

フラッシュ法による熱拡散率の測定

(昭和61年5月6日受理)

原田 誠*

1. 緒言

物質の熱拡散率の測定法は、過渡的加熱法と周期的加熱法に基づく方法に大別される。フラッシュ法は前者に属する一つの方法であり、被測定系に光エネルギーをパルス的に導入し、その応答を検出するパルス法と考えることができる。

フラッシュ法は、1961年 Parker らによって開発され¹⁾、その有用性が多くの人の認識するところとなり、その後測定精度向上、測定条件拡大が試みられ、この結果固体の熱拡散率の75%程度がこのフラッシュ法によっているといわれる。フラッシュ法では、被測定試料が小さくてすみ、迅速にまた比較的精度良く熱拡散率が測定され、高温の測定にむくという大きな特徴をもつ。測定対象はすべての固体、液体金属などの液体、分散系や層状等の複合材料など広汎にまたがり汎用性が高い。また、測定系を層状構造とすることにより、被測定試料内の温度上昇を小さくすることができ、固体の転移点近傍の熱拡散率、液体や温度上昇に敏感な危険物質の熱拡散率をも測定できる。

ここでは、まずParkerらの方法に対するデータ処理法の進展およびその変形法について述べ、ついで液体の熱拡散率ないし熱伝導率の測定法について考える。

2. Parkerの方法による熱拡散率測定

Parkerの方法による熱拡散率測定は、Fig. 1に示すように、測定すべき固体試料を円盤状の形態にして、その表面に光エネルギーを照射吸収させる。照射後の裏面の温度応答を検出して、これから熱拡散率を測定する。以下の前提で裏面応答を求めると(1)式が得られる¹⁾。

- 1) 照射エネルギーがインパルス状である
- 2) 照射後試料が外界から断熱されている
- 3) 光束半径方向のエネルギー分布が均一で、円盤内で1次元熱流が仮定できる
- 4) エネルギー吸収深さが試料厚さに比較して十分小さい

* 京都大学原子エネルギー研究所：宇治市五ヶ庄
 〒 611

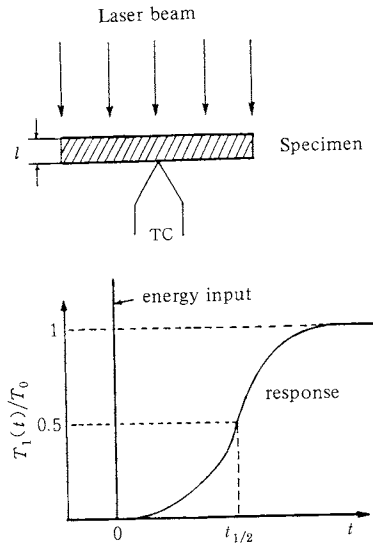


Fig. 1 Principle of flash diffusivity method

$$F(t) \equiv T_1(t)/T_0 \\ = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \alpha t / l^2) \quad (1)$$

T_1 及び T_0 は照射後の時間 t および平衡時の温度上昇である。通常、 F が特定の値 F_x に達する時間 t_x 、例えば $F_x = 0.5$ に対応する $t_{1/2}$ を測定して、次式から試料の熱拡散率 α を求める。

$$\alpha = 0.1388 l^2 / t_{1/2}, \quad l = \text{試料厚さ} \quad (2)$$

この関係式を用いた方法は、温度応答が前述の前提を満足するものとして、ただ1点の $F_{1/2}$ に対応する $t_{1/2}$ から熱拡散率を求める方法であり、厳密には、広範囲の応答から熱拡散率を求めることが望ましい。

$F(t)$ は次式によっても表現される^{2,3)}。

$$F(t) = 2(l^2/\pi t \alpha)^{1/2} \\ \times \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-(2n+1)^2 l^2 / 4 \alpha t] \quad (3)$$

(1)式は、 F の小さい範囲で級数の多項を計算する必要があるのにたいして、(3)式は、 $F < 0.9$ の範囲で、 $n=0$ の1項のみで近似できる。

$$F(t) = 2(l^2/\pi t \alpha)^{1/2} \exp(-l^2/4 \alpha t) \quad (4)$$

即ち、 $\ln [T_1(t) t^{1/2}]$ を $(1/t)$ にたいして点綴すれば、勾配 $(-l^2/4\alpha)$ の直線がえられ、これより熱拡散率が求められる。この方法は、 T_0 の観測を必要とせず、同時に応答が正しく測定されていることの保証も与える。

