非定常短線加熱法による代替冷媒の液相での 熱伝導率と熱拡散率の測定

Measurements of Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Alternative Refrigerants in Liquid Phase with a Transient Short-Hot-Wire Method

富村寿夫*、牧 祥**、張 興*、藤井丕夫*

Toshio Tomimura, Syou Maki, Xing Zhang, Motoo Fujii

従来の非定常細線法を発展させた非定常短線加熱法を提案した。冷媒 HCFC-22、代替冷媒 HFC-32、HFC-125、HFC-134a および二成分混合冷媒 HFC-32/125 (35/65, 50/50 (HFC-410A), 68/32 wt %)ならびに三成分混合冷媒 HFC-32/125/134a (23/25/52 (HFC-407C) wt %)の飽和液体の熱伝導率と熱拡散率の測定に対して本方法を適用した。熱伝導率に関する従来の文献値ならびに米国国立標準技術研究所(NIST)で開発されたデータベース REFPROP Ver.6.0 に基づく熱拡散率と本測定値との間にほぼ良好な一致が得られた。

A transient short-hot-wire method has been proposed to measure simultaneously the thermal conductivity and thermal diffusivity of liquids. The method has been applied to the refrigerant HCFC-22, alternative refrigerants HFC-32, HFC-125, HFC-134a and the mixtures HFC-32/125 (35/65, 50/50 (HFC-410A), 68/32 wt %), HFC-32/125/134a (23/25/52 (HFC-407C) wt %). From the present study, it is shown that the measured results almost agree with the literature values on thermal conductivity and those on thermal diffusivity obtained from NIST's thermophysical property database, REFPROP Ver.6.0. [Keywords: transient hot-wire method, thermal conductivity, thermal diffusivity, alternative refrigerant]

1. 緒 言

著者らは従来の非定常細線法を発展させた非定常短線加熱法を提案し[1]、蒸留水やトルエンなどの液体の熱伝導率と熱拡散率の同時測定を行い本測定法の信頼性を確かめた[2]。さらに、この短細線プローブ(長さ10mm、直径50~100 μm 、アスペクト比 $L=100\sim200$)に厚さ約5 μm のアルミナ被覆層を成膜し、電気伝導性と極めて高い腐食性がある溶融炭酸塩 [$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (70/30mol%), $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (53/47mol%)]の熱伝導率と熱拡散率の測定を試みた[3, 4]。

一般に冷媒に関しては、熱力学的平衡性質の実測値情報に比べ、輸送性質に関する情報が不足している[5]。本研究では、冷媒 HCFC-22、代替冷媒 HFC-32、HFC-125、HFC-134a およびそれらの二成分混合冷媒 HFC-32/125 (35/65, 50/50 (HFC-410A), 68/32 wt %)ならびに三成分混合冷媒 HFC-32/125/134a (23/25/52 (HFC-407C) wt %)の液相(飽和液体)での熱伝導率と熱拡散率に関して、冷媒の温度が約30℃~60℃の範囲において本測定法を適用した結果について報告する。

2. 測定原理

本測定法は無限試料流体中に置かれた短い細線をステップ加熱したときの細線平均温度の非定常変化から、試料の熱伝導率 λ と熱拡散率 α を同時に求めるものである。その原理については既報[2]で詳述したので、ここではその概要を示す。

まず、白金細線の体積平均温度 T_v の経時変化に及ぼすア

* 九州大学機能物質科学研究所、〒816-8580 春日市春日公園 6-1. Institute of Advanced Material Study, Kyushu University, 6-1 Kasuga-koen, Kasuga 816-8580.

