

■ 技術報告 ■

粉体の熱伝導 (Ⅲ)

——推定方法の検討——

Thermal Conductivity of Powders (Ⅲ) Discussion for the Estimation

松原 弘美*・田尻 耕治*・朝比奈 正*・小坂 岑雄**

Hiromi Matsubara Koji Tajiri Tadasu Asahina Mineo Kosaka

1. まえがき

粉体層の有効熱拡散率, $\bar{\alpha}$ の数値はケミカル・ヒートポンプなど充填層反応器の設計にはもとより, 食品・セメント・肥料・セラミックス原料など粉体を取り扱う諸工業で広く要求される。また最近では断熱・保温を始めとする熱エネルギー分野でも重要性を増しつつある。しかし粉体材料の多様さに加えて, 精密な熱測定には多大の技術的困難が伴うため, これまでに蓄積された実測データは非常に少なく, かつその信頼性にも少なからず問題を残していた。筆者らは上記の背景から, 比較的簡便な装置で粉体, その他, の熱拡散率を評価できる「定測昇温法」¹⁻³⁾ を提案し, この試作装置を用いて各種の酸化物粉⁴⁾, CHP用薬材⁵⁾, 水素吸蔵用合金粉⁶⁾ などにつき, $\bar{\alpha}$ の測定データを報告してきた。ここに $\bar{\alpha}$ を有効熱拡散率と呼ぶのは, 粉体の熱物性とその充填率や共存する雰囲気ガスの種類, さらには粒径(分布)や粒形などにも影響される“effective”な数値であることによる。ちなみに, $\bar{\alpha} = k / C_p \cdot \bar{\rho}$ であり, k : 有効熱伝導率, C_p : 比熱, $\bar{\rho}$: カサ密度である。熱測定において実測が貴重であることは言うまでもないことだが, 粉体の多種・多様さを考慮すると, それが近似値であるにせよ, なにがしかの推定方法を追求することには実験に劣らぬ意義が認められよう。

そこで本報では固体としての物性が比較的明らかな物質の粉体数種類について有効熱拡散係数, $\bar{\alpha}$, を測定するとともに, それらの推定方法について考察を加えた。以下, 得られた結果について記述する。

2. 実験方法と試料

「定測昇温法」による熱拡散率測定装置とその操作

*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

については既報⁴⁾に詳細に述べたから省略する。本報では・アルミナ(A), ・アルミナ(B), ・チタニア, ・シリカ, ・炭化けい素, ・18-8ステンレス鋼, ・一部についてアルミニウムなどの粉体を試料とした。アルミナ(A)は(B)に対して粗粒である。酸化物粉はいずれも97%以上の純度を呼称する市販品である。炭化けい素粉は研磨用のもの, ステンレス鋼およびアルミニウム粉はそれぞれ粉末冶金用のものを, 受入のまま乾燥処理して使用した。化学分析・粒度分析などの評価は行っていない。既報⁶⁾で粉体と共存するガス相の熱伝導に対する寄与が大であることが認められたため, ここでも雰囲気ガスとしてアルゴン, 空気, およびヘリウムを使用した。粉体のカサ密度, $\bar{\rho}$, は既報のように, 試料容器に充填できた粉体の重量から計算で求めた。容器の構造上, 軽く衝撃を与える程度の充填しかできなかったため, 十分に高い ρ が得られにくい問題が残された。なお, 後述の推定方法の議論には, 必要に応じ, 既報⁴⁻⁶⁾のデータも援用する。

