分散系混合物の有効温度伝導率*
(周期加熱法による実験)山田悦郎*¹, 谷口博*²
浜出信正*³, 真鍋幸弘*⁴Effective Thermal Diffusivity of Dispersed Materials
(Experiments Using the Periodical Heating Method)Etsuro YAMADA, Hiroshi TANIGUCHI,
Nobumasa HAMADE, and Yukihiro MANABE

Measurements have been made for the effective thermal diffusivity of dispersed materials which consist of different thermophysical properties. The measurement results are obtained by the periodical heating method, and are compared with the predicted value calculated from effective thermal conductivity, effective specific heat and effective density. The equation to predict the effective thermal diffusivity may be applicable in the range in which the volume fraction of dispersed particles is less than 0.25. It may be recognized also that the effect of particle shape is exerted with increasing thermal diffusivity ratio of particle to matrix.

Key Words: Thermophysical Properties, Effective Thermal Diffusivity, Dispersed Materials, Unsteady Thermal Conduction, Effective Value, Periodical Heating

1. 緒 言

著者らの周囲には分散系混合物, すなわち母材中にそれとは異なる熱物性値を持つほかの物質が粒子の状態で分散している混合物, が多くの分野で用いられている。それらの伝熱に関する諸問題を検討するためには, 見掛けの熱物性値が必要不可欠のものであり, これまでも有効熱伝導率に関する研究は Maxwell⁽¹⁾ から始まり現在に至るまで多くなされている^{(2)~(4)}。これに対して, 非定常温度場を支配する温度伝導率の研究は比較的少ない^{(5)~(7)}といえる。この理由は混合物が巨視的に均質とみなせる場合には, 有効温度伝導率 α_e が, λ_e, c_e, ρ_e をそれぞれ有効熱伝導率, 有効比熱, 有効密度とすれば, 次式

$$\alpha_e = \lambda_e / (c_e \cdot \rho_e) \cdots \cdots (1)$$

によって求められると考えられていることによると思われる。それゆえ, 式(1)が常に成立するならば, 有効比熱 c_e と有効密度 ρ_e は, ϕ_v と ϕ_ρ とをそれぞれ分散

している粒子の容積比と密度比であるとすれば

$$c_e = c_d \phi_g + (1 - \phi_g) c_c \cdots \cdots (2)$$

$$\rho_e = \rho_d \phi_v + (1 - \phi_v) \rho_c \cdots \cdots (3)$$

で表されるので, 混合物の熱物性値の研究の中心は有効熱伝導率 λ_e であるといえる。しかしながら, 式(1)の適用範囲や有効温度伝導率に対する因子が及ぼす影響の大きさについて, 各研究者の考えが必ずしも一致していない⁽⁷⁾のが現状である。

この報告は以上を踏まえ, 分散系混合物の試料を製作して測定を行い, これらの値と従来の代表的な有効熱伝導率の推定式を用いて式(1)より求めた値との比較を行い, この式の適用できる範囲・精度などについて検討を加えた。また, 因子のうち粒子形状に関しては数値実験もつけ加えて考察を行った。

主な記号

a, b, c : 直方体粒子の辺長 ($a \geq b \geq c$)

c : 比熱(添字付きで用いる)

D : 試料厚さ

h : 試料表面と周囲との間の熱伝達率

S : 試料の幅

T : 温度

α : 温度伝導率

τ : 時間

* 平成元年10月14日 第67期全国大会講演会において講演, 原稿受付 平成元年1月23日。

*¹ 正員, 秋田大学鉱山学部 (〒010 秋田市手形学園町)。

*² 三洋電機(株) (〒370-05 群馬県邑楽郡大泉町)。

*³ (株)日立製作所 (〒101 東京都千代田神田駿河台)。

*⁴ ダイハツ(株) (〒563 池田市タイハツ町)。

添 字

- a : 大気
- b : 裏面
- c : 母材
- d : 粒子
- e : 有効値
- g : 密度
- i : 内部
- n : 数値解析値
- o : 表面または周期
- t : 理論値
- v : 容積