Fig. 2には、比較的最近報告された、室温から3300/Kの範囲の熱拡散率測定装置の一例を示した⁴⁾。

Parkerの方法における熱拡散率の測定誤差としては、応答等の計測誤差と前述の前提が厳密には満足されないことによる誤差及び応答計測系の誤差が考えられる。応答等の計測誤差は試料厚さの計測誤差や例えば $t_{1/2}$ の計測誤差に起因するもので、この誤差は1%前後と見込まれる。測定の前提に係わる誤差の第1は、入射光のパルス幅が $t_{1/2}$ にくらべ十分小さいことによるもので、これに対して多くの補正法が提案されている⁵⁻⁸⁾。規格化されたエネルギー入力関数を $f(t)$ とすると、 T_1/T_0 は次式のようにたたみこみの形式で表現される。

$$T_1/T_0 = \int_0^\infty F(t-u) f(u) du$$

$$= \int_0^\infty F(u) f(t-u) du \quad (5)$$

(4)式を Taylor 展開して積分を実行し易い形式とし、広範囲の応答を用いて、熱拡散率を求める方法²⁾、

(5)式を変形して次の近似式で熱拡散率を求める方法等が提案されている⁹⁾。

$$\alpha \cong 0.1388 l^2 / (t_{1/2} - t_G), \quad t_G = \int_0^\infty t f(t) dt \quad (6)$$

第2の誤差は被測定試料からの熱損失に起因するものである。熱損失があると、温度応答は最大値 T_{max} を示す形をとるが、この熱損失が被測定試料周辺への伝導伝熱によるときは、 $\ln [T_1(t) t^{1/2}]$ を $(1/t)$ にたいして点綴すれば、前述と同様に、勾配 $(-l^2/4\alpha)$ の直線がえられ、これより熱拡散率が求められる²⁾。熱損失が被測定試料周辺へ放射の形式で進行するときは、 $T_1/T_{max} = 0.5$ を示す時間 $t_{1/2}$ を求め、放射の影響を考慮して、熱拡散率を求める方法が従来なされてきた^{5,7,10,11)}。(4)式に相当する形に放射の影響を組み込むと、比較的短時間部分で、次式が得られる³⁾。

$$T_1/T_0 = 2(l^2/\pi \alpha t)^{1/2} \exp(-l^2/4\alpha t)$$

$$\times [1 - 4kt + O(t^2)] \quad (7)$$

k は放射のパラメータである。この式を参考として、 $T_1 t^{1/2} / [1 - 4kt]$ を t^{-1} に対して点綴すれば、熱拡散率が求められる。この方法では、比較的誤差の大きい T_{max} を用いることなく、熱拡散率を放射の影響を考慮

