



〈技術レポート〉

断熱材の比熱測定方法に関する研究

—非定常熱伝導率測定における比熱の評価—

浜松研究所 RD部門 大村 高弘
坪井 幹憲

各種熱伝導率測定方法の中で非定常法による測定は、熱的外乱の大きい高温領域や真空下において、非常に有利な測定方法である。そこで、非定常法の一つである周期加熱法を使って、高温域および真空下における熱伝導率測定方法の検討を行ってきたが、周期加熱法は、熱拡散率を測定する方法であるため、これに試験体の比熱と嵩密度をかけ算して熱伝導率を求めることになる。従って、より正確な熱伝導率を得るためには、正確な比熱測定を行う必要がある。しかし、高温域での正確な比熱測定は非常に難しく、レーザフラッシュ法等の限られた装置でしか計測できない。そこで、従来、DSCを用いて600 程度まで測定し、そこからの外挿により高温における比熱を推定していた。今回、高温域でのより正確な比熱測定を行うため、100～1,000 の温度範囲で計測可能な高温試料投入型の比熱測定装置を開発した。装置の性能を評価するため、標準物質（アルミナ）で検定したところ、標準値と±5%以内で一致し、また、DSCによる測定結果とも±5%以内で一致することを確認した。

1. 緒言

断熱材の熱伝導率測定方法として一般的である定常法（平板直接法、熱流計法等）は、試験体内に時間と共に変化しない温度分布（定常状態）を作り、その温度勾配と移動熱量から熱伝導率を求める方法である。一方、非定常法は、試験体内に時間とともに熱量と温度、または温度のみが変化する状態（非定常状態）を作り、熱拡散率を測定する手法であり、熱拡散率に試験体の比熱と嵩密度をかけ算することで、熱伝導率を求めることができる。非定常法では、試験体を一定温度に保持した後、比較的大きな熱的信号を新たに与えるため、周囲の熱的外乱を相対的に小さくし、理論上の境界条件を実現することが比較的容易である。そのため、熱的外乱の大きい高温領域や真空下においては、定常法に比べて非常に有利な測定手法である¹⁾。

近年、宇宙産業や電力産業等において、定常法である平板直接法（GHP法）や熱流計法等によ

る装置では測定が困難な高温下および真空下での熱伝導率が要求されてきており、それに対応すべく、非定常法である周期加熱法を用いた熱伝導率測定方法の開発を行ってきた^{2)~5)}。周期加熱法は熱拡散率を測定する手法であるため、熱伝導率の測定精度を高めるには、各温度において比熱を精度よく測定することが必要不可欠である。比熱の測定方法には、断熱法、投下法、DSC法、高速通電加熱法、レーザフラッシュ法やac法等¹⁾種々のものがあるが、特に高温域での正確な比熱測定は非常に難しく、投下法、レーザフラッシュ法や高温DSC等の一部の限られた装置で、しかも限られた試料でしか測定できない状況にある。そこで、各種断熱材料に幅広く適用でき、また、100～1,000℃の温度範囲で測定可能な高温試料投入型の比熱測定装置を新たに開発し、精度の高い比熱測定が可能となったので、その装置の概要、測定誤差、各種断熱材を用いた測定結果等について報告する。

2. 測定原理

一定質量 m の試料に熱量 Q を与えたときの温度上昇が ΔT のとき、

$$Q = mC\Delta T \quad \dots\dots\dots (1)$$

が成立する。従って、比熱 C は、(1) 式より、

$$C = \frac{Q}{m\Delta T}$$

で定義される。周期加熱法により測定した熱拡散率と、嵩密度 ρ 、比熱 C から、次式より熱伝導率 λ を求めることができる。

$$\lambda = C\rho$$

高温試料投入型の比熱測定方法は、所定の温度に加熱された試料を水中に落下させ、水温の上昇と水の比熱から、試料の比熱を求める方法である。しかし、高温に加熱した試料を水に落下させた時、熱は水槽にも伝播し、また t 、入水の際、水が蒸発する場合もある。従って試料が放出した熱量を Q_s とすると、

$$Q_s = Q_w + Q_t + m_t h \quad \dots\dots\dots (2)$$

が成立する。ここで、 Q_w は水が得た熱量、 Q_t は水槽が受け取る熱量、 m_t は蒸発した水の重量、 h は水の気化熱である。各熱量は、試料の比熱を C_s 、水槽の比熱を C_t 、水の比熱を C_w とすれば、

$$\begin{aligned} Q_s &= m_s C_s (T_{s1} - T_{s2}) \\ Q_t &= m_t C_t (T_{t2} - T_{t1}) \quad \dots\dots\dots (3) \\ Q_w &= (m_w - m_v) C_w (T_{w2} - T_{w1}) \end{aligned}$$

