サーミスタを用いた粉体や固体の熱伝導率測定法

The Method Measuring Thermal Conductivity of Powders and Solids with Thermistor Probe

オウルド・ラウシネ・シェリフ*、坂下弘人*、熊田俊明*

Ould Lahoucine Cherif, Hiroto Sakashita, Toshiaki Kumada

高レベル核廃棄物の深地層への処分の際に使用する緩衝材の熱伝導率を簡便に測定するため、サーミスタを加熱体および温度センサーとして用いる測定法を提案した。熱伝導率は、サーミスタプローブを含む温度場の熱伝導モデルを数値計算して、測定値と比較して決定する。0.5重量%のゼラチン水溶液を標準物質としてモデルの較正を行った。測定法の適用範囲を明らかにするため、測定時間中に対流の起きにくいグリセリンや水銀の熱伝導率を測定し、文献値と比較した。また、ベントナイトの熱伝導率を測定し、最近の測定値とよく一致する結果を得た。

A thermistor probe method is developed for measuring the thermal conductivity of buffer materials used in the repository of high level radioactive wastes. The two-dimensional heat conduction model including a thermistor probe is developed and calculated with a numerical method. Thermal conductivity is determined so as to minimize the differences between the numerical and measured temperature histories. The thermistor is calibrated using an aqueous solution of 0.5 wt % gelatin as a standard material. For the confirmation of the validity of the model, the thermal conductivity of glycerol and mercury is measured and compared with their reference values. The measured thermal conductivity of bentonite shows a good agreement with the recently reported values.

[Keywords: thermal conductivity, method of measurement, point heat source, thermistor bead]

1. はじめに

高レベルガラス固化体の深地層への処分には、緩衝材のベントナイトやベントナイトと珪砂の混合材の熱物性値を知る必要がある。従来、ベントナイトの測定には、主として線熱源法が利用されてきた[1-4]。線熱源法では、円柱状の試料が使用され、端部の影響を避けるため試料は長くなる。また、試料を作った後に円柱中心に深い孔を設け、この孔に発熱体や熱電対を装着したプローブを挿入する。この際、試料とプローブ間の熱抵抗を小さくするために、プローブにシリコン油やグリセリンを塗布する。しかし、プローブが2~5mmと太いことや試料とプローブの間の熱抵抗のため、プローブを線熱源と見なすには、太い円柱状試料を用いて、数分から10分の測定時間が必要となる。通常はプローブに熱電対を組込むため、一定の起電力を得るために、3~10°Cの温度上昇が

必要である。測定時間が長く温度上昇が大きいと、測定中に試料中の水分移動の可能性もある。また、試料が大きくなると、試料の水分含有率を変えるのに長期間を要する。

一方、点熱源法による熱物性値測定法は原理的に優れているが、点熱源に電力を供給するリード線の影響を考慮した解析解が得られないため、長い間利用されなかった。医学の分野で生体組織に挿入する微小なプローブが必要となり、Chato[5]によって、サーミスタを点熱源とする熱物性値の測定法が初めて実用化された。さらに、Balasubramaniamら[6]は、プローブの複雑な構造やリード線を無視してステップ温度上昇の近似解を求め、これに基づいて、サーミスタの温度上昇と試料の熱伝導率間に次の関係式を提案した。

$$\lambda_s = a / (\Delta T_x / P + b) \quad (1)$$

ここで、 $\lambda_s(\text{W/mK})$ は試料の熱伝導率、 $\Delta T_x(\text{K})$ はステップ加熱の温度上昇および $P(\text{W/m}^2)$ は定常状態における発熱率である。また、未定係数 $a(\text{m}^2)$ 、 $b(\text{m}^2\text{K/W})$ は加熱体が均一な物質の球であれば球の熱伝導率と半径より決まる。実際に使用するサーミスタでは、この未定係数を二つの

* 北海道大学工学研究科量子エネルギー工学専攻、〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目。Dept. of Quantum Energy Eng., Graduate School of Eng., Hokkaido University, North 13, West 8, Kita-ku, Sapporo 060-8628.

