

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：基盤研究 (c)

研究期間：2007 ～ 2009

課題番号：19560049

研究課題名 (和文) ナノ流体の熱伝導と熱対流

研究課題名 (英文) Thermal conduction and thermal convection in nanofluid

研究代表者

木暮 嘉明 (KOGURE YOSHIKI)

帝京科学大学・医療科学部・教授

研究者番号：20016124

研究成果の概要 (和文)：優れた熱伝導性を示すナノ流体はコンピュータの CPU の冷却をはじめ多くの工業的応用が期待されている材料である。その熱伝導の機構を原子的な視点から明らかにするため、シミュレーションと実験による研究を行った。銅ナノ粒子をアルゴンの液体中に配置したナノ流体のモデルを開発し、その中で原子の集団運動や、熱伝導のシミュレーションを行った。また、熱対流のサイズ依存性の実験を行い、ナノ対流発生の機構について研究した。

研究成果の概要 (英文)：The nanofluid shows excellent thermal conductivity, and a variety of industrial applications of the material is expected. A simulation model consisted of copper nanoparticle and argon liquid is developed, and the group motion of atoms and the thermal conduction are simulated by the molecular dynamics. Experiments on size dependence of thermal convection are also performed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物理学一般

キーワード：ナノ流体、ナノ粒子、熱伝導率、分子動力学、希ガス流体

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 物質の熱伝導性は機械的強度と共に材料の最も基本的な性質の一つである。例えばコンピュータの CPU の放熱のためには高熱伝導率の材料が要求される。近年、窒化アルミやカーボンナノチューブをはじめ多くのナノ構造の高熱伝導体が開発されつつあるが、

そこではナノ構造の粒界や界面、高次構造などが本質的に関わっていると思われる。一方、水やエチレングリコール等の液体に銅や金、アルミナ、シリカ、ダイヤモンドなどのナノ粒子浮遊させたナノ流体 (nanofluid) は高い熱伝導性を示すことが発見され、注目を集めている。例えばエチレングリコールにわず

が 0.3 vol% の銅のナノ粒子をまぜただけで熱伝導率が 40% も増加するなど、顕著な効果が観測されている。高熱伝導性の流体はヒートパイプの作業物質など広い分野での活用が期待されている。これにはナノ粒子-液体界面での原子の運動や粒子のブラウン運動、それによって起こる対流が関わっているというモデルが提案されているが、確定的ではない。

(2) 従来の固体の熱伝導の理論は結晶中の不純物、同位元素、転位、粒界等の格子欠陥によるフォノン散乱とフォノン同士の相互作用（非調和性によるフォノン散乱）を基礎に構築されてきた。そこでは欠陥は均一に物質中に分布していると仮定し、フォノンについてのボルツマンの輸送方程式を緩和時間近似で解くことにより熱伝導率を計算してきた。そして、この原理により結晶の熱伝導率の温度依存性を解析することにより、格子欠陥によるフォノン散乱の強度が求められてきた。木暮と連携研究者の蕪木は長年、温度波法やレーザーフラッシュ法、熱線法などの熱伝導率測定の手段を開発すると共に、それらを用いてフォノンと転位との相互作用の研究を行ってきた。それと共に熱伝導の分子動力学シミュレーションや転位によるフォノンの理論的計算も行ってきた。その詳細は木暮の著書「フォノンとは何か」の中で詳しく述べてある。一方、液体の熱伝導は波動的なフォノンではなく、個々の原子の運動が不規則な衝突を繰り返しながら伝搬することによって起こる。それは気体の熱伝導や粘性が気体分子運動論により説明される状況と似ているが、液体は密度が 1000 倍も大きいので原子間の相互作用が強く、複雑である。従って、ミクロな視点からの理解はあまり進んでいない。現象論的には気体の熱伝導率は温度と共に大きくなるのに対し、液体の場合には逆に温度と共に小さくなることが知られている。また、液体中では対流による熱伝導も特に高温では重要になってくる。しかしながら熱対流は加熱の方法や境界条件など多くの要素に依存し、単に物質の性質だけでは決まらない複雑な側面をもっている。膨大な実用的なデータが蓄積されている反面、基本的な理解は進んでいないのが現状である。

## 2. 研究の目的

- (1) ナノ流体の熱伝導の機構を原子的な視点から明らかにするため、モデルを構築し、熱伝導についての実空間での分子動力学シミュレーションを行う。
- (2) ベナール対流のサイズ依存性の実験を行いナノ流体における熱対流の役割を明らかにする。

