

熱伝導率測定の実況について

三谷 幸寛*

Mitani Yukinori

熱の伝わり方を知ることは、機器の設計や現象を知る上で非常に重要である。精密機器や燃焼機器等の工業製品では材料と熱に起因するトラブルが数多く発生しているが、これらの原因を解明し、適切な対策を取ることが製品の品質を向上させ、耐用年数を長くする。材料の熱物性は、製品の伝熱特性の根幹を成すものであり、熱伝導率などの物性値を正しく知ることによって熱効率の計算精度が向上するため、製品開発やトラブルに対してより良い対策を立てることができる。代表的な熱物性値である熱伝導率に対しては、近年、測定機器の進歩に伴って見直されており、これまでよりも高精度の測定が可能となっている。本報では、最新の規格における測定手法の実況について紹介する。

キーワード：熱伝導率、熱拡散率、比熱容量、フラッシュ法、DSC 法

1. はじめに

熱伝導率とは、物質内の熱の流れ易さを示す物性値である。産業界では、精密機器や燃焼機器において、耐熱性や稼働効率の問題を解決するため、材料の熱伝導率を把握することが非常に重要とされている。近年の電子機器では小型化が進む一方で、消費電力が増大しており、それに伴って機器内部の事故、不具合、劣化が加速することが数多く報告されている。

放熱や伝熱といった熱の問題を解決するためには、材料の熱物性をフルに活用することが必要であり、産業界では過去の測定手法によって得られた熱物性値の見直しが始まっている。

過去と現在の手法の違いにより、熱物性の値に差が生じることがあり、この差を熱問題の改善につなげようとする試みである。このような動向に

合わせるように、過去に制定された規格の見直しが進められている。本報では、一般的に関心が高く、2010年に改正された熱伝導率の測定規格について紹介するとともに、IICにて新規導入した装置を紹介する。

2. 熱伝導率の測定法

熱伝導率の主な測定方法を図1に示す⁽¹⁾。熱伝導率の測定方法は、定常法と非定常法の2つに大別され、両方とも長年にわたりさまざまな研究がなされてきた。

熱伝導率は、「単位厚さの板の両端に単位温度の差がある時、その板の単位面積に、単位時間あたり流れる熱量を表す」と定義されている。定常法は、試料に一次元軸方向または径方向の定常熱流を与え、試料の温度勾配を取得することにより熱伝導率を求める方法である。

