

連続昇温過程における熱物性値の測定

大黒正敏*・寺井孝男**

Measurement of Thermophysical Properties in Continuous Heating Process

Masatoshi DAIKOKU* and Takao TERAI**

Abstract

Unsteady heat flux method is applied to determine thermophysical properties in continuous heating process. Effective thermal conductivity and diffusivity of packed bed layer are measured respectively for fine particles of cellulose and PMMA which are standard materials for flame spread tests. It is found that the thermophysical properties of cellulose increase with temperature and once decrease due to the pyrolysis and the thermophysical properties of PMMA continuously increase with the increase of temperature.

Keywords: thermophysical properties, thermal conductivity, thermal diffusivity, cellulose, PMMA, flame spread

1. 緒 言

物体の熱伝導率、熱拡散率等の熱物性値は、一般に温度依存性を持っており、物体を加熱・冷却する操作を効率よく行うために必要不可欠な情報である。また、新素材¹⁾が次々に開発される現状では、正確な熱物性値情報の重要性は、増すばかりであるが、それらは販売戦略として公表されないことが多い。また、在来の物質に関しても、信頼できる実測値が不足している場合が少なくない。

一方、建築材料関連研究においても、新素材の熱物性値が必要であることは言うまでもない。さらに、通常の建築材でも、パーティクルボードのように表面と内部とで性状や空隙率等の特性が異なっていたり²⁾、また、均質であっても、熱的に厚い（ビオ数 $Bi > 0.1$ ）材料³⁾では、内部に温度分布を持つようになる。このような

場合、材料の加熱、熱分解、着火等の過程を考慮して室内火災における複雑な燃え拡がり現象等を解析するには、各温度における熱物性値は当然のことながら、使用環境に応じた加熱条件、かつ広い温度範囲での熱物性値が必要となる。しかしながら、現状では、それらの条件を満足する実測値は意外なほど少ない。

そこで、本研究では、室内火災における燃え拡がり現象等の解析に必要な木質系材料の成分であるセルロース、火災に関する試験等の標準材料として、しばしば用いられる PMMA (Polymethylmethacrylate: 通称アクリル樹脂) 微粒子層の昇温過程における熱物性値（有効熱伝導率および有効熱拡散率）を周期加熱法によって求めることを試みた。

2. 測定原理^{4),5)}

本研究では、図 1 に示すような半径 b の円筒試料容器壁面 ($r=a$) から、周期 t_p なる正弦波状の熱流束を試料に与える測定系を用いる。試

平成 9 年 10 月 15 日受理

* 機械工学科・助教授

** 機械工学科・技師補

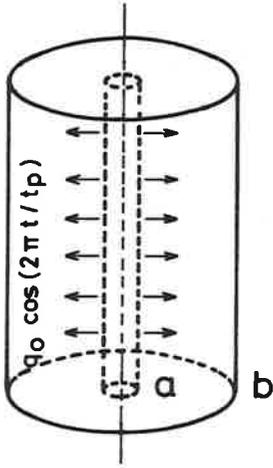


図1 測定原理

料内 ($a \leq r \leq b$) の熱伝導方程式および初期条件, 境界条件は以下で与えられる。

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \kappa \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right] \quad (1)$$

初期条件;

$$\theta = 0 \quad \text{at} \quad a \leq r \leq b \quad (2)$$

境界条件;

$$-\lambda \frac{\partial \theta}{\partial t} = q_0 \cos \left[\frac{2\pi t}{t_p} \right] \quad \text{at} \quad r = a, \quad \text{for} \quad t > 0 \quad (3)$$

$$\theta = 0 \quad \text{at} \quad r = b, \quad \text{for} \quad t > 0 \quad (4)$$

