



Title	高温用断熱材料の作製とその特性評価に関する研究
Author(s)	田坂, 太一
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/88040
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

高温用断熱材料の作製とその特性評価に関する研究

田坂 太一

2022年1月

大阪大学大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻

目次

第1章 序論.....	1
1.1 工業炉の省エネルギーと高温用断熱材料.....	1
1.2 高温用断熱材料の熱伝導率とその評価方法の課題.....	4
1.2.1 ナノ多孔質断熱材料の高温場での熱伝導率.....	4
1.2.2 ナノ多孔質断熱材料の使用温度と特性変化.....	8
1.2.3 熱伝導率の評価方法と標準物質.....	9
1.3 本研究の目的と論文の構成.....	15
参考文献.....	17
第2章 アルミナナノ粒子断熱材料の特性におよぼす温度履歴の影響.....	21
2.1 緒言.....	21
2.2 実験方法.....	22
2.2.1 アルミナナノ粒子断熱材料の作製.....	22
2.2.2 熱的特性評価.....	25
2.2.3 熱伝導率解析.....	26
2.2.4 機械的特性評価.....	27
2.3 特性評価結果および考察.....	28
2.3.1 温度履歴が熱的特性におよぼす影響.....	28
2.3.2 温度履歴による熱伝導率変化の解析.....	34

2.3.3 温度履歴が機械的特性におよぼす影響.....	40
2.4 結言.....	42
参考文献.....	43
第3章 アルミナナノ粒子断熱材料の特性におよぼす加熱時間の影響.....	44
3.1 緒言.....	44
3.2 実験方法.....	45
3.2.1 アルミナナノ粒子断熱材料の作製	45
3.2.2 熱的特性評価	46
3.2.3 熱伝導率解析	47
3.2.4 機械的特性評価	47
3.3 特性評価結果および考察.....	49
3.3.1 加熱時間が熱的特性におよぼす影響.....	49
3.3.2 加熱時間による熱伝導率変化の解析.....	53
3.3.3 加熱時間が機械的特性におよぼす影響.....	63
3.3.4 他の断熱材料との熱伝導率の比較	68
3.4 結言.....	69
参考文献.....	70
第4章 シリカナノ粒子断熱材料の特性におよぼす加熱温度の影響.....	71
4.1 緒言.....	71
4.2 実験方法.....	72

4.2.1 シリカナノ粒子断熱材料の作製	72
4.2.2 熱的特性評価	73
4.2.3 熱伝導率解析	75
4.2.4 機械的特性評価	77
4.3 特性評価結果および考察	77
4.3.1 加熱温度が熱的特性におよぼす影響	77
4.3.2 加熱温度による熱伝導率変化の解析	83
4.3.3 加熱温度が機械的特性におよぼす影響	88
4.3.4 他の断熱材料との熱伝導率の比較	92
4.4 結言	94
参考文献	95
第5章 高温用断熱材料の新たな熱伝導率評価方法の検討	96
5.1 緒言	96
5.2 標準寸法装置の検討	97
5.2.1 測定原理	97
5.2.2 測定装置	101
5.2.3 測定方法	104
5.2.4 測定結果	107
5.3 小型装置の検討	115
5.3.1 測定原理	115

5.3.2	測定装置	122
5.3.3	測定方法	124
5.3.4	測定結果	128
5.4	考察.....	130
5.5	結言.....	138
	参考文献.....	139
第 6 章	高温用断熱材料の標準物質作製の検討	140
6.1	緒言.....	140
6.2	アルミナナノ粒子断熱材料の特性の安定性評価	141
6.2.1	アルミナナノ粒子断熱材料の作製	141
6.2.2	熱的特性評価	142
6.2.3	評価結果および考察	142
6.3	高温場での平板比較法における比較用標準板としての適用可能性の検討.....	148
6.3.1	測定原理	148
6.3.2	測定方法	149
6.3.3	測定結果および考察	150
6.4	結言.....	154
	参考文献.....	155
第 7 章	総括.....	156
	本学位論文に関する論文・発表.....	159

謝辭.....	163
---------	-----

第1章 序論

1.1 工業炉の省エネルギーと高温用断熱材料

現在、国内で消費されるエネルギーは、その半分以上が未利用のまま大気中に廃熱されており、運輸・産業・民生の各部門において、その削減・回収・利用などを可能にする要素技術の研究・開発が活発になされている¹⁾。産業部門においては、工業炉で消費されるエネルギーが最も多く、日本全体のその約18%を占めている²⁾。なかでも800℃以上の高温場で使用される工業炉では、投入される熱エネルギーのうち製品の製造に利用できるものは約30%と少なく、残りの約70%は未利用のまま大気中に廃熱されている。このうち約40%は、炉材への蓄熱や炉壁からの放熱などの材料の熱的特性に起因するものが占めている³⁾。このため、エネルギーの使用の合理化等に関する法律（省エネ法）では、工場等におけるエネルギーの使用の合理化に関する事業者の判断の基準⁴⁾において、工業炉の炉壁外面温度の上限値を規定している。工業炉を新設あるいは更新する場合、この値を超えないように炉壁の熱設計を行うことが求められるため、炉壁外面温度の上昇を抑制し、工業炉のエネルギー消費量を削減するための主要な要素技術となる高温用断熱材料の高性能化が望まれている。

Fig. 1.1 に、従来から使われている代表的な高温用断熱材料と静止空気の熱伝導率を示す⁵⁻⁷⁾。代表的な高温用断熱材料としては、セラミックファイバーなどの人造鉱物繊維断熱材料⁵⁾や、けい酸カルシウム保温板などの無機多孔質断熱材料⁶⁾がある。図に示すように、これらの高温用断熱材料は、常温下での熱伝導率が0.03 W/(m・K)から0.06 W/(m・K)程度であり、静止空気のそれ(=0.026 W/(m・K))に比較的近い値を有するものも多い。一方、断熱材料のような多孔質材料の熱伝導率 λ は、固体が寄与する熱伝導率(固体伝熱) λ_s 、気体が寄与する熱伝導率(気体伝熱) λ_g 、ふく射が寄与する熱伝導率(ふく射伝熱) λ_r によって決まる⁸⁾。このうちふく射伝熱は絶対温度の4乗に比例して空けき内を伝播するため⁹⁾、空けき率の高い断熱材料の高温下での熱伝導率は、同じ温度の静止空気のそれよりも著しく大きくなってしまいう課題がある。

このような背景から、近年、ナノ粒子を使用した真空断熱材料やナノ多孔質断熱材料などの従来の断熱材料よりもけた違いに低い熱伝導率を有する新しい断熱材料の研究・開発が活発に

なされている¹⁰⁻¹³⁾。このうち真空断熱材料は、シリカナノ粒子やグラスウールなどの多孔質材料の芯材を、金属と樹脂をラミネートしたガスバリア性の高いフィルム（被覆材）で覆い、内部を数 Pa から数百 Pa に減圧することで低い熱伝導率を実現する断熱材料である¹⁴⁾。したがって、これを高温下で利用するには、芯材だけではなく被覆材にも耐熱性が求められるが、真空断熱材料に適した耐熱性に優れる被覆材はまだ開発されておらず、冷蔵庫や自動販売機、建築物などの断熱材料として、常温付近の狭い温度域だけで使用されているのが現状である。

一方、ナノ多孔質断熱材料は、Fig. 1.1 に示すように、広い温度域で非常に低い熱伝導率を有するだけでなく、耐熱性にも優れており、既にシリカナノ粒子をベースとした断熱材料が 800 °C まで使用できるものとして実用化されている¹⁵⁾。また、シリカナノ粒子よりも熱伝導率が高いがより耐熱性に優れるアルミナナノ粒子をベースとした断熱材料についても 1000 °C までの熱的特性が検討されている¹⁶⁾。しかしながら、これらのナノ粒子断熱材料は、1000 °C またはこれを超える温度で加熱すると収縮するとの報告もあり^{17,18)}、高温場では熱的特性や機械的特性が変化する可能性がある。また、これらの材料の熱的特性や機械的特性に関する検討事例の多くは、加熱による収縮が生じるよりも低い温度域での特性を明らかにするものとなっている。ナノ多孔質断熱材料は、今後、さまざまな産業分野での応用が期待されている材料であり、1000 °C を超える高温場での特性およびその変化は、使用される設備機器の省エネルギー性に加え、安全性の面からも非常に重要な問題であると考えられる。

このような背景から、本研究は、新たに開発した断熱材料の熱的特性評価装置によってナノ多孔質断熱材料の最高 1200 °C までの熱伝導率と機械的強度を測定し、1000 °C を超える高温場での特性を明らかにするとともに、その評価方法に関わる課題に着目し、ナノ多孔質断熱材料のさらなる展開を目指すものである。

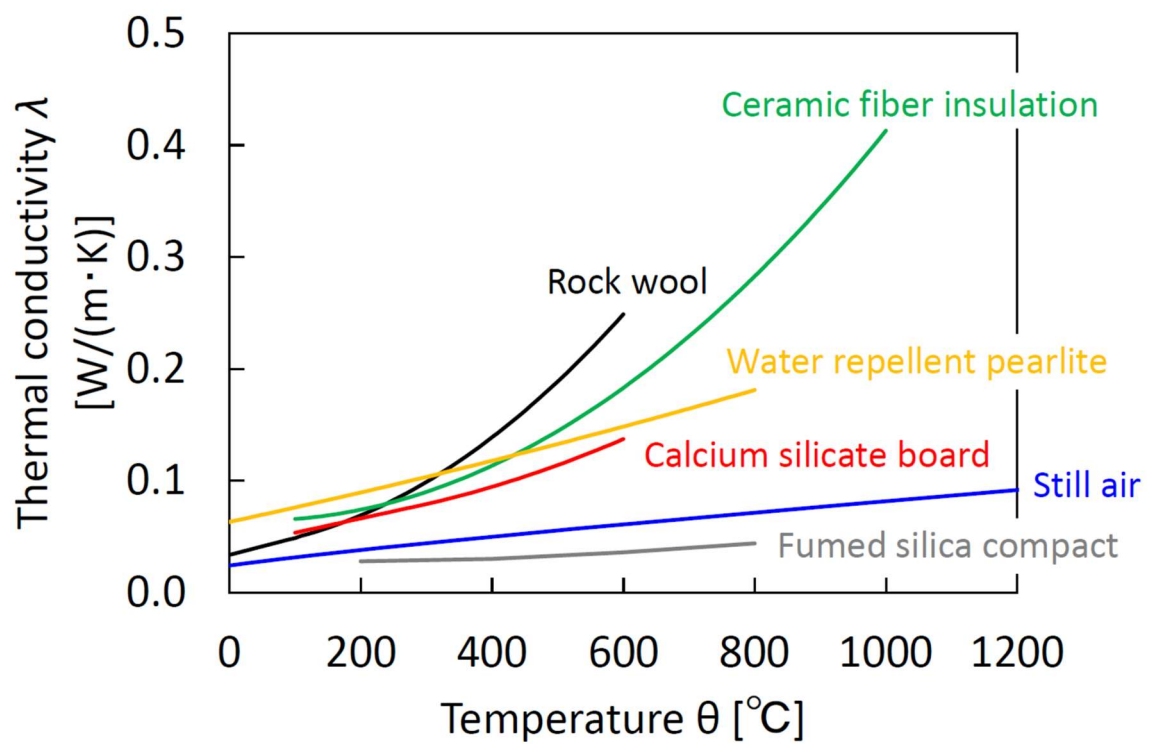


Fig. 1.1 Thermal conductivities of various thermal insulation materials. ^{5-7,15)}

1.2 高温用断熱材料の熱伝導率とその評価方法の課題

1.2.1 ナノ多孔質断熱材料の高温場での熱伝導率

ナノ多孔質断熱材料としては、シリカナノ粒子を使用したシリカナノ粒子断熱材料が広く知られている。D. R. Smith らは、広い温度範囲で利用できる熱伝導率の標準物質の候補として、シリカナノ粒子とセラミック繊維、ふく射散乱材を複合化したナノ多孔質成形体を作製している。そして、この材料が持つ高い空げき率とナノ多孔質構造により、固体伝熱と気体伝熱を抑制することで、45 °C から 450 °C の範囲で従来の高温用断熱材料よりも非常に低い熱伝導率 (0.020 W/(m・K) から 0.028 W/(m・K)) を持つ断熱材料となることを明らかにしている¹⁹⁾。それと同時に、作製した材料は非常に脆く、取り扱いの面で課題があることも指摘している¹⁹⁾。

この課題を解決するため、近年、シリカナノ粒子と他の材料との配合や複合化条件に着目し、低い熱伝導率を維持しつつ機械的特性を向上させるための複合化技術の研究がなされるようになった。機械的特性の向上手法としては、繊維材料の配合割合を増やす方法が挙げられる。この場合、材料中の固体成分が増えるため熱伝導率が増大することが懸念されるが、先行研究^{20,21)}では、機械的処理によるナノ多孔質断熱材料の作製手法を検討し、直径約 10 μm のガラス繊維表面にシリカナノ粒子が層状に付着し、さらに、ふく射散乱材となる炭化ケイ素粉体を加えることで、非常に低い熱伝導率を有するナノ多孔質成形体の開発に成功している。

Fig. 1.2 に、この作製手法の概略図を示す。最初の段階では、摩砕型複合化装置²²⁾を用いて、断熱材料の原料となるシリカナノ粒子とガラス繊維、炭化ケイ素を混合する (Fig. 1.2 (i), (ii))。このプロセスにより、ガラス繊維と炭化ケイ素の表面にシリカナノ粒子が層状に付着し、ナノ多孔質構造が形成される^{20,21)}。Fig. 1.3 に、このプロセスで使用される摩砕型複合化装置の模式図を示す。本装置はSUS製で、容器内に12枚のブレードの付いたローターが設置されている。ローターのブレード先端と容器内壁との間には3 mm のギャップがある。原料粉体を投入してローターを高速で回転させると、このギャップ内に原料粉体を送られ、強力なせん断・圧縮力が原料粉体層に繰り返し加えられる。この機械的エネルギーにより、凝集している粒子が均質に分散される。次の段階では、機械的手法により処理した複合粒子・繊維集合体を板状に圧縮

し²³⁾、ナノ多孔質構造を持つ材料を作製する (Fig. 1.2 (ii), (iii))。これらのプロセスにより、ガラス繊維や炭化ケイ素粉体はナノ粒子を介して接触するため、これらの固体成分が増えても固体伝熱は増加せず、また、ナノ粒子が形成する空げきのサイズは 100 nm 程度と常温常圧下での空気分子の平均自由行程 (約 70 nm) に近いいため、高温下になっても材料中の気体の伝導も抑制され、熱伝導率が極めて低いナノ多孔質断熱材料を実現している²⁰⁾。

また、先行研究¹⁶⁾では、これと同様の作製手法により、ナノ粒子とより耐熱性に優れるセラミック繊維を複合化したナノ多孔質成形体の作製に成功している。そして、この手法で作製したシリカナノ粒子断熱材料は、700 °C で 0.03 W/(m・K) と高温下でも非常に低い熱伝導率を維持しつつ、十分な加工性を有することを明らかにしている。さらに、先行研究では、ナノ粒子としてアルミナナノ粒子を使用したナノ多孔質成形体の作製に成功している^{16,18)}。この材料は、同じ手法で作製したシリカナノ粒子断熱材料に比べると、熱伝導率はやや高くなるものの、1100 °C まで寸法変化はほとんど生じておらず、より高い温度域で利用できる可能性を示唆している¹⁸⁾。しかしながら、これらの熱的特性評価は 1000 °C 以下の温度域で行われており、これを超える高温場での特性はほとんど明らかになっていない。