* 計測事業部 材料試験部

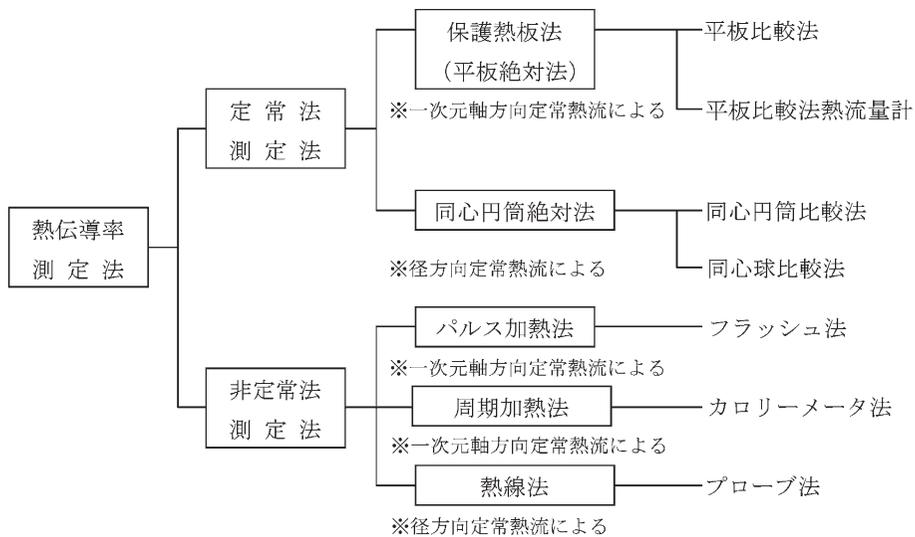


図1 熱伝導率測定法の種類

一方、熱伝導率 λ は式(1)によっても求まる。本式に基づいた熱伝導率の測定方法が非定常法である。非定常法では、一般的に試料の温度勾配を求める上で必要となる係数(熱拡散率 a)を方程式から初期条件と境界条件によって算出し、同試料の比熱容量 c_p と密度 ρ の積によって熱伝導率を求める。現在、金属材料などの熱物性を把握する上で、最も普及し、産業界の関心が高い測定方法はこの非定常法である。なお非定常法の中には、フラッシュ法、カロリメータ法、プローブ法などがある。フラッシュ法とカロリメータ法は金属の測定、プローブ法は耐火レンガの測定に用いられることが多い。本報ではフラッシュ法について紹介していく。

$$\lambda = \alpha \times c_p \times \rho \quad (1)$$

α : 熱拡散率 (m^2/s)

c_p : 比熱容量 ($\text{kg} \cdot \text{K}$)

ρ : 密度 (kg/m^3)

3. 熱拡散率測定

先に述べたように、非定常法では熱伝導率 λ は熱拡散率 a と比熱容量 c_p と密度 ρ に比例する。ここで、熱拡散率の測定方法を図2に示す。熱拡散率の測定は、従来から行われてきた「ハーフタイム法」と、新たに追加された「最小二乗法」と「等面積法」のいずれかによって測定される。本項では従来から一般的に行われてきた「ハーフタイム法」による熱拡散率測定について述べる。

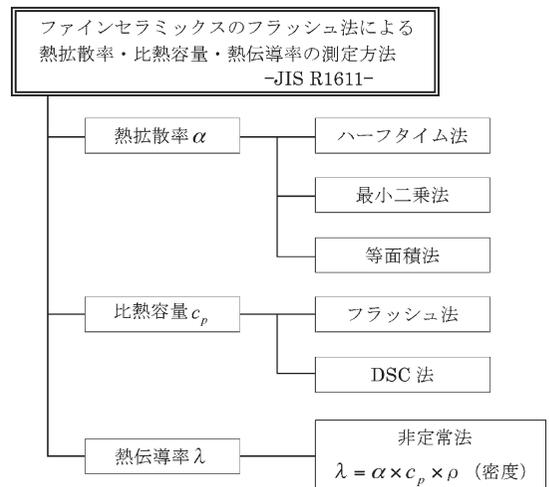


図2 JIS R1611のしくみ

熱拡散率の測定原理を図3に示す⁽²⁾。熱拡散率の測定にあたり、まず、平板状の試料（一般的には円盤状）にパルス光を照射し、瞬間的に加熱させる。その後、試料の表面から裏面にかけて熱が伝わり、裏面が温度上昇する様子を観測することにより熱拡散率 α を算出する。

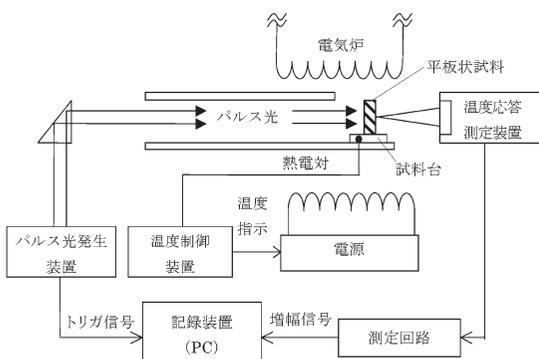


図3 熱拡散率測定の測定原理

ハーフタイム法では、式(2)によって熱拡散率 α が表される。ここで係数 0.1388 は、パルス光を試料の表面に照射し、裏面で応答するまでの時間を t としたときに、 $t_{1/2}$ に対する一次元熱伝導方程式により求まる定数である。本式において、 κ_{bc} は試料の黒化処理に関する補正係数、 κ_m は試料の熱損失に関する補正係数をあらわす。黒鉛化処理は、透光性が高い試料や、表面が白色や鏡面で光を吸収し難い試料について、試料の両面に黒鉛を塗布することであり、パルス加熱光の吸収性を高くする手法である。黒鉛化処理ではカーボン微粒子をスプレーで塗布する。したがって塗膜の表面ムラにより測定値の誤差が大きくなるため、注意が必要である。黒鉛化処理前後で、標準試料の熱拡散率の比が $\pm 5\%$ を超える場合は、式(3)によって示される補正係数 κ_{bc} によって補正する。