3. 実験結果

アルミナ(A)に関して本研究で得られた測定結果を図-1に示す。「定測昇温法」では温度一定の測定ができないので, 図の温度軸は測定を行った区間(数°C)の平均値となっている。幸いにも, 有効熱拡散係数, $\bar{\alpha}$, の温度係数はあまり大きくない。このため, 平均値で表示しても大きな誤差は招かれないと考えられる。図からわかるように, 共存ガスとしてヘリウムを使用すると, $\bar{\alpha}$ 値がかなり高く得られた。アルゴンをを用いた実験結果は空気中のそれと比較して, 少し低い値となるが大きな差異ではなかった。同様な測定結果をアルミナ(B)とステンレス鋼粉末について図-2に, チタニアとシリカについて図-3に, また炭化けい素粉末(一部アルミニウム粉)について図-4に例示する。後述するようにシリカと炭化けい素では, 固体としての熱伝導度, k_s , に2桁以上の差があるが, 粉体の α としてはい

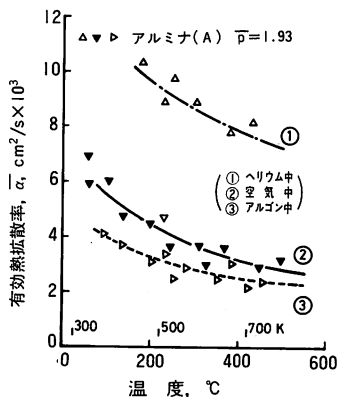


図-1 アルミナ(A)粉体の $\bar{\alpha}$ 測定結果

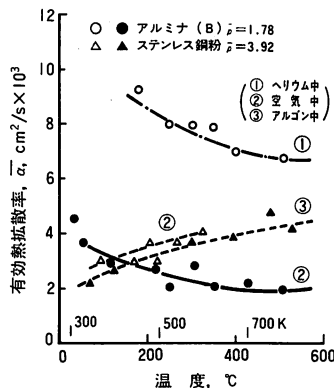


図-2 アルミナ(B)とステンレス鋼粉の $\bar{\alpha}$ 測定結果

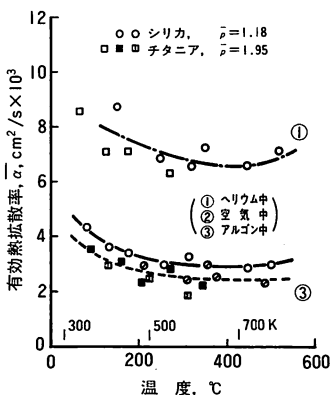


図-3 シリカとチタニア粉体の $\bar{\alpha}$ 測定結果

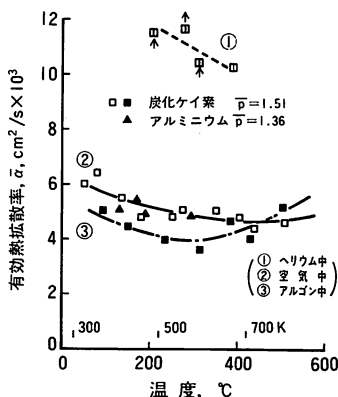


図-4 炭化ケイ素（一部アルミニウム）の $\bar{\alpha}$ 測定結果

いずれも $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ のオーダーにあって大差を生じないことが興味深い点といえよう。

4. 考察

4.1 固体に関する文献値

Touloukianら⁷⁾は各種物質の熱物性値を広範囲に集録している。集められたデータのばらつきが大であることから、熱測定の技術的困難さが納得されることであるが、彼らの表から比較的高純度に対応すると考えられる数値を抽出したのが表1である。ただし、シリカの熱伝導度、 k_s 、は結晶方位による差を無視した算術平均値である。本表の末尾には使用した雰囲気ガスの熱伝導度、 k_p 、を示す。気体の比熱は計算上、無視した。