FAX: 092-583-7638 E-mail: fujii@cm.kyushu-u.ac.jp, tomi@kyushu-u.ac.jp, zhang@cm.kyushu-u.ac.jp

** 九州大学大学院総合理工学府、〒816-8580 春日市春日公園 6-1. Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, 6-1 Kasuga-koen, Kasuga 816-8580. FAX: 092-583-7838 E-mail: maki454@cm.kyushu-u.ac.jp

スペクトル比および試料の熱物性値の影響を明らかにするために、これらの一連のパラメータに対して、細線端部からの熱損失および細線熱容量を考慮した数値解析を行う。そして、次式で定義される細線の無次元体積平均温度 θ_v とフーリエ数 Fo の関係、すなわちマスタープロットを求める。

$$\theta_v = \frac{T_v - T_o}{q_v r_i^2 / \lambda} \quad (1)$$

$$Fo = \frac{\alpha}{r_i^2} \quad (2)$$

ここで、 T_o は試料の初期温度、 q_v は細線の単位時間、単位体積あたりの発熱量、 r_i は細線半径、 t は時間である。

このマスタープロットにおいて θ_v と $\ln Fo$ が直線関係にある領域を最小二乗法により次式で一次式近似する。

$$\theta_v = A \ln Fo + B \quad (3)$$

一方、測定から得られる細線の体積平均温度 T_v の経時変化を同様に次式で一次式近似する。

$$T_v = a \ln t + b \quad (4)$$

式(3)の θ_v と Fo を定義式(1)および(2)に基づいて有次元化し、式(4)と比較することにより、次式から λ と α の第一近似値が求められる。

$$\lambda = q_v r_i^2 \frac{A}{a} = \frac{VI}{2\pi l} \frac{A}{a} \quad (5)$$

$$\alpha = r_i^2 \exp\left(\frac{b}{a} - \frac{B}{A}\right) \quad (6)$$

ここで、 V はプローブ細線部の電位差、 I は加熱電流、 $2l$ は細線の全長である。

最終的な値は、得られた λ および α と数値解析で与えたパラメータが対応する値に収束するまで反復計算することにより求められる。

3. 測定装置および測定手順

Fig.1に測定用プローブと試料容器の概要を示す。白金製のプローブ細線部①は、縦34mm、横10mm、厚さ10mmのテフロンブロック②に支持された直径1.5mmの白金リード端子③に溶着されている。また、この端子にはプローブ細線部①の電圧測定用および加熱用の直径0.5mmの白金製リード線④、⑤が接続されている。試料となる冷媒は内径40mmの耐圧ステンレス製容器⑥に充填され、その容積は79.5cm³である。なお、二成分および三成分混合冷媒に関し

Fig.1 Short-hot-wire cell with pressure vessel.

Fig.2 Schematic outline of experimental apparatus.

ては、容器底部に容積18.4cm³の銅ブロック⑧を設置し、本測定法の特徴の一つである少量試料での測定も行った。プローブ細線部①の直径と長さについて、蒸留水とトルエンの熱伝導率が文献値と一致するように検定した結果、直径は30μm、長さは9.9mm(アスペクト比 $L=330$)であった。

Fig.2に測定装置の概要を示す。試料は、真空ポンプ⑧により十分に真空引きした容器①内に、サンプルボンベ④から直接充填した。試料の温度は恒温槽②で制御し、-30~60℃の範囲における飽和液状態での測定を行った。なお、試料としてはHCFC-22、HFC-32、HFC-125、HFC-134a、HFC-410AおよびHFC-407Cを使用し、その純度は99.7%以上である。これらの試料の飽和圧力は文献[6]、[7]を参照した。

測定回路の概要をFig.3に示す。直流定電流電源にはコントローラが接続されており、0~1Aまでの電流が任意に設定できる。電流と電圧測定用のデジタルマルチメータ(KEITHLEY社製、2001型)はサンプリング間隔25~55msecにおいて、有効桁数が6.5桁である。なお、本測定システムはパーソナルコンピュータにより自動化されている。

Fig.3 Schematic outline of measuring system.

