

# 1. 序論

## 1.1. 本研究の目的

熱物性、即ち物質の熱的性質に関する知識は、様々な科学技術の分野において基盤となるきわめて重要な知識体系の一つである。ここで熱物性とは、具体的には密度、熱伝導率／熱拡散率、比熱容量、熱膨張率、放射率、音速／弾性率を指す。

近年、機器の熱設計や事故発生時のシミュレーションなどにおいて、計算機による伝熱解析技術が飛躍的に進歩した結果、熱設計のための基礎データとしての熱物性データに対する関心が高まりつつある。また新しい機能を発揮させることを目的として種々の先進的材料が開発されているが、このような材料を用いた機器の熱設計を行うにあたって、高温、微小試験片など、限られた条件下での熱物性計測技術の開発が期待されている。ところが、このような限られた条件における熱物性値や、特殊な新材料の熱物性値については、もともとデータが得られていないか、あるいはあっても信頼性が極めて乏しい状況にある。

もちろん、このような産業や学術界の要求に応じるために、これまでも数多くの熱物性計測技術が考案されてきた。しかし、話題を熱の輸送と蓄積に深く関わる熱物性、即ち比熱容量と熱伝導率(熱拡散率)に限定すれば、従来の測定法では、ある一定温度において試料を断熱することにより、熱の出入りを精密にコントロールすることを特徴とした定常断熱法が大半を占めていた。しかし定常断熱法では、測定温度が上昇するに従って増加する伝導、対流、放射の三形態による不必要な熱損失による測定誤差を無視することができない。中でも、放射による熱損失は絶対温度の4乗に比例して加速度的に増大するため、高温で完全な断熱条件を実現することは極めて難しい。さらに、高温では断熱材や測定装置自身の耐熱性という限界も存在する。その結果、従来の定常法では、精度良く測定できる温度の上限は、せいぜい700℃程度であった。

これに加えて従来の定常断熱法では、大がかりな高温炉の中で何重もの断熱材や保護ヒーターを使って試料を断熱する手法が一般的であった。このために測定装置は極めて大きく複雑となり、それに伴って装置自体の熱容量や熱応答時間は増大し、結果的に測定時間も極めて長くなりがちである。例えば、従来の代表的な熱伝導率測定法の一つである平板法では、室温からある測定温度への加熱を伴う測定時間は約2時間で、それからさらに少し温度を上げて測定を繰り返すためにも、温度一点あたり30分程度を必要とする。さらに測定後、試料を交換するために装置全体の温度を下げるのにも、長い時間を要する。高温における代表的な比熱容量測定法であるドロップカロリメトリ法においても、測定時間は平板法とほぼ同じレベルにある。

試料の大きさに関しても、特に従来の熱伝導率測定法では極めて大きな試料を必要とする(平板法では最低でも直径20 cm、厚さ2 cm程度)。これは主に、熱電対に代表される有限の熱容量を持った接触式の温度センサを用いていること、断熱装置の構造が複雑で小型化が難しいこと、などに起因している。しかしその一方で、例えば研究開発や製品開発の現場では、例えばごく僅かしか得られない貴重かつ微小な試験体や、薄膜状に生成された微小な新材料の熱物性値などを測定したいという要求も根強い。

そこで本研究では新しい熱物性計測技術を開発するにあたって、従来の定常法から発想を転換し、試料を断熱材で覆うのではなく、その代わりに放射によって試料に出入りする熱量を正確に見積もるという考え方

に基づいて、放射熱交換を用いた熱物性計測技術に関する一連の研究を行った。放射による熱交換には他の熱交換(伝導と対流)に比べて、熱の伝達に関わる表面の温度、放射率、形態係数が決まれば、熱流束を極めて正確かつ理論的に見積もることができるという大きな特長がある。これに加えて高温では、対流と伝導による熱損失の影響は放射による熱交換量に比べて相対的に小さくなるので、放射熱交換を用いた熱物性測定法は本質的に高温での測定に適している。また断熱材を必要としないため測定装置の構造を単純化することができ、また装置の熱応答時間が短くなるため測定時間も短いという利点を有している。

温度計測技術は熱物性計測技術の中では最も重要な要素技術であり、得られる熱物性値の測定精度を大きく左右する。この点で、定常断熱法に代表される従来の計測技術では、熱電対や抵抗温度計に代表される接触型の温度センサが多く用いられてきた。しかし、有限な熱容量を持った温度センサで正確に温度を測定するためには、被測定物、即ち試料の熱容量は温度センサの熱容量に比べて十分に大きくなければならない。従って従来の接触式の温度測定方法では、原理的に試料を小さくすることが困難であった。また高温では、温度センサへの配線を通した熱損失や、温度センサ自身の耐熱性の限界に起因する測定誤差やトラブルも極めて多かった。

これに対して本研究では、温度計測についても放射を積極的に利用した放射測温技術を全面的に採用した。放射測温技術は非接触であり、測温対象物の熱的状态を乱さないので、原理的に超高温における高速の温度測定や微小試料の温度測定などに適している。さらに近年、優れた半導体光検出素子が開発されたことにより、高い温度分解能や速い応答速度を容易に得ることが可能となった。

さらに従来の熱物性測定法では、高度な断熱によって試料のある一方向にのみ一様な熱流束を発生させ、熱流に沿った複数の測定点で温度を測定していた。この点でも本研究では放射測温技術の特長を生かして、試料表面に生じた温度分布を熱画像装置(サーモグラフィ)で非接触かつ連続的に測定し、この温度分布から試料の熱物性値を求めるという手法を採用した。

本研究において開発した熱物性計測技術を分類すると、放射熱交換を用いて室温から約 600 °Cに至る温度範囲で熱伝導率を測定する方法と、パルス的な通電加熱により約 1000 °Cから試料の融点に至る高温領域において、導電性材料の比熱容量、電気抵抗率、放射率を測定するパルス通電加熱法とに大きく分けられる。これらの新しい熱物性計測技術では、従来の方法に比べて圧倒的に小さい試料と短い測定時間、そして従来の方法では全く測定不能な超高温での測定といった大きな特長を有している。さらに、測定精度も従来の大きな試料を用いる定常断熱法と同等か、またはそれ以上の精度を達成している。

## 1.2. 基本原理

ここでは、本研究と関わりの深い熱物性値の定義について述べると共に、本研究の基礎理論となっている放射熱交換と放射測温技術について、その基本原理と歴史的な背景について、分類して説明する。

### 1.2.1. 熱伝導率の定義

$x$  方向に一様な温度勾配が存在する等方性材料の内部で、その方向に単位面積、単位時間当たりに流れる熱流密度はフーリエの法則 (Fourier's law, 1822 年) に基づいて、(1-1)式によって表される。

$$q = -\kappa(dT/dx) \quad (1-1)$$

この式の中で、熱流密度と温度勾配を関係づけている定数として定義される熱物性値が熱伝導率,  $\kappa$  である (以下、特に明記されていない変数や定数の意味は 90 頁の「6.記号の説明」を参照)。本研究では、2 章(26 頁)において述べるように、この式に基づき、放射熱交換を用いて熱伝導率を測定する方法を開発した。

### 1.2.2. 比熱容量の定義

一般に固体の比熱容量は、圧力一定の条件における定圧比熱容量のことを指すことが多い。従って、以後、本論文では定圧比熱容量のことを単に比熱容量と呼ぶ。比熱容量  $C_p$  は(1-2)式によって定義される。ここで、 $m$  は試料の質量、 $H$  はエンタルピー、添字  $p$  は一定圧力を示す。

$$C_p = (\partial H / \partial T)_p / m \quad (1-2)$$

本研究では 3 章(58 頁)で述べるように、この式に基づき、パルス通電加熱法を用いて高温の比熱容量を測定する方法を開発した。

### 1.2.3. 放射熱伝達

放射による熱伝達理論は、本研究において開発された全ての計測技術において放射熱流束の見積もりや放射測温技術を用いた試料真温度の決定など、極めて重要な役割を果たしている。そこで、ここでは放射熱伝達理論の基礎、放射率の定義、そして放射測温技術の基礎について詳しく説明する。

#### 1.2.3.1. 基礎理論

ある温度  $T$  の物体表面が輻射する全放射エネルギーの大きさには限度があり、ある温度において最大の放射を行う物体を完全黒体 (以下黒体) と呼ぶ。完全黒体は現実には存在せず、全ての実在物体の輻射エネルギーは同じ温度における黒体放射のものよりも小さい。

まず初めに図 1-1 に示すように、ある温度  $T$  の表面上の微小面積  $dA$  から角度  $\theta, \phi$  の方向に、 $dA$  の単位投影面積、単位立体角  $d\omega$ 、単位時間当たりに輻射されるエネルギーを考える。このエネルギーを放射輝度と呼び  $L(\theta, \phi)$  で表す。また波長  $\lambda$  における放射輝度を分光放射輝度と呼び  $L_\lambda(\theta, \phi, \lambda)$  で表す。