(3) ナノ流体の研究をもとに、固体、液体およびそれらの界面を含むナノ構造での熱平衡について研究する。

## 3. 研究の方法

### (1) ナノ流体のシミュレーション

#### ① シミュレーションモデル

一辺がおおよそ 10 nm の立方体の基本セルの中央部に銅のナノ粒子を配置し、その周囲をアルゴン原子で満たしたモデルを構築する。銅のナノ粒子は分子動力学法の計算で、熔融状態の銅を徐冷して形成した多結晶で、おおよそ 10000 個の原子で構成される。またその周囲を 18000 個のアルゴン原子で囲んだ。

#### ② 原子間ポテンシャル

銅原子間の相互作用は我々が開発した原子挿入法ポテンシャルで表した。一般に金属では伝導電子の存在のため多体的な相互作用をする。原子挿入法ポテンシャルは電子密度関数とペアポテンシャル関数の和で表され、前者は引力、後者は斥力に寄与する。一般に複雑な関数形で表されるが、我々のポテンシャルは比較的単純な形で 5 つのパラメータを含む。それらのパラメータは弾性定数や凝集エネルギーなどの実験値から決定される。図 1 の緑の曲線は電子密度、青の曲線はそのエネルギーへの寄与、黒の曲線はペアポテンシャルも含めた全エネルギーを 2 原子間の距離に対してプロットしたものである。一方、アルゴン原子間の相互作用はよく知られたレナード・ジョーンズポテンシャルで表した。図 1 の赤の曲線はそのエネルギーである。また、銅とアルゴン原子間の相互作用はよくわからないがレナード・ジョーンズポテンシャルで近似することにした。

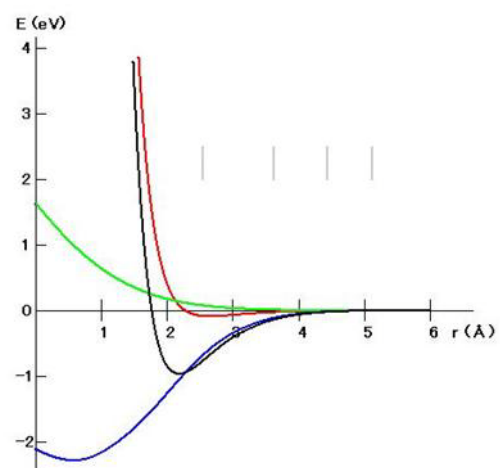


図 1 ポテンシャル関数

### ③ 分子動力学法

分子動力学法では個々の原子に働く力をポテンシャルから求め、ニュートンの運動方程式を数値積分することにより、短い時間間隔  $\Delta t$  毎に原子の速度と位置を次々に求めていく。 $\Delta t$  の値として  $2 \times 10^{-15}$  sec を選んだ。この値は原子の熱振動の周期の 1/100 程度の値であり、熱的状态を再現するのにも十分小さな値である。温度  $T$  と原子の速度の自乗平均  $\langle v^2 \rangle$  の間には  $m \langle v^2 \rangle = 3kT$  の関係がある。この関係を基に温度制御をおこなった。シミュレーションモデルの境界条件としては、周期的境界条件を採用した。

### (2) 熱対流の実験

金属製のトレイに数 mm 程度シリコンオイルを注ぎ、下面を加熱すると六角形を基調とするベナール対流が現れる。通常あらかじめアルミ粉を混ぜておくと形状の観察がしやすくなるが、アルミ粉の存在により対流の様子が変化することも考えられる。最近普及してきたサーモグラフィーを用いることにより、アルミ粉なしでも対流の形状を観察することができる。また、サーモグラフィーを用いることにより温度についての定量的な情報も得られる。

## 4. 研究成果

### (1) ナノ流体のシミュレーション

#### ① 銅のナノ粒子の形成

初期条件として約 10000 個の銅原子を fcc 構造の立方体に配置しておく (図 1 A)。この原子の集合体にランダムな速度を与え、温度が 1400 K を超えると結晶は熔融状態で球形となる (図 1 B)。1500 K 以上に加熱し、しばらく放置した後、ゆっくり冷却する。ゆっくりといってもシミュレーションでは 10 万ステップ程度 ( $2 \times 10^{-10}$  s) で 1000 K 冷却する