と表される。ここで、 m_s は試料重量、 T_{s1} は試料の落下前の温度、 T_{s2} は試料の落下後の温度、 m_t は水槽の重量、 T_{t1} は落下前の水槽の温度、 T_{t2} は落下後の水槽の温度、 m_w は水の初期重量、 T_{w1} は落下前の水の温度であり、 T_{w2} は落下後の水の温度である。水の重量については、蒸発した分の重量 m_v を差し引いている。(2) 式に (3) 式を代入して、 C_s についてまとめると、落下後の試料温度を T_2 とすれば、

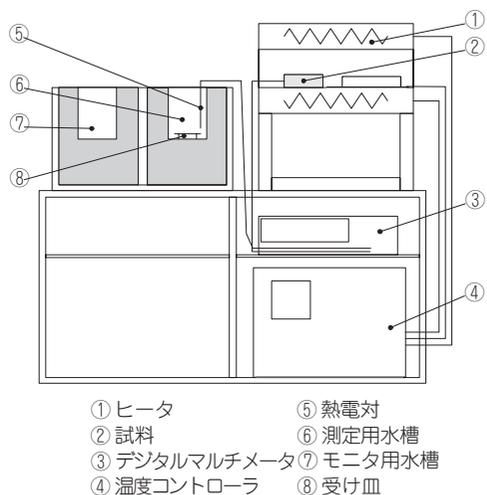
$$C_s = \frac{\{(m_w - m_v)C_w + m_t C_t\} (T_2 - T_{w1})}{m_s (T_{s1} - T_2)} + \frac{m_t h}{m_s (T_{s1} - T_2)} \quad (4)$$

となり、試料の比熱 C_s が求まる。ここで、落下前後で熱平衡状態にあることから、 $T_{t1} = T_{s1}$ 、 $T_{s2} = T_{w2} = T_{t2} = T_2$ とした。

3. 測定装置の概要

本測定装置は、図1に示すように、加熱ヒータと温度制御装置、水槽、試料の温度を測定するための熱電対、デジタルマルチメータから構成されている。

円筒ヒータは、約1100℃まで昇温可能であり、試料（約10×10×10mm）が速やかに水槽内に落下するように、ヒータを水平から約20°まで傾けることが可能となっている。水槽は、2つの紙製の容器を重ねて二重にし、その間に空気層を設け、さらにそれを断熱材で囲むことで、熱損失をできる限り抑え、水温を一定に保てるようにしてある。試料を落下させる水槽とは別にモニタ用水槽を設け、測定時間内に自然に蒸発する水量を監視し、その熱量を比熱算出の際、キャンセルできるようにしてある。水中落下後、試料が直接水槽



① ヒータ ⑤ 熱電対
 ② 試料 ⑥ 測定用水槽
 ③ デジタルマルチメータ ⑦ モニタ用水槽
 ④ 温度コントローラ ⑧ 受け皿

図1 比熱測定装置の概要

壁（特に底面）に接触すると、水槽壁からの熱損失が生じるため、水槽内に水槽と同質材料で作製した受け皿を設置し、容器との接触をできる限り少なくするようになっている。

又、粒状の試料を測定する際は、試料をけい酸カルシウム保温材製の容器に入れ、ファインフレックスブランケット（セラミックファイバー断熱材）でふたをしておき、入水直前に試料を容器から出すようにした。

4. 測定誤差に関する検討

本測定装置の誤差要因としては、①試料を加熱炉から水中に移動させる際の熱損失、②入水後の熱損失、③水槽材質の比熱測定誤差の3種類が考えられる。以下にそれぞれについての検討結果について述べる。

