

平成28年度 固体熱物性クラブ全体会合 2016. 2. 3

於：秋葉原コンベンションホール

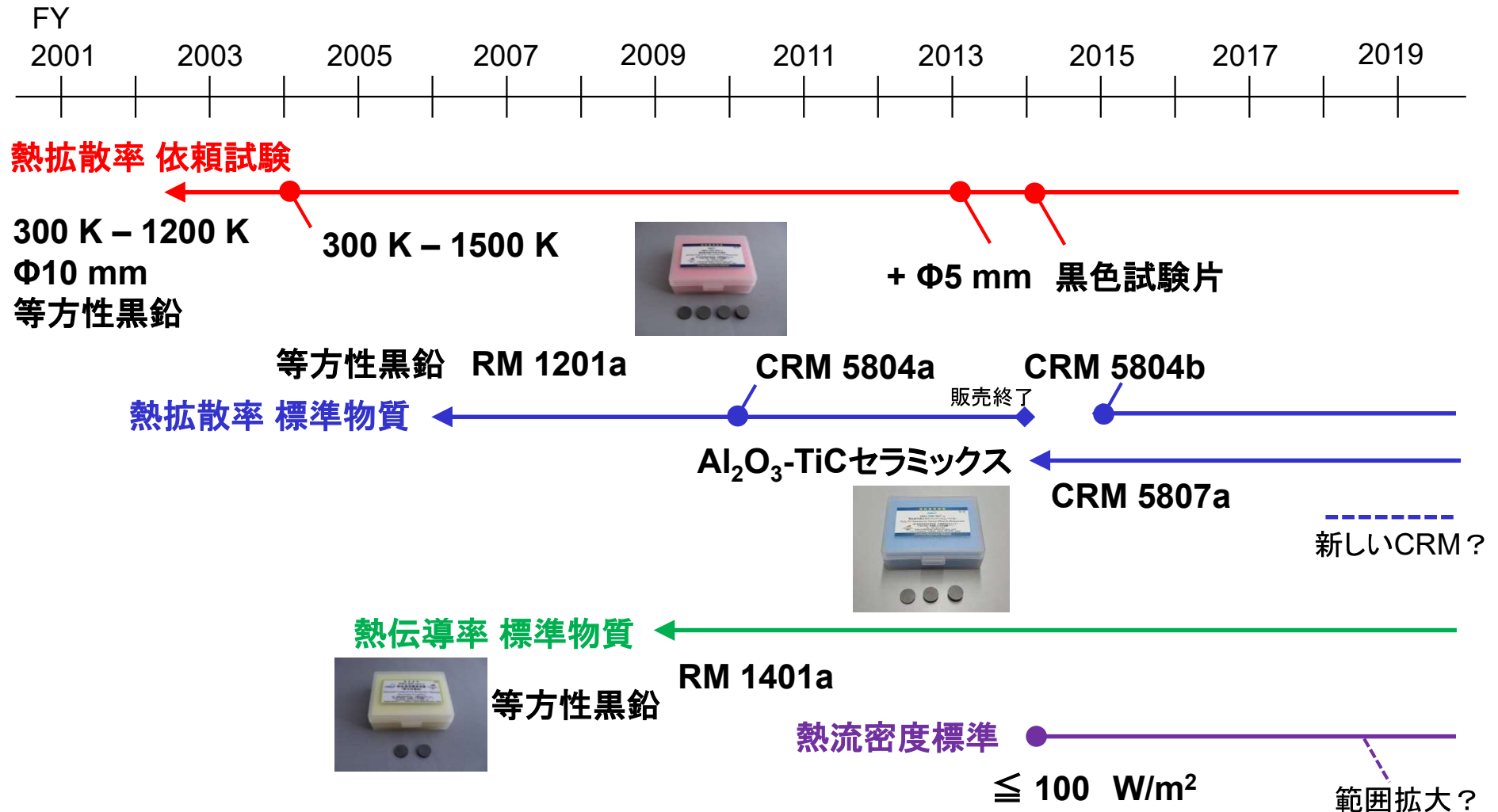
固体熱物性関連成果報告と標準整備の計画

熱拡散率／熱伝導率 関連

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
物質計測標準研究部門 熱物性標準研究グループ
阿子島めぐみ

NMIJの熱拡散率・熱伝導率の標準整備の取り組み

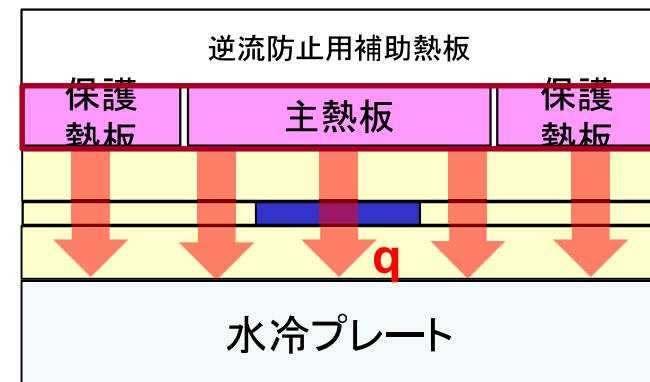
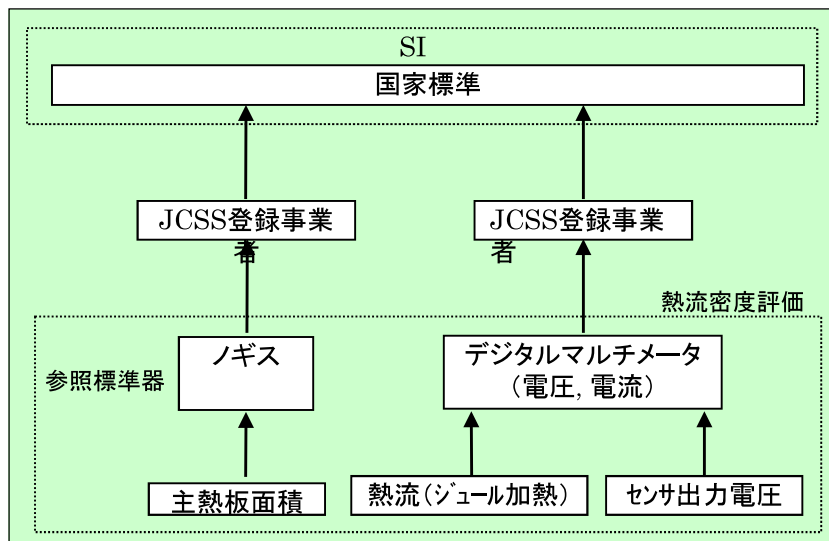
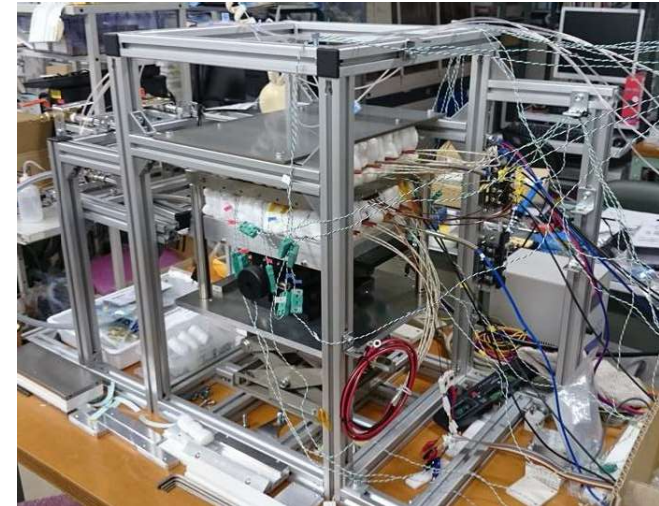
レーザーフラッシュ法を用いた熱拡散率の精密測定および
GHP法を用いた熱流センサの校正技術に関する標準整備を進めています。