次に、ある表面から全波長領域において、半空間に単位面積、単位時間当たり発散される全放射エネルギーを放射発散度  $M$  と呼び、波長  $\lambda$  での単位波長幅当たりの放射発散度を分光放射発散度  $M_\lambda$  と呼ぶ。放射輝度  $L$  と放射発散度  $M$  の間には次式で示される関係が成り立つ。

$$M = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} L(\theta, \phi) \sin \theta \cos \theta \, d\theta \, d\phi \quad (1-3)$$

温度  $T$  の黒体が放射する放射輝度  $L_{b\lambda}$  はプランクの法則 (Planck's law, 1900 年) に基づき、次式で与えられる。

$$L_{b\lambda}(\lambda, T) = \frac{2hc_0^2}{\lambda^5 \left\{ \exp\left(\frac{hc_0}{\lambda kT}\right) - 1 \right\}} \quad (1-4)$$

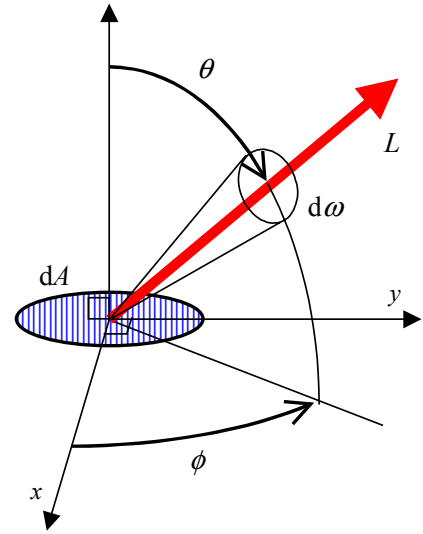


図 1-1 ある微小表面  $dA$  から  $\theta, \phi$  方向に放射される放射輝度  $L$

ここで、 $h$  はプランク定数、 $c_0$  は真空中の光速度、 $k$  はボルツマン定数である。(1-4)式を全半球空間で積分することにより、温度  $T$  の黒体が放射する分光放射発散度  $M_{b\lambda}$  は次式で与えられる。

$$M_{b\lambda}(\lambda, T) = \pi L_{b\lambda}(\lambda, T) = \frac{c_1}{\lambda^5 \left\{ \exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) - 1 \right\}} \quad (1-5)$$

ここで  $c_1, c_2$  はそれぞれ放射の第 1, 2 定数である。

黒体が放射する分光放射輝度が最大となる波長を  $\lambda_{\max}$  とすると、この波長は絶対温度と共に短波長側へ変位する。この最大波長と絶対温度の関係を表したものがウィーンの変位法則 (Wien's displacement law, 1893 年) で、次式で与えられる。

$$\lambda_{\max} T = c_2 / 4.96511423 = b \quad (1-6)$$

全波長領域での黒体の放射発散度  $M_b$  は、(1-5)式を波長で積分することにより、(1-7)式で与えられる。これはステファン・ボルツマンの法則 (Stefan-Boltzmann's law) と呼ばれ、黒体表面が全半球空間に放射する全エネルギーを表している。この法則は 1879 年にステファンにより実験的に発見され、その後 1884 年にボルツマンにより理論的に証明された。ここで  $\sigma$  は、ステファン・ボルツマン定数である。

$$M_b(T) = \int_0^{\infty} M_{b\lambda}(\lambda, T) \, d\lambda = \sigma T^4 \quad (1-7)$$

### 1.2.3.2. 放射率

ある表面が熱放射を輻射する能力の大小を放射率と呼び、同じ温度の黒体の放射発散度  $M_b$  との比として表現される。従って放射率の値は常に 0 から 1 の範囲内にある。放射率はさらに、方向分光放射率 ( $\epsilon_\lambda$ )、半球分光放射率 ( $\epsilon_{\lambda,h}$ )、方向全放射率 ( $\epsilon$ )、半球全放射率 ( $\epsilon_{ht}$ ) などに分類される。

またキルヒホッフの法則 (Kirchhoff's law, 1859 年) により、物体が不透明体である場合には、放射率と入射光のうち表面で吸収または反射されるエネルギーの割合を表す吸収率 ( $\alpha$ ) または反射率 ( $\rho$ ) の間には、次式に示される関係が存在する。

$$\epsilon = \alpha = 1 - \rho \quad (1-8)$$

ただし、(1-8)式における  $\epsilon$ ,  $\alpha$ ,  $\rho$  の種類 (分光、半球全など) については、必ず同種の光学的性質を組み合わせる必要がある。即ち、分光放射率に対しては分光吸収率と分光反射率を、半球全放射率に対しては半球全吸収率と半球全反射率を組み合わせる。このキルヒホッフの法則を使うと、たとえ放射率が分からなくても、表面の反射率か吸収率が測定できれば放射率を間接的に求めることが可能となる。また入射光のほとんどを吸収するような奥行きが深い黒体孔 ( $\alpha \doteq 1$ ) の放射率は、1 に近いことが示される。このキルヒホッフの法則は、実際の放射率測定において幅広く応用されている。

### 1.2.3.3. 分光放射率

放射率のうち方向分光放射率とは、ある表面から角度  $\theta$ ,  $\phi$  の方向への波長  $\lambda$  での放射率で、(1-9)式で定義される。

$$\epsilon_\lambda(\theta, \phi, \lambda, T) = L_\lambda(\theta, \phi, \lambda, T) / L_{b\lambda}(\lambda, T) \quad (1-9)$$

この中でも、表面から垂直方向の方向分光放射率は垂直分光放射率とも呼ばれる。方向分光放射率は単色放射温度計で表面温度を非接触測定する場合に、極めて重要となる物性値である。本論文中で用いられる分光放射率は全て方向分光放射率なので、以下、単に分光放射率と呼ぶ場合には方向分光放射率のことを指す。また、波長  $\lambda$  での全半球空間に対する放射率である半球分光放射率は(1-10)式で表される。

$$\epsilon_{\lambda,h}(\lambda, T) = M_\lambda(\lambda, T) / M_{b\lambda}(\lambda, T) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \epsilon_\lambda(\theta, \phi, \lambda, T) \sin \theta \cos \theta \, d\theta \, d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta \, d\theta \, d\phi} \quad (1-10)$$

### 1.2.3.4. 半球全放射率

半球全放射率  $\epsilon_{ht}$  はある表面の全半球方向、全波長領域での放射率で、(1-11)式で定義される。 $\epsilon_{ht}$  と黒体の放射発散度  $M_b$  との積は、ある表面から発散される全放射エネルギーに等しく、半球全放射率は表面間の放射熱交換を考える時に極めて重要となる物性値である。

$$\varepsilon_{ht}(T) = M(T) / M_b(T) \quad (1-11)$$

また、半球全放射率と半球分光放射率との関係は、次式で表される。

$$\varepsilon_{ht}(T) = \int_0^{\infty} \varepsilon_{\lambda,h}(\lambda, T) M_{b\lambda}(\lambda, T) d\lambda / M_b(T) \quad (1-12)$$

### 1.2.3.5. 放射熱流束

半球全放射率が $\varepsilon_{ht}$ で、周囲よりも高い温度 $T_s$ に保たれたある表面 $dA$ を考える。 $dA$ を取り囲む周囲の温度、 $T_e$ が一様で、周囲の面積が $dA$ に比べて十分大きくて、周囲の実効放射率(=吸収率)が近似的に1と見なせると仮定すると、 $dA$ から周囲への放射による熱流束 $dq$ は、(1-7)式に基づいて近似的に次式で表される。

$$dq = dA \varepsilon_{ht} \sigma (T_s^4 - T_e^4) \quad (1-13)$$

本研究においては、この式を用いて試料から周囲への放射熱流束の大きさを計算した。

### 1.2.4. 放射测温技術

物体表面がその絶対温度に応じて放射する赤外線、または可視光線を検出して、非接触で物体の温度を測定する技術を総称して放射测温技術<sup>1)</sup>と呼ぶ。従来、この分野では光高温計などに代表される人間の目を光検出器として用いた、非定量的でゆっくりとした測定方法が主流であった。しかし、近年の半導体光検出素子の目覚ましい発達により、その分解能と応答速度の向上、そして温度値の電子的あるいは計算機による処理などの面で飛躍的な発展を遂げた。図1-2に代表的な放射温度計の光学系を示す。一般的な放射温度計は、レンズなどを用いて対象物からの放射光を集光・結像する入射光学系と、放射光の特定の波長域を選択するバンドパスあるいは単色フィルター、集光した光を光電流に変換する光検出素子、そして光電流の電圧変換や増幅等を行う信号処理部などによって構成される。

#### 1.2.4.1. 放射温度計の特性式

一般的にシリコンフォトダイオードなどの、放射温度計に広く用いられている半導体光検出素子の電流出力は、検出波長領域における入射光の全エネルギーに比例する。従って、一般に対象物の温度と、放射温度計の出力電流、あるいはそれを電圧に変換した出力電圧は、強い非