4.1 試料を加熱炉から水中に移動させる際の熱損失

試料を加熱炉から水中に移す際、空気中へ熱を放出することになり、これが測定誤差の原因となる。ここでは、その影響がどの程度であるかを検

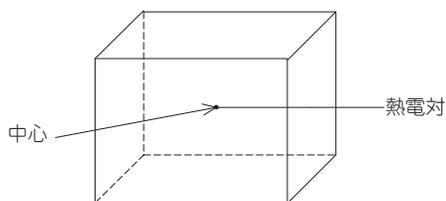


図2 試料熱電対取付位置

討した。

試料を水中に落下させる際のヒータから水中までの移動時間は1～2秒間程度である。この時の熱損失を見積もるために、図2に示すように試料（ケイカルエーススーパーシリカ）内部に熱電対を設置し、加熱後、ピンセットでつまんだまま空中に放置し温度降下を測定した。加熱温度は、100～1,000℃の範囲であり、測定結果を初期温度に対する温度比として図3に示す。

各加熱温度での5秒後の温度降下は、減少率として約1～8%であった。加熱炉から水槽に移動させる時間は、2秒程度であることから、試料の移動にともなう熱損失は、1～3%程度であると考えられる。

4.2 入水後の水槽からの熱損失

入水後、水槽やその周辺にどの程度の熱移動が生じるのかを検討した。図4に示すように熱電対

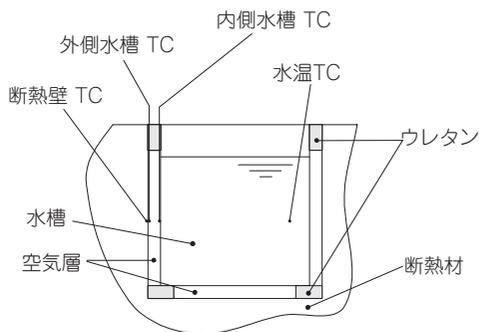


図4 水槽への熱電対 (TC) 取付位置

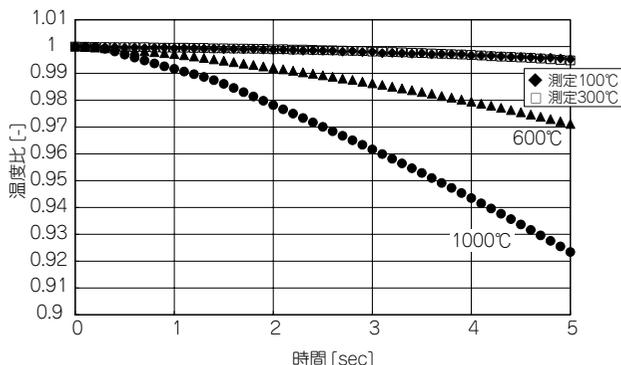


図3 ケイカルエーススーパーシリカの中心の温度降下

を内外水槽の壁面，断熱壁及び水中に設置し，試料入水前後の温度をデジタルマルチメータにより連続的に記録し，その温度上昇を調べた。結果を表1に示す。

表1 水温上昇に対する水槽，断熱壁の温度上昇

		熱電対の位置とその温度上昇 []		
比熱測定温度 []	水温上昇 []	内側の水槽	外側の水槽	断熱壁
100	0.43	0.34	0.24	0.18
300	2.07	2.00	1.52	0.76
600	6.02	6.11	3.53	2.41
700	16.05	19.55	12.14	3.00

水温の温度上昇と，内側水槽のそれは，ほぼ同程度であるが，外側水槽と断熱壁にも，温度上昇があることがわかった。そこで，これら2つの温度上昇により，どの程度の誤差が発生するかを検討した。

例として，700℃，9gの試料を測定した場合の誤差を検討する。表2に，各部の温度上昇に伴う吸収熱量を示す。

表2 各部の温度上昇に伴う吸収熱量

	重さ [g]	比熱 [J(g・K)]	試料投入前後の温度差 [K]	熱量 [J]
試料	8.87	1.09	636.27	$Q_s : 6151.2$
水	66.64	4.18	20.83	$Q_w : 5802.2$
外側水槽	4.25	1.17	12.14	$Q_{e0} : 60.4$
断熱壁	4.52	1.02	3.00	$Q : 13.8$