2. 測定原理と試料寸法の考察

2・1 測定原理 近年主として電子測定機器の進歩に伴い、温度伝導率の測定法の新しい提案がいくつかなされている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。しかし、この報告で検討する分散系混合物は、これまでと同様に巨視的に均質かつ等方性の系であるという立場を取っている。したがって、熱流の方向に相当の厚さを必要とするので、測定法として周期加熱法⁽¹⁰⁾を選択した。

図1の二点鎖線で示すような半無限固体表面に

$$T_o = T_a \sin(2\pi\tau/\tau_o) \quad \dots\dots\dots (4)$$

で表される周期的な加熱がなされるとき、物体内部の温度を計測し、その振幅または位相差により、温度伝導率が測定できることはよく知られている⁽¹¹⁾が、本報では精度および実験の容易さの両者から、振幅に着目して温度伝導率を求めることとした。

表面からの深さ x における温度は、時間が十分に経過し温度波が規則的になったとき、次式で与えられる。

$$T_x = T_a \exp\left(-x \sqrt{\frac{\pi}{a\tau_o}}\right) \sin\left(\frac{2\pi}{\tau_o}\tau - \sqrt{\frac{\pi}{a\tau_o}}x\right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

式(4)と式(5)から、表面の振幅を T_a 深さ x にお

けるそれを T_x とすると温度伝導率は次式で求められる。

$$\alpha = \pi x^2 / \{\tau_o [\ln(T_a/T_x)]^2\} \quad \dots\dots\dots (6)$$

この測定原理は半無限体に対して成立するものであるが、実際の試料は図1の実線で示されるような有限平板である。そのために初め $\pm 5\%$ 以内の誤差で測定値を求めるための試料寸法の検討を行い、次に、この結果に基づく試料を作製し伝熱実験を行うことにした。

また、本報では、分散粒子形状の影響を考察する手段として、図1に示すような $S \times S \times D$ の寸法を持つ温度場に立方体または直方体(辺長比 2:1:1)粒子を分散させて温度分布を計算し、有効温度伝導率を求める数値実験による検討も行った。温度場内での粒子分散手段、数値解析手法などは二次元についてすでに述べており⁽⁷⁾、熱伝導方程式・境界条件などは基本的にはそれを拡張したものであるので詳細は略する。

2・2 有限試料の計算結果と考察 初めに、均質試料を想定して必要試料寸法についての計算を行った。ただし、図1における試料の幅 S はできるだけ大きいほうが望ましいが、試料を製作する金型の大きさが直径 110 mm であるので $S=80$ mm としている。図2に初期条件を 50°C とした温度波形の代表例を示す。 $x=8$ mm および 16 mm における両方の温度ともに次第に規則的波形に移行する様子が見られるが規則性の判断は山と谷の温度の和が次式を満足したときであるとした。

$$T_{\max} + T_{\min} \leq 2.01 \cdot T_a \quad \dots\dots\dots (7)$$

図3に計算結果の代表例として、試料厚さ D を変化した場合の温度伝導率を、厚さの $1/2$ の位置の温度 T_i から求めた場合と裏面の温度 T_b から求めた場合の両者について、周期 τ_o をパラメータとして示す。ただし、得られた温度伝導率 α_n は理論値で無次元化した $\alpha_n^* = \alpha_n / \alpha_t$ として表している。試料の温度伝導

図1 座標系

図2 計算による温度波形

表 1 分散粒子の詳細

Particle	Material	Shape	Dimension mm	λ W/(m K)	c kJ/(kg K)	ρ kg/m ³	α mm ² /s	α_i^*
A-1	Copper alloy ($a=b>c$)	Parallel- lepipiped	0.8×0.8×0.45	79.1	0.360	8900	24.7	289
A-2	" ($a>b>c$)	"	2.55×0.8×0.45	79.1	0.360	8900	24.7	289
B	Al ₂ O ₃	Irregular	0.045×φ0.032	35.7	0.753	4080	11.6	136
C	Al	"	φ0.014×0.002	205.8	0.921	2700	82.8	970
D	SiO ₂	"	0.010×φ0.006	0.989	0.836	2638	0.447	5.22
E	TiO ₂	"	0.00034×φ0.00017	9.04	0.702	4240	3.02	35.4
F	ZnO	"	0.00026×φ0.00020	28.9	0.773	5702	6.58	77.0
—	Acrylicresin	—	—	0.165	1.608	1200	0.0855	1.0