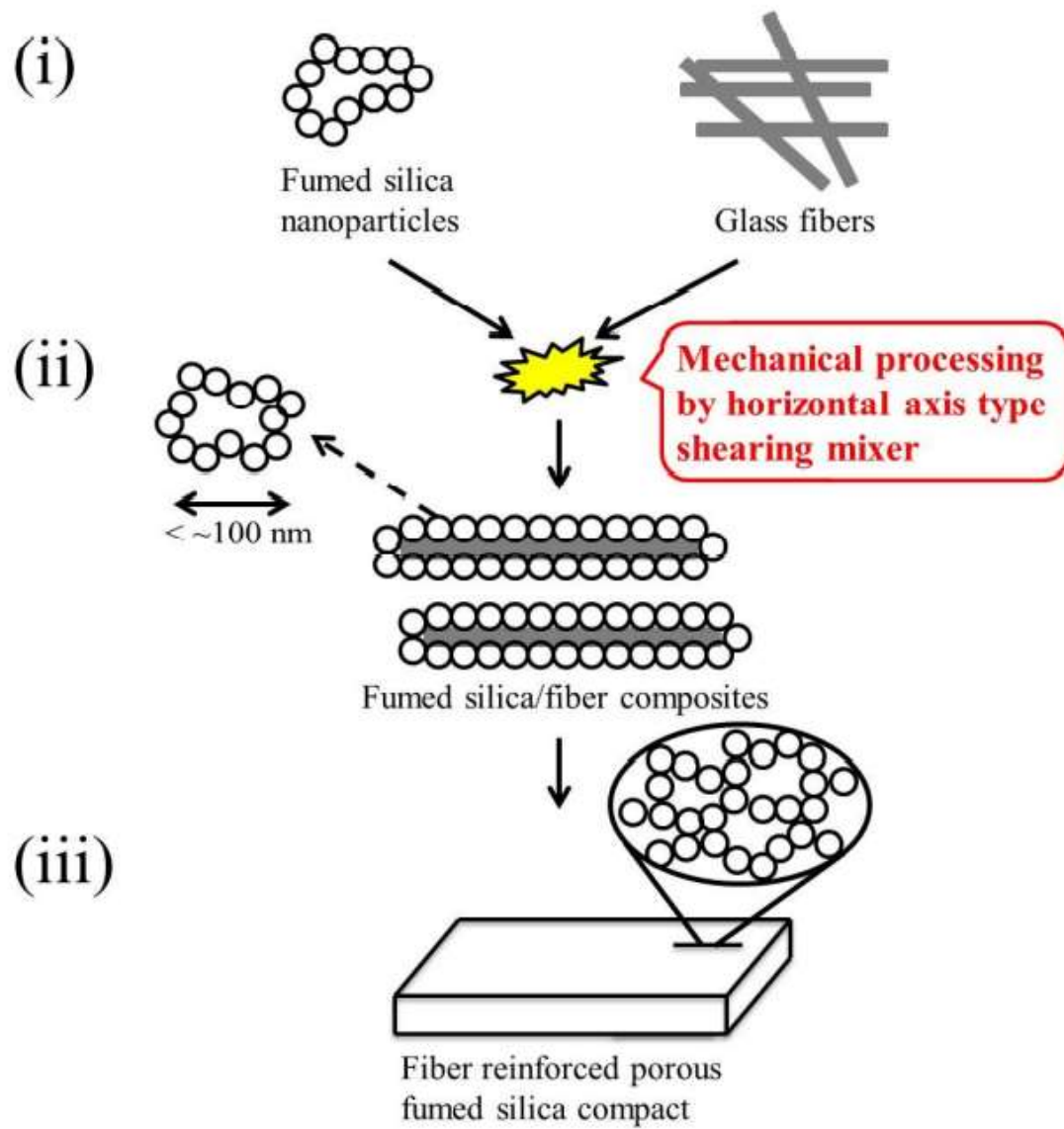


Fig. 1.2 Schematic illustration of the mechanical processing method for the fabrication of the compact

with nanoporous structure.²¹⁾

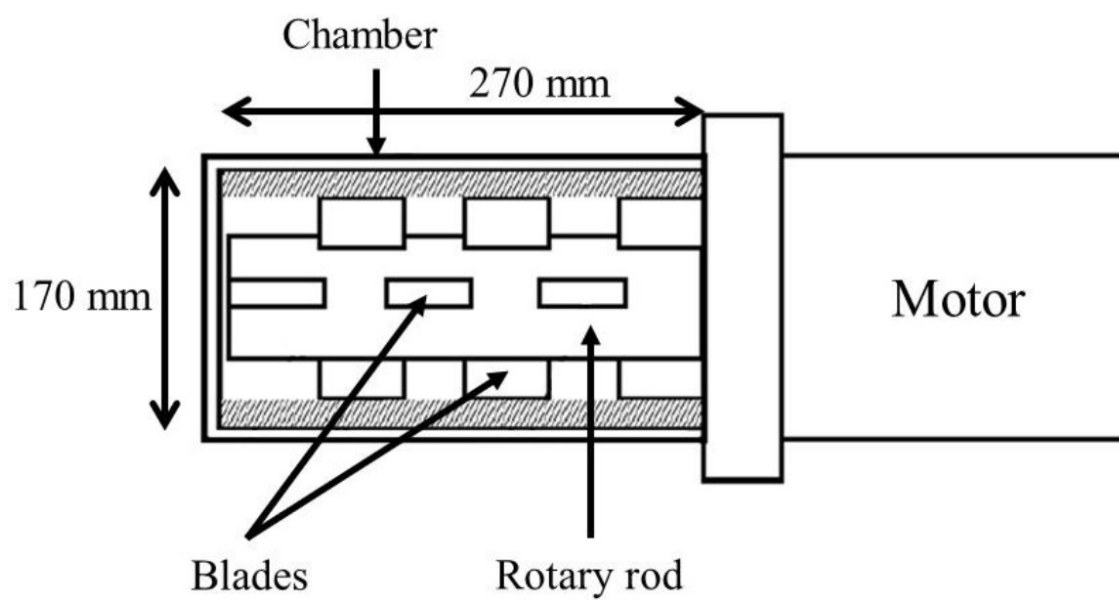


Fig. 1.3 Schematic image of the horizontal axis type shearing mixer for mechanical processing of composite particles.²²⁾

1.2.2 ナノ多孔質断熱材料の使用温度と特性変化

このように、近年、従来の断熱材料よりも低い熱伝導率を有する断熱材料が研究・開発されているが、断熱材料はさまざまな要因により熱伝導率をはじめとする特性が変化することが知られている²⁴⁾。例えば、ウレタンフォームなどの発泡プラスチック断熱材料は、その内部の発泡ガスと大気中の空気が置換することで時間とともに熱伝導率が変化するため、その長期的な熱伝導率の予測方法の検討がなされている²⁵⁻²⁷⁾。グラスウールなどの繊維断熱材料については、振動や水分がその形状におよぼす影響を検討した報告事例がある²⁸⁻³⁰⁾。真空断熱材料は、その内部の真空度が時間とともに低下することで熱伝導率が変化することが広く知られており、その長期的な熱伝導率の予測方法の検討が活発になされている^{31,32)}。ナノ多孔質断熱材料については、その特性変化要因を詳細に検討した事例はほとんど見当たらないが、80℃、60%RHの環境下で90日間の熱伝導率変化を測定した事例が報告されている³³⁾。このように、近年、断熱材料の特性変化に関する検討は数多くなされているが、いずれも建築材料を対象とした報告事例であり、そのため常温またはそれに近い温度環境で検討がなされたものとなっている。

一方、高温用断熱材料は、加熱により材料が焼結などの不可逆的な変化をすることで、熱伝導率も変化することが予想される。そのため、高温用断熱材料のほとんどは、その使用できる温度範囲を規定している。例えば、けい酸カルシウム保温板では、線収縮率が2%以下の範囲を使用温度として規定している³⁴⁾。しかし、使用温度の上限における熱的特性は、明らかにされていないことが多い。

ナノ多孔質断熱材料の高温場での特性変化については、配合するふく射散乱材の種類がシリカナノ粒子断熱材料の線収縮率ならびに機械的特性におよぼす影響を検討した事例があり³⁵⁾、配合するふく射散乱材の種類により線収縮率が変わることや、最高900℃までの範囲で加熱した場合、その温度とともに曲げ強度が増大することを明らかにしている。また、Lianらは、アルミナナノ粒子とセラミック繊維、炭化ケイ素粉末を配合したアルミナナノ粒子断熱材料の高温場での寸法安定性を評価しており、この断熱材料を1200℃で加熱すると加熱前よりも体積が収縮することを明らかにしている¹⁸⁾。大村らは、シリカナノ粒子とセラミック繊維、炭化ケ

イ素粉体を配合したシリカナノ粒子断熱材料を 1000 °C 程度で加熱した場合、熱伝導率が増大することを明らかにするとともに、その要因がナノ粒子の焼結によるものであることを示唆している¹⁶⁾。

このように、シリカナノ粒子やアルミナナノ粒子を使用したナノ多孔質断熱材料は、高温場、特に 1000 °C を超える温度域でその特性が変化することが予想される。しかしながら、このような温度域での熱的特性ならびにその変化について、詳細に検討した事例は見当たらない。この要因としては、シリカナノ粒子は 800 °C から 900 °C 付近で焼結しはじめるとの報告もあり³⁶⁾、通常、シリカナノ粒子断熱材料は 800 °C 以下の温度域で使用されていることが挙げられる。また、現在、800 °C を超える温度域で信頼性の高い熱伝導率測定ができる装置は非常に少なく、これも検討事例が見当たらない一因になっていると考えられる。

1.2.3 熱伝導率の評価方法と標準物質

前述したように、高温用断熱材料にはさまざまな種類のものがあり、従来の断熱材料よりも熱的特性や耐熱性に優れる新しい断熱材料も日々研究開発がなされている。工業炉などの熱設計を行う上でも、実際の使用温度における高温用断熱材料の熱伝導率を正確に把握することは非常に重要であり、その特性評価には信頼性の高い熱伝導率測定装置が必要不可欠である。

Fig. 1.4 に、代表的な熱伝導率測定方法とその測定範囲（温度と熱伝導率）を実線で示す。このうち周期加熱法とレーザフラッシュ法は熱拡散率の測定方法であるが、 $(\text{熱伝導率}) = (\text{熱拡散率}) \times (\text{比熱}) \times (\text{密度})$ の関係があることから、ここでは各測定方法の測定対象材料の熱拡散率、比熱、密度から推測したおよそその熱伝導率の範囲を示している。

Fig. 1.4 に示す保護熱板法（GHP 法）³⁷⁾、熱流計法（HFM 法）³⁸⁾ は、加熱板と冷却熱板により試験体の両面に一定の温度差 ΔT [K] を付け、そのときの熱流量 q [W/m²] と試験体の厚さ d [m] から、フーリエの法則にもとづき熱伝導率 λ [W/(m・K)] を求める方法である。このうち保護熱板法は、絶対法とも呼ばれ、その他の方法に比べ測定の信頼性に優れる方法である。また、100 °C を超える温度域で測定できる装置もあることから、各種高温用断熱材料の熱伝導率の測

定に広く使用されている。しかし、測定に 1 日程度の比較的長い時間を要するとともに、測定温度範囲は最高 800 °C 程度（常用では 500 °C から 600 °C 程度）までとなっている。この主な原因として、試験体内部に均一な温度こう配を作るために、金属製の熱板を使用せざるを得ないことが挙げられる。また、この方法では、試験体の測定領域内で一次元熱流を確保する必要があるため、測定領域となる主熱板の周囲に保護熱板を設置するなど、装置は複雑な仕様となっている。加えて、標準寸法の装置の熱板形状は、直径または一辺 300 mm の円形または正方形であり、測定にはこれと同じサイズの試験体が必要になる。このため、サイズの大きい試験体の作製が容易ではない材料開発の分野での使用にはやや不向きである。

以上の理由から、高温用断熱材料の熱伝導率は、より小サイズの試験体で、より短時間かつ高温下で測定できる熱線法で測定されていることも多い。熱線法は、試験体の中心部に線状のヒータを設置し、これに一定の熱量 q [W/m] を発生させ、熱を供給しはじめてから時間 t_1 [s] から時間 t_2 [s] までの試験体（ヒータ設置部）の温度変化量 ΔT [K] から、熱伝導率 λ [W/(m·K)] を求める方法である。この方法は、直径 80 mm × 長さ 140 mm 程度の比較的小さな試験体、かつ、数分程度の短時間で測定できるなどの利点があるが、線状のヒータを用いるため、熱伝導率に異方性を有する材料は、その厚さ方向の熱伝導率を精度良く測定することができない。また、断熱材料のような多孔質の複合材料を測定する場合、測定のばらつきが大きくなることが経験的に良く知られている。依田らは、材料開発の分野における熱線法をはじめとする種々の装置での熱伝導率評価において、その測定の妥当性評価が十分になされていない場合もあり、正確さが疑われる測定結果も多く報告されていることを指摘している³⁹⁾。

一方、最近では、保護熱板法よりも高温場での熱伝導率を測定でき、熱線法よりも信頼性に優れる周期加熱法装置⁴⁰⁾が開発されている。周期加熱法は、試験体の一方の面に周期的温度変化（温度波）を与え、もう一方の面を一定温度に制御することで、試験体の厚さ方向の中心で観測される温度波と加熱面のそれとの位相差 ϕ から熱拡散率 a [m²/s] を求める方法である。前述したように、この方法は熱拡散率の測定方法であるが、（熱伝導率）＝（熱拡散率）×（比熱）×（密度）の関係があるので、別途比熱 c [J/(kg·K)] とかさ密度 ρ [kg/m³] を測定することで熱伝

導率を求めることができる。このうち比熱は、示差走査熱量測定法（DSC 法）⁴¹⁾ で測定されることが多い。DSC 法による比熱測定は、金属やセラミックなどの緻密な固体材料の測定に広く使われているが、近年、ナノ多孔質断熱材料への適用も検討がなされ⁴²⁾、その他の断熱材料の測定にも使用されることが増えてきている。ただし、熱拡散率、比熱、かさ密度をそれぞれ測定して熱伝導率を求めることになるため、測定工数が増えるとともに、熱伝導率の測定の不確かさは保護熱板法に比べて大きくなると考えられる。なお、現在、本方法にもとづく装置を所有する機関は世界でも国内の数機関に限られており、125 mm×125 mm 程度の比較的小サイズの試験体で最高 1200 °C までの測定ができる装置は、一般財団法人建材試験センターが所有するのが唯一となっている。また、本装置を基礎として、2021 年に周期加熱法による断熱材料の熱拡散率の測定方法が ISO 規格（ISO 21901）として制定されている。

その他の測定方法としては、緻密な固体材料の標準的な熱拡散率測定方法であるレーザフラッシュ法⁴³⁾がある。この方法では、試験体の片面をレーザで瞬間的に加熱し、その反対側の面の温度上昇を計測することによって熱拡散率 a [m^2/s] を求める。DSC 法と同様、金属やセラミックなどの比較的热伝導率の高い材料の熱拡散率測定に広く使われているが、プラスチックなどの断熱材料と同程度の熱拡散率（ $1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度）を有する材料の測定にも使用されていることから、近年、ナノ多孔質断熱材料への適用が検討されている⁴⁴⁾。しかし、断熱材料は空げき率が極めて高いためにかさ密度が低く、緻密な固体材料を測定対象とするレーザフラッシュ法の原理には合わないことから、この方法に適用できる断熱材料はある程度限定されと考えられる。

以上のように、現在、断熱材料の熱伝導率は、さまざまな測定方法で評価されているが、これらの測定の信頼性評価は、測定対象と同程度の熱伝導率を有する標準物質を用いて行うのが望ましい。このため、古くからさまざまな標準物質が各国の標準研究機関から供給されてきた。Fig. 1.4 に、現在各国の機関から供給されている熱伝導率の標準物質のうち、熱伝導率と使用温度範囲の記載のあるものを破線で示す。このうち等方性黒鉛は、国内で供給される唯一の熱伝導率の標準物質であり、300 K から 900 K の範囲で $130 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ から $70 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 程度の熱伝導

率を有する⁴⁵⁾。これは、熱拡散率や比熱の標準物質としても供給されており、レーザフラッシュ法をはじめとする金属やセラミックスなどの比較的熱伝導率の高い材料の熱伝導率を測定するための装置の信頼性評価や校正に用いられている。

断熱材料と同程度の熱伝導率を有する標準物質としては、グラスウール板やビーズ法ポリスチレンフォーム板などがある。これらは、National Institute of Standards and Technology (NIST), National Physical Laboratory (NPL), Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) など、複数の機関から供給されている⁴⁶⁻⁴⁸⁾。これらはいずれも、常温下で $0.03 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ から $0.04 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 程度の熱伝導率を有している。このうち最も広く普及しているのが NIST から供給されるグラスウール板で、280 K から 340 K の範囲で $0.031 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ から $0.038 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 程度の熱伝導率を有している⁴⁹⁾。これらの標準物質は「校正用標準板」とも呼ばれ、トレーサビリティの確保された保護熱板法装置によりその値付けが行われ、各種熱伝導率測定装置の信頼性評価や熱流計法装置に使用される熱流計センサの感度係数を校正するための材料として、国内外で広く使われている。なお、国内においては、一般財団法人建材試験センターが国家標準にトレーサブルな保護熱板法装置を所有しており、10 °C から 40 °C の範囲で $0.02 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ から $0.23 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ の熱伝導率を有する各種校正用標準板の熱伝導率校正を行っている⁵⁰⁾。

このように、現在供給されている校正用標準板の使用温度範囲や校正可能な温度範囲は、高くても数十 °C 程度であり、100 °C 以上の高温域で利用できる校正用標準板は供給されていない。また、国内では、今後数年以内に数 $\text{W/(m}\cdot\text{K)}$ 程度の熱伝導率の標準物質が供給される予定となっているが⁵¹⁾、これよりも低い熱伝導率を有する標準物質の開発ならびに供給予定は見当たらない。この主な要因として、高温用の校正用標準板の候補となる高温用断熱材料の多くは、加熱によりその特性が変化してしまう、すなわち高温下での熱伝導率の安定性が低いことが挙げられる。この様な状況において、国際的に実施された保護熱板法装置のみを使った高温用断熱材料の熱伝導率ラウンドロビン試験では、測定機関間の測定値のばらつきが $\pm 20 \%$ を超えているという結果になっている⁵²⁾。同じ測定原理にもとづく装置の測定結果にもかかわらずこのような大きなばらつきが生じるのは、保護熱板法にもとづく装置が極めて複雑なことに加え、試験

体を取り巻く環境が測定原理を成立させる状況に至っていない、すなわちフーリエの法則を適用できるほどの一次元熱流が実現できていないためと考えられる。このように、高温用の校正用標準板のない現状では、仮に保護熱板法装置のトレーサビリティを確保したとしても、信頼性の高い測定ができているかどうかを確認することが非常に難しい状態となっている。そのため、大村らが提案しているように、測定原理の異なる複数の熱伝導率測定装置との比較測定によって、測定値の妥当性を評価する以外に方法がないのが現状である⁵³⁾。

以上のような背景から、100℃以上で保護熱板法と同程度の信頼性を持つ断熱材の熱伝導率測定原理とそれにもとづく装置の開発、ならびに、同温度域において十分な安定性を有する校正用標準板の開発が望まれている。今後、より耐熱性に優れ、熱伝導率の低い高温用断熱材料が開発されることも予想されるため、測定装置はできるだけ高温域まで測定でき、校正用標準板はできるだけ低熱伝導率のものまで供給されるのが理想である。

高温用の校正用標準板の候補としては、けい酸カルシウム保温板やセラミックファイバーなどの従来から使われる高温用断熱材料も挙げられる。前者はボード状材料であり、校正用標準板として適当な熱伝導率と機械的強度を有しているが、450℃付近で水酸化カルシウムの分解が生じるため⁵⁴⁾、これを超える温度域では特性が変化すると考えられる。後者は、既に最高使用温度が1500℃を超える製品もあり⁵⁵⁾、1000℃を超える温度域でも特性変化はほとんどないと考えられるが、ブランケット状の繊維断熱材料のため、繰り返しの使用により表面の繊維が飛散することによって特性が変化する恐れがあるとともに、熱伝導率測定時の厚さを一定に保つことが難しいなどの課題がある。さらに、これらの断熱材料については、使用温度限界を超えた場合の熱伝導率の挙動などはほとんど検討されておらず、校正用標準板として使用する場合、広い温度範囲で熱伝導率がどのように変化するのか、繰り返しの測定で熱伝導率はどのような挙動を示すかなど、検討すべきことは山積しているのが実状である。

