \qquad (u)_{t=0} = r f(r)$$

ここで $h = \alpha/\lambda$ である．これを解くと解は以下のように求められる[4].

$$\theta = \frac{2}{ar}\sum_{i=1}^{\infty} \frac{\mu_i^2 + (ah-1)^2}{\mu_i^2 + ah(ah-1)} e^{-\frac{\kappa\mu_i^2 t}{a^2}} \cdot \sin\frac{\mu_i}{a} r \int_0^a t f(t) \sin\frac{\mu_i}{a} t dt \tag{15}$$

初期温度 $f(t) = \Theta =$ 一定の場合，(15)式は次のようになる.

$$\theta = \frac{2\Theta}{ar}\sum_{i=1}^{\infty} \frac{\mu_i^2 + (ah-1)^2}{\mu_i^2 + ah(ah-1)} e^{-\frac{\kappa\mu_i^2 t}{a^2}} \cdot \sin\frac{\mu_i}{a} r \sin\mu_i \tag{16}$$

(15)，(16)式で μ_i は

$$(1 - ah)\tan x = x \tag{17}$$

を満たす正の根である．ここで ah はビオー数である.

$ah << 1$ の場合，(17)式から $\mu_1^2 = 3ah << 1$ となるが，$\mu_2 \geq \pi$ であるから，(16)式は最初の項のみ支配的となって，結局

$$\theta = \Theta e^{-\frac{3\kappa h}{a} t} \tag{18}$$

となる.

したがって，$ah << 1$ の場合には，球表面温度及び中心温度はほとんど等しく，球全体の温度が(18)式で示すように変化することになる.

ここで，$ah << 1$ の条件について検討しよう．球と外部流体との間の熱伝達率をヌッセルト

数 Nu で表すと，上記条件は

$$ah = a\frac{\alpha}{\lambda} = \frac{1}{2}\frac{\lambda_g}{\lambda}Nu << 1 \tag{19}$$

となる．(19)式でλ_gは外部流体の熱伝導率である．外部流体が気体の場合，熱伝導率は小さい．たとえば，Table 9 で示すセラミック蓄熱体と空気の間の熱伝達で，Nu~10（自然対流熱伝達等）の場合には，

$$ah \approx 0.5 \cdot \frac{0.026}{2} \cdot 10 = 0.065 << 1$$

となり，$ah << 1$が成立すると考えてよい．したがって，ヌッセルト数が小さい場合にはセラミックス蓄熱体の表面温度及び中心温度はほとんど等しく，その時間変化は(18)式で表される．

気体がヘリウムの場合には空気と比べて熱伝導率が大きい．同じセラミックス蓄熱体を用いた場合には，同様に

$$ah \approx 0.5 \cdot \frac{0.173}{2} \cdot 10 = 0.43$$

となり，$ah << 1$は必ずしも成立しない．

また，(18)式の指数は

$$\frac{3\kappa h}{a} = \frac{3}{2}\frac{\lambda_g}{(\rho C_p)_s}\frac{1}{a^2}Nu \tag{20}$$

と表される．ここで，$(\rho C_p)_s$は球の値である．

4. 4. 2 数値解析

前節の近似解析は雰囲気温度が時間的に変化する場合や相変化を伴う場合には適用ができない．そこで，数値解析を行い，雰囲気温度が変動する場合や相変化時の温度変動を求める．解析では前節と同様にセラミックス多孔体を球として取り扱った．

基礎式は固相率g_sを導入すると以下のように表される．ここで，固相率とは多孔体空隙に含浸している流体のうち固相に変化している割合を示す．

$$\overline{\rho c}\frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_{eff}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right) + \varepsilon\rho L\frac{\partial g_s}{\partial t} \tag{21}$$

境界条件は

$t \le 0$; $T = T_0$

$t > 0$; 周囲から熱伝達（対流，熱放射）

とする．(21)式右辺第 2 項は相変化を生じない場合には$L = 0$とする．

ここで，$\overline{\rho c}$は(3)式で定義した熱容量，Lは融解潜熱，g_sは固相率であり，空隙が固相のみの場合$g_s = 1$,，液相のみの場合$g_s = 0$である．固相率を用いると(3)式は

$$\overline{\rho c} = \varepsilon\rho\{(1-g_s)c_l + g_s c_s\} + (1-\varepsilon)\rho_{cm}c_{cm} \tag{22}$$

と表される．

セラミックス蓄熱体表面からの熱の流入は自然対流及び熱放射を考える．自然対流の場合の熱伝達相関式は

$$Nu_d = 2 + 0.507 \cdot C_T(\mathrm{Pr}) \cdot Ra^n \tag{23}$$

を用いた[5]．ここで，$C_T(\mathrm{Pr}) = \dfrac{0.503}{\left\{1 + (0.492/\mathrm{Pr})^{9/16}\right\}^{4/9}}$

$$n = \frac{1}{4} + \frac{1}{4 + 7.5Ra_d^{0.08}}$$

である．物性値は最高温度と最低温度の平均値で評価した．また，熱放射により，外へ放出する熱流束は

$$q = \frac{\sigma}{\dfrac{1}{\varepsilon_1} + \dfrac{A_1}{A_2}\left(\dfrac{1}{\varepsilon_2} - 1\right)}\left(T_w^4 - T_\infty^4\right) \tag{24}$$

を用いて評価した．ここで，ε_1，A_1 はセラミックスまたはセラミックス蓄熱体の放射率及び面積であり，ε_2，A_2 は周囲の放射率及び面積である．(23)(24)式は(12)式の熱伝達率評価においても用いた．

解析は以下の仮定のもとに行った．

① 密度は固相と液相で等しい．
② 過冷却はない
③ 相変化温度は凝固・融解とも一定である

解法の概略は以下のとおりである．

流体がすべて固相の場合には固相率 $g_s = 1$，すべて液体の場合には $g_s = 0$ とする．時間 $t = t$ の解に基づいて $L = 0$ とした(21)式を境界条件の下に解き，$t = t + \Delta t$ における温度分布を求める．着目しているコントロールボリュームにおいて，求めた温度が融点（=凝固点）より高く（低く），固相率が0より大きい場合（1より小さい場合）には，そのコントロールボリュームが融点より高い（低い）熱量分だけ融解（凝固）が進む．したがって，融点とコントロールボリュームの温度差分の熱量を求め，固相率を補正する．補正した固相率が0と1の間の場合には，コントロールボリューム温度は相変化温度に保たれる．補正した固相率が 0 より小さい（1より大きい）場合には，固相率が0より小さくなった分（1より大きくなった分），コントロールボリューム温度を融点より高く（低く）補正する．$t = t + \Delta t$ における固相率及び温度の補正が終了した後に，次の時間ステップに進み，新しい $t = t + \Delta t$ における温度，固相率を求める．このようにして，球の温度分布を求める．

数値解析は実験に対応して以下の条件の解析を行った．

① セラミックス蓄熱体の融解解析
初期温度が融点以下の固相のセラミックス蓄熱体を融点以上の高温雰囲気におき，融解時のセラミックス蓄熱体の温度変化を求める．

② セラミックス蓄熱体の凝固解析
融解したセラミックス蓄熱体を低温雰囲気におき，凝固時の温度変化を求める．

③ セラミックス蓄熱体の雰囲気温度の変動解析
セラミックス蓄熱体の雰囲気温度を周期的に変動させ，セラミックス蓄熱体の温度変化を求める．

4．5　実験及び解析結果と考察

4.5.1 融解・凝固実験及び解析

Figs.4-2–4-9 にセラミック蓄熱体の融解及び凝固実験結果を示す．

Figs.4-2 及び 4-3 に水を用いた場合の実験結果及び解析結果を示す．Fig.4-2 は融解時の結果である．実験は初期温度約–19°C のセラミックス蓄熱体を約 12.5°C の大気中に放置して行った．白丸はセラミックス中心温度，黒丸は雰囲気温度である．実線は数値解析で求めたセラミックス中心温度，破線は(18)式から求めた温度である．解析と実験は比較的良く一致しているが，実験と解析では昇温速度がいくらか異なっている．これは，実験と解析の伝熱面積の違いによるもの及び Tables 4-1, 4-2 に示す物性値が実際の値と異なることによるものと考えられる．特に，熱伝導率はセラミックス粒子の平均径や結合した粒子割合等が不明であることから誤差が大きい可能性がある．

Fig.4-3 に凝固時の実験結果を解析結果と併せて示す．実験は–19°C の氷中に保持した２つ割れの銅円環にセラミックス蓄熱体を強く挟み込んで行った．銅円環温度は–19°C から–13.5°C に緩やかに増加しているが，解析は表面温度一定の条件で行った．図には解析で求めたセラミックス蓄熱体表面温度，中心温度及び内部２カ所の温度変化も示した．数値解析結果方のがいくらか早く凝固しているが，実験結果との一致は比較的良い．解析と実験の差は，物性値の違いのほかに，接触熱抵抗のため実験における表面温度は周囲の銅円柱温度より高くなっていることが考えられる．Figs.4-2 及び 4-3 から，解析は実験を比較的良く模擬していることから，数値解析が妥当であることが示された．

Figs.4-4 及び 4-5 に Na_2CO_3+NaOH の融解実験及び凝固実験の結果を示す．Fig.4-4 は融解実験の結果である．実験は 250°C に保持した電気炉から 350°C に保持した電気炉にセラミックス蓄熱体を移して温度変化を測定することにより行った．記号は実験結果を示す．実線は数値解析で求めたセラミックス中心温度，破線は解析で与えた雰囲気温度変化である．実験で雰囲気温度が約 50 秒間 350°C より低下しているのは，蓄熱体を低温の電気炉から高温の電気炉に移し替えるときに，常温の大気が流入したために生じたものである．点線は雰囲気温度を 350°C としたときの(18)式から求めた蓄熱体温度である．数値解析では初期の雰囲気温度の低下が影響して，蓄熱体温度が最初低下してから上昇している．また，数値解析では約 200 秒後に相変化が生じてセラミック中心温度が一定値を保持するが，実験では温度が一定となる領域は現れずに緩やかに温度が上昇している．潜熱測定実験において示したように Na_2CO_3+NaCl は容易に変質するため，この実験で使用した Na_2CO_3+NaCl の潜熱は小さくなっている可能性がある．

Fig.4-5 に凝固実験の結果を示す．初期温度 370°C のセラミックス蓄熱体を 240°C の雰囲気中

に放置したときのセラミックス蓄熱体中心温度の時間変化を示したものである．セラミックス中心温度の数値解析結果を実線で，解析で与えた雰囲気温度を破線で示す．(18)式に基づく温度変化を点線で示す．実験では相変化時に現れる一定温度の領域が非常に小さい．それは，Fig.4-4と同様にNa_2CO_3+NaOHの潜熱が小さくなっていることによると考えられる．

Figs.4-6及び4-7に$MgCl_2$+NaClを含浸させたセラミックス蓄熱体の融解及び凝固実験の結果を示す．Fig.4-6は融解実験の結果である．実験は400°Cに保持した蓄熱体を約480°Cに保持した電気炉に移し替えることにより行った．$MgCl_2$+NaClの場合には相変化領域が約440°C付近に明確に現れているのが分かる．潜熱測定の結果は，融点は1つではなく450°C付近に複数観察されたが，それぞれの融点の温度差はそれほど大きくはない（約20–30°C）ため，融解実験では1つの相変化に見える可能性がある．$MgCl_2$+NaClの場合には融点を挟んで数回の温度上昇と下降を繰り返すとDTAの潜熱ピークが消滅する現象が見られたが，本実験に用いたセラミックス蓄熱体はアルゴン雰囲気中に保存したものであるため，蒸発による潜熱減少は小さいと考えられる．Fig.4-7に凝固実験の結果を示す．510°Cに保持した蓄熱体を雰囲気温度350°Cに放置した結果，約430°Cにおいて相変化が生じているのがわかる．この相変化温度は凝固の場合より約10°C低く，過冷却が現れていると考えられる．