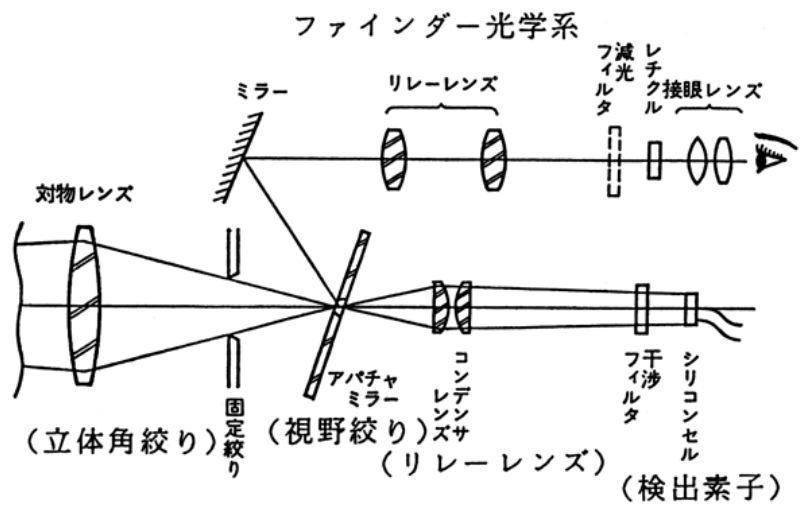


図1-2 単色放射温度計の光学系<sup>1)</sup>

線形関係にある。

このために、一般にはプランクの法則((1-4)式)に基づく特性式を用いて、放射温度計の出力電流から対象物の温度を求める手法が広く用いられている。実際には測定波長帯は有限の幅を持つので、プランクの式をそのまま用いると近似誤差が大きいため、これまで有限な波長帯の影響を考慮した数多くの特性式が考案されている。また一般的な傾向として、精度の高い測定には測定波長域が狭くプランクの式に近い特性を持った放射温度計が用いられる。またウィーンの法則((1-6)式)により、温度と共に黒体輻射の強度分布が短波長側に変位するので、感度を上げるために測定温度が上がるにつれて短い測定波長を選択する。

本研究における温度測定でも、主に狭波長域の放射温度計を用いた。その特性式としては、計量研究所の服部ら<sup>2)</sup>によって提唱された(1-14)式と、これを温度について解いた(1-15)式を用いた。ここで、 $V_b$ は絶対温度  $T$  の黒体に対する放射温度計の出力電圧である。

$$V_b(T) = C \exp[-c_2 / (A T + B)] \quad (1-14)$$

$$T(V_b) = [c_2 / \ln(C/V_b) + B] / A \quad (1-15)$$

これらの式は室温付近から高温に至る広い温度域において、温度と放射温度計の出力電圧の関係を精度良く近似するのに適している。これらの式の  $A, B, C$  は放射温度計によって決まる定数で、測定の前に定点黒体炉などを基準とした校正を行って値を決定する。

しかし、実際の光学窓を通した試料容器内部の試料表面温度の測定では、試料は黒体ではなく光学窓の透過率も 1 ではない。実際の測定で観測される放射温度計の出力電圧  $V$  は、(1-16)式で表される。

$$V(T) = \tau_\lambda \varepsilon_\lambda V_b(T) + \tau_\lambda (1 - \varepsilon_\lambda) V_b(T_e) + (1 - \tau_\lambda) V_b(T_e) \quad (1-16)$$

ここで、 $\tau_\lambda$  は測定波長における光学窓の透過率である。(1-16)式の右辺第二項と第三項は、室温の周囲からの輻射が、それぞれ試料表面と光学窓で反射することによる影響を表す。しかし高温域では、これらの項は第一項に比べて十分に小さく無視できるので、この式は次の簡単な形で表される。

$$V(T) = \tau_\lambda \varepsilon_\lambda V_b(T) \quad (1-17)$$

#### 1.2.4.2. 熱画像装置

熱画像装置(サーモグラフィ)は放射温度計の発展形の一つであり、本研究でも広く用いられている。代表的な熱画像装置では、放射温度計の入射光学系の一部に、通常は二組の振動または回転する鏡を置いて、測定点を高速かつ周期的に二次元走査することにより、対象物表面の温度分布を得る。また最近では、可動部分を持たない CCD (charge-coupled device) センサを使った熱画像装置も使われ始めている。

最も一般的な二次元走査式の熱画像装置の測定速度は、毎秒 0.5~5 フレームの範囲にある。温度分布データは、平面上を二次元的に移動する測定点に対応した連続した温度値として得られる。また検出器の感

度を上げるために、通常は 3~12  $\mu\text{m}$  の範囲の、ある広い測定波長域を用いる。本研究では、熱画像装置を用いた測定においても、(1-15)式を用いて試料表面の温度を求めた。

### 1.3. 熱物性計測技術に対するニーズ

ここでは本研究に関わりの深い熱物性計測技術に対する、科学技術と産業界からのニーズについて、以下の代表的な分野について述べる。

#### 1.3.1. 原子力産業

原子炉、及び核融合炉の開発<sup>3,4)</sup>においては、その構造材料及び炉心材料などが高温領域で使用されるために、高温での熱伝導率、比熱容量、放射率など熱物性値が重要となる。また磁気閉じ込め型の核融合炉におけるプラズマの崩壊などの異常事態発生時には、核融合炉の第一壁の表面に瞬間的に 2000  $^{\circ}\text{C}$  を超える温度上昇が生じ得るので、その時の耐熱衝撃性を評価するために、高温での熱拡散率及び熱膨張率の測定も必要とされている。

これらに加えて原子炉用材料では、中性子照射による脆性化及び熱物性値の変化などが問題となっている。図 1-3 に中性子照射による黒鉛材料の熱伝導率変化の例<sup>3)</sup>を示す。熱伝導率の変化は熱効率の低下や装置の過熱につながるため、無視することはできない問題である。そこで中性子照射による熱物性値の変化を調べるために、原子炉内部において長期間試料に中性子を照射する必要がある。この場合、実験装置の制約から試験片は微小であり、各々の試料によって照射条件が異なるために、単一の試験片で各種の熱物性値を測定しなければならない。従って原子力の分野においても、微小試験片による物性計測技術が必要とされている。

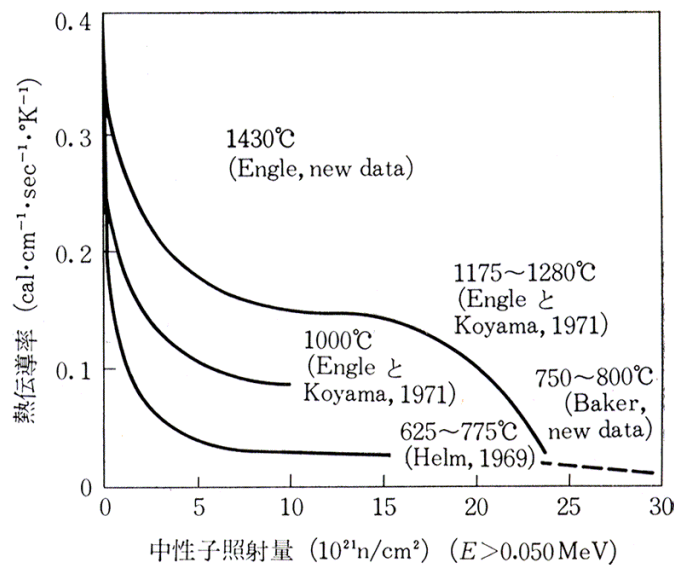


図 1-3 中性子照射による黒鉛材料の熱伝導率の変化<sup>3)</sup>



### 1.3.2. 航空宇宙産業

宇宙産業においては、スペースシャトルや宇宙航行機などの再利用可能な宇宙船が実用化されつつある<sup>5,6)</sup>。このような宇宙船が大気圏に再突入するときの、飛行経路における機体表面温度(輻射平衡温度) $T_R$ を機体の高度 $H$ と速度 $V$ に対して示したものが図1-4である。この図から機体表面の最高温度は使い捨ての宇宙船で約2600℃、スペースシャトルで約1200℃に達することが分かる。従って再利用可能な宇宙船を開発するに当たっては、大気圏再突入時の空力加熱に繰り返し耐えることのできる耐熱材料の開発が必要不可欠である。また現在計画されている宇宙航行機に用いる空気吸入口ケットエンジンや、経済性の高い航空機用エンジンを開発するに当たっても、タービンプレードや燃焼器等において、より高い温度領域で使用可能な材料が必要とされている。航空宇宙産業において用いられる高温用の新材料としては、炭素-炭素繊維複合材料、セラミック材料、金属-炭素繊維複合材料などが注目されており、このような材料を開発するに当たっては2000℃に至る高温で、材料の導電性にかかわらず熱伝導率、比熱容量、放射率の測定を可能とすることが重要な課題である。

