

ハロゲンフラッシュ法による熱拡散率, 比熱, 熱伝導度の同時測定におけるMarquardt法の適用

西岡 浩樹*・村山 武昭*・小野 陽一*²

Application of Marquardt Method to Simultaneous Measurement of Thermal Diffusivity, Specific Heat and Thermal Conductivity with Halogen Flash Method

Kouki NISHIOKA, Takeaki MURAYAMA and Yoichi ONO

Synopsis : Parameter fitting with the Marquardt method was applied to simultaneous measurements of thermal diffusivity, specific heat and thermal conductivity with the halogen flash method.

Thermal diffusivity, specific heat and thermal conductivity of dense Al_2O_3 samples (8.55mm in diameter and 10mm in thickness) were measured with the above method. The influence of radiation from the side of the sample on thermal diffusivity was examined with two kinds of analytical solutions (cylinder and infinite plate). The heat loss by radiation from the side of the sample was negligible in this work. The measurement results agreed well with reference values.

Key words : thermal diffusivity ; specific heat ; thermal conductivity ; halogen flash method ; Marquardt method.

1. 緒言

従来から有効熱拡散率の測定法として、主としてレーザーフラッシュ法が用いられている。レーザーフラッシュ法は短時間で測定が行えるなど多くの特徴を有するが、加熱光源の強いことが要求され、かつ薄い円盤状の試料を用いる必要があるなど、試料形状に対して制限がある。そのため、複合材料など比較的不均質な材料や、酸化物など熱拡散率の小さな材料の測定には非常に多くの困難を伴う。

また円柱状の試料を用いることが可能な種々の測定法があるが¹⁻⁴⁾、なかでもハロゲンフラッシュ法⁵⁾は、熱拡散率・比熱・熱伝導度の同時測定が可能であり、かつ環境および測定者への影響が無い測定法である。しかしハロゲンフラッシュ法は、測定値のばらつきが大きく、精度良く測定を行うことは容易ではない。

そこで本研究では、ハロゲンフラッシュ法による有効熱拡散率、比熱、有効熱伝導度の同時測定の際にMarquardt法⁶⁾によるパラメータフィッティングを適用することにより、測定値に含まれる誤差を低減し、かつ安定した測定値を得ることを目的とした。

2. 原理

2・1 試料形状を無限平板と仮定した場合の解析解³⁾

周囲の雰囲気と熱平衡状態に置かれた、厚さ l の無限平板

状試料の前面を一定の放射熱流束 H で時間幅 δ の方形波パルス状に加熱した場合を考える。このパルスの立ち上がり $t=0$ にとり、座標 x は Fig. 1 に示すように試料の厚さ方向にとる。 $t > 0$ における平板内の温度と最初の平衡温度の差を u とすれば、基礎方程式および境界条件は、

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (0 < x < l) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$k \left[\frac{\partial u}{\partial x} \right]_{x=0} = q_{x0}(t) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$k \left[\frac{\partial u}{\partial x} \right]_{x=l} = H - q_{xl}(t) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$H = \begin{cases} 0 & (t > 0, t > \delta) \\ H & (0 \leq t \leq \delta) \end{cases} \quad \dots\dots\dots (4)$$

となる。ただし物性値 k, C_p, α などは狭い温度範囲内で一定であるとする。 $q_{x0}(t), q_{xl}(t)$ はそれぞれ時間 t における $x=0$ および l の面の放射による損失熱流束を表す。

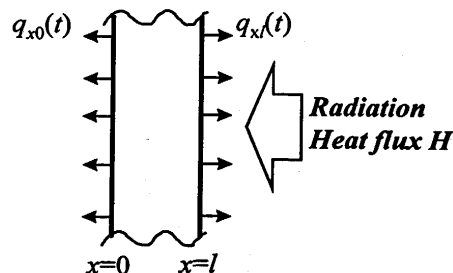


Fig. 1. Schematic view of sample (infinite plate).

平成9年5月20日受付 平成9年6月19日受理 (Received on May 20, 1997; Accepted on June 19, 1997)

* 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

* 2 九州大学工学部 (現:川崎製鉄(株)) (Faculty of Engineering, Kyushu University, now Kawasaki Steel Corp.)