Figs.4-8及び4-9に$CaCl_2$+NaClを含浸させたセラミックス蓄熱体の融解及び凝固実験の結果を示す．Fig.4-8は融解実験の結果である．実験は約427°Cに保持したセラミックス蓄熱体を約540°Cの電気炉に移し替えることにより行った．図で白丸は雰囲気温度，黒丸はセラミックス蓄熱体温度である．解析結果も図に併せて示す．実線はセラミックス蓄熱体中心温度，波線は表面温度を示す．点線は数値解析で与えた雰囲気温度である．図からわかるように数値解析結果は実験よりも温度上昇速度が大きい．これは熱流入量の過大評価かあるいは蓄熱体の温度伝導率，熱容量等の熱物性値が実験と解析で異なっていることによるものと考えられる．製作したセラミックス蓄熱体の温度特性を正確に把握するためには，高温域の熱伝達相関式の妥当性及び熱物性値を正確に把握することが重要である．Fig.4-9に凝固時の実験結果及び解析結果を示す．図の記号及び線は前図と同じである．実験は約560°Cのセラミックス蓄熱体を約465°Cの雰囲気中に放置して行った．実験では500°Cにおいて凝固が生じていることが観察されるが，液相域における温度低下速度及び凝固後の温度低下速度は解析の方が実験より大きい．Fig.4-8と同様に入熱量及び熱物性値を正確に評価する必要があると考えられる．

実効熱伝導率に関しては、Table 2-2とTable 4-2を比較すると純物質のNa_2CO_3+NaOHとセラミックス蓄熱体では約2倍弱程度実効熱伝導率の増加が見られる。蓄熱媒体の粘性率が測定できないため、溶融塩内部の浮力に基づくレイリー数を正確には評価できなかったが、自然対流によるヌッセルト数は$1<Nu<10$と考えられるため。したがって、実効熱伝導率2倍弱程度の増加では熱伝導率が十分向上したとはいえないが、今回使用した酸化ジルコニウムはセラミックスの中では熱伝導特性はかなり低いため、他のセラミックスを使用することによりさらに増加させることが可能であると考えられる。

4. 5. 2 温度変動実験及び解析結果

Figs.4-10–4-12に温度変動実験結果を示す．Fig.4-10はNa_2CO_3+NaOHの場合の実験結果で

ある．電気炉内に設置したるつぼにセラミック蓄熱体を入れ，電気炉内雰囲気温度を最高約278°C，最低約268°Cで変動させセラミックス中心温度の変動を調べた．温度上昇時間は約130秒，下降時間は約230秒である．るつぼ内温度変動は最高約276°C,最低約270°Cである．セラミックスのみの中心温度変動幅は267.5±1°Cである．また，セラミックス蓄熱体中心温度は266.5±0.8°Cである．セラミックス蓄熱体及びセラミックスのみの温度変動域がるつぼ内雰囲気温度の変動範囲より低いのは，セラミックス及び蓄熱体をるつぼ底に置いたため，電気炉雰囲気温度より低い底の温度の影響を受けたためであると考えられる．そのため，蓄熱体は相変化温度より低い領域で変動している．セラミックスより蓄熱体温度変動幅が小さいのは熱容量の違いによると考えられる．

Fig.4-11は$MgCl_2$+NaClの場合の温度変動実験結果である．電気炉内最高温度は499°C，最低温度は466°C，るつぼ内最高最低温度はそれぞれ489°C及び472°Cである．セラミックスのみの温度変動幅は最高475.5°C，最低470°C，また．セラミックス蓄熱体の温度変動幅は最高473.2°C，最低469.6°Cである．図から分かるようにセラミックス蓄熱体の最低温度はセラミックスのみの最低温度とほぼ等しいが，最高温度はセラミックス温度より低い．セラミックス及び蓄熱体温度とも$MgCl_2$+NaClの相変化温度より高い．したがって，本温度変動域では蓄熱媒体は液相となっていると考えられるので，セラミックスと蓄熱体の温度変動幅の違いは主として熱容量の違いによると考えられる．

Fig.4-12は$CaCl_2$+NaClの温度変動実験結果である．図には解析結果を併せて示す．図×印はるつぼ内雰囲気温度，黒丸はセラミックスのみの温度，白丸はセラミックス蓄熱体温度を示す．るつぼ内最高温度は499°C，最低温度は487°Cである．温度上昇時間は130秒，下降時間は230秒である．セラミックス蓄熱体の最低温度はセラミックスのみの最低温度とほぼ等しい．最高温度はセラミックスのみの温度と比べて約2°C低い．実線及び破線は解析結果である．細い実線は解析で与えた雰囲気温度の時間変動を示す．数値解析は相変化温度494.5°Cとして求めた．数値解析結果では相変化温度を変えることによりセラミックス蓄熱体温度変動が変わる．相変化温度を490°Cとすると，セラミックスとセラミックス蓄熱体の温度変動幅はあまり変わらなかった．ここでは，セラミックス蓄熱体温度がセラミックスのみの場合よりも低くなるように相変化温度を選んだ．しかし，温度変動域は実験よりも高くなっている．これは，前述のようにセラミックス及び蓄熱体を坩堝の底に置いたことにより，底面の温度の影響を受けているためであると思われる．また，解析では高温側の蓄熱体温度はフラットになりに相変化の影響が現れているが，実験ではそのような変化は見られない．溶融塩の場合には相変化がある一定の温度幅で生じること及び凝固時の過冷却の影響によるものかもしれない．雰囲気温度の最高及び最低の時間とセラミックス及びセラミックス蓄熱体の最高最低温度の時間にはずれが生じるが，解析と実験は良く一致していることが分かる．

Fig.4-13に雰囲気最高最低温度をそれぞれ510及び470°Cとしたときの温度変動の解析結果を示す．細い実線は雰囲気温度変動，破線はセラミックスのみの温度変動，太い実線はセラミックス蓄熱体の温度変動を示す．融点は490°C，初期温度490°C，初期固相率$g_s = 0$，実効潜熱を28J/gとして解析を行った．解析から約1000秒以降は定常的な温度変動が実現され，セラミックス蓄熱体の温度変動は雰囲気温度の40°Cに対し約1.5°Cと小さい．

初期固相率が温度変動に与える影響を調べた結果を Figs.4-14 及び 4-15 に示す．解析の雰囲気最高最低温度はそれぞれ 496°C 及び 484°C である．Fig.4-14 は初期固相率が 0 の場合，Fig.4-15 は 1 の場合の結果である．Fig.4-14 では約 1500 秒を過ぎると定常に達し，温度変動は約 0.16°C 程度である．Fig.4-15 では，約 1500 秒を過ぎると温度変動幅はほとんど消滅していることがわかる．これらから，セラミックス蓄熱体の温度変動幅は初期の条件により変化することがわかる．

雰囲気温度の変動温度範囲を 12°K，実効潜熱を 28J/g，融点を 490°C，初期固相率を 0，昇温時間 130 秒，降温時間 230 秒とするとき，十分時間が経過した後の雰囲気平均温度とセラミックス蓄熱体中心温度の変動幅の関係を Fig.4-16 に示す．雰囲気平均温度が 490°C の場合（すなわち雰囲気最低温度 484°C，最高温度 496°C の場合）がセラミックス中心温度の変動幅が最も小さく，約 0.16°C である．雰囲気平均温度が 491°C 及び 489°C の場合にはセラミックス中心温度の変動幅はそれぞれ約 2.64°C 及び 2.96°C となる．

この解析では，セラミックス中心部の温度変動はある時間経過後に生じた．雰囲気平均温度と温度変動発生の時間の関係を Fig.4-17 に示す．図から，雰囲気平均温度が 490°C より高い場合には，セラミックス蓄熱体温度は雰囲気温度の変動とともに直ちに変動する．しかし，雰囲気平均温度が 490°C より低い場合には，蓄熱体は始め 490°C を保ち，やがてある時間後に変動を開始することがわかる．雰囲気平均温度が 489°C の場合には 5000 秒以上過ぎて初めて温度変動が生じ，484°C の場合には，約 17 分間はセラミックス中心温度は 490°C を保つことが示された．これは，初期状態が液相の場合，雰囲気温度変動の平均値が融点以上の場合には相変化による温度変動の吸収が生じないことを示している．

4. 5. 3 考察

(1) 融解・凝固実験において解析との比較を行った．水を用いた実験では実験と解析は比較的良く一致した．しかし，溶融塩を用いたセラミックス蓄熱体の実験と解析は定量的にはあまり一致は良くなかった．この理由として以下に示す理由が考えられる．

1) 潜熱の違い．

Na_2CO_3+NaOH を用いた実験では相変化に伴う温度一定領域が少ししか観察されなかった．これは，空気中に放置したことによる潜熱の低下によるものと考えられる．

2) 潜熱以外の熱物性値の違い．

セラミックス蓄熱体の温度変化に影響を与える熱物性値には，潜熱を除外すると熱伝導率 λ，比熱 c_p，密度 ρ があげられる．これらは温度伝導率 $\lambda/\rho c_p$，ビオー数 $a\alpha/\lambda$（α は熱伝達率）等として現れる．セラミックス蓄熱体では比熱，熱伝導率の評価が難しいので，用いた物性値と実際の値には誤差があることが考えられる．Fig.4-2 に示す水を用いた融解実験で，固相領域においては実験の方が温度上昇速度が速いことから，ZrO_2 の温度伝導率は評価した値より大きいことが推測される．また，$CaCl_2$+NaCl を用いた実験と解析においても温度上昇あるいは低下の速度の違いが現れた．しかし，

この場合には高温領域であり，物性値の違い以外にも外部との熱の授受量の誤差も無視できないと考えられるため，物性値に関して明確な判断を下すことはできない．

3) 雰囲気流体との熱の授受の違い．

解析において雰囲気流体（空気）との熱の授受を，自然対流熱伝達及び熱放射を考慮して与えた．自然対流相関式は Boussinesq 近似に基づいて計算されるが，実験の場合には温度差が 100°C 前後と Boussinesq 近似が成立する温度差よりはるかに大きい．したがって，相関式そのものが大きな温度差で成立するかどうか疑問である．また，相関式で用いた物性値の妥当性の問題もある．さらに，高温において支配的となる熱放射による伝熱量における誤差も問題となる．雰囲気物体の熱放射率を正確に評価するのは今回の実験装置では極めて困難である．

上記評価を正確に行うことができれば解析により実験値を正確に評価することが可能となり，セラミックス蓄熱体の実際の使用形態においても蓄熱・放熱特性の把握，負荷変動吸収性能を精度良く把握することができる．

(2) 温度変動実験の場合には，雰囲気温度が相変化温度より高くなったり，低くなったりするため，過冷却の影響が現れる．過冷却が大きいと，雰囲気温度が通常の凝固点以下となっても凝固が開始せず，液体のまま温度が変化する．したがって，その場合には解析と実験は異なる．

$CaCl_2$+NaCl を用いた温度変動実験において，温度変動幅は，セラミックスのみの場合で約 5°C，セラミックス蓄熱体の場合で約 3.5°C である．この差は，熱容量と相変化潜熱によると考えられる．解析では変動する雰囲気温度の平均値が相変化温度に一致する場合，セラミックス中心温度の変動は非常に小さくなるが，一致しない場合には変動は急速に大きくなることが示された．しかし，これは無限の熱容量を持つ雰囲気中にセラミック蓄熱体が１つ置かれた場合の解析であり，有限熱容量の雰囲気中に多量の蓄熱体が置かれた場合には，温度変動をする雰囲気の平均温度が相変化温度と一致しなくても，蓄熱体温度変動は小さくなるものと考えられる．

Table 4-1 Effective density, specific heat and latent heat

ZrO_2+ PCM		ρ_{eff} (g/cm^3)	c_{eff} (J/gK)	$\rho_{eff} c_{eff}$ (J/cm^3K)	$\overline{\rho c}$ (J/cm^3K)	L_{eff} (J/g)	L^*_{eff} (J/g)
Air		3.50	0.502	1.76	1.76	-	-
Na_2CO_3+ NaOH		4.19	0.753	3.16	3.16	53.2	50.94
$MgCl_2$+ NaCl		4.12	0.584	2.41	2.40	48.1	
$CaCl_2$+ NaCl		4.23	0.590	2.50	2.50	44.2	27.6
H_2O	Solid	3.88	0.649	2.52	2.52	32.6	
	Liquid	3.88	0.863	3.35	3.35	32.6	

Table 4-2 Effective thermal conductivities obtained by eqs. (6),(9) and (10)

ZrO2+ Air		λ_{eff} $(W/m \cdot K)$ eq. (6)	λ_{eff} $(W/m \cdot K)$ eq. (9)	λ_{eff} $(W/m \cdot K)$ eq. (10)
Air		0.174	0.43	0.31
Na_2CO_3+ NaOH		1.44	1.49	1.55
$MgCl_2$+ NaCl		1.68	1.68	1.72
$CaCl_2$+ NaCl		1.69	1.68	1.73
H_2O	Solid	2.24	2.15	2.14
	Liquid	1.10	1.22	1.31