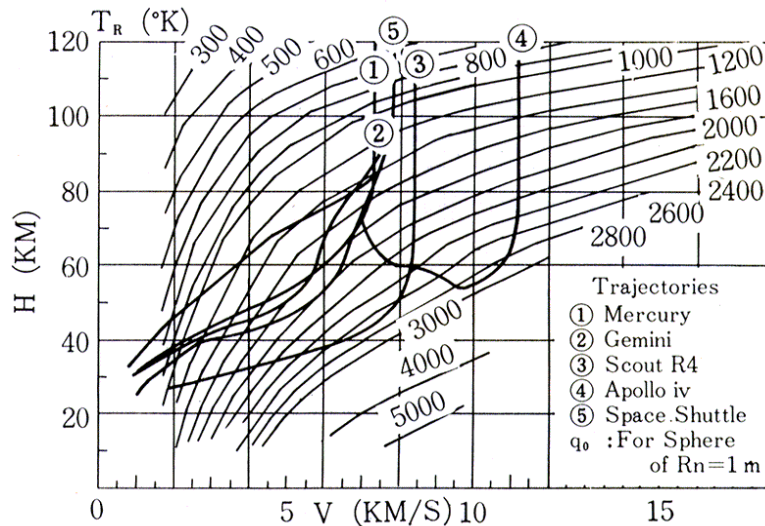


図1-4 宇宙船の大気圏再突入時の機体表面温度<sup>5)</sup>

### 1.3.3. エネルギー産業

エネルギー産業においてはエネルギーの変換、貯蔵及び輸送効率を上げることが重要な課題である。これらのうち熱物性計測技術に関係するものとしては、エネルギー変換ではセラミックエンジン、セラミックガスタービンなどの高効率な原動機、太陽熱利用技術などの開発、そしてエネルギーの貯蔵、輸送技術においては断熱材、蓄熱材、熱交換器、ヒートポンプ、ヒートパイプなどの開発が挙げられる。このようなエネルギー産業の分野では大きく分けて1500℃に至る高温での熱物性値の測定と、比較的常温に近い温度領域での各種の材料の熱物性値の簡易測定というニーズが存在すると考えられる。

### 1.3.4. エレクトロニクス産業

集積回路の集積度の飛躍的な向上、電子部品の高密度実装化に伴って、最近では電子部品からの放熱の問題が大きな問題となっており、電子部品の放熱性能によって電子機器の小型化が制限されつつあるというのが現状である。そこで窒化アルミニウムやダイヤモンド薄膜のような電気絶縁性と高熱伝導率を兼ね備えた基板材料や絶縁材料の開発が盛んになりつつある。このような大量生産される電子部品用材料の開発に当たっては、比較的常温に近い温度領域での絶縁材料の熱伝導率の簡易測定に対するニーズが大きいと考えられる。

### 1.3.5. 学問的見地からの必要性

学問的な立場からは、例えば固体の相転移点付近の熱物性のある特定の温度領域で高い分解能で測定したいというニーズが存在する。さらにこのような分野では、単一の微小な試料しか得られない場合が多い上に、物性の相関的な評価に対する関心も高いことから、微小試験片を用いた熱物性計測技術に対する潜在的なニーズが大きいと考えられる。

## 1.4. 既存の熱物性計測技術

ここでは、従来の数多くの熱物性計測技術<sup>7-9)</sup>のうち、本研究に関係の深いものに重点をおいて分類して記述する。

### 1.4.1. 定常法による熱伝導率測定法

熱伝導率測定法の中でも最も基本的なものが定常法と呼ばれるものであり、試料に定常的な熱流を与えた場合の試料内部の熱流密度と温度勾配から、熱伝導率の定義に従って直接に熱伝導率を求めるものである。この方法は試料の形状及び熱流の流れる方向によってさらに軸流法と平板法に分類される。また熱流密度を測定する方法についても、ヒーターに加える電力などから直接に求める絶対法と、熱流の方向に対して直列に試料に挿入した熱伝導率既知の標準試料に生ずる温度勾配から、間接的に熱流密度を求める比較法とに分類される。その他の定常法としては、放射熱交換を利用した薄いリボン状試料に対する熱伝導率測定法が挙げられる。

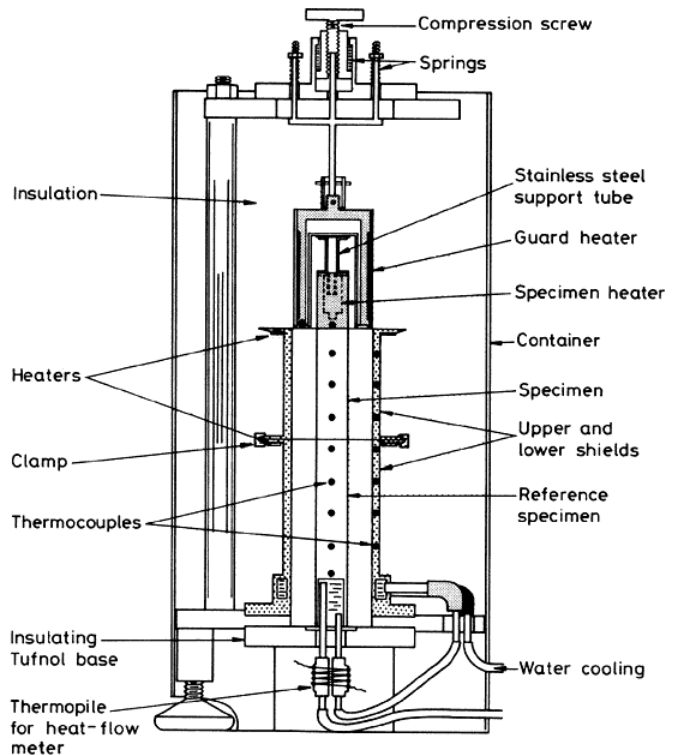


図 1-5 軸流法による熱伝導率測定装置<sup>8)</sup>



### 1.4.1.3. 放射冷却法

この測定法<sup>12,13)</sup>は本研究の基礎ともなっている測定法で、真空中での放射熱伝達を熱伝導率測定に積極的に利用している。図 1-7 に定常放射冷却法による薄片状試料の熱伝導率測定法の概念図を示す。水冷された真空容器中で、130℃程度に加熱された一对の試料ホルダーによって薄いリボン状試料(幅約 5 mm、長さ約 50 mm)の両端を保持する。試料は表面からの放射によって冷却され、試料長さ方向には図 1-8 に示すように中央で最小値を持つ温度分布が生ずる。この温度分布の形は、試料表面の半球全放射率と試料の熱伝導率に依存するので、この温度分布を熱画像装置で測定して試料の熱伝導率を求める。

この方法は放射のみによって試料に熱流を与えているので、熱流の大きさを求めるためには表面の半球全放射率が必要不可欠である。実際の測定では、試料表面の放射率を均一にし、かつ1に近づけるために試料に耐熱性の黒色塗料を塗布している。この黒色塗料の半球全放射率を測定するために、別途、ステンレス箱の表面にこの塗料を塗布したものを真空容器中の試料ホルダーに取り付け、試料ホルダーを加熱するとともに試料自体を通电加熱する。そして放射温度計で試料の表面温度を測定しながら、表面全体の温度が均一になるように通电電流を調節する。この時のステンレス箱の発熱量と試料表面の温度から、ステファン・ボルツマンの式により黒色塗料の半球全放射率を求める。この方法では非導電性材料の微小な薄片状試料を用いて熱伝導率が測定できることが大きな利点である。この特長を生かして、これまでに薄いダイヤモンド薄膜の面内方向熱伝導率の測定が行なわれた。

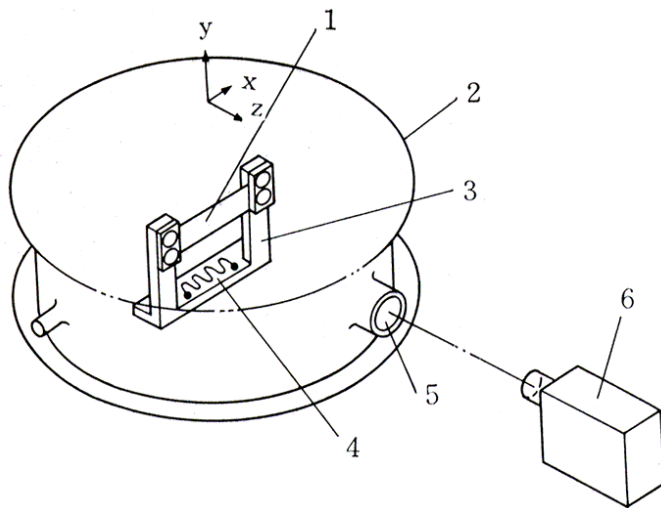


図 1-7 定常放射冷却法による熱伝導率測定法<sup>12)</sup>  
1,試料; 2,真空容器; 3,支柱; 4,ヒーター;  
5,光学窓; 6,熱画像装置