4.2 熱伝導率推定のためのモデル

これまでも、粉体層もしくはそこに存在する空隙を第二相と考える「複合体」のために、熱伝導モデルがいくつか提案されている。DawsonとBriggs⁸⁾に

よれば、これらのモデルは電気伝導度とのアナロジーによって次のように分類される。

(1)流束モデル、(2)オーム則モデル、(3)実験式

(1)は古く Maxwell⁹⁾が複合体の電気抵抗を説明するのに使用したもので、直接熱伝導に拡張するには無理な点があるが、時々、持ち出されることがある^{10, 11)}。(2)は多用されるモデルであり、例えば複合体(粉体層)を図-5、(a)、(b)のように近似して、その合成抵抗を考える場合もある。Russell¹²⁾は(a)および(b)それぞれについて(1)および(2)式を与えた。以下の式は表2にまとめて示す。表中では、 k_m ：複合体(または粉体層)の熱伝導率、 k_s ：固体(斜線部分)の熱伝導率、 k_p ：気体または空隙(白地部分)の熱伝導率である。さらに、 $Q = k_s/k_p$ 、 $R = k_p/k_s$ としてある。 ϵ は空隙部(または第二相)の体積分率を示す。いま常識的に $k_s \gg k_p$ 、と考えると、(1)式では固相部の、(2)式では空隙部の熱伝導が大きく寄与することになる。しかし実際の粉体層は図示のように単純な構造とはならず、(1)、

表 1 本報で使用した固体およびガスの物性値⁷⁾
 k ($W\text{cm}^{-1}K^{-1}$), C_p ($\text{Calg}^{-1}K^{-1}$), ρ_s (gcm^{-3})

温度, K 物質	300	500	700
アルミナ $\rho_s = 3.97$	$k_s = 0.360$ $C_p = 0.183$	0.202 0.222	0.126 0.273
チタニア $\rho_s = 3.84$	$k_s = 0.084$ $C_p = 0.169$	0.0588 0.0204	0.0439 0.215
シリカ $\rho_s = 2.63$	$k_s = 0.0831$ $C_p = 0.178$	0.0494 0.236	0.0381 0.271
炭化けい素 $\rho_s = 3.21$	$k_s = 2.41$ $C_p = 0.161$	1.67 0.235	0.911 0.261
(アルミニウム) $\rho_s = 2.78$	$k_s = 1.72$ $C_p = 0.215$	1.77 0.224	1.79 0.235
ステンレス鋼 $\rho_s = 7.85$	$k_s = 0.168$ $C_p = 0.114$	0.188 0.125	0.212 0.131
空気	$k_p = 2.61 \times 10^{-4}$	3.91×10^{-4}	5.13×10^{-4}
アルゴン	$k_p = 1.77 \times 10^{-4}$	2.64×10^{-4}	3.36×10^{-4}
ヘリウム	$k_p = 1.49 \times 10^{-3}$	2.08×10^{-3}	2.78×10^{-3}

(2)式はいずれも“Over estimation”であるに違いない。Wylie と Southwick¹³⁾ は粉体を分散した電解質液体の電気抵抗を、図-5(c)のように・粉体粒子が連結している通路・粉体と電解質液体が直列に連結した通路・液体のみからなる通路(白地部)、を仮定して考えた。(c)図を簡単にしたのが(d)図であり、これから(3)式が導かれた。この式には上述した各通路の分布を特徴づける無次元数として x, y, F, Z が含まれている。Woodside と Messmer¹⁴⁾ はこの議論を(e)図のように簡略化して(4)式を与えた。式中の a, b, c, d は(e)図中に示す相対的な尺度である。Dul'nev と Zarichinyak¹⁵⁾ は(4)式の未知数に近似的な数値を代入することで(5)式を提案した。(5)式と同様の式が織物に適用されたことがある。Dul'nev¹⁷⁾ はまた、(e)を立体化した(f)図の配置について考え、(6)式を示している。ここに $r = d/L$ である。

ところで以上の議論では、何らかの意味で固体粒子と空隙の規則的配置を仮定する必要を生ずる。しかし実際の粉体は粒径、粒形ともにランダムであって規則性の存在は非常に考えにくい。そこで Woodside と Messmer¹⁸⁾ は粒子と空隙の大きさが、伝熱系に対して十分小さいとき、その平均的物性を成分・物性の幾何平均で置き換えることを提唱した。二成分系について書けば(7)式のようなのである。さらに Wimmer ら¹⁹⁾ はこれを一歩進めて、多成分系につき(8)式を示した。(8)