時間がじゅうぶんに経過した後では, この熱伝導方程式の解 θ は, 温度波の位相遅れ ϕ , 無次元温度振幅 $\bar{\eta}$, 無次元時間 $\tau (= \kappa t/a^2)$ を用いれば, 次の式で表される。

$$\theta = \eta \cos \left[\frac{2\pi \tau}{F_0} - \phi \right] \quad (5)$$

$$\eta = \frac{q_0 a}{\lambda} \bar{\eta} \quad (6)$$

ここで,

$$F_0 = \frac{\kappa t_p}{a^2} \quad (7)$$

はフーリエ数と呼ばれる無次元数である。ふたつの幾何学的に相似な物体に関して, これが等

しければ, 物体中の温度分布, 等温線, 熱流束等が相似になることを意味している。

位相遅れ, 無次元温度振幅は Kelvin 関数を用いて, 次のように表される。

$$\phi = \tan^{-1} \frac{-A\text{ber}'(\xi R) + B\text{ber}(\xi R) - C\text{kei}(\xi R) + D\text{ker}(\xi R)}{A\text{ber}(\xi R) + B\text{bei}(\xi R) - C\text{ker}(\xi R) + D\text{kei}(\xi R)} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \bar{\eta} = & \left[\{ A\text{ber}'(\xi R) + B\text{bei}(\xi R) \right. \\ & + C\text{kei}(\xi R) + D\text{ker}(\xi R) \}^2 \\ & + \{ -A\text{ber}(\xi R) + B\text{ber}(\xi R) \\ & \left. - C\text{kei}(\xi R) + D\text{kei}(\xi R) \}^2 \right]^{0.5} \quad (9) \end{aligned}$$

なお, A~D は次式を満たす係数である。

$$\begin{vmatrix} \text{ber}'(\xi) & \text{bei}'(\xi) & \text{ker}'(\xi) & \text{kei}'(\xi) \\ -\text{bei}'(\xi) & \text{ber}'(\xi) & -\text{kei}'(\xi) & \text{ker}'(\xi) \\ \text{ber}(\xi R_b) & \text{bei}(\xi R_b) & \text{ker}(\xi R_b) & \text{kei}(\xi R_b) \\ -\text{bei}(\xi R_b) & \text{ber}(\xi R_b) & -\text{kei}(\xi R_b) & \text{ker}(\xi R_b) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \xi^{-1} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} \quad (10)$$

ただし,

$$\xi = \sqrt{\frac{2\pi}{F_0}} \quad (11)$$

ここで, $R = r/a$, $R_b = b/a$ 。

試料径 b が r に比べてじゅうぶん大きい場合, $\text{ker}(\xi R_b) = 0$, $\text{kei}(\xi R_b) = 0$ が近似的に成り立ち, $\bar{\eta}$ および ϕ は以下のように簡略化される。

$$\phi = \tan^{-1} \frac{\text{kei}'(\xi)\text{ker}(\xi R) - \text{ker}'(\xi)\text{kei}(\xi R)}{\text{ker}'(\xi)\text{ker}(\xi R) + \text{kei}'(\xi)\text{kei}(\xi R)} \quad (12)$$

$$\bar{\eta} = \sqrt{\frac{\text{ker}^2(\xi R) + \text{kei}^2(\xi R)}{\frac{2\pi}{F_0} [\text{ker}^2(\xi R) + \text{kei}^2(\xi)]}} \quad (13)$$

したがって, 任意の位置 r における温度波 θ の位相遅れ ϕ は, フーリエ数 F_0 の関数となり, 温度振幅 η はフーリエ数, 熱伝導率 λ および熱流束 q_0 の関数で与えられる。すなわち, 温度波

を測定し、その位相遅れおよび温度振幅を求めれば、式 (11)、(12) から F_0 が定まり、式 (7) から熱拡散率 α を決定できる。また、同時に式 (13) から無次元振幅が定まり、式 (6) から熱伝導率 λ を決定できる。

本研究においては、試料全体を連続的に加熱することによって広い温度範囲における熱物性値を迅速に測定するが、この場合でも、求めた温度波から周期的変動分を取り出せれば、本測定原理が適用できる。

3. 測定装置

図2に試料容器を示す。ステンレス製円筒容器全体(内径40 mm×長さ104 mm)は電気炉で連続的に加熱、昇温される。一方、容器中心軸に沿ってニクロム線ヒーター、それと平行に、中心軸から $r=5$ mm の位置には、クロメル-アルメル熱電対を、高純度アルミナ管で絶縁して、それぞれ、周期加熱、温度波の測定を行う。