高温下における熱拡散率の測定では、試料の熱損失（放熱）を補正する必要がある。伝熱の妨げとなり熱拡散率が低くなるため、この熱損失分は

式(4)の補正值 κ_m によって補正する。また、熱拡散率は、黒鉛化処理による熱損失だけでなく、試料の厚さにも影響される。式(2)から、熱拡散率は試料の厚さを乗じたものに比例し、試料の厚さ測定の誤差は熱拡散率の誤差の拡大に繋がるため、注意が必要である。

$$\alpha = 0.1388 \times \kappa_{bc} \kappa_m \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (2)$$

$$\kappa_{bc} = \frac{\alpha_0}{\alpha_{bc}} \quad (3)$$

$$\kappa_m = \kappa_{rhl} \quad (4)$$

$$\kappa_{rhl} = 1 - B_1 (\sqrt{1 + A_1 \times (t_{1/2} / \tau_c)} - 1) \quad (5)$$

$$L \geq 0.4 \text{ のとき} \quad A_1 : 96/(1+L) \\ B_1 : 0.084$$

$$0.4 < L \leq 1.0 \text{ のとき} \quad A_1 : 89[1+1.24(1-L)-2.70(1-L)^2] \\ B_1 : 0.08[1-1.13(1-L)+2.01(1-L)^2]$$

$$L > 0.1 \text{ のとき} \quad A_1 : 89 \\ B_1 : 0.080$$

τ_c : 温度上昇曲線（実測定より得られる）と

$8\exp(-t/\tau_c)$ から求まる
次定数

$L : d/r$

d : 試料の厚さ (m)

r : 試料の半径 (m)

4. 比熱容量測定

比熱容量とは単位質量の物質を単位温度上げるのに必要な熱量を表す。これまで JIS R1611 による比熱容量の測定方法はフラッシュ法のみであったが、2010年の改正により、図2に示すように、新たに DSC 法が加わった。これにより比熱容量の測定方法は、従来から用いられてきたフラッシュ法と DSC 法とに大別された。比熱容量の測

定についてフラッシュ法と DSC 法の特徴を表 1 に示す。IIC では 2010 年に DSC 装置を導入し、現在では、フラッシュ法と DSC 法のいずれの方法でも測定が可能である。

4-1 フラッシュ法による比熱容量測定

フラッシュ法による比熱容量の測定原理を、図 4 に示す⁽³⁾。フラッシュ法では、まず、比熱容量が既知の参照試料において温度上昇を測定することにより、試料が単位面積当りに吸収する熱量 Q を求める。つぎに、試料にパルス光を照射して試料の断熱温度上昇 ΔT_0 を測定する。この ΔT_0 と吸収熱量 Q とを比較することにより測定試料の比熱容量を求める。試料が断熱状態にあり、パルス光

が試料に均一に照射され、かつ、吸収された場合、試料の単位面積当り吸収した熱量 Q によって室温での比熱容量 c_R は式 (6) のように表される。

$$c_R = \frac{1}{m} \left(\frac{Q}{\Delta T_0} - c_c m_c + c_s m_s \right) \quad (6)$$

- c_R : 測定試料の室温における比熱容量 (J/kg・K)
- m : 測定試料単独の質量 (kg)
- c_c : 受光板の比熱容量 (J/kg・K)
- c_s : 接着剤の比熱容量 (J/kg・K)
- m_c : 受光板の質量 (kg)
- m_s : 試料測定時の接着材の質量 (kg)