式の k_i は i 成分の熱伝導率、 $(V_f)_i$ は i 成分の体積分率である。これから知られるように、(7)、(8)式は等価な関係を示す。

一方、(i)の実験式についても多くの提案がある。たとえば Chaudhary ら²⁰⁾ の結果は(9)式のようなであり、式中の $a \sim d$ は(e)図の尺度が使われている。 n は複雑な

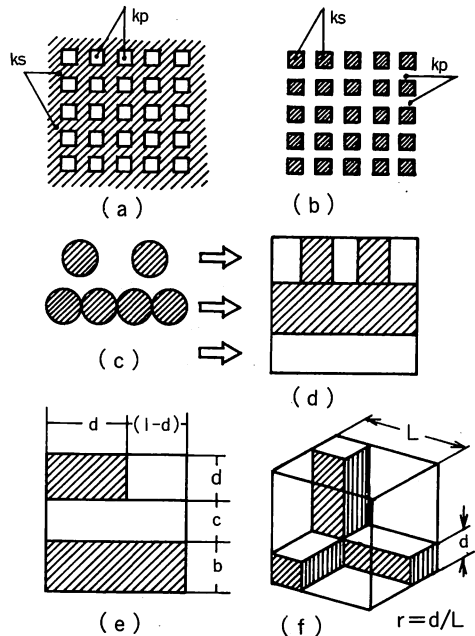


図-5 熱伝導のモデル説明図

表2 各種の熱伝導率推定のためのモデル数式

(1)	$km = ks [\epsilon^{2/3} + Q(1 - \epsilon^{2/3})] / [\epsilon^{2/3} - \epsilon + Q(1 - \epsilon^{2/3} + \epsilon)]$
(2)	$km = kp [(1 - \epsilon)^{2/3} + R(1 - (1 - \epsilon)^{2/3})] / [\epsilon + (1 - \epsilon)^{2/3} - 1 + R(2 - \epsilon - (1 - \epsilon)^{2/3})]$
(3)	$km = kskp / (xks + ykp) + (kp / F + ks / Z)$
(4)	$km = akskp / [ks(1 - d) + kpd] + (bks + ckp)$
(5)	$km = (2/3) kskp / [ks\epsilon + kp(1 - \epsilon)] + (1/3) [ks(1 - \epsilon) + kp\epsilon]$
(6)	$km = ks [r^2 + R(1 - r^2) + 2Rr(1 - r)] / [Rr + (1 - r)]$
(7)	$km = ks^{(1-\epsilon)} \cdot kp^\epsilon$
(8)	$km = \pi ki^{(vf)}$
(9)	$km = (dkp + bks)^n [kpkp / (cks + akp)]^{1-n}$
(11)	$km (\epsilon kp + (1 - \epsilon)ks)^n [\epsilon/kp + (1 - \epsilon)/ks]^{n-1}$
(12)	$km = ksR^{\epsilon \cdot p}$

$Q = ks/kp$; $R = kp/ks$; (x, y, Z, F) : 定数; (a, b, c, d) : 図7; $r = d/L$: 図8;
 $P =$ 補正項; $(Vf)i$: i 成分の体積分率; $\epsilon =$ 第二相の体積分率

表式となる補正項であるが、近似的には次式でもよいとされている。

$$n = 0.5(1 - \log \epsilon / \log(\epsilon(1 - \epsilon)Q)) \quad (10式)$$

Chaudhary と Blander²¹⁾ は別に(11)式のような表現を使用している。幾何平均を用いる実験式には Lichteneker²²⁾ のものがあり、Asad²³⁾ は、ここに(12)式のような補正項 p を使用した。 p は一般に 1 に近い数値である。

