親水性ナノ粒子断熱材の熱伝導率におよぼす水分の影響

大村 高弘^{1*}, Tseng-Wen Lian², 近藤 光², 早坂 良¹, 後藤 志宏³, 藤本 哲夫⁴, 内藤 牧男²

Effect of Moisture on the Thermal Conductivity of Hydrophilic Fumed Silica Thermal Insulation Compact

Takahiro Ohmura^{1*}, Tseng-Wen Lian², Akira Kondo², Ryo Hayasaka¹, Yukihiro Goto³, Testuo Fujimoto⁴ and Makio Naito²

Received 20 September 2017; Accepted 18 December 2017

Hydrophilic nanoporous materials have extremely low thermal conductivities ranging from 0.02 to 0.05 W/(m·K) in the temperature range from room temperature to 800°C. However, the effect of water absorbed in the specimen on the thermal conductivity has not almost been investigated under 100°C. Therefore, we have made a new apparatus, and have measured thermal conductivities of the nanoporous materials, which were made of fumed silica, in the temperature range from about 30°C to 80°C. The result of the measurements has proved that a cusp wave profile, which appears as the peak value at about 100°C for the relationship between the thermal conductivity and the mean temperature of the specimen, was observed due to the evaporation of water around 100°C. Furthermore, it was suggested that the water absorbed in the material lowered the efficiency of scattering on the thermal radiation.

Keywords: Hydrophilic fumed silica, Nanoporous material, Thermal conductivity, Thermal insulation material, Water content.

1. 緒 言

世界的な規模でさまざまな省エネルギー活動が行われている。そのため、自動車や鉄鋼、電子部品、半導体など、日本の中心的な産業分野では、さまざまな熱源からの熱損失をいかに減らすかという研究開発に重点が置かれている。このような状況を受けて、近年、超低熱伝導率材料として真空断熱材やナノ粒子を使った断熱材が盛んに開発されるようになった。特にナノ粒子を使ったナノ粒子／繊維複合材料（ナノ粒子断熱材）は耐熱性に優れているため、1000°C まで使用可能なものが報告されて

いるとともに[1,2]、数百度の温度領域で熱伝導率が0.02 W/(m·K)以下のものまで報告されている[3]。しかしながら、室温付近での熱伝導率の評価例はほとんどない。その原因は、工業炉での使用が多いため、高温領域での熱伝導率が重要視されているためである。しかしながら、実際には多くのナノ粒子断熱材が室温から中温度領域（約 600°C）にかけて使用されるため、100°C 以下での熱伝導率も省エネルギーにとって重要な要素となっている。特に、親水性のナノ粒子断熱材では、断熱材内部に含まれる水分が、熱伝導率に対してどの程度の影響をおよぼすのかについて十分な検討がなされていないのが実状である。

先行研究としては、Lian[3]らによる、疎水基を持ったフュームドシリカの熱伝導率と、同試験体を 400°C の加熱処理後の熱伝導率の比較がある。熱伝導率の測定温度範囲は、疎水基を持っている状態では 100°C～300°C、加熱処理による疎水基除去後は 100°C～600°C であり、測定は大気圧下と真空下で行われた。大気圧下での両者の熱伝導率を比較すると、疎水基がないときは、明らかに約 300°C 付近で熱伝導率の極小値が存在していることが分かった。一方、疎水基を持った状態では極小値は存在しなかった。しかしこの研究では 100°C 以下での測定がなされていないため、材料中の水分が熱伝導率におよぼす影響を論じるには至らなかった。

そこで、熱伝導率を簡便に測定できる装置を新たに製作し[6]、親水性ナノ粒子断熱材の性能を検討した。本研

粉体工学会 2016 年度春期研究発表会（2016 年 5 月、京都リサーチパーク）にて発表

1 和歌山工業高等専門学校

〒 644-0023 和歌山県御坊市名田町野島 77)

National Institute of Technology, Wakayama College

(77 Noshima, Nada, Gobo, Wakayama 644-0023, Japan)

2 大阪大学 接合科学研究所

〒 567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11-1)

Joining and Welding Research Institute, Osaka University

(11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan)

3 英弘精機株式会社

〒 151-0072 東京都渋谷区幡ヶ谷 1-21-8)

EKO Instruments Co., Ltd.