ここで，断熱壁全体の平均厚さは40mm程度あるが，断熱壁内への熱の移動範囲として3mmを仮定して，断熱壁へ流入する熱量 Q_l を計算した。この場合，水槽の周囲から3mmの深さまで熱が伝播し，その範囲の断熱壁を表2に示す温度上昇分だけ暖めたことになる。

よって，外側水槽と断熱壁への熱損失は，投下前の試料が持っていた全熱量 Q_s に対し，

外側水槽

$$\frac{Q_{l0}}{Q_s} \times 100 = \frac{60.4}{6151.2} \times 100 \approx 1\%$$

断熱壁

$$\frac{Q_l}{Q_s} \times 100 = \frac{13.8}{6151.2} \times 100 \approx 0.2\%$$

となる。

4.3 水槽材質の比熱測定誤差

本装置で使用している水槽の材質は紙であり，その比熱を，DSC法と円板熱線法 (HotDisk社製) により測定した。結果を図5に示す。

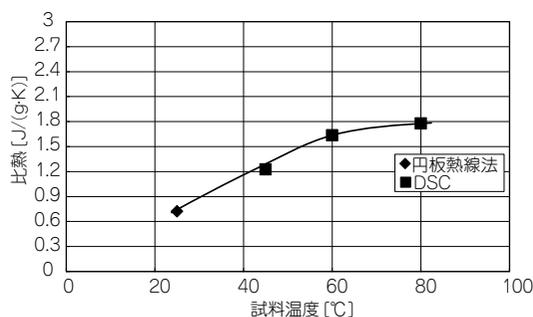


図5 水槽 (紙) の比熱

比熱測定においては，水槽の比熱として図5から求めた比熱を使用しているが，その精度を確認するため，文献値⁶⁾との比較を行った。文献値は(もちろん紙の種類によるが)，35℃で1.17J/(g・K)であり，同温度での実測値は，図5より1.10J/(g・K)である。従って，文献値に対して約6%の差がある。しかし，(3)式より，表1に示す数値を使って計算を行うと，

文献値を使った場合

$$\left(\frac{Q_l}{Q_s} \right) \times 100 \approx 0.98\%$$

測定値を使った場合

$$\left(\frac{Q_l}{Q_s} \right) \times 100 \approx 0.92\%$$

となり，文献値を使用した場合との差は，

$$0.98 - 0.92 = 0.06\%$$

であることがわかる。よって，水槽材質の比熱として実測値を使っても文献値を使っても，ほとん

ど同じと考えられ、水槽材質の比熱測定誤差の影響は、十分小さいと考えられる。

4.4 測定誤差の合計

以上3種類の測定誤差に関する検討結果から、全体の誤差は、

$$\sqrt{\left(\frac{Q_f}{Q_s}\right)^2 + \left(\frac{Q_{to}}{Q_s}\right)^2 + \left(\frac{Q_l}{Q_s}\right)^2} \times 100 \approx 3.2\%$$

となり、高々4%程度となる。ここで、4.1項で検討した、試料の移動にともなう損失熱量を Q_l とした。

4.5 標準物質を用いた測定精度の確認

NIST (National Institute of Standards and Technology : アメリカの国立標準技術研究所) 認定の標準物質 SRM 720 Synthetic Sapphire ($\text{-Al}_2\text{O}_3$) の比熱測定を行い、本測定装置の測定精度を確認した。その測定結果をNISTの標準値と合わせて図6に示す。

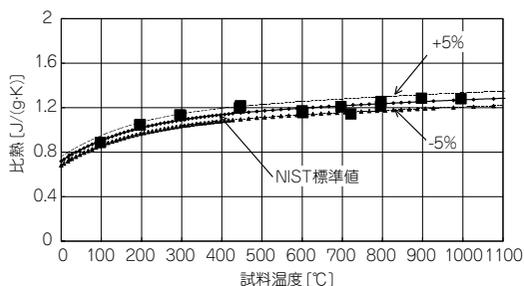


図6 標準物質 (アルミナ) の比熱測定結果

ほぼ全温度範囲で、NISTの標準値と±5%以内で一致しており、本装置の測定精度は十分なものであることが確認された。

5. 本装置による比熱の測定

5.1 各断熱材、耐火材の比熱

ロックウール、ファインフレックスブランケット (T/#5120)、スーパテンプボード (T/#4900)、SiCキャストブル (F175A) の4種類の試料について、比熱を測定した結果を、図7～図10に示す。