以上述べてきた各種のモデルをまとめると表2のようになる。表中の(3), (4), (6), (9), (12)式には未知のパラメータが含まれ、粉体個々の評価なしには使用し難い。そこで残りの(1), (2), (5), (7, 8), (11)式に試みに $kp = 1$, $ks/kp = 5$ および 500 を代入して計算すると、例えば図-6の関係が得られる。図からわかるように ks/kp 比が小のときは各式の差は小さいものの、これが大とな

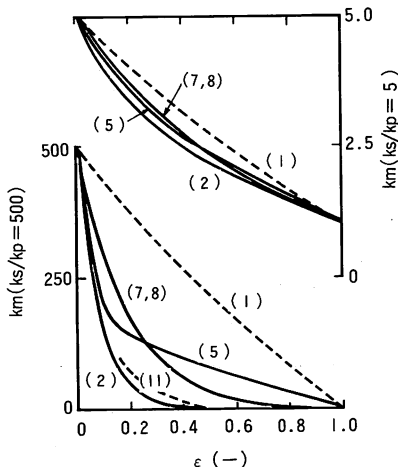


図-6 表2の各式による km の試算結果

ると各式の特徴が大きく表れることがわかる。(2)式と(11)式は互いに近似した関係を示し、(1)式はほとんど体積分率による比例配分に近い km を与えている。ところで炭化けい素末 ($\bar{\rho} = 1.59 \text{ g/cm}^3$, 320 mesh, 空气中) の熱伝導率に関する文献値²⁴⁾ は温度 500K で $0.032 \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と与えられている。これに対し表2の諸式と表1の数値を用いて計算すると、0.71(1), 0.0019(2), 0.27(5), 0.026(7, 8) および $0.0018 \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (11) なる数値が得られる。試料や測定法の差異を考慮すれば(7, 8)式などはよい近似結果といえるであろう。

4.3 有効熱拡散率, $\bar{\alpha}$, の推定

上記した各種のモデルにより、粉体層の熱伝導率、(厳密にはその有効値 \bar{km} である) が、既略ながらも推定可能であるとすると、 $\bar{\alpha} = \bar{km} / Cp \cdot \bar{\rho} \approx km / cp \cdot \rho_s(1 - \epsilon)$ の関係から、本報で問題とする α が容易に計算できる。計算には表1に示した固体およびガスの物性値を使用し、(1), (2), (5), (7, 8), および(11)式をカシオ-FP6000型計算機にプログラムして行った。以下、いくつかの場合について推定(計算)の結果を示す。なお、計算結果には (calc.) 実測結果には (obs.) を付して区別する。

まず、図-7はシリカ粉体層(空気雰囲気, 500 K)を仮定した場合の推定結果である。この図には本報および既報⁴⁾ から二・三の測定データを記入した。計算と実測の比較からわかるように、(1)および(5)式は余りに高すぎる推定値を与えるようであり、(2)式では逆に低すぎる推定値となるようである。

結局、実測データは(7, 8)式 $> \bar{km}(\text{obs.}) >$ (11)に位置しており、どちらかと言えば(7, 8)式がよい近似

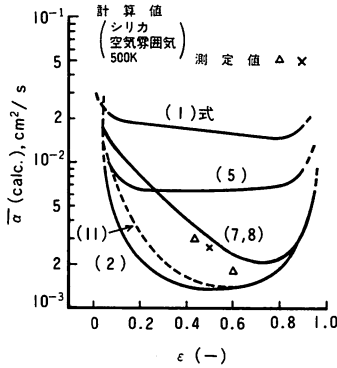


図-7 表2の各式によるシリカ粉体の $\bar{\alpha}$ 値 (試算結果)

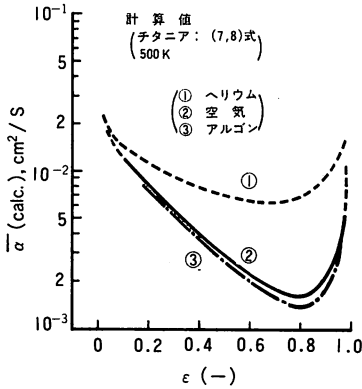


図-8 チタニア粉体の $\bar{\alpha}$ における雰囲気ガスの影響 (試算結果)