Fax: 011-706-7842 E-mail: saka@eng.hokudai.ac.jp

標準試料の測定値と計算値が一致するように決める。しかし、近似解析の精度が悪いため、熱伝導率が標準試料のそれと大きな差がある場合には大きな誤差を生じることになる。トルエンとメタノールを標準物質として、式(1)の未定係数を決め、他の熱伝導率の試料を測定した場合に生じる相対誤差をFig.1に示す。図中の λ_0 、 λ_c はそれぞれ文献値および式(1)による計算値を示す。トルエンやメタノールの熱伝導率から離れるにつれて、式(1)により求めた熱伝導率と文献値の差は大きくなる。図中の○印は、各種液体の熱伝導率の位置を示す。エタノールおよびエチレングリコールで約3%の相対誤差を生じている。

本研究では、ペントナイトのようにサーミスタプローブより十分細かい粉体や、プローブとの十分な熱的接触が得られる固体の小さな試料に、サーミスタを埋め込んだ状態で短時間に熱伝導率を簡便に測定する方法について検討した。本測定法では、従来の方法で用いた式(1)で表される近似解に基づくのではなく、プローブを含む試料の温度場のより正確な熱伝導モデルを構成し、これを数値計算してサーミスタの温度を求め、測定値との比較により熱伝導率を決定する。

2. 2次元モデルと各部の寸法決定法

2.1 2次元モデル

点熱源として使用するプローブの構造をFig.2-aに示す。プローブは、縦、横が0.3mm、厚さが0.15mmの直方体のサーミスタの両面にリード線を接合し、これを回転楕円体状のガラスにより被覆した構造である。2次元モデルを用いたのは、計算時間を短縮するためである。Fig.2-bに示すプローブの2次元熱伝導モデルは、円筒座標の r と z 方向の2次元である。サーミスタの形状は直方体であるが、これを円柱状とした。また、円筒座標系で2次元と

Fig.1 Error of thermal conductivity by using equation (1)

するためには、2本のリード線を1本にまとめる必要があり、サーミスタを模擬した円柱の中央にリード線を接続する構造とした。ガラス被覆はサーミスタ円柱と同軸の円柱状とした。このように実物とモデルの間の形状の違いは、サーミスタとガラス被覆および試料間の熱抵抗の違いとなり、サーミスタの温度に影響する。数値計算には、差分法を用いた。空間座標の離散化にはパタンカー[7]の方法を用いた。時間項の離散化にはクランク・ニコルソン法を用いた。Fig.3に数値計算のためのメッシュの切り方を示す。温度勾配の大きいプローブ周辺の領域ではメッシュを細かくし、計算範囲は試料寸法より十分大きくした。モデル周囲の境界条件は、リード線端部では熱流束の勾配を一定として、他を初期温度とした。計算範囲を十分大きくしてあるので、熱伝導率の計算に必要な時間範囲では、試料の境界条件によるサーミスタの温度上昇への影響は、リード線を通じての熱伝導について検討すればよい。

2.2 各部寸法の決定法

一般に、形状の違うモデルによって、実物のサーミスタ、ガラス被覆、リード線および試料の界面近傍の熱抵抗を厳密に近似することはできない。より近似を良くす

Fig.2 Structure of probe and its simulated model

Fig.3 Two-dimensional calculation model

る形状を選び、標準試料の温度の時間変化をより正確に模擬するように寸法を決定する。

(a)リード線の直径と熱伝導率

市販のサーミスタのリード線には、外径が0.1mmのデュメット線が使われており、熱伝導率が銅線に近い。2本のリード線を一本にまとめることによる誤差要因は、サーミスタとリード線間およびリード線と試料間の熱伝導である。また、リード線が試料を出る位置で、サーミスタからの熱伝導によるリード線の温度上昇があれば、試料周辺の温度の影響が考えられる。サーミスタとリード線間の接触面積を制限するため、リード線の先端部は実際のリード線と同じ直径とした。挿入距離は実際のリード線とサーミスタの接触面積と等しくなるように決め、熱伝導率は実際のリード線の2倍とした。Fig.4にサーミスタ近傍のモデルの構造を示す。

