

図 2 に 1573 K で焼鈍した拡散対の α -Fe 相近傍の濃度分布曲線を示す。その曲線からわかるように、0 GPa の α -Fe 相の存在濃度範囲は広いが、2.2 GPa の α -Fe 相の存在濃度範囲は 0 GPa に比べて狭くなっている。すなわち、高圧力により α -Fe 相の存在範囲は縮小し、一方 γ -Fe 相は存在範囲を高圧力により拡大している。更に、低温度の 1423 K では、2.2 GPa の濃度分布曲線から α -Fe 相が消失し、 μ 相と γ -Fe 相が互いに平衡している結果が得られた。これらの結果を図 3 と 4 の 0 GPa と 2.2 GPa 下の状態図に示す。破線は KUBASCHEWSKI の状態図より引用したものである。状態図計算は、0 GPa と 2.2 GPa の圧力下における各相の平衡を熱力学を基礎として行ったものであり実線で示す。本研究の 0 GPa でのデータは KUBASCHEWSKI の状態図とよく一致しているのがわかる。0 GPa 下では γ -Fe 相が約 1200 K~1650 K、0~1.5 at% W の範囲に存在しそのまわりを α -Fe 相が存在している。一方、2.2 GPa の圧力下では γ -Fe 相は高圧力により存在範囲を広げたために、約 3 at% W というように 0 GPa の約 2 倍の濃度範囲まで存在している。また温度範囲については、0 GPa では 1200 K~1650 K の温度範囲が高圧力により約 1000~1800 K へと拡大している。0 GPa 下では γ -Fe 相は γ -ループ型の存在状態を示すが、2.2 GPa では約 1000~1450 K の温度範囲で γ -Fe 相は μ 相と平衡している。すなわち 0 GPa 下の γ -ループは 2.2 GPa 下では γ -Fe 相が圧力により広がり γ 縮小型に変化している。

以上のように高圧力は Fe と W 間の反応性を抑制し、Fe-W 系状態図を大きく変化させることが判明した。このような高圧力による状態図の変化は Fe-Mo 系でも報告している¹⁾。

文 献

- 1) 南埜宜俊他: 鉄と鋼, 74 (1988), p. 733

球カプセルを使用した高温ガス (200~1000°C) の潜熱蓄熱によるエネルギー変換

秋山 友宏 (東北大学選鉱製錬研究所)

1. 緒 言

化学工業プロセスにおいては連続的あるいは周期的に高温排熱が放出されている。熱回収技術はオイルショッ

クを契機に大幅に改善されたがいまだ完全ではなく、技術的に困難な高温の排熱回収が残されている。熱貯蔵技術としては、従来、顕熱、潜熱、化学反応等を利用する方法が提案されているが、潜熱を利用する蓄熱法は 1) 単位体積、単位重量当たりのエネルギー密度が高いこと、2) 一定温度の熱が取り出せること、3) 反復使用に適していること、4) 顕熱法にくらべ熱損失量が小さいこと、などの点から注目されている。とくに、高温排熱に対しては、変態温度が高い物質を選ぶことにより排出温度レベルを高くすることが可能で、エクセルギーの観点から有利であるといえる。蓄熱装置の形状としては熱効率の良さから球カプセル充填層型蓄熱システムが有望で、低温域においてはすでに空調用として実用化されている。相変化物質 (PCM) は種々提案されているが、工業排熱を対象とした 500 K 以上温度域での研究は比較的少ない。本研究では、金属系と無機塩系の 6 種類の PCM の伝熱特性に関する比較検討を行った。すなわち、このシステムの高温への適用の可能性を探るために基礎研究として、高融点 PCM を封入した単一球カプセルの非定常伝熱実験をおこなうとともに、数学的モデルによるシミュレーション解析をおこなった。

2. 理 論

単一球カプセルの基礎式はエンタルピー法を採用して以下の仮定に基づき展開した。

(1) PCM の熱伝導は同心球的に起こり、PCM の表面は対流伝熱および放射伝熱により支配される。

(2) 相変化時の PCM の体積変化は無視できる。

(3) 初期条件として PCM 内の温度は均一である。

(4) 潜熱は変態温度の前後の微小温度区間 θ の範囲内で生じる。導出した基礎式は次のとおりで、(2)~(4) 式の条件のもとに数値計算を行った。

$$\rho \partial H(T) / \partial t = (1/r^2) \partial / \partial r (kr^2 \partial T / \partial r) \dots\dots\dots (1)$$

$$T = T_0 \text{ at } t = 0 \dots\dots\dots (2)$$

$$K \partial T / \partial r = h_p (T_g - T_s) + \epsilon \sigma (T_w^4 - T_s^4) \text{ at } r = R \dots\dots\dots (3)$$

$$K \partial T / \partial r = 0 \text{ at } r = 0 \dots\dots\dots (4)$$

3. 実験および考察

実験はステンレス製単一球カプセル内に PCM を封入し窒素ガスによる加熱・冷却により蓄熱・放熱実験を行った。蓄熱充填層内の気固間の伝熱機構は対流伝熱が支配的であるため、本実験装置¹⁾も放射伝熱を抑え対流伝熱が支配的となるように設計した。壁面およびカプセル表面は放射率の温度依存性が既知の高温用ペイントを塗っ

Table 1. Phase change materials used.