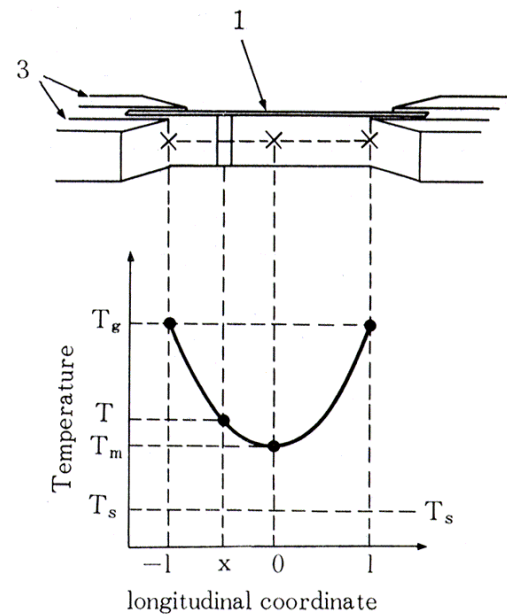


図 1-8 定常放射冷却法における試料の長さ方向の温度分布<sup>12)</sup>

## 1.4.2. 比熱容量の測定法

以下、代表的な比熱容量測定法について分類して述べる。

### 1.4.2.1. 断熱法

断熱法はさらに、等温型、伝導型、断熱型、等温壁型などに分類されるが、ここでは最も一般的な方法の一つである断熱型について紹介する。この方法では何重にも断熱された容器の中に試料を入れて電気ヒーターで熱量を加え、この時の試料の温度上昇と加えた電力から、定義に従って試料の比熱容量を求める。この方法は精度が高く、低温及び室温付近での比熱容量の標準的な測定法となっている。この方法による測定温度領域は、極低温から 400 °C 程度までである。

我が国では 1930 年代より、大阪大学の関らのグループによって断熱法に関する一連の研究や測定が続けられている<sup>14,15)</sup>。図 1-9 に同大学において中高温域用に開発された比熱容量測定装置を示す。この図に示されるように、断熱性能を向上させるために、中心部の試料容器は何重もの放射シールドや保護ヒータにより高度に断熱されている。

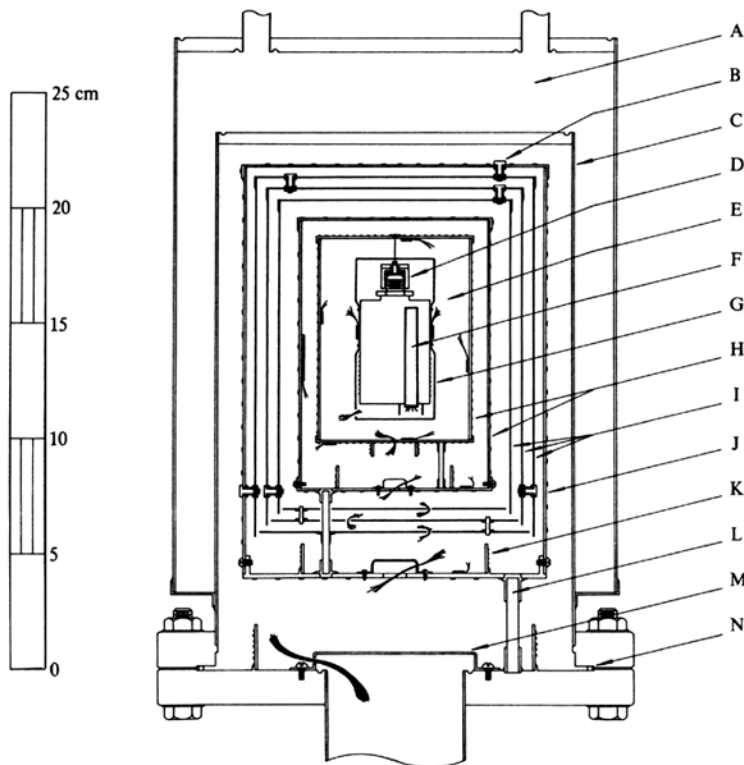


図 1-9 断熱法による中高温域用比熱容量測定装置<sup>15)</sup>

A, 液体窒素タンク; B, セラミック製支柱; C, 真空容器; D, 熱量計; E, 熱量計セル; F, 白金抵抗温度計; G, 銀箔; H, I, J, 断熱壁; K, 熱アンカー; L, ステンレス管; M, 輻射トラップ; N, ステンレス製 O リング

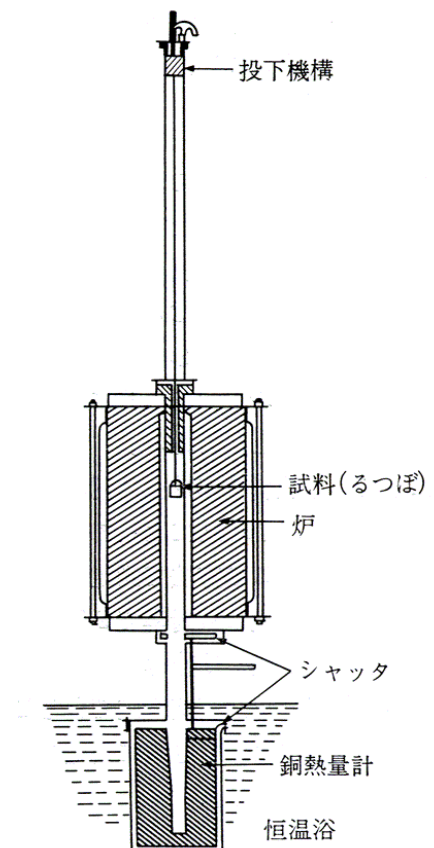


図 1-10 ドロップカロリメーター<sup>16)</sup>

### 1.4.2.2. ドロップカロリーメトリー

ドロップカロリーメトリー<sup>7,16)</sup>は高温域の比熱容量測定法として長い歴史を持つ。ドロップカロリーメトリーによる比熱容量測定装置の断面図を図 1-10 に示す。試料を高温炉の中で一定温度に加熱した後、高温炉の下に置かれた熱量計の中に素早く落下させて、試料と熱量計が温度平衡に達するまで放置する。そして熱量計で測定された熱量から試料のエンタルピーを求める。比熱容量はエンタルピーの温度微分として求められるので、落下前の初期温度を変えながら測定を繰り返し、得られたエンタルピーを微分して比熱容量を求める。この方法では比較的簡単な装置で、高温での比熱容量を測定できるので、断熱法などが使用できない高温での比熱容量の標準的な測定法となっている。しかしこの方法では、比熱容量を直接に求めることができないので高い精度を得ることが困難であり、また一回の測定に数時間程度を要する。

### 1.4.2.3. 示差走査熱量法(DSC)

図 1-11 に示差走査熱量法(Differential Scanning Calorimetry)<sup>16-18)</sup>に基づく比熱容量測定装置の概念図を示す。測定装置の中には標準試料と測定試料を入れた一対の熱的に同等な試料容器が置かれていて、各々の容器にはヒーターと熱電対または白金抵抗温度計が取り付けられている。二つの容器は、お互いの温度が常に等しくなるように各々のヒーターに加える電力を調節しながら、一定速度で昇温される。標準試料の比熱容量が広い温度範囲で既知であれば、昇温中に標準試料及び測定試料に加えた熱量、即ち各々のヒーターに加えた電力の差から、広い温度範囲で測定試料の比熱容量を連続的に求めることができる。

示差走査熱量計による比熱容量の測定に必要とされる試料は微量(1-20 mg)であり、液体でも測定でき、比較的高精度(1~3%)であることから、室温から 700 °C程度の温度領域においては、現在の比熱容量測定法の中では最も実用的な方法の一つとなっている。

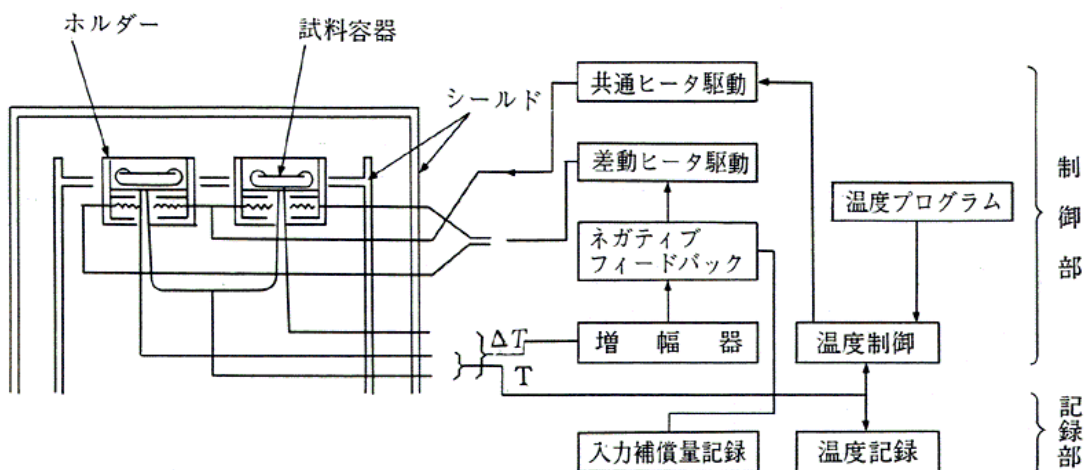


図 1-11 示差走査熱量法(DSC)による比熱容量測定装置の概念図<sup>16)</sup>

### 1.4.3. 放射率測定法

ここでは主な放射率測定法<sup>19)</sup>について分類して述べる。既存の放射率測定法は大きく三種類に分類される。第一の方法は放射測定法と呼ばれるもので、試料から発散される放射を測定し、それと同温度の参照黒体の放射と比較して放射率を求めるもので、この方法はさらに分離黒体法、組み込み黒体法、反射鏡黒体法、試料移動法などに分類される。第二の方法は反射測定法である。この方法はキルヒホッフの法則((1-8)式)を用いて、反射率や吸収率から間接的に放射率を求めるものである。この方法も測定する反射率の種類によってさらに積分鏡法、加熱空洞法など数多くの方法に分類される。第三の方法は熱量測定法である。この方法は加熱した試料から周囲へ失われる熱量と、試料の表面温度から(1-13)式に従って放射率を求めるもので、この方法で測定できる放射率は半球全放射率のみである。これらの放射率測定法の中でも本研究に関わりの深い、放射測定法と熱量測定法に的を絞って以下に詳しく述べることにする。