(1)式を(2)~(4)式の条件で $t=0$ において、方形波パルス状に加熱した場合の $x=0$ における解は、 $F_0 = \alpha t/l^2$, $F\delta = \alpha\delta/l^2$ とおけば、($0 \leq t < \delta$)に関しては(5)式で、

$$u^* = \frac{1}{a+b} - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{P_n \sin P_n \left(1 + a - 2 \frac{b}{a} + \frac{P_n^2}{a} + \frac{b}{P_n^2} + \frac{b^2}{aP_n^2}\right)} \exp(-F_0 P_n^2) \dots\dots\dots (5)$$

($\delta \leq t$)に関しては(6)式で表すことができる。

$$u^* = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\{\exp(P_n^2 F_0) - 1\} \exp(-P_n^2 F_0)}{P_n \sin P_n \left(1 + a - 2 \frac{b}{a} + \frac{P_n^2}{a} + \frac{b}{P_n^2} + \frac{b^2}{aP_n^2}\right)} \dots (6)$$

ただし、 P_n は $\cot P = P/a - b/(aP)$ を満たす n 番目の解であり、 a , b は熱放射パラメータである。平板の両表面の放射率を等しいとすれば、

$$a = \frac{8\epsilon_0 \sigma u_0^3 l}{k}, \quad b = \left(\frac{4\epsilon_0 \sigma u_0^3 l}{k}\right)^2, \quad b = \frac{a^2}{4} \dots\dots\dots (7)$$

が成り立つ。

2・2 試料形状を円柱と仮定した場合の解析解⁴⁾

周囲の雰囲気と熱平衡状態に置かれた、半径 r_0 厚さ l の円柱状試料の前面を一定の放射熱流束 H で時間幅 δ の方形波パルス状に加熱した場合を考える。このパルスの立ち上がりを $t=0$ にとり、座標 x はFig. 2に示すように試料の厚さ方向にとる。基礎方程式および境界条件は、

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \alpha \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) \quad (0 < x < l) \dots\dots (8)$$

$$k \left[\frac{\partial u}{\partial x} \right]_{x=0} = q_{x_0}(t) \dots\dots\dots (9)$$

$$k \left[\frac{\partial u}{\partial x} \right]_{x=l} = H - q_{x_l}(t) \dots\dots\dots (10)$$

$$k \left[\frac{\partial u}{\partial r} \right]_{x=r_0} = -q_w(t) \dots\dots\dots (11)$$

$$H = \begin{cases} 0 & (t > 0, t > \delta) \\ H & (0 \leq t \leq \delta) \end{cases} \dots\dots\dots (12)$$

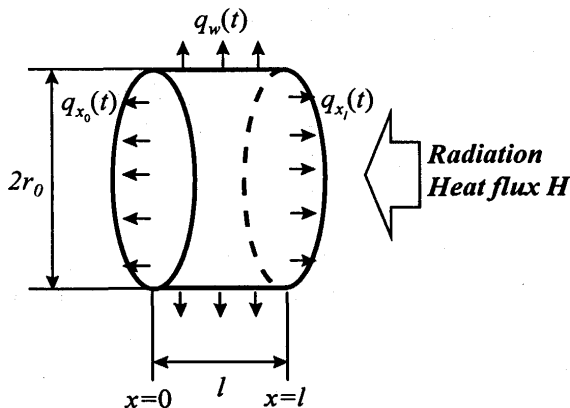


Fig. 2. Schematic view of sample (cylinder).

となる。 $q_{x_0}(t)$, $q_{x_l}(t)$, $q_w(t)$ はそれぞれ時間 t における $x=0$, l および $r=r_0$ の面の放射による損失熱流束を表す。(8)式を(9)~(12)式の条件で解くと、 $F_0 = \alpha t/l^2$, $F\delta = \alpha\delta/l^2$ とおけば試料背面中心の無次元化温度上昇の解は、($0 \leq t < \delta$)に関しては(13)式で、

$$u^* = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2B_r}{(w_n^2 + B_r^2) J_0(w_n)} \times \left[\frac{S_n}{a s_n \cosh s_n + (b + s_n^2) \sinh s_n} - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{v_m}{(v_m^2 + s_n^2) D_m} \exp\{-(v_m^2 + s_n^2) F_0\} \right] \dots\dots\dots (13)$$