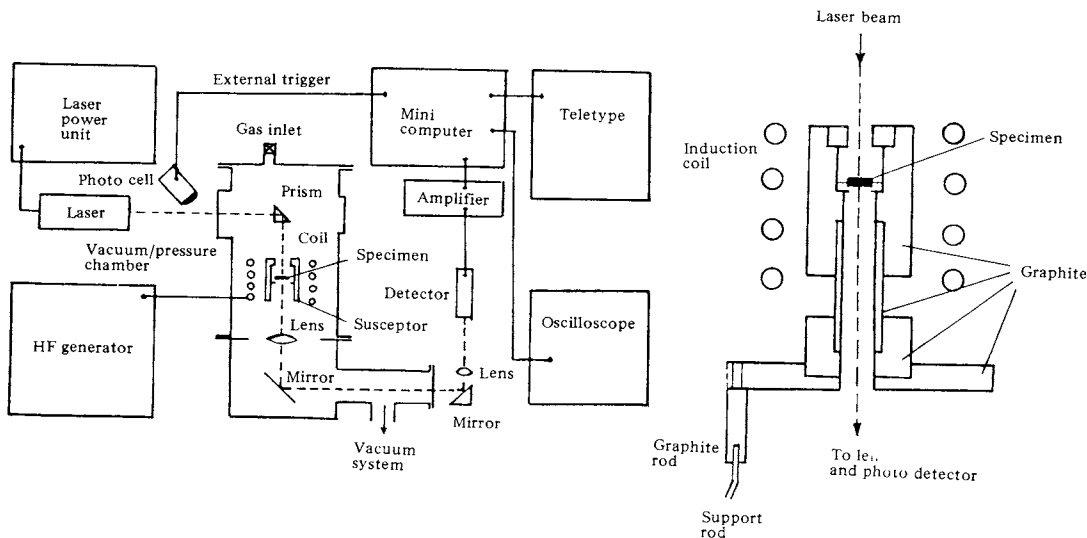


Fig. 2 Experimental set up for measuring thermal diffusivity from room temperature to 3300/K (R. Taylor⁴⁾)

- i) Use a thermocouple to record temperature rise in the range 20–1000°C. (in vacuum)
- ii) Use an optical pyrometer to record temperature rise. (1000–2000°C in vacuum, above 2000°C in inert gas)

して得ることができる。

第3の誤差は、光束の半径方向にエネルギー分布があるか、または、試料円盤の半径方向にエネルギー吸収量の分布があり、1次元熱流の前提が満足されないことによるものである。この問題に対しての解析は比較的少ないが、Schriempfらによって¹²⁾、半径方向のエネルギー吸収量に30%の分布があっても、比較的短時間の応答を重視すれば、熱拡散率の測定に高々2%の誤差しか生じないことが示されている。

応答計測系の誤差として重要なものは、試料裏面温度計測上の誤差である。裏面応答を熱電対で検出する場合は、通常熱電対を試料裏面に点溶接する手法をとるが、試料がセラミックス材料等のときはセラミックスセメントなどで接着する。このさい、熱電対と試料表面間の熱接触抵抗やセメントの熱容量に十分な考慮が払われねばならず、半導体検出器を用いて非接触形式で測温することが望まれる¹³⁾。

いままで述べてきたParkerらの方法は、円盤状の試料の前面全域に光を照射吸収させて、円盤中心軸方向の熱流を円盤裏面の温度応答を計測することによって決定するという方法によっている。この方法では、温度が高くなるにつれて、熱放射による熱散逸の影響が大きくなり熱拡散率測定に対する補正が大きくなる。この影響をあらわには受けけない方法が提案されている^{14,15)}。この方法は、試料円盤の半径方向の熱流を観測することに基づいている。Fig. 3に示すように、光束を絞りに絞って半径Rの光束とし、これを半径がRより大きい試料平板に照射吸収させ、光束中心軸上の試料裏面の温度応答 $T_1(0, t)$ 及び中心軸から半径rの試料裏面の温度応答 $T_1(r/R, t)$ を検出する。勿論、 $r > R$ とする。以下の前提で $T_1(r/R, t)/T_1(0, t)$ を求めると、次式の関係が得られる。

$$F_r = T_1(r/R, t)/T_1(0, t) = f_n(\alpha_r t/R^2, r/R) \quad (8)$$

α_r = 半径方向の熱拡散率

前提1) 試料半径はRより十分大きく、半径方向に無限大とおける。

2) エネルギー入力はインパルス的で、かつ半径方向に均一である。

3) 熱放射による試料からの熱散逸速度は温度に比例する。

4) 異方性材料については、異方性の主軸の方向が軸及び半径方向に一致する。

ある r/R を設定して、 $F_r = x$ となる時間 t_x を観測すれば、次式より α_r が求められる¹⁴⁾。

$$\alpha_r = K_x(r/R)R^2/t_x \quad (9)$$

ここで、 $K_x(r/R)$ は、理論的に与えられた値である。この方法は、前述のように、熱放射の影響をあらわにはうけないということを始め、比較的大きい試料も測定の対象としうることを、さらには、異方性材料も対象とし得ること等の利点をもっている¹⁵⁾。

この方法による熱拡散率測定誤差は、R及び光束中心軸決定上の不確かさ、試料裏面の $r=0$ と r の位置決定上の不確かさ、 t_x の計測の不確かさなどに基づく計測上の誤差、ならびに、上述の前提1), 2) が厳密には満足されないことによる誤差等からなる。Taylorらは、計測上の誤差は、総合的にみて3%程度であると言っている¹⁵⁾。