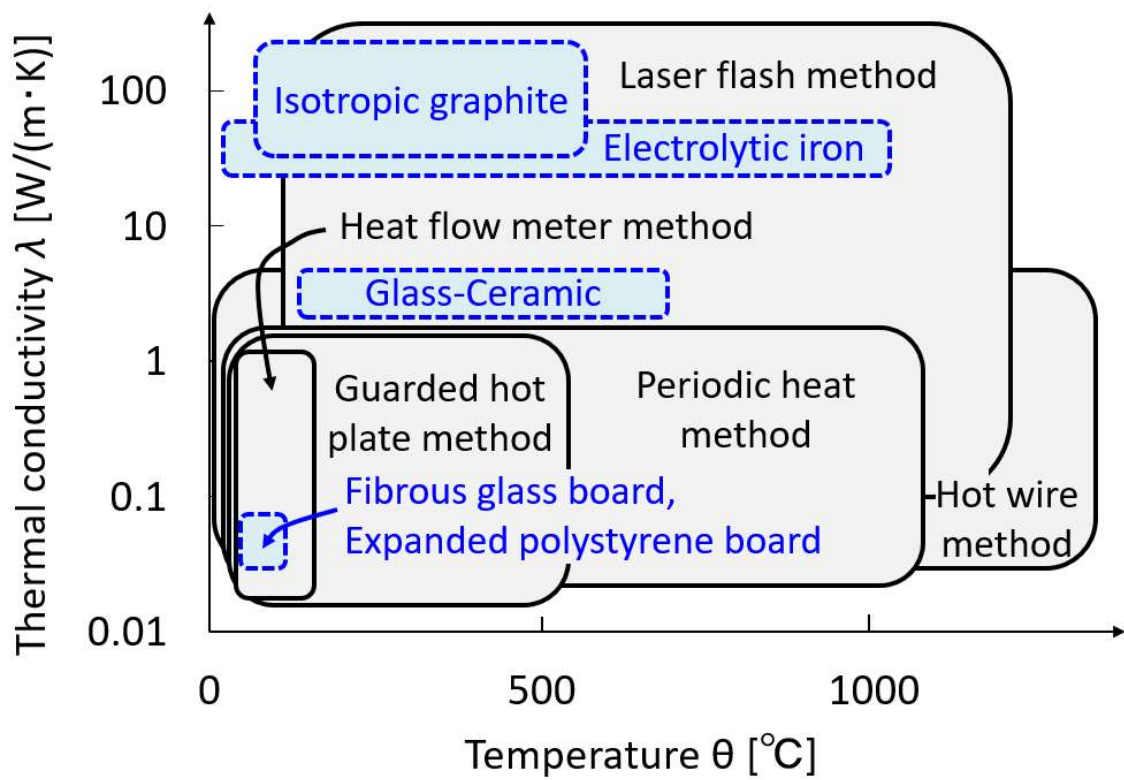


Fig. 1.4 Thermal property measurement methods and their measurement ranges, and reference materials

and their thermal conductivities. ⁴⁵⁻⁴⁹⁾

1.3 本研究の目的と論文の構成

このような背景から，本研究では，先行研究¹⁶⁾の機械的手法による粉体処理プロセスによって，アルミナナノ粒子およびシリカナノ粒子を用いたナノ多孔質成形体である高温用断熱材料を作製し，最高 1200 °C での加熱が断熱材料の熱的特性および機械的特性におよぼす影響を検討した。また，断熱材料の高温場での熱的特性を解析するとともに，粉体特性を評価することによって，これらの特性変化が生じる原因を明らかにし，800 °C を超える高温場での適用可能性を検討した。加えて，高温下での熱伝導率測定の信頼性向上を目的とし，保護熱板法よりも高温下で測定できる新しい熱伝導率の評価方法を検討するとともに，作製したナノ多孔質成形体について高温用の熱伝導率の標準物質としての適用可能性を検討した。

本論文は全 7 章から構成されている。

第 1 章では，本研究論文の研究対象となるナノ多孔質成形体の作製方法や，その高温用断熱材料としての特徴，技術的課題などについて述べるとともに，従来から使われてきた断熱材料やその他の新しい断熱材料に対する優位性について説明した。また，断熱材料の代表的な熱伝導率の測定方法および標準物質の概要と課題を示した。これらを踏まえ，本研究の目的と本論文の構成について述べた。

第 2 章では，粒子の複合化を基礎とする機械的手法により，アルミナナノ粒子とセラミック繊維，炭化ケイ素粉体を用いたアルミナナノ粒子断熱材料を作製し，周期加熱法と DSC 法により 200 °C から 1200 °C までの熱拡散率と比熱を測定し，高温場での熱伝導率を評価した。さらに，熱伝導率の測定結果を解析し，周期加熱法での測定時の温度履歴が，断熱材料の熱的特性におよぼす影響を詳細に検討した。また，加熱前後の断熱材料の圧縮強度を測定し，上記の温度履歴が材料の機械的特性に与える影響についても検討した。

第 3 章では，第 2 章で作製したアルミナナノ粒子断熱材料を対象に，周期加熱法により 200 °C から 1200 °C までの熱拡散率を繰り返し測定し，加熱時間が材料の熱的特性におよぼす影響を検討した。さらに，熱伝導率の測定結果を解析し，加熱が材料の熱的特性におよぼす影響を詳

細に検討した。この解析には、第 2 章と同様の方法を用いた。また、加熱前後の材料の圧縮強度と曲げ強度を測定し、1200 °C での加熱時間が材料の機械的特性に与える影響についても検討した。

第 4 章では、第 2 章、第 3 章と同様の方法でシリカナノ粒子とセラミック繊維、炭化ケイ素粉体を用いたシリカナノ粒子断熱材料を作製し、これを周期加熱法により最高 1200 °C までの熱拡散率を繰り返し測定した。さらに、第 2 章、第 3 章と同様の方法で熱伝導率の測定結果を解析し、加熱温度が材料の熱的特性におよぼす影響を詳細に検討した。また、加熱前後の材料の圧縮強度を測定し、加熱温度が材料の機械的特性に与える影響についても検討した。

第 5 章では、保護熱板法よりも高温場での測定が可能な新しい熱伝導率の測定方法を検討し、2 種類の測定装置を試作した。そして、ナノ多孔質成形体をはじめとする各種高温用断熱材料の熱伝導率を測定し、保護熱板法や周期加熱法の測定結果と比較し、測定方法の妥当性を考察した。

第 6 章では、第 2 章、第 3 章で作製したアルミナナノ粒子断熱材料を対象に、その高温下での熱的特性の安定性を評価し、高温用の熱伝導率の標準物質としての適用可能性を検討した。また、標準物質を利用した高温下での断熱材料の熱伝導率測定方法を検討した。

第 7 章では、本研究を要約し、今後の展望について述べた。

参考文献

- 1) New Energy and Industrial Technology Development Organization, Research and development of technology for innovative utilization of unused thermal energy, https://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100097.html.
- 2) Japan Industrial Furnace Manufacturers Association, High performance industrial furnaces that greatly contribute to energy conservation and reduction of environmental impact in industry, <https://www.nedo.go.jp/hyoukabu/articles/201203jifma/pdf/jifma.pdf>.
- 3) M. Fukushima, Y. Yoshizawa, et al., Thermal Management Materials Technology, Science & Technology, Japan (2019) pp.77-78.
- 4) Agency for National Resources and Energy, Standards of Judgment for Factories etc. on Rational Use of Energy, https://www.enecho.meti.go.jp/category/saving_and_new/saving/summary/pdf/190401_handankijun.pdf.
- 5) Japanese Standards Association, JIS A 9501, Japan (2014).
- 6) Japanese Standards Association, JIS A 9501, Japan (2019).
- 7) Japan Society of Thermophysical Properties, Thermophysical properties handbook, Yokendo, Japan (2008) pp.65-67.
- 8) J. S. Kwon, C. H. Jang, H. Jung, T. H. Song, Mass Transfer 52 (2009) 5525-5532.
- 9) S. Maruyama, Optical Energy Engineering, Yokendo, Japan (2004).
- 10) T. Ohmura, J. Nyumura, K. Tsukahara, The 8th Asian Thermophysical Properties Conference, Fukuoka (2007).
- 11) L. Bippus, M. Jaber, D. Schleich, Y. Scudeller, Materials 190 (2014) 109-116.
- 12) Y. Luo, Y. Jiang, J. Feng, J. Feng, Construction and Building Materials 206 (2019) 620-629.
- 13) J. Feng, M. Liu, S. Ma, W. Mo. X. Su, International Communications in Heat and Mass Transfer 110 (2020) 104392.
- 14) Japanese Standards Association, JIS A 9529, Japan (2021).

- 15) A. Kondo, H. Abe, M. Naito, *Journal of Smart Processing, Japan* 3 (2014) 30-34.
- 16) T. Ohmura, Y. Ito, I Abe, H. Abe, M. Naito, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan* 46 (2009) 806-812.
- 17) J. Feng, Y. Yan, D. Chen, W. Ni, J. Yang, S. Ma, W. Mo, *Composites Part B: Engineering* 42 (2011) 1821-1825.
- 18) T. W. Lian, A. Kondo, T. Kozawa, T. Ohmura, W. Tuan, M. Naito, *Journal of Asian Ceramic Societies* 6 (2018) 156-161.
- 19) D. R. Smith, J. G. Hust, Microporous fumed-silica insulation board as a candidate standard reference material of thermal resistance, NISTIR 88-3901, United States of America (1988).
- 20) H. Abe, I. Abe, K. Sato, M. Naito, *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005) 1359-1361.
- 21) I. Abe, K. Sato, H. Abe, M. Naito, *Advanced Powder Technology* 19 (2008) 311-320.
- 22) M. Naito, A. Kondo, T. Yokoyama, *ISIJ International* 33 (1993) 915-924.
- 23) D. Tahara, Y. Itoh, T. Ohmura, H. Abe, M. Naito, *Ceramic Transactions* 146 (2004) 173-177.
- 24) Y. Kondo, A. Iwamae, Y. Nagasawa, T. Fujimoto, Y. Kikuchi, T. Tasaka, *Journal of Environmental Engineering*, 643 (2009) 1049-1057.
- 25) F. J. Norton, *Journal of Cellular Plastics* 3 (1967) 23-37.
- 26) J. Wu, A. Albouy, D. Mouton, *Polyurethanes Expo 98* (1998) 79-86.
- 27) Y. Kondo, Y. Nagasawa, T. Fujimoto, T. Tasaka, *Journal of Environmental Engineering* 634 (2008) 1361-1368.
- 28) Y. Kondo, A. Iwamae, Y. Nagasawa, T. Fujimoto Y. Kikuchi, T. Tasaka, *Journal of Environmental Engineering* 649 (2010) 261-269.
- 29) Y. Leem, R. Kitagaki, *AIJ Journal of Technology and Design* 27 (2021) 93-98.
- 30) K. Tatematsu, T. Hirota, H. Suzuki, M. Taniguchi, Y. Nunoi, T. Uzawa, *Journal of Environmental Engineering*, 703 (2014) 753-762.
- 31) S. Brunner, K. G. Wakili, *Vacuum* 100 (2014) 4-6.

- 32) D. Ogura, A. Iwamae, T. Tasaka, K. Mabuchi, Y. Senda, K. Kugimiya, The 13th International Vacuum Insulation Symposium, Paris (2017).
- 33) A. Holm, C. Sprengard, Long-Term Performance of Super-Insulating Materials in Building Components and Systems, International Energy Agency, EBC Annex 65 (2020) pp.32-39.
- 34) Japanese Standards Association, JIS A 9510, Japan (2016).
- 35) J. Ryu, K. Oh, B. Lee, Advanced Materials Research 689 (2013) 403-406.
- 36) M. Ochiai, Aerosol kenkyu 5 (1990) 32-43.
- 37) International Organization for Standardization, ISO 8302, Switzerland (1991).
- 38) International Organization for Standardization, ISO 8301, Switzerland (1991).
- 39) S. Yoda, S. Takeshita, T. Ono, R. Tada, H. Ota, Netsu Bussei 35 (2021) 89-89.
- 40) T. Ohmura, T. Tomimura, Engineering Sciences Reports, Kyusyu University, Japan 24 (2002) 313-317.
- 41) Japanese Standards Association, JIS R 1672, Japan (2006).
- 42) H. Abe, M. Akoshima, T. W. Lian, A. Kondo, M. Naito, Journal of the Society of Powder Technology, Japan 55 (2018) 147-152.
- 43) Japanese Standards Association, JIS R 1661, Japan (2010).
- 44) M. Akoshima, H. Abe, T. W. Lian, A. Kondo, M. Naito, Journal of the Society of Powder Technology, Japan 56 (2019) 123-129.
- 45) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Standard Reference Materials SRM Online Request System, [https://unit.aist.go.jp/nmij/english/refmate/pdf/CRM_Catalog_\(JE\)_2021-2022.pdf](https://unit.aist.go.jp/nmij/english/refmate/pdf/CRM_Catalog_(JE)_2021-2022.pdf).
- 46) New Energy and Industrial Technology Development Organization, <https://www-s.nist.gov/srmors/viewTableV.cfm?tableid=115>.
- 47) National Physical Laboratory, Reference materials and transfer standards, <https://www.npl.co.uk/products-services/advanced-materials/thermal-conductivity>.

- 48) European Commission, Certified reference materials 2015, https://ec.europa.eu/jrc/sites/default/files/rm_catalogue_0.pdf.
- 49) R. R. Zarr, N. A. Heckert, Certification of Standard Reference Material® 1450e Fibrous Glass Board, NIST Special Publication, United States of America (2020) pp.48-52
- 50) National Institute of Technology and Evaluation, <https://www.nite.go.jp/iajapan/jcss/labsearch/pdf/D0210M.pdf>.
- 51) Ministry of Economy, Trade and Industry, Maintenance records and proposed revisions regarding physical standards, https://www.meti.go.jp/committee/summary/0003843/pdf/007_03_02.pdf.
- 52) J. G. Hust, D. R. Smith, Round-robin measurements of the apparent thermal conductivity of two refractory insulation materials, using high-temperature guarded-hot-plate apparatus, National Bureau of Standards Department of Commerce, NBSIR 88-3087, United States of America (1988).
- 53) T. Ohmura, Netsu Bussei, 21 (2007) 86-96.
- 54) S. Kim, H. Taguchi, Y. Ohba, T. Tsurumi, E. Sakai, M. Daimon, Inorganic Materials 254 (1995) 18-25.
- 55) H. Maruyama, Netsu Bussei 6 (1992) 32-36.

第2章 アルミナナノ粒子断熱材料の特性におよぼす温度履歴の影響

2.1 緒言

これまでの研究^{1,2)}によって、アルミナナノ粒子とセラミック繊維、炭化ケイ素粉体を機械的手法により複合化し、この複合粒子・繊維集合体を用いてナノ多孔質成形体であるアルミナナノ粒子断熱材料が開発されている。そして、その熱伝導率が、100 °C から 1000 °C の温度範囲で 0.05 W/(m・K) 以下という非常に低い値を有することが報告されている。このように、アルミナナノ粒子断熱材料は、広い温度域において低い熱伝導率を有しているが、1000 °C を超える高温場では特性が変化する可能性がある。しかしながら、この温度域における特性評価、特に熱伝導率をはじめとする熱的特性の変化に関する詳細な報告事例は見当たらない。

そこで本章では、アルミナナノ粒子断熱材料を対象に、最高 1200 °C までの温度範囲で、断熱材料として使用する上で重要な特性である熱伝導率と圧縮強度を測定するとともに、温度履歴に対する特性変化を検討した。なお、本章で述べる温度履歴とは、対象とする断熱材料を一旦 1200 °C まで加熱することを意味し、この加熱が熱的特性や機械的特性におよぼす影響を検討した。

2.2 実験方法

2.2.1 アルミナナノ粒子断熱材料の作製

気相法によって合成したアルミナナノ粒子とセラミック繊維を機械的に処理すると、セラミック繊維の表面にアルミナナノ粒子が多孔質状に接合され、高い空げき率を有する複合粒子・繊維集合体を作製できる。今回は先行研究^{1,2)}と同様の手法より、摩砕型複合化装置を用い、アルミナナノ粒子（AEROXIDE Alu130, Nippon Aerosil）とセラミック繊維（B80, DENKA ALCEN, Al_2O_3 : 80 % , SiO_2 : 20 % を長さ数 cm にして使用）の粒子・繊維集合体に、炭化ケイ素粉体（GMF-6S, Pacific Rundum）を Table 2.1 に示す配合割合で混合し、機械的な処理によってナノ多孔質構造が形成された複合粒子・繊維集合体を 2 MPa で一軸加圧した³⁾。そして得られた成形体を、アルミナナノ粒子断熱材料として使用した。Fig. 2.1 に、成形体の作製プロセスの概略図を示す。

ここで、セラミック繊維は成形体を補強し強度を向上させる役割を、炭化ケイ素粉体は高温下での成形体内のふく射伝熱を抑制する役割をそれぞれ担っている⁴⁾。成形体中のセラミック繊維と炭化ケイ素粉体は、鎖状に繋がった多孔質構造を有するナノ粒子で層状にコーティングされている。ナノ粒子が形成する空げきサイズは 100 nm 程度であり¹⁾、常温常圧下の空気分子の平均自由行程（約 70 nm）と同程度になっている。成形体内のセラミック繊維と炭化ケイ素粉体は、ナノ粒子層を介して接触して均質に分散している。なお、セラミック繊維は、処理中に分断され、成形体内では数百 μm から数 mm 程度の長さになっていると予想される。

作製した材料の寸法は約 100 mm × 150 mm、厚さ 10 mm、かさ密度は約 510 kg/m³ である。この材料を、後述する熱的特性と機械的特性の評価に応じた試験体形状に加工した。

Table 2.1 Composition of the fibrous fumed alumina compact.