(1-21-8 Hatagaya, Shibuya-ku, Tokyo 151-0072, Japan)

4 一般財団法人 建材試験センター

〒 340-0015 埼玉県草加市高砂 2-9-2)

Japan Testing Center for Construction Materials

(2-9-2 Takasago, Soka, Saitama 340-0015, Japan)

* Corresponding Author oomura@wakayama-nct.ac.jp

究では、100℃ 前後の熱伝導率測定によって材料中の水分の影響を検討し、さらに試験体の絶乾状態を仮定した場合に予想される室温付近の熱伝導率に対して、室温大気中にて長時間保管した試験体に対して測定した熱伝導率との比較も行った。

2. 測定原理

本装置は定常状態において熱伝導率を測定する装置[6]であり、試験体を通過する熱量、各部の温度、熱流通過面積（試験体の面積）から、フーリエの法則を使って熱伝導率を求めている。このときの熱伝導率 λ は、次式で定義される。

$$\lambda = \frac{Q_t d}{S \Delta\theta} \quad (1)$$

ここで、 d は試験体の厚さ、 Q_t は試験体をその厚さ方向に通過する熱量、 S は熱流通過面積である。 $\Delta\theta$ は試験体に生じる温度差である。

熱量 Q_t を得るために、熱伝導率既知の標準物質を使って試験体以外の部分、すなわち装置周縁から放散される熱エネルギー Q_{loss} （試験体の厚さ方向以外に流れる熱量）を求めた。したがって、熱量 Q_t は、ヒータで発生する熱量 Q （ジュール熱）から、熱量 Q_{loss} を差し引くことで得られ、

$$Q_t = Q - Q_{loss} \quad (2)$$

となる。

本測定では目標の温度まで加熱し、約5時間その温度で保持した後、最後の約1時間における各部の平均温度を用いて得られた熱伝導率を、目標温度における熱伝導率とした。

3. 測定装置

試作した装置は測定部、計測部、温度制御部からなる。測定部の模式図を Fig. 1 に示す。試験体のサイズは約 300 mm×300 mm、厚さの範囲は 5 mm～50 mm である。Fig. 1 に示すように、各部の温度を測定するための熱電対を、装置の上部から下部に向かって順に、試験体表面（試験体放熱面）、試験体とヒータとの接触面、ヒータと断熱材との接触面（ヒータ下部）にそれぞれ配置した。ここで、 θ_h は試験体とヒータの接触面における中心部分の温度、 θ_c は試験体放熱面における中心部分の温度、 θ_l はヒータ下部中央の温度である。試験体にかかる温度差 $\Delta\theta$ は、 θ_h と θ_c の差とした。試験体放熱面の温度を測定する熱電対の上には、厚さ約 5 mm、サイズ約 20 mm×20 mm の断熱材（押出法ポリスチレンフォーム：商品名スタイロフォーム）を被せてアルミ粘着テープで固定した。これは、熱電対の感温部が直接外気に触れるのを避けるためと、周囲にあるものや壁とのふく射による直接の熱交換を避けるためである。

Fig. 2 に熱電対の配置の様子を示す。試験体放熱面と試験体－ヒータ接触面に、それぞれの面中央を原点に、十字状に 75 mm 間隔で 5 つの熱電対を配置した。ただ

Fig. 1 Schematic diagram of measurement apparatus

Fig. 2 Arrangement diagram of thermocouples

し、ヒータと断熱材の間（ヒータ下部）の測温点は中央の1点とした（図中の温度 θ_l ）。

エネルギー校正には押出法ポリスチレンフォーム（商品名スタイロフォーム）を標準物質として使用した。押出法ポリスチレンフォーム（No1: 303 mm×302 mm、厚さ 19.7 mm、かさ密度 26 kg/m³、No2: 303 mm×304 mm、厚さ 19.7 mm、かさ密度 26 kg/m³）の熱伝導率を、（一財）建材試験センターの保護熱板法（GHP 法、2 枚法）に基づく熱伝導率測定装置により測定し、その値を標準値としてエネルギー校正を行った。押出法ポリスチレンフォームの熱伝導率の近似式は、次の通りである[6]。

