



〈技術レポート〉

## 1,500℃高温比熱測定装置

浜松研究所 RD部門 坪井 幹 憲  
大村 高 弘  
小野寺 正 剛

投下法の原理により、100℃から1,500℃の広範囲な温度領域で耐火材、繊維質断熱材のような低熱伝導率、高空隙率の試料の比熱測定が可能な装置を開発した。装置設計の際、装置が持つと考えられる測定誤差、特に測定に対して最も影響が大きいと考えられる、試料を容器に投下させる際の空気中への放熱による熱損失、及び試料投下後、容器から断熱壁への熱移動による損失を有限要素法(FEM)を使って検討し、それらによる誤差が、最も熱的条件の厳しい試料温度1,500℃の場合、約9%程度であることを見積もった。また、装置完成後、この装置を使用して比熱の値が既知である米国立標準技術研究所(以下NIST)認定の標準物質( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を用いて測定精度の確認を行った結果、NISTが提示している標準値とほぼ±10%以内で一致することが分かり、実用的に十分な精度で測定が可能であることを確認した。また、実際に各種耐火材、繊維質断熱材として、SiC系耐火材、アルミナ質断熱材、アルミナーシリカ系断熱材、ロックウール断熱材の比熱測定を行ったところ、±5%から±10%以内で安定した結果が得られ、さらに、高温に加熱された試料を水に投下させ、その水温上昇から比熱を算出する従来装置による結果とも±5%から±10%以内で一致することを示した。

### 1. はじめに

近年の産業の発展、特に半導体や自動車、宇宙産業等の発展に伴い、世界的な規模でエネルギー消費の問題が顕在化してきた。特に、製造業における使用温度は年々高くなり、そのための省エネルギー対策は非常に重要なものとなってきている。中でも高温域においてより高性能な断熱材の開発が望まれており、そのため、断熱性能指標の一つである熱伝導率をより小さくすることに多くの企業が注力している。このような開発において、実際に使用される温度領域での熱伝導率測定は非常に重要であり、近年では必要不可欠のものとなってきている。本課題に対し当社では、周期加熱法による熱拡散率測定装置<sup>1)</sup>を独自に開発し、最高温度1,300℃までの熱拡散率測定を実施した。しかしながら、測定した熱拡散率から熱伝導率を算出するためには、対応する温度での正確な比熱

測定を必要とする。比熱測定に関しては、断熱法、投下法、示差走査熱量測定法、ac法など数多くの方法<sup>2),3)</sup>が存在するが、断熱材のような低熱伝導率かつ高空隙率の試料の比熱測定は一般に困難である。加えて、ここで特に必要とされる高温域での測定が難しく、参考となる文献もほとんど無いのが実情である。また、高温域で比較的精度が高いと言われる投下法<sup>2),4)</sup>であっても、このような測定における難しさの一つとして、断熱材の熱容量が非常に小さいため試料容器等の熱容量を考慮する際に大きな誤差を含んでしまうことが考えられる。そこで、各種繊維質断熱材のような低熱容量材料に幅広く適用でき、100℃から1,500℃まで測定可能な投下法による比熱測定装置を開発し、測定精度の確認、各種繊維質断熱材及び耐火材の測定を行った。

## 2. 測定原理

基準温度  $T$ °C における比エンタルピーを  $h_T$ 、温度  $t$ °C における比エンタルピーを  $h_t$  とすると、温度  $T$  と  $t$  ( $> T$ ) の間の試料の平均比熱  $c_T$  は次式で与えられる<sup>5),6)</sup>。

$$c_T = \frac{h_t - h_T}{(t - T)} \dots\dots\dots (1)$$

本測定法は、所定の温度に加熱された高温試料を、一定温度の銅製の測定容器に投下し、その温度上昇から平均比熱を求めるものである。その時試料が失う熱量を  $Q_s$ 、測定容器が得る熱量を  $Q_c$  とすると、次式が成立する。

$$Q_s = Q_c \dots\dots\dots (2)$$

ここで、

$$Q_s = m_s c_s (T_{s1} - T_{s2}) \dots\dots\dots (3)$$

$$Q_c = m_c c_c (T_{c2} - T_{c1}) \dots\dots\dots (4)$$

であり、 $m$  は質量、 $c$  は比熱、 $T$  は温度、添字  $s$ ,  $c$ , 1 及び 2 は、それぞれ試料、測定容器、投下前後での熱平衡状態を表している。従って、(2)、(3)、(4) 式より、

$$c_s = \frac{m_c}{m_s} c_c \frac{(T_{s2} - T_{c1})}{(T_{s1} - T_{s2})} \dots\dots\dots (5)$$