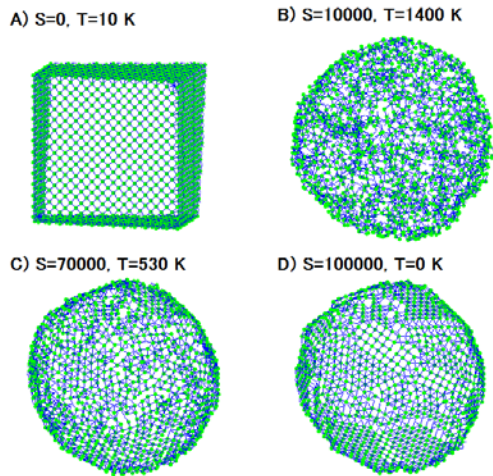


図 2 銅のナノ粒子の形成

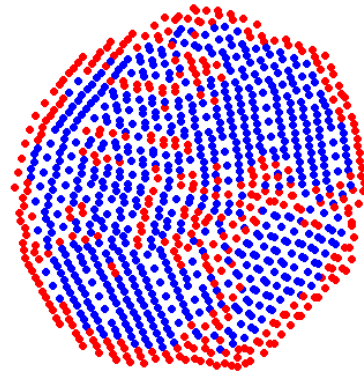


図 3 ナノ粒子の断面

のでかなり急速である。その結果かなり不規則であるが表面の多くが  $\{111\}$  面で囲まれた銅のナノ粒子が形成される (図 2 D)。その断面を図 3 に示す。この図でポテンシャルエネルギーが  $-3.49$  eV 以上の原子を赤丸で示してある。Fcc 構造の銅原子のポテンシャルエネルギーは  $-3.53$  eV 程度である。ナノ粒子は異なる方向のを向いた微結晶の集まりであり、その界面付近にエネルギーの大きな原子が分布していることがわかる。

#### ② ナノ流体のシミュレーション

熔融状態から徐冷して作製した銅ナノ粒子の周囲にアルゴン原子を fcc 構造に配置してナノ流体の 0 K での初期状態を準備する (図 4)。流体にアルゴンを選んだ理由は融点が銅に比べて低く、固体の銅と液体のアルゴンが同じ温度で実現できるからである。アルゴンよりも水の方が現実的であるが、水素結合を含む水のポテンシャルは複雑であり、現段階では使用できない。

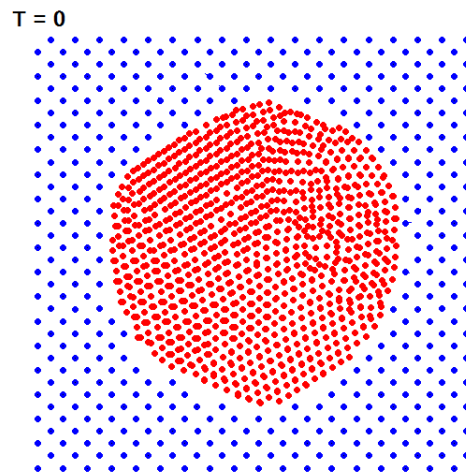


図 4 ナノ流体の初期状態

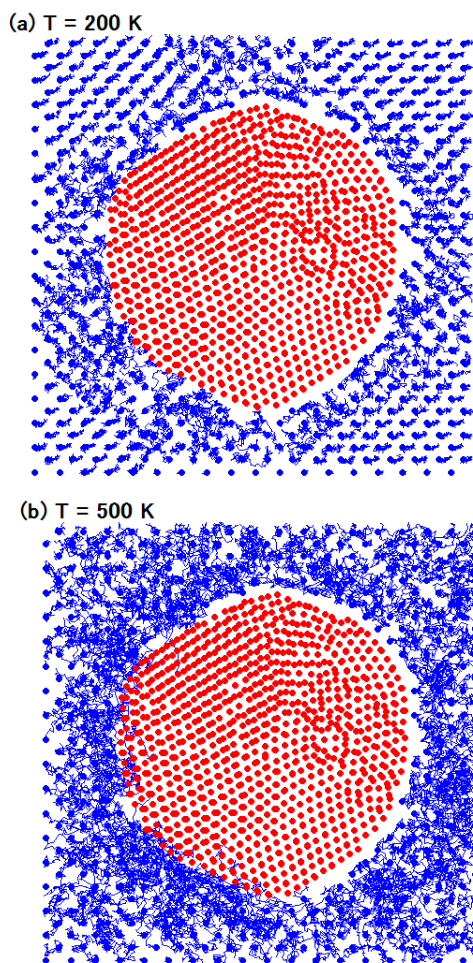


図5 一定温度での原子の軌跡  
(a) 200 K, (b) 500 K。

次に銅およびアルゴンの温度を上昇させ、温度を 200 K または 500 K に保持したときの原子の軌跡を図5に示す。200 K では銅ナノ粒子周辺でのアルゴン原子の動きが活発になっているが周辺では平衡点付近に留まっていることがわかる。500 K ではほとんど全てのアルゴン原子が熔融状態になる。アルゴンの融点は 83.8 K、沸点は 87.3 K であり、200 K や 500 K では当然気体である筈であるが、今のシミュレーションは体積一定の条件で行っているの、液体状態に押さえられていると思われる。