PCM	KNO ₃ -47 mol%NaNO ₃	Pb	Al-12.6 mass%Si	Al-25.1 mass%Si	Al	NaCl
Melting point (K)	495	601	850	850	933	1073
Latent heat (kJkg ⁻¹)	94	23	516	441*	397	482

* Estimated value

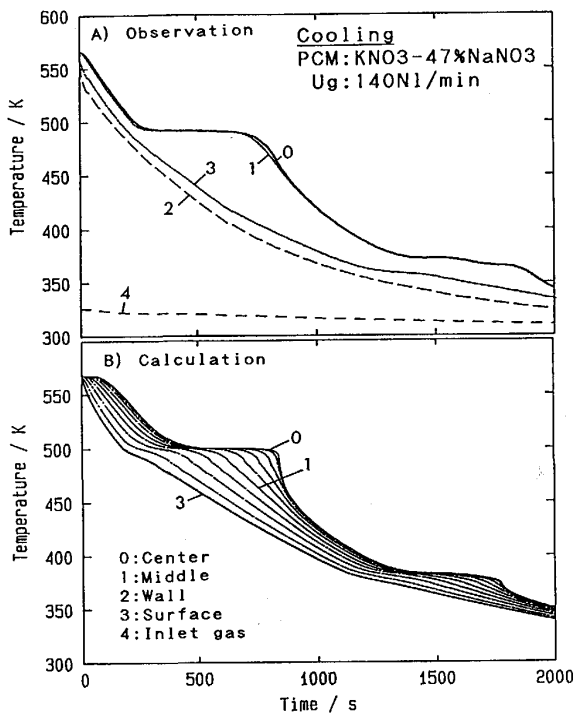


Fig. 1. Comparison between observed and calculated results of PCM temperature profiles in radial direction for $\text{KNO}_3\text{-}47\%\text{NaNO}_3$ during heat-release process.

である。測定はガス温度の他、カプセル表面、中間、中心温度の非定常変化に関して行った。

PCM は融点が $500\sim 1100\text{ K}$ の範囲で、単位体積当たりの潜熱量が大きく、大気中で化学的に安定で毒性のないもの 6 種類を選択した (Table 1)。大別すると無機塩系と金属系に分けられ、Al-Si 系で 12.6 mass% Si は共晶組成である。

凝固放熱実験の結果の一例を Fig. 1 に示す。無機塩系 PCM の場合、蓄熱実験に比べ放熱実験では、計算値と実測値は比較的良く一致している。このことは、ほぼ同心球的に凝固が進行したことを示すとともに、数学的モデルの妥当性を示唆している。しかしながら、融解蓄熱実験では液相と固相の濃度差により固相が沈降する現象のため一部誤差が生じていた。

一般的には金属系ではカプセル内で均一温度であるのに対して、無機塩系では大きな温度差が生じていた。これは後者の熱伝導率が小さいため、一定温度の熱回収という観点からは表面温度がすぐに下がってしまうために望ましくない。したがって、カプセル材質も含めて熱伝導性の優れた金属系 PCM が無機塩系に比べ有利であるといえる。

4. 結 言

高温排ガスの熱回収方法として潜熱蓄熱法の適用の可能性を基礎的に検討した。 $500\sim 1100\text{ K}$ に融点を持つ PCM を球カプセルに封入して、強制対流条件下で蓄

熱・放熱実験をおこなった。実験および数値シミュレーションの結果、以下のことが明らかになった。

1) 無機塩系 PCM の場合、カプセル内に大きな温度分布が生じる。これは潜熱蓄熱法の利点である一定温度の熱回収という観点からすると望ましくない。

2) シミュレーション結果は実測値と比較的によく一致した。ただし、無機塩を PCM として使用した場合、固相の沈降や自然対流の影響が見られた。

3) 球-ガス間の熱伝達係数は、放射伝熱の寄与を分離することにより 493 K 以上の高温域においても実用的に Ranz-Marshall²⁾ 式から対流伝熱係数を求めることができた。

文 献

- 1) 秋山友宏, 芦沢芳夫, 八木順一郎: 日本機械学会誌 (投稿中)
- 2) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL: Chem. Eng. Progr., 48 (1952), p. 173

高温質量分析法の状態図作成への応用

布上 真也 (早稲田大学理工学部)
(現: (株)東芝総合研究所)

状態図中の相平衡は熱力学的諸量を反映していることより、熱力学的諸量の測定によっても、相境界に関する情報が得られると考えられる。高温質量分析法は、従来より熱力学諸量 (活量, 蒸気圧, 蒸発熱等) の測定に用いられており、多くの成果を挙げている。この高温質量分析法が、相境界の決定に応用できれば、従来の状態図作成法にはない特長を有する有用な研究手段になると考えられる。しかし、状態図作成へ高温質量分析法を応用した例はわずかであり、十分な研究が行われているとは言えないのが現状である。本研究は、高温質量分析法の状態図作成への応用に関する研究の一貫として、相境界の決定に、等温蒸発法の適用を試みたものであり、測定方法の確立、およびこの方法の特長の検討を目的とした。

測定対象とした CdS-CdTe 擬二元系は、固相領域における二相共存領域の相境界については、いまだ、十分な研究は行われていない。本研究では、温度範囲 $650\sim 720^\circ\text{C}$ で、この二相共存領域の決定を試みた。

試料は、CdS 粉末および CdTe 粉末を目標組成となるように秤量し、混合した粉末を石英管中に真空封入し、 $650\sim 720^\circ\text{C}$ で $1000\sim 1500\text{ h}$ 保持し作製した。この試料を、石英ウールを敷き詰めたクヌーセンセル中に充填し、測定試料とした。また、試料組成は、ICP 発光分析により決定した。

測定で検出されたイオン種は、 Cd^+ , S_2^+ , Te_2^+ , STe^+ であった。等温蒸発法では、試料温度を一定温度