各試料とも、±5%以内のバラツキで、安定した測定結果を得ることができた。

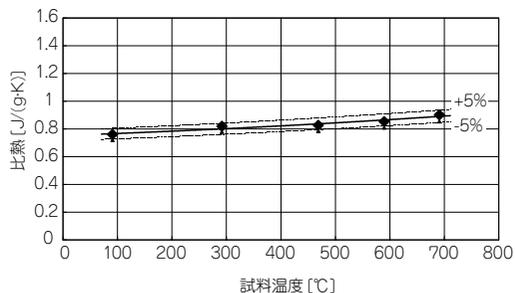


図7 ロックウールの比熱

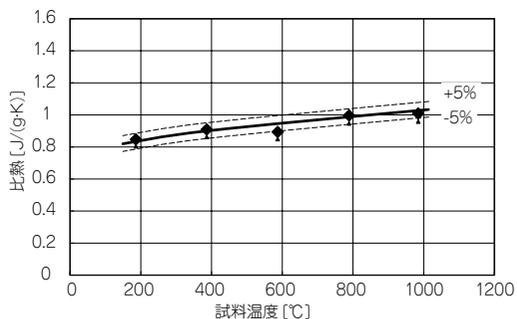


図8 ファインフレックスブランケット (T/# 5120) の比熱

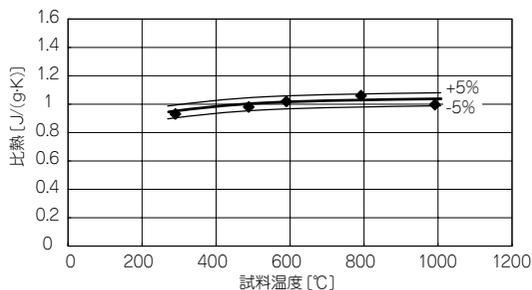


図9 スーパーテンプボード (T/# 4900) の比熱

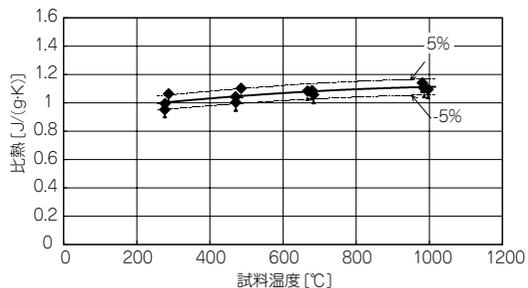


図10 SiC系緻密質キャストブル (F175A) の比熱

5.2 DSC法による測定値との比較

図11に、ファインフレックスブランケットのDSCによる比熱測定結果と、本装置によるそれとの比較を示す。

本装置とDSCによる測定結果は、100～600℃

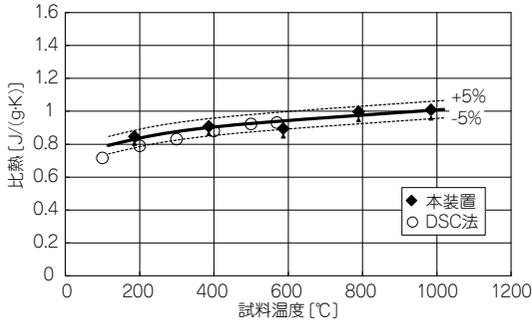


図11 本装置とDSCの測定値比較
(ファインフレックスブランケットの比較)

の範囲で、±5%以内で一致することを確認した。

6. 試料の移動にともなう熱損失に関する考察

4.1項で述べた熱損失の検討では、熱電対を使って試料中心付近の温度降下を測定したが、ここでは試料が球体であるとしたモデルを使って、理論的な検討を行う。

試料を、図12に示すような球体と仮定すると、このモデルにおける熱伝導方程式は、

$$\frac{\partial (r\theta)}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 (r\theta)}{\partial r^2}$$