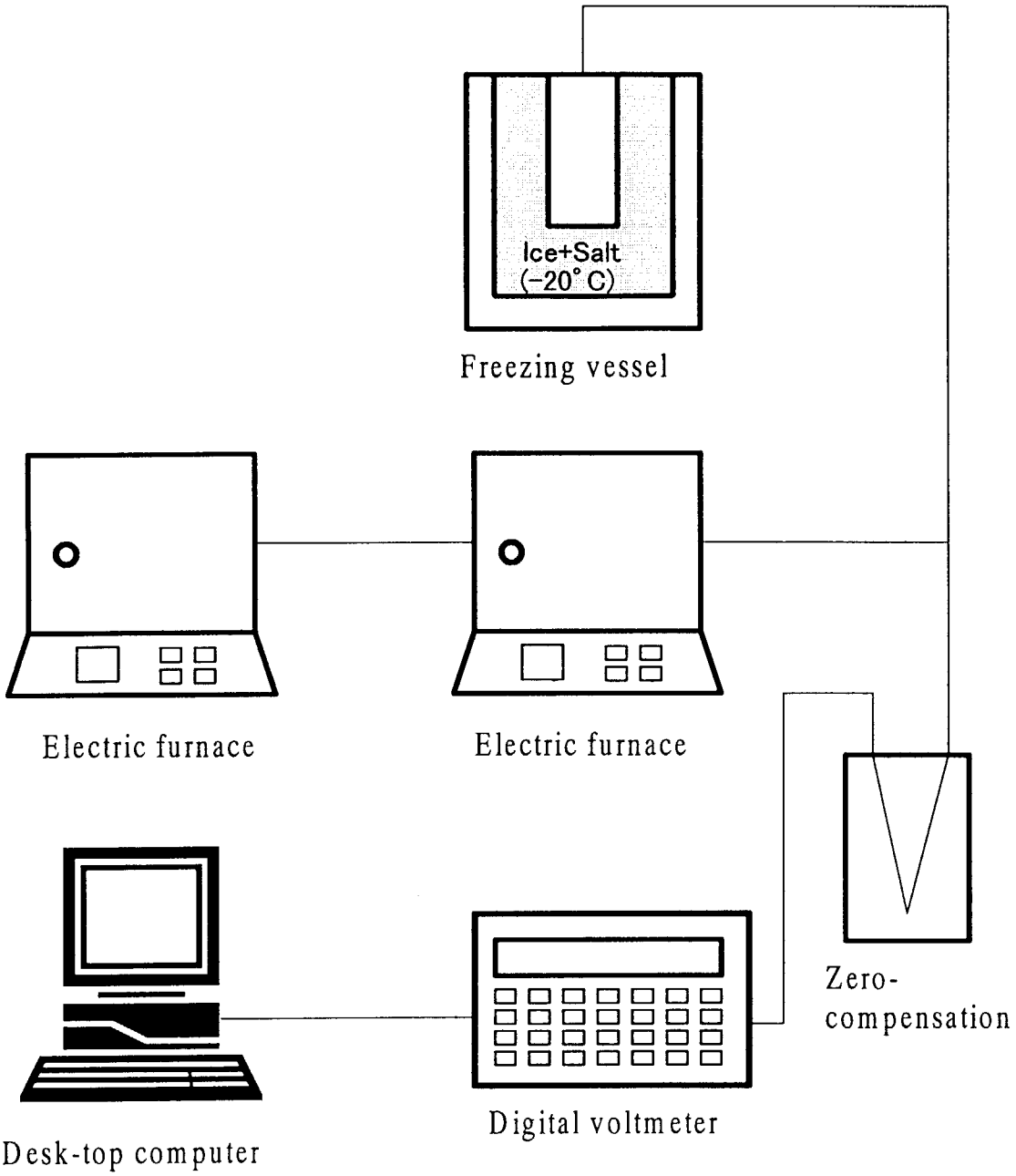


Fig. 4-1 Schematic diagram of experimental apparatus for melting and solidification

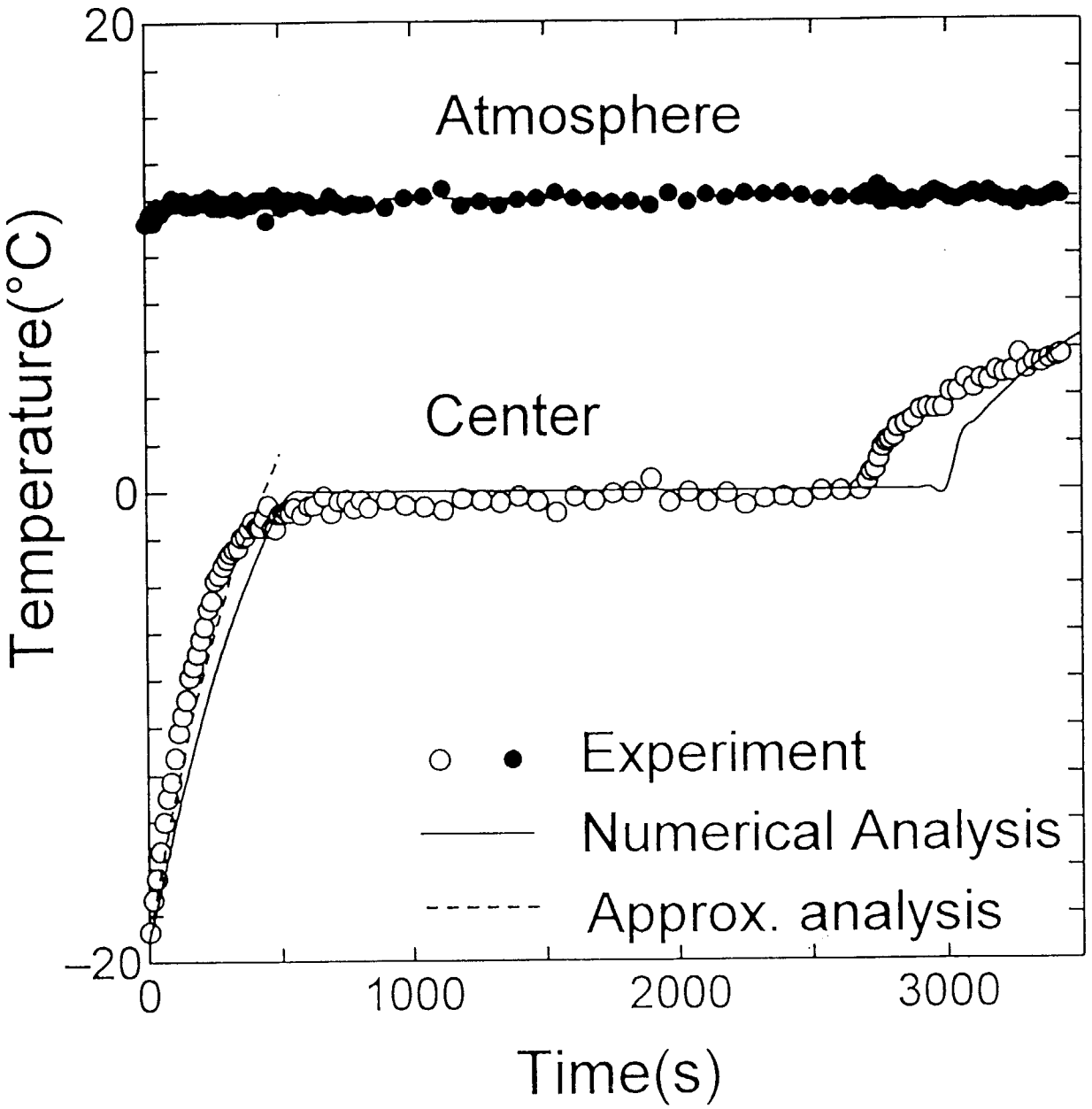


Fig. 4-2 Plot of temperature against time during melting for a porous ZrO_2 containing water

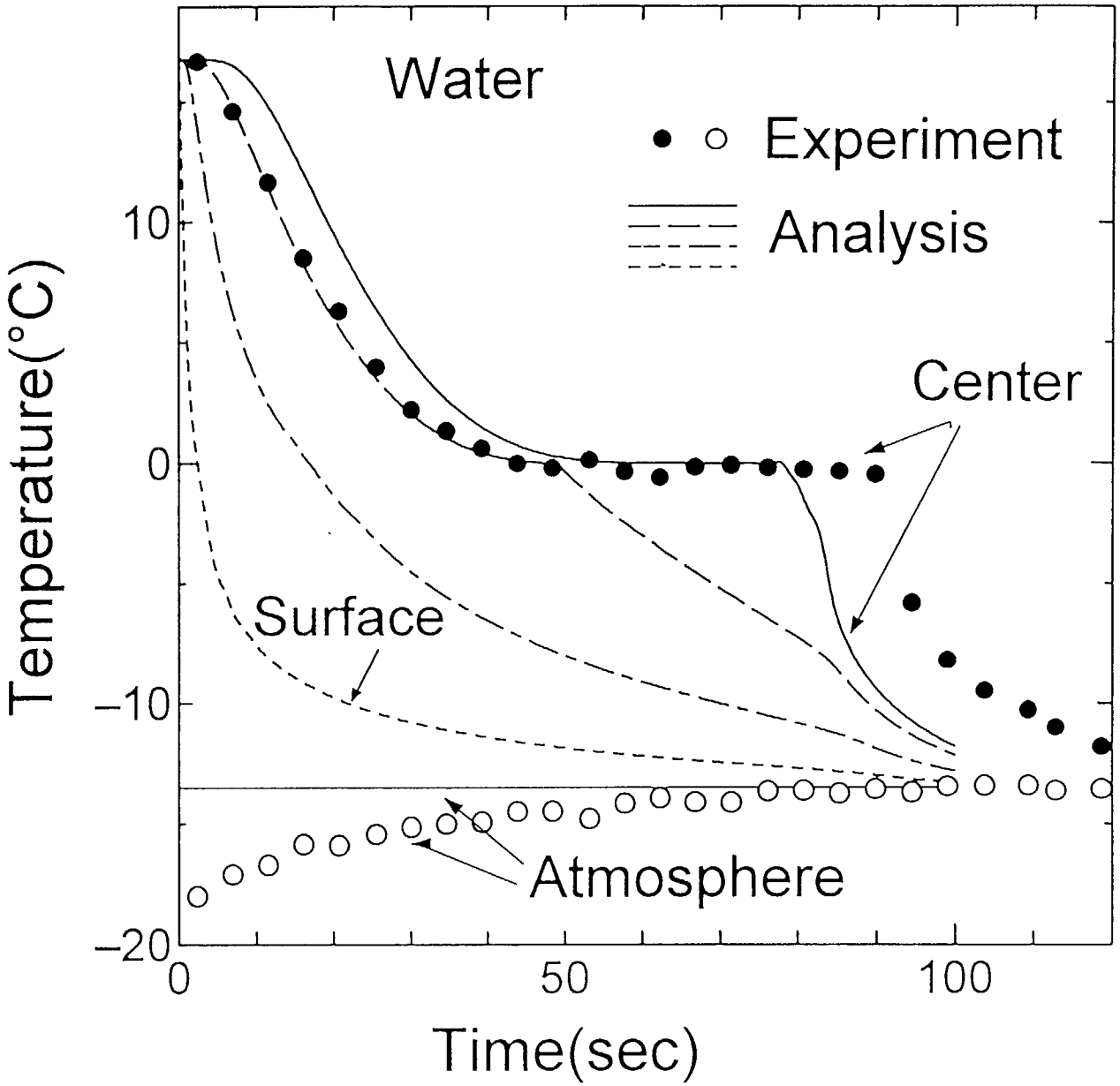


Fig. 4-3 Plot of temperature against time during solidification for a porous ZrO_2 containing water