Material	Compounding ratio [mass%]	Average diameter
Fumed alumina nanoparticle	65	12 nm
Ceramic fiber	20	4 μm
SiC particle	15	1.9 μm

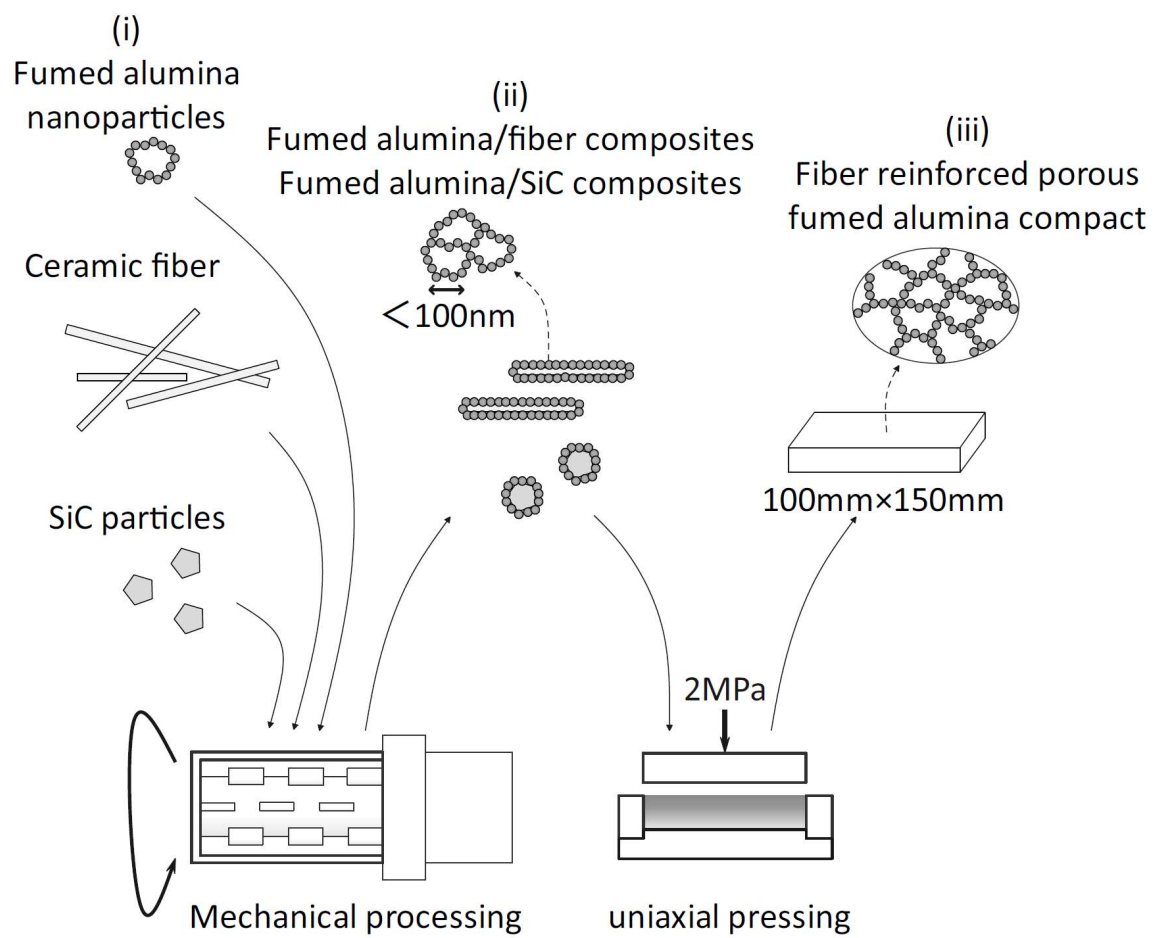


Fig. 2.1 Schematic illustration of the mechanical processing method for the fabrication of the compact with nanoporous structure.

2.2.2 熱的特性評価

周期加熱法⁵⁾により 200 °C から 1200 °C までの熱拡散率 a [m²/s] を低温側から 100 °C 間隔で順に測定した（以降，昇温過程という）。なお，寸法およびかさ密度の変化が予想される 1000 °C から 1200 °C の範囲は，測定間隔を 50 °C とした。その後，連続して 1100 °C から 200 °C まで高温側から順に 100 °C 間隔で測定した（以降，降温過程という）。各温度での測定時間は，10 時間から 24 時間程度である。また，測定前後において，試験体を 105 °C の乾燥機で 24 時間以上保持し，このときの質量および寸法を電子天びんおよびノギスにより測定してかさ密度を求めた。

各温度における熱拡散率 a [m²/s] の測定結果と別途測定した比熱 c [J/(kg・K)] およびかさ密度 ρ [kg/m³] を用いて Eq. (2.1) より試験体の熱伝導率 λ [W/(m・K)] を求めた。

$$\lambda = ac\rho \quad (2.1)$$

ここで，Eq. (2.1) における比熱 c は，材料から必要量を採取して乳鉢で粉碎した後，直径 5.2 mm，厚さ 1 mm 程度に再び加圧成形したものを試験体とし，示差走査熱量計（DSC）⁶⁾（NETZSCH 社製 STA 449 F3 Jupiter）を使用し，昇温速度 20 °C/min で 200 °C から 1200 °C まで測定した。

なお，周期加熱法は，試験体内部を伝播する周期的温度変化の位相差から熱拡散率を求める方法である。本測定では，試験体が熱的定常状態に達したところで，一方の面に周期 1 時間，振幅約 2 °C の周期的温度変化（温度波）を与え，もう一方の面を一定温度に制御している。両面間の平均温度差は約 20 °C であり，2 枚の試験片の重ね面で観測される温度波と加熱面のそれとの位相差を使って熱拡散率を求めた。各測定温度において周期的な定常状態を保持し，その間の安定性の高い 3 つ以上の温度波からそれぞれ熱拡散率を求め，これらの平均値を測定結果とした。本測定には熱板寸法 125 mm × 125 mm の周期加熱法装置を使用し，試験体は寸法 125 mm × 125 mm × 10 mm の成形体を 2 枚重ねたものとした。なお，作製した材料は 1 枚の寸法が

100 mm × 150 mm × 10 mm であるため、複数枚の材料から 100 mm × 125 mm × 10mm と 25 mm × 125 mm × 10 mm の試験片を各 2 枚切り出し、これらを組み合わせて試験体全体の寸法を 125 mm × 125 mm × 20 mm とした。

2.2.3 熱伝導率解析

既往の研究では、繊維断熱材料の熱伝導率の伝熱成分を固体、ふく射、気体に寄与する伝熱成分に分解し、断熱材料を構成する材料組成やその構造の寄与を検討する方法が提案されている⁸⁾。また、この方法がナノ多孔質成形体のような断熱材料にも適用できることが報告されている^{1,7)}。そこで、熱拡散率測定時の温度履歴が本材料の熱的特性におよぼす影響を検討するため、ここで提案されている熱伝導率解析方法を用い、昇温過程と降温過程のそれぞれにおける、固体、ふく射、気体に寄与する各伝熱成分を解析した。

本解析は、断熱材料の熱伝導率を固体、ふく射、気体に寄与する伝熱成分に分解し、断熱材料を構成する材料組成やその構造の寄与を検討する方法である。なお、約 1 mm 以下の空げき内では対流に必要な温度差が生じにくい⁸⁾ため、ナノ多孔質成形体のような断熱材料に限らず、断熱材料の空げき内では対流が生じることはないと考えられる。そこで本研究では、その影響を無視することにした。解析方法を以下に示す。

ナノ多孔質成形体の熱伝導率 λ は、固体、ふく射、気体のそれぞれに寄与する熱伝導率の和であると仮定すると¹⁾、Eq. (2.2) で表すことができる。

$$\lambda = A\rho + \frac{B}{\rho}T^3 + \lambda_g \quad (2.2)$$

ここで、 A は固体伝熱に寄与する係数[W・m²/(kg・K)], B はふく射伝熱に寄与する係数[W・kg/(m⁴・K⁴)], T は絶対温度[K], λ_g は成形体内部に存在する気体の熱伝導率[W/(m・K)], ρ はかさ密度[kg/m³]である。なお、前述したように、本成形体は、常温常圧下での空気分子の平均自由

行程に近い微小空気を有しており、高温下でも気体伝熱が抑制される。本成形体と同様の手法で作製した材料は、気体の熱伝導率が温度によらず一定値になることがわかっており¹⁾、本成形体中には高温下での気体伝熱の増大に寄与する程の粗大孔はほとんど存在しないと考えられる。そこで、本研究では Eq. (2.2) の右辺第 3 項の λ_g を一定値とした。

一方、真空中における気体の熱伝導率 λ_g が無視できる状態での熱伝導率 λ_v は、Eq. (2.3) で表すことができる。

$$\lambda_v = \lambda - \lambda_g = A\rho + \frac{B}{\rho}T^3 \quad (2.3)$$

したがって、かさ密度 ρ の試験体に対して、真空中で複数の絶対温度 T における熱伝導率 λ_v を測定し、 T^3 - λ_v の近似直線とかさ密度 ρ 、および Eq. (2.3) の関係より、固体とふく射のそれぞれに寄与する係数 A と係数 B を求めることができる。しかしながら、今回使用した装置では真空中での熱伝導率測定ができないため、本成形体と同様の手法で作製した試験体の測定によって得られた熱伝導率 (λ_g 0.0142 W/(m·K)¹⁾を用いるとともに、Eq. (2.3) より大気圧下での熱伝導率 λ から気体が寄与する熱伝導率 λ_g を差し引いた値を λ_v とした。また、本解析では、昇温過程と降温過程において、気体が寄与する熱伝導率 λ_g は変化していないと仮定した。

2.2.4 機械的特性評価

ナノ多孔質成形体の断熱材料を加熱した場合、機械的特性に変化が生じるとの報告事例もあり⁹⁾、本試験体も加熱によりその特性が変化することが考えられる。このため、ここでは加熱前と加熱後のそれぞれの試験体の圧縮強度を測定することで温度履歴が機械的特性におよぼす影響を検討した。加熱後の試験体は、前述した熱拡散率測定終了後のものとした。試験体の寸法は 60 mm × 60 mm、厚さは約 10 mm とし、試験体数は各 4 個とした。

圧縮強度の測定は、低荷重用万能材料試験機（INSTRON 社製 Model 5582）により行った。圧縮速度は 4 mm/min とし、無機多孔質保温材料の製品規格¹⁰⁾を参考に、試験体の圧縮変形率が 5 % に到達したときの圧縮力を最大力 F [N] とし、Eq. (2.4) によって 5 % 変形時の圧縮強度 σ_c [N/cm²] を算出した。

$$\sigma_c = \frac{F}{S} \quad (2.4)$$

ここで、 S は試験片の断面積 [cm²] である。

2.3 特性評価結果および考察

2.3.1 温度履歴が熱的特性におよぼす影響

Fig. 2.2 に、各温度における試験体の比熱の変化を示す。比熱は温度とともに緩やかに上昇する傾向が見られた。Fig. 2.3 に、昇温過程と降温過程の各温度における試験体の熱拡散率の変化を示す。昇温過程の熱拡散率は、温度の低い領域では緩やかに増加し、温度の上昇とともにその増加割合が大きくなることがわかる。

次に、熱拡散率測定前（昇温過程開始前）と測定後（降温過程終了後）における試験体の厚さ、かさ密度および空げき率の測定結果を Table 2.2 に示す。表中の（ ）内の数値は、加熱前からの変化率である。表に示すように、熱拡散率測定時の温度履歴により厚さと空げき率は減少し、かさ密度は増加していることから、最高 1200 °C での加熱により試験体の緻密化が進行していることが考察される。そこで本章では、周期加熱法により得られた熱拡散率に対して、測定開始前の厚さとかさ密度を使って熱伝導率を算出した。表に示すように、厚さとかさ密度は測定前後で変化しているが、ここでは測定開始前に常温で測定した厚さとかさ密度を使用して熱伝導率を算出している。本来であれば、連続測定中の各温度で厚さとかさ密度がわずかに変化するため、その補正を必要とするが、試験的に一部の温度で検討したところ、その差は

2 % 程度であった。そこで、ここでは測定開始前に測定した厚さとかさ密度を用いて、熱拡散率と熱伝導率を近似的に求めた。

Fig. 2.4 に、本試験体の熱伝導率測定結果を示す。図に示すように、昇温過程の 200 °C から 1000 °C の温度範囲では、本試験体の熱伝導率は 0.040 W/(m·K) から 0.065 W/(m·K) 程度の低い値を示し、温度の影響は小さい結果が得られた。一方、1000 °C を超えると熱伝導率は急激に増大しはじめ、1200 °C では 0.10 W/(m·K) をわずかに超え、1000 °C のその約 1.6 倍となった。その後の降温過程において、熱拡散率、熱伝導率ともに温度の影響は小さいものの、200 °C から 1000 °C のいずれの測定温度においても昇温過程の約 1.4 倍の値となり、熱的特性は不可逆的な変化を示した。熱拡散率を測定した試験体について、昇温過程の 1000 °C での測定後および 1200 °C での測定後に寸法およびかさ密度を測定した。ここでは、200 °C から 1000 °C までの測定を実施した後、一旦、試験体を装置から取り出して寸法およびかさ密度を測定し、再びその試験体を装置に設置して 1050 °C から 1200 °C までの熱伝導率測定を実施した。その結果、Table 2.2 に示すように、1000 °C での熱伝導率測定後については、試験体の厚さおよびかさ密度変化は 1 % 程度であったが、1200 °C での測定後における結果は、測定前に比べ厚さが約 4 % 収縮し、かさ密度が約 5 % 増大していることがわかった。したがって、1000 °C から 1200 °C に昇温する過程で寸法およびかさ密度変化が生じ、試験体の一部が緻密化したと考えられる。ここで、昇温過程における熱伝導率の算出に使用するかさ密度については、測定前の値を使用し、降温過程については緻密化後の試験体のかさ密度を用いた。

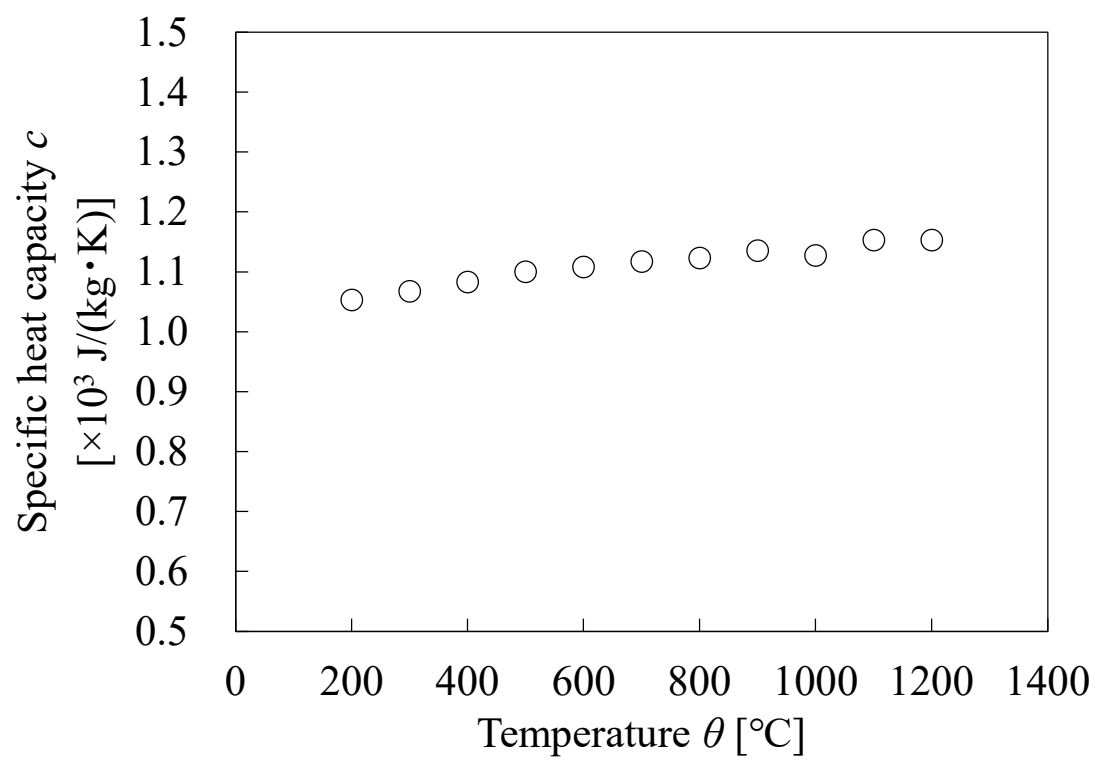


Fig. 2.2 Specific heat capacities of test specimen.

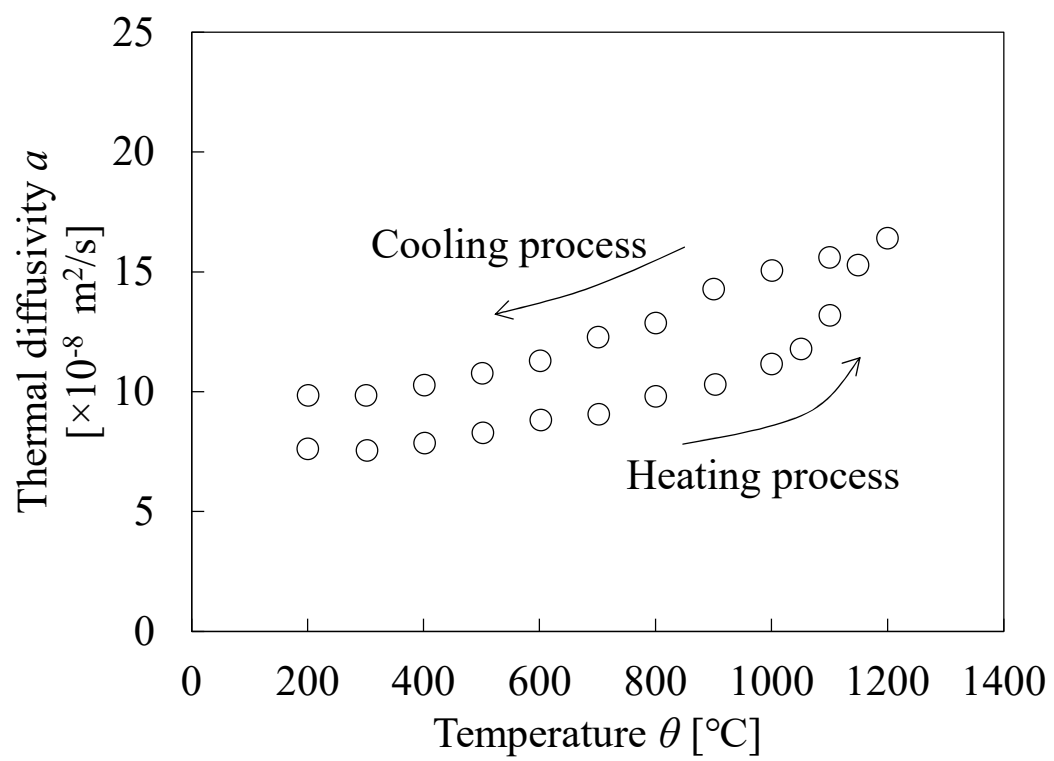


Fig. 2.3 Thermal diffusivities of test specimen.