図 3 試料厚さの影響

率が $6.95 \text{ mm}^2/\text{s}$ の図 3 の場合には、周期 τ_0 にほぼ無関係に、 $x_i = D/2$ の位置で測定した温度波から結果を求めればよいことがわかる。また、裏面温度 T_b による値は周囲との熱伝達による熱の出入りにより誤差が大きく、この位置での温度を採用できないことも明らかである。

次に、加熱周期 τ_0 および試料と周囲との間の熱伝達率 h の二者の影響も考察した。その結果、前者は $60 \leq \tau_0 \leq 120 \text{ s}$ で、後者は $h \leq 25 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ であればほとんど測定値に影響がないこともわかった。この条件は実験的に十分満足できる範囲である。

3. 実験装置と試料

測定装置略図を図 4 に示す。温度変化の記録は最高感度 $1 \text{ cm}/5 \mu\text{V}$ のペンレコーダで行うが温度変動部分を拡大して示すため、試料表面と内面に設置してある熱電対にそれぞれ可変抵抗器を用いたキャンセル電圧を付加できるようにしてある。また、ヒータは熱容量の小さいステンレスはく(厚さ $10 \mu\text{m}$)を小電流でも適当な発熱量が発生できるように、抵抗を約 40Ω になるように迷路状に切出して使用した。これに ON-OFF ツインタイマを用いて正方形波入力を与え、ヒ

図 4 実験装置略図

図 5 温度波形の例

ータと試料との間に約 3 mm 厚さのガラス板を 2 枚置いて、ガラス板による時間遅れを利用することにより試料表面には正弦波入力加わるようにした。予備実験に既知の熱物性値を持つ物質の測定を行い装置の精度を確かめたが図 5 にゴムの例を示す。表面および内部ともに満足すべき波形といえる。

試料は、既知熱物性値の試料としてアクリル、ガラス、ゴムの3種を用いて装置の精度・再現性を確認した。次に、混合物の母材としては物性値が既知でかつ試料の作製に便利なアクリル樹脂を、また、分散粒子にはできるだけ規則的形状のものが影響因子の検討のために望ましいが適当なものは少なく、りん青銅の直方体粒子2種のほかは不規則形状の粉状粒子を用いた。ただし、粒子と母材との温度伝導率比 $\alpha_e^* = \alpha_e / \alpha_c$ は広い範囲にわたるようにした。これら母材と粒子の詳細をまとめて表1に示している。ただし、不規則形状粒子の寸法は外接円筒で近似し表した。なお、混合物試料の作製にはガス加熱のできる油圧プレスを用いたが、方法はすでに述べている⁽⁴⁾ので省略する。

4. 結果と考察

初めに、熱物性値既知の物質の代表例としてアクリル樹脂の結果を図6に示す。ここでは内部の温度測定位置を固定し、後方の試料厚さを変化させて測定したもので、厚さの変化は5 mm厚さの板を重ねて行った。図6から、 T_1 の後方は10 mm以上にすれば誤差にはほとんど変化がないことが認められる。温度伝導率がアクリルと異なるゴムおよびガラスの場合にも同様の結果が得られた。したがって、以下の混合物の測定においては同一の ϕ_v の試料(厚さ約5~7 mm)を各3枚作製しそれを重ねて実験値を求めた。

混合物試料における実験条件は上述の均質試料の結果および数値解析による結果をもとに、ヒータ供給電圧約25 V、電流約0.6 A、周期90~120 s、で行った。

これにより、表面の振幅約1.5~2.0°Cを得ることができた。また周囲の雰囲気は加熱部と試料部分を断熱材の箱の中に入れ、できるだけ安定した状態を維持するように努めた。測定平均温度は約65°Cである。

これ以降の図において、測定または計算で求められた有効温度伝導率 α_e は母材の温度伝導率 α_c との比をとって無次元化し $\alpha_e^* = \alpha_e / \alpha_c$ で表す。また、比較のため、これまで提案された有効熱伝導率 λ_e の推定式のうちで主なもの、すなわち、Maxwell⁽¹⁾、Fricke⁽²⁾、Bruggeman⁽³⁾、山田⁽⁴⁾の式により λ_e を求めて式(1)を用いることにより有効温度伝導率を求めた値(推定値と称することにする)も併記し考察した。さらに、 $\phi_v = 0.1$ と0.3の試料について、有効熱伝導率 λ_e を定常比較法で求め、有効比熱 c_e と有効密度 ρ_e も測定して式(1)から有効温度伝導率を得た値を indirect method と記して示している。