$$\lambda = 0.0341 + 1.65 \times 10^{-4}\theta \quad (3)$$

ここで、 θ は試験体の平均温度、 λ は熱伝導率である。

4. 試験体

フュームドシリカをベースとした親水性ナノ粒子断熱材を試験体とした。試験体は、摩砕式ミルによって製造した[1,2]。かさ密度や空隙率、質量、大きさなどを Table 1 に示す。

熱伝導率測定では、室温大気中にて長時間保管した同質同形状の 6 つの試験体を約 300 mm×300 mm となるように配置した。配置については、試験体設置面（約 300 mm×300 mm）の中央に試験体同士の接触面が来ないように、中央に試験体（約 150 mm×100 mm）を 3 つ並べ、その左

Table 1 Properties of fibrous fumed silica compacts prepared in this study

Specimen	Apparent density [kg/m ³]	Porosity [%]	Mass [g]	Dimension [mm]
Fibrous fumed silica compacts	391	86	69.8	151×101×11.64

Fig. 3 Water content η as a function of time t

右に半分に切断した試験体（約 75 mm×100 mm）をそれぞれ接触させて並べた。接触面には接着剤は使用せず、目視のレベルで接触面に大きな隙間がないことを確認した。ここでは、試験体の空隙率が 86% であることから、ほとんどが空隙であると考え、接触面に明らかな隙間がないかぎり、試験体中央の温度を使用する熱伝導率測定に影響をおよぼさないと判断した。

Table 1 に示される値は、上記 6 つの試験体の平均値であり、また、これら 6 つの試験体の配合はすべて、質量比でフュームドシリカが 60%、ガラス繊維が 20%、SiC 粒子が 20% で統一されている。

含水率の測定に関しては、別途、試験体と同じ配合のサンプル（約 100 mm×30 mm×10 mm）を用意して、120°C で 1 日間の乾燥による試料の質量変化から求めた。乾燥から取り出した直後の質量を測定し、その後、室内（室温約 15°C、相対湿度約 50%）に放置した状態で 10 分、30 分、1 時間、2 時間、3 時間、6 時間、18 時間、24 時間後の質量を測定し、加熱前の試料の質量を基準として、質量変化の比率を求めた。

5. 測定結果

5.1 含水率の測定結果

含水率 η の測定結果を **Fig. 3** に示す。○印が含水率の測定結果であり、横軸を対数にしているため、10 分後のデータからプロットした。含水率が負の値になっているのは、加熱前の質量を基準としているためであり、時間とともに含水量が増えていく状態を表している。

120°C の加熱炉から取り出した直後の質量を使って求めた含水率は約 2.7% (−2.7%) である。その後の時間 t に対する含水率 η の近似式を、最小自乗法により求めると、

Fig. 4 Thermal conductivity λ of Fibrous fumed silica compact

$$\eta = 0.49 \ln t - 3.47 \quad (4)$$

となった。この結果を **Fig. 3** に実線で示す。

5.2 ナノ粒子断熱材の測定結果

Fig. 4 に試験体の平均温度 θ と熱伝導率 λ の関係を示す。図中の白抜きの丸印が、今回測定した親水性ナノ粒子断熱材の熱伝導率であり、三角印は、同種類の材料を同配合で製作した試験体を周期加熱法[4]により測定した結果である。実線は周期加熱法の測定結果から得られた推定式であり、 T を試験体の絶対温度、 ρ を密度とすると次式で表される[3]。

$$\lambda = 4.3 \times 10^{-5} \rho + \frac{2.8 \times 10^{-9}}{\rho} T^3 + 0.0091 \quad (5)$$