となり、試料の比熱を求めることができる。こ

で、試料投下前後で熱的平衡状態にあることから、 $T_{s2} = T_{c2} = T_2$  とした。

## 3. 測定装置

図1に開発した装置の全体写真、図2にその模式図を示す。装置は、円筒ヒータ、試料、測定容器、断熱材、試料及び測定容器の温度測定用熱電対、円筒ヒータの制御装置、温度測定装置、パーソナルコンピュータから構成されている。

円筒ヒータは、内径φ150mm、高さ100mm、約1,550°Cまで昇温可能であり、試料(約φ20~25mm)が速やかに測定容器内に投下できるように、ヒータを手前に開くことができるようになっている。測定容器は、図3に示すように内径φ30mm、深さ30mm、肉厚5mm<sup>1</sup>であり、その材質は、短時間で一様に温度上昇が可能となるように、熱伝導率の高い金属(銅)を使用している。また、容器内部、すなわち上部、底部に各1ヶ所、側面の高さが違う位置3ヶ所に熱電対が設置されており、容器の温度変化を測定している。一方、容器の保温性を高めるために、容器外周をポリウレタンフォーム断熱材で囲み、さらに測定容器と断熱材の間に薄い空気層を設けることで、熱損失をできる限り抑えるようにした。

通常、加熱された試料は、裸のまま容器に投下させるが、粒状の試料を測定する際は、試料をセラミックス製のつぼに入れ、セラミックファイバ断熱材でふたをし、投下直前に試料をるつぼから出すようにした。