図3は測定装置系統図である。容器中心ヒ-

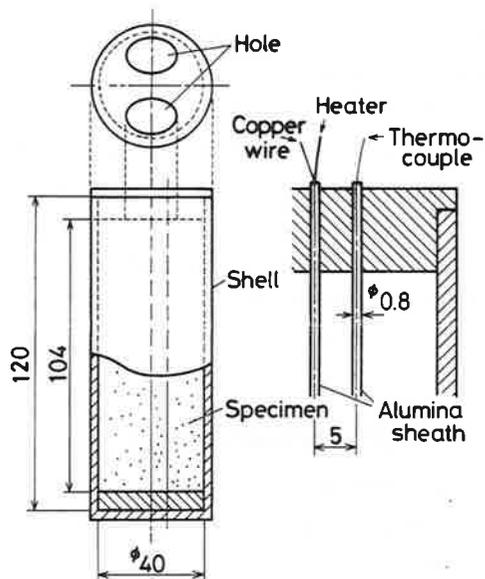


図2 円筒試料容器詳細

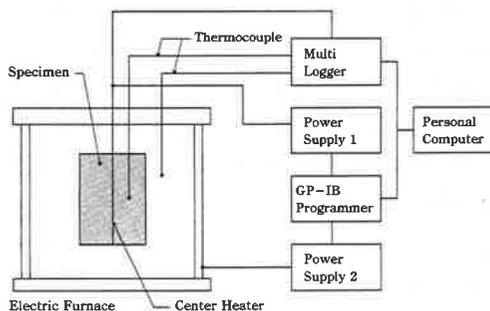


図3 実験装置系統図

ターは直流電源に接続され、パーソナルコンピュータによって正弦波状発熱量を得るよう電圧を制御する。また、試料容器が所定の昇温速度で加熱されるように、電気炉の電圧は、試料容器外壁に取り付けた熱電対出力を読みとり、目標温度に達するように電圧を制御した。

4. 測定結果および考察

4.1 反応性のない物質の熱物性値

本測定法の妥当性を検証するために、試料として、昇温過程において反応をともしない物質の粒子層における有効熱伝導率 λ_{eff} 、熱拡散率 α_{eff} の測定を行った。

図4にその一例として、ソーダガラス(粒子径0.05 mm, 密度 $2,460 \text{ kg/m}^3$)を用い、昇温速

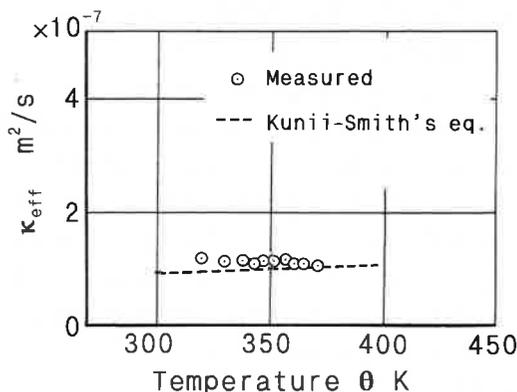


図4 ガラス粒子層の有効熱拡散率

度 0.025 K/s にて、有効熱拡散率 κ_{eff} を測定した結果を示す。図中の破線は、均一な粒子径 d_p の固体粒子（熱伝導率 λ_s ）および静止流体（熱伝導率 λ_F ）からなる空隙率 e の粉粒体層について、その有効熱伝導率 λ_{eff} を与える国井—Smith^{6),7)} の式等；

$$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_F} = \left[1 + \frac{h_{rv}d_p}{\lambda_F} \right] e + \frac{1-e}{\frac{1}{\frac{1}{\Phi} + \frac{h_{rs}d_p}{\lambda_F}} + \frac{2\lambda_F}{3\lambda_s}} \quad (14)$$

$$\kappa_{eff} = \frac{\lambda_{eff}}{C_s \rho_s (1-e) + C_F \rho_F e} \quad (15)$$