プローブ細線部の体積平均温度 T_v の経時変化に関しては、電圧測定用端子が直径 1.5mm の白金リード端子部に接続されていることを考慮し、このリード端子部の抵抗を補正した次式で算出した。

$$T_v(t) = \frac{1}{\beta} \left(\frac{Rt(t) - \varepsilon Ri}{(1 - \varepsilon)Rt_0} - 1 \right) \quad (7)$$

ここで、 Rt_0 、 Ri 、 $Rt(t)$ は、それぞれ、0℃、初期温度、および加熱時のプローブ全体の電気抵抗、 β は温度係数、 ε は0℃におけるリード端子部の電気抵抗と Rt_0 の比である。なお、1.5mm 径のリード端子部の熱容量はプローブ細線部の熱容量と比較して十分に大きいので、端子部の温度は加熱開始後も変化しないとした。

測定は以下の手順で行った。まずプローブに 3~7mA の微小電流を流し、試料の初期温度を測定する。次に回路のスイッチをプローブと同程度の固定抵抗(10Ω)を持つダミー抵抗側に接続し、所定の加熱電流(50~90mA)を発生させる。電流値が安定したあと、スイッチを測定系に接続し加熱を開始する。本測定では、初期温度測定時間を約 3sec、電流安定待ち時間を約 2sec、加熱時間を約 5~6sec に設定した。なお、測定に及ぼす恒温槽からの振動の影響を防止するために、測定開始約 1 分前には恒温槽の運転を停止した。また、再現性を確認する測定を行う際には、1~2 時間以上の待ち時間を設けた。なお、本測定法に基づく熱伝導率と熱拡散率 α の測定誤差は、それぞれ、 $\pm 2\%$ および $\pm 5\%$ 以内である[2]。しかし、ここで用いた冷媒の場合は加熱開始後 0.5sec 程度で自然対流が発生するので、測定精度はそれらと比べ若干低下する。

4. 測定結果および考察

Fig.4 に、試料の初期温度が $T_0 = 0, 30, 60^\circ\text{C}$ における、冷媒 HCFC-22 の細線体積平均温度 $\Delta T_v (= T_v - T_0)$ の経時変化の測定例を示す。本研究では各温度において 3 回以上の測定を行ったが、 ΔT_v の整理に際し測定時間が 0.1 ~ 0.4sec 前後の

Fig.4 Measured temperature evolution with time.

区間で ΔT_v と $\ln t$ の関係が直線となるように、加熱開始時間を 0~70msec の範囲で補正した。その判定基準として、ここでは測定時間 (0.1~0.4sec) 内での測定値の近似式(4)の標準偏差が $5 \times 10^{-3}^\circ\text{C}$ 以下とした。図には各温度において 3 回行った測定結果を示したが、上述の方法に基づいて細線体積平均温度 ΔT_v を整理した結果、この場合の測定の再現性は式(4)の勾配 a の値にして $\pm 3\%$ 以内であった。

Figs.5~8 に、それぞれ、冷媒 HCFC-22、代替冷媒 HFC-32、HFC-125 および HFC-134a の液相での熱伝導率と熱拡散率 α の測定結果を記号○で示す。ここで、太い実線は測定結果を次式で最小二乗近似した結果で、係数 $c_0 \sim c_2$ および $d_0 \sim d_2$ の値を Table 1 および Table 2 に示す。なお、温度 T の単位は摂氏温度[℃]である。

$$\lambda = c_0 + c_1 T + c_2 T^2 \quad (8)$$

$$\alpha = d_0 + d_1 T + d_2 T^2 \quad (9)$$

細い実線は、熱伝導率 λ について、式(8)の $\pm 5\%$ 、熱拡散率 α について、式(9)の $\pm 20\%$ の変化幅を示す。また、細い破線は文献[6]のデータベースに基づく値を、細い点線、一点鎖線、二点鎖線、太い破線、点線、一点鎖線、二点鎖線、記号×を付した細い実線、記号+を付した細い実線は、それぞれ、文献[8]~[16]に与えられた近似式をプロットしたものである。記号△、□および▽は、それぞれ、文献[17]、[18]および[19]からの測定結果である。なお、図中の文献[6]に基づく熱拡散率 α (細い破線)は、同文献に与えられている密度と定圧比熱に関するデータベースを用いて算出したものである。図から、 λ に関しては文献値と $\pm 5\%$ 以内で一致していること、また α に関しては HFC-125 と HFC-134a では若干差が大きく 20% 以上であるが、HCFC-22 と HFC-32 についてはほぼ良好な一致が得られていることがわかる。

Figs.9~12 に、それぞれ、二成分混合冷媒 HFC-32/125 (35/65 wt %), HFC-32/125 (50/50 wt %), HFC-410A), HFC-32/125 (68/

Fig.5 Measured values on λ and α of HFC-22.