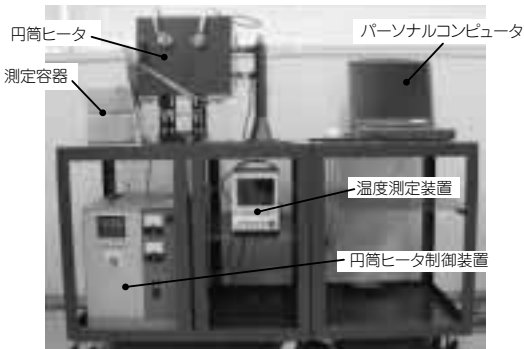


図1 開発した比熱測定装置

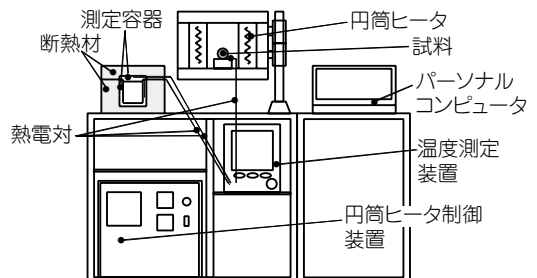


図2 比熱測定装置模式図

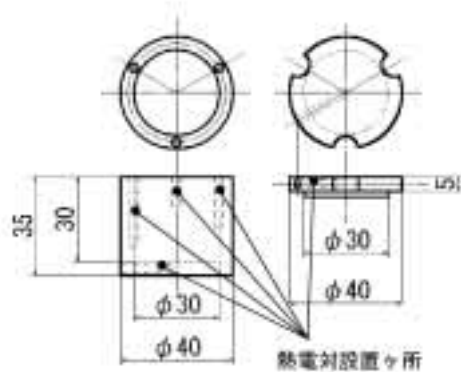


図3 測定容器と設計図面

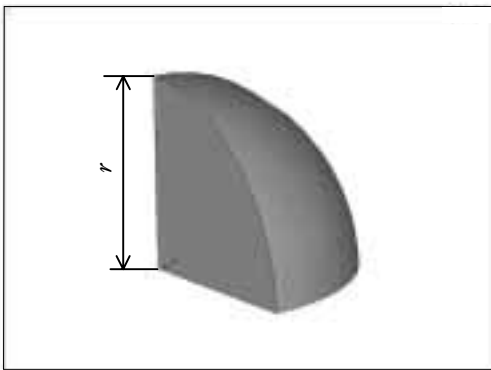


図4 球体モデル

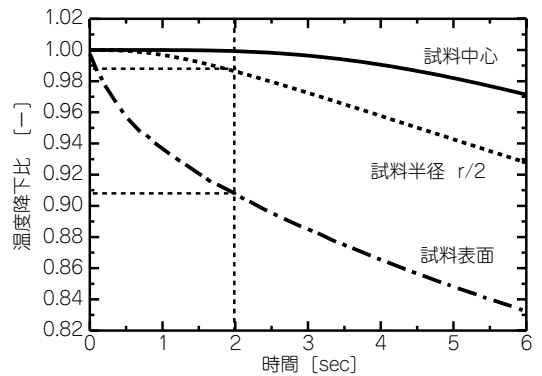


図5 球体モデルにおける初期温度 (1,500℃) との温度低下比の解析結果

## 4. 熱損失に関する検討

### 4.1 試料移動の際の熱損失

本装置による測定では、高温に加熱された試料を円筒ヒータから容器に移動する。そのため、容器に投下するまでの間に、試料は大気中を通過することになるため、周囲への放熱による熱損失が生じる。そこで、その熱損失の程度を、有限要素法により検討した。使用したソフトは日本サイバネットシステム社のANSYSである。

解析は、図4のように半径 $r$ が15mmの繊維質断熱材の球体モデルを仮定し、密度 $\rho$ を111kg/m<sup>3</sup>、熱伝導率 $\lambda$ を0.6W/(m·K)、比熱 $c$ を1.1kJ/(kg·K)、等価球体と周囲空気間の平均熱伝達率 $h$ を15W/(m<sup>2</sup>·K)とした。このモデルにおいて、試

料初期温度は放熱量が最も大きい1,500℃とし、時間経過による試料表面、中心及び中心から半径 $r$ の2分の1( $r/2$ )の位置の初期温度からの温度降下を計算し、それぞれの計算結果を初期温度に対する温度降下量の比として比較した。

図5に解析結果を示す。実線は試料中心の温度、破線は $r/2$ の位置、一点鎖線は表面温度である。図5より、試料中心に対し、表面の温度降下が非常に大きいのが確認できるが、これまでの検討により、試料の温度変化は、中心付近の温度の変化量で代用できることが分かっている。ここで、本装置における測定時の試料投下の時間は2秒程度であり、従って中心の温度降下はほとんどなく、 $r/2$ の位置においても2%以下であることから、放

表1 物性値及び解析結果

	嵩密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	容積×10 <sup>-6</sup> [m <sup>3</sup> ]	比熱 [kJ/(kg·K)]	温度差 [K]	熱量 [J]
測定容器	8,880	24.5	0.39	27.9	2,363.9
断熱壁	119	120.9	1.27	10.0	182.7
試料	111	13.5	1.19	1,452.1	2,592.0

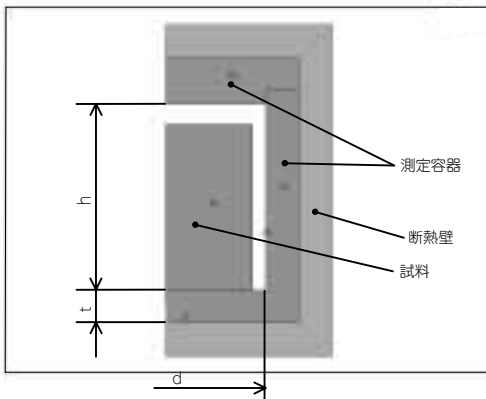


図6 断熱壁への熱損失解析モデル

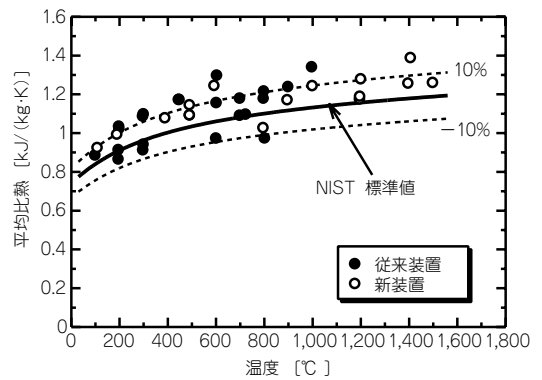


図7  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の比熱

熱による熱損失を2%と見積った。

#### 4.2 試料投下後の熱損失

測定容器は、その周囲を厚さ50mmのポリウレタンフォームで断熱されているが、測定容器に試料を投下した後、容器周縁から断熱壁への熱移動による損失が考えられる。そこで、本装置の測定において最も熱損失が大きいと考えられる条件、すなわち試料温度1,500℃での測定を想定した場合において、周囲の断熱壁への熱損失はどの程度であるか有限要素法により計算した。