($\delta \leq t$)に関しては(14)式で表すことができる。

$$u^* = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{B_r}{(s_n^2 + v_m^2) J_0(w_n)} \frac{v_m}{(v_m^2 + s_n^2) D_m} \times \exp\{-(v_m^2 + s_n^2) F_0\} \left[\exp\{(v_m^2 + s_n^2) F\delta\} - 1 \right] \dots\dots\dots (14)$$

ただし、 w_n は $w J_1(w) - B_r J_0(w) = 0$ の n 番目の根であり、 v_m は $a v \cos v + (b - v^2) \sin v = 0$ の m 番目の正根であり、 $s_n = w_n/\gamma_0$, $a = B_0 + B_l$, $b = B_0 B_l$, $D_m = \sin v_m \{1 + a - (2b/a) + (v_m^2/a) + (b/v_m^2) + (b^2/av_m^2)\}$ である。ここで、 B_0 , B_l , B_r はそれぞれ $x=0$, l , $r=r_0$ におけるビオ数であり、 γ_0 は試料の半径 r_0 と厚さ l の比である。

試料表面の放射率が全表面で等しい場合には、

$$B_0 = B_l = \frac{1}{\gamma_0} B_r = \frac{a}{2}, \quad b = \frac{a^2}{4} \dots\dots\dots (15)$$

が成り立つ。

2・3 従来の熱拡散率・比熱・熱伝導度の同時測定方法⁴⁾

試料表面の放射率が全表面で等しい場合には(7)式および(15)式が成り立つので、試料形状を円柱と仮定した場合においても試料の半径と厚さの比 γ_0 が与えられれば、試料裏面の無次元化温度上昇 u^* は F_0 , $F\delta$ および a の関数となる。この条件の下で(13), (14)式を計算した結果のうちから一例として $F\delta = 0.1$ の場合をFig. 3に示す。

この曲線は $F_0 = 0 \sim 0.1$ の間で加熱が行われた場合の試料背面中心の温度上昇を示す曲線である。任意のフーリエ数 F_1 とその半分のフーリエ数 $F_{1/2}$ における温度をそれぞれ $u^*_{1/2}$, $u^*_{1/2}$ とし、熱放射パラメータ a をパラメータとして、 $u^*_{1/2}/u^*_{1/2}$ を F_1 に対してプロットしたものをFig. 4に示す。測定した温度上昇曲線の任意の時間 t_1 および $t_{1/2}$ における温度上昇値 u_1 および $u_{1/2}$ から $u_1/u_{1/2}$ すなわち $u^*_{1/2}/u^*_{1/2}$ を求め、 a を与えるとFig. 4から $F_0 = \alpha t_1/l^2$ を求めることができる。ここで t_1 および l は既知であるので、 F_0 より熱拡散率 α が求められる。

試料の前面を熱流束 H で時間 δ の方形波パルス状に加熱した場合、(16)式が成り立つ。

$$C_p = \frac{H\delta}{\rho l u_{const} M} \dots\dots\dots (16)$$

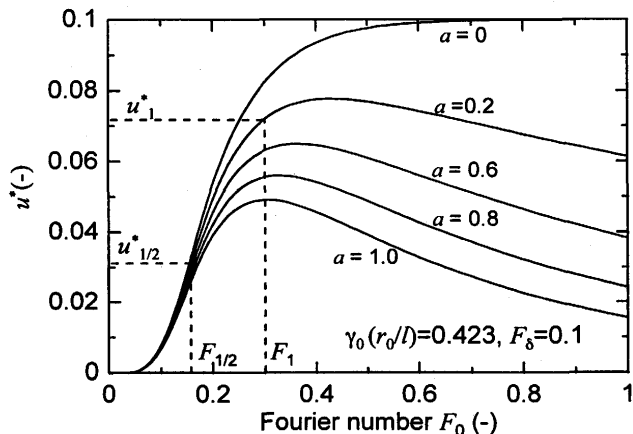


Fig. 3. Temperature rising curve at the back of sample.