熱流密度の標準

熱流密度 依頼試験 (Heat Flux)

- ✓ 対象： 平板状熱流センサ
- ✓ 形状： 平板状
(一辺が20 mm以上50 mm以内)
- ✓ 熱流密度範囲： $0 \text{ W/m}^2 < q \leq 100 \text{ W/m}^2$
- ✓ 測定条件： 室温
- ✓ 測定方法： 定常熱流法
- ✓ 不確かさ： 2.0%以上
- ✓ センサを中心に設置して周辺を断熱材で覆った外形200 mm角の平板の片面を約23 °Cとし、その反対面から熱流密度が既知の熱流を平板に与えた時のセンサの出力電圧を計測



- ・依頼試験(校正)を2015年から供給中
- ・依頼試験以外の測定依頼は要相談

LF法による熱拡散率/熱伝導率の標準

依頼試験 (thermal diffusivity)

熱拡散率試験片の値付け

- ✓ 対象: 黒色試験片 (黒化処理をした材料を含む)
- ✓ 形状: ϕ 5 mm or ϕ 10 mm \times 1.0 mm - 4.0 mm
- ✓ 熱拡散率の範囲: 1.0×10^{-6} m²/s以上 5.0×10^{-4} m²/s以下
- ✓ 温度範囲: 300 K - 1500 K
- ✓ 不確かさ: 3.1%以上

(認証) 標準物質

NMIJ CRM 5804b (熱拡散率 thermal diffusivity)

- ✓ 材質: 等方性黒鉛
- ✓ 形状: ϕ 10 mm \times 1.4, 2.0, 2.8, 4.0 mm
- ✓ 温度範囲: 300 K - 1500 K
- ✓ 不確かさ: 4.3 % - 9.1 %



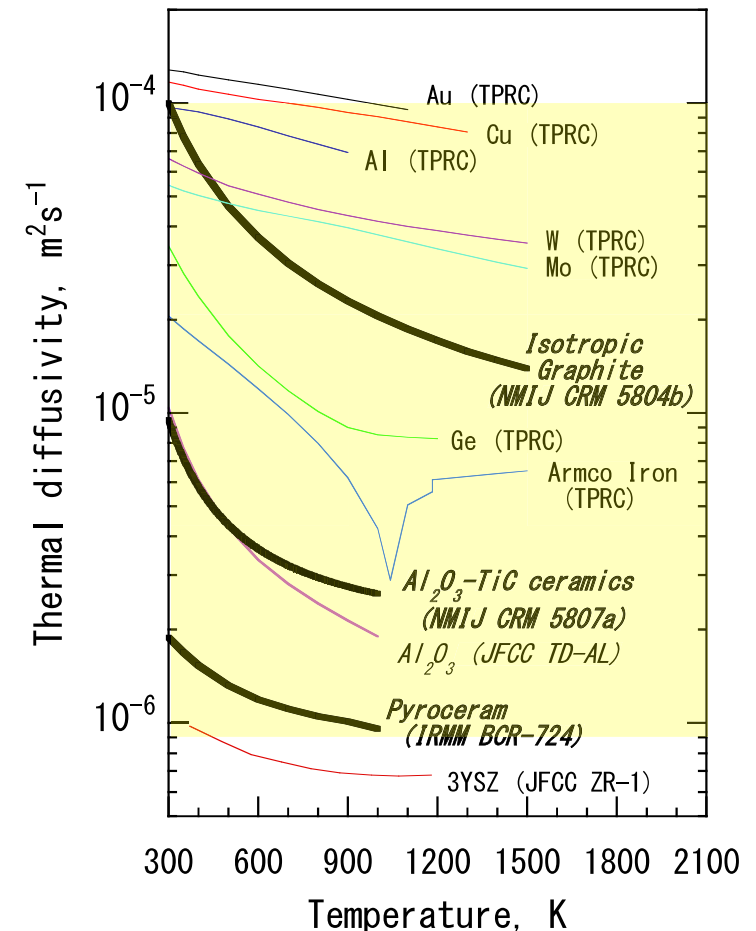
NMIJ CRM 5807a (熱拡散率 thermal diffusivity)

- ✓ 材質: Al₂O₃-TiC系セラミックス
- ✓ 形状: ϕ 10 mm \times 1.0, 2.0, 3.0 mm
- ✓ 温度範囲: 300 K - 1000 K
- ✓ 不確かさ: 5.1 % - 8.1 %

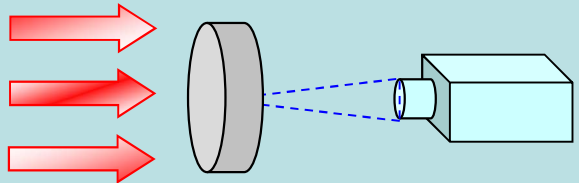
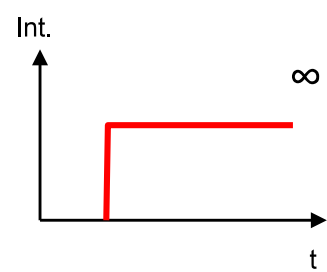
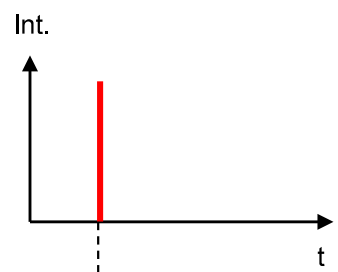
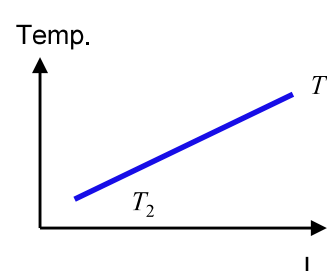
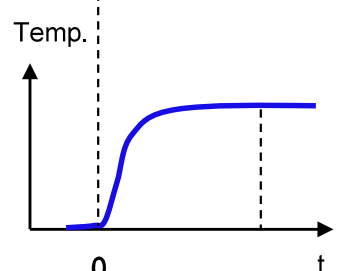
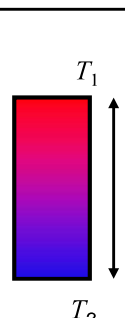
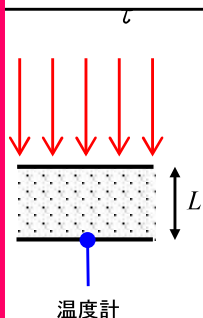


NMIJ RM 1401a (熱伝導率 thermal conductivity)