リード線と試料間の熱伝導を模擬するために、先端部を除きリード線の直径を2倍にして、2本のリード線と表面積を等しくした。また、熱伝導率を2分の1にすることで、2本のリード線の軸方向の熱コンダクタンスと等しくした。リード線の温度が試料出口で加熱前よりも高くなることによる影響については、試料出口でリード線の温度が十分下がっていることを計算により確かめた。リード線には絶縁塗料が塗布されており、この厚さを20 μm とした。

(b)サーミスタとガラス被覆の形状

サーミスタの熱伝導率がガラスに比べて10倍以上大きいことから、サーミスタ内の温度はリード線挿入部近傍を除いてほぼ均一である。サーミスタの形状を円柱状に近似することによるサーミスタ温度への影響は、ガラス被覆との界面形状の違いによる界面近傍での主としてガラス側の熱抵抗である。サーミスタの体積は寸法より既知であり、この体積を一定としてサーミスタの円柱の直径をパラメータとした。ガラスの形状は実物とあまり差がないので、長さを一定として直径をパラメータとした。

Fig.4 Details of thermistor and lead wire

3. プロープの較正と熱物性値の決定法

3.1 プロープの較正

標準物質として、0.5%重量のゼラチン水溶液を用いた。この溶液の熱伝導率は、純粋の水のそれに比べて0.2%程度小さい[8]。4章で述べる方法でステップ加熱の場合の温度を測定し、計算値と測定値ができるだけ広い範囲で一致するように、2.2節で述べた二つのパラメータ（サーミスタ円柱とガラス円柱の直径）を決定した。Table 1にプロープ各部の寸法を示す。Fig.5にステップ発熱の場合の温度の測定値と計算値の比較を示す。測定値と計算値は加熱開始から初期の温度域を除いてよく一致し、加熱開始から0.6秒経過すると、偏差は1.0%以内となる。その間の偏差の原因は、主として実際のサーミスタプロープとモデルの形状の違いによると考えられ、熱拡散率を求める際には誤差要因となる。

3.2 グリセリンと水銀の測定温度

熱伝導モデルを用いて熱伝導率を広い範囲で正確に計算するには、ゼラチン水溶液に比べて、熱伝導率が小さい試料と大きい試料について、十分な精度で温度を計算できなければならない。この目的のために、粘性が大きい

Fig.5 Comparison of measured and predicted temperature histories (gelatin aqueous solution)

Table 1 Specification of thermistor probe

material	radius, mm	length, mm	λ , W/mK	ρ , Kg/m ³	C_p , J/KgK
dumet wire	0.1	26	172	8400	485
themistor	0.147	0.2	20	5000	393
glass	0.26	1.0	0.85	2190	700
paint	thickness 0.02	0.1	1420	1093	

く測定時間の範囲では自然対流が起きないグリセリンと、測定時間が短いことと被覆のガラス表面の温度が低いために対流の起きにくい水銀について温度を測定し、熱伝導率を計算した。Fig.6と7に温度の計算値と測定値を示す。初期の温度領域を除いて、計算と測定による温度の差が小さく、グリセリンや水銀のように標準物質と熱伝導率が大きく異なる試料についても温度上昇を十分な精度で計算できることがわかる。

4. 測定装置と測定結果

4.1 測定回路

本測定法では、熱伝導モデルを数値解析してサーミスタの温度上昇を求めるので、発熱率の時間変化に制限はない。しかし、サーミスタの発熱率は、パルスやステップ状変化のように急激な変化を伴う場合の方が、熱物性値を精度良く決定できる。測定系はFig.8に示すように、極めて簡単な回路であり、この回路で可変抵抗とサーミ

Fig.6 Comparison of measured and predicted temperature histories (glycerol)

Fig.7 Comparison of measured and predicted temperature histories (mercury)