表 1 比熱容量の測定における各測定方法の特徴

項目	フラッシュ法	DSC 法
温度測定範囲	RT~1500°C	-150~1400°C
測定精度	±7%以内	±2.5%以内
試料サイズ	φ10×1mm	φ4×0.25mm, 10mg (MIN)
測定対象	金属, その他 (固体)	粉体, 液体, 固体
長所	長所: 高温測定が可能	長所: エンタルピーの確認が可能
短所	短所: 薄膜は測定不可	短所: 試料の加工精度が要求される

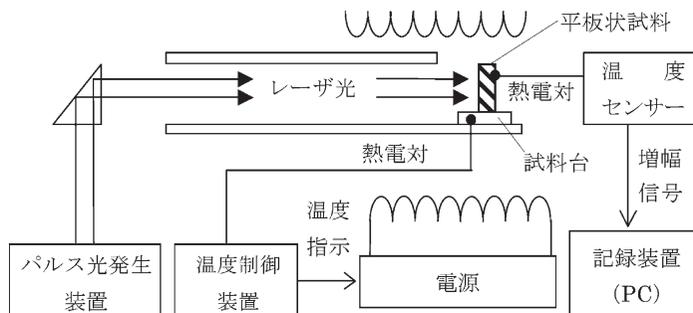


図 4 フラッシュ法による比熱容量の測定原理

参照試料には高純度の α -アルミナ、ニッケル、サファイアなどが用いられる。参照試料（サファイア）の吸収熱量の測定例を図5に示す。吸収熱量 Q の算出方法は式(7)によって表される。

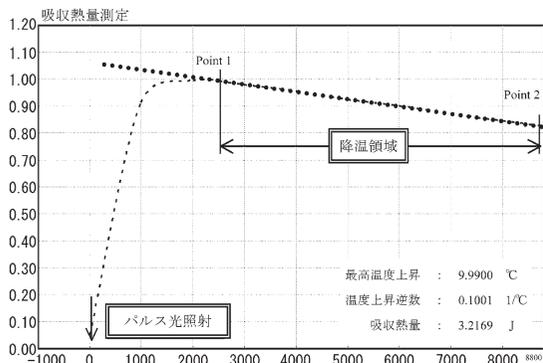


図5 参照試料（サファイア）による吸収熱量の測定例

$$Q = (c' m' + c_c m_c + c_s m_s) \times \Delta T_{ext} \quad (7)$$

c' : 温度 T (K) における参照試料の比熱容量 (J/kg · K)

c_c : 温度 T (K) における受光板の比熱容量 (J/kg · K)

c_s : 温度 T (K) における接着材の比熱容量 (J/kg · K)

m' : 参照試料の質量 (kg)

m_c : 受光板の質量 (kg)

m_s : 接着剤の質量 (kg)

ΔT_{ext} : 温度上昇曲線における降温領域のデータより求めた外挿温度上昇

フラッシュ法では、温度上昇時のデータは直接用いず、温度変化が緩やかな降温領域のデータ（温度上昇の逆数）を用いる手法が採られている。

室温から昇温した時の各温度での比熱容量 C_p は式(8)によって求まる。

$$C_p = \frac{\Delta T_{ext,R}}{\Delta T_{ext,T}} \times c_R \quad (8)$$

$\Delta T_{ext,R}$: 測定試料の室温における外挿温度上昇 (K)

$\Delta T_{ext,T}$: 測定試料の測定温度における外挿温度上昇 (K)

c_R : 測定試料の室温における比熱容量 (J/kg · K)

式(8)から昇温時の比熱容量は、室温における比熱容量を用いて測定する。室温における比熱容量は、参照試料の温度上昇の測定から求めた吸収熱量 Q によって測定するので参照試料の温度上昇の測定が、非常に重要な測定であることがわかる。また、高温時の測定結果のみが必要となった場合でも、試料の室温における比熱容量を用いて各温度の比熱容量を算出するため、測定時間としては室温測定の時間も考慮する必要がある。

