

〈技術レポート〉

周期加熱法による耐火材の熱伝導率測定

浜松研究所 RD部門 大村 高弘
坪井 幹憲

SiC緻密質耐火材のような高熱伝導率材料の熱伝導率測定を可能とする、周期加熱法による測定装置を新たに開発した。硬質の材料を測定する際に生じる重ね面の隙間の影響等を検討することで測定精度を向上させ、100～1000の温度範囲において約8%の誤差で測定可能であることを示した。さらに、この装置を使ってSiC含有量の異なる緻密質耐火材の熱伝導率を測定したところ、SiC量が増加しても熱伝導率の上昇量は小さいことがわかり、その理由を、SiC粒が低熱伝導率材料に取り囲まれたモデルにより理論的に説明できることを示した。

1. 緒言

近年、環境問題が大きく取り上げられるようになり、特にゴミ焼却用施設については、企業や大学等で盛んに研究されている。焼却施設を構成する重要な要素の一つに、焼却炉内部に使用される耐火材があり、さまざまなタイプが開発され、その熱物性値、特に熱伝導率の測定要求が高まっている。

中でも、SiC緻密質耐火材は、酸・アルカリ等に対する耐食性に優れている一方で、アルミナ・シリカ等を主体とする耐火物に比べ、桁違いに高い熱伝導率を有している。このため、従来の熱伝導率測定方法である平板直接法（GHP法）や熱流計法等では、試験体周縁部からの熱の流出入による誤差が生じたり、大量の熱が試験体を通過するため、装置の冷却能力の限界を越えてしまい試験体内に蓄熱が生じるなどして、測定が困難となっている。また、耐火材は金属等と違い、不均質な構造であり、さらに内部に空隙を持つため、レーザーフラッシュ法のようなレーザー光を使ったタイプの装置では、十分な測定精度を得ることができないと考えられる。一方、レンガ等の熱伝導率を測定する手法として、非定常熱線法がよく使われ

るが、SiC緻密質耐火材では内部に比較的大きなSiC粒子が散在し、また、それを取り囲むマトリックス部分が局在するため、熱線やセンサーがどの部分に接触するかで、局所的な熱伝導率を測定してしまう可能性がある。

そこで、我々は、従来より使用していた周期加熱法による測定手法¹⁾を改良して、SiC緻密質耐火材の熱伝導率測定を試みたので報告する。

2. 測定原理

周期加熱法は、図1に示すように、試験体の一方の面に温度波（周期 T 、振幅 A_s ）を与え、試験体内部での位相差、あるいは振幅の減衰比を測定することにより、熱拡散率を求める手法である。

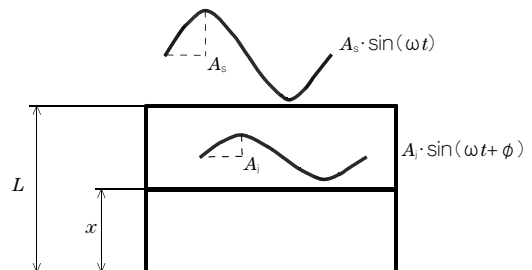


図1 試験体内を伝播する温度波

この時、反対の面は一定温度に保たれている^{1,2)}。試験体の厚さを L とし、厚さ方向に x 軸をとると、位相差 ϕ と振幅の減衰比 A は、次式の関係を持つ³⁾。

$$\phi = \arg \left\{ \frac{\sinh kx(1+i)}{\sinh kL(1+i)} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

$$A = \frac{A_j}{A_s} = \sqrt{\frac{\cosh 2kx - \cos 2kx}{\cosh 2kL - \cos 2kL}} \dots\dots\dots (2)$$

$$k = \sqrt{\frac{\omega}{2\kappa}} \dots\dots\dots (3)$$

$$\omega = \frac{2\pi}{T} \dots\dots\dots (4)$$

$$\lambda = \rho c \kappa \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 κ ：熱拡散率、 t ：時間、 c ：比熱、 ρ ：密度、 λ ：熱伝導率、 π ：円周率、 i ：虚数、 ω ：角振動数、 $\arg\{f\} = \arctan\{\text{Im}(f)/\text{Re}(f)\}$ 、 k