- ✓ 材質: 等方性黒鉛
- ✓ 形状: ϕ 10 mm \times 1.0, 2.0 mm
- ✓ 温度範囲: 300 K - 900 K
- ✓ 不確かさ: 7.2 % - 9.8 %



熱伝導率・熱拡散率測定のカテゴリ例

	定常法	非定常法	【フラッシュ法】 
	定常熱流法	パルス加熱法	
加熱			<ul style="list-style-type: none"> • 固体の熱拡散率の測定法 標準の測定技術として確立 不確かさ > 3% (国家標準) • 実用測定技術としても広く普及
温度応答			<p>典型的な適用範囲</p> <ul style="list-style-type: none"> • 温度: R.T. ~ 1500 K • 熱拡散率: $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s} \sim 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$
計算式	 $\lambda = -Q \cdot \frac{L}{T_2 - T_1}$	 $\alpha = \frac{L^2}{\tau}$	<p>装置の制約として(機種依存)</p> <ul style="list-style-type: none"> • 熱拡散時間: 10 ms ~ 1 s • 熱拡散長 1 mm ~ 5 mm <p>興味: どこまで何が測定できるのか</p>

注意) 全ての測定方法を網羅している訳ではありません。

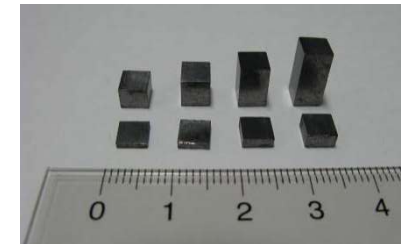
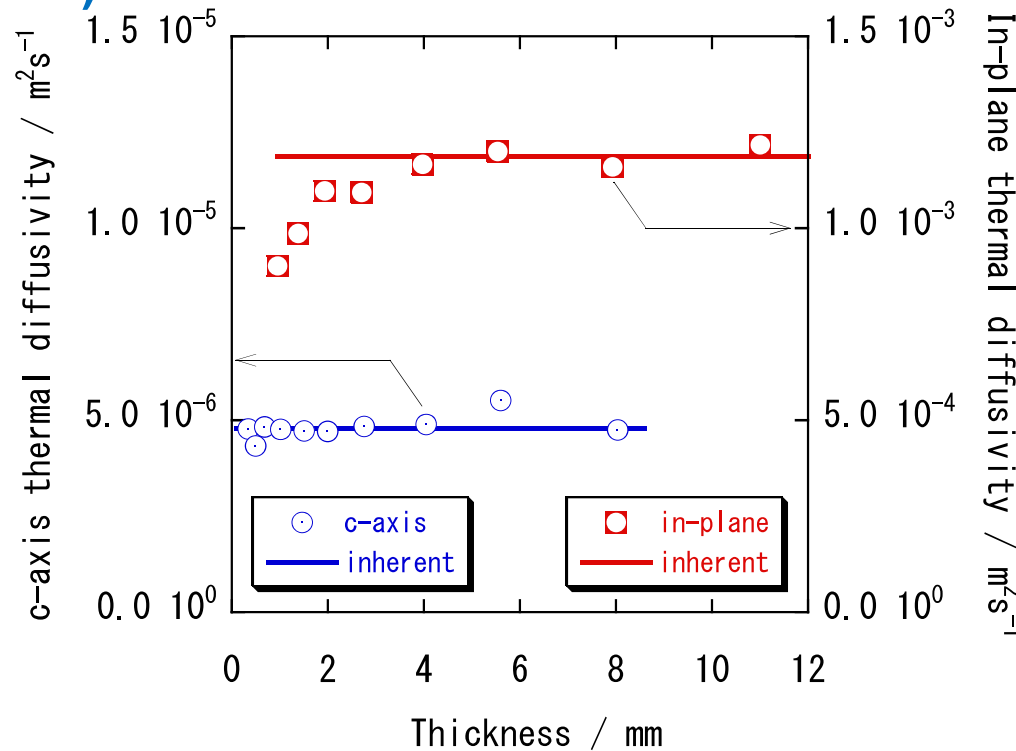
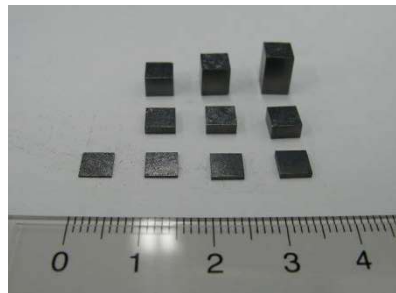
高配向性黒鉛の熱拡散率測定

M. Akoshima, H. Abe, T. Baba,
Int. J. Thermophys. 36 (2015) 2507–2517

高配向性グラファイトの面内方向と板厚方向の熱拡散率を測定

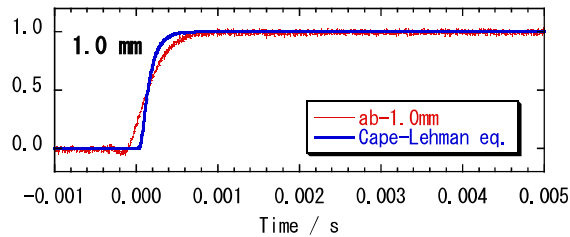
$\alpha_c = 4.80 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
 (at RT)

$\alpha_{ab} = 1.19 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
 (at RT)

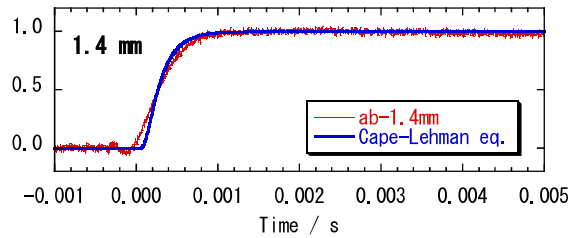


1 × 10⁻³ m²/sという高い熱拡散率まで測定が可能(試料の厚さの調整は必要)

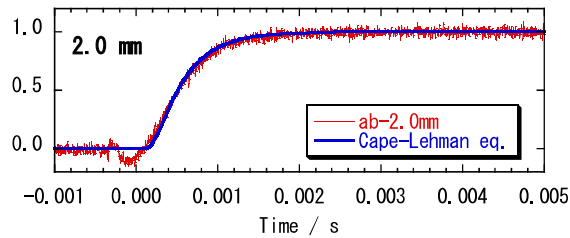
Akoshima et al.,
Int. J. Thermophys. 36 (2015) 2507–2517



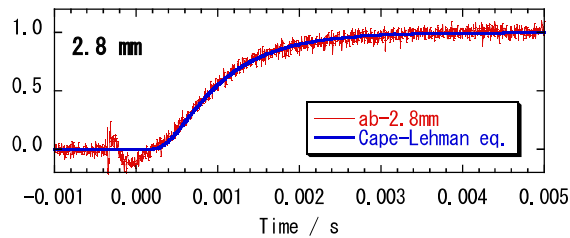
0.138ms $t_{1/2}$ measured
(0.117ms) (estimated from inherent value)