### ③ 界面での熱伝達

ナノ粒子と液体間の熱伝達を調べるため、銅ナノ粒子のみを加熱したときの液体の温度変化を計算した。その結果を図6に示す。ナノ粒子は一律に加熱され、1700 step で設定の 500 K に達する。液体アルゴンの温度は指数関数的に上昇してゆくことがわかる。この温度変化には固体-液体間の熱抵抗と液体

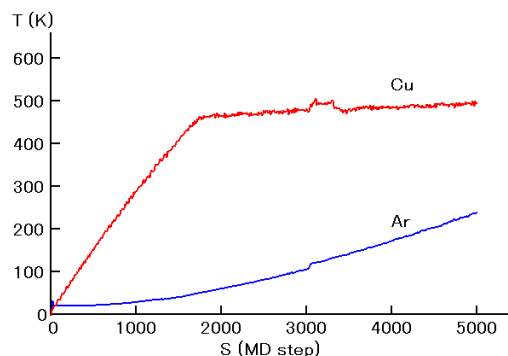


図6 ナノ粒子を加熱したときの液体の温度変化。

中での熱拡散率が関係する。モデルのナノ粒子-液体系でのこれらの物理量の評価は今後シミュレーションで決定される筈である。

### (2) 熱対流の実験

液体（シリコンオイル）を入れたトレイを加熱して数分で多角形の対流セルが現れる。アルミ粉をまぜて対流を可視化した写真の例を図7に示す。中心部から加熱された液体が湧き上がり、周辺の直線的な部分から潜っていく対流運動が観察された。セルの大きさは液体層の厚さに関係し、厚くなる程セルの大きさも大きくなっている。図7の(a)と(b)では厚さが2倍以上ことになっており、セルの大

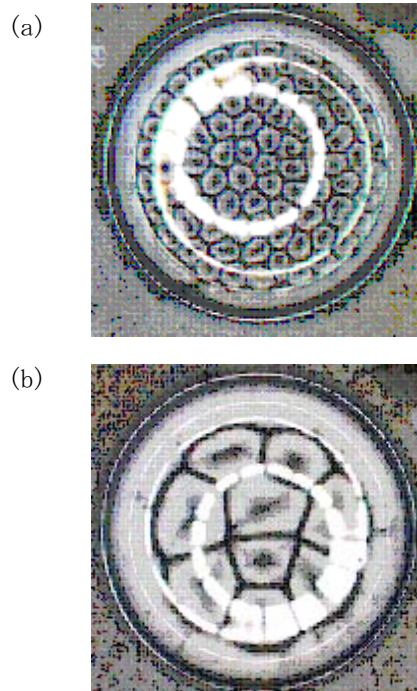


図7 液体の厚さを変えたときの対流セルの変化。(a)厚さ 1.07 mm, (b) 2.25 mm。

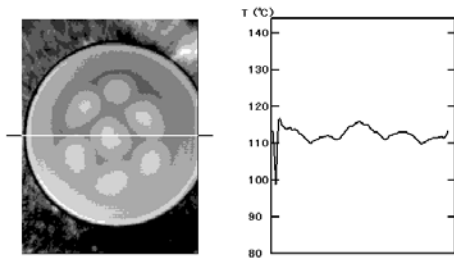


図8 サーマグラフィで撮影した熱対流と直線上の温度変化。

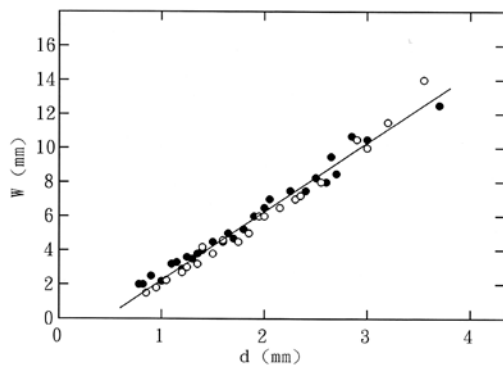


図9 対流セルの水平方向のサイズ  $W$  と液体の厚さ  $d$ 。

大きさもそれにほぼ比例していることがわかる。サーモグラフィを用いると表面の温度変化を測定することができる。図8の左の写真はサーモグラフィによる温度変化の画像であり、白い部分が温度の高い部分である。写真中央部の水平な直線に沿った温度変化を右側のグラフに示す。画像とグラフから対流の中心部と周辺では最大  $5^{\circ}\text{C}$  程度の温度差があることがわかる。この温度差は対流のサイズによっても変わる。ただし、サーモグラフィで液体の温度を測定する場合、どの深さの液体から放射される赤外線を検出して温度を測定しているかにも注意する必要がある。