は(3)式で定義される。

従って、位相差 ϕ と周期 T 、あるいは振幅の減衰比 A と周期 T を測定することで、(1)～(4)式より、熱拡散率 κ を求め、これに密度 ρ と比熱 c をかけて(5)式)、熱伝導率 λ を求めることができる。

3. 測定装置

今回製作した熱拡散率測定装置と比熱測定装置の構成について以下に述べる。

3.1 熱拡散率測定装置

筆者らは、すでに周期加熱法による熱拡散率測定装置を自作し、真空下における繊維質断熱材の熱伝導率について報告している^{1,2,4)}。しかし、高い熱伝導率を持つ試験体に対しては、温度波が歪み、十分な測定精度を得ることができなかった。そこで、今回、冷却能力を向上させた装置を製作し、高い熱伝導率を持つ試験体の測定を可能とした^{5,6)}。

図2に装置の概略を示す。構成は、測定部、制御部、計測部と解析部からなり、測定部以外は前

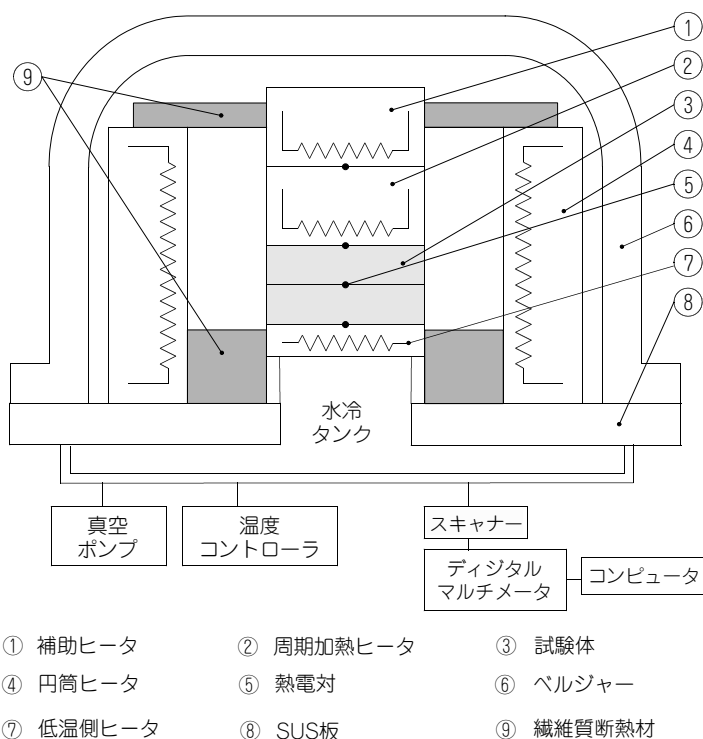


図2 熱拡散率測定装置

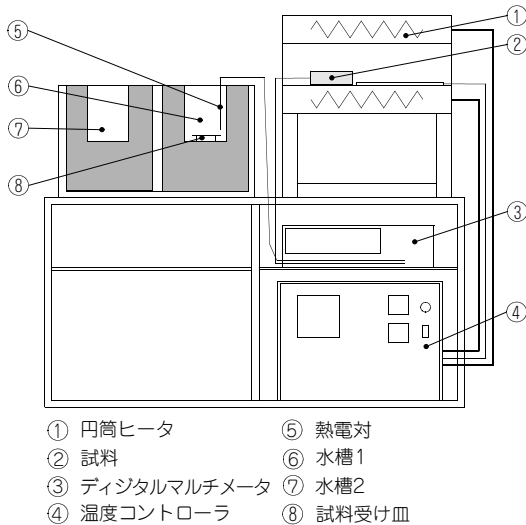


図3 比熱測定装置

回の装置^{1,2,4)}とほとんど変わらない構成である。

測定部の中でも、特に、低温側ヒータを冷却用の水冷タンク（以下、冷却筒と記す）の上に設置し、低温側を確実に一定温度に制御できる構造とした。低温側ヒータと冷却筒の間には、電気的絶縁性を保つために硬質のアルミナ板（厚さ3mm）を敷き、また、冷却筒側面と円筒ヒータ内面との間には、冷却筒の保冷のために繊維質断熱材を巻いた。