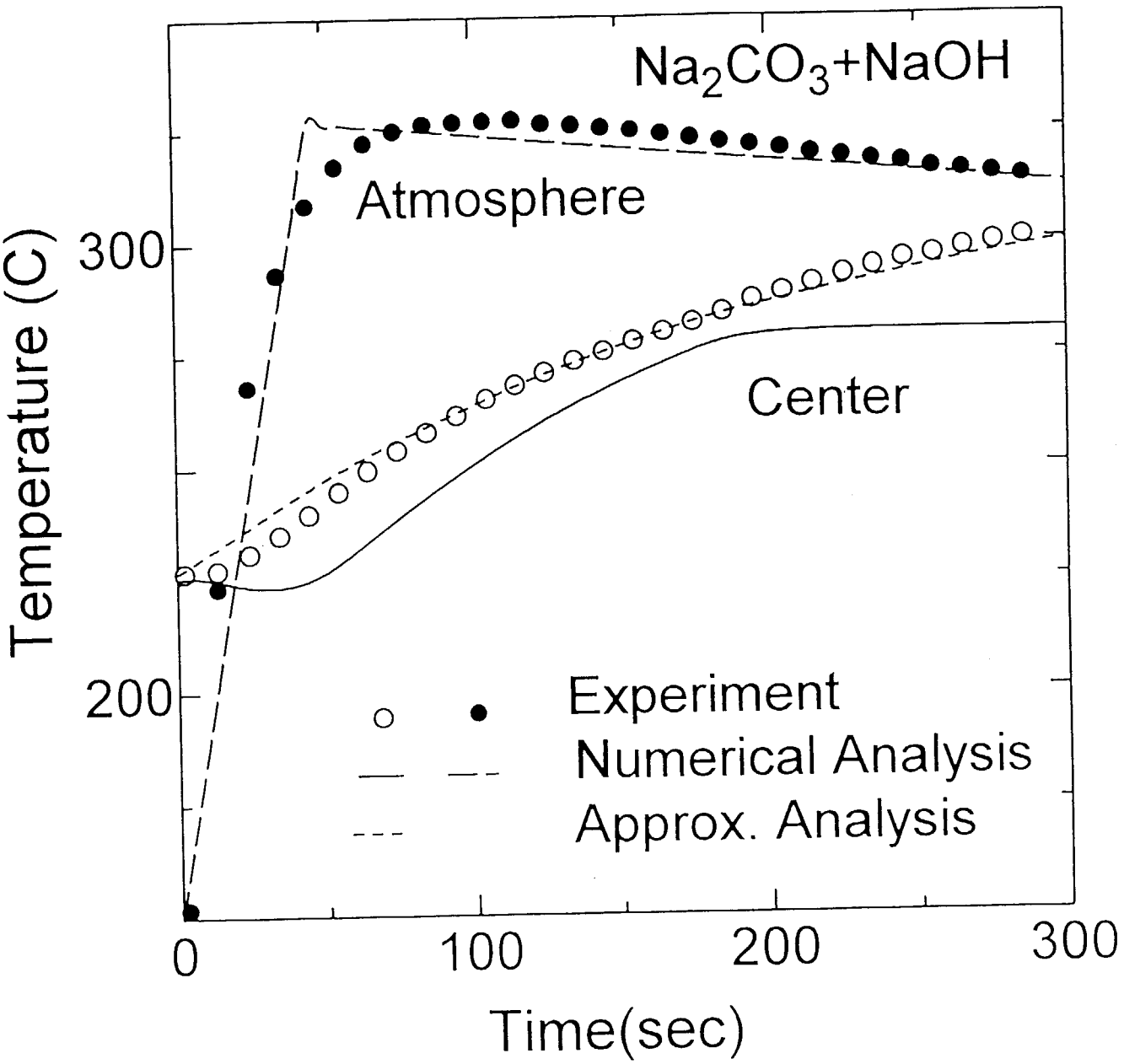


Fig. 4-4 Plot of temperature against time during melting for a porous ZrO_2 containing Na_2CO_3+NaOH

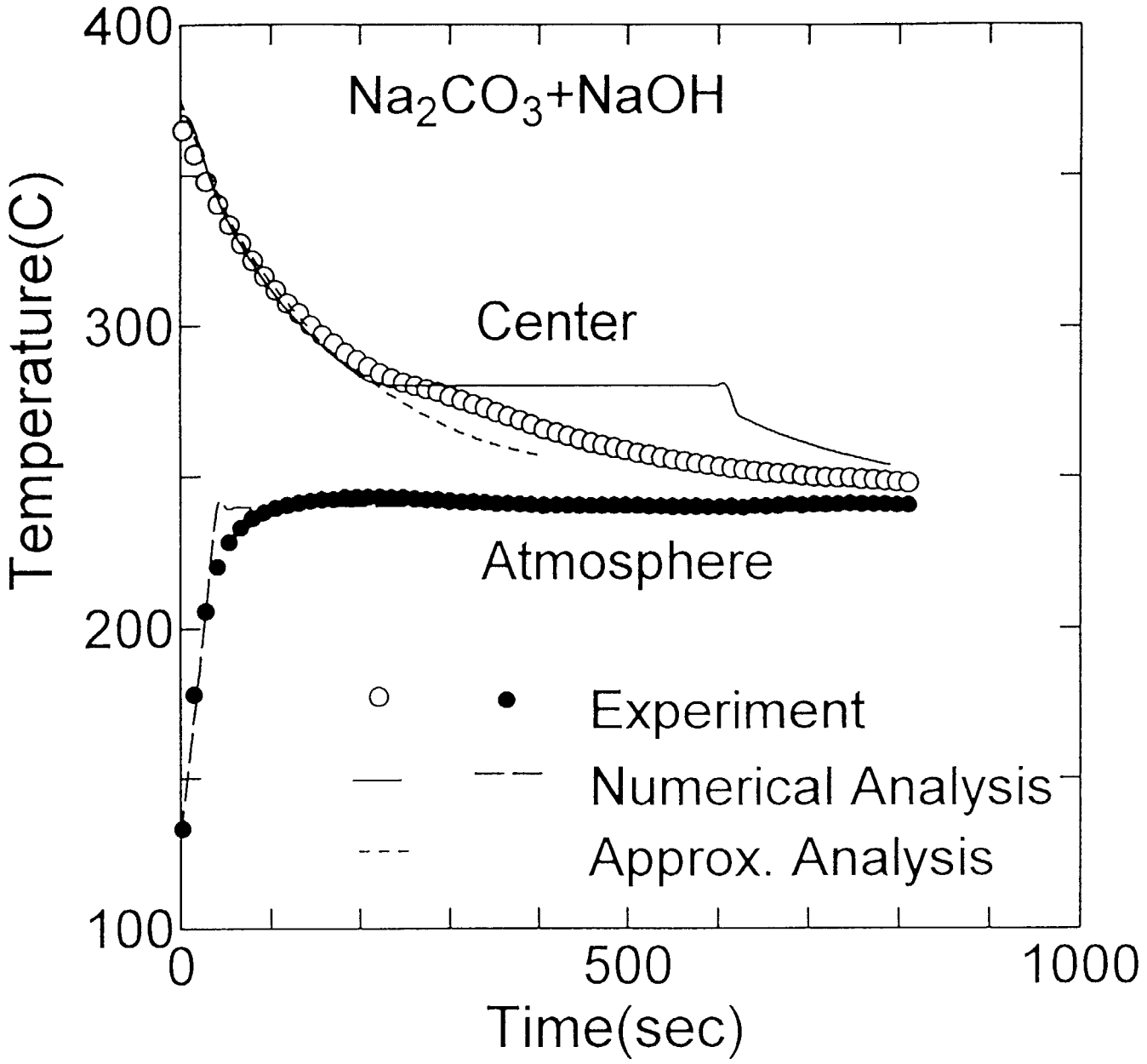


Fig. 4-5 Plot of temperature against time during solidification for a porous ZrO_2 containing Na_2CO_3 + NaOH

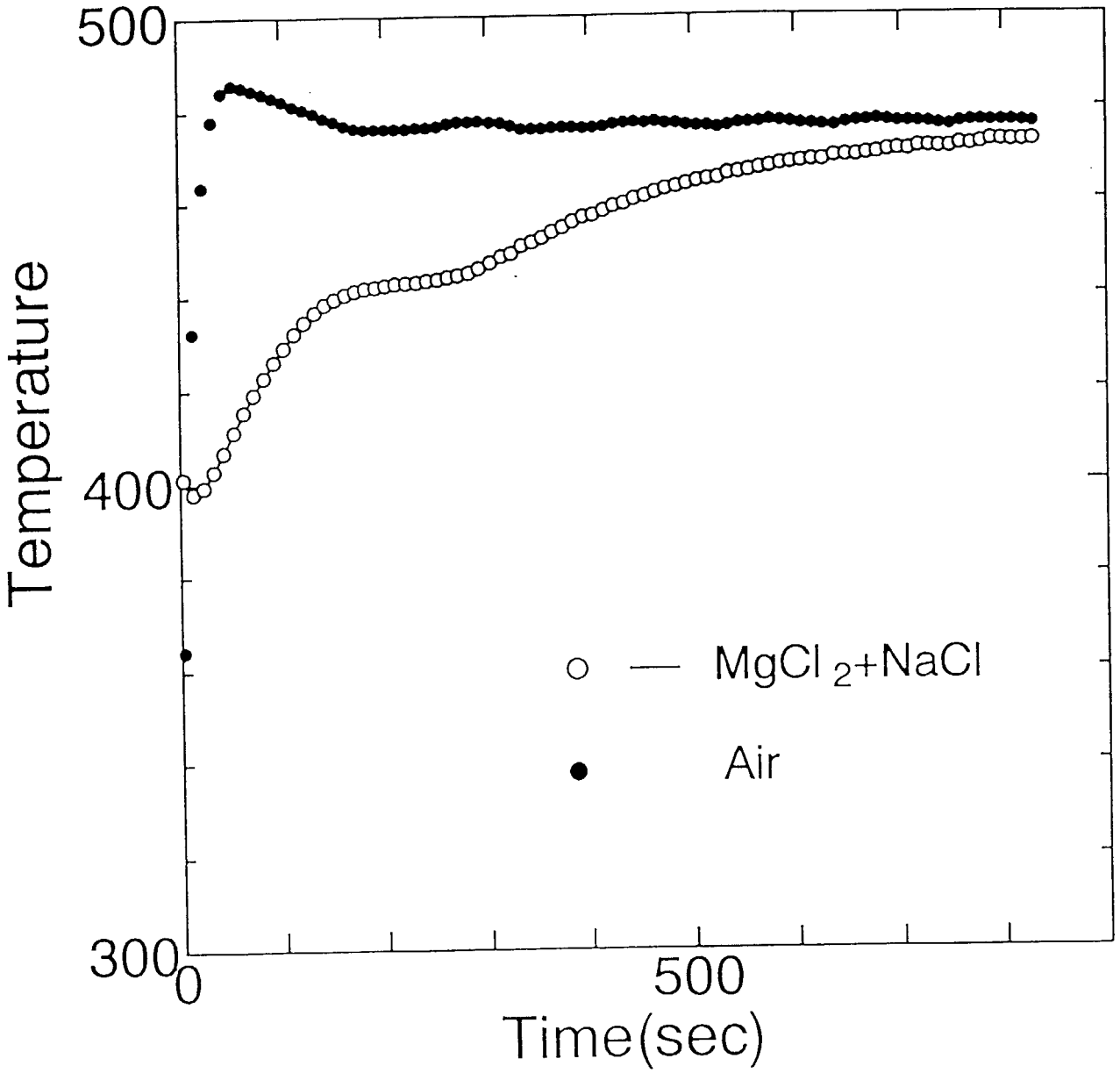


Fig. 4-6 Plot of temperature against time during melting for a porous ZrO_2 containing $MgCl_2+NaCl$