図9は直径 3 cm のアルミニウムのトレイに様々な厚さのシリコンオイルを入れたときにできる対流セルの大きさ  $W$  と厚さ  $d$  の関係をプロットしたもので、ほぼ直線的な関係が見て取れる。最小自乗法でフィットすると、 $W$  と  $d$  の間に

$$W = 4.0d - 1.8 \text{ [mm]}$$

の関係が求められた。 $d$  の大きな領域でセルの大きさが厚さの4倍であることは、すでに報告されている結果と一致する。ただし  $-1.8$  mm の定数項が存在することは、 $d$  の小さな領域で  $W$  と  $d$  の関係が非線形になることを

意味する。 $d$  が小さくなると対流の駆動力として重力の外に表面張力の不均一性も関わってくることが知られている。従って  $d$  の小さな極限での熱対流とナノ粒子界面での流体の運動には共通の要素が存在する可能性がある。実験的には微細な対流を記録するための「顕微サーモグラフィ」の開発が強く望まれる。超微細な対流の観察と分子動力学によるシミュレーションを組み合わせることにより本研究の更なる発展が期待される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Y. Kogure, T. Kosugi, T. Nozaki and M. Doyama, Simulation of mechanical response and internal friction by point defects, Mater. Sci. Eng. A, 査読有, A521-522 (2009) pp.30-33.
- ② Y. Kogure, m. Doyama, Y. Inoue, T. Yoshiie, Q. Xu, Y. Hayashi and Z. Cao, Transmission Electron Images Using 204Tl, KURRI Progress Report, 査読有, 2008 (2009) p. 194.
- ③ Y. Kogure, T. Kosugi, H. Aoki, T. Nozaki, M. Doyama, Simulation of Dislocation Dynamics in Copper, Trans. Mater. Res. Soc. Jp., 査読有, 33 (2008) pp.245-248.
- ④ Y. Kogure, M. Doyama and T. Nozaki, Molecular dynamics simulation of lattice vibration and elastic properties in nanoparticles, J. Phys. Conf. Series, 査読有, 92 (2008) 012055, pp1-4.
- ⑤ Y. Kogure, T. Kosugi and T. Nozaki, Simulation of dislocation-phonon interaction in metals, J. Phys. Conf. Series, 査読有, 92 (2008) 012137, pp1-4.

[学会発表] (計 5 件)

- ① Y. Kogure, T. Kosugi and T. Nozaki, Interaction of Phonons with Dislocations, The 13<sup>th</sup> Intern. Conf. on Phonon Scattering in Condensed Matter, April 20, 2010, National Taiwan University, Taiwan.
- ② Y. Kogure, T. Kosugi and H. Kaburaki, Phonon Propagation in Nanoparticles Dispersed in Liquids - A Model for Nanofluid, MRS fall meeting 2009, Dec. 1, 2009, Hynes Convention Center, Boston.
- ③ Y. Kogure, M. Doyama and T. Nozaki, Simulation of Plastic Deformation in

Nanoparticles, MRS fall meeting 2009,  
Dec. 1, 2009, Hynes Convention Center,  
Boston.

- ④ Y. Kogure, T. Kosugi and T. Nozaki, MD  
Simulation of Dislocation Dynamics in  
Copper, MRS fall meeting 2009, Dec. 1,  
2009, Hynes Convention Center, Boston.
- ⑤ Y. Kogure, T. Kosugi, H. Aoki, T.  
Nozaki and M. Doyama, Simulation of  
dislocation dynamics in copper, 17<sup>th</sup>  
Iketani Conf. The Doyama Symposiun on  
Advanced Materials, Sep. 6, 2007,  
Yayoi Auditorium Ichijo Hall, The  
University of Tokyo.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

木暮 嘉明 (KOGURE YOSHIAKI)  
帝京科学大学・医療科学部・教授  
研究者番号：20016124

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

小杉 俊男 (KOSUGI TOSHIO)  
帝京科学大学・医療科学部・教授  
研究者番号：10153545  
蕪木 英雄 (KABURAKI HIDEO)  
日本原子力研究開発機構・システム計算科  
学研究センター・研究主席  
研究者番号：10360413