検討モデルは、図6に示すように線対称2次元モデルであり、容器サイズは第3章でも述べているように内径 $d=30$ mm、深さ $h=30$ mm、肉厚 $t=5$ mm<sup>1</sup>、測定容器内部に置かれている試料を円柱と仮定し、その初期温度が1,500℃であるとき、測定容器及びポリウレタンフォームの温度上昇から、熱移動量を計算した。計算に使用した各部分の物性値、測定容器及び断熱壁の上昇温度、熱移動量は表1に示すとおりである。ここで、断熱壁への熱移動量を計算するため、断熱壁への熱の拡散長を10mmと仮定している。表1から、試料が

持つ断熱壁への熱損失の割合は、

$$(182.7/2592.0) \times 100 \approx 7.0\%$$

となり、試料投下後の熱損失は7%程度であることが推定された。

以上、2項目の検討により、本装置の測定における誤差は、最も条件の厳しいと考えられる試料温度1,500℃の場合、約9%であると考えられる。

#### 5. 標準物質を用いた測定精度の確認

本装置の測定精度を確認するため、比熱が既知であるNIST認定の標準物質SRM720 Synthetic Sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の比熱測定を行い、NISTの標準値と比較した。

図7に本測定結果をNISTの標準値、従来装置(高温に加熱された試料を水に投下させ、その水温上昇から比熱を算出する装置)による測定結果と併せて示す。●は従来装置<sup>7)</sup>、○は今回開発した新装置により測定された結果であり、実線はNISTが示したエンタルピーの式を(1)式に代入して得られた平均比熱であり、破線は実線の±10%の範囲を示している。従来装置とは、以前開発し