りん青銅の直方体粒子A-1の結果を図7(a)に示

図6 アクリル樹脂の結果

図7 りん青銅粒子の結果

す。データのばらつきが ϕ_v の大きいほど大きい、この原因として、温度場が有限であることから混合物自身が示すばらつき(二次元温度場における数値実験では、 $\alpha_d^* = 10$, $\phi_v = 0.20 \pm 5\%$ ⁽⁷⁾であるが、 α_d^* の増加につれて大きくなると考えられる)、試料作製時の粒子の不均質な分散状態、測定誤差などが考えられる。この中で最大のものは、試料作製時の不慣れによる粒子の不均質分散と考えられ、早期に実験されたA-1およびB粒子にばらつきが大きいことからこれが推察できる。しかし、実験点を多くしそれらの最小二乗曲線を考えることで、現象の性質を検討できると推定される。図7(a)の実線は最小二乗曲線である。図7(a)において、実験値および推定値ともに同一傾向

を示し、粒子の容積比 ϕ_v が小さい領域でほぼ一致した値であることが認められる。しかしながら、 ϕ_v が大きくなるにつれてMaxwellとFrickeの両式による値が実験値よりも低くなるのがわかる。両式のこの傾向は他の粒子の場合でも同様であった。一方、著者らの式はやや大きい値を与え、Bruggemanの値が $\phi_v = 0.3$ 程度まで実験値とほぼ一致した値を示している。

次に、粒子の材質は前図と同様で形状のみが異なるA-2粒子の結果を図7(b)に示す。著者らの式が最もよく一致していること、間接法による値も直接測定された値とほぼ一致していることが認められる。これら両図の実験曲線を比較すると図7(c)が得られる。すなわち、両者は粒子形状が異なるのみであるので、両曲線の相違は形状によるものと考えてよい。このことは分散粒子形状が有効温度伝導率にほとんど影響を与えないというTaylorらの結論⁽⁶⁾とは異なるので、さらに数値実験により検討した。これにより得られた結果を粒子形状および α_d^* の二者をパラメータにして図8に示す。 α_d^* が小さい場合には形状の影響はほとんど認められないが α_d^* が大きいときには形状により有効温度伝導率が異なることが明らかである。

図9(a)に Al_2O_3 粒子Bの結果を示す。各推定値の傾向は図4とほぼ同様である。 ϕ_v の増加に伴いデータのばらつきは大きくなるが、著者らの推定値が $\phi_v \leq 0.25$ の範囲で実験値とよく一致している。しかし、容積比が0.3以上で相違は大となる。 TiO_2 粒子Eも図9(c)に示すように、この図とほぼ同様の性質を示し、かつデータのばらつきは少なかったが推定値との相違は $\phi_v = 0.15$ から顕著になっている。

図8 粒子形状の影響

(a) B粒子

(b) D粒子

(c) E粒子

図9 各種任意形状粒子の結果

図 10 α_e^* と α_d^* との関係

次に、 α_d^* の大きい C 粒子の結果は、いずれの推定値も実験値よりも小さい値を与えた。相違の原因を探るため測定後試料を切断し、断面を顕微鏡で観察したところ、りん片状のアルミニウム粒子をアクリルの母材が取り囲むことができず、逆に、アクリル樹脂粉末がアルミニウム中に分散しているかのような状態が観察された。したがって、この試料は意図したものとは異なる試料といえ、ここではこれ以上の考察を行わない。