3.2 比熱測定装置

比熱測定には、自作した高温試料投入型の比熱測定装置^{1,7)}を使用した。図3にその概略を示す。

4. 測定誤差

4.1 周期加熱法による測定誤差

周期加熱法での主な測定誤差要因としては、温度波の時間的変動（特に、時間に比例した温度上昇・降下）と周囲への熱損失の2つが考えられる。この2点については、筆者らが以前に検討し、誤差を数%程度と見積もった¹⁾。

一方、今回の測定対象となる耐火材は硬質材料であるため、2枚の試験体を重ねたときに隙間が生じ、その影響による誤差が無視できないと考えられる。特に、耐火材の熱伝導率は、繊維質断熱材のそれと比較して桁違いに大きな値であり、試

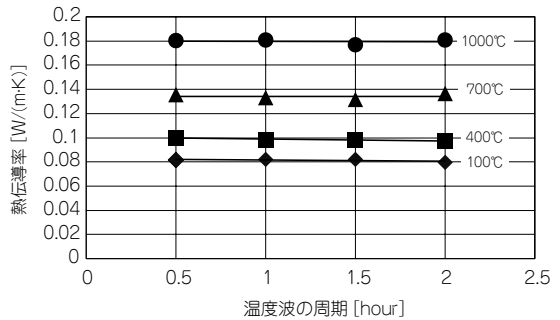


図4 温度波の周期に対する熱伝導率（繊維質断熱材 333kg/m³）

験体間の隙間による影響を考慮する必要がある。

そこで、本装置の温度波周期と熱伝導率の関係をあらためて示し、さらに試験体間の隙間による誤差について検討する。

(1) 温度波周期と熱伝導率

図4に、本装置の温度波周期に対する熱伝導率を示す。試験体は、繊維質断熱材（高密度333kg/m³）である。

低温側ヒータ部の冷却能力を高めることで、短周期（0.5時間）でも波形が歪まぬようになり、30分以上の周期を与えれば測定可能であることを確認した。

(2) 試験体間の隙間の影響

一般的に、合成物質内の周期的な温度波は、電気回路理論でよく使用されるマトリックス法を使って検討される⁸⁾。ここでは、この方法を使って、2枚の試験体の間に空気層が存在するとして、隙間の影響を検討する。

厚さ方向にx軸をとり、試験体の厚さをL、空気層の厚さをΔxとし、 $x = L \sim L + \Delta x$ に熱抵抗Rが存在し、 $x = L + \Delta x$ で $A_v \cdot \cos \omega t$ の温度変調があるとすると、この時、 $x = 0$ で熱流束 $f = 0$ とし、半無限固体における温度変調条件の解を使うと、

$$\begin{bmatrix} \theta_2 \\ f_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1-R \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_1 \\ 0 \end{bmatrix} \dots\dots\dots(6)$$

と表される。ここで、 θ_2 と f_2 は $x = L + \Delta x$ での温度と熱流、 θ_1 と f_1 は、 $x = 0$ での温度と熱流であり、

$$A = \cosh kL(1+i) \dots\dots\dots(7)$$

$$B = -\frac{\sinh kL(1+i)}{\lambda k(1+i)} \dots\dots\dots(8)$$

$$C = -\lambda k(1+i)\sinh kL(1+i) \dots\dots\dots(9)$$

$$D = \cosh kL(1+i) \dots\dots\dots(10)$$

である。一方、熱抵抗 R が存在しなければ、

$$\begin{bmatrix} \theta'_2 \\ f'_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_1 \\ 0 \end{bmatrix} \dots\dots\dots(11)$$

