

■ 技術報告 ■

粉体の熱伝導 (I)

—二・三の酸化物粉体—

Thermal Conductivities of Powders (I)—Some Oxide Powders—

田尻 耕治*・松原 弘美*・朝比奈 正*・小坂 岑雄**
Koji Tajiri Hiromi Matsubara Tadashi Asahina Mineo Kosaka

1. ま え が き

各種物質の熱物性値は、本来極めて基本的かつ有用なデータでありながら、その重要性について余り認識されていなかった観がある。しかし、近年のエネルギー危機や先端技術の自主的な開発が進行するに伴い、その意義は改めて認識されつつある。具体的にある工業製品や建造物を設計・製作する際には、熱エネルギーの有効な利用(または移送)、熱応力への十分な対策等を図るために、正確な熱物性値が必要とされる。

ところが、任意の一実用材料を取り上げ、その品質や使用条件、使用温度範囲等を考えて熱物性値を求めようとする、それらと一致する数値を過去の文献中に見出し得るケースはむしろ稀であるのが現状であろう。材料の多様さと同時に、熱伝導率や熱拡散率の計測が技術的に多大の困難を伴うことが、その要因となっている。

著者らの一部は上記の背景から、比較的簡便な装置で、耐火物から金属、粉体、高粘度液体に至る各種物質の熱拡散率を評価できる定速昇温法を提案した¹⁾。この方法は真空理工(株)によって製品化され、二、三の研究所に納入されている。

本報告では、再びこの定速昇温法を取りあげ、数種の耐火物粉末について熱拡散率を計測した結果を述べる。粉体の熱伝導は、すでに周知のように、その物質そのものの性質はもとより、粉の粒径、形状、密度、充填率等の影響を大きく受ける。概略の推算法がいくつか提案²⁾されてはいるものの、その精度には問題が多く残されており、今もって実測が貴ばれる物性値の一つとなっている。これらのデータは、石炭ガス化等

のエネルギー・資源技術はもとより、セラミック製造などの先端産業からも要望されている。

2. 原理

定速昇温法の測定原理は次のようである。いま、図-1のように半径 a の無限円柱を考え、初期温度 $T(t=0)$ が均一かつゼロであり、 $t > 0$ では円柱の側面が B ($^{\circ}\text{C}/\text{sec}$) なる一定の速度で加熱されて昇温して行くものとする。半径 r における温度 $T(r)$ の変化は、Carslaw, Jaeger³⁾ により、次式のように与えられている。

$$T(r) = B \left(t - \frac{a^2 - r^2}{4\alpha} \right) + \frac{2B}{a\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha\beta_n^2 t} \frac{J_0(r\beta_n)}{\beta_n^3 J_1(\alpha\beta_n)} \quad (1)$$

ここで、円柱側面と半径 r の位置との温度差を ΔT とすると、

$$\Delta T = Bt - T(r) = \frac{B(a^2 - r^2)}{4\alpha}$$

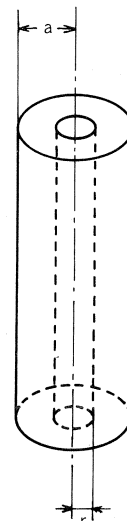


図-1 定速昇温法の原理

* 名古屋工業技術試験所金属材料工学課

〒462 名古屋市北区平手町1-1

** 名古屋工業技術試験所金属材料工学課長

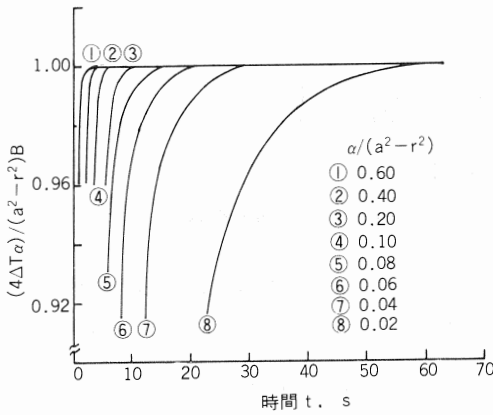


図-2 $\Delta T = \text{const.}$ が得られるまでの所要時間計算結果

$$+ \frac{2B}{a\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} e^{\alpha\beta_n^2 t} \quad \dots\dots(2)$$