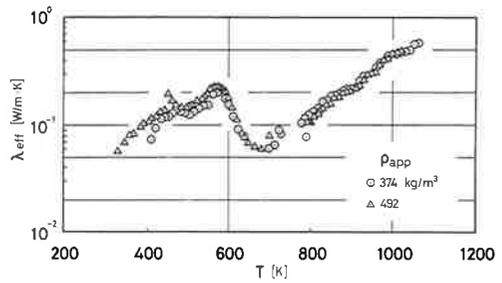
から求めた推算値である。ここで、 h_{rs} 、 h_{rv} は、それぞれ、固体粒子表面間のふく射熱伝達率、空隙間のふく射熱伝達率を示す。

ソーダガラス粒子層の有効熱拡散率の実測値は、本研究においていずれの粒子径、昇温速度の条件でも実測値と良好に一致しており、本測定法の妥当性が確認された。

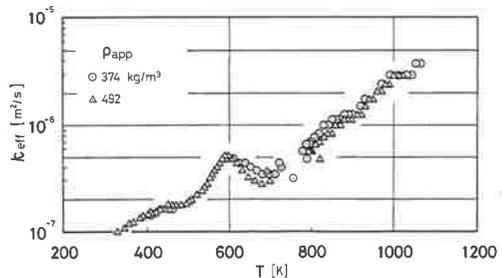
4.2 セルロース充填層の熱物性値

粒子層における有効熱伝導率等は、一般に粒子径、充填密度（見かけの密度） ρ_{app} 等に依存する。さらに、セルロースのように熱分解等の反応をともなう系では、反応熱による試料内の温度分布変化が、熱物性値の測定にも影響すると考えられる。本研究では、昇温速度を制御し、反応熱の影響による誤差を小さくするために、試料内の温度分布が可能な限り一樣になるように周期加熱ヒーター電圧を決定した。

セルロース充填層（粒子径 #200 メッシュ以上）の熱物性値の温度による変化の測定結果を昇温速度 0.05 K/s について求めた結果を図5に示す。図5(1)は有効熱伝導率 λ_{eff} 、(2)は有効熱拡散率 κ_{eff} である。図中○は、充填密度 $\rho_{app}=374 \text{ kg/m}^3$ 、△は、 $\rho_{app}=492 \text{ kg/m}^3$ の場合であるが、いずれの場合も熱物性値は温度とともに増加し、約 600 K 付近をピークにいったん減少することがわかる。



(1) 有効熱伝導率



(2) 有効熱拡散率

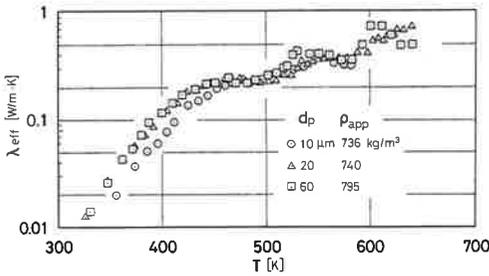
図5 セルロース充填層熱物性値の温度による変化（粒子径 #200 メッシュ以上、昇温速度 0.05 K/s）

κ_{eff} に関しては、特に 500 K 付近から上昇しているが、これはセルロースの熱分解⁵⁾ 開始に対応している。その後、熱物性値は減少する傾向を示し、700 K 付近から再び増加する。これはセルロースの熱分解が終了したことにともなう黒色に炭化した物質の熱物性値を表している。

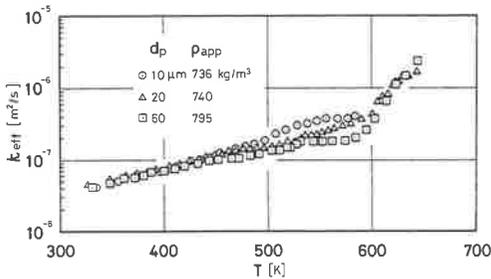
本測定結果では、セルロースの熱物性値の充填密度による影響はほとんどないことを示している。また、本研究での実験範囲；セルロースの粒子径（#40～#200 以上）、昇温速度（0.02～0.08 K/s）による差異は、ほとんど認められなかった。

4.3 PMMA 充填層の熱物性値

図6はPMMA微粒子充填層について、昇温速度 0.05 K/s の条件で、平均粒子径 10 μm （図中○）、20 μm （△）、60 μm （□）と変化させて、有効熱伝導率 λ_{eff} 、（図6(1)）および有効熱拡散