図 9 (b) に SiO_2 粒子 D の結果を示す。この粒子は母材中の分散状態⁽⁴⁾ およびデータの再現性も良好であるにもかかわらず推定値との相違が大きい。この相違の原因は今のところ明らかでない。試料の作製において、粒子が細かいほど空気が付着したまま試料の内部に残り、かつ、粒子の温度伝導率が小さいほど温度伝導率が比較的大きい空気の影響が大きくなることが考えられる。これを配慮し、試料作製は約 15 MPa の高圧のもとで、アクリル粉末が融解する約 140°C 以上の温度で 4~5 h 加熱・加圧し空気をばりとともに排除している。また実験後の試料の顕微鏡観察においても空気が残っている様子は見えないようであった。しかしながら、熱伝導率においてはその推定式による値との一致もよく⁽⁴⁾ 温度伝導率において相違が見られる現象については、最近、温度伝導率を直接測定しそれから熱伝導率を計算で求めた値が誤差が大きいう事例⁽¹²⁾ にも関連し大切な問題を含んでいる。したがって、この現象に関しては今後検討すべき課題であり、次報以降でさらに報告したい。また、図は省略するが ZnO 粒子 F の結果も粒子 D ほどではないが、推定値との相違が大きかった。しかし、間接法による値は粒子 D, F も含めて推定値と比較的よく一致していることが認められる。

α_d^* を変数とし、 ϕ_v をパラメータにして、本報で得られた実験結果をまとめて表すと図 10 のようになる。

有効熱伝導率 λ_e^* は ϕ_v を一定としたとき、単調に増加し、 $\lambda_e^* \geq 500$ 程度でほぼ一定の値に収束する⁽¹³⁾ が、有効温度伝導率の場合には、粒子形状の相違を考慮したとしても、単調な増加曲線にならないことが推定できる。Taylor とも α_e の整理法あるいは表現について三次元座標で表すなどの工夫を凝らしている⁽⁶⁾ が、成功しているとは言い難い。すなわち、有効温度伝導率に関しては図 10 の性質を持つために明解な整理法に関する問題が残されていると思われる。

5. ま と め

本報は主に周期加熱法により分散系混合物の有効温度伝導率の測定を行い、結果を考察した。得られた主な事項をまとめると次のようなことがいえる。

(1) いわゆる分散系混合物の場合には、粒子の温度伝導率が母材のそれより数十倍大きく、かつ、粒子の大きさが微細でない場合には、有効熱伝導率の適切な推定式あるいは実験値を用いれば、式(1)は粒子の容積比が 0.25 程度以下の範囲では $\pm 10\%$ 程度の誤差で適用可能と考えられる。

(2) 有効熱伝導率は粒子形状の影響を受けるので、有効温度伝導率も同様に粒子形状の影響を受け、その程度は、一般に粒子と母材との温度伝導率比が大きいほど大きくなる。

(3) しかしながら、粒子の大きさが微細な場合、粒子と母材との温度伝導率比が小さい場合、粒子の容積比が 0.3 を超える範囲などでは実験値と推定値との相違が大きく、定常現象と非定常現象との相違を関連させながらさらに解明が必要である。

文 献

- (1) Maxwell, J. C., *A Treatise on Electricity and Magnetism*, (1873), 365, Oxford Univ. Press.
- (2) Fricke, H., *Phys. Rev.*, **24**(1924), 575.
- (3) Bruggeman, D. A. G., *Ann. Phys.*, **24**-5(1935), 636.
- (4) Yamada, E. and Ota, T., *Wärme- und Stoffübertragung*, **13**-1/2(1980), 27.
- (5) Kerrisk, J. F., *J. Appl. Phys.*, **43**-1(1972), 112.
- (6) Lee, T. Y. R. and Taylor R. E., *Trans. ASME, J. Heat Transf.*, **100**-4(1978), 720.
- (7) 山田・高橋・ほか 2 名, 冷凍, **57**-3(1982), 239.
- (8) 難波・金・ほか 1 名, 応用物理, **36**-8(1967), 661.
- (9) 荒木・夏井, 機論, **49**-441(1983), 1048.
- (10) 日本熱物性研究会編, 熱物性資料集—断熱材編—, (1983), 18, 養賢堂.
- (11) Eckert, E. R. G. and Drake, R. M., Jr., *Heat and Mass Transfer*, (1959), 101, MacGraw-Hill.
- (12) 岸本・横山・ほか 2 名, 第 7 回日本熱物性シンポジウム講演論文集, No.7(1986), 135.
- (13) Yamada, E., *Proc. Thermophys. Properties Jpn-United States Joint Seminar*, (1983), 113.