スタの初期抵抗を等しくすると、サーミスタの温度変化が僅かであれば、ステップ発熱の条件がほぼ満たされる。なお、サーミスタの電気抵抗は室温でほぼ15kΩである。

4.2 測定手順

サーミスタの温度上昇は2Kから4Kであり、試料の周りを断熱構造としないと室温の僅かな変化の影響を受ける。試験部は外径10mm（水銀では20mm）、高さ15mmの円筒で、中央部にプローブを設置した。部屋の温度の影響を受けないように、保温材で覆って断熱構造として、所定の温度で定常となるのを待って、電源スイッチを入れ測定を開始する。基準抵抗とサーミスタの端子電圧を記録し、これを解析して温度の時間変化と発熱率を求める。測定試料の温度は、ガラス被覆表面温度(2K~3.5K)と加熱前の試料温度の平均値（膜温度）とした。

4.3 熱伝導率の決定法

熱伝導モデルで試料の温度を計算するには、熱伝導率と熱拡散率が密度と比熱の積が必要である。一般に、密度や比熱は既知の場合が多い。例えば、圧密ベントナイトでは、乾燥密度や水分含有率が異なっても、乾燥状態のベントナイトと水の密度や比熱が既知であれば、種々の乾燥密度や水分含有率のベントナイトの比熱や密度を知ることができる。また、試料の密度と比熱の積は、物質によってあまり差がないので、通常±30%程度の誤差で推算することは容易である。

ステップ発熱の場合でも、リード線の影響があつて、測定時間の範囲ではサーミスタの温度は定常とならない。この場合、熱伝導率を温度変化のどの時点で計算すべきか、基準が必要である。ここでは、次の無次元温度上昇率 G を採用した。加熱後の時間 t における測定温度上昇を T 、 t から Δt 時間後の温度上昇を ΔT として、 $G=(\Delta T/T)/(\Delta t/t)$ とした。計算した G の値をFig.9に示す。

Fig.8 Measurement circuit

Fig.9 Measured thermal conductivity and non-dimensional increasing rate of temperature of each material

また同図には密度と比熱の積(ρC_p)が既知の場合について、極く初期の温度域を除いて、各時刻での一定時間幅(ゼラチン水溶液とグリセリンでは0.5秒、水銀では0.1秒)の温度の測定値と計算値の偏差が最小となるように、熱伝導率を決定した結果も示す。初期温度域での測定値と文献値[8-10]の差は、主としてFig.5、6および7における温度の偏差によるものであり、結局熱伝導モデルの不完全さによる。ゼラチン水溶液やグリセリンでは、加熱開始から0.6および2.0秒後には熱伝導率の計算値は一定となり、 G の値では約0.15に相当する。水銀では0.3秒後で熱伝導率がほぼ一定で、 G の値で約0.04に相当する。通常の液体では、 $G=0.15$ より小さい領域で熱伝導率を決定すればよい。水銀では G の値が非常に小さくなっているが、水銀はガラス被覆に比べて熱伝導率が7から10倍大きく、初期の温度域では、サーミスタと水銀の温度差の大部分がガラス被覆中の温度降下である。このため、水銀では、より後の定常に近い時間帯の温度により熱伝導率を計算する必要がある、 G の値が小さくなる。なお、上に決めた G の値より小さい領域、すなわち、より後の定常に近い時間帯で熱伝導率を決める場合には(ρC_p)の影響は小さいため、仮に(ρC_p)の値に20%程度の誤差があっても、求まる熱伝導率の値には差を生じない。したがって、(ρC_p)の値が未知であっても、前述の適当な G の値について、計算による温度が、ある程度測定値に合うように(ρC_p)の値を選んで計算すれば、(ρC_p)の値が既知の場合と同様の精度で熱伝導率を計算できる。

5. ベントナイトの熱伝導率の測定

5.1 試験部の構造

ベントナイトの熱伝導率の測定を行い、既存の線熱源による測定値と比較した。Fig.10に測定部の構造を示す。一定の水分含有率のベントナイトで、外径20mm、厚さ10mmの円板を2枚製作し、プローブを挟んで容器内に固定し試料とする。試料を入れる容器は、厚さ10mmの2枚の亚克力板をくり抜いた構造で、上下をさらに亚克力板で挟み、ボルトで締め付けている。ベントナイトの水分含有率を変えるには、外側の亚克力板を、ステンレススチールの焼結体の円板を埋め込んだ亚克力板と交換し、水分が入り出りできるようにして試験部を水中に一定期間浸す。その後、デシケータ内に一定期間置いて、水分分布を均一化してから測定に使用した。水分含有率は水中に浸した後の重量増加から算出した。