Table 2.2 Thickness, density, and porosity of test specimen before and after heating.

Item	Thickness [mm]	Density [kg/m ³]	Porosity [-]
Before heating	10.3	510	0.862
After heating at 1000 °C	10.2 (-1.0 %)	514 (+0.8 %)	0.861 (-0.1 %)
After heating at 1200 °C	9.9 (-3.9 %)	535 (+4.9 %)	0.855 (-0.8 %)

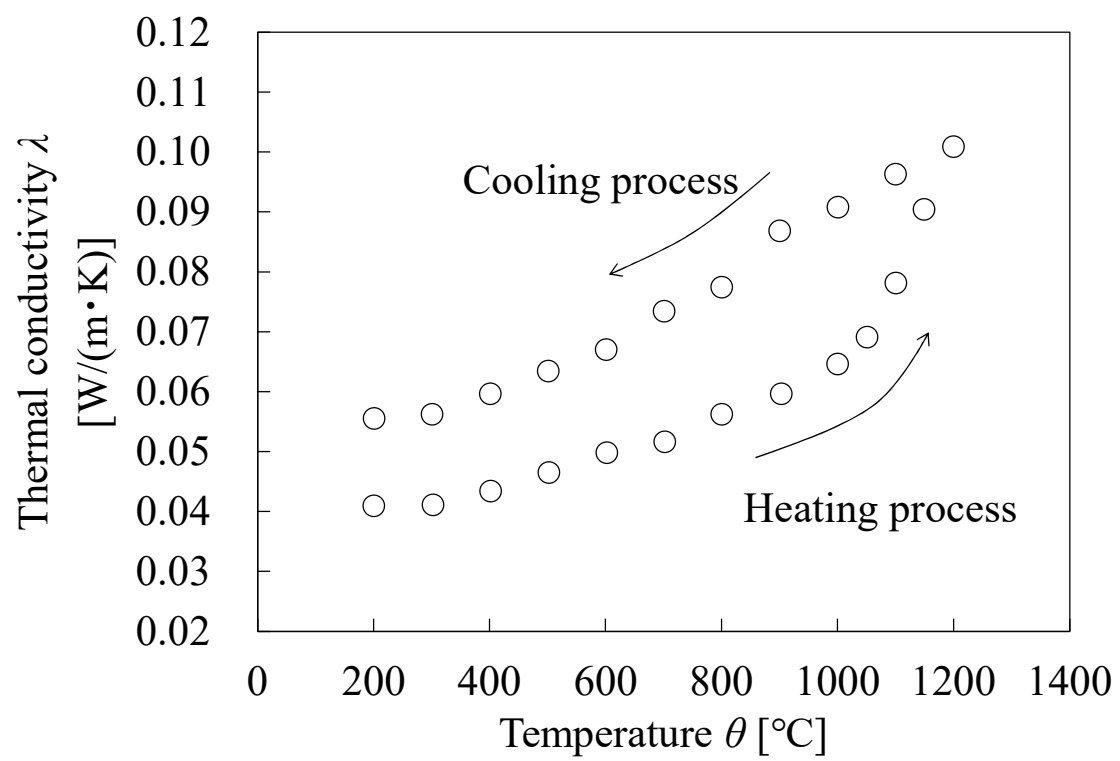


Fig. 2.4 Thermal conductivities of test specimen.

2.3.2 温度履歴による熱伝導率変化の解析

試験体平均温度（絶対温度）の 3 乗（ T^3 ）と λ_v の関係を Fig. 2.5 に示す。図の結果に Eq. (2.3) を適用して求めた係数 A を Table 2.3 に示す。ここで、図中の黒塗りの印は昇温過程の測定結果であり、●印は 200 °C から 1050 °C までの測定結果、実線はその範囲の最小二乗法により求めた近似直線、■印が 1050 °C から 1200 °C までの測定結果である。一方、白抜き印は降温過程の測定結果を示しており、□印が 200 °C から 1200 °C までの全温度範囲における測定結果であり、破線がその範囲の最小二乗法により求めた近似直線である。ただし、係数 A と B を算出する際に使用したそれぞれのかさ密度 ρ については、Table 2.2 に示すように、昇温過程では熱伝導率の測定開始前に得た値 510 kg/m³、降温過程では測定終了後の値 535 kg/m³ を使用した。

(1) 昇温過程

昇温過程における λ_v の T^3 に対する変化は、Fig. 2.5 の黒塗りの印に示すように 2 つの段階に分けることが可能である。第 1 段階は実線で示す 200 °C から 1050 °C まで、第 2 段階は 1050 °C から 1200 °C までの範囲である。

Fig. 2.5 より、 λ_v と T^3 の間には、第 1 段階では比較的良好な直線関係があるが、第 2 段階では第 1 段階よりも熱伝導率が急激に増大していることがわかる。これは、Table 2.2 に示すように、1000 °C から 1200 °C までの間に緻密化が進行し、ナノ粒子同士の結合に変化が生じたことが原因と推察される。このため、温度上昇とともにナノ粒子間に生じる固体伝熱が増加した可能性が考えられる。さらに、 λ_v の変化は T^3 に対してほぼ比例しているように見えるが、高温下では炭化ケイ素の表面の酸化が進行している最中であると予想でき、そのため温度上昇に伴いふく射伝熱も変化していると考えられ、安易に直線的に変化しているとはいえないと判断した。また、1050 °C から 1200 °C の狭い温度範囲であるため、直線的に見えるということも一因であると考えられる。これらの点については、第 3 章で詳細に検討する。

次に、本試験体の加熱による緻密化の挙動を詳細に検討するため、横型熱膨張計（NETZSCH 社製 DIL402）により熱機械測定を行った。熱機械測定は、試験体の温度を一定のプログラムによって変化させながら、その変形過程を温度または時間の関数として測定する方法である¹¹⁾。

この測定では、寸法 100 mm × 150 mm , 厚さ 10 mm の材料から、直径 5.2 mm, 長さ 10 mm に切り出したものを試験体として用いた。測定温度範囲は 40 °C から 1200 °C , 昇温速度は 10 °C/min とした。なお、熱膨張および収縮挙動は昇温速度によって変わる可能性があるが、ここでは比較的熱拡散率測定時の昇温速度に近く、かつ、一般的な測定条件である 10 °C/min を採用した。測定結果を Fig. 2.6 に示す。40 °C から 900 °C の温度範囲では昇温とともに試験体はほぼ直線的にわずかに膨張したが、その後 1000 °C 付近から収縮する挙動が観測された。この結果から、本試験体は 1000 °C 付近で緻密化しはじめたと推測される。

(2) 降温過程

Fig. 2.5 より、200 °C から 1200 °C の温度範囲で κ と T^3 の間には、ほぼ直線関係があることがわかる。昇温過程と降温過程の係数を比較すると、Table 2.3 より昇温過程の係数 A に対する降温過程のそれは約 1.5 倍となり、係数 B については同様に約 1.3 倍となっている。Fig. 2.5 に示すように、降温過程の熱伝導率は広い温度範囲で多少ばらつきがあり、直線近似する温度域で傾きが変わってしまう。そのため、この傾きにはある程度の誤差があると考えられ、明確な差があるかを判断するには、さらなる検討が必要である。この変化については、第 3 章でより詳細に検討を行う。一方、固体伝熱については、Fig. 2.5 の切片での比較であるため、約 1.5 倍の差は十分有意であり、1050 °C から 1200 °C における緻密化により粒子間の接触面積が増加して、固体伝熱を高めた可能性が考えられる。

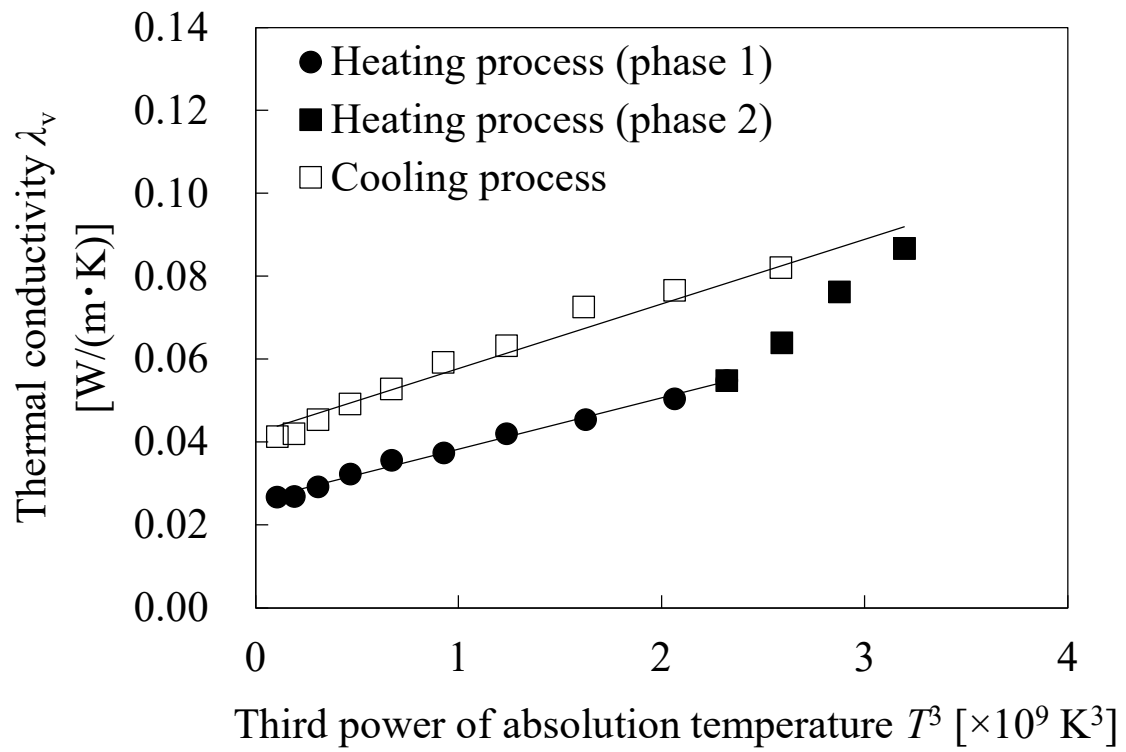


Fig. 2.5 Relationship between third power of absolute temperature and thermal conductivity.

Table 2.3 Calculation results of both coefficients A and B .

Test process	Coefficient	
	A [W·m ² /(kg·K)]	B [W·kg/(m ⁴ ·K ⁴)]
Heating process	5.1×10^{-5}	6.3×10^{-9}
Cooling process	7.9×10^{-5}	8.4×10^{-9}

(3) 温度履歴による影響

Fig. 2.4 に示すように、1200 °C まで加熱すると、本材料の熱伝導率は大きく変化することがわかった。この変化は、上述したように試験体のわずかな緻密化による固体伝熱の増大によるものと考えられる。緻密化により、固体に寄与する係数 A は約 1.5 倍となり (Table 2.3)、固体に寄与する熱伝導率は、Fig. 2.5 に示すように、0.0259 W/(m·K) から 0.0422 W/(m·K) に変化したことがわかる。

次に、加熱前後における試験片を電子顕微鏡 (株式会社日立ハイテクノロジーズ製 SEM Su-6600) で観察し、両者を比較した。Fig. 2.7 と Fig. 2.8 に SEM で観察した加熱前と 1200 °C 加熱後の試験体の画像を示す。2つの画像は試験体の同じ場所を撮影したものではないため単純に比較することはできないが、両者を見た限りでは加熱前後で明確な構造変化を観察できておらず、観察した倍率において試験体中に粒成長などの変化を確認できなかった。したがって、熱伝導率の温度履歴に対する変化には、粒子間の接触点での変化など、SEM では観察できない程度の材料中のわずかな微構造変化が影響しているものと推察される。

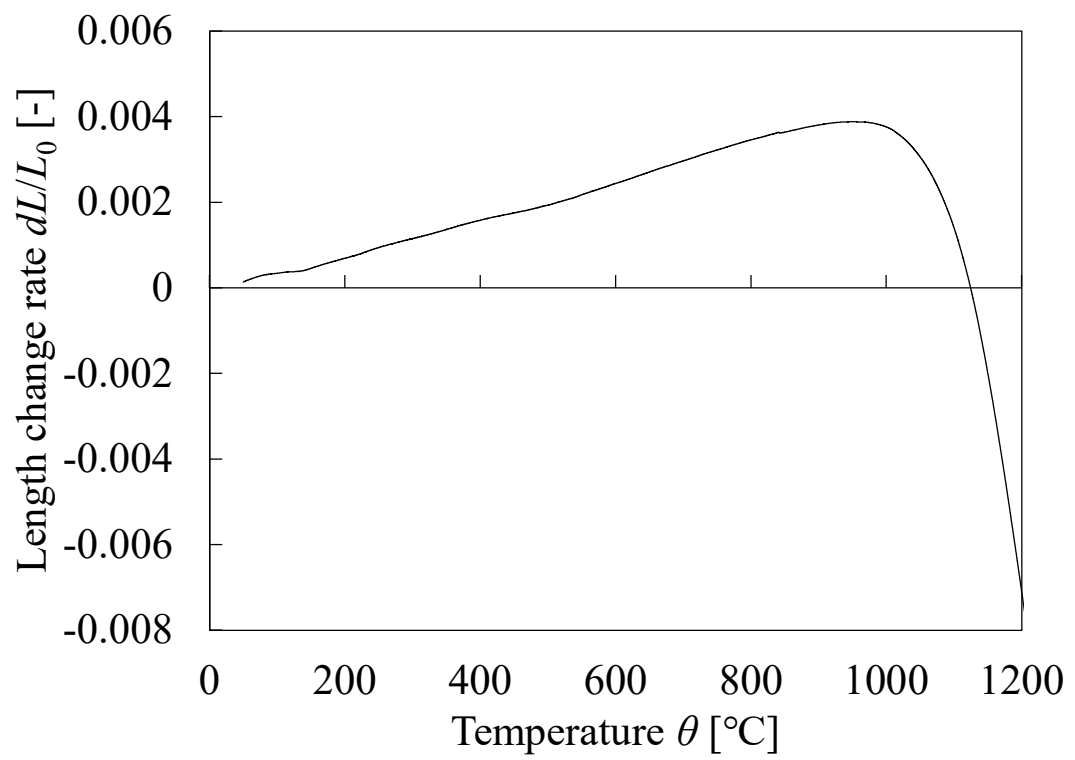


Fig. 2.6 Length change rate of test specimen with temperature.

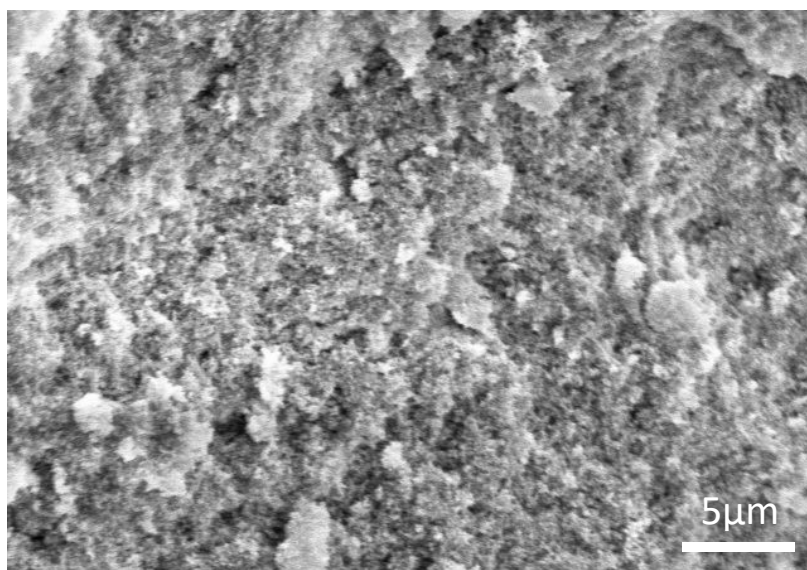


Fig 2.7 SEM image of the fracture surface of the compact before heating.

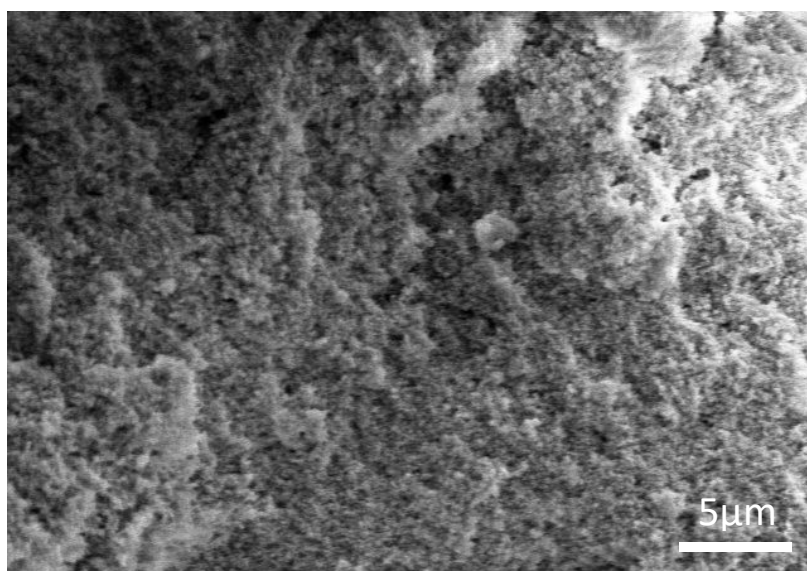


Fig. 2.8 SEM image of the fracture surface of the compact after heating at 1200 °C.