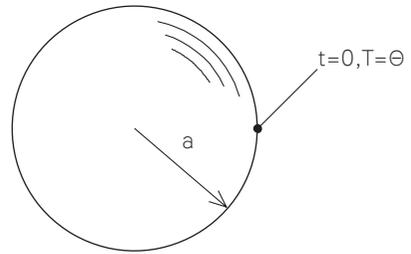


図12 理論モデル

となる。ここで、 r は半径方向座標、 θ は温度、 h は熱拡散率、 t は時間である。

初期条件を、 $t=0$ で $\theta = \Theta$ (Θ :初期温度)とすると、この式の解は、

$$\frac{\theta_m}{\Theta} = 2 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_s - \mu_s \cos \mu_s}{\mu_s - \sin \mu_s \cos \mu_s} \exp \left[-\mu_s^2 \frac{t}{a^2} \right] \dots (5)$$

となる⁷⁾。ここで、 μ_s は次式、

$$1 - ha = \mu \cot \mu$$

の正根であり、 a は球体の半径、 h は球体表面の熱伝達係数と球体の熱伝導率 λ の比($h = \lambda / \lambda$)であり、 ha はビオ-数となる。

(5)式を使って、中心の温度比を計算したが、このとき $ha = 1$ とし、第4項($s = 4$)までを計算した。この計算結果を図13に理論値として示し、合わせて図3の実測値も示した。

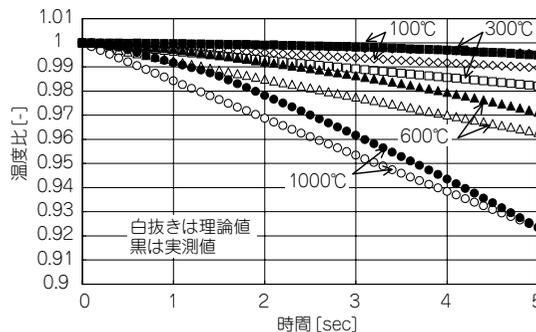


図13 ケイカルエーススーパーシリカの中心の温度降下
(理論値と実測値の比較)

図13に示すように、実測値と理論値に多少の差はあるものの、100～1,000℃の範囲で、温度降下の傾向がほぼ一致した。両者の差の原因は、温度計測時における周囲雰囲気温度ゆらぎや熱電対と試料との接触状態等の影響によるものと考えられる。

従って、周囲雰囲気温度ゆらぎや熱電対の接触等の影響を無視できると仮定したならば、試料の移動にともなう熱損失は、球体モデルで理論的に近似することができ、また、実際の比熱測定で必要とされる落下時間を2秒程度とすれば、その時の温度降下による誤差は、理論的にも1～3%程度であると考えられることができる。

7. ま と め

高温試料投入型の比熱測定装置を新規に開発し、その測定精度を評価するため、NISTの標準物質（ α -アルミナ）との比較を行った結果、 $\pm 5\%$ ではほぼ一致することを確認した。また、測定誤差要因としては、試料を加熱炉から水中に移動させる際の熱損失と、入水後の水槽からの熱損失の2点が主なものであり、特に前者に対しては、実測値と理論値から1～3%であることを確認した。

本装置により各種断熱材の比熱を測定したところ、100～1,000℃の温度範囲で安定したデータを得ることができ、DSCによる測定結果とも $\pm 5\%$ で一致した。

今回開発した比熱測定装置により、DSCでは測定できなかった温度範囲（700℃以上）において、

非常に高い精度での比熱測定が可能となり、高温下における周期加熱法による熱伝導率測定精度を高めることが可能となった。

参 考 文 献

- 1) 熱物性値測定法 日本機械学会編 (株)養賢堂 (1991)
- 2) 大村高弘：ニチアス技術時報'96 No. 3, p. 12
- 3) T. Ohmura, Y. Takita ; 16th, Japan Symposium on Thermophysical Properties, B310, p. 385, 1995
- 4) T. Ohmura, M.Nakayama ; 18th, Japan Symposium on Thermophysical Properties, B221, p. 229, 1997
- 5) T. Ohmura, T. Hara, T. Yamagishi ; 19th, Japan Symposium on Thermophysical Properties, B125, p. 199, 1998
- 6) 理科年表 東京天文台編纂 丸善(株) (1997)
- 7) 熱伝導論 川下研介著 オーム社 (1966)

筆者紹介



大村 高弘

浜松研究所 RD部門 副主任研究員



坪井 幹憲

浜松研究所 RD部門