ここで、100°C 以下の測定結果を見やすくするために **Fig. 4** の横軸を対数目盛とした。

6. 考 察

6.1 室温付近の熱伝導率

Fig. 4 より、60°C 以下の温度範囲で、Eq. (5) により推定される熱伝導率と本装置による測定結果の平均値 0.0276 W/(m·K) (破線) との差は、約 0.0012 W/(m·K) であることが分かった。これは、Eq. (5) による推定値に対して約 5% 高い結果であり、その原因として、試験体内部に含有される水分の影響が考えられる。そこで、水分がどのように熱伝導率に影響しているかを検討した。

すでに Eq. (5) に示したように、断熱材の熱伝導率 λ は、固体、ふく射、気体に寄与する熱伝導率の和として、次式のように表すことができる[5]。

$$\lambda = A\rho + \frac{B}{\rho} T^3 + \lambda_g \quad (6)$$

ここで、 A は固体伝熱に寄与する係数、 B はふく射伝熱に寄与する係数、 T は絶対温度、 λ_g は静止空気熱伝導率、 ρ はかさ密度である。

本研究では、実際に測定した試験体の熱伝導率から λ_g を差し引き、その値を Eq. (6) に当てはめて固体伝熱（第 1 項）とふく射伝熱（第 2 項）に寄与する熱伝導率に分離することで、水分が伝熱にどのように影響するのかを検討した。ここでは、含水が試験体内部の空隙の状態を変化させないと仮定しており、さらに、試験体内部の気体の熱伝導率 λ_g を Eq. (5) の右辺第 3 項に示す値

Fig. 5 Effective thermal conductivity ($\lambda - \lambda_g$) as a function of the third power of absolute temperature T^3

Table 2 Coefficients A and B in Eq. (6) in the previous study [3]

	Coefficient A [W·m ² /(K·kg)]	Coefficient B [W·kg/(m ⁴ ·K ⁴)]
Hydrophobic silica	2.0×10^{-5}	0.8×10^{-9}
Hydrophobic silica after heating at 400°C	2.5×10^{-5}	3.1×10^{-9}

0.0091 W/(m·K)と同じにした。この理由は、既往の研究[3]において、同様のナノ粒子断熱材の気体の熱伝導率が、ほぼ一定であることが示されているためである。ナノ粒子により形成されている微小空隙が、気体の平均自由行程を制限するため、ナノ粒子断熱材の気体の熱伝導率が一定になっている。今回は、この考えに基づき気体の熱伝導率を一定値 0.0091 W/(m·K)とした。そして、60°C 以下で測定した熱伝導率 λ から λ_g を差し引いた値を、試験体平均温度（絶対温度 T ）の 3 乗に対してプロットし、その近似直線の切片、傾きおよびかさ密度から、Eq. (6) の右辺にある係数 A と B をそれぞれ求めた。結果を Eq. (7) と Fig. 5 に示す。

$$\lambda = 4.5 \times 10^{-5} \rho + \frac{1.3 \times 10^{-8}}{\rho} T^3 + 0.0091 \quad (7)$$

ここで、図中の白抜きの丸印は 60°C 未満で測定された熱伝導率、黒丸印は 60°C 以上での値であり、参考として記した。実線が、0.0091 W/(m·K) を差し引いた Eq. (7) による計算結果である。図中の一点鎖線は、比較のため描いた 0.0091 W/(m·K) を差し引いた Eq. (5) の計算結果である。

Eq. (5) と Eq. (7) の比較から、固体伝熱に寄与する係数 A にはほとんど差はなかったが、ふく射伝熱に寄与する係数 B には約 4.6 倍の差があることが分かった。したがって、熱エネルギーが試験体内部に存在する水の部分を伝播するのではなく、水が存在することにより、熱ふく射が散乱されにくくなることで、熱伝導率が上昇した可能性があることが示唆された。

Lian らの研究[3]でも同様の傾向が示されており、疎水基を持った試験体と、持たない試験体とでは、係数 A にはほとんど差がなく、係数 B では約 4 倍もの差があった。結果の抜粋を Table 2 に示す。