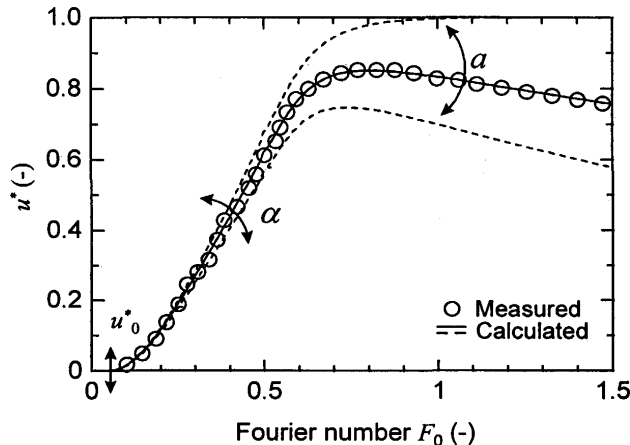


Fig. 5. Parameters used in Marquardt method.

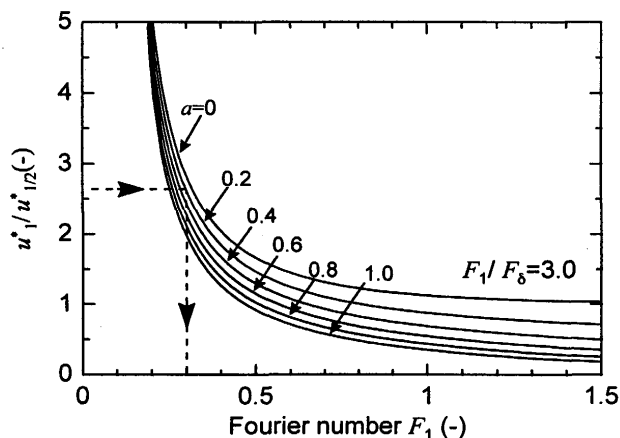


Fig. 4. Relationship between $u^*_1 / u^*_{1/2}$ and F_1 .

ここで、 u_{const} は放射熱損失が無い場合の最高温度上昇である。またMは補正係数であり、

$$M = \frac{u_{const}}{u_{max}} = \frac{u^*_{const}}{u^*_{max}} \dots\dots\dots (17)$$

で定義される。ここで、 u_{max} は放射熱損失がある場合の最高温度上昇である。

また、熱放射パラメータaは

$$a = B_0 + B_1 = \frac{8\epsilon_0\sigma u_0^3 l}{\alpha\rho C_p} \dots\dots\dots (18)$$

で表すことができるが、 α および C_p が含まれているので、まず α 、 C_p を仮定してaを計算し、このaを用いてFig. 4からaを、また C_p を(16)式より求める。この操作を数回繰り返すことにより、 a 、 α および C_p を一定値に収束させる。

熱伝導度kは、(19)式により求められる。

$$k = \alpha\rho C_p \dots\dots\dots (19)$$

2・4 Marquardt法によるパラメータフィッティング

(5)、(6)式あるいは(13)、(14)式を、測定した温度上

Table 1. Chemical composition of alumina powder.

	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
mass%	99.82	0.10	0.04	0.03	0.01

昇曲線全体にMarquardt法によりパラメータフィッティングし、熱拡散率 α および熱放射パラメータaを同時に求める。Fig. 5に示すように、初期温度 u^*_0 、熱拡散率 α 、熱放射パラメータaをパラメータとして設定した。 α は温度上昇曲線の立ち上がり大きく影響し、熱放射パラメータaは、最高温度に達した後の温度低下に大きな影響を与える。また比熱 C_p は(16)式により、熱伝導度kは(19)式により求めることができる。

3. 試料

アルミナ試薬粉末の化学組成をTable 1に示す。このアルミナ粉末に有機バインダー2 mass% (PVB: 1.0mass%, ステアリン酸: 0.5mass%, ナフテン酸: 0.5mass%)を加え、アセトンを溶媒としたボールミルにより14.4ks湿式混合した後、噴霧乾燥し造粒粉末を得た。得られた造粒粉末を約2.3g計り取り、圧力500MPaで直径10mm、高さ10mmの円柱状に加圧成形した。この圧粉体を大気中でセラマックス炉を用いて焼結した。この際、昇温速度は約0.083K/sとし、1823Kで5.4ks保持した後、降温速度約0.05K/sで室温まで冷却した。得られた試料の寸法は直径8.55mm、高さ10mmであり、気孔率は3%以下であった。