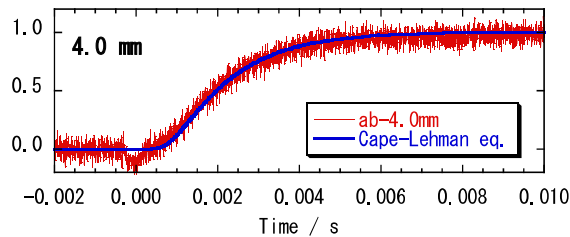
0.266ms $t_{1/2}$
(0.229ms)



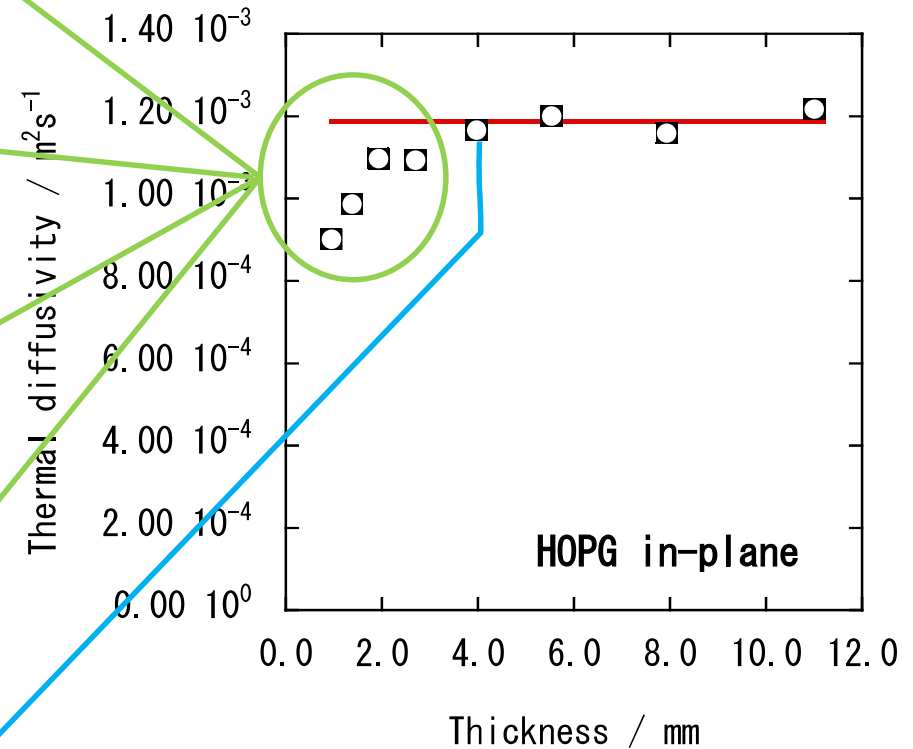
0.473ms $t_{1/2}$
(0.468ms)



0.924ms $t_{1/2}$
(0.917ms)



1.88 ms $t_{1/2}$
(1.87 ms)



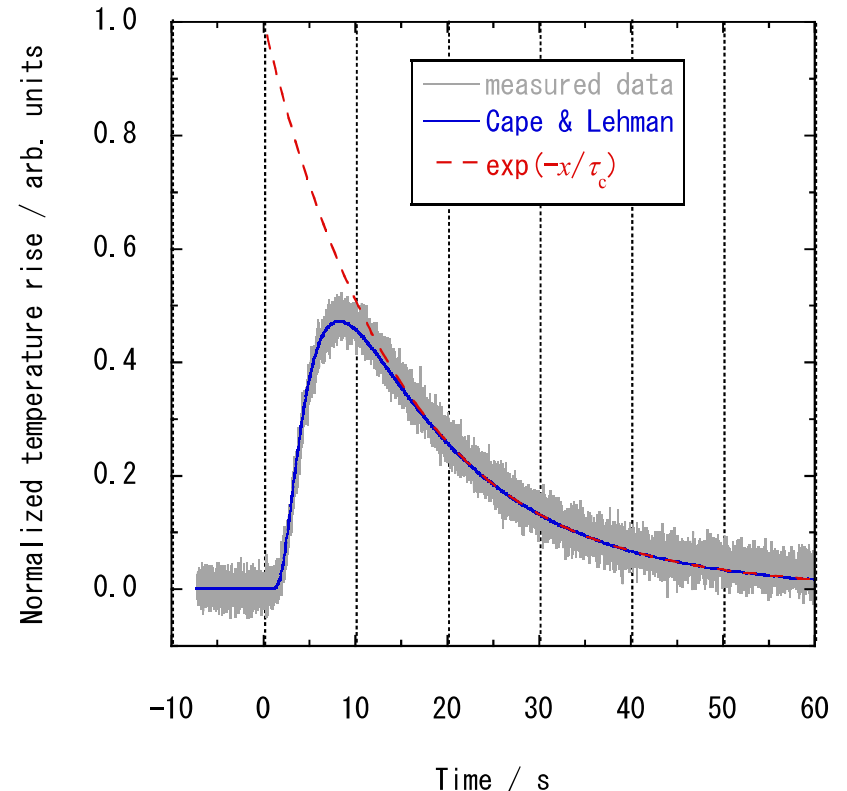
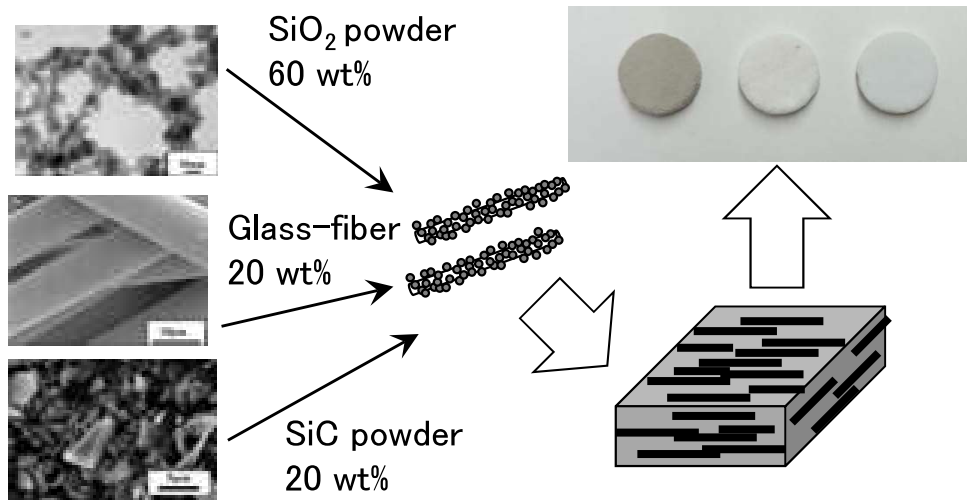
- 厚さ4.0 mm未満では、
- $t_{1/2}$ が過大評価.
 - 温度上昇曲線も理想曲線から遅れが観測 (厚さ2.0 mm~4.0 mmは曲線の遅れは僅か)

フラッシュ法による断熱材の熱拡散率測定

M. Akoshima, H. Abe, T-W Lian, A. Kondo, M. Naito, AIPC 2016.

T-W Lian, A. Kondo, M. Akoshima, H. Abe, T. Omura, W-H. Tuan, M. Naito, *Advanced Powder Technology*, 27, (2016) 882-885.