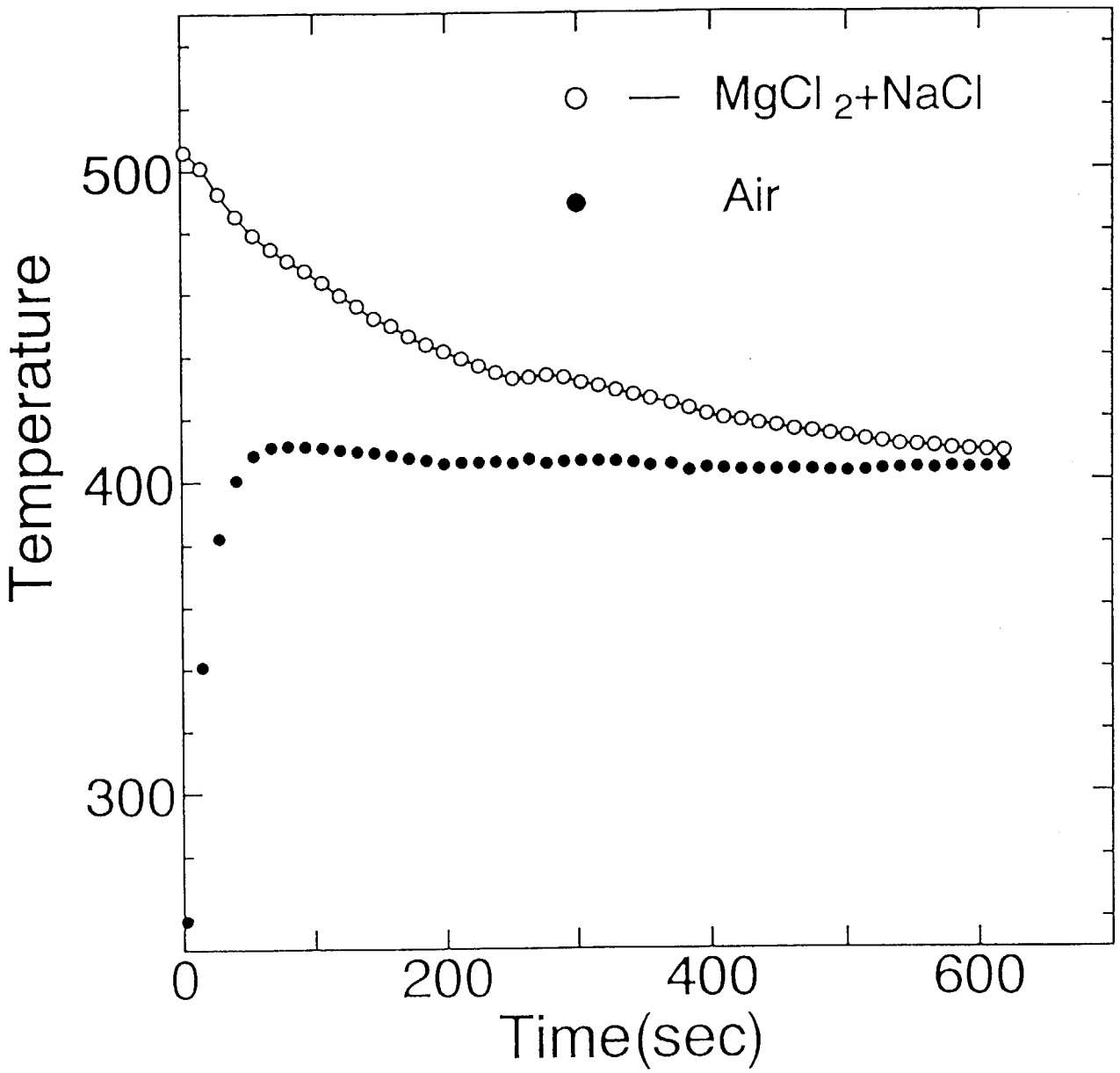


Fig. 4-7 Plot of temperature against time during solidification for a porous ZrO_2 containing $MgCl_2$+NaCl

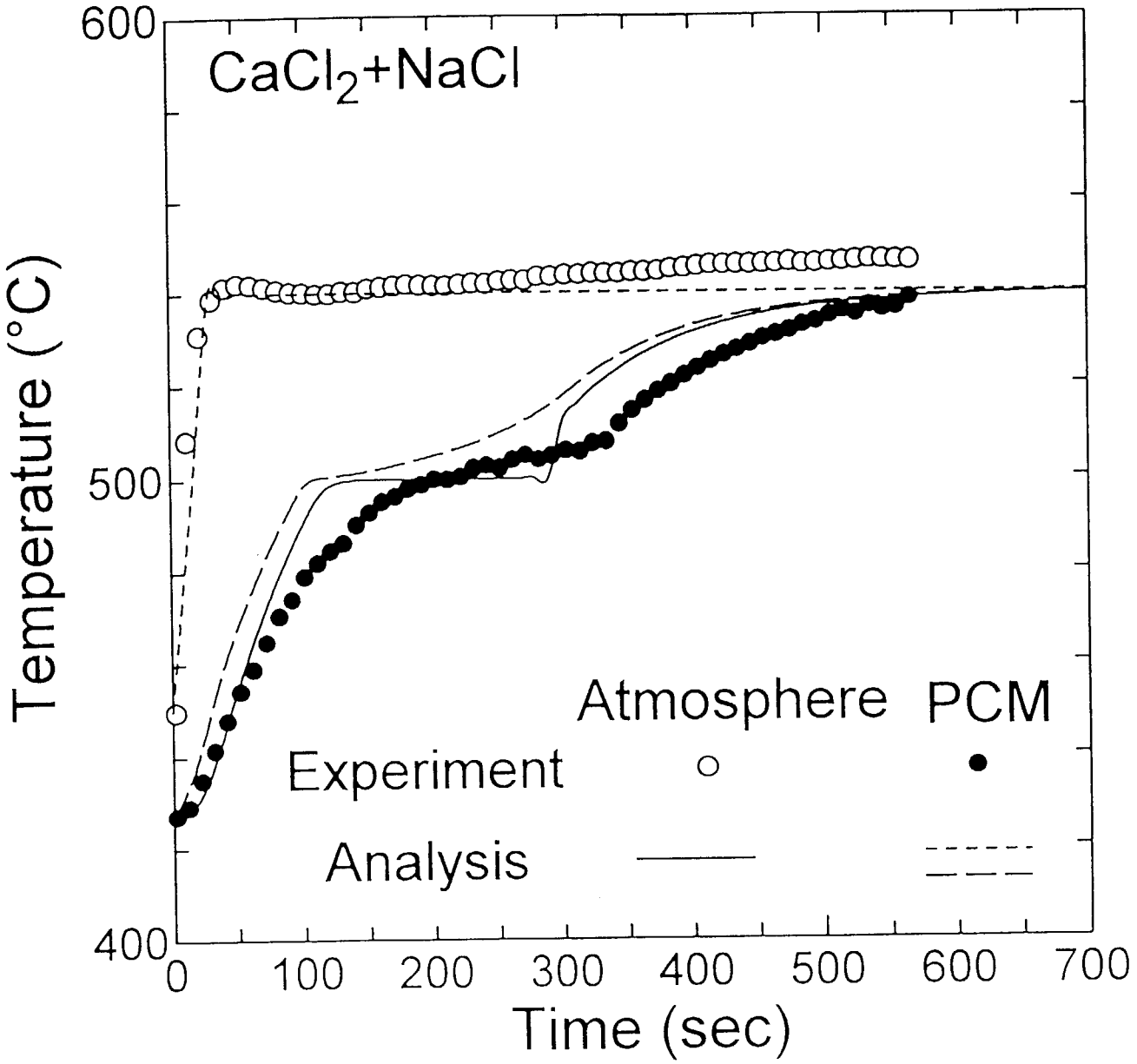


Fig. 4-8 Plot of temperature against time during melting for a porous ZrO_2 containing $CaCl_2$+NaCl

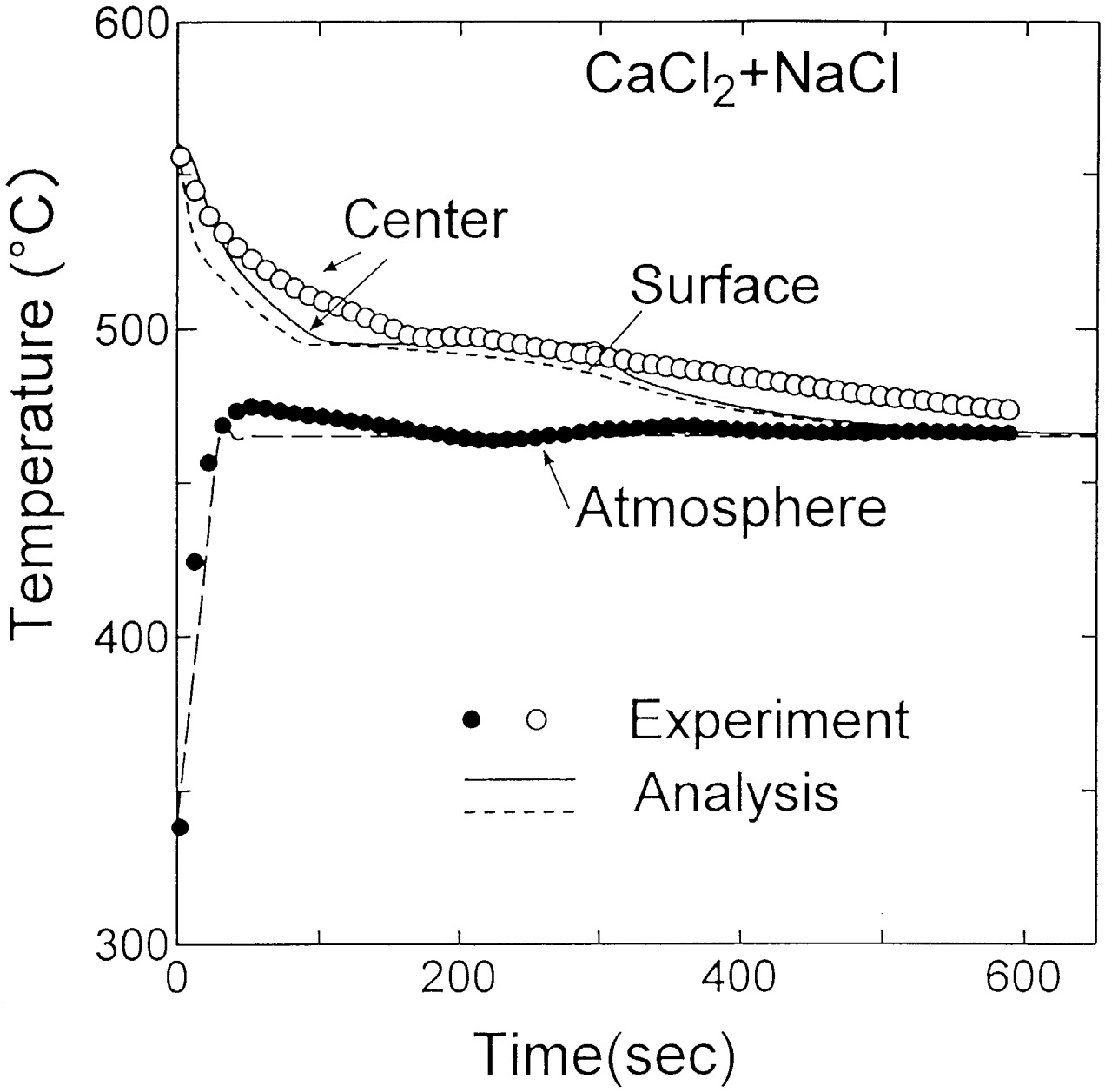


Fig. 4-9 Plot of temperature against time during solidification for a porous ZrO_2 containing $CaCl_2 + NaCl$

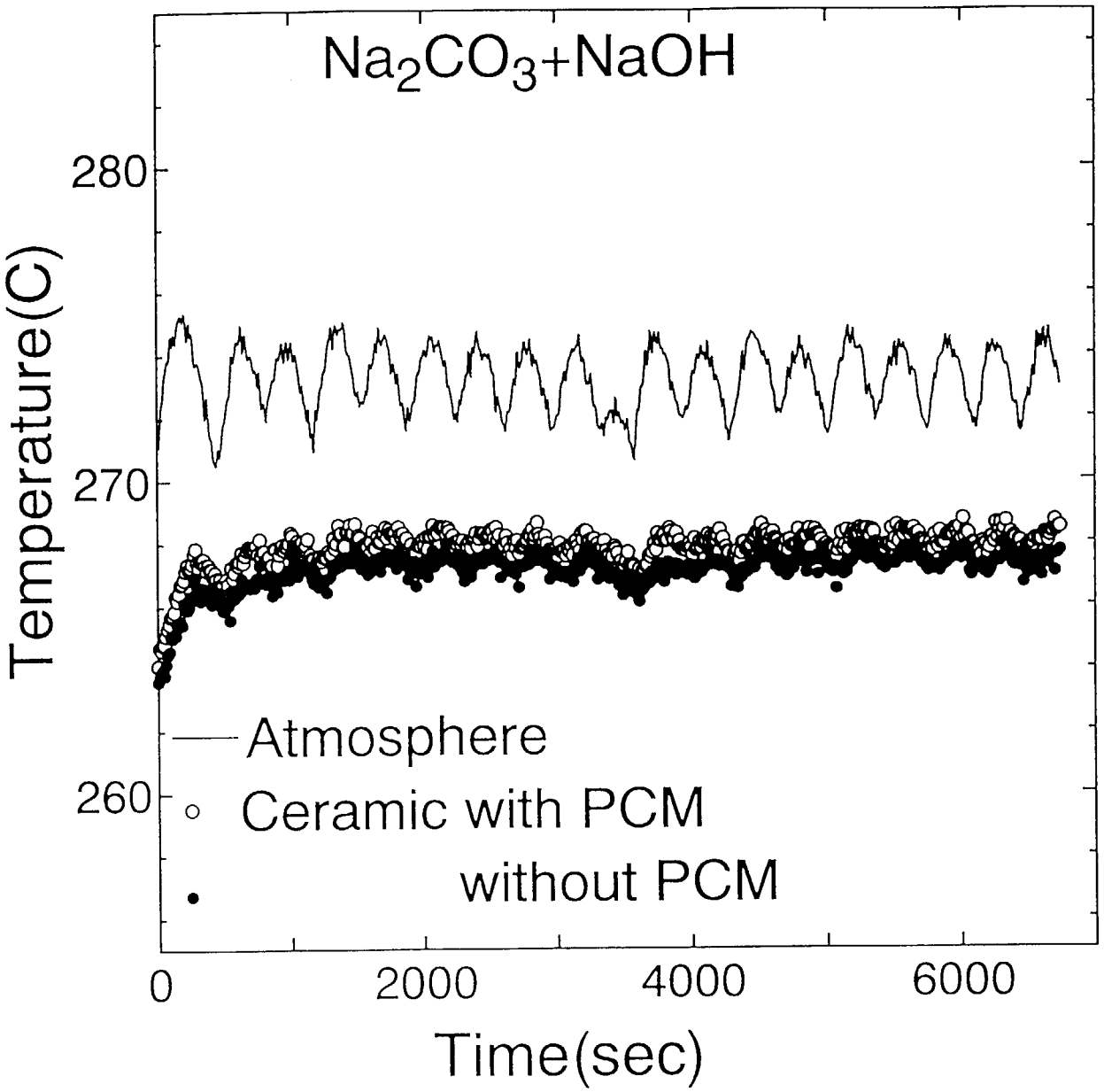


Fig. 4-10 Temperature variations of porous ZrO_2 with and without PCM(Na_2CO_3+NaOH) put in the atmosphere whose temperature is periodically changing