4. 実験装置および実験方法

熱拡散率の測定にはハロゲンフラッシュ法による熱定数測定装置を用いた。固体用プローブの底に絶縁体としてサファイア板を置き、その上に試料台をのせた。測定温度お

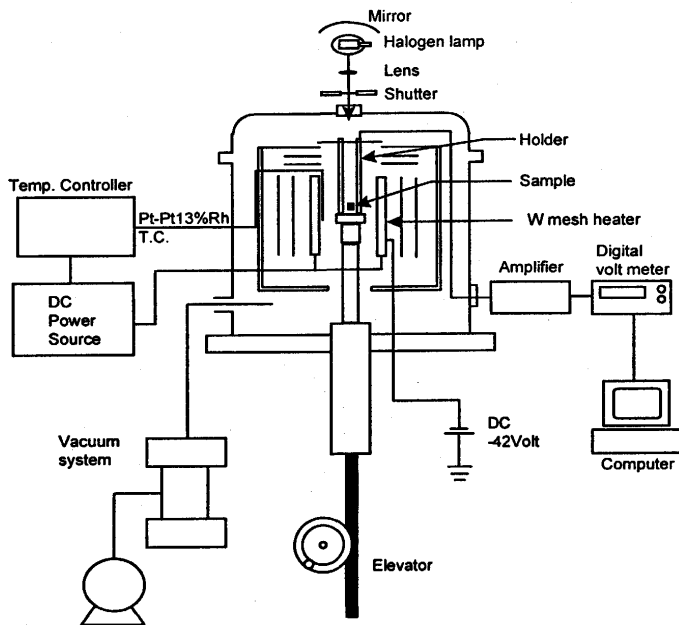


Fig. 6. Schematic diagram of experimental apparatus.

よび試料表面の温度変化の両者とも、試料表面に接触させた直径0.1mmのPt-Pt13%Rh熱電対によって測定した。試料の表面には、放射率を一定にするため黒体ペーストを塗布した。

Fig. 6 に装置全体の構成図を示す。上記試料系は高真空が可能な水冷ベルジャーに収納されており、タングステンメッシュヒーターにより加熱した。電磁ノイズを防ぐため直流電流で加熱し、温度は電流で調節した。

まず試料を炉内に設置し、炉内を 10^{-3} Pa以下に減圧した後、所定の温度まで加熱し、その温度に保持した。

試料上方に設置したハロゲンランプを照射し、試料上面を加熱した。その際の試料表面の温度変化は、熱電対の微弱な出力をチョップ型のアンプで増幅し、その波形をデジタルボルトメータによりA/D変換を施した後にコンピュータで記録した。ハロゲンランプの照射時間は、有効熱拡散率の測定に必要なかつ最小限の温度上昇曲線を得るのに十分な4~7sとした。

有効熱拡散率、比熱、有効熱伝導度の測定は、所定の温度に落ち着くまで約3.6ks放置した後573K~910Kの温度範囲で行った。同一温度における測定間隔は、元の測定温度に落ち着く時間として900s以上とした。また比熱の測定に必要な加熱熱流束 H は、比熱が既知である電解鉄試料を用いて各測定温度で予め測定しておいた値を用いた。