4-2 DSC 法による比熱容量測定

示差走査熱量法 (DSC) は、高精度に比熱容量を測定する方法として知られているが、昇温速度の直線性の変動や、温度測定の誤差が大きいなどの理由から、高温下での熱伝導率の算出にはあまり用いられなかった。しかし、近年、機器の温度制御特性の改善や試料の温度変動に対する応答性の向上により DSC 法による高温の比熱容量測定が可能となった⁽⁴⁾。

DSC 法による比熱容量測定の基本構成を、図6に示す。DSC は DTA (示差走査分析計) から発展した熱量計で、入力補償型 DSC と熱流速型 DSC に大別される。入力補償型 DSC では、電気炉の他に電気ヒータによる熱入力への補償がおこな

われるため高い精度が得られる。ただし、高温下では熱入力への補償が難しくなるため入力補償型DSCでの高温下での測定では高い精度は期待できない。

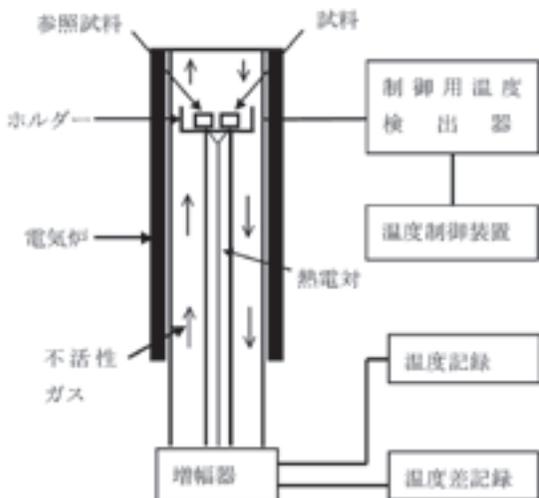


図6 DSC法による比熱容量測定の基本構成

一方、熱流速型DSCでは参照試料と測定試料の温度差と熱流速差が比例関係にあることからこの関係を用いて比熱容量を測定する⁽⁵⁾。熱流速型DSCは前述の入力補償型と比べ熱入力による補償を行う必要がないため、1000℃以上の高温測定が可能である。

DSC(熱流速型)法ではブランク(試料が収まる空容器)、測定試料、参照試料を同一の容器で同条件により加熱し、各々の試料が吸発熱したときに生じる温度差から比熱容量を測定する。解析の際、各温度の差 ΔT は起電力の差 V として扱われる。測定は、①ベースライン(ブランクおよびブランク)、②ブランクおよび参照試料、③ブランクおよび測定試料の全3回の測定を経て解析する。DSC法によるステンレスの測定例を図7に示す。測定試料の比熱容量は式(9)のように表される。

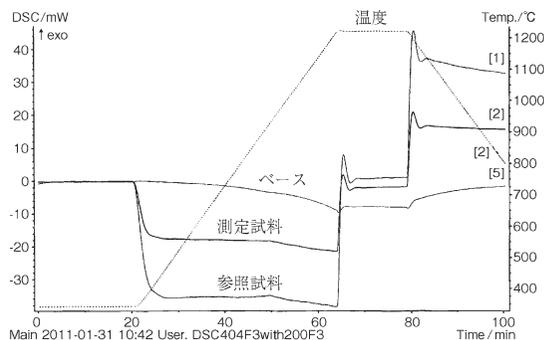


図7 DSC法による比熱容量測定例

$$\frac{c_p}{c_r} = \frac{m_r (V_p - V_0)}{m_p (V_r - V_0)} \quad (9)$$

- c_p : 測定試料の比熱容量 (J/kg・K)
- c_r : 参照試料の比熱容量 (J/kg・K)
- V_p : 測定試料と空容器の温度差によって生じる起電力の差 (μV)
- V_r : 参照試料と空容器の温度差によって生じる起電力の差 (μV)
- V_0 : ベースライン (μV)
- m_r : 参照試料の質量 (kg)
- m_p : 測定試料の質量 (kg)