(1) 有効熱伝導率



(2) 有効熱拡散率

図6 PMMA 充填層熱物性値の温度による変化 (昇温速度 0.05 K/s)

率 κ_{eff} (図6(2)) を求めた結果である。

PMMA 単体は、373~378 K 程度で熱変形し、それ以後、374~399 K がガラス転移温度⁸⁾とされている。そのガラス転移温度まで熱伝導率は温度とともに上昇し、それ以後減少するとされている資料がある一方で、熱伝導率 λ は、0.21~0.76 W/(m·K) の範囲の値⁹⁾ をとり、その測定法が不明という報告もあり、不確かな場合も多い。

本研究のような PMMA 微粒子充填層の場合でも、有効熱伝導率 λ_{eff} は、温度とともに増加する傾向があることがわかる。 λ_{eff} は、ガラス転移温度を越えても増加を続け、470~500 K で、ほぼ一定値の 0.2 W/(m·K) となる。その後、再度 λ_{eff} は増加傾向を示すが、温度上昇とともに測定値のバラツキも大きくなる。これは、昇温過程において、PMMA 粒子層にワレ等を生じ、空隙部分が多くなり、そのため試料容器内

の空気や粒子の流動によって、測定値が変動しやすくなるためと考えられる。

熱拡散率 κ_{eff} は、温度範囲全域を通して増加傾向をもつことがわかる。常温から 450 K 程度までは、粒子径によらず κ_{eff} は、ほぼ同じ値を示すが、以後 600 K 程度までは粒子径による差異が見受けられるが、これは、同じ昇温速度でも、粒子径によって PMMA 粒子の軟化溶解速度に差異があるためと考えられる。

5. 結 言

本研究では、室内火災における燃え拡がり現象等の解析に重要なセルローズ、PMMA 微粒子層の昇温過程における有効熱伝導率、有効熱拡散率を周期加熱法によって求めることを試みた。

- (1) ガラス粒子層の熱物性値を測定し、国井-Smith の式との比較から、本測定法の妥当性を確認した。
- (2) 室内火災試験の標準材料であるセルローズ粒子層の有効熱伝導率、有効熱拡散率を、反応をとまなう連続昇温過程において測定し、それらの温度依存性を検証した。
- (3) 同様に標準材料である PMMA 粒子層の有効熱伝導率、有効熱拡散率を測定し、それらの温度依存性を検証するとともに、粒子径の影響等も検討した。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、本学の平成 8 年度国内研究員として御指導を賜りました東北大学大学院工学研究科化学工学専攻三浦隆利教授に深甚なる謝意を表します。また、本研究の一部は本学の平成 8 年度特別助成 (特定研究) によるものであり、関係各位に謝意を表す。実験遂行には、東北大学工学部化学工学科丹野庄二助手、三沢高等技術専門校 (当時) 蒔苗勇成氏

の御助力のもとに平成7年度卒研究生遠藤幸一、遠藤貴志、苫米地文亮、平成8年度卒研究生篠崎悦宏、桃野 徹、横山良樹各君の多大なる協力を得た。ここに深く感謝する。

引用文献

- 1) 蒔苗ら, 第13回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1992), pp. 150-152.
- 2) Daikoku, M., *et al.*, J. Fire Sciences, Vol. 12, (1994 Sept./Oct.), pp. 242-441.
- 3) 田中哮義, 建築火災安全工学入門, (1993), p. 225, 日本建築センター.
- 4) 日本機械学会編, 熱物性値測定法, (1991), p. 262, 養賢堂.
- 5) Daikoku, M., *et al.*, Proc. of the 3rd Asian Thermophysical Properties Conference, (1992), pp. 622-627.
- 6) 国井大蔵, 熱的単位操作 (上), (1978), p. 140, 丸善.
- 7) 日本熱物性学会編, 熱物性ハンドブック, (1990), p. 171, 養賢堂.
- 8) 松重・船津, 高分子の熱物性, (1995), p. 18, 共立出版.
- 9) 文献7), p. 272.