以上のParkerの方法では、試料厚さ l は熱拡散率を精度良く決定できる程度に厚くとれるが、通常数mm程度である。この方法で分散系の複合材料を測定するとき、分散系複合材料がマクロにみて均質とみなすことができるかが問題になる。Kerriskは^{16,17)}、熱波のスケールにくらべ、分散質粒子間の代表長が十分小さいことが必要という条件から、次式を提案している¹⁶⁾。

$$l \gg df^{-1/3}$$

d は分散質粒子代表径、 f は分散質の体積充填率である。Leeらは¹⁸⁾、銅のホイスクーや銅球を溶剤中に分散させた分散系複合材料の熱拡散率をフラッシュ法で測定して、Kerriskの条件は分散質粒子代表径に関しては弛められることを示した。Kerriskの条件は、分散質粒子径に関するものであるが、その他、分散質とマトリックスの熱容量の比や熱伝導率の比についての限界条件についての考察が必要であり、現在迄にフラッシュ法を前提として、分散系複合材料を均質とみなしうる明確な限界条件は見出されていない。

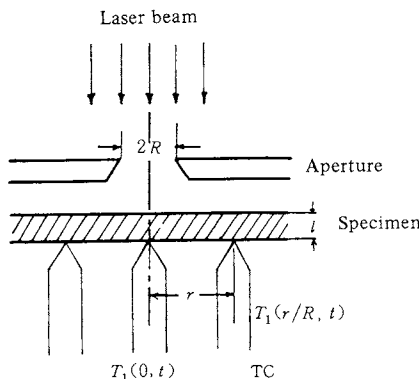


Fig. 3 Radial heat flow method

3. 層状構造をもつ試料，液体試料の熱拡散率の測定

層状構造をもつ複合材料，特に，ある物質でコーティングされた材料は，基盤材料の熱障壁，放射率，電気的絶縁や磨耗の制御という観点から，工学的な重要性を増しつつあり，また，材料の腐食の制御にも重要である。さらに，光透過性の物質の熱拡散率をフラッシュ法で測定する場合に，この物質に接して光吸収材料を設置して，この材料にエネルギーを与えるという方法が考えられる。この時も測定系は多層構造となる。また，温度上昇に敏感に感応する危険物質¹⁹⁾や転移点近傍の熱拡散率をフラッシュ法で測定する場合にも，熱拡散率を測定すべき物質の温度上昇を小さくおさえるため，前面にエネルギー吸収板を設けて，測定系を2層構造にすることが考えられる。液体の熱拡散率を測定するときには，液体の容器が必要であり，必然的に3層構造が測定系となる。このように，2ないし3層構造の複合材料系の重要性のため，これらの系に対する解析が多くなされている^{20~23)}。

Fig. 4のような3層系を対象としよう。層1がエネルギー吸収層であり，層2が被測定物質で，熱電対は層3の裏面に点溶接されているとする。測定系が断熱状態にあり，入射エネルギーパルスの幅が十分小さく，層間に熱接触抵抗が無視できる時，規格化された温度上昇は次のように与えられる。

$$F = f_n(H_1/H_2, H_3/H_2, h_1/h_2, h_3/h_2, \alpha_2 l/l_2^2)$$

$$H_i = \rho_i C_i l_i, h_i = l_i/\alpha_i^{1/2} \quad (10)$$

ここで， ρ_i と C_i は層 i の密度と定圧比熱である。

多層系の熱移動過程は線形過程であるから，Fig. 4の熱流の方向を逆転させても，時間応答は変わらない。慣用法として， $F=0.5$ になる時間 $t_{1/2}$ を観測すると，2層系に対しては，(10)式は次のように簡単化される。