#### 1.4.3.1. 分離黒体法

図 1-12 に分離黒体法による放射率測定概念図を示す。分離黒体法では、試料と分離して置かれた参照黒体の温度が試料と同じになるように温度制御し、試料及び黒体からの放射を放射計で比較することによって放射率を測定する。この方法によって測定できる放射率は方向分光放射率である。分離黒体法では容易に放射率が1に近い参照黒体を得ることができ、測定精度も良い。しかし高温では試料表面温度の測定が困難になるので、測定温度の上限は 1000 °C 程度である。

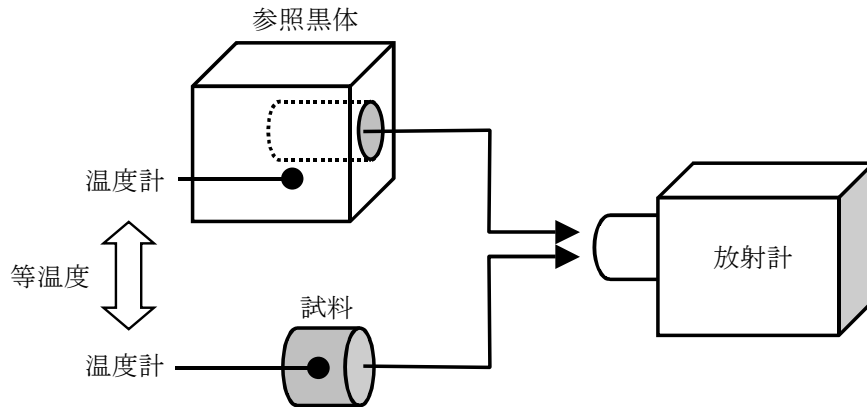


図 1-12 分離黒体法による放射率測定法の概念図<sup>19)</sup>

#### 1.4.3.2. 組み込み黒体法

図 1-13 (a)と(b)に組み込み黒体法による放射率測定法の概念図を示す。この方法は参照黒体を試料の一部に一体として組み込んでしまうものである。黒体孔付近の平面を試料表面と考え、黒体孔と試料表面の温度が等しいと仮定して、これらの放射輝度の比から放射率を求める。この方法では、熱伝導率が比較的高い材料を用いる限り、試料表面と参照黒体の等温条件を容易にかつ精度良く実現することができる。従って組み込み黒体法は、分離黒体法が使用できない高温での放射率の測定に適している。その反面、放射率

が低い材料では放射率が 1 に近い参照黒体を実現することが難しく、またセラミック材料のような熱伝導率の低い材料では試料表面と参照黒体の等温条件を実現することが困難である。この方法で測定できる放射率は方向分光放射率、方向全放射率である。

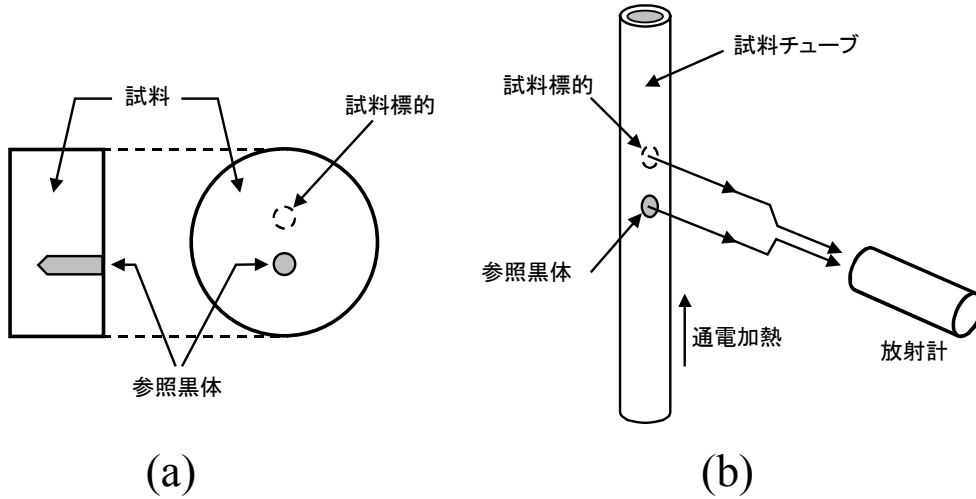


図 1-13 組み込み黒体法による放射率測定法の概念図<sup>19)</sup>

#### 1.4.3.3. 反射鏡黒体法

図 1-14 に小野ら<sup>20,21)</sup>の反射鏡黒体法による放射率測定法の概念図を示す。この方法では試料の表面を半球形の反射鏡で覆って、試料自体を参照黒体とする。試料表面が反射鏡によって覆われている状態では、試料表面と鏡の内面との多重反射により試料の実効的な放射率が 1 に近くなるので、反射鏡に開けた穴を通して反射鏡がある時とない時の試料表面の放射輝度比を測定して放射率(方向分光放射率)を求める。

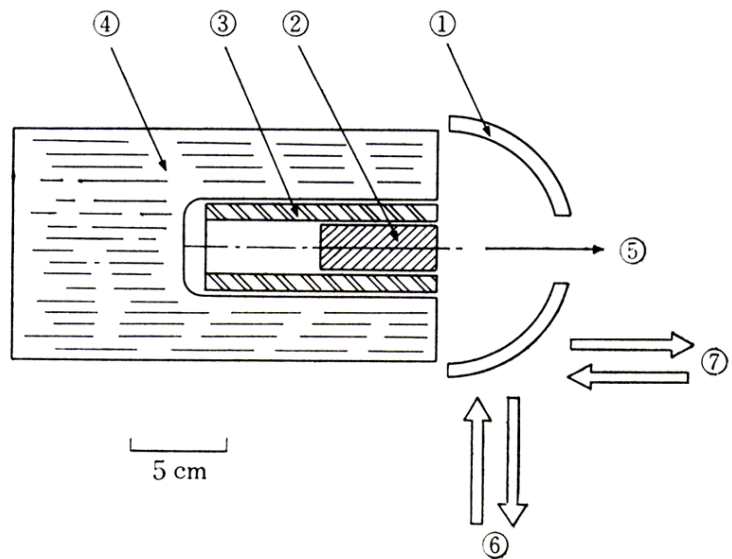


図 1-14 反射鏡黒体法による放射率測定法の概念図<sup>20)</sup>

- 1,半球面鏡; 2,試料; 3,断熱材; 4,高温炉;  
5,放射輝度の測定方向; 6,7,半球面鏡の移動方向

この方法では試料表面自体を参照黒体とするので、試料と参照黒体の等温条件を容易に実現することができるとともに、試料表面温度の正確な測定を必要としない。また試料を加工する必要がないので簡易測定に適している。一方、試料表面を反射鏡によって黒体化することによって表面温度が上昇するので、反射鏡もしくは試料を素早く移動させながら測定を行う、などの工夫を必要とする。



#### 1.4.3.4. 熱量測定法

本研究における半球全放射率の測定では熱量測定法を用いている。図 1-15 に、代表的な熱量測定法による半球全放射率測定装置を示す。熱量測定法では真空中で試料を定常的に通電加熱し、温度一定の試料表面からの放射熱損失がステファン・ボルツマンの法則に基づいて(1-13)式で表されると仮定して、半球全放射率を直接に求める。試料は主に円柱状の導電性材料で、周囲の温度を一様にするために水冷された真空容器の中に置かれる。放射率を測定するには通電加熱用の電極間の距離を十分長く取り、試料軸方向に定常かつ一様な温度分布を実現させる。通電電流と試料での電圧降下から熱損失量を求め、試料の温度は熱電対または放射温度計によって測定する。

しかし、熱量測定法では必ずしも通電加熱を必要とするわけではない。図 1-16 には増田ら<sup>22,23)</sup>による、非定常熱量法による半球全放射率測定装置を示す。この方法では細線によって真空中に釣り下げられた試料を電気炉で加熱し、加熱終了後の放射冷却による温度降下を測定し、ステファン・ボルツマンの法則に基づいた非定常の試料の熱収支関係を用いて、既知の試料の熱容量から表面の半球全放射率を求めるものである。この方法では通電加熱を行わないので、非導電性試料でも測定可能である。また、試料と熱容量既知の標準試料を組み合わせることにより、比熱容量を同時測定することもできる。