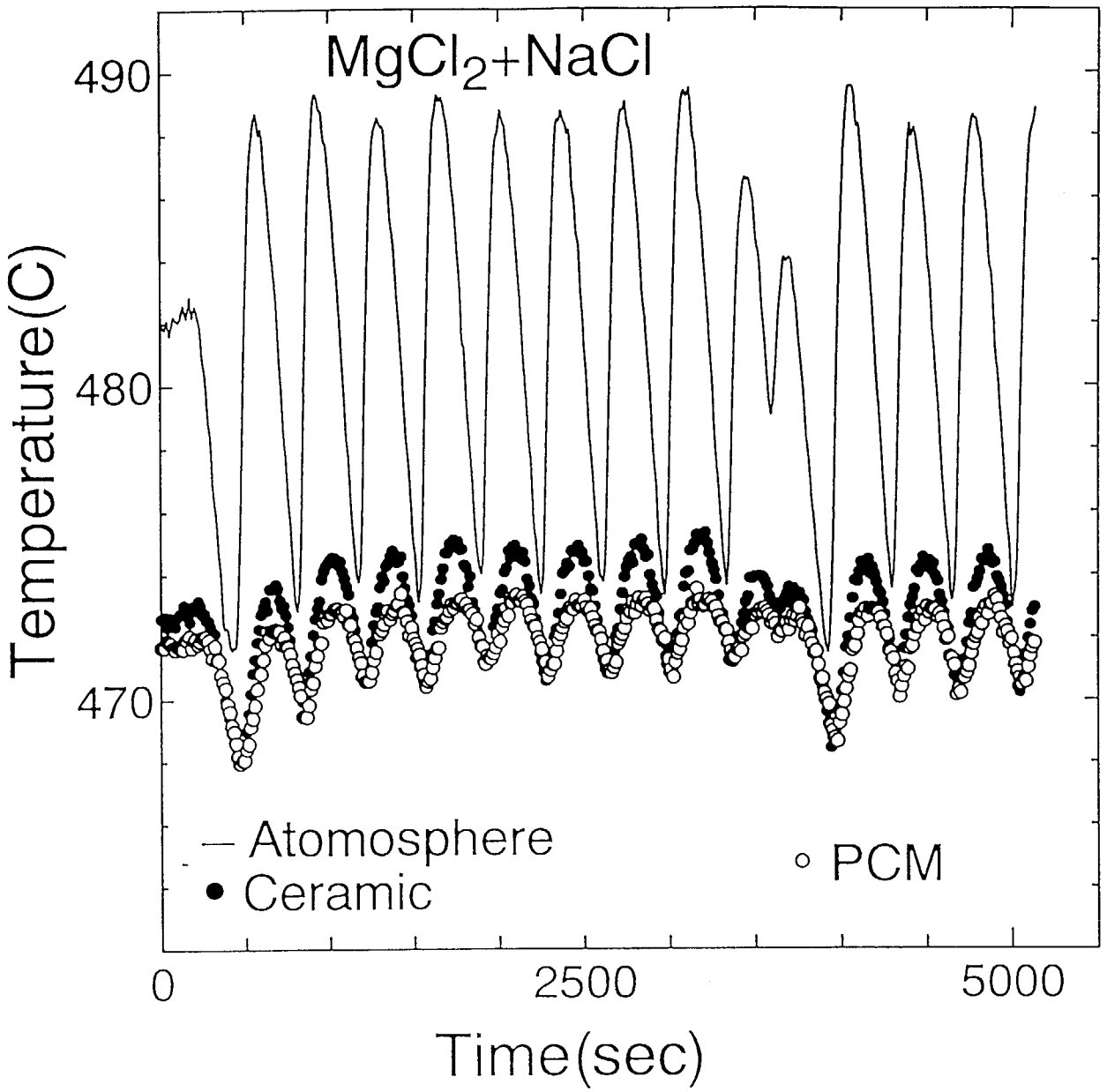


Fig. 4-11 Temperature variations of porous ZrO_2 with and without PCM($MgCl_2$+NaCl) put in the atmosphere whose temperature is periodically changing

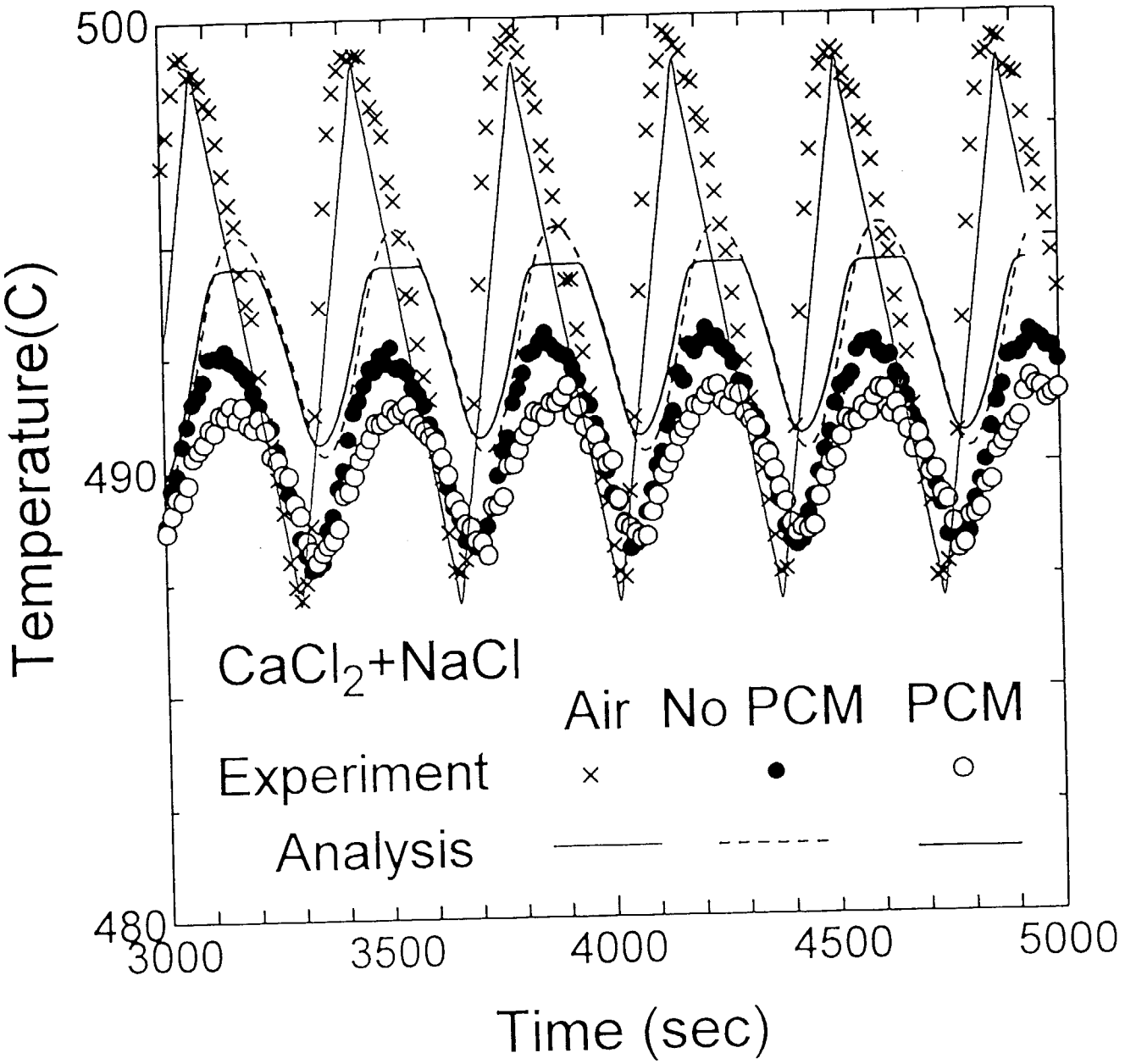


Fig. 4-12 Temperature variations of porous ZrO_2 with and without PCM($CaCl_2+NaCl$) put in the atmosphere whose temperature is periodically changing

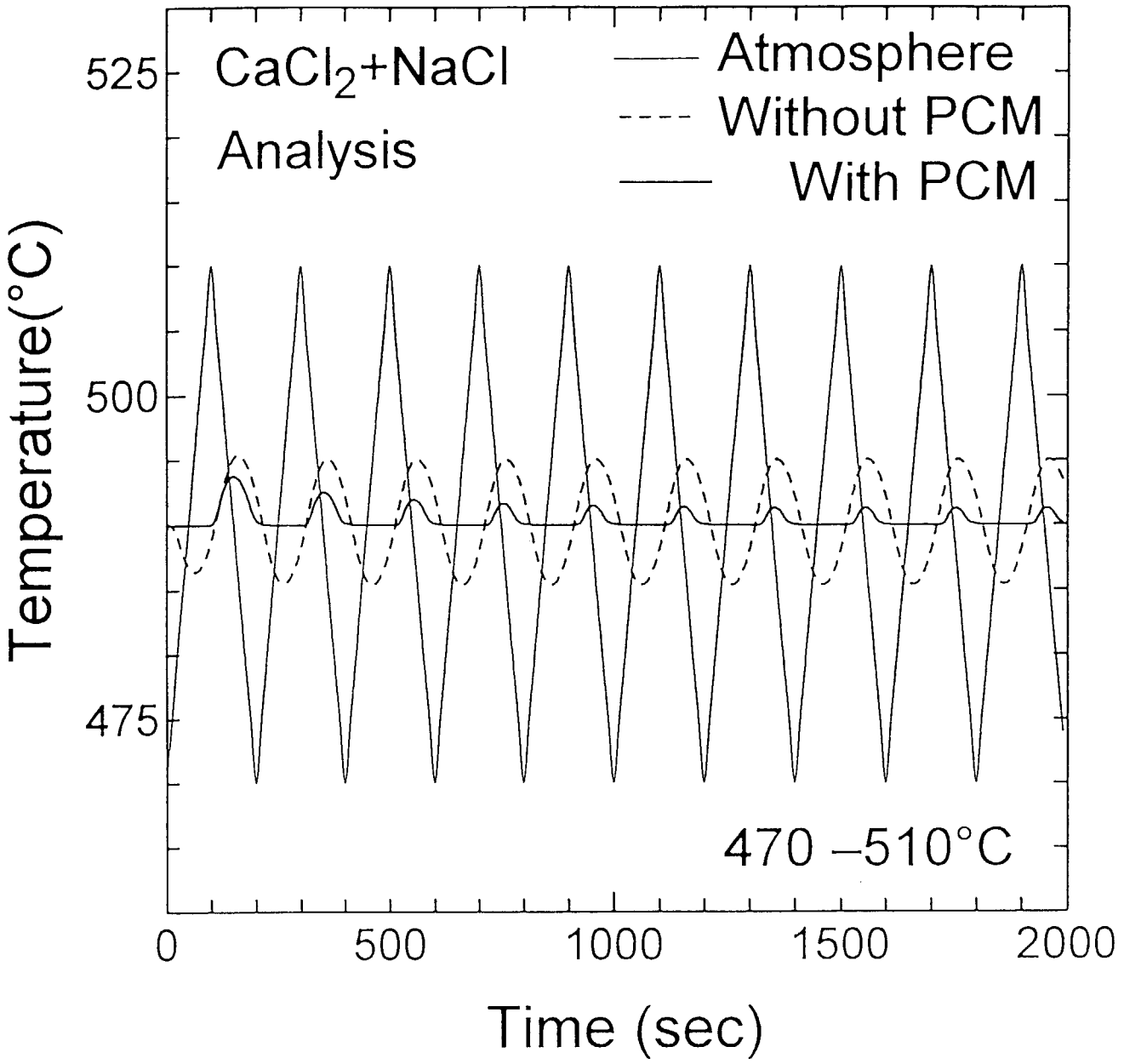


Fig. 4-13 Numerical results of temperature variations for porous ZrO_2 with and without PCM($CaCl_2$+NaCl) put in the atmosphere whose temperature is periodically changing between 470 and 510℃.