5. 結果および考察

5.1 熱拡散率の測定

測定した温度上昇曲線に解析解をMarquardt法によりパラメータフィッティングした結果の一例をFig. 7に示す。解

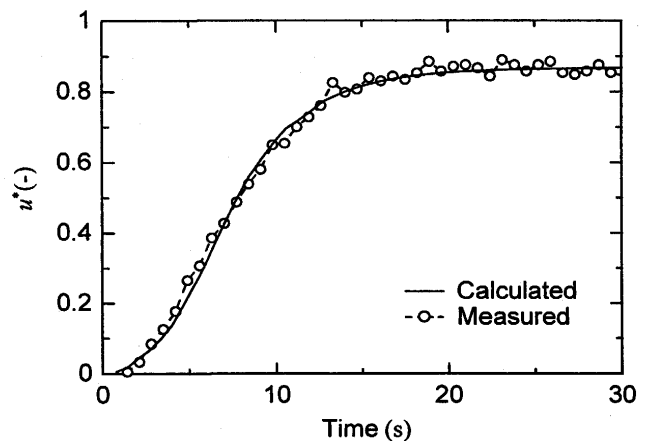


Fig. 7. Relationship between u^* and time.

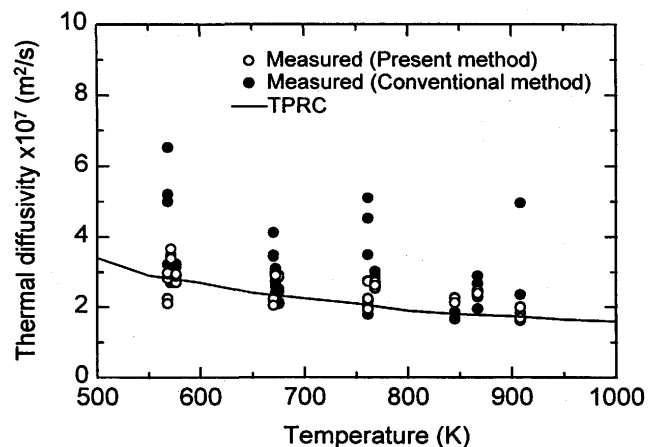


Fig. 8. Comparison of measured thermal diffusivity of sintered Al_2O_3 obtained by conventional method with one by present method.

析解には、試料形状として無限平板を仮定した(5)、(6)式を用いた。温度上昇曲線の測定値と解析解が良く一致していることがわかる。

従来の方法⁴⁾により求めた熱拡散率とMarquardt法を用いてパラメータフィッティングを行い求めた熱拡散率を併せてFig. 8に示す。参考のために文献値⁷⁾も示している。この時、温度上昇曲線の測定値と解析解のフィッティング誤差の標準偏差が5%以下であるときのみフィッティングが最適化されたと判断した。なお、従来の方法により有効熱拡散率を求める際に必要な F_1/F_0 は3.0とした。従来の方法により求めた熱拡散率の測定値は、全測定温度域において大きくばらつく結果となった。これは、わずかに2つの時間 t_1 と $t_{1/2}$ における上昇温度 u_1 と $u_{1/2}$ の比から熱拡散率を求めているため、温度上昇曲線の $t=0$ 、 $t_{1/2}$ 、 t_1 において含まれる局所的なノイズの影響を大きく受けていると考えられる。従って熱拡散率の測定値が t_1 の選び方に大きく依存すると考えられる。また従来の方法により求めた熱拡散率のばらつきが一樣ではなく、文献値より高い値が得られる傾向にある理由としては、Fig. 4に示したように、 $u^*_{t_1}/u^*_{t_{1/2}}$ が小さいほど

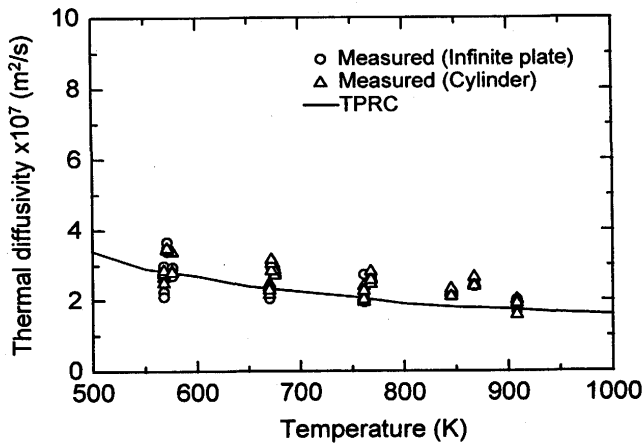


Fig. 9. Comparison of thermal diffusivity of sintered Al_2O_3 obtained by assuming the sample as infinite plate with one by assuming the sample as cylinder.