$$\alpha_2 t_{1/2}/l_2^2 = f_2(h_1/h_2, H_1/H_2) \quad (11)$$

上式の関係は，Ree らによって線図にまとめられている²²⁾。3層系で，層1と3が同じ物質で構成されている

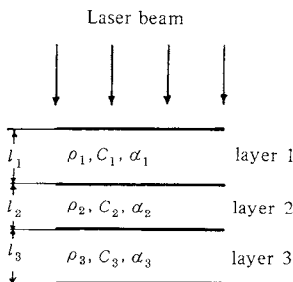


Fig. 4 Layered composite material

とき，(10)式から，

$$\alpha_2 t_{1/2}/l_2^2 = f_3(h_1/h_2, H_1/H_2, l_1/l_3) \quad (12)$$

H_1, H_2, α_1 の値が既存であれば，未知の α_2 が測定される。

もし，一つの層の熱伝導性が他に比べて十分大きいとき，この熱伝導性が大きい層内の温度は均一に保たれるであろう。このような層を蓄熱層と呼ぶことにする。2層系で層1を蓄熱層と取扱える条件は， H_1/H_2 の値によらず， $h_1/h_2 < 0.1$ で与えられる。3層系の(12)式で $l_1 = l_2$ のとき，層1と3が蓄熱層と見なすことができる条件は2層系と同様に， $h_1/h_2 < 0.05$ で与えられる²³⁾。当然のことながら，蓄熱層と見なすことができる条件で，この層の熱拡散率は測定できない。Lee らは²²⁾，数種の2層及び3層系における各層の熱拡散率を測定し，これと既知の各層の熱拡散率とを比較した。熱伝導性が小さい層の熱拡散率の測定誤差は十分小さいが，熱伝導性が大きい層の測定誤差は2~3%である。さらに，Ree らは，層間に接触熱抵抗がある場合の解析と実験も行っている²²⁾。

液体を対象として，フラッシュ法で熱拡散率ないし熱伝導率を測定するための層構造は，Fig. 5に示すように，液試料層2，および，容器層1，3の3層構造となる。

(a)は，層1として光透過性の材料例えば石英ガラスを用い，光は層1の前面に入射されるが，光吸収面は層2の前面である。層2の裏面の温度応答が測定される。この方法は，厳密には，3層系としての取扱いが必要であるが，蓄熱層としての特徴をもつ熱伝導性が大きい液試料，例えば，液体金属に対しては，層2の1層系としての取扱いが可能である。Schriempf は^{24,25)}，1層系としての取扱いで，液体水銀やアルミニウムの熱拡散率を測定している。Ang らは²¹⁾，3層系として取扱い，層

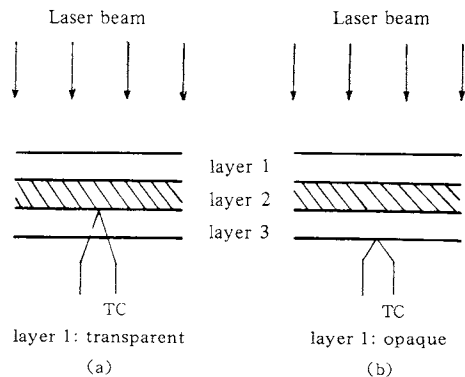


Fig. 5 Layered structure for measuring thermal diffusivity of liquid (layer 2: liquid specimen)

1 ガラス, 層 3 エポナイトの系で液体水銀の熱拡散率を誤差 7~10% で測定した。

この方法では, 被測定液の熱伝導性が層 1, 3 のそれに比し十分大きいときは, 液に加えられたエネルギーが, 伝導伝熱で, 半無限大の層と近似される層 1, 3 に, 散逸されると近似できる。この場合, 層 2 の裏面温度応答は次式で与えられる²⁾。

$$T_1/T_0 = \int_0^\infty F(l_2, t-u) f(u) du \quad (13a)$$

$$F(l_2, t) = 2(l_2^2/\pi\alpha_2 t)^{1/2} (1+H_{12})^{-1} (1+H_{32})^{-1} \times \sum_{n=0}^\infty [(1-H_{12})/(1+H_{12})]^n [(1-H_{32})/(1+H_{32})]^n \times \exp[-(2n+1)^2 l_2^2/4\alpha_2 t] \quad (13b)$$

$$H_{12} = (\alpha_2/\alpha_1)(\rho_2 C_2/\rho_1 C_1)$$

上式は, (4) 式と同様に, 次式

$$F(l_2, t) = 2(l_2^2/\pi\alpha_2 t)^{1/2} (1+H_{12})^{-1} (1+H_{32})^{-1} \times \exp[-l_2^2/4\alpha_2 t] \quad (13c)$$