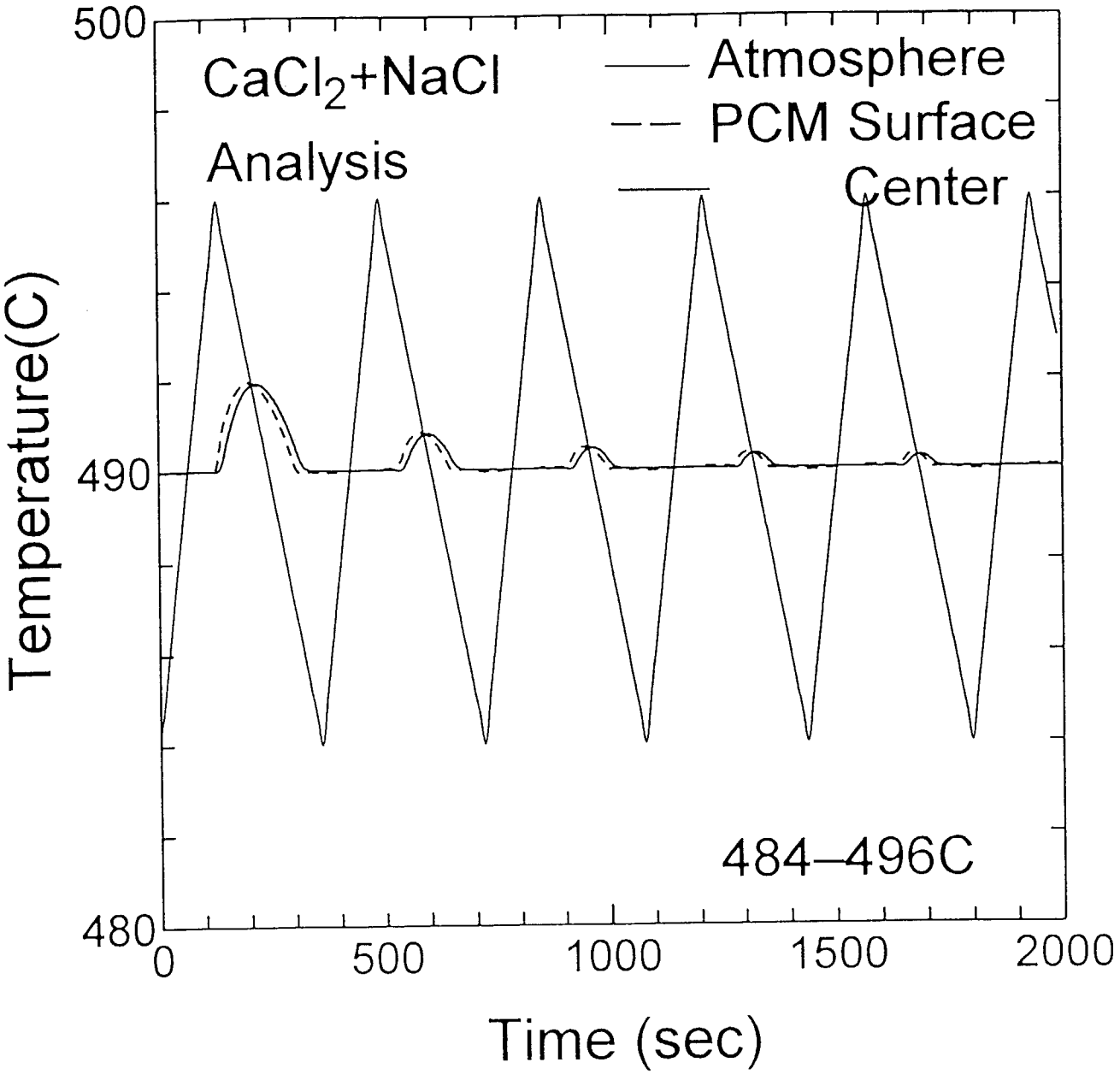


Fig. 4-14 Numerical results of temperature variations for porous ZrO_2 with and without PCM($CaCl_2$+NaCl) put in the atmosphere whose temperature is periodically changing between 484 and 496℃ (initially gs=0).

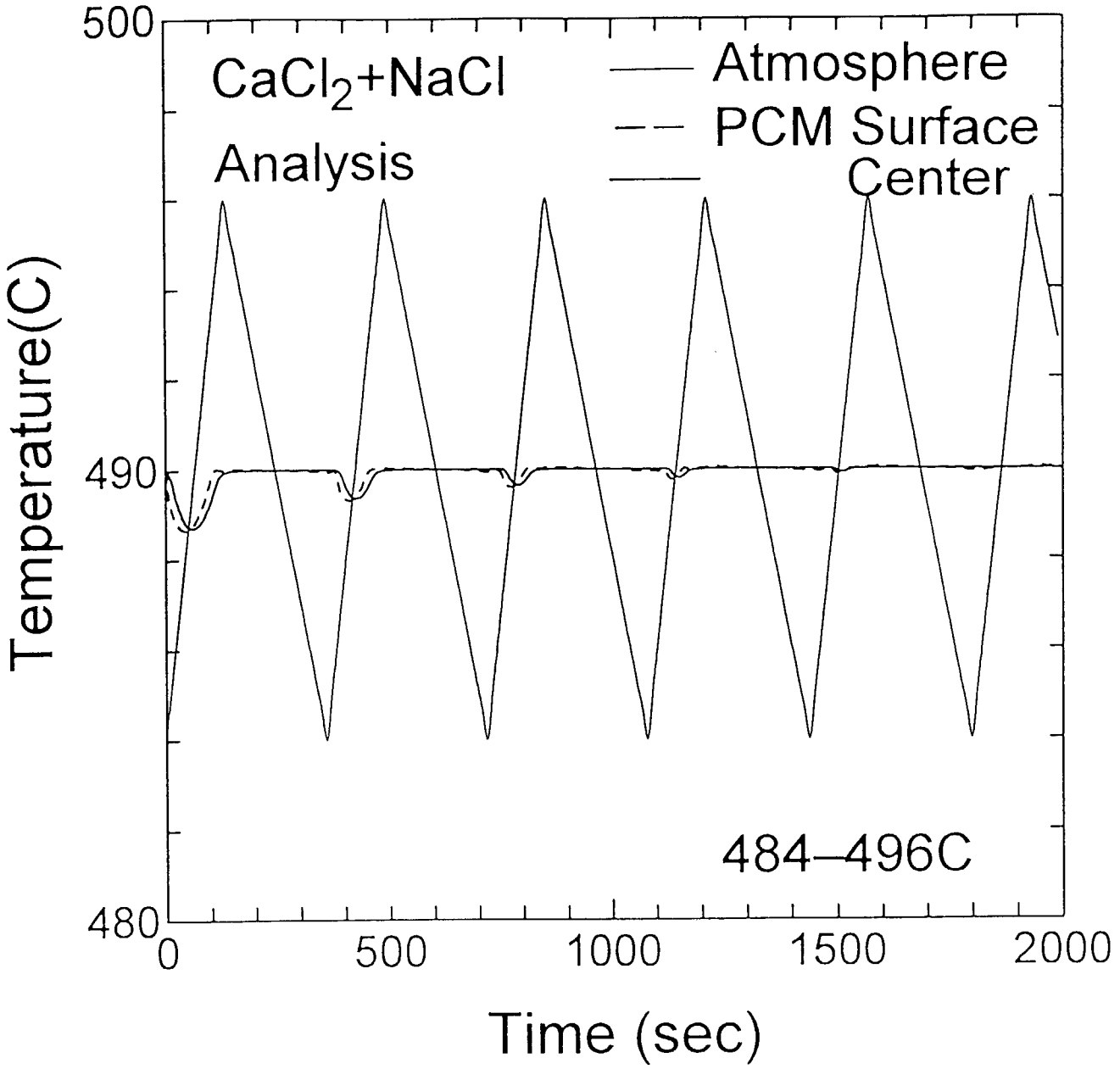


Fig. 4-15 Numerical results of temperature variations for porous ZrO_2 with and without PCM($CaCl_2$+NaCl) put in the atmosphere whose temperature is periodically changing between 484 and 496℃(initially $g_s=1$).

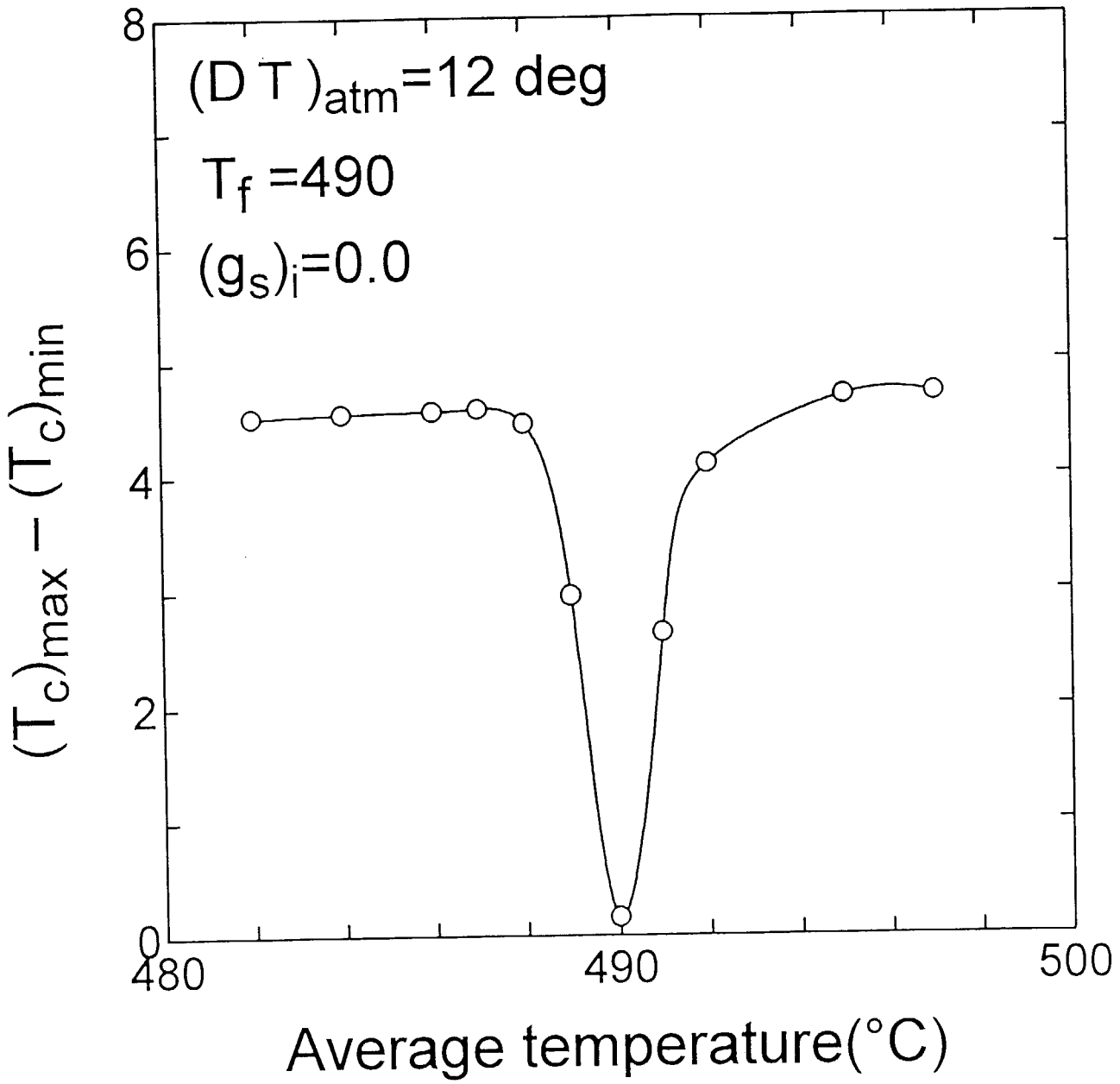


Fig. 4-16 Plot of maximum temperature difference of heat storage ceramics at steady condition against average atmospheric temperature periodically varying around the average value.