Fig.7 Measured values on λ and α of HFC-125.

Fig.6 Measured values on λ and α of HFC-32.

Fig.8 Measured values on λ and α of HFC-134a.

Table 1 Coefficients in Eq.(8) of refrigerants in liquid phase.

	c_0	c_1	c_2
HFC-22	9.30×10^{-2}	-4.34×10^{-4}	-1.14×10^{-7}
HFC-32	1.49×10^{-1}	-7.56×10^{-4}	-9.25×10^{-7}
HFC-125	6.93×10^{-2}	-4.41×10^{-4}	5.38×10^{-7}
HFC-134a	8.92×10^{-2}	-4.62×10^{-4}	1.70×10^{-6}

Table 2 Coefficients in Eq.(9) of refrigerants in liquid phase.

	d_0	d_1	d_2
HFC-22	5.59×10^{-8}	-3.88×10^{-10}	3.29×10^{-13}
HFC-32	8.68×10^{-8}	-5.65×10^{-10}	-3.47×10^{-12}
HFC-125	3.69×10^{-8}	-3.89×10^{-10}	-2.17×10^{-13}
HFC-134a	4.04×10^{-8}	-3.89×10^{-10}	3.57×10^{-12}

32 wt %)および三成分混合冷媒 HFC-32/125/134a (23/25/52 wt %, HFC-407C)の液相での熱伝導率 λ と熱拡散率 α の測定結果を記号○で示す。太い実線は、単成分の場合と同様、測定結果を式(8)および(9)で最小二乗近似した結果で、各係数の値を Table 3、Table 4 に示す。細い実線の意味も Figs.5~8 の場合と同じである。文献[6]に基づく細い破線に関しては、以下の結果を示した。すなわち、HFC-410A および HFC-407C の熱伝導率はデータベースからの値を、また熱拡散率については 同文献に与えられている密度と定圧比熱のデータを用

いて得られた結果をプロットした。その他の混合冷媒 HFC-32/125 (35/65 wt %)および HFC-32/125 (68/32 wt %)の熱伝導率と熱拡散率 α に関しては、次式で与えられる混合則を適用し算出した。

$$\lambda = \lambda_{32} W_{32} + \lambda_{125} (1 - W_{32}) \quad (10)$$

$$\alpha = \alpha_{32} W_{32} + \alpha_{125} (1 - W_{32}) \quad (11)$$

ここで、添え字 32 と 125 は、それぞれ、HFC-32 と HFC-125 を表し、 W は質量分率を表す。一方、細い一点鎖線、二点鎖

Fig.9 Measured values on λ and α of HFC-32/125 [35/65 wt %].

Fig.11 Measured values on λ and α of HFC-32/125 [68/32 wt %].

Fig.10 Measured values on λ and α of HFC-32/125 [50/50 wt %, (HFC-410A)].

Fig.12 Measured values on λ and α of HFC-32/125/134a [23/25/52 wt %, (HFC-407C)].