ここで、

J_0, J_1 : 0および1次のベッセル関数

β_n : $J_0(\alpha\beta_n) = 0$ の正根

α : 熱拡散率 ($= k / \rho C_p$)

のようになる。(2)式の第2項は、図-2に計算例を示すように、時間の経過とともに急速にゼロに漸近するから、一定時間後には、近似的に次式が成立すると考えてよい。

$$(4\Delta + \alpha)/(a^2 - r^2)B \approx 1.0 \quad (3)$$

(3)式から、とくに $r = 0$ とすれば、

$$\alpha = k / \rho C_p = a^2 B / 4\Delta T \quad (4)$$

に簡略化できる。ここで、 k : 熱伝導率、 ρ : 密度、 C_p : 比熱である。

ところで、粉体を扱う場合は、そのかさ密度 $\bar{\rho}$ (g/cm^3) が容器への充填度によって変動する。また、粉体の粒間を満たす気相による熱伝導への寄与を無視したい。このため、粉体について測定される熱拡散率、熱伝導率のデータをそれぞれ、有効熱拡散率 $\bar{\alpha}$ 、有効熱伝導率 \bar{k} と記して固体の場合と区別している。

3. 装置

本報で使用した装置のブロック構成を図-3に、測定部の概要を図-4に、また試料容器の構造を図-5に示した。

既報⁴⁾との相異についてのみ説明すると、図-3では標準mV発生器を介してデータを収録することにより、より正確な計測を可能とした。また、各種ガス供給と圧力調節ができるラインを付加してある。図-4には余

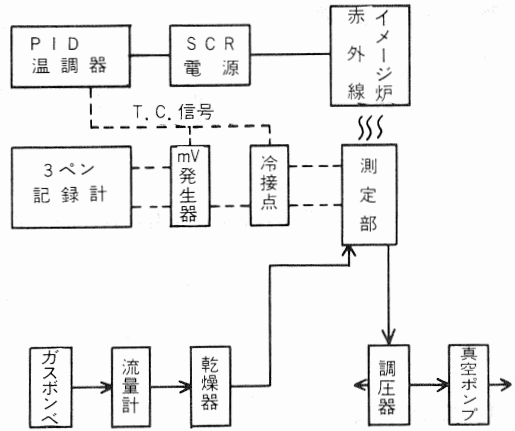


図-3 使用装置の構成

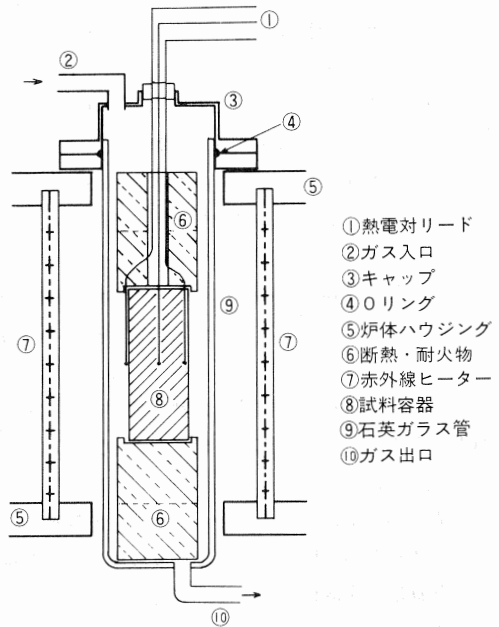


図-4 測定部の構造

り大きな変更はないが、ガス出入口を付加したほか、試料容器上下の耐火物を、従来のものよりさらに断熱性の高いものに取替えた。図-5の試料容器は、これまで直径30mm×高さ60mmのものを使っていたが、今回は36mm×90mm(同上)と少し大きくした。また、側壁の材質も熱伝導性を考慮して、従来の高Ni耐熱鋼から0.25C炭素鋼に取替えた。また、使用熱電対はこれまでステンレスシース形を多用していたが、起電力劣化が目立ったため、今回は直径0.2mmのCA素線を直径1.2mmの二穴アルミナ絶縁管に入れて使用した。必要に応じ、熱接点をセラミックセメントで薄くコートした。これは熱電対と試料間の不要の熱起電力を防止するた