で近似されるので, $T_1 t^{1/2}$ と t^{-1} との点綴直線の勾配から, 層 2 の熱拡散率が H_{12} の値を知ることなく決定できる。(a) の測定法は, 熱拡散過程の解析解が簡単な形式で表現できるという利点をもつが, 次のような欠点も併せ持つ。

- 1) エネルギー照射時に, 液層表面に熱衝撃が加わり液の蒸発や乱れが生ずる
- 2) ガラス等光透過性のものを層 1 に用いても, 一部吸収がある可能性がある。
- 3) 透明な液の熱拡散率がこのままでは測定できない以上の欠点をさけるには, Fig. 5 の (b) の測定法を採用すればよい。この方法では, (12) 式の関係が使える。とくに, 層 1, 3 として蓄熱層の特徴をもつ材料を用い, 厚さを互いに等しくとれば, Lee らの表を用いて²³⁾, 容易に液体の熱拡散率が測定できる。Lee らは, 層 1, 3 としてステンレス鋼を用いて, 蒸留水の熱拡散率を 3~4% の誤差で測定している²²⁾。

4. 熱散逸過程を利用する液体の熱伝導率測定法

今迄述べてきた Parker らの方法は, 測定対象となる物質の前面にエネルギーを照射し, その裏面温度応答を測定して, 熱拡散率を求めるという原理に基づいており, 試料系からの熱散逸は, 測定結果の補正という立場で取扱われている。液体試料の測定にあたっては, 一般には液を入れる容器が必要であり, 3層構造の系の解析を要する。この方法では, 解の形は複雑であり, 温度応答が設定した理屈どりのものになっているか判定しにくく,

また, 容器に液を封入することも高温では困難さを伴う。これらの困難さを解決する一つの方法が提案されている²⁾。この方法は, Fig. 6 に示すように, 層 3 と蓄熱層としての特徴をもつ熱伝導性が大きい層 1 との間に液試料である層 2 をサンドイッチ形式ではさみ込み, 層 1 表面にエネルギーを入力し, 層 1 の熱が液試料層に散逸してゆく過程を層 1 表面の温度応答から決定する方法である。比較的短時間では, 層 2 は半無限大の層として取扱うことができる。層 1 からの放射による熱放散はなく, 層 1 を蓄熱層として取扱えるとき, 層 1 表面の応答は簡単に次式で表現される。

$$T_1(t)/T_0 = \exp(h^2 t) \operatorname{erfc}(ht^{1/2}) \\ h = \alpha_2^{1/2} (\rho_2 C_2/\rho_1 C_1 l_1) + \alpha_4^{1/2} (\rho_4 C_4/\rho_1 C_1 l_1) \quad (14)$$

上式で, 下添 4 は層 1 前部にある不活性ガス層の値を示す。(14) 式を適用して, 2s 程度迄の温度応答から蒸留水の熱拡散率を測定すると推奨値と 2.6% 程度の誤差で一致した²⁾。

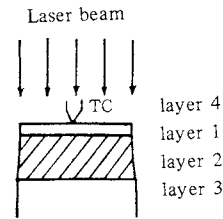


Fig. 6 Layered specimen of heat discharge method for measuring thermal conductivity of liquid at elevated temperatures

この方法は測定系を容易に作成できるため, とくに, 高温における液体の熱拡散率ないし熱伝導率の測定に適している。高温では, 層 1 からの熱放射の影響が無視できない。この影響を組み込むと, 層 1 の規格化された表面応答を用いて, h と熱放射の項 k の値が次式から求められる²⁶⁾。

$$Y = hX + k, \\ h = \alpha_2^{1/2} (\rho_2 C_2/\rho_1 C_1 l_1) + \alpha_4^{1/2} (\rho_4 C_4/\rho_1 C_1 l_1), \\ Y = (1 - T_1(t)/T_0) / \int_0^t (T_1(u)/T_0) du \\ X = 2(t/\pi)^{1/2} \int_0^t [T_1(t(1-u^2))/T_0] du / \int_0^t [T_1(u)/T_0] du \quad (15)$$