となり、ここで、 θ'_2 と f'_2 は $x=L$ での温度と熱流である。

(6)式と(11)式の差をとると、

$$\begin{bmatrix} \Delta\theta \\ f \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta'_2 \\ f'_2 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \theta_2 \\ f_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} RC\theta_1 \\ 0 \end{bmatrix} \dots\dots(12)$$

となる。ここで、(12)式に(9)式を代入すると、

$$\left| \frac{\Delta\theta}{\theta} \right| = \sqrt{2 R \lambda k \sqrt{\cosh^2 kL - \cos^2 kL}} \dots\dots(13)$$

が得られ、これが、熱抵抗 R が存在することによる誤差となる⁶⁾。

例として、嵩密度 $\rho = 3,000\text{kg/m}^3$ 、比熱 $c = 1.1\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ 、熱伝導率 $\lambda = 5\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、温度波の周期1時間の場合を検討する。これらの数値は、SiC 緻密質耐火材の場合を想定して設定した。1000℃での測定とすると、試験体間の隙間の熱伝導率(空気)は、ほぼ $0.08\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と考えられ、隙間の間隔 Δx を $10\mu\text{m}$ とすれば、(13)式より、

$$\left| \frac{\Delta\theta}{\theta} \right| = 0.013 \dots\dots\dots(14)$$

となる。100 μm ならば0.13である。

従って、SiC 緻密質耐火材のような試験体を測定する場合、重ね合わせた試験体間の隙間を40 μm 以下にすることで、隙間の影響による誤差を5%以下にすることができる。

例として、二組のSiC 緻密質耐火材(試験体A、B)の測定結果を示す。Aは2枚の試験体を重ね

ると隙間が存在し、合わせ面にガタツキがあるもの、一方、Bは、2枚を合わせた状態ではまったく隙間やガタツキがない状態のものである。試験体Aに関しては、最初の測定後、合わせ面を再研磨し、隙間やガタツキを無くした状態で再度測定した。

両者の熱伝導率測定結果を図5に示す。研磨前のAとBの熱伝導率には大きな差があり、特にAの熱伝導率は、温度に対する変化が顕著である。これは、隙間を伝達する気体の影響と放射伝熱による影響であると考えられる。しかし、Aを再研磨することで、AとBの熱伝導率はほぼ一致するようになることから、隙間や顕著なガタツキをなくすことで、十分な精度で測定できることがわかる。

4.2 比熱の測定誤差

筆者らは、以前に標準物質(SRM 720 Synthetic Sapphire (-Al₂O₃) NIST認定)を使って、比熱測定装置の検定を行ったところ、標準値と±5%で一致することを確認し、また、DSC(理学電機製サーモプラス DSC8230)との比較でも、繊維質断熱材の測定で、ほぼ±5%以内で一致することがわかっている^{1,7)}。

4.3 本測定装置による熱伝導率の測定誤差

耐火材の場合、2枚の試験体を重ねたときの隙間が、測定誤差に大きく影響する。もし、隙間が40 μm 程度で、位相差法による測定であれば、比熱の測定を含めて、その誤差は、ほぼ8%程度と考えられる。