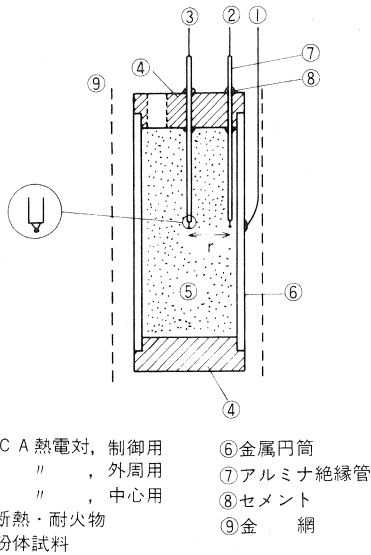


図-5 試料容器

めである。さらに、側壁外面にスポット溶接した制御用の熱電対を円周上に3カ所配置し、その平均出力をとって温度制御した。赤外線ランプからの照射が側壁上で不均一となるのを防止する目的で、容器の外周にステンレス鋼製の金網を配置した。その他、配線部の接地と浮遊起電力の防止に留意した。

本報で扱う粉末試料の容器への充填は、上部の小孔から少量ずつ、振動を与えながら行った。しかし後報で述べるように、粉体の充填度には問題が残っている。ここでは充填された試料重量と容器の計算された容積から、かさ密度を算出して表示した。測定終了後の試料は、容器の底を外して排出するようにした。熱電対の測温点間の距離(上記したa)はゴム粘度に刻印したのち、顕微鏡付コンパレーターを用いて精密に測定した。

4. 測定操作と計算法

本実験装置による測定操作は次のようである。試料容器を赤外線イメージ炉の所定の位置にセットし、熱電対等の結線を確認してから石英ガラス管内を真空ポンプで排気し、ガス(本報の範囲ではN₂を使用)で置換した。測定中は約30cm³/minで流通させた。試料が均一かつ一定の温度になっているのを確認してから、PID(プログラム)調温器を操作して、試料容器の側面が一定の昇温速度で加熱されるようにする。

このとき得られる記録計の出力の一例を図-6に示した。図からわかるように熱電対①(図-5参照)の起電

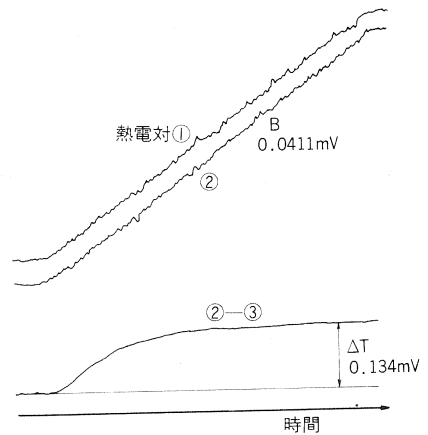


図-6 記録計の出力の一例(①と②は少しずらせてある。)

力が時間tに対して直線的に上昇するのは当然ながら、熱電対②の指示も、①からわずかの差(～1℃)で同様に直線的増加を示す。これに対し、熱電対②—熱電対③の差(②式のΔTに対応する)は、スタート後直ちに上昇するが、さきに2.項で説明したごとく間もなく一定値を示すようになる。これは熱電対③の起電力もまた一定速度で増大することを意味する。

このようにΔT≒一定(2～3min後)が得られたら、調温器を停止させ、その温度で定温に保持し、試料温度の均一化を図る。このようにして本報告では約500℃までの測定を行った。

有効熱拡散率 $\bar{\alpha}$ (cm²/s)の計算は次のようにすると簡便である。すなわち、狭い温度範囲でならば、熱起電力と温度の関係が線型と見なせることを利用して、

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha^2 B}{4 \Delta T} \equiv \frac{a^2 B'}{4 \Delta T'} \equiv K \cdot (B' / \Delta T') \quad (5)$$

ここでB': 図-6の②の勾配(mV/s), ΔT': 図-6の②-③(mV), K: 装置定数である。

上記の説明からも明らかなように、ここで求められる有効熱拡散率 $\bar{\alpha}$ は正確にある一定の温度とは対応しない。そこで、対応温度は測定開始時と終了時の算術平均温度で表示している。