すなわち, Y と X を点綴し, 直線の勾配から h の値が求められる。この方法で, 溶融塩²⁷⁾ や溶融スラグ²⁸⁾ 等の高温液体の熱伝導率が求められている。

この方法は、層1に与えられたエネルギーが層2へ散逸していく過程を測定するものであり、精度良く熱拡散率を求めるには、層1が吸収したエネルギー量即ち T_0 の値をあらかじめ測定しておかねばならない。この方法による熱拡散率の測定の主たる誤差要因は、 T_0 の測定誤差に求めうる。この測定法の誤差は10%程度と推定される。

5. 結 び

フラッシュ法による熱拡散率または熱伝導率の測定法について、最近の研究を概観した。この方法は、迅速にしかも比較的精度よく、広汎な材料の熱拡散率を測定できるため、極めて有効な方法であり、とくに、2千数百度程度迄の高温において威力を発揮する。

引用文献

- 1) W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler and G. L. Abbott, *J. Appl. Phys.* **32**, 1679 (1961)
- 2) Y. Tada, M. Harada, M. Tanigaki and W. Eguchi, *Rev. Sci. Instr.* **49**, 1305 (1978)
- 3) H. M. James, *J. Appl. Phys.* **51**, 4666 (1980)
- 4) R. Taylor, *J. Phys. E* **13**, 1193 (1980)
- 5) J. A. Cape and G. W. Lehman, *J. Appl. Phys.* **34**, 1909 (1963)
- 6) K. B. Larson and K. Koyama, *J. Appl. Phys.* **38**, 465 (1967)
- 7) R. C. Heckman, Proc. 14th International Thermal Conductivity Conference, Vol. 14, Plenum Press. (1976)
- 8) R. E. Taylor and J. A. Cape, *J. Appl. Phys. Letters* **5**, 212 (1964)
- 9) T. A. Azumi and Y. Takahashi, *Rev. Sci. Instr.* **52**, 1411 (1981)
- 10) R. D. Cowan, *J. Appl. Phys.* **34**, 926 (1963)
- 11) L. M. Clark and R. E. Taylor, *J. Appl. Phys.* **46**, 714 (1975)
- 12) J. A. McKay and J. T. Schriempf, *J. Appl. Phys.* **47**, 1668 (1976)
- 13) H. L. Lee and D. P. H. Hasselmann, *J. Am. Ceram. Soc.* **68**, C12 (1985)
- 14) A. B. Donaldson and R. E. Taylor, *J. Appl. Phys.* **46**, 4584 (1975)
- 15) F. I. Chu, R. E. Taylor and A. B. Donaldson, *J. Appl. Phys.* **51**, 336 (1980)
- 16) F. J. Kerrisk, *J. Appl. Phys.* **42**, 267 (1971)
- 17) F. J. Kerrisk, *J. Appl. Phys.* **43**, 112 (1972)
- 18) H. J. Lee and R. E. Taylor, *J. Appl. Phys.* **47**, 148 (1976)
- 19) R. E. Taylor, H. Groot and A. B. Donaldson, Thermal Conductivity 16, Plenum Press, New York (1983)
- 20) K. B. Larson and K. Koyama, *J. Appl. Phys.* **39**, 4408 (1968)
- 21) C. S. Ang, H. S. Tan and S. L. Chen, *J. Appl. Phys.* **44**, 687 (1973)
- 22) H. J. Lee and R. E. Taylor, Thermal Conductivity 14, Plenum Press, New York, pp. 423-434 (1976)
- 23) T. Y. R. Lee, A. B. Abbott and R. E. Taylor, Thermal Conductivity 15, Plenum Press, New York, pp. 135-148 (1978)
- 24) J. T. Schriempf, *Rev. Sci. Instr.* **43**, 781 (1972)
- 25) J. T. Schriempf, *High Temp.-High Press.* **4**, 411 (1972)
- 26) M. Harada, Y. Uchiyama, A. Shioi and M. Tanigaki, Tech. Rep. Inst. Atom. Energy, Kyoto Univ. No. 202 (1985)
- 27) Y. Tada, M. Harada, M. Tanigaki and W. Eguchi, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **20**, 333 (1981)
- 28) Y. Waseda, Proc. 6th Symposium on Thermophysical Properties, pp. 257-260 (1985)