断熱材(シリカナノ粒子とガラス繊維の複合材料)の熱拡散率を測定



温度上昇曲線の解析の妥当性を検討

JIS R 1611 附属書記載の方法から

- 面積比較法 $1.3 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$
- $t_{1/2}$ 法+熱損失補正 $1.4 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$
- $t_{1/2}$ 法 $2.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$

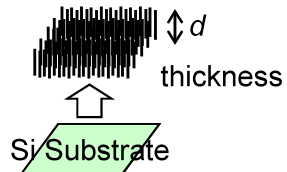
熱伝導率 0.03 W/(m·K)相当の

断熱材の測定に成功

解析時の熱損失補正が重要

繊維状材料

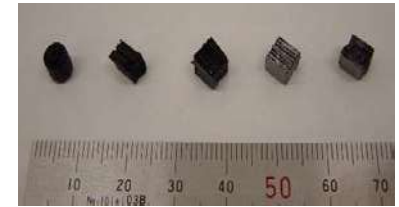
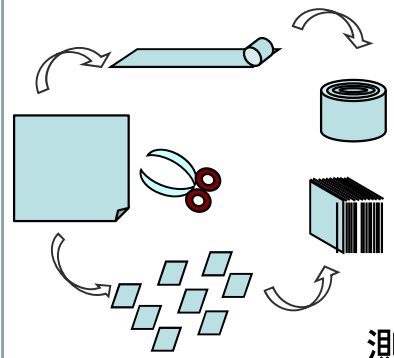
Super-growth CNT



測定例)

- ・スパーグロースCNT
- ・炭素繊維(熱収縮チューブで束ねる)

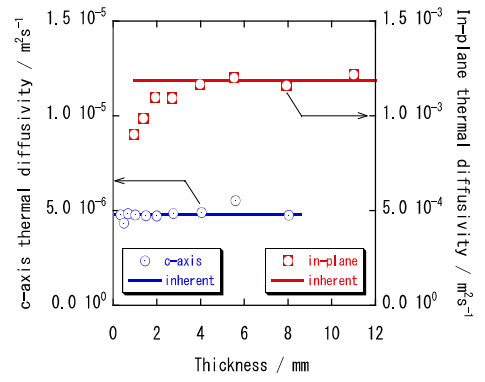
シート状材料



測定例)

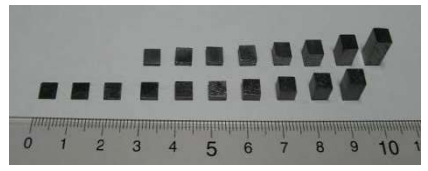
- ・グラファイトシート
- ・基板上のDLC(比較測定)

異方性がある材料

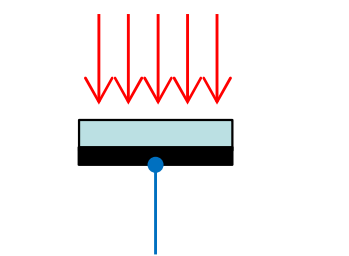


測定例)

- ・HOPG (高配向性グラファイト)



多層材料



測定例)

- ・TBC(遮熱コーティング)

層状試料全体の
見掛けの熱拡散率

- ISO18755 Fine ceramics : Determination of thermal diffusivity of monolithic ceramics by laser flash method
- ISO 22007-4 Plastics---Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity– Part 4: Laser flash method
- ISO 18555 Metallic and other inorganic coatings -- Determination of thermal conductivity of thermal barrier coatings
- ASTM E1461-01 Standard Test Method for Thermal Diffusivity of Solids by Laser Flash Method
- ASTM C714-85 Standard Test Method for Thermal Diffusivity of Carbon and Graphite by a Thermal Pulse Method
- BS EN 821-2 Advanced technical ceramics – Monolithic ceramic – Thermo-physical properties – Part 2: Determination of thermal diffusivity by the laser flash (or heat pulse) method
- BS EN 1159-2 Advanced technical ceramics – Ceramic composites – Thermophysical properties – Part 2: Determination of thermal diffusivity
- **JIS R 1611** 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・熱伝導率試験方法
(Method for measuring thermal diffusivity of metals by the laser flash method)
- JIS R 1650-3 ファインセラミックス熱電材料の測定方法—第3部:熱拡散率・比熱容量・熱伝導率
(Method for measurement of fine ceramics thermoelectric materials Part 3 : Thermal diffusivity, specific heat capacity, and thermal conductivity)
- JIS H 7801 金属のレーザフラッシュ法による熱拡散率の測定方法 (Method for measuring thermal diffusivity of metals by the laser flash method)
- JIS R 1667 長繊維強化セラミックス複合材料のレーザフラッシュ法による熱拡散率測定方法
(Determination of thermal diffusivity of continuous fiber-reinforced ceramic matrix composites by the laser flash method)
- JIS H 8453 遮熱コーティングの熱伝導率測定方法 (Measurement method for thermal conductivity of thermal barrier coatings)

LF法による多層試料の評価方法

ISO 18555: 2016

「Metallic and other inorganic coatings -- Determination of thermal conductivity of thermal barrier coatings」

- 熱拡散率:
 - 試料は3種類(基材のみ、基材+BC、基材+BC+TC)用意し、通常の手順で測定する。
 - 未知層の熱拡散率を算出する
 - 方式1) 見かけ熱拡散率を用いて面積熱拡散時間を算出し、多層モデルで未知層の熱拡散率を求める。
 - 方式2) 多層モデルの理論式を多層試料の温度上昇曲線に適合させて未知層の熱拡散率を求める。
- 比熱容量:

基材・BC・TCのそれぞれの単層試料を用いてDSCで測定する。または文献値を用いる。
ただし、単層試料の測定や文献値が難しい場合、溶射原料粉を用いて測定可能な場合もある。
- かさ密度:

試料は3種類(基材のみ、基材+BC、基材+BC+TC)用意し、質量と寸法から求める。
- 熱伝導率:

熱拡散率・比熱容量・かさ密度から熱伝導率を算出する。

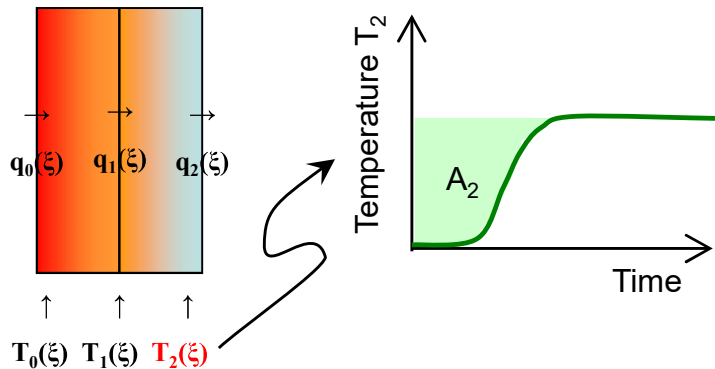
LF法によるTBCの評価(方式1)