一方、振幅法による測定に関しては、試験体が

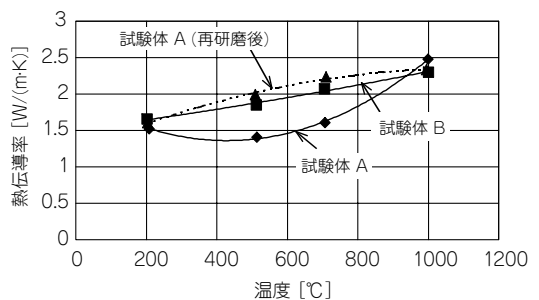


図5 SiC耐火材の重ね面による影響

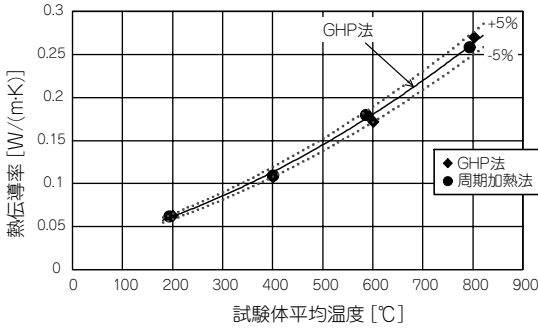


図6 GHP法による装置と本装置との比較

小さいため ($150 \times 100 \times 25\text{mm}^3$)、側面からの熱損失の影響で極端に誤差が大きくなる¹⁾。ゆえに、熱伝導率の測定には位相差法による熱拡散率測定値を用いることにした。

装置の総合的な誤差を確認する目的で、他の測定装置 (GHP法) との比較を行った。結果を図6に示す。GHP法による装置として、英弘精機株式会社製HC-090を用い、試験体には、GHP法で測定可能な高密度 175kg/m^3 のアルミナ・シリカ系繊維質断熱材を使用した。図6より、 $100 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度範囲において本装置による測定結果が、GHP法によるそれと、 $\pm 5\%$ 以内で一致していることが確認できた。

5. 耐火材の測定結果

5.1 耐火材の比熱

図7に、SiC 緻密質耐火材の比熱測定結果を示す。SiC含有量により多少のばらつきが確認され

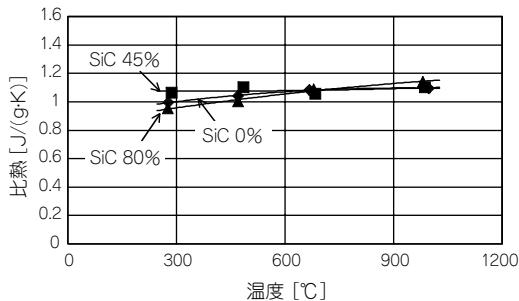


図7 SiC 緻密質耐火材の比熱

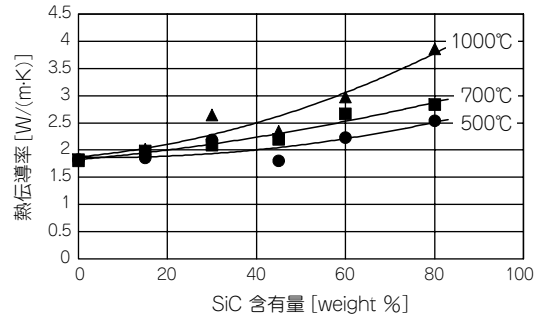


図8 SiC 緻密質耐火材の熱伝導率

たが、顕著な傾向を確認することはできなかった。

5.2 耐火材の熱伝導率

図8に、試験体平均温度 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ における、耐火材 (密度 $2,800\text{kg/m}^3$) のSiC含有量に対する、熱伝導率の関係を示す。実線は、最小2乗法により求めた2次曲線である。

6. 考察

図8に示すように、SiCそのものの熱伝導率が非常に高いにも関わらず、SiC含有量が増加しても熱伝導率は急激に上昇せず、緩やかに高くなっていく結果が得られた。この原因について、図9に示す内部構造モデルを仮定し、熱抵抗の等価回路を使って、SiC含有量と熱伝導率の関係を検討する。