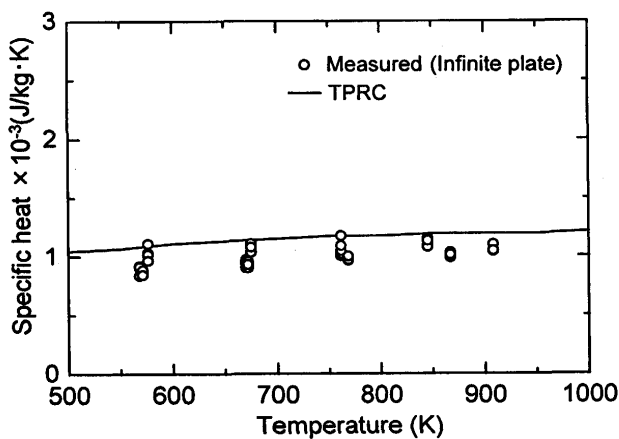


Fig. 10. Temperature dependence of specific heat of sintered Al_2O_3 .

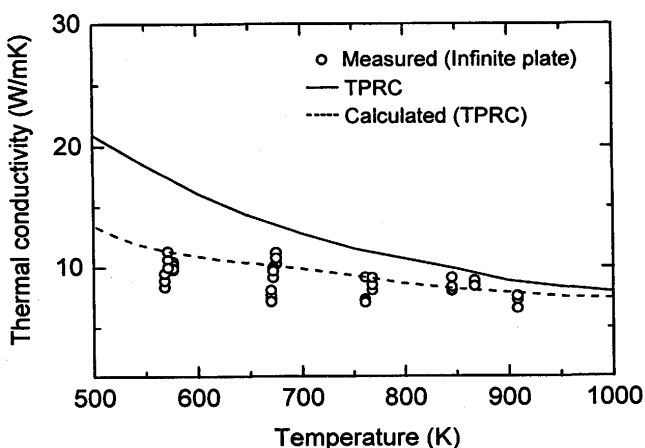


Fig. 11. Temperature dependence of thermal conductivity of sintered Al_2O_3 .

$dF_1/d(u^*_{1/2}/u^*_{1/2})$ が大きくなるため、 F_1 が大きく見積もられたと考えられる。これに対してMarquardt法によるパラメータフィッティングを行い求めた熱拡散率は、いずれの

温度においても文献値と良く一致している。従って、ハロゲンフラッシュ法により試料の有効熱拡散率の測定を精度良く行うためには、Marquardt法を用いて、測定した温度上昇曲線全体を解析解とパラメータフィッティングさせる必要があることがわかる。

試料側面における放射の影響に関して、試料形状を無限平板と仮定した場合、円柱と仮定した場合の熱拡散率の測定結果を文献値⁷⁾と共にFig. 9に示す。いずれの温度においても、試料形状を無限平板と仮定した場合と円柱を仮定した場合の測定値は良く一致しており、文献値とも一致している。また演算速度が30MFLOPS程度のワークステーションを用い、温度上昇曲線の60点を解析解とMarquardt法によりパラメータフィッティングさせた場合、試料形状を無限平板であると仮定すると計算時間は10s程度であるが、円柱を仮定すると600s程度の計算時間を必要とする。以上の結果より、本研究の条件下では試料側面における放射の影響が無視できるので、試料形状を無限平板と仮定することができる。また試料形状を無限平板と仮定することにより、試料形状を円柱と仮定した場合と比較すると短時間で熱拡散率の測定値が得られる。従って本研究では、試料形状を無限平板であるとして熱拡散率を求めた。

5.2 比熱および熱伝導度の測定

比熱の測定結果を文献値⁸⁾と共にFig.10に示す。比熱は、熱拡散率を求めた際の α , a を用いてまず(17)式により補正係数 M を求め、(16)式より求めた。比熱の測定値は文献値より多少低いが、測定値におけるばらつきも少なく文献値と良く一致している。