5.2 ベントナイト測定例

ベントナイト(クニゲル-VI)については、比熱が知られており、水分含有率が既知であるから、試料の密度と比熱の積を既知として、本測定法によって熱伝導率の測定を行った。Fig.11に本測定法と他の測定者の測定値との比較を示す。横軸は水分飽和度 S_r 、縦軸はベントナイトの熱伝導率測定値 λ_{be} である。空隙率 n を $0.35 < n < 0.45$ の範囲で水分含有率を変えた場合の測定値[2-4]である。また、坂下ら[11]の推算式により、 $n=0.4$ の場合の計算値を同図に実線で示す。本測定値は他の測定者の値

Fig.10 Test section

Fig.11 Thermal conductivity of bentonite

とよく一致しており、本測定法によりベントナイトなどの熱伝導率を実用上十分な精度で測定できることを示している。

6. まとめ

温度場の正確な熱伝導モデルに基づいてサーミスタの温度を計算し、熱伝導率を求める方法を試み、簡単な加熱回路で精度良く熱伝導率を測定できた。サーミスタプローブの熱伝導モデルで温度場を数値計算により求めるため、サーミスタ粒子の形状やガラス被覆の有無や形状に影響されことなく、市販のサーミスタ素子を点熱源として熱伝導率を測定することができる。また、発熱体の発熱率を正確にステップ状発熱としたり、既存のサーミスタによる方法のように温度を一定に維持するための複雑な電気回路を必要としない。ベントナイトの熱伝導率に近い固体や粉体の標準物質が見つからないため、液体試料を用いて測定法の精度を確かめた。以下、本測定法の特徴をまとめると以下のようである。

(a)ゼラチン水溶液を標準物質としてモデルの較正を行い、グリセリンと水銀の熱伝導率を測定し、文献値と1%以内の差で一致する結果を得た。

(b)今回用いたベントナイト試料の寸法は20mm程度であるが、測定時間は3秒から5秒である。したがって、外径が12~13mmの試料でも試料境界の影響を受けることなく測定が可能である。また、サーミスタの絶縁に用いるガラス被覆を小さくすれば、測定時間をさらに短くすることができる。

(c)ベントナイト試料が小さいため、1週間から2週間で水

分含有率を変えることができるので、測定用プローブをセットした状態で水分含有率を変えて次々に測定できる。

(d)温度上昇は2~4℃程度であり、測定時間が短いので測定中に水分移動の心配はない。

参考文献

- [1] L.Börgesson, A.Fredrikson, L.E.Johanneson; SKB TR94-29(1994).
- [2] H.Kiyohashi, K. Banno; High Temperature High Pressure, **27/28**(1995/1996), 653-663.
- [3] A.Fujita, Y.Sugita, M.Noda, H.Kiyohashi; PNC TN1410 92-052(1992).
- [4] H.Suzuki, M.Shibata, J.Yamagata, I.Hirana, K.Terakado; PNC TN8410 92-057(1992).
- [5] J.C.Chato; Thermal Problems in Biotechnology, ASME, LCN068-58741(1968), 16-25.
- [6] T.A.Balasubramaniam, H.F.Bowman; J. Biomechanical Eng., ASME, **99**(1977), 148-154.
- [7] スハス V.パタンカー原著、水谷幸夫、香月政司 共訳；「コンピュータによる熱移動と流れの数値計算」(森北出版、1985)。
- [8] T.Hori, K.Itoh; The 15th Japan Symposium on Thermophysical Properties,(1994),215-218.
- [9] 日本熱物性学会編；流体の熱物性値集(1986), 323-325.
- [10] D.R.Lide; CRC Handbook of Chemistry and physics, CRC Press 79th Edition, **6**(1999), 177.
- [11] 坂下弘人、熊田俊明；日本原子力学会誌, **40**(1998), 235-240.

[Received Feb.13, 2001, Accepted Apr.20, 2001]