熱エネルギーが、ナノ粒子間を伝播するのとは別に、並列に熱伝導率の高い水の部分を通して伝播されることで、熱伝導率が高くなっていると予想していた。しかしながら、本測定の結果から、水分によりふく射エネルギーの散乱効果が大きく変化して、熱伝導率が大きくなってしまった可能性が出てきた。既往の研究[2]から、試験体内部におけるふく射の散乱は、微粒子（本実験では SiC 粒子）の含有量に大きく依存することが分かっている。したがって、今回の結果と併せると、SiC 粒子とナノ粒子との間に存在している水分が、熱ふく射に対する SiC 粒子の屈折率を変化させ、熱伝導率を高めた可能性が示唆された。

6.2 100°C 付近の熱伝導率

今回、Fig. 4 に示すように、本装置の測定結果（白抜きの丸印）と周期加熱法によるそれ（黒抜きの三角印）との間に、100°C を頂点とするカスプ波形を確認することができた。このカスプ波形が発生する原因としては、含まれていた水分の 100°C 付近における蒸発が考えられる。すなわち本測定では、試験体に含まれる水分の蒸発により生じた吸熱も含めて、フーリエの式を使って熱伝導率を求めているため、カスプ波形が生じたと考えられる。そこで、この吸熱が、熱伝導率測定にどの程度の影響を与えているかを大雑把に見積もった。

水分の蒸発潜熱を q_w 、質量含水率を η 、試験体の質量を m 、蒸発に要する時間を Δt 、試験体にかかる温度差を $\Delta\theta$ 、試験体の厚さを d 、熱流面積を S とすると、

$$\frac{q_w \cdot (\eta/100) \cdot m}{\Delta t} = \lambda_e \frac{\Delta\theta}{d} S \quad (8)$$

と表せる。ここで、 λ_e は熱伝導率と同じ単位を持ち、フーリエの式と同じ形をした式を満たす係数である。一方、 Δt を熱エネルギーが試験体全体に拡散したときの時間と仮定すると、

$$\kappa \cdot \Delta t = L \cdot d \quad (9)$$

となる。ここで、 L は熱流面積を正方形とした場合の一片の長さ、 κ は試験体の熱拡散率である。

Eqs. (8), (9) より Δt を消去して整理すると係数 λ_e は、

$$\lambda_e = \frac{q_w \cdot (\eta/100) \cdot m \cdot \lambda}{\Delta\theta \cdot S \cdot L \cdot \rho c} \quad (10)$$

となる。ここで、 λ は試験体の水分の蒸発の影響を受けていない熱伝導率、 ρ は試験体のかさ密度、 c は試験体の比熱として次式を使った。

$$\kappa = \frac{\lambda}{\rho c} \quad (11)$$

今回の試験体および測定条件である $c = 1000$ J/(kg·K)、 $m = 0.07$ kg、 $L = (0.15 \times 0.1)^{0.5}$ m、 $q_w = 2257 \times 10^3$ J/kg、 $S = 0.15 \times 0.1$ m²、 $\Delta\theta = 20^\circ\text{C}$ （平均温度が 100°C 以上で測定したときの温度差）、 $\lambda = 0.0262$ W/(m·K)（Eq. (5) を使って求めた 100°C における熱伝導率）、 $\rho = 391$ kg/m³、 $\eta = 2.7\%$ を Eq. (10) に代入すると、

$$\lambda_e = 0.0078 \text{ [W/(m·K)]} \quad (12)$$

となる。したがって、得られた係数 λ_e は、熱伝導率測定時における水分の蒸発による影響と考えられ、測定値に約 0.0078 W/(m·K)程度の増加を促すと推測される。

一方、Fig. 4 に示すように 30°C~60°C における平均値 0.0276 [W/(m·K)]に対して、100°C 付近の測定結果は 0.030 [W/(m·K)]以上の高い値になっており、両者の差は 0.0024 W/(m·K)以上となる。したがって、100°C から 200°C の間に最大値が存在するとすれば、Eq. (12) に示す値はほぼ妥当であると考えられる。