2.3.3 温度履歴が機械的特性におよぼす影響

5 % 変形時の圧縮強度測定結果を Table 2.4 に、応力-ひずみ曲線を Fig. 2.9 および Fig. 2.10 に示す。表に示す 4 つの試験体の圧縮強度の平均値を比較すると、1200 °C まで加熱した後に室温において測定した試験体の圧縮強度は、加熱前のその約 1.2 倍に増大しているのがわかる。ただし、測定結果のばらつきが大きいため、加熱が機械的特性におよぼす影響については、第 3 章でより詳細に検討を行う。

Table 2.4 Measurement results of compressive strength at 5 % strain.

Sample No.	Compressive strength [N/cm ²]	
	Before heating	After heating at 1200 °C
No.1	10.2	53.5
No.2	54.4	48.8
No.3	16.1	20.9
No.4	47.5	26.5
Average (Standard deviation)	32.1 (22.1)	37.5 (16.0)

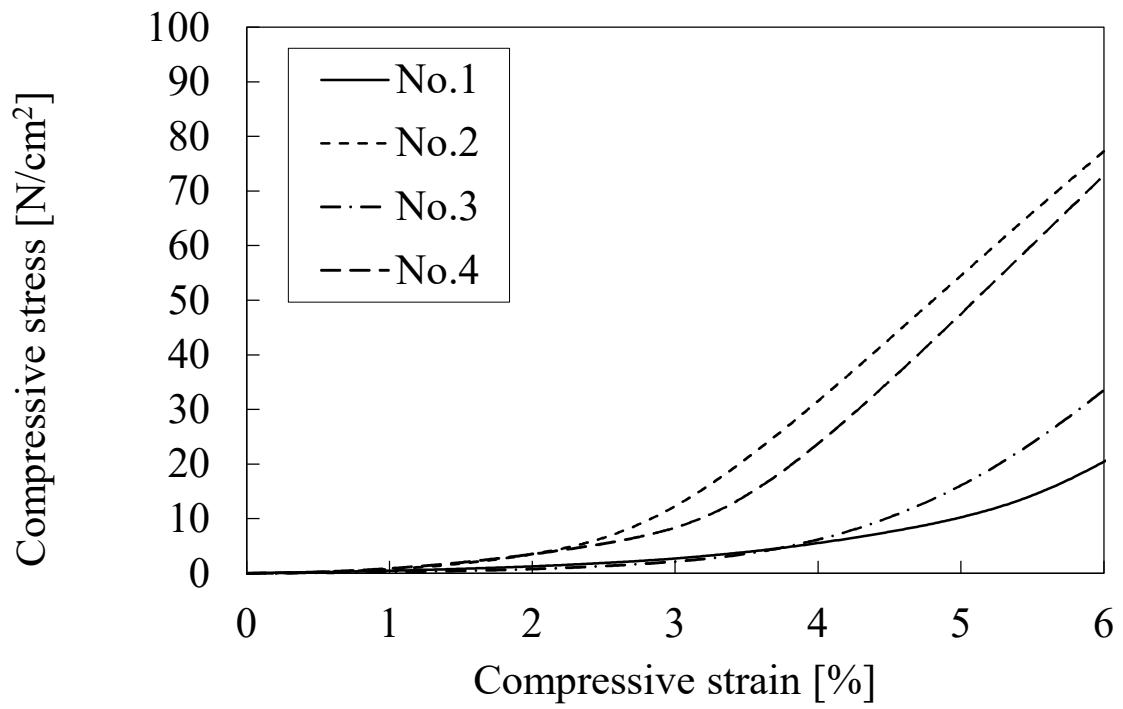


Fig. 2.9 Compressive stress-strain curves of test specimens before heating.

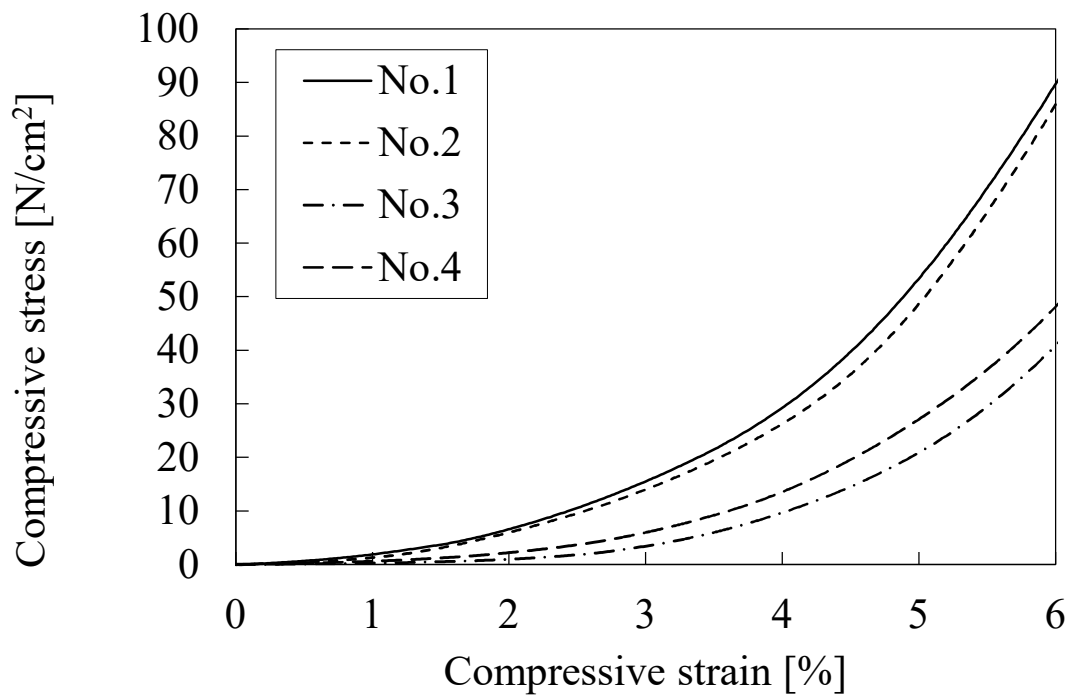


Fig. 2.10 Compressive stress-strain curves of test specimens after heating at 1200 °C.

2.4 結言

- (1) アルミナナノ粒子断熱材料の熱伝導率は，昇温過程の 200 °C から 1000 °C までは 0.040 W/(m・K) から 0.065 W/(m・K) 程度であり，広い温度範囲で低い熱伝導率を示した。
- (2) アルミナナノ粒子断熱材料は，1000 °C 付近で緻密化がはじまることがわかった。また，1200 °C まで加熱すると，厚さは約 4 %，空げき率は約 1 % 減少し，かさ密度は約 5 % 増大した。1200 °C で加熱した後（降温過程）の 200 °C から 1000 °C の熱伝導率は，加熱前（昇温過程）のその約 1.4 倍に増大した。
- (3) 既に提案されている熱伝導率解析方法により，加熱前後（温度履歴前後）の固体およびふく射の各伝熱成分の変化を検討した。その結果，温度履歴前後では，ふく射伝熱の変化は小さく，固体伝熱が大きく変化していることが推測された。固体伝熱の変化は断熱材料内部の粒子の緻密化によるものと考えられる。

参考文献

- 1) T. Ohmura, Y. Ito, I. Abe, H. Abe and M. Naito, Journal of the Society of Powder Technology, Japan 46 (2009) 806-812.
- 2) T. W. Lian, A. Kondo, T. Kozawa, T. Ohmura, W. Tuan, M. Naito, Journal of Asian Ceramic Societies 6 (2018) 156-161.
- 3) D. Tahara, Y. Itoh, T. Ohmura, H. Abe, M. Naito, Ceramic Transactions 146, (2004) 173-177.
- 4) A. Kondo, H. Abe, M. Naito, Journal of Smart Processing, Japan 3 (2014) 30-34.
- 5) T. Ohmura, T. Tomimura, Engineering Sciences Reports, Kyusyu University, Japan 24 (2002) 313-317.
- 6) Japanese Standards Association, JIS R 1672, Japan (2006).
- 7) T. Ohmura, I. Abe, Y. Ito, K. Sato, H. Abe and M. Naito, Journal of the Society of Powder Technology, Japan 46 (2009) 461-466.
- 8) T. Ohmura, M. Tsuboi, M. Onodera and T. Tomimura, Reports of institute of advanced material study Kyusyu University 16 (2002) 13-17.
- 9) J. Ryu, K. Oh, B. Lee, Advanced Materials Research 689 (2013) 403-406.
- 10) Japanese Standards Association, JIS A 9510, Japan (2016).
- 11) American National Standards Institute, ASTM E 831, United States of America (2019).

第3章 アルミナナノ粒子断熱材料の特性におよぼす加熱時間の影響

3.1 緒言

第2章では、アルミナナノ粒子断熱材料は、広い温度域において低い熱伝導率を有していることが明らかになったが、1000℃を超える温度域に晒されると熱伝導率が変化することもわかった。一般に、断熱材料はある程度の期間使用し続けるものであり、その使用温度における特性変化を把握することは非常に重要なことである。しかしながら、ナノ粒子断熱材料の熱伝導率や機械的強度に関する検討事例¹⁻⁵⁾は、そのほとんどが加熱による収縮が生じるよりも低い温度域での特性を明らかにするものであり、最高使用温度付近での連続使用、あるいは、現場で使用される際に最も危惧される最高使用温度を一時的にでも超えた使用が、これらの材料の特性にどのような影響を与えるのかは、ほとんど検討されていない。

そこで本章では、第2章で作製したアルミナナノ粒子断熱材料を対象に、最高1200℃までの温度範囲で、断熱材料として使用する上で重要な特性である熱伝導率と圧縮強度、曲げ強度を測定するとともに、1200℃での加熱時間がこれらの特性におよぼす影響を検討した。以上の結果をもとに、本材料の高温場での適用の可能性についても検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 アルミナナノ粒子断熱材料の作製

第2章と同様に、アルミナナノ粒子（AEROXIDE Alu130, Nippon Aerosil）とセラミック繊維（B80, DENKA ALCEN, Al_2O_3 : 80 % , SiO_2 : 20 % を長さ数 cm にして使用）の粒子・繊維集合体に、炭化ケイ素粉体（GMF-6S, Pacific Rundum）を Table 3.1 に示す配合割合で混合し、機械的に処理した後の複合粒子・繊維集合体を 2 MPa で一軸加圧した。そして得られた成形体を、アルミナナノ粒子断熱材料として使用した。作製した材料の寸法は約 100 mm × 150 mm , 厚さ 10 mm , かさ密度は約 550 kg/m³ である。この材料を、後述する特性評価に応じた試験体形状に加工した。

Table 3.1 Composition of the fibrous fumed alumina compact.

Material	Compounding ratio [mass%]	Average diameter
Fumed alumina nanoparticle	65	12 nm
Ceramic fiber	20	4 μm
SiC particle	15	1.9 μm

3.2.2 熱的特性評価

周期加熱法⁶⁾により、200 °C から 1200 °C までの熱拡散率 α [m²/s] を低温側から 100 °C 間隔で順に測定し、その後常温に戻した。これを 1 回として、同様の測定をさらに 3 回繰り返して行った。ただし、1 回目は、900 °C から 1200 °C まで 50 °C 間隔で測定した。設定温度までの昇温速度は約 10 °C/min とし、昇温時間を含む各温度での測定時間は 10 時間から 24 時間程度とした。ただし、本試験体の緻密化が進行する可能性のある 900 °C を超える温度域では、各温度での測定時間を約 24 時間とした。各回の測定終了後の降温速度は制御されておらず、測定終了後から半日程度かけて常温に戻した。ここで、4 回の繰り返し測定で本試験体が 900 °C 以上の温度域に晒された時間は、1 回目の測定では約 7 日、2 回目から 4 回目の測定ではそれぞれ約 4 日の計 19 日間である。この 4 回の繰り返し測定には同一の試験体を用いており、各回の測定後に一旦常温に戻した後、質量および寸法を電子天びんおよびノギスにより測定してかさ密度を求めた。なお、常温に戻してから質量と寸法の測定を行うまでの間に試験体に水分が吸着することも想定されるため、質量と寸法の測定は、試験体を 105 °C の乾燥機で 24 時間以上保持した後に行った。また、本試験体の加熱前後の熱的特性を一般的な高温用断熱材料と比較検討するため、かさ密度約 96 kg/m³ のセラミックファイバーについても、同様に周期加熱法と DSC 法により 200 °C から 1200 °C までの熱拡散率と比熱を測定し、熱伝導率を算出した。熱拡散率の測定は、低温側から順番に 200 °C 間隔とした。

各回の熱拡散率 α [m²/s] の測定結果と別途測定した比熱 c [J/(kg・K)] およびかさ密度 ρ [kg/m³] を用いて Eq. (3.1) より熱伝導率 λ [W/(m・K)] を求めた。

$$\lambda = \alpha c \rho \quad (3.1)$$

ここで、Eq. (3.1)における比熱 c は、第 2 章で測定した値を用いた。

3.2.3 熱伝導率解析

熱拡散率測定時の加熱時間が本材料の熱的特性におよぼす影響を検討するため、第 2 章と同様の熱伝導率解析方法⁷⁾を用い、絶対温度 T [K] の 3 乗と真空下での熱伝導率 λ_v [W/(m·K)] との関係 ($T^3-\lambda_v$) の近似直線とかさ密度 ρ [kg/m³], および Eq. (3.2) の関係より、固体とふく射のそれぞれに寄与する係数を求めた。

$$\lambda_v = \lambda - \lambda_g = A\rho + \frac{B}{\rho}T^3 \quad (3.2)$$

ここで、 A は固体伝熱に寄与する係数 [W·m²/(kg·K)], B はふく射伝熱に寄与する係数 [W·kg/(m⁴·K⁴)], λ_g は成形体内部に存在する気体の熱伝導率 [W/(m·K)] である。なお、今回使用した装置では真空下での熱伝導率測定ができないため、本成形体と同様の手法で作製した試験体の測定によって得られた熱伝導率 (λ_g) 0.0142 W/(m·K)³⁾ を用いるとともに、Eq. (3.2) より大気圧下での熱伝導率 λ から気体が寄与する熱伝導率 λ_g を差し引いた値を λ_v とした。また、本解析では、試験体のかさ密度の変化が小さいと考えられる 200 °C から 900 °C までの 100 °C 間隔の測定結果を用いるとともに、4 回の熱拡散率測定により、気体が寄与する熱伝導率 λ_g は変化していないと仮定した。

3.2.4 機械的特性評価

(1) 圧縮強度

加熱前と加熱後の試験体の圧縮強度をそれぞれ測定することで 1200 °C での加熱時間が機械的特性におよぼす影響を検討した。加熱後の試験体は、前述した 4 回目の熱拡散率測定終了後のものに加え、1200 °C で約 25 時間加熱したものの計 2 種類とした。試験体の寸法は 60 mm × 60 mm, 厚さは約 10 mm とし、試験体数は各 3 個とした。

なお、第 2 章では試験体の圧縮強度の測定結果に大きなばらつきが生じたため、ここでは各試験体を粒度 P400 のアルミナ質研磨材⁸⁾で両表面を研磨して平滑な状態に仕上げた後、低荷重用万能材料試験機（INSTRON 社製 Model 5582）により圧縮強度を測定した。圧縮速度は 4 mm/min とし、試験体の圧縮変形率が 5 % に到達したときの圧縮力を最大力 F [N] とし、Eq. (3.3) によって 5 % 変形時の圧縮強度 σ_c [N/cm²] を算出した。

$$\sigma_c = \frac{F}{S} \quad (3.3)$$

ここで、 S は試験片の断面積 [cm²] である。

(2) 曲げ強度

寸法 125 mm × 25 mm × 10 mm の試験体について、圧縮強度と同様に低荷重用万能材料試験機（INSTRON 社製 Model 5582）により曲げ強度を測定した。支点間距離は 10 cm、加圧棒および支持台の先端部の半径は 5 mm とし、曲げ速度 2 mm/min で試験体が破壊する力（最大力） F [N] から、Eq. (3.4) によって曲げ強度 σ_t [N/cm²] を算出した。

$$\sigma_t = \frac{3Fl}{2bt^2} \quad (3.4)$$

ここで、 l は支点間距離 [cm]、 b は試験体の幅 [cm]、 t は試験体の厚さ [cm] である。

3.3 特性評価結果および考察

3.3.1 加熱時間が熱的特性におよぼす影響

1 回目から 4 回目までの熱拡散率を Fig. 3.1 に、これと第 2 章の比熱測定結果 (Fig. 2.2) をもとに Eq. (3.1) より求めた熱伝導率を Fig. 3.2 に示す。また、1 回目から 4 回目までの熱拡散率測定前後における厚さ、かさ密度および空げき率の測定結果を Table 3.2 に示す。表中の () 内の数値は、加熱前からの変化率である。表に示すように、本材料は熱拡散率測定を繰り返す毎に厚さは薄く、かさ密度は高く、空げき率は低くなっており、緻密化が進行していることがわかる。そこで、各測定回において 1200 °C での測定結果に対して、測定前後の厚さおよびかさ密度を使って熱伝導率をそれぞれ求めたところ、どの測定回においても両者の差は 2 % 以下と比較的小さいことがわかった。そのため、1 回目から 4 回目のすべての測定において、それぞれの測定回の開始前に得た厚さとかさ密度を用いて、熱拡散率および熱伝導率を近似的に算出した。