Table 3 Coefficients in Eq.(8) of refrigerants in liquid phase.

	c_0	c_1	c_2
HFC-32/125 35/65 [wt %]	9.22×10^{-2}	-4.89×10^{-4}	-4.65×10^{-7}
HFC-32/125 50/50 [wt %]	9.96×10^{-2}	-5.35×10^{-4}	2.08×10^{-6}
HFC-32/125 68/32 [wt %]	1.20×10^{-1}	-5.91×10^{-4}	1.27×10^{-7}
HFC-32/125/134a 23/25/52 [wt %]	9.41×10^{-2}	-5.05×10^{-4}	8.22×10^{-7}

線、太い破線、点線、一点鎖線は、それぞれ、文献[20]に纏められている NEL Eq., Fillippov Eq., Jordan-Coates Eq., Li Eq., Power-Law Eq.を、また細い点線は文献[21]、太い二点鎖線は HFC-410A に関しては文献[22]、HFC407C に関しては文献[23]、記号×を付した細い実線は文献[24]に与えられた近似式をプロットしたものである。図から、熱伝導率 λ に関して本測定結果と文献値との間に全体的に良好な一致が得られていること、また熱拡散率 α に関しては、いずれの混合冷媒の場合

Table 4 Coefficients in Eq.(9) of refrigerants in liquid phase.

	d_0	d_1	d_2
HFC-32/125 35/65 [wt %]	5.33×10^{-8}	-2.46×10^{-10}	-4.31×10^{-12}
HFC-32/125 50/50 [wt %]	6.75×10^{-8}	-4.47×10^{-10}	7.91×10^{-13}
HFC-32/125 68/32 [wt %]	7.30×10^{-8}	-3.51×10^{-10}	-2.45×10^{-12}
HFC-32/125/134a 23/25/52 [wt %]	6.68×10^{-8}	-4.92×10^{-10}	5.82×10^{-13}

でも文献値[6]と20%以内で一致していることがわかる。さらに Fig.9 および Fig.11 から、混合冷媒の熱伝導率と熱拡散率の評価に式(10)、(11)で与えられる混合則が適用可能であることがわかる。なお、Gao ら[25]は、剛体球理論に基づく混合冷媒の熱伝導率の予測を試みている。HFC-410A と HFC-407C に関するその予測値は、彼らの測定結果と、それぞれ、標準偏差 2.1%と 2.9%以内で一致しており、本測定結果とも近い。

5. 結 言

非定常短線加熱法による飽和液体の熱伝導率と熱拡散率の同時測定法を冷媒 HCFC-22、代替冷媒 HFC-32、HFC-125、HFC-134a および二成分混合冷媒 HFC-32/125 ならびに三成分混合冷媒 HFC-32/125/134a に適用した。その結果、冷媒温度が約 30℃～60℃での本測定値は、液相での熱伝導率に関する従来の文献値ならびに米国国立標準技術研究所(NIST)のデータベース REFPROP Ver.6.0 に基づく熱拡散率とほぼ近い値になった。

謝辞

本測定装置の設計に際し、慶応義塾大学理工学部システムデザイン工学科 渡部 康一 教授、長坂 雄次 教授 ならびに当時、同大学院博士課程 張 恒良 氏、高 仙峰 氏 から貴重なご助言、資料および情報を頂いた。また、ダイキン工業株式会社 滋賀製作所ならびに同製作所 新冷媒対応プロジェクト 平良 繁治 氏 からは HFC 系代替冷媒を提供して頂いた。ここに記して謝意を表します。

NOMENCLATURE

A	: gradient of masterplot curve
a	: gradient of temperature rise against time, °C
B	: intercept of masterplot curve
b	: intercept of temperature rise against time, °C
c_0, c_1, c_2	: coefficient in Eq.(8)
d_0, d_1, d_2	: coefficient in Eq.(9)
$ Fo$	: Fourier number
I	: electric current, A
l	: half length of hot-wire, m
q_v	: heat generation per volume, $W \cdot m^{-3}$
Ri	: probe resistance at initial temperature, Ω
$Rt(t)$	: probe resistance during heating, Ω
Rt_0	: probe resistance at 0°C, Ω
R_i	: hot wire radius, m
T_i	: initial temperature, °C
T_v	: volume averaged wire temperature, °C
t	: time, s
V	: electric voltage drop, V
W	: mass fraction
α	: thermal diffusivity, $m^2 \cdot s^{-1}$
β	: temperature coefficient of wire resistance, $^{\circ}C^{-1}$
ε	: fraction of lead wire resistance
λ	: thermal conductivity, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