一般に粉体試料では1～2℃/minの昇温速度が適当であり、調温器のPID条件は温度が上昇するにつれて、設定し直すことが必要である。

5. 測定結果

5.1 試料

以下で測定を行った試料は、いずれも市販の工業製品である。受入品を200℃、3時間加熱してから試料容

器に充填した。ふるい分けにより平均粒度を求めた以外は、化学的純度、結晶形などの情報は得られていない。

5.2 アルミナ、ケイ砂粉末

耐火物製造用に市販されているアルミナ粉3種類を供試した。得られた有効熱拡散率 $\bar{\alpha}$ と温度の関係を図-7に示した。これらの試料はその粒度が大きく異なるが、かさ密度 $\bar{\rho}$ にも変化があり、試料相互の $\bar{\alpha}$ 値の差はさほど大きくない。図-7での使用雰囲気は窒素1.0気圧 (abs.) である。本図にはケイ砂粉末1種類の測定結果を付記した。この結果は既報⁴⁾とほぼ近似している。

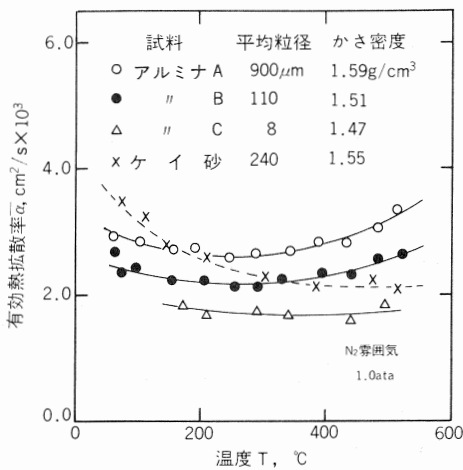


図-7 アルミナ粉とケイ砂粉の有効熱拡散率

5.3 ケイソウ土粉末

断熱レンガ製造用のケイソウ土粉末3種類についての測定結果を図-8に示した。これら粉末は非常にかさ

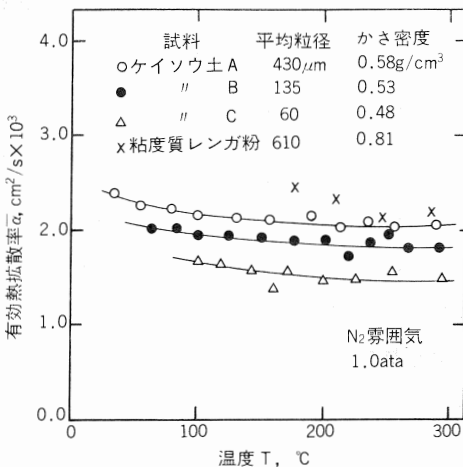


図-8 ケイソウ土粉の有効熱拡散率

高く、充填密度が低かった。使用雰囲気は窒素1.0気圧である。参考のため、粘度質レンガの粉末1種類についてもデータを示した。

5.4 酸化鉄、酸化ニッケル粉末

フェライト磁石の原料用として市販されている酸化鉄 (Fe₂O₃) 粉末、酸化ニッケル (NiO) 粉末各1種類について測定した。得られた結果を図-9に示した。

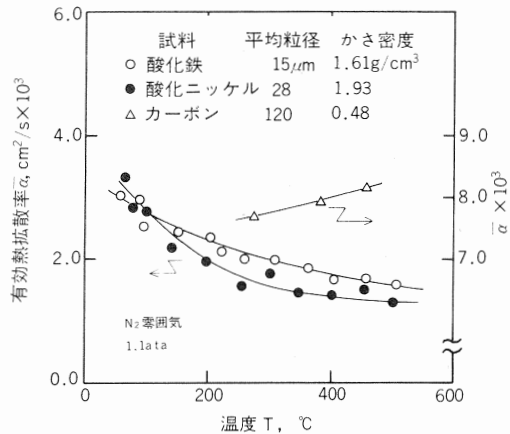


図-9 酸化鉄 (Fe₂O₃) と酸化ニッケル (NiO) 粉の有効熱拡散率

この図には、3点のみではあるが炭素粉末についての結果も示した。雰囲気は窒素1.1気圧とした。

6. 考察

上述した図-7~9によれば、試料の種類、粒度、かさ密度にそれぞれ差はあるものの、得られた有効熱拡散率 $\bar{\alpha}$ の数値は $1 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ の範囲にあって、炭素粉を除き互によく似た値となっている。ちなみに、文献⁵⁾によるアルミナの比熱Cpと実測したかさ密度 $\bar{\rho}$ を用いて、④式の関係からアルミナ粉の有効熱伝導率 \bar{k} を評価すると、図-7の $\bar{\alpha}$ を用いて、 $3 \sim 5 \text{ J/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K} (300^\circ\text{C})$ となる。これらの値は高アルミナ質断熱レンガに関する文献値⁶⁾ $3.4 \sim 6.9 \times 10^{-3} \text{ J/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K} (300^\circ\text{C})$ とかなりよく一致し、ほぼ妥当な数値と考えられる。