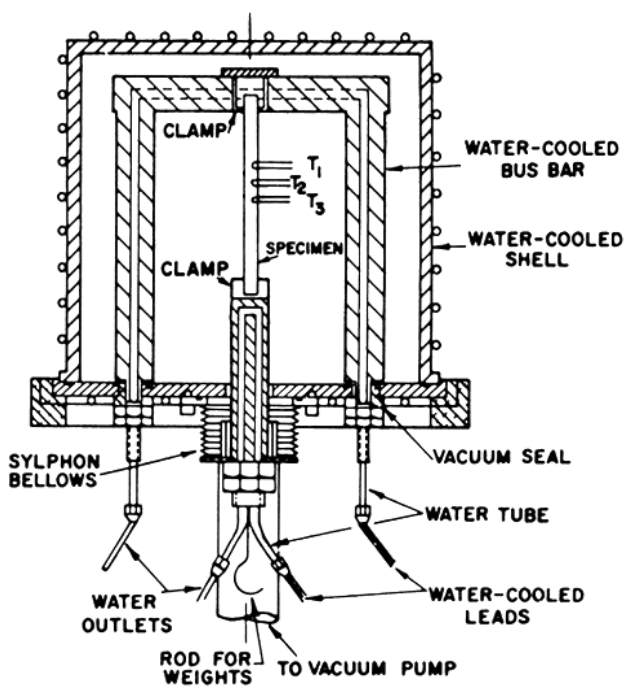


図 1-15 通電加熱を使った熱量測定法による半球全放射率の測定装置<sup>7)</sup>

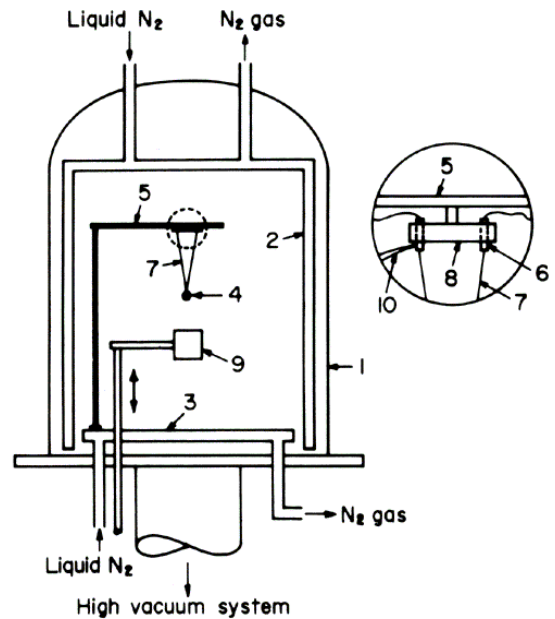


図 1-16 非定常熱量法による半球全放射率測定装置<sup>22)</sup>

- 1, 真空容器; 2, 3, 液体窒素容器; 4, 試料; 5, 支柱;
- 6, 端子; 7, 熱電対線(試料用); 8, 保護ヒーター;
- 9, 加熱炉; 10, 熱電対線(保護ヒーター用)

#### 1.4.4. 直流通電加熱法

この方法は導電性試料の定常的な通電加熱により、試料の熱伝導率(熱拡散率)、比熱、電気抵抗率、放射率などを測定するもので、Taylorら<sup>24,25)</sup>や、高橋ら<sup>26)</sup>によって研究が行われている。以下に、Taylorらによる直流通電加熱法を例に詳しく述べる。

彼らの測定方法の概念図を図 1-17 に示す。水冷された真空容器中に垂直方向に置かれた直径 4 mm 程度の細長い棒状試料を直流電流によって定常的に加熱する。試料は水冷電極によって保持されており、電極間距離は 0 から 36 cm の間で調節可能であり、電極は試料の熱膨張を吸収する構造になっている。通電電流は試料に直列に挿入した標準抵抗の両端の電位差により、試料軸方向の電位差は、試料の表面に取り付けられた電極プローブによって測定される。真空容器には縦長の光学窓が取り付けられており、試料表面の温度はこの窓を通して放射温度計で測定される。試料表面の真温度が得るためには、試料の一部を穴の空いた円筒状ヒーターで覆って疑似黒体条件を実現し、この部分を放射温度計で測温する。

直流通電による定常加熱状態では、試料で発生するジュール熱と試料表面からの放射熱損失、及び試料軸方向への熱伝導によって試料軸方向にはある温度分布が生ずる。熱伝導率を求めるには、電極間距離を短くして試料軸方向に大きな温度勾配を付け、放射温度計で測定された軸方向の温度分布から熱伝導方程式に従って熱伝導率を求める。次に試料の半球全放射率と電気抵抗率を求めるためには、電極間距離を十分長く取って、電極プローブの間の試料中央部分に温度分布が一様な領域を実現する。また比熱容量を求めるためには、定常加熱状態から通電電流をステップ的に変化させ、この時の投入電力の増加分と試料の温度上昇から定義に従って比熱容量を求める。

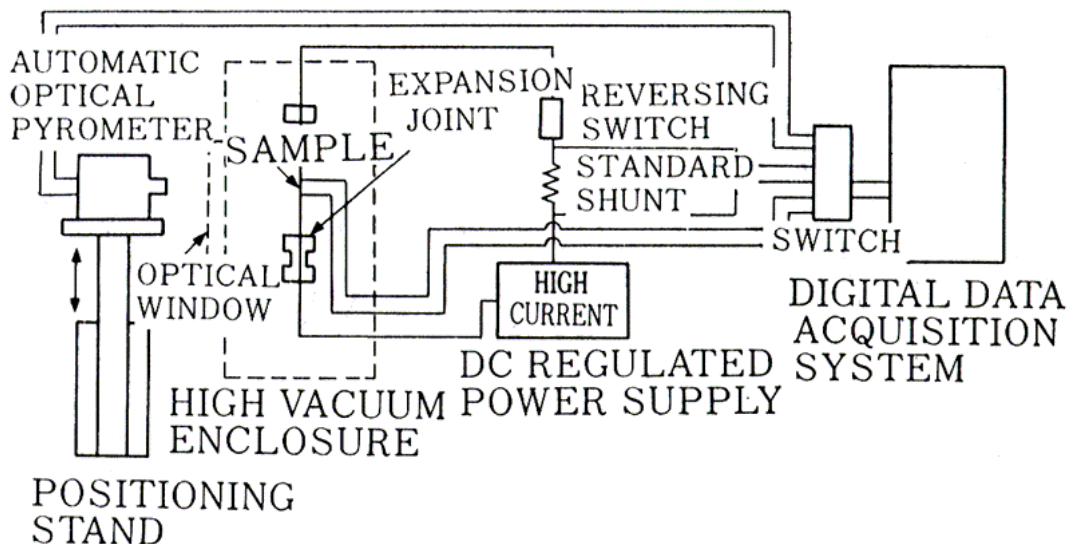


図 1-17 直流通電加熱法による多重物性測定装置の概念図<sup>7)</sup>

## 1.4.5. パルス通電加熱法

### 1.4.5.1. 序論

パルス通電加熱法では、微小な導電性試料を1秒以下の短時間に室温から融点近くまで急速に加熱して、短時間のうちに比熱容量、放射率、電気抵抗率など、高温における複数の熱物性値を求める。この方法は、加熱技術や高速の放射測温技術などの発達とともに飛躍的な発展を遂げ、導電性材料の高温での標準的な熱物性測定法となっている。この測定法は本研究に極めて関わり合いが深いので、この方法の原理や歴史的背景、そしてこれまでの研究開発の状況などについて詳しく述べる。

### 1.4.5.2. パルス通電加熱法の歴史

導電性の試料にパルスの電流を流して加熱し、比熱容量や電気抵抗率を測定しようという考えは古くから存在し、1918年の Worthing<sup>27)</sup>によるタングステン試料の測定以降、今世紀初頭からいくつかの測定<sup>28,29)</sup>が行われていた。ただこれらの手法は、定常通電加熱または高温炉の中で一定温度に保たれた試料に、比較的遅いステップ的な通電加熱を加えるものであった。本研究で用いているような室温からの急速な通電加熱を用いるパルス通電加熱法は、1939年に Avramescu<sup>30)</sup>によって初めて試みられ、その後、他の研究者ら<sup>31-33)</sup>によっても同様の測定が行われた。これらの測定はいずれもワイヤーまたは円筒形の試料を用いており、試料温度は試料に接する熱電対、または試料の電気抵抗率から求めた。また測定データの記録にはアナログ式のオシロスコープを用いていた。

パルス通電加熱法に新しい非接触で高速の放射測温技術や、A/D(アナログ/デジタル)変換技術を使ったデータ記録・処理技術を組み合わせて、1970年代の初めに実用的な熱物性測定法として完成させたのは米国標準技術研究所(NIST, National Institute of Standards and Technology)の Cezairliyanらである<sup>34-43)</sup>。彼らはチューブ状の高融点金属などの試料を1秒以内の短時間にパルス通電加熱して、試料の融点に至る温度領域での試料の比熱容量、放射率、電気抵抗率を測定し、従来の定常法によって得られた値に匹敵する精度の測定結果を得ている。その後、イタリアの IMG(C) (Istituto di Metrologia "G. Colonnetti")の Righiniら<sup>44-46)</sup>によっても、同様のパルス通電加熱法による測定が始められ、後に試料軸方向の温度分布の時間変化から熱伝導率を求める試みも行われている<sup>47)</sup>。