基材上の遮熱コーティングの評価

- 基材から剥がさずに評価
- 測定方法: LF法+多層モデル

- 測定例:
 基材: Ni基超合金
 B C: CoNiCrAlY
 T C: 8YSZ

T. Baba: JJAP 50 (2009) 05EB04



2層の場合

第2層の裏面温度変化のラプラス変換

$$\tilde{T}_2(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\xi}} \cdot \frac{1}{b_1 \sinh \sqrt{\xi} \tau_1 \cosh \sqrt{\xi} \tau_2 + b_2 \cosh \sqrt{\xi} \tau_1 \sinh \sqrt{\xi} \tau_2}$$

応答関数法により

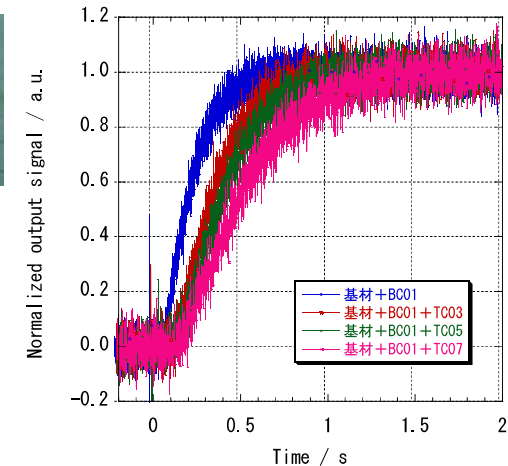
$$A = \int_0^{\infty} [1 - b\sqrt{\tau} \cdot T(t)] dt = \lim_{\xi \rightarrow 0} \left[\frac{1}{\xi} - b\sqrt{\tau} \cdot \tilde{T}(\xi) \right]$$

第2層の熱拡散時間は

$$\tau_2 = \frac{6A_2(c_1\rho_1d_1 + c_2\rho_2d_2) - c_1\rho_1d_1\tau_1 - 3c_2\rho_2d_2\tau_1}{3c_1\rho_1d_1 + c_2\rho_2d_2}$$



“平成20年度 NEDO 耐熱コーティングの特性評価試験方法に関する標準化調査研究成果報告書”, (財)大阪科学技術センター



温度上昇曲線から算出した見かけ熱拡散率で求めた面積熱拡散時間を用いて未知層の熱拡散率を見積もることが可能。

$$\tau_{app} = \frac{d^2}{\alpha_{app}} \approx 6A$$

JIS H 8453として、2011年に制定 ! (2016年以降に改訂予定)

ISO 18555として、2016年に制定 !

LF法によるTBCの評価(方式2)

基材上の遮熱コーティングの評価

- 基材から剥がさずに評価
- 測定方法: LF法+多層モデル

“理論式を温度上昇曲線に直接適合させて求める”

- 1) Proposed by Dr. Lee, Thermal conductivity 14 (1976) 423.

$$T(d_2, t) = \Delta T \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\omega_1 X_1 + \omega_2 X_2) Q \left(\gamma_n, \sqrt{\frac{d_2^2}{\alpha_2}} t \right)}{\omega_1 X_1 \cos(\omega_1 \gamma_n) + \omega_2 X_2 \cos(\omega_2 \gamma_n)} \right]$$

- 2) Proposed by Dr. Araki, Proc. of Jpn Symp. on Thermophysical Prop. (1981)

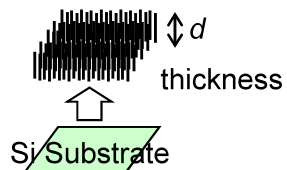
$$T(d_2, t) = \Delta T \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\omega_1 X_1 + \omega_2 X_2) \exp\left(-\frac{\gamma_n^2 \cdot t}{d_2^2 / \alpha_2}\right)}{\omega_1 X_1 \cos(\omega_1 \gamma_n) + \omega_2 X_2 \cos(\omega_2 \gamma_n)} \right]$$

- 3) Proposed by Dr. Hartman High-Temp. High Press. 25 (1993) 403

$$T(d_2, t) = \frac{Q_0}{(\lambda_1 \rho_1 c_1)^{1/2}} \left[\theta_1^{1/2} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \left(\frac{\alpha_1 \theta_2}{\alpha_2} \right)^{1/2} \right]^{-1} \times \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\beta_n^2 t / \theta_2) [\exp(-\beta_n^2 \tau / \theta_2) - 1]}{(-\beta_n^2 \tau / \theta_2) [G - F(k)]} \left[\theta_1^{1/2} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \left(\frac{\alpha_1 \theta_2}{\alpha_2} \right)^{1/2} \right] \right\}$$

繊維状材料

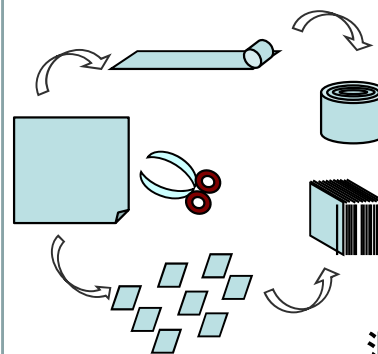
Super-growth CNT



測定例)

- ・スパーグロースCNT
- ・炭素繊維(熱収縮チューブで束ねる)

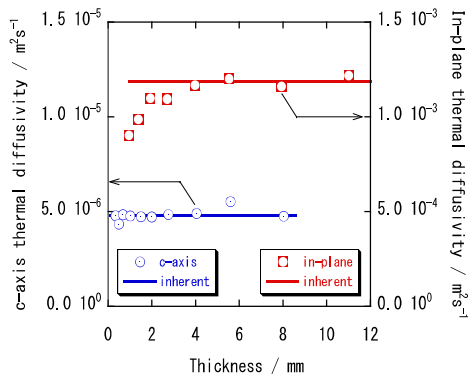
シート状材料



測定例)

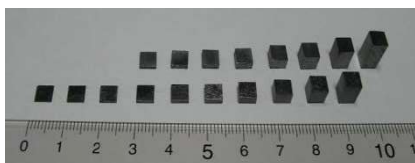
- ・グラファイトシート
- ・基板上のDLC(比較測定)

異方性がある材料

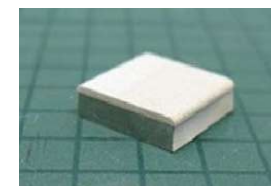
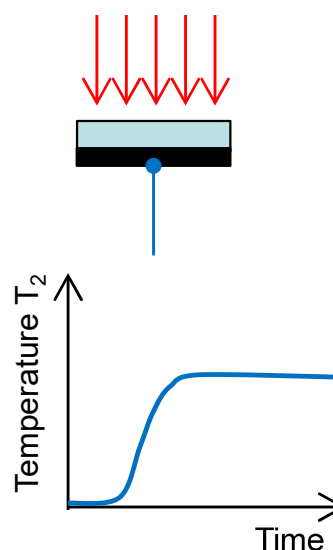


測定例)

- ・HOPG (高配向性グラファイト)



多層材料

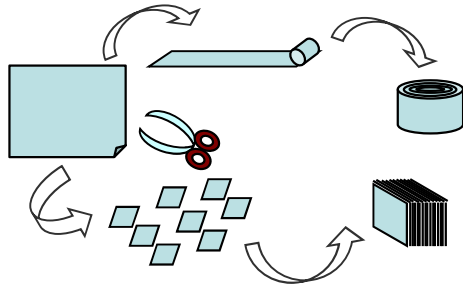


測定例)