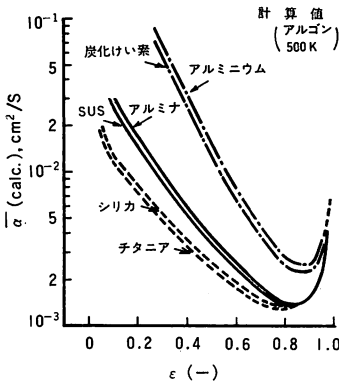


図-9 (7, 8)式を用いて計算した各種試料粉体の $\bar{\alpha}$ 値

を与えることが知られた。次に図-8はチタニア粉体(500K)について共存する雰囲気ガスの影響を検討したものである。計算には(7, 8)式を使用した。図からわかるように、ガス相が空気またはアルゴンの場合の $\bar{\alpha}$ (calc.)は大差を生じないが、ヘリウムを用いると、

かなり大きく $\bar{\alpha}$ (calc.)が増大する。このことは先に述べた実験結果とよく一致している。さらに(7, 8)式により、本報で試料とした各種粉体(アルゴン雰囲気, 500K)の有効熱拡散率, $\bar{\alpha}$ (calc.), を計算した結果は図-9のようになった。固体としての熱伝導率が非常に大きいと考えられる炭化けい素やアルミニウムの粉体としての $\bar{\alpha}$ は、他とほぼ同一の 10^{-3} cm²/sのオーダーとなることが計算によって確かめられたことになる。

4.4 測定結果との比較・その他

ステンレス鋼(304)粉末に関する実測値(図-2)と(7, 8)および(11)式による計算結果を比較すると図-10のようになる。先にも述べたように、(7, 8)式 \geq 測定結果 \gg (11)式であるが、温度に関する変化の傾向は互いに近似したものとなっている。他の粉末についても(7, 8)式との比較を図-11にまとめて示した。 $\bar{\alpha}$ (abs.)には既報^{3,4)}のデータも援用してある。図からわかるように、全体として、実測結果は(7, 8)式による推定

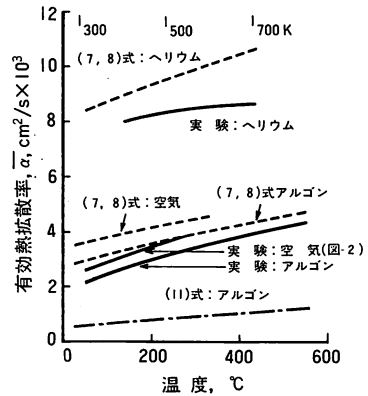


図-10 ステンレス鋼粉末の $\bar{\alpha}$ に関する実測と計算値の比較

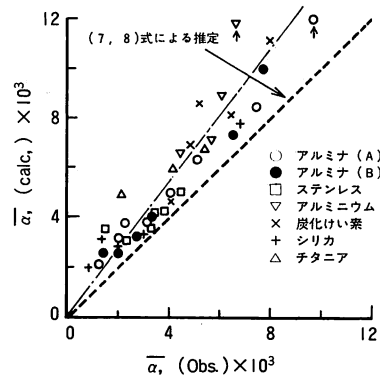


図-11 粉末試料の $\bar{\alpha}$ に関する測定結果と計算値 [(7, 8)式による] の比較

値よりも低い数値(〜20%)となっている。しかし熱伝導測定技術上の困難さと、表1に用いた物性値と実験試料の純度などの差異を考慮すると、この程度の差異は致し方ないものと考えられる。ゆえに一次近似的な推定方法としては、(7, 8)式の採用を奨めることができよう。