一辺の長さが H の立方体Aの内部に、一辺の長さ e の立方体Bが存在するとし、さらに、試験体内部に存在する気泡 (平均で 3mm 程度の大きさで所々に散在) を立方体Aが多数集まって取り囲むようなモデル (立方体C) を仮定する。この時、試験体内の空隙は、全て気泡部分に含まれるとし、立方体内Aの内部には空隙はないものとする。図9に立方体A, B, Cの関係を示す。BはSiC成分であり、その3面を取り囲むようにその他の成分が存在し、この時、立方体Bの熱伝導率を λ_b 、熱抵抗を R_b 、その他の成分部分の熱伝導率を λ_a 、熱抵抗を R_a 、さらにトータルとしての立方体Aの熱伝導率を λ_s 、熱抵抗を R_s とする。また、立方体Cにおいては気泡部分の熱伝導率を λ_{air} 、熱抵抗を R_{air} 、トータルとしての立方体Cの熱伝導率

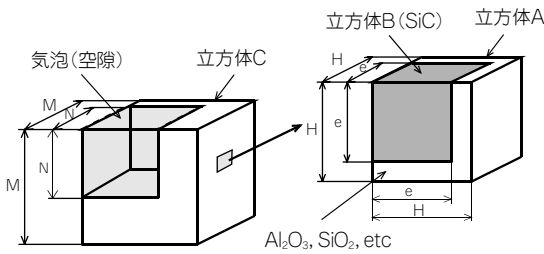


図9 耐火材の内部構造モデル

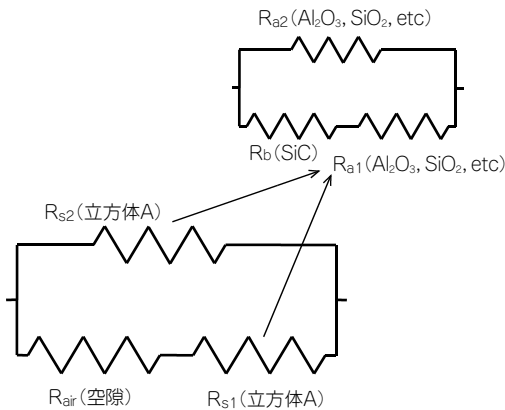


図10 熱伝導の等価回路

を λ , 熱抵抗を R として等価回路を考える (図10)。

図9, 10よりSiC耐火材の熱伝導率 λ は,

$$\lambda_s = \frac{\lambda_a \lambda_b}{\lambda_a + \left[\frac{1}{\gamma} - 1 \right] \lambda_b} + (1 - \gamma) \lambda_a \dots (15)$$

$$\lambda = \gamma \cdot \frac{\lambda_s \lambda_{air}}{\lambda_s + \left[\frac{1}{\gamma} - 1 \right] \lambda_{air}} + (1 - \gamma) \lambda_s \dots (16)$$

となる^{5,6)}。ここで、 $\gamma = e/H$, $\gamma = N/M$ であり、それぞれ重量比と気孔率(約15%とした)から求めた。立方体Bの熱伝導率としては文献⁹⁾から500℃で60W/(m·K), 1000℃で47W/(m·K)とし、 λ_a については、SiC成分がゼロの場合($\gamma = 0$)のときの測定結果を使って、式(15), (16)から求めた。

これらの値を式(15), (16)に代入して、500℃と1000℃について熱伝導率 λ を計算した。その結果を図11に示す。

図11に示すように、計算結果は500℃と1000℃でほとんど差はなく、また、計算値と実験値の比較では、SiC含有量70%のあたりまではほぼ一致しているが、それ以上の含有量になると計算値が、急激に増大し、実験値と一致しなくなる傾向を示した。この原因については、一つには含有量がある値を超えると図9の内部構造モデルが成り立たなくなること、もう一つは、測定装置の測定限界であることの二点が考えられる。内部構造モデルに関しては、SiC量が70%を超えると、SiC粒同士の結合部分が発生し、立方体Aの様なSiCを取り囲むモデルが適用できなくなるためである。一方、測定装置の性能限界については、10W/(m·K)までの測定を可能とするように設計したが、今のところ確認方法がないというのが現状である。