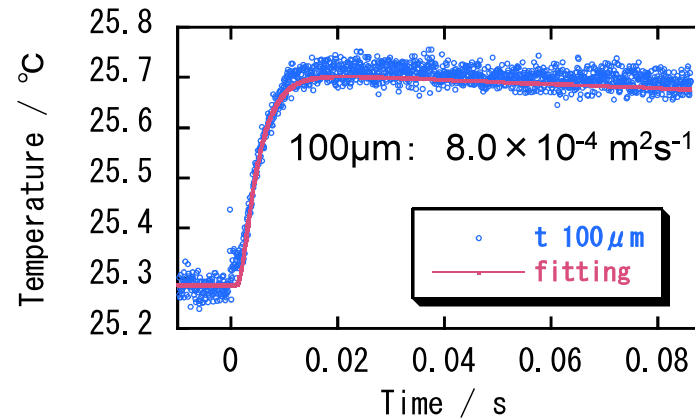
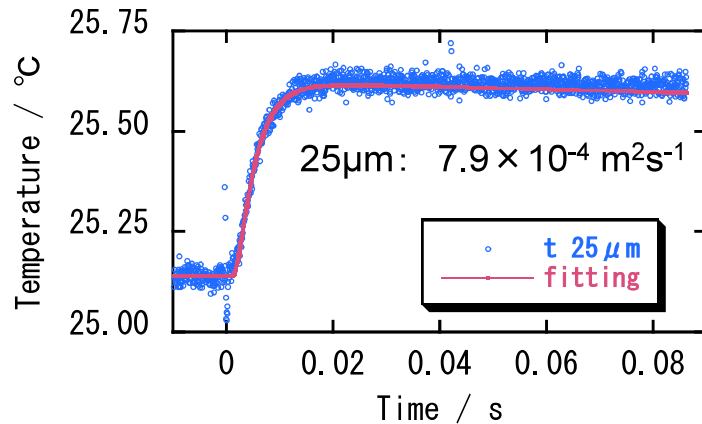
- ・TBC(遮熱コーティング)

層状試料全体の
見掛けの熱拡散率

グラファイトシート(面内方向)の熱拡散率測定



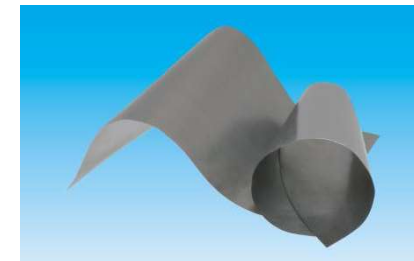
M. Akoshima et al.
日本熱物性シンポジウム(2011)



カタログ値を再現
束ねた試料の
測定は有効!

PGSグラファイトシート (Pyrolytic Highly Oriented Graphite Sheet)

厚み	100μm	25μm
平面方向 熱伝導率 (W/m・K)	600~800	1500~1700
厚さ方向 熱伝導率 (W/m・K)	15	15
熱拡散率 (m²s⁻¹)	$(9 \sim 10) \times 10^{-4}$	$(9 \sim 10) \times 10^{-4}$
密度 (g/cm³)	0.85	2.10
比熱容量 (50°C) (J/g・K)	0.85	0.85

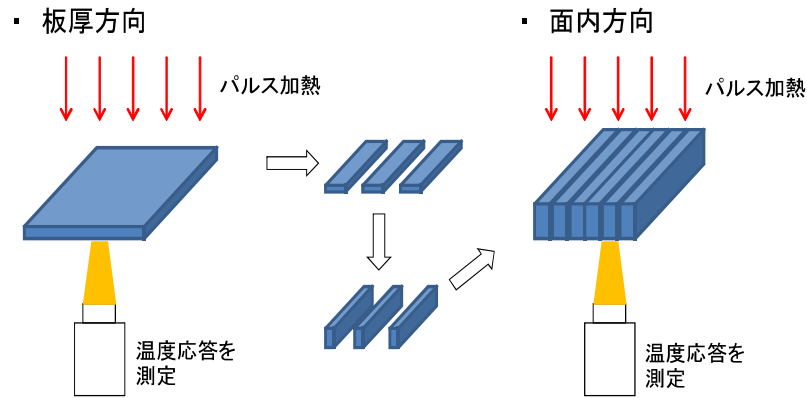


出典: PGSグラファイトシート カタログ

タングステン圧延材の面内方向の熱拡散率

M. Akoshima et al., 日本熱物性シンポジウム(2016)

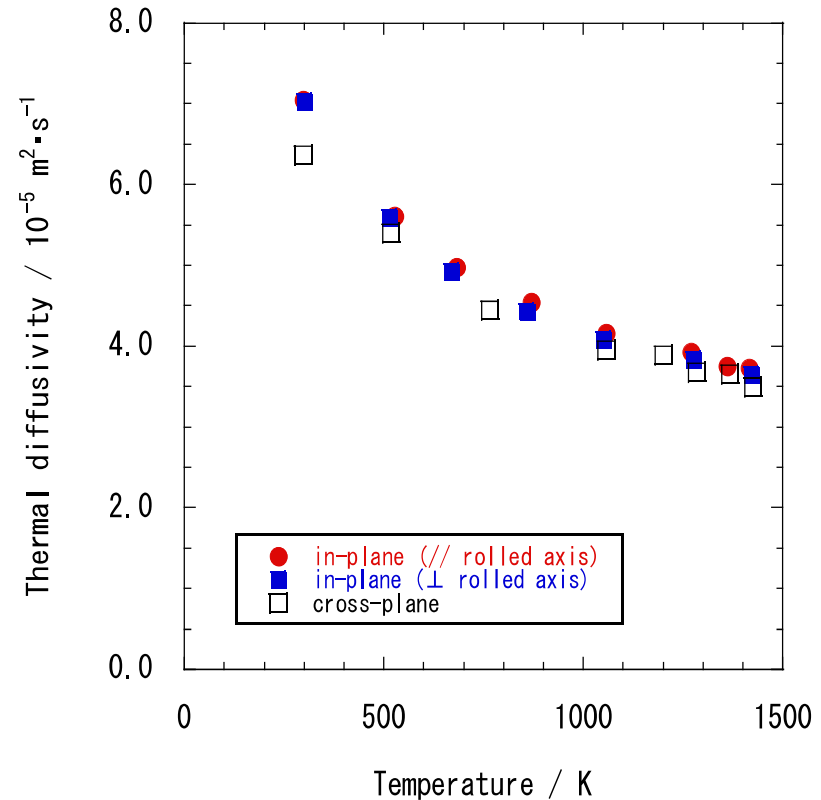
タングステン圧延材: 圧延により粒子も扁平 ⇒ 熱拡散率に異方性があると推測
 試料を束ねることで面内方向が測定可能