一般に粉体層の熱伝導では、上記した各モデルで考慮されていない因子として・粒子間空隙でのガスの移動・同空隙での放射の寄与・その他があると考えられる。これらはいずれも $\bar{\alpha}$ (obs.)を増大させる方向に働くと予想されたが、図-11の結果は予想に反して、 $\bar{\alpha}$ (calc.) \geq $\bar{\alpha}$ (obs.)となった。この原因は今のところ不明である。粒子接触点での熱移動に対する抵抗を今すこし大きく評価するモデルが必要であるのかもしれない。さらには粒径分布に関する検討も必要であろう。装置および操作法の改良と共に、よく性状の理解された粉体について、測定データを集積して上記諸点の解明にあたりたいと考える。

5. まとめ

定速昇温法を用いて、数種類の粉末の有効熱拡散率、 $\bar{\alpha}$ を異なる雰囲気下で測定した。複合体の熱伝導に関するいくつかのモデルに検討を加え、幾何平均を用いた(7, 8)式が比較的良好に実験結果を再現することを示した。

本実験の一部を担当した大同工大学生・谷口圭三君に深謝する。

文 献

- 1) 小坂ら：日本国特許第1073941号。
- 2) 小坂ら：真空理工ジャーナル, 6, (1977), 2 ; 7, (1978), 87.
- 3) 小坂ら：長崎編熱測定技術入門, 科学技術社, 東京, (1979). 第7章.
- 4) 田尻, 松原, 朝比奈, 小坂：エネルギー・資源, 7, No.5 (1986), 475.
- 5) 同上；7, No.6; (1986), 577.
- 6) 同上；サンシャイン・ジャーナル, 7, No.3, (1986), 16.
- 7) Y. S. Touloukian et al. Ed.: Thermophysical Properties of Matter, IFI/Plenum, N. Y., (1970), Vol. 1~6.
- 8) D. M. Dawson and A. Briggs: J. Mater. Sci., 16, (1981), 3346.
- 9) J. C. Maxwell: Electricity and Magnetism, Vol. 1, Clarendon Press, Oxford, (1904).
- 10) G. N. Dulnev and Z. V. Sigaloava: Inst. Chem. Energy., 5, (1965), 218.
- 11) J. C. Cheng and R. I. Vachon: Inst. Ht. Mass. Trans.,

- 12, (1969), 249.
- 12) H. W. Russell: J. Am. Ceram. Soc., 18, (1935), 295.
- 13) M. R. J. Wyllie and P. S. Southwick: J. Petrol. Tech., 6, (1954), 44.
- 14) W. Woodside and J. H. Messmer: J. Appl. Phys., 32, (1961), 1688.
- 15) G. N. Dulnev and Yu. P. Zarichinyak: Heat Trans. Sov. Res., 2, (1970), 89.
- 16) J. Schuhmeister: Ber. K. Akad. Wein, 76, (1877), 283.
- 17) G. N. Dulnev: I. F. Zh., 9, (1965), 4.
- 18) ibid. ref.14
- 19) J. M. Winmer et al.: Electro Cond. in Ceramics and Glasses, Vol. 4, ed. by Tallan Marcell-Dekker, N. Y., (1974), 623.
- 20) D. R. Chaudhary and R. C. Bhandari: J. Appl. Chem. Biotech., 6, (1968), 274.
- 21) 同上, Brit. J. Appl. Phys., 2, (1969), 609.
- 22) K. Lichtecker: Z. Physik., 27, (1926), 115.
- 23) Y. Assad: Ph. D. Thesis. (Univ. Calif., 1955), in ref. 8).
- 24) Amour Res. Foundation: APEX-516, 1-6, (1959). [(ref.7), Vol. 2, p.585, curve 19.]
- 25) R. L. Goring and S. W. Churchill: Chem. Eng. Prog., 57, (1961), 53.
- 26) W. D. Kingery: Introduction to Ceramics 2nd. ed., Wiley, N. Y., (1976), 634.