式(9)から、測定試料の比熱容量は参照試料の比熱容量との比較によって求まることがわかる。DSC法では参照試料と測定試料の重量および形状を同じになるように測定した場合、室温における比熱容量の測定精度 $\pm 2.5\%$ 以内といった高精度の結果が得られる。この精度はフラッシュ法による比熱容量の測定精度($\pm 7\%$ 以内)と比較した場合、両者の間には最大約4.5%の差が生じることになる。前述の式(1)より、比熱容量の測定精度は熱伝導率の算出結果に直結する。

4-3 比熱容量の測定におけるフラッシュ法と

DSC 法の使い分け

フラッシュ法と DSC 法の特性を考慮し、比熱容量の測定におけるフラッシュ法と DSC 法の使い分けについて以下にまとめる。

- ① DSC 法ではフラッシュと比べ高精度な比熱容量が測定できる。精密な熱量計算が必要となる機器の部品などの比熱容量測定には DSC を用いる。
- ② DSC 法では薄膜から粉末状まで測定可能な試料形状の範囲が広い。断熱材やコーティング材、酸化スケールなどの薄膜試料で厚みがないものには DSC 法を用いる。
- ③ DSC 法では金属の相変態温度が確認できる。鉄鋼など相変態温度付近の熱伝導率を測定するときには DSC 法を用いる。
- ④ 密度が低く、試料の重量が十分に確保できない場合にはフラッシュ法を用いる。

5. 今後の課題

熱伝導率は、熱拡散率と比熱容量の測定によって値が決まる。これらの個々のいずれかでも測定精度が向上すれば熱伝導率の測定精度の向上につながる。新しい JIS でも、精度を向上させる目的で、熱拡散率と比熱容量のそれぞれに対して測定方法の改正が盛り込まれている。しかし、今後、以下のような課題が残されている。

①測定温度範囲の拡大

一般的に熱伝導率の測定温度域は室温から 1500℃ までである。この原因は室温以下で熱拡散率が測定できないためであり、室温以下で熱拡散率を測定するためには装置に冷媒機器を取付けるなどの改造が必要となる。こうした改造を行うことにより LNG プラントや航空宇宙産業用の低温

材料の熱伝導率測定に対応できる。

②測定精度の向上

JIS 改正前までは、レーザフラッシュ法のみにより室温から高温までの熱拡散率と比熱容量の両方を測定し、熱伝導率を得ていた。本法による熱拡散率の測定は高精度であるが、比熱容量の測定精度は DSC 法に劣る。したがって、これまで熱伝導率の測定を行ってきた材料についても DSC 法を活用すればより高精度な熱伝導率を得ることができると考えられる。

③対象材料の検討

4-3 項に述べたように DSC 法により断熱材コーティング材、ボイラ管酸化スケールなど、多様な材料が測定できる。しかし、これらの材料は、材料の空隙、表面状態など、熱物性に与える影響を考慮する必要がある、測定結果の誤差が大きくなる。この誤差を最小限にするために個々の材料に対して用いる手法の妥当性を検討していく。

IIC ではこれらの課題を克服し、低温から高温まで一貫して高精度な熱伝導率の測定に努める所存である。

参考文献

- (1) 日本熱測定学会編 “熱分析の基礎と応用 - 生物からセラミックスまで、その多彩な展開” (1985), p.17
- (2) 日本規格協会：JIS R1611 ファインセラミックスのフラッシュ法による熱拡散率・比熱容量・熱伝導率の測定 (2011)
- (3) 大田 弘道、早稲田 嘉夫、白石 裕：レーザフラッシュ法による融解ケイ酸塩の比熱測定、東北大学選鑛製錬研究所彙報 40 (2), (1985), p.135
- (4) 井上 博文、佐藤 清二、早稲田 嘉夫：熱流速型示差走査熱量計による Ni および TiAl の比熱測定、東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報 57 (1/2), (2002), p.29
- (5) 工業技術院：平成 11 年度石油代替電源用新素材の試験評価方法の標準化に関する調査研究報告書 (2000), p.612



計測事業部
材料試験部
三谷 幸寛
TEL. 045-791-3519
FAX. 045-791-3542