○試料



○治具



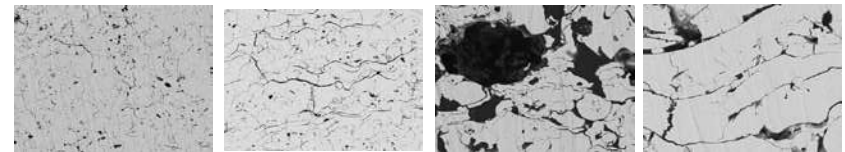
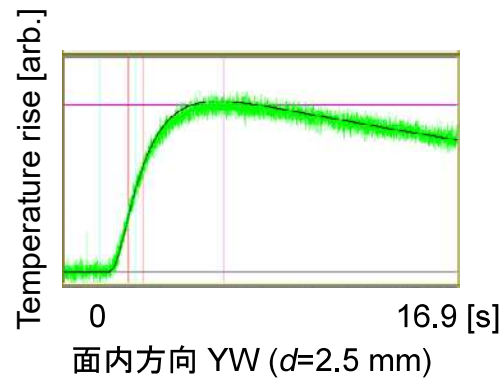
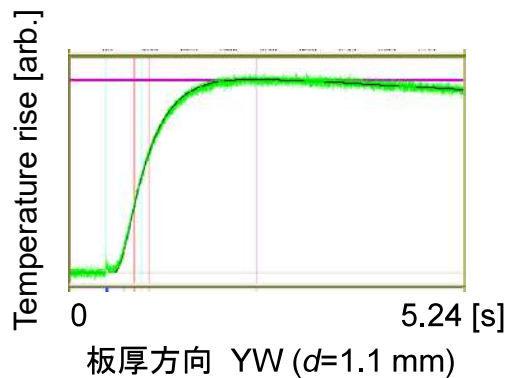
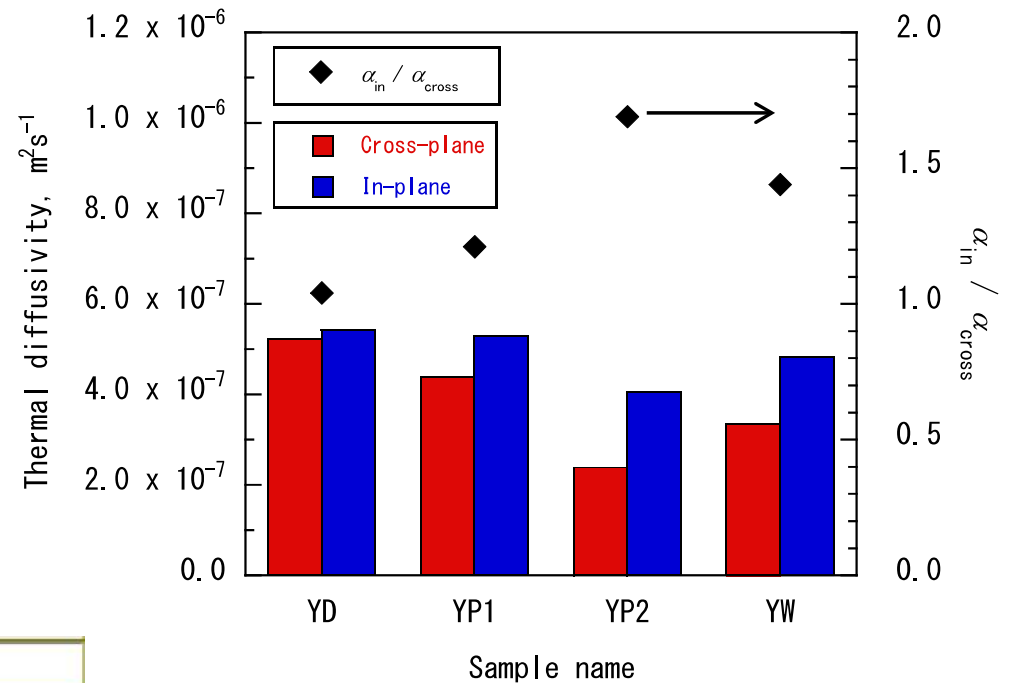
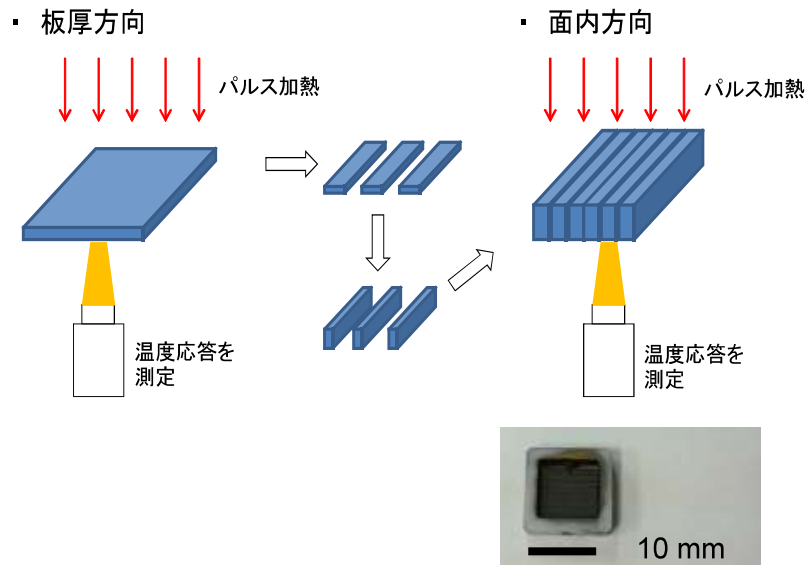
- 室温で板厚方向よりも大きく, 圧延の影響による組織の異方性がある
- 温度上昇に伴い, 異方性は小さくなる傾向

遮熱コーティングの熱拡散率の異方性

M. Akoshima and S. Takahashi, ATPC2016

溶射で作製された遮熱コーティングの
TC(セラックス層)組織が異方的

⇒ 熱拡散率に異方性があると推測



まとめ

- 標準整備の状況
 - 熱流密度標準(依頼試験の供給状況)
 - 熱拡散率標準(依頼試験、標準物質の供給状況)
 - フラッシュ法による測定例
 - 高い熱拡散率を示す材料(高配向性グラファイト)
 - 低い熱拡散率を示す材料(シリカナノ粒子/ガラス繊維 複合断熱材)
 - フラッシュ法の实用測定技術の紹介
 - 多層材料
 - » ISO 18555制定
 - » 遮熱コーティングの評価
 - シート状試料の面内方向
 - 東ねることで室温~1000°C程度まで、面内方向測定を実現
 - 熱拡散率は構造敏感な物性値であるので、僅かな組織の異方性なども反映
 - » グラファイトシート
 - » 金属材料
 - » セラミックス
- 試料調整等の工夫で实用測定の範囲は広がる。
实用測定をする際は、妥当性の確認は不可欠。
- 生データの解析時のモデル・補正の検討
 - 標準の利用

熱拡散率測定 ラウンドロビンテスト 現状報告

- レーザフラッシュ法のラウンドロビンテスト
 - JIS R1611改訂版の附属書を元にした精密測定
 - インヒレントな熱拡散率を求める測定方法
 - 不確かさ評価
 - 試料: 黒鉛(比較的熱拡散率が高い材料)
 - 測定条件: 室温(全ての試験片)
600 K, 800 K, 1000 K, 1200 K(1個以上)
 - スケジュール: 2015年 5月以降 試料配布・測定開始
2015年 11月～ 測定結果返信(結果の回収待ち)
2017年 1月現在 6機関から結果報告済み

参加機関: 8機関(AIST含む)