本材料の熱伝導率は、Fig. 3.2 に示すように 1 回目の 200 °C から 1000 °C の温度範囲では、0.040 W/(m・K) から 0.065 W/(m・K) 程度の低い値を示し、温度の影響は小さい結果となった。一方、1000 °C を超えると熱伝導率が急激に増大しはじめ、1200 °C では約 0.10 W/(m・K) となり、1000 °C のその約 1.6 倍となった。これは第 2 章の測定結果と概ね同程度の値である。2 回目以降の測定においては、熱伝導率の温度の影響は小さいが、200 °C から 1000 °C のいずれの測定温度においても 1 回目の 1.3 倍から 1.5 倍程度の値となり、測定を繰り返す毎に徐々に増大する傾向が認められた。

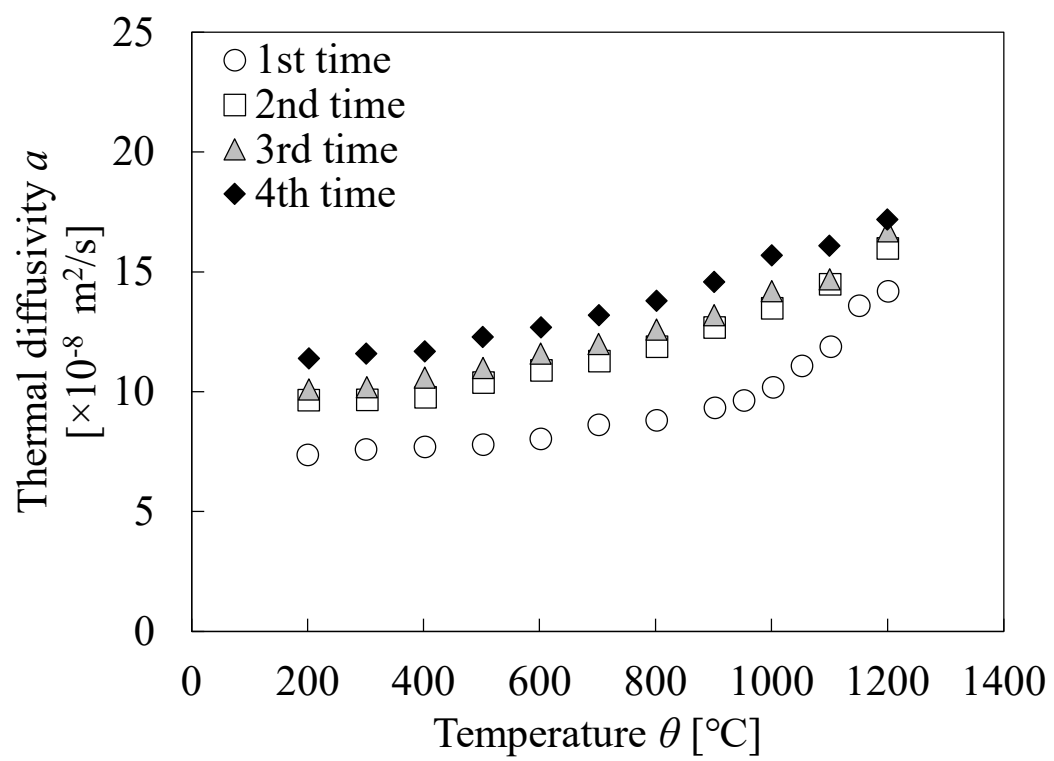


Fig. 3.1 Thermal diffusivities of test specimen.

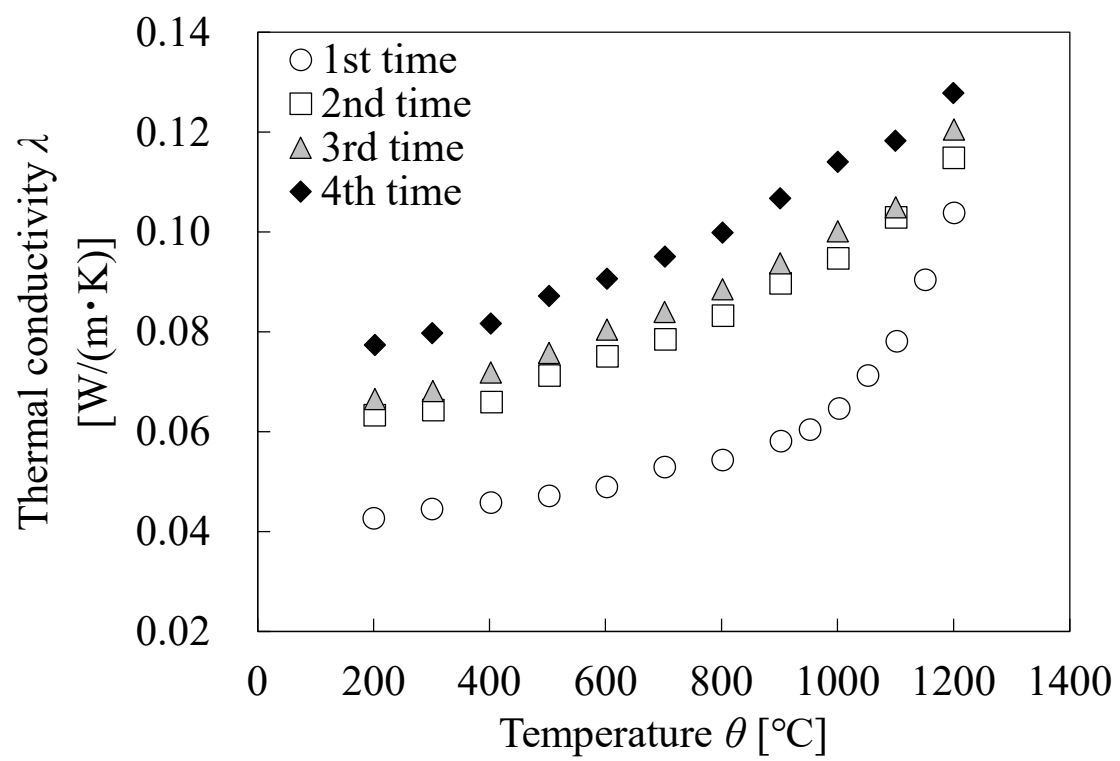


Fig. 3.2 Thermal conductivities of test specimen.

Table 3.2 Thickness, density, and porosity of test specimen before and after heating.

Item	Thickness [mm]	Density [kg/m ³]	Porosity [-]
Before heating	9.30	549	0.851
After heating (1st time)	8.66 (-6.9 %)	623 (13.5 %)	0.831 (-2.4 %)
After heating (2nd time)	8.66 (-6.9 %)	626 (14.0 %)	0.831 (-2.4 %)
After heating (3rd time)	8.45 (-9.2 %)	644 (17.3 %)	0.826 (-3.0 %)
After heating (4th time)	8.31 (-10.6 %)	661 (20.4 %)	0.821 (-3.6 %)

3.3.2 加熱時間による熱伝導率変化の解析

試験体の測定時の絶対温度の3乗 (T^3) と λ_v の関係を Fig. 3.3 に示す。図の結果に Eq. (3.2) を適用して求めた係数 A を Table 3.3 に示す。測定1回目の係数 A の算出には 200 °C から 1000 °C までの結果を用いた。Table 3.3 に示すように、本材料の固体伝熱に寄与する係数 A は2回目で大きく増大し、その後も徐々に増加していくことがわかった。次に、係数 A と同様に、Fig. 3.3 の結果に Eq. (3.2) を適用して求めた係数 B を Table 3.3 に示す。表に示すように、本材料のふく射伝熱に寄与する係数 B は2回目の測定で大きく増大するが、その後は測定回数を重ねてもほぼ一定値で推移した。

加熱前後の材料の微構造変化を検討するため、熱拡散率測定前後の試験体について、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) (株式会社日立ハイテクノロジーズ製 Su-6600) による観察を行うとともに、窒素吸着法 (BET 法) (Micromeritics 社製 3Flex) により比表面積を測定した。加熱前後の試験体の SEM 画像を Fig. 3.4 に示す。昇温4回目の熱拡散率を測定後の試験体の微構造を観察したところ、測定開始前の試験体の微構造とは明確な差異は認められておらず、加熱によるナノ粒子の粒成長などは観察できなかった。一方、Table 3.4 に示す昇温4回目の熱拡散率測定後のサンプルの BET 比表面積の測定結果を見ると、加熱後の比表面積は加熱前のそれよりも約 44 % 減少していることがわかった。したがって、1200 °C の4回の加熱により、ナノ粒子は SEM では観察できない程度のわずかな粒成長などが生じたことで比表面積が減少し、その結果、粒子間の固体伝熱が増大し、加熱時間とともに係数 A が徐々に増加したものと考察される。

次に、材料の加熱過程における特性変化を検討するため、加熱前の寸法 45 mm × 125 mm , 厚さ 10 mm のサンプルを、大気中で 900 °C から 1200 °C まで 50 °C 間隔で段階的に昇温させ、その過程での質量を測定して質量変化率を求めた。Fig. 3.5 にその結果を示す。図から明らかなように、サンプルの質量は 950 °C から徐々に増大し、最高 1200 °C までの加熱で加熱前から約 2.9 mass% 増加した。この質量増加には炭化ケイ素 (SiC) 粉体の表面の酸化 (二酸化ケイ素 (SiO₂) 被膜) が寄与しているものと推察される。ここで、この質量増加がすべて試験体中の炭化ケイ素粉体表面の酸化 (SiO₂) 被膜によるものと仮定する。加熱前の試験体に含まれる炭

化ケイ素粉体の割合は 15 mass% であるから、この加熱により炭化ケイ素粉体に由来する成分の質量は約 19 mass% 増加したことになる。SiC の分子量は約 40、SiO₂ のそれは約 60 であるから、炭化ケイ素粉体は加熱後、SiC と SiO₂ との割合がモル比で 0.62 : 0.38 程度の状態に変化したと推定される。また、Table 3.5 に熱拡散率を測定した試験体の加熱による質量変化率を示す。表から明らかなように、試験体の質量は測定回毎に徐々に増え、4 回の熱拡散率測定後には加熱前から 5.0 mass% 増加した。同様に、この 5.0 mass% の質量増加がすべて試験体中の炭化ケイ素粉体表面の酸化被膜によるものと仮定すると、SiC と SiO₂ との割合がモル比で 0.34 : 0.66 程度の状態に変化したと推察される。

さらに、炭化ケイ素粉体の加熱による特性変化を検討するため、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) (株式会社島津製作所製 IR Spirit) および X 線回折装置 (XRD) (ブルカーエイエックスエス株式会社製 D2Phaser) を用い、その変化を定性的に分析した。FT-IR では、拡散反射法によって、波数 400 cm⁻¹ から 2000 cm⁻¹ の吸光度を測定した。FT-IR 測定用の試料は、加熱前の炭化ケイ素粉体、1200 °C で約 10 時間加熱した炭化ケイ素粉体、および、比較用の加熱前の二酸化ケイ素粉体の 3 種類とした。測定の際は、100 °C で乾燥させた各粉体および臭化カリウム (KBr) 粉体を質量比 1 : 100 で混合し、試料を調製した。XRD 測定用の試料は、加熱前の炭化ケイ素粉体と、1000 °C、1100 °C、1200 °C でそれぞれ約 10 時間加熱した炭化ケイ素粉体の計 4 種類とした。Fig. 3.6 に、加熱前後の炭化ケイ素粉体および比較用の二酸化ケイ素粉体の FT-IR による吸光度測定結果を示す。加熱前の炭化ケイ素粉体は 890 cm⁻¹ 付近に吸収帯のピークが現れたのに対し、加熱後の炭化ケイ素粉体はこの波数付近に吸収帯のピークはほとんど現れず、さらに 470 cm⁻¹ および 1118 cm⁻¹ 付近に吸収帯のピークが現れる結果となった。この波形を二酸化ケイ素粉体のそれと比べると、同程度の波数で吸収帯のピークが現れている。また、Fig. 3.7 に、加熱前後の炭化ケイ素粉体の XRD パターンを示す。加熱前の炭化ケイ素粉体では、2θ が 30° 以下の領域にピークは現れていないのに対し、加熱後の炭化ケイ素粉体では非晶質の二酸化ケイ素を示すブロードなピークが 20° 付近に現れ、加熱温度が高くなるほどそのピークが大きくなっている。また、1200 °C での加熱後の炭化ケイ素粉体では、二酸化ケイ素の結晶相

の一つであるクリストバライトを示すピーク（最大ピーク： $2\theta = 22^\circ$ ）も現れている。これらのことから、 950°C を超える大気中加熱では、炭化ケイ素粉体表面に酸化被膜が形成されることが示唆された。

以上の結果より、 950°C 以上に加熱されると炭化ケイ素粉体の表面に酸化被膜が形成されて表面の屈折率が変化し、ふく射伝熱の抑制効果が低下する。その結果、2 回目の測定において係数 B が増加したものと考察される。

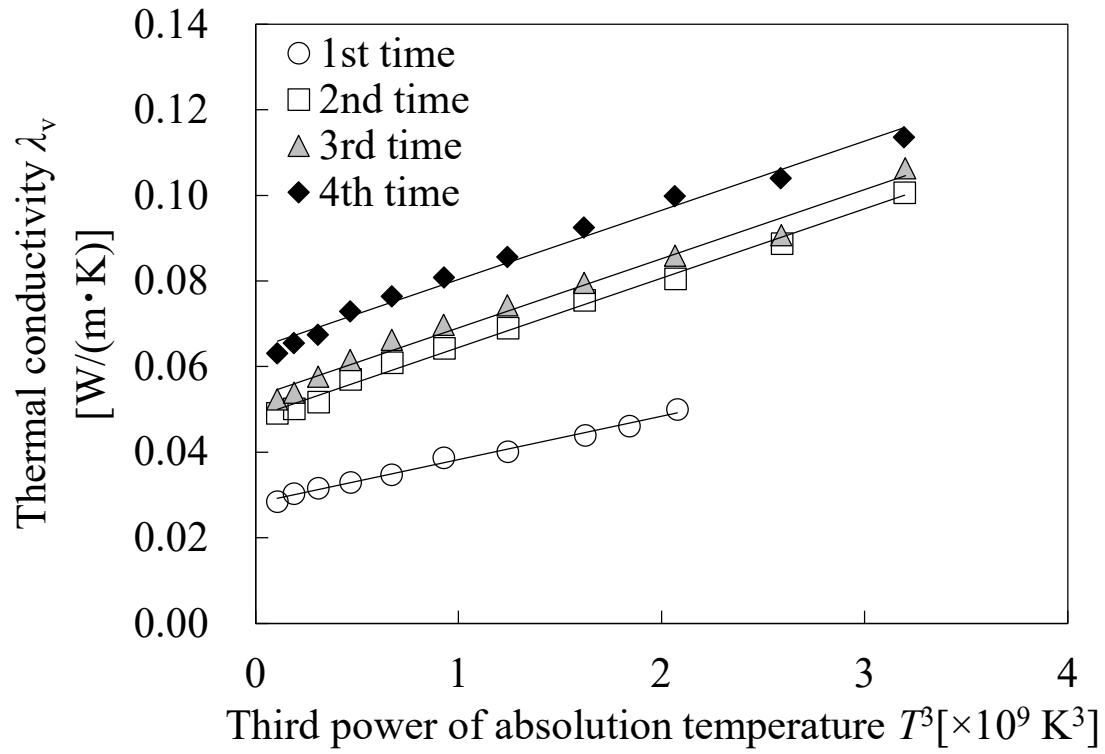


Fig. 3.3 Relationship between third power of absolute temperature and thermal conductivity.

Table 3.3 Calculation results of both coefficients A and B .

Test number	Coefficient	
	A [W·m ² /(kg·K)]	B [W·kg/(m ⁴ ·K ⁴)]
1st time	5.2×10^{-5}	5.4×10^{-9}
2nd time	7.8×10^{-5}	10.1×10^{-9}
3rd time	8.5×10^{-5}	10.1×10^{-9}
4th time	10.0×10^{-5}	10.0×10^{-9}

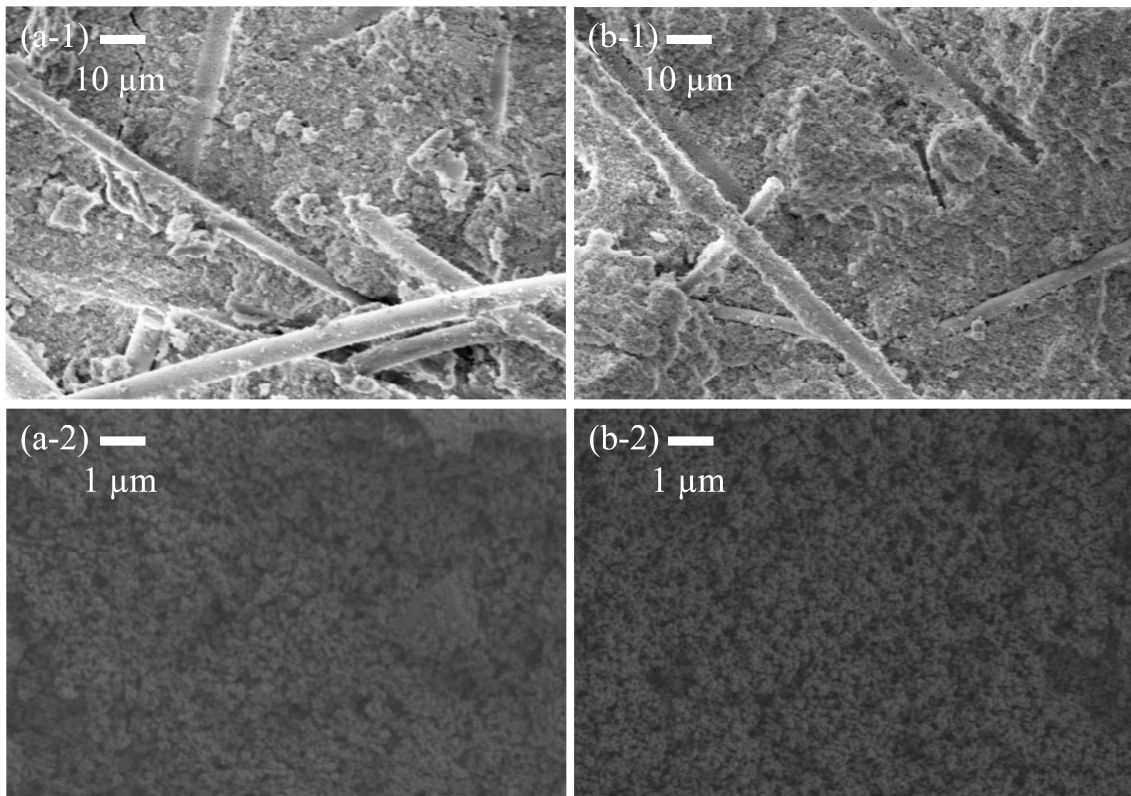


Fig. 3.4 SEM images of the fracture surface of the compacts:

(a-1), (a-2) compact before heating, (b-1), (b-2) compact after heating at 1200 °C (4th time).