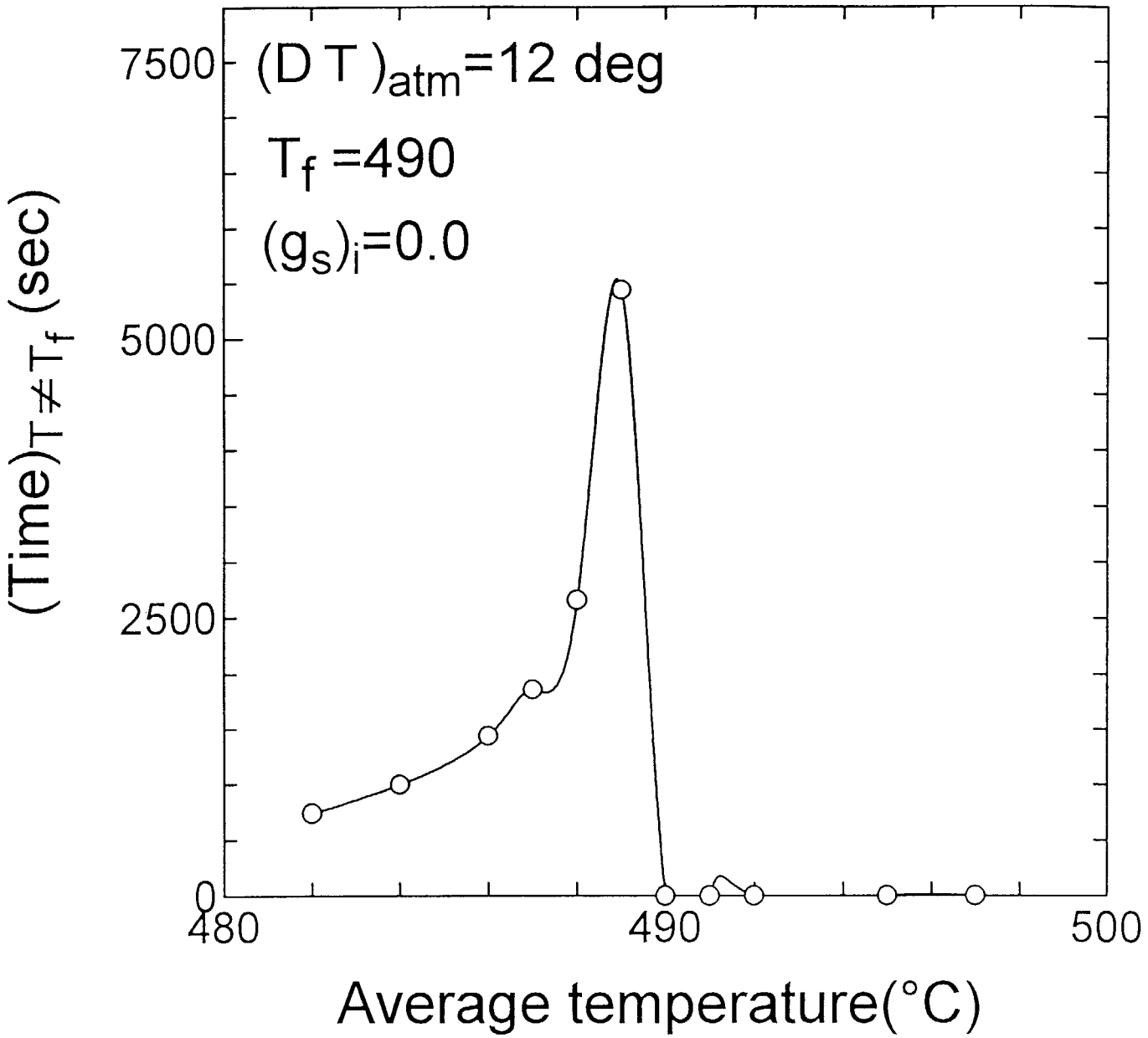


Fig. 4-17 Plot of time at which ceramic temperature begin to shift from T=Tf when atmospheric temperature varies periodically

5．まとめ

空隙率約 0.39 の酸化ジルコニウムを主成分とするセラミックス多孔体中に蓄熱媒体（Na_2CO_3+NaOH, $MgCl_2$+NaCl, $CaCl_2$+NaCl，水）を含浸させたセラミックス蓄熱体を試作し，強度を測定するとともに，潜熱，比熱の物性値を測定した．また，融解，凝固時の温度特性，雰囲気温度が変動するときの温度特性を調べる実験及び解析を行った．これらの実験及び解析の結果以下のことが分かった．

① 使用した蓄熱媒体とZrO_2多孔体は濡れ性が高いため，蓄熱媒体の多孔体への含浸は，溶融した蓄熱媒体中に多孔体を浸すことにより容易に行うことができる．その際，蓄熱媒体を十分混合させないと，多孔体毎に物性値が異なってしまう可能性がある．また，セラミックス蓄熱体の保存は不活性気体中で行う必要がある．蓄熱体の実際の使用においては、密閉空間内で熱の授受を行うと考えられるので、空気との隔離は十分に可能である。

② 空隙率 0.39 のZrO_2セラミックスは積み重ねて使用するのに十分な強度を有する．多孔体セラミックス単体よりも蓄熱媒体を含浸させた場合の方が強度が大きくなる．しかし，セラミックス蓄熱体を空気中に長期間放置すると空気中の水分と反応して強度が低下したり、Na_2CO_3+NaOH を用いた場合のように空気中の水分を吸収して長期間の間にセラミックスが粉になる場合があるが、大気と隔離して不活性気体中で使用すれば、これらを防ぐことは十分に可能であると考えられる。

③ 潜熱測定の結果，Na_2CO_3+NaOH は空気中の水分を吸って変質し，やがて相変化を生じなくなる．また，$MgCl_2$+NaCl は融解・凝固の繰り返しにより蒸発して質量減少を生じ融解熱が減少する．$CaCl_2$+NaCl は水分吸収により顕著な潜熱減少等は見られなかった．しかし，使用した蓄熱媒体は空気中の水分を吸収するため，金属容器内等に密閉したり，不活性気体雰囲気中で使用する必要があると思われる．

④ セラミックスとしては熱伝導率の高くない酸化ジルコニウムを多孔体として用いた場合においても、実効熱伝導率は約２倍程度増加した。今後、熱伝導特性の高いセラミックスを用いることにより熱伝導特性をさらに向上させることが可能であると考えられる。

多孔体中に相変化流体が含浸した物質の熱伝導率，比熱等の熱物性値はほとんど測定されていない．従来の研究で提出されている評価式には，セラミックス多孔体のように個々の母体が結合された多孔体の場合には，推定値が多く含まれているため推定値の誤差が大きいと考えられる．したがって，蓄熱体の熱特性を把握するためには正確な値を測定するとともに評価式の精度を上げていく必要がある．

⑤ セラミックス蓄熱体の融解・凝固を含む温度変動解析の結果，変動雰囲気温度の平均値が相変化温度に近い場合には，セラミックス蓄熱体中心温度は周囲温度の変動にもかかわらずほぼ一定値をとることが示された．

温度変動解析結果から，適切な相変化潜熱を持つ蓄熱体を用いれば，熱負荷変動を効果的に吸収することが可能であることがわかった．

謝辞

本研究の遂行に当たり，ＤＳＣ及びＤＴＡの測定を行っていただくなど，実験の遂行に多大なご助力をいただいた（株）原子力エンジニアリングの中野文彦さんに感謝いたします．

参考文献

(1) 蓄熱増熱技術編集委員会編，“蓄熱増熱技術”，アイピーシー

(2) Beckermann,C. et al., Int.J.Heat Mass Transfer, ***31***, No.1,35(1988)

(3) Kunii,D. et al., AIChE. Journal, ***6***, No.1, 71(1960)

(4) 川下研介，”熱伝導論”，オーム社(1976)

(5) Fujii,T. et al., Numerical Heat Transfer, ***4***, 69(1981)

国際単位系 (SI) と換算表

表1　SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表2　SIと併用される単位

名称	記号
分，時，日	min，h，d
度，分，秒	°，′，″
リットル	l，L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV = 1.60218 × 10^{-19} J

1 u = 1.66054 × 10^{-27} kg

表3　固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s^{-1}
力	ニュートン	N	$m \cdot kg/s^2$
圧力，応力	パスカル	Pa	N/m^2
エネルギー，仕事，熱量	ジュール	J	N·m
工率，放射束	ワット	W	J/s
電気量，電荷	クーロン	C	A·s
電位，電圧，起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m^2
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	℃	
光束	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m^2
放射能	ベクレル	Bq	s^{-1}
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表4　SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バーン	b
バール	bar
ガル	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

1 Å = 0.1 nm = 10^{-10} m

1 b = 100 fm^2 = 10^{-28} m^2

1 bar = 0.1 MPa = 10^5 Pa

1 Gal = 1 cm/s^2 = 10^{-2} m/s^2

1 Ci = 3.7 × 10^{10} Bq

1 R = 2.58 × 10^{-4} C/kg

1 rad = 1 cGy = 10^{-2} Gy

1 rem = 1 cSv = 10^{-2} Sv

表5　SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10^{18}	エクサ	E
10^{15}	ペタ	P
10^{12}	テラ	T
10^{9}	ギガ	G
10^{6}	メガ	M
10^{3}	キロ	k
10^{2}	ヘクト	h
10^{1}	デカ	da
10^{-1}	デシ	d
10^{-2}	センチ	c
10^{-3}	ミリ	m
10^{-6}	マイクロ	μ
10^{-9}	ナノ	n
10^{-12}	ピコ	p
10^{-15}	フェムト	f
10^{-18}	アト	a

（注）

1. 表1－5は「国際単位系」第5版，国際度量衡局 1985年刊行による。ただし，1 eVおよび1 uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
2. 表4には海里，ノット，アール，ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
3. barは，JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
4. EC閣僚理事会指令ではbar，barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

	N(=10^5dyn)	kgf	lbf
力	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度　1 Pa·s(N·s/m^2) = 10 P(ポアズ)(g/(cm·s))

動粘度　1 m^2/s = 10^4 St(ストークス)(cm^2/s)

圧力	MPa(=10 bar)	kgf/cm^2	atm	mmHg(Torr)	lbf/in^2(psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10^3	145.038
	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10^{-4}	1.35951 × 10^{-3}	1.31579 × 10^{-3}	1	1.93368 × 10^{-2}
	6.89476 × 10^{-3}	7.03070 × 10^{-2}	6.80460 × 10^{-2}	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10^7 erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778 × 10^{-7}	0.238889	9.47813 × 10^{-4}	0.737562	6.24150 × 10^{18}
	9.80665	1	2.72407 × 10^{-6}	2.34270	9.29487 × 10^{-3}	7.23301	6.12082 × 10^{19}
	3.6 × 10^6	3.67098 × 10^5	1	8.59999 × 10^5	3412.13	2.65522 × 10^6	2.24694 × 10^{25}
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10^{-6}	1	3.96759 × 10^{-3}	3.08747	2.61272 × 10^{19}
	1055.06	107.586	2.93072 × 10^{-4}	252.042	1	778.172	6.58515 × 10^{21}
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10^{-7}	0.323890	1.28506 × 10^{-3}	1	8.46233 × 10^{18}
	1.60218 × 10^{-19}	1.63377 × 10^{-20}	4.45050 × 10^{-26}	3.82743 × 10^{-20}	1.51857 × 10^{-22}	1.18171 × 10^{-19}	1

1 cal = 4.18605 J (計量法)

= 4.184 J (熱化学)

= 4.1855 J (15 °C)

= 4.1868 J (国際蒸気表)

仕事率　1 PS (仏馬力)

= 75 kgf·m/s

= 735.499 W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10^{-11}
	3.7 × 10^{10}	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10^{-4}	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

（86年12月26日現在）

多孔質セラミックス蓄熱体の試作及び熱物性と温度特性に関する研究（蓄熱媒体としてNa_2CO_3, $MgCl_2$及び$CaCl_2$の混合塩を用いた場合）