ところで、本報で扱うような粉体試料の場合、そのかさ密度からも知られるように、~50%もの空隙(ガス相)を内包している。このガス相の圧力は粉体層全体の熱伝導に大きく影響すると考えられるが、これに関する情報⁷⁾は余り多くない。

そこで本報では図-7で用いたアルミナ粉末Aを使用し、N₂ガス圧力による有効熱拡散率 $\bar{\alpha}$ の変化を検討した。

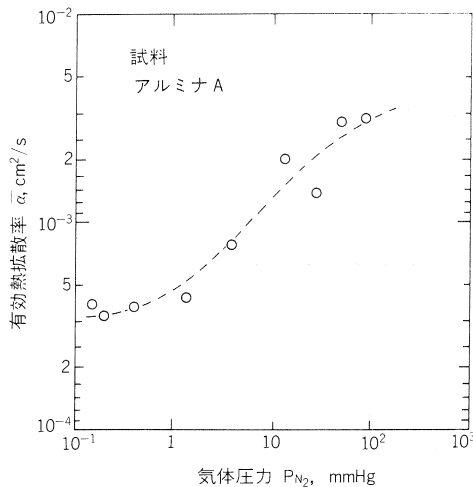


図-10 粉体の有効熱拡散率に及ぼす気体圧力の効果

その結果を図-10に示す。

この図からもわかる通り、 $\bar{\alpha}$ に対する圧力の効果は非常に大きい。Fulk⁸⁾はパーライト粒その他の有効熱伝導率 $\bar{\kappa}$ について、図-10よりも広い圧力範囲で検討し、ほぼ同様の結果を得ている。ただし、 N_2 ガスそのものの熱伝導率は 10^{-1} mmHgまでは一定と考えてよいとされており、図-10にみられる $P_{N_2} = 1 \sim 10$ mmHgでの $\bar{\alpha}$ 値の大きな変化は、粒体の粒間を埋めるガス相の伝熱よりは、むしろ固体粒子間伝熱⁹⁾の難易で説明されねばならないだろう。上記のように、粉体の熱伝導計測には気相の圧力が大きな因子となるので、今後詳細に検討する必要がある。

7. まとめ

当初から提案された定速昇温法による熱伝導率の測定原理を説明した。粉体の有効熱拡散率を測定する装置を設計し組み立てた。その試作装置を用いて数種の耐火物粉末の有効熱拡散率を常温から約500°Cまでの範囲で、窒素1.0~1.1気圧(abs.)の雰囲気中で測定した。アルミナ粉につき N_2 ガスの気圧を変化させて測定を行い、粉体層の熱伝導に対するガス圧力の効果を議論した。

謝辞

本実験には一部、大同工業大学学生・谷口圭三君の協力を得た。記して感謝する。

引用文献

- 1) 日本国特許, 1075941号。
- 2) たとえば, D. Kunii and J. Smith; AIChE. J. **16** (1960), 97.
- 3) H. S. Carslaw and J. C. Jaeger; "Conduction of Heat in Solids", 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, (1959), 201.
- 4) 小坂岑雄ら; "熱分析実験技術入門", 第7章, 真空理工, (1979), 160.
- 5) 日本化学会編; "化学便覧"; 基礎編 II, 丸善, 750.
- 6) 丸越工業, 総合カタログ, No 48 (1981).
- 7) "Handbook of Heat Transfer", Cap. 3, McGraw Hill, (1973), 128.
- 8) M. M. Fulk; Progr. in Cryogenics, **1**, (1959), 65.
- 9) 化学工学協会; "熱的単位操作", 丸善 (1976), 138.