よって、SiC含有量70%以下に限ると、含有量に対する熱伝導率の緩やかな増加の原因はSiCがその他の低熱伝導率材料で取り囲まれた構造であるためと考えられる。

また、その他の測定法としてレーザフラッシュ法があるが、その結果は周期加熱法の値に比べ、かなりの隔りがある。その原因の一つに、測定サンプルの大きさが考えられる。周期加熱法が試験体を一つのブロック(150×100×25mm³)として測定しているのに対し、レーザフラッシュ法では、試験体のごく一部分(10×10×1~2mm³)

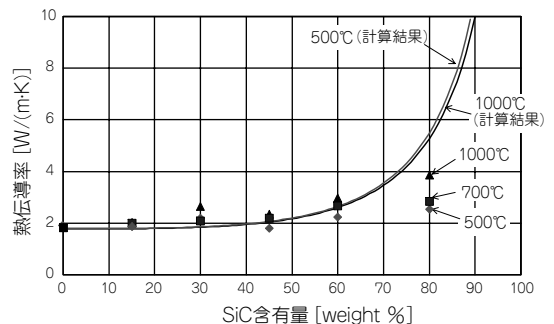


図11 SiC含有量に対する熱伝導率

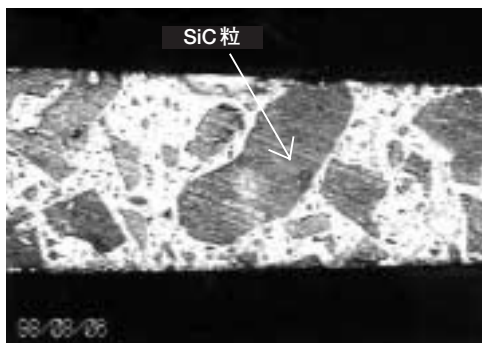


写真1 レーザフラッシュ用測定サンプルの断面写真

の熱伝導率を測定している。写真1にレーザフラッシュ測定用に作製したサンプル断面の顕微鏡写真を示す。このようなサンプルでは、気泡のような空隙は存在せず、また、レーザ光が照射される部分が、SiC含有量の多い部分であった場合には、図11に示した含有量80%を超えたところを測定することになる。従って、周期加熱法と同じサンプルを用いて測定した場合でも、測定値に差が生じてしまうものと考えられる。

7. おわりに

周期加熱法による測定装置の冷却能力を向上させ、低温側ヒータを確実に一定温度に保つように改良することにより、高い熱伝導率を持つ耐火材の熱伝導率測定が可能となった。その測定誤差は8%程度であり、大気圧下、100～1000℃の温度範囲の測定が可能である。

SiC緻密質耐火材のSiC含有量と熱伝導率の関係を検討し、その測定結果が、含有量70%以下であればSiC粒子をその他の成分が取り囲む構造のモデルにより、理論的に説明できることを示した。

本稿が、ユーザー各位の参考となれば幸いです。

参考文献

- 1) T. Ohmura, M. Tsuboi : Netsu Bussei 13 [4] p.264-270 (1999)
- 2) 大村高弘：ニチアス技術時報, p.12-17, No.3 (1996)
- 3) H.S. Carslaw, J.C. Jaeger : Conduction of Heat in Solids, p.105, (OXFORD, 1959)
- 4) T. Ohmura, Y.Takita : 16th Japan Symposium on Thermophysical Properties, B310, p.385 (1995)
- 5) T. Ohmura, T. Hara, T. Yamagishi : 19th Japan Symposium on Thermophysical Properties, B125, p.199 (1998)
- 6) T. Ohmura, M. Tsuboi : Netsu Bussei 14 [3] p.190-196 (2000)
- 7) 大村高弘, 坪井幹憲：ニチアス技術時報, p.2-8, No.1 (2000)
- 8) H.S. Carslaw, J.C. Jaeger : Conduction of Heat in Solids, p.109, (OXFORD, 1959)
- 9) 「熱物性ハンドブック」(日本熱物性学会) p.252 (養賢堂, 1990)

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