今回使用した含水率評価方法は、加熱した試料を室内へ放置した状態で測定するものであり、正確には熱伝導率測定中 (100°C) の平均温度における含水率ではない。よって、ここでは 100°C 付近で含まれていた水分がすべて蒸発したと仮定した結果である。また、先にも述べたように、本装置による熱伝導率測定では、所望の温度において約 5 時間保持した後、最後の 1 時間の各部の平均温度を使用して熱伝導率を求めている。したがって、時間とともに試験体内部の含水率は変化していると考えられる。ただし、試験体の内部は空気平均自由行程よりも小さな空隙で満たされているため、グラスウールやロックウールのような一般的な断熱材とは異なり、空気分子

が、完全ではないが閉じ込められている状況にあると想定できる。よって、ある程度の密閉空間での含水率を想定できると考え、水蒸気移動や水分移動を無視し、定常状態が保たれていると仮定して測定結果を解析している。このような仮定の下で得られた推定値であることを考慮して妥当な値と判断した。

7. 結 言

室温から 80°C 付近の温度範囲で断熱材の熱伝導率を測定できる装置を用いて、フュームドシリカを使った親水性ナノ粒子断熱材の熱伝導率を測定した。その結果と、推定式による室温付近の熱伝導率 (推定値) とを比較したところ、含水の影響がない場合に予想される熱伝導率に対して、水分が約 3%存在すると熱伝導率が約 5%高くなることが分かった。これについて、熱伝導率を固体、ふく射、気体に寄与する熱伝導率に分離して検討した結果、熱伝導率が高くなるのは、試験体内に含まれる水が、ふく射を散乱させる効果を低下させているためであることが示唆された。さらに、100°C 付近では水分の蒸発により、温度と熱伝導率の間にカスプ波形的な変化が生じている可能性が示された。

Nomenclature

A	: constant in Eq. (6)	[W·m ² /(K·kg)]	$\Delta\theta$	: temperature difference	[°C]
B	: constant in Eq. (6)	[W·kg/(m ⁴ ·K ⁴)]	κ	: thermal diffusivity	[m ² /s]
c	: specific heat	[J/(kg·K)]	λ	: thermal conductivity	[W/(m·K)]
d	: thickness of specimen	[m]	λ_e	: constant in Eq. (8)	[W/(m·K)]
L	: one side length of heat flow area	[m]	ρ	: apparent density	[kg/m ³]
m	: mass	[kg]			
Q	: amount of heat	[W]	Subscript		
q_w	: latent heat of evaporation	[J]	c	: cooling surface of specimen	
S	: heat flow area	[m ²]	g	: gas	
T	: absolute temperature	[K]	h	: heating surface of specimen	
t	: time	[min]	l	: surface between heater and thermal insulation	
Δt	: time to evaporate	[s]	loss	: heat loss	
η	: water content	[%]	t	: direction of thickness of specimen	
θ	: Celsius temperature	[°C]			

References

- [1] T. Ohmura, I. Abe, Y. Ito, K. Sato, H. Abe, M. Naito, Development and evaluation of nanoporous materials, J. Soc. Powder Technol., Japan 46 (2003) 461–466.
- [2] T. Ohmura, Y. Ito, I. Abe, H. Abe, M. Naito, Fabrication and evaluation of thermal insulation materials by using nanoparticle/fiber composites for high temperature, J. Soc. Powder Technol., Japan 46 (2003) 806–812.
- [3] Tseng-Wen Lian, A. Kondo, T. Kozawa, T. Ohmura, Wei-Hsing Tuan, M. Naito, Effect of fumed silica properties on the thermal insulation performance of fibrous compact, J. Ceramics International 41 (2015) 9966–9971.
- [4] T. Ohmura, Measurement of thermal conductivity of fibrous insulation using guarded hot plate method and cyclic heat method, Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour. 9 (2001) 17–22.
- [5] T. Ohmura, M. Onodera, M. Naito, Estimation method for attenuation coefficient of thermal radiation in thermal insulators by using thermal conductivity, J. Appl. Phys. Japan 50 (2011) 11RE03.
- [6] N. Obata, S. Ohta, I. Takewa, N. Tsuchiyama, R. Fujiwara, Y. Nakamura, T. Ohmura, Properties of thermal conductivity of familiar thermal insulation, The 37th Japan Symposium on Thermophysical Properties (2016) B311 (pp. 264–266).