参考文献

- [1] X. Zhang, T. Tomimura, M. Fujii; 第 14 回日本熱物性シンポジウム講演論文集、(1993)、23-26.
- [2] M. Fujii, X. Zhang, N. Imaishi, S. Fujiwara, T. Sakamoto; Int. J. Thermophysics, **18-2** (1997), 327-339.
- [3] 藤井 丕夫、張 興、藤原 誠之、今石 宣之、坂本 隆幸; 第 15 回日本熱物性シンポジウム講演論文集、(1994)、235-238.
- [4] 張 興、戚 智健、藤井 丕夫、富村 寿夫; 第 18 回日本熱物性シンポジウム講演論文集、(1997)、425-428.
- [5] 渡部 康一; 伝熱研究, **36-41** (1997), 16-26.
- [6] NIST Thermodynamic and Transport Properties of Refrigerants and Refrigerant Mixtures — REFPROP, Ver. 6.0, Natl. Inst. Stand. Technol., Gaithersburg, MD, (1998).
- [7] R. Tiller-Roth, J. Li, A. Yokozeki, H. Sato, K. Watanabe; Thermodynamic Properties of Pure and Blended Hydrofluorocarbon (HFC) Refrigerants, Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers, (1998).
- [8] M. Papadaki, M. Schmitt, A. Seitz, K. Stephan, B. Taxis, W. A. Wakeham; Int. J. Thermophysics, **14-2** (1993), 173-181.
- [9] 上野 善弘、小林 裕二、長坂 雄次、長島 昭; 日本機械学会論文集 (B 編), **57-541** (1991), 3169-3175.
- [10] J. Yata, M. Hori, K. Kobayashi, T. Minamiyama; Int. J. Thermophysics, **17-3** (1996), 561-571.
- [11] 矢田 順三; 第 11 回日本熱物性シンポジウム講演論文集、(1990)、143-146.
- [12] M. J. Assael, L. Karagiannidis; Int. J. Thermophysics, **16-4** (1995), 851-865.
- [13] M. Papadaki, W. A. Wakeham; Int. J. Thermophysics, **14-6** (1993), 1215-1220.
- [14] X. Gao, T. Yamada, Y. Nagasaka, A. Nagashima; Int. J. Thermophysics, **17-2** (1996), 279-292.
- [15] U. Gross, Y. W. Song; Int. J. Thermophysics, **17-3** (1996), 607-619.
- [16] S. T. Ro, J. Y. Kim, D. S. Kim; Int. J. Thermophysics, **16-5** (1995), 1193-1201.
- [17] M. J. Assael, E. Karagiannidis; Int. J. Thermophysics, **14-2** (1993), 183-197.
- [18] S. H. Kim, D. S. Kim, M. S. Kim, S. T. Ro; Int. J. Thermophysics, **14-4** (1993), 937-950.
- [19] U. Gross, Y. W. Song, E. Hahne; Int. J. Thermophysics, **13-6** (1992), 957-983.
- [20] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood; "The Properties of Gases and Liquids", pp.531-534 (McGRAW-HILL BOOK COMPANY, 1977).
- [21] S. T. Ro, M. S. Kim, S. U. Jeong; Int. J. Thermophysics, **18-4** (1997), 991-999.
- [22] X. Gao, Y. Nagasaka, A. Nagashima; Int. J. Thermophysics, **20-5** (1999), 1403-1415.
- [23] X. Gao, Y. Nagasaka, A. Nagashima; Int. J. Thermophysics, **20-5** (1999), 1417-1424.
- [24] S. U. Jeong, M. S. Kim, S. T. Ro; Int. J. Thermophysics, **21-2** (2000), 319-328.
- [25] X. Gao, M. J. Assael, Y. Nagasaka, A. Nagashima; Int. J. Thermophysics, **21-1** (2000), 23-34.

[Received Sept. 5, 2000, Accepted Dec. 4, 2000]