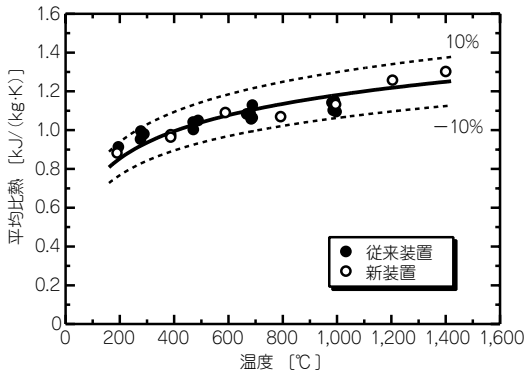


図8 SiC系耐火材の比熱

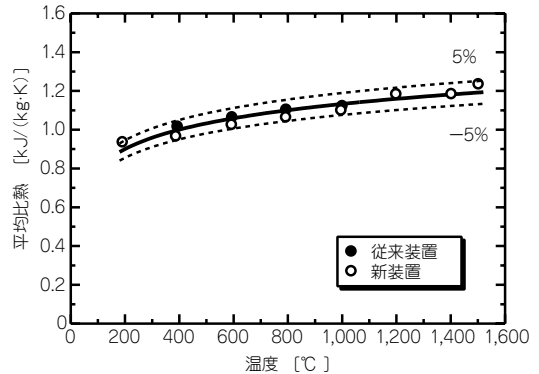


図9 アルミナ質断熱板の比熱

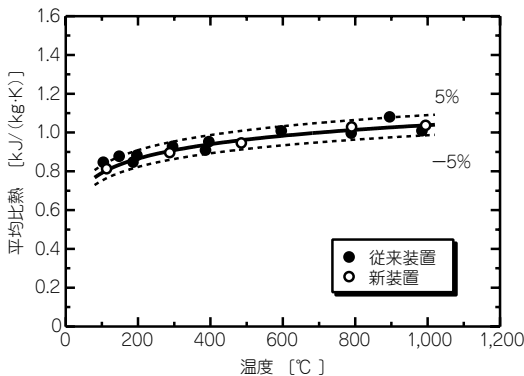


図10 アルミナ-シリカ系断熱材の比熱

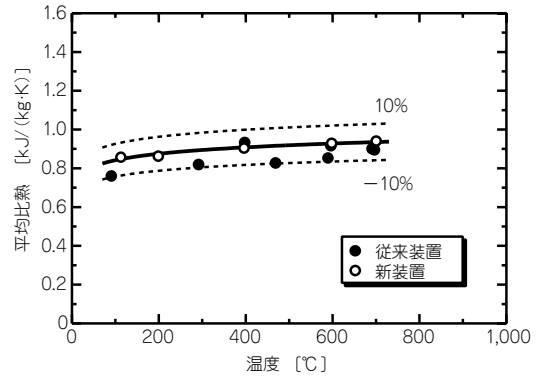


図11 ロックウール断熱材の比熱

た投下法の原理による比熱測定装置であり、加熱した試料を一定温度の水に投下し、その温度上昇から平均比熱を測定するものである（測定温度範囲：100℃から1,000℃）。

測定結果はやや高めではあるが、ほぼ全温度範囲でNISTの標準値、従来装置による測定結果と±10%程度で一致しており、本装置の測定精度は実用的に十分であることが確認された。

## 6. 各種耐火材、断熱材の平均比熱

図8に耐火材の例として、SiC系耐火材、図9から図11に繊維質断熱材の例としてアルミナ質断熱板、アルミナ-シリカ系断熱材及びロックウール断熱材に関する測定結果を示す。全ての測定結果について●は従来装置、○は新装置により測

定された平均比熱 $c_s$  [kJ/(kg·K)]である。ここで、いずれの図においても、横軸には試料の初期温度 $T_{s1}$  [°C]をとっている。実線は測定結果を次式、

$$c_s = c_0 + c_1 \ln(T_{s1}) \dots\dots\dots (6)$$

で最小二乗近似した結果であり、破線はその±5%もしくは±10%の範囲を示している。表2に係数 $c_0$ 、 $c_1$ を示すが、(6)式を使用できる温度範囲は、各種試料についてそれぞれ今回測定した温度範囲に限るものとする。各試料とも、測定温度範囲で±5から10%以内のバラツキで安定した結果を得ることができ、また、従来装置による測定結果とも±5から10%以内で一致した。

表2 平均比熱の近似式 (6) における係数  $C_0$ ,  $C_1$

試料	$C_0$	$C_1$
SiC系耐火材	$-2.25 \times 10^{-1}$	$2.04 \times 10^{-1}$
アルミナ質断熱板	$1.34 \times 10^{-1}$	$1.45 \times 10^{-1}$
アルミナ-シリカ系断熱材	$2.99 \times 10^{-1}$	$1.07 \times 10^{-1}$
ロックウール断熱材	$6.21 \times 10^{-1}$	$4.80 \times 10^{-2}$

## 7. おわりに

試料温度100℃から1,500℃に対して適用可能な投下法による比熱測定装置を開発した。本装置の測定精度を確認するため、NISTの標準物質( $\alpha$ - $Al_2O_3$ )を用いた測定を行い、標準値とほぼ±10%以内で一致することを確認した。さらに、各種耐火材、断熱材の平均比熱を測定した結果、従来の装置では測定できなかった100℃から1,500℃の温度範囲においても、実用的に十分な精度での比熱測定が可能となった。

## 参考文献

- 1) T. Omura, Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour, 9-1/2 (2001).
- 2) 日本熱物性学会編, 熱物性ハンドブック, 養賢堂, 544-546 (1990).
- 3) 日本機学会編, 熱物性測定法, 養賢堂, 138-146 (1991).
- 4) ASTM Designation: D4611-86 (Reapproved 1995).
- 5) Sharp, E.D. and Ginther, B.L., J. The American Ceramic Society, 34-9, 260-271 (1951).
- 6) 西川兼康, 伊藤猛宏, 応用熱力学, コロナ社, 7-9 (1983).
- 7) 大村高弘, 坪井幹憲, 富村寿夫, 熱物性, 17-1, 9-17 (2003).

### 筆者紹介



#### 坪井 幹憲

浜松研究所 RD部門 (熱・音)



#### 大村 高弘

工学博士

浜松研究所 RD部門 (熱・音)

チームリーダー



#### 小野寺正剛

浜松研究所 RD部門 (熱・音)