熱伝導度の測定結果をFig.11に示す。熱伝導度は、測定された熱拡散率、比熱を用い(19)式により求めた。熱伝導度の文献値⁹⁾を実線で示している。破線は、熱拡散率の文献値⁷⁾と比熱の文献値⁸⁾から、密度を $3.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ として(19)式により求めた値である。熱伝導度の測定値は実線で示した文献値とは一致していないが、熱拡散率および比熱の文献値から計算した値とは良く一致した。このことから、文献値⁷⁻⁹⁾においても(19)式を満たしておらず、その取り扱いには十分注意する必要があると考えられる。

6. 結言

ハロゲンフラッシュ法による熱拡散率, 比熱, 熱伝導度の同時測定において, Marquardt法によるパラメータフィッティングを適用した。緻密なアルミナ試料の熱拡散率, 比熱, 熱伝導度の測定を行い, 従来法と比較検討した。その結果, 以下の知見を得た。

(1)ハロゲンフラッシュ法により熱拡散率, 比熱, 熱伝導度を精度良く測定するには, Marquardt法を用いて温度上昇曲線と解析解をパラメータフィッティングする必要がある。

(2)本研究の条件下においては、試料側面における放射の影響は無視することができる。従って、比較的短時間で熱拡散率、比熱、熱伝導度の測定を行うことが可能である。

(3)ハロゲンフラッシュ法を用いることにより、レーザーフラッシュ法では測定不可能な、厚い円柱状試料の熱拡散率、比熱、熱伝導度を同時に測定することができる。

最後に本研究の遂行にあたり、実験機材の面でご協力を頂いた九州大学工学部物質科学工学科の森克巳教授、実験に関して協力して頂いた九州大学大学院生の平章一郎君(現：NKK)に謝意を表します。

記号

a, b	: 熱放射パラメータ(-)
B_0, B_l, B_r	: $x=0, l, r=r_0$ におけるビオ数(-)
C_p	: 定圧比熱(J/kgK)
F_0	: フーリエ数(-)
$F_\delta, F_1, F_{1/2}$: $t=\delta, t_1, t_{1/2}$ におけるフーリエ数(-)
H	: 加熱熱流束(J/m ² ·s)
k	: 熱伝導度(W/mK)
l	: 試料の厚さ(m)
M	: 温度補正係数(-)
q_{x0}, q_{xl}, q_w	: $x=0, l, r=r_0$ における放射熱損失(J/m ² ·s)
r_0	: 試料半径(m)
$t, t_1, t_{1/2}$: 時間(s)
u	: 平衡状態からの上昇温度差(K)

u^*	: 無次元化温度(-)
u_0	: 初期温度(K)
$u_{1/2}^*, u_{1/2}^*$: $t_1, t_{1/2}$ における無次元化温度(-)
u_{const}	: 放射熱損失が無い場合の最高上昇温度差(K)
u_{max}	: 測定された最高上昇温度差(K)
x	: 試料背面からの距離(m)
α	: 熱拡散率(m ² /s)
γ_0	: 試料の半径と厚さの比, r_0/l (-)
δ	: 加熱時間(s)
ϵ_0	: 放射率(-)
ρ	: 密度(kg/m ³)
σ	: ステファン・ボルツマン定数(W/m ² K ⁴)

文 献

- 1) 小林清志, 熊田俊明: 日本原子力学会誌, **9** (1997), 58.
- 2) 熊田俊明, 小林清志: 日本原子力学会誌, **11** (1969), 462.
- 3) 小林清志, 小林辰志: 日本機械学会論文集B, **46** (1980), 1318.
- 4) 小林清志, 高野孝義: 日本機械学会論文集B, **48** (1982), 2062.
- 5) 西岡浩樹, 村山武昭, 小野陽一: 材料とプロセス, **9** (1996), 20.
- 6) 渡部 力, 名取 亮, 小国 力: Fortran77による数値計算ソフトウェア, 丸善, 東京, (1989), 237.
- 7) Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials 4, ed. by Thermophysical Properties Research Center, Purdue University, Macmillan Co., New York, (1967), 20.
- 8) Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials 4, ed. by Thermophysical Properties Research Center, Purdue University, Macmillan Co., New York, (1967), 8.
- 9) Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials 4, ed. by Thermophysical Properties Research Center, Purdue University, Macmillan Co., New York, (1967), 14.