一方、ソ連の高温研究所の Lebedevら<sup>48,49)</sup>は Cezairliyanらとほぼ同時期に、高圧のもとで1ms程度の極めて短い時間に細いワイヤー状の試料を融点以上の温度にまで加熱して、熔融金属の比熱容量を測定している。その後、このようなサブミリ秒のパルス通電加熱による熔融金属の比熱容量測定は、前述の Cezairliyanら<sup>42)</sup>、米国ローレンス・リバモア研究所の Gathersら<sup>50)</sup>、オーストリアのグラーツ工科大学の Pottlacherら<sup>51,52)</sup>、によっても行われている。またわが国でも名古屋大学の内藤ら<sup>53,54)</sup>によって、比較的低速のパルス通電加熱を用いた炭化ケイ素や酸化ウランなど、半導体の比熱容量測定が行われている。

### 1.4.5.3. NISTにおけるパルス通電加熱法

ここでは Cezairliyan らの測定方法を例に、パルス通電加熱法の基本的な測定原理と測定装置について述べる。図 1-18 に測定装置全体のブロック図を示す。測定装置は試料にパルス状の大電流を流すための電源部と温度、通電電流、電圧等の測定及び記録部、そしてトリガなどのシステム全体の制御部によって構成されている。図 1-19 には測定装置の試料周辺の概略図を示す。真空または不活性ガスを満たした容器の中で、長さ約 100 mm、外径約 6 mm のチューブ状の試料を一对の電極によって保持する。試料の中央部には黒体孔が開けられていて、この部分を真空容器の外部から高速の放射温度計によって測温し、試料の真温度を求める。なおこの黒体孔の部分は試料の他の部分に比べて断面積が小さくなるので、電流が集中して他の部分よりもより強く加熱される。そこで試料全体を均一に加熱するために、黒体孔以外の試料表面を削って、全体の断面積が一樣になるように工夫している。また試料表面には試料長さ方向の電圧降下を測定するために、タングステン製の電極プローブが二カ所に取り付けられている。最大 3000 A にも達する通電電流は、バッテリーバンクからスイッチを通して約 0.2~1 秒の間、試料に供給される。この通電電流の大きさは、回路に直列に挿入した標準抵抗の両端に生ずる電位差によって測定される。測定されたデータは 1 ms 以下のサンプリング速度で A/D(アナログ/デジタル)変換してメモリに記録され、測定終了後にマイクロコンピュータによって解析される。

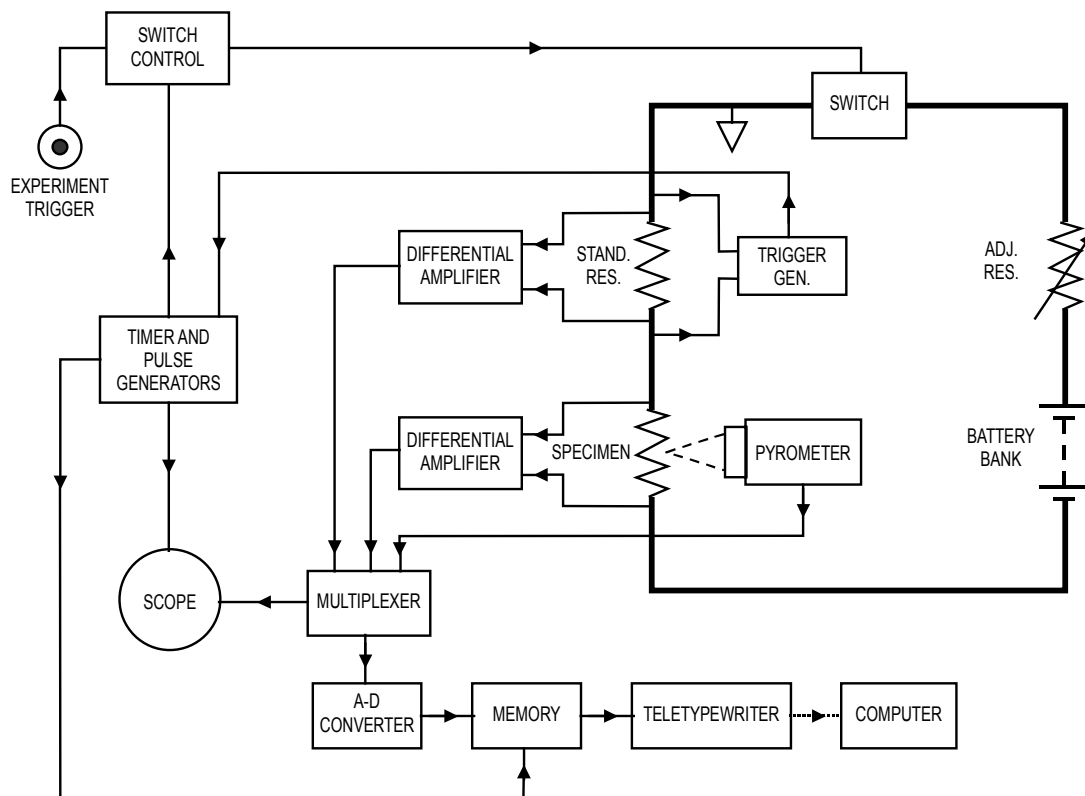


図 1-18 NIST のパルス通電加熱装置のブロック図<sup>40)</sup>

1970年代以来、この方法を用いて極めて数多くの高融点純金属材料、合金材料、黒鉛材料などの比熱容量、電気抵抗率、融点、半球全放射率、分光放射率などが測定され、これが現在では導電性材料の高温における標準的な熱物性データとなっている。

またパルス通電加熱法の発展形として、試料が融解した後の溶融状態における熱物性値を測定するための試みも行われている。その手段の一つは、サブミリ秒の超高速パルス通電加熱法<sup>42)</sup>で、高電圧のコンデンサーバンクを使った強力な通電加熱により、数ミリ秒の極めて短い時間に試料を融点以上にまで加熱する。そして試料の融解後、試料が重力で崩れ落ちるまでの短い間に液体状態での測定を終える。もう一つの手段は、航空機を利用した微小重力状態でのパルス通電加熱実験<sup>43)</sup>で、微小重力下では試料が融解した後もしばらくの間、原型を保っているため、その間に液体状態の比熱容量などを測定する。

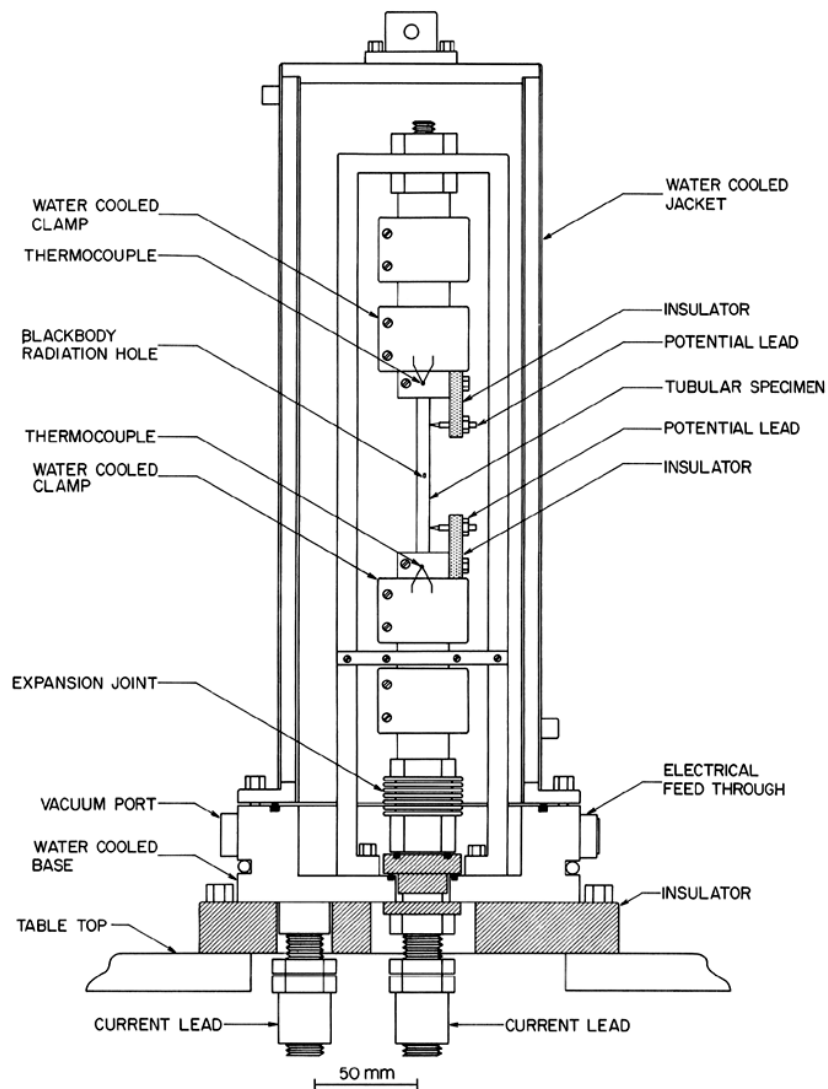


図 1-19 NIST のパルス通電加熱装置 (試料容器)<sup>40)</sup>