Table 3.4 BET specific surface area of test specimens.

Material	BET specific surface area [m ² /g]
Before heating	97.4
After heating at 1200 °C (4th time)	54.6

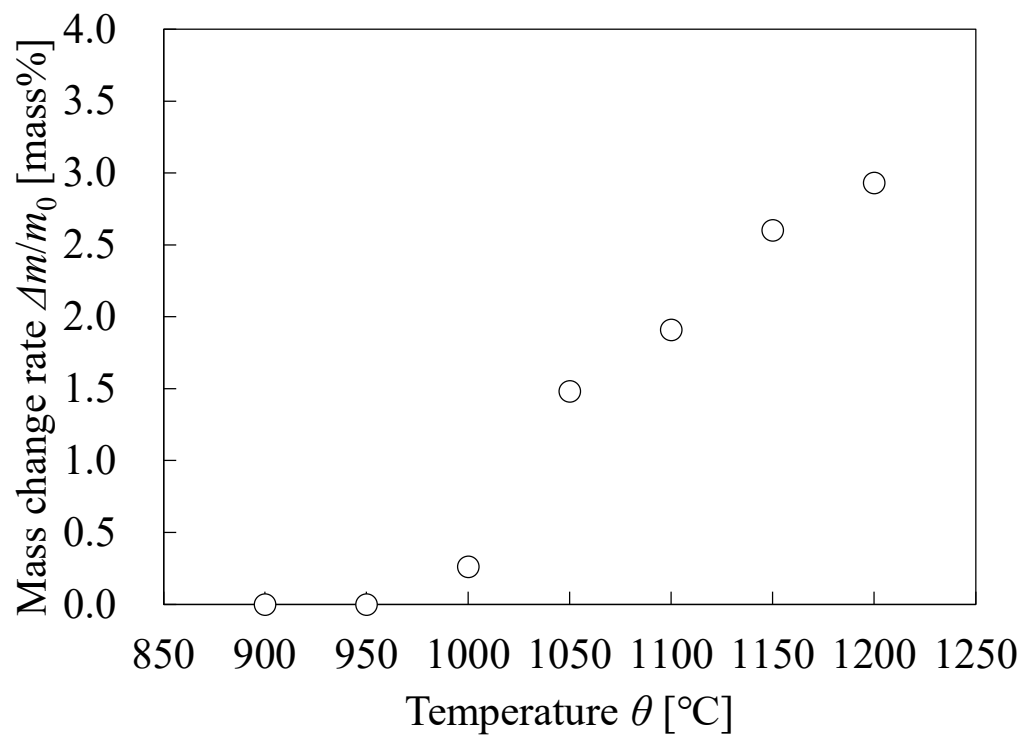


Fig. 3.5 Mass change rate of test specimen with temperature.

Table 3.5 Mass change rate of test specimen after heating.

Item	Mass change rate [mass%]
After heating (1st time)	+4.1
After heating (2nd time)	+4.6
After heating (3rd time)	+4.8
After heating (4th time)	+5.0

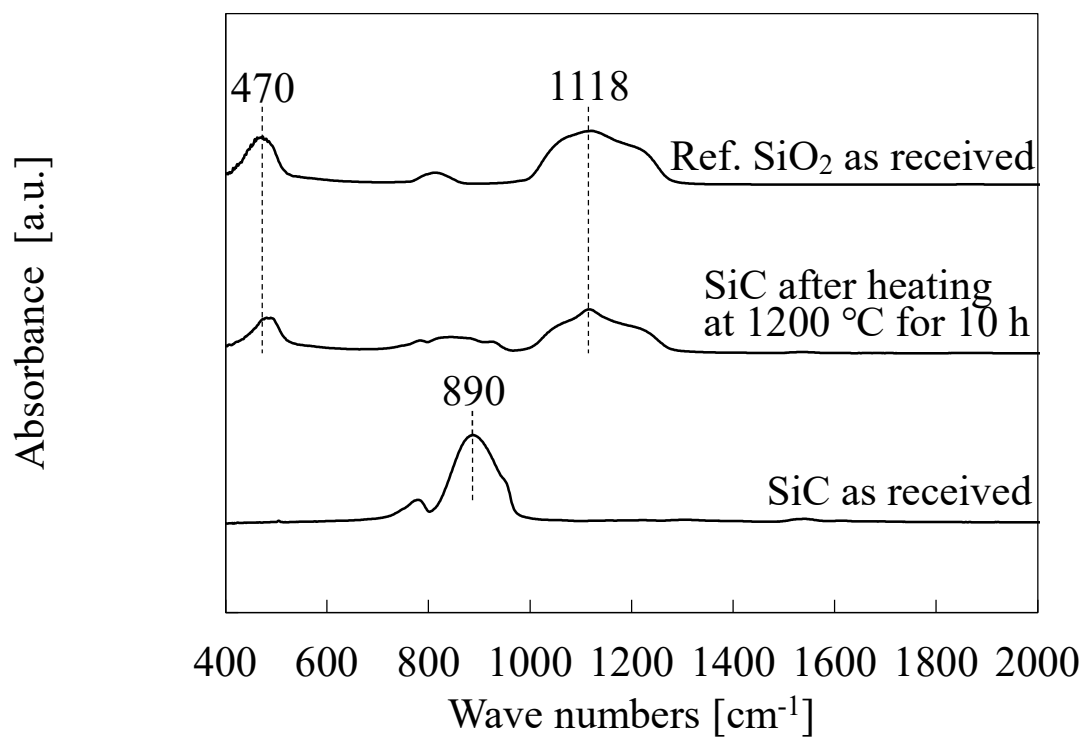


Fig. 3.6 FT-IR spectra of SiC as received, SiC after heating at 1200 °C, SiO₂ as received.

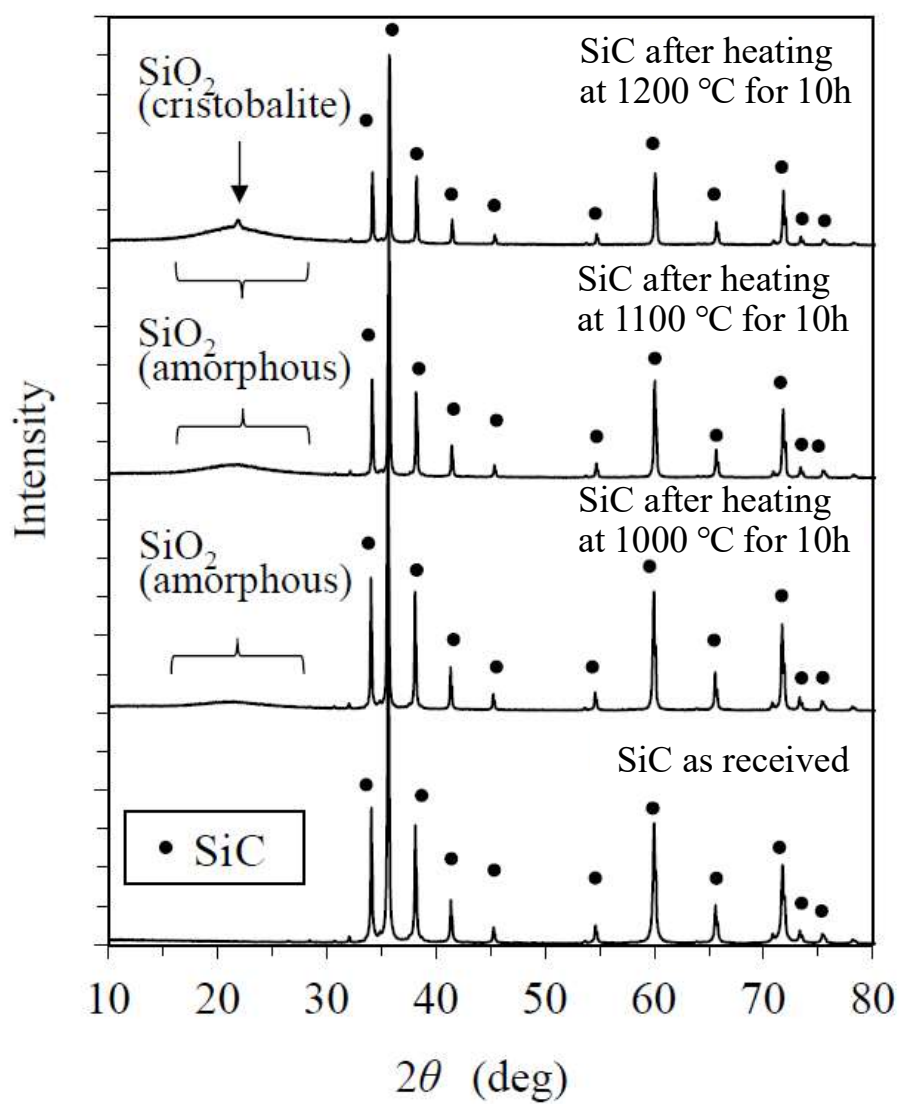


Fig. 3.7 XRD patterns of SiC as received and SiC after heating.

3.3.3 加熱時間が機械的特性におよぼす影響

5 % 変形時の圧縮強度の測定結果を Table 3.6 に、応力－ひずみ曲線を Fig. 3.8 から Fig. 3.10 に示す。また、曲げ強度の測定結果を Table 3.7 に、応力－変位曲線を Fig. 3.11 から Fig. 3.13 に示す。加熱していない試験体について、圧縮強度の平均値は 82.8 N/cm^2 ，曲げ強度の平均値は 48.9 N/cm^2 であった。断熱材料の種類や測定条件が異なるため単純に比較はできないが、これらはいずれも JIS A 9510⁹⁾で規定される断熱材料の機械的特性の規格値を満たす値となっている。また、 $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で 25 時間の加熱により圧縮強度は約 2.8 倍、曲げ強度は約 4.5 倍に、4 回の熱拡散率測定により圧縮強度は約 4.1 倍、曲げ強度は約 5.1 倍に増大し、 $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ での加熱時間が長くなるほど強度が増大する傾向が認められた。一方、本試験体は、Table 3.2 より加熱時間とともにかさ密度は増加して空げき率は低下するが、4 回目の熱拡散率測定後であっても、かさ密度の増加率は初回の測定前に対して 20 % 程度であった。

なお、ナノ多孔質断熱材料の強度は、破断面の粒子接触点数や粒成長、粒子間の焼結等の影響を受ける。今回、SEM による形態観察では、ナノ粒子の焼結などに伴う明確な微構造変化は観察できなかったが、曲げ応力－変位曲線は加熱前後で異なる挙動を示し、 $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で加熱した後の試験体は脆性的な破壊を起こしているものもあることから、加熱による機械的強度の増大には、かさ密度の増加に加えて、SEM では観察できない程度のナノ粒子間のわずかな焼結が影響しているものと推察される。

Table 3.6 Measurement results of compressive strength at 5 % strain.

Sample No.	Compressive strength [N/cm ²]		
	Before heating	After heating at 1200 °C for 25 h	After heating at 1200 °C (4th time)
No.1	93.2	248.9	334.6
No.2	92.9	263.9	340.3
No.3	62.2	186.0	336.9
Average (Standard deviation)	82.8 (17.9)	232.9 (41.3)	337.3 (2.9)

Table 3.7 Measurement results of flexural strength.

Sample No.	Flexural strength [N/cm ²]		
	Before heating	After heating at 1200 °C for 25 h	After heating at 1200 °C (4th time)
No.1	44.9	249.1	232.4
No.2	50.1	200.9	259.2
No.3	51.9	207.5	253.5
Average (Standard deviation)	48.9 (3.7)	219.1 (26.1)	248.4 (14.2)

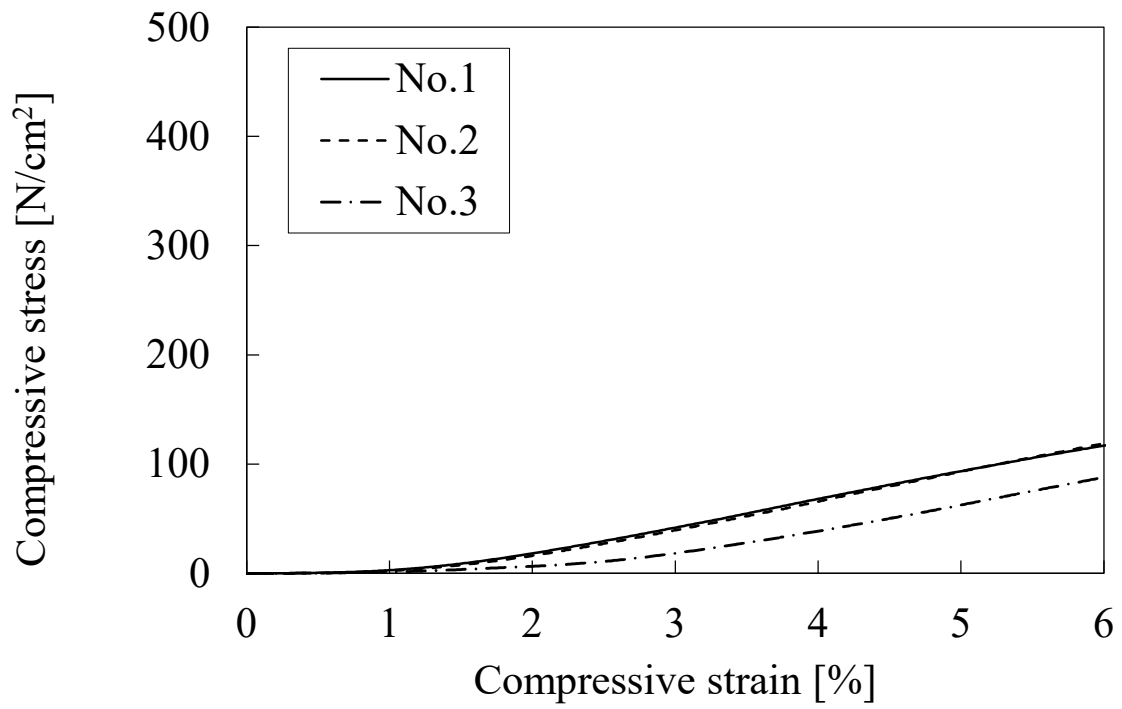


Fig. 3.8 Compressive stress-strain curves of test specimens before heating.

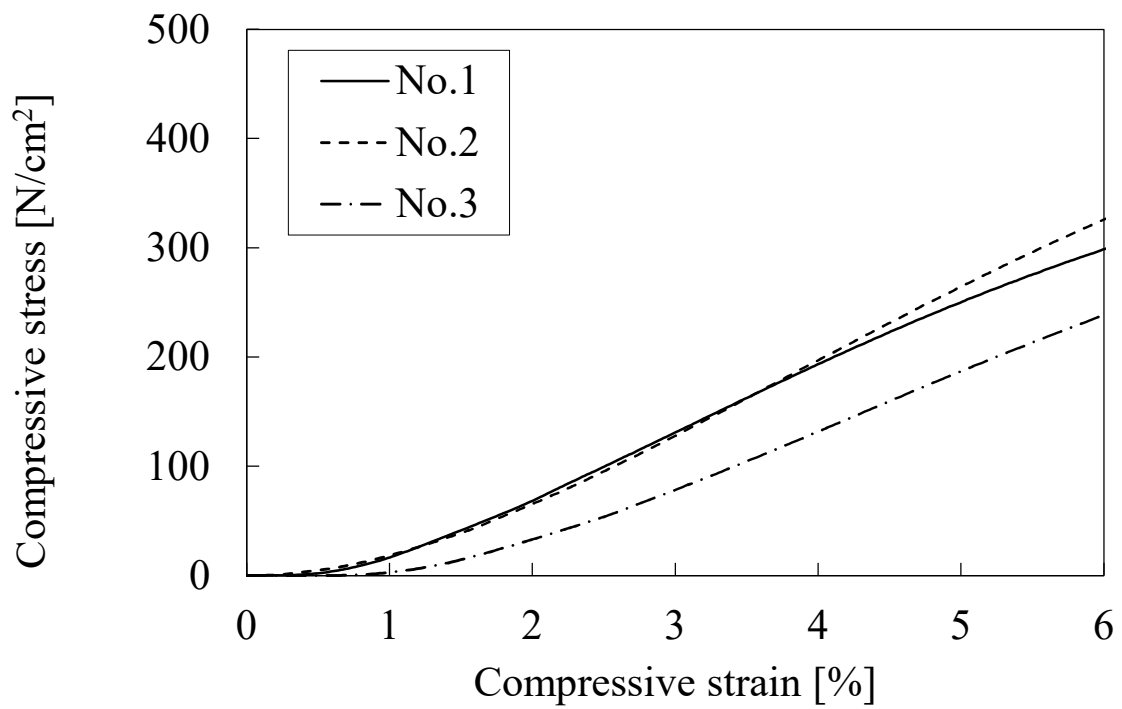


Fig. 3.9 Compressive stress-strain curves of test specimens after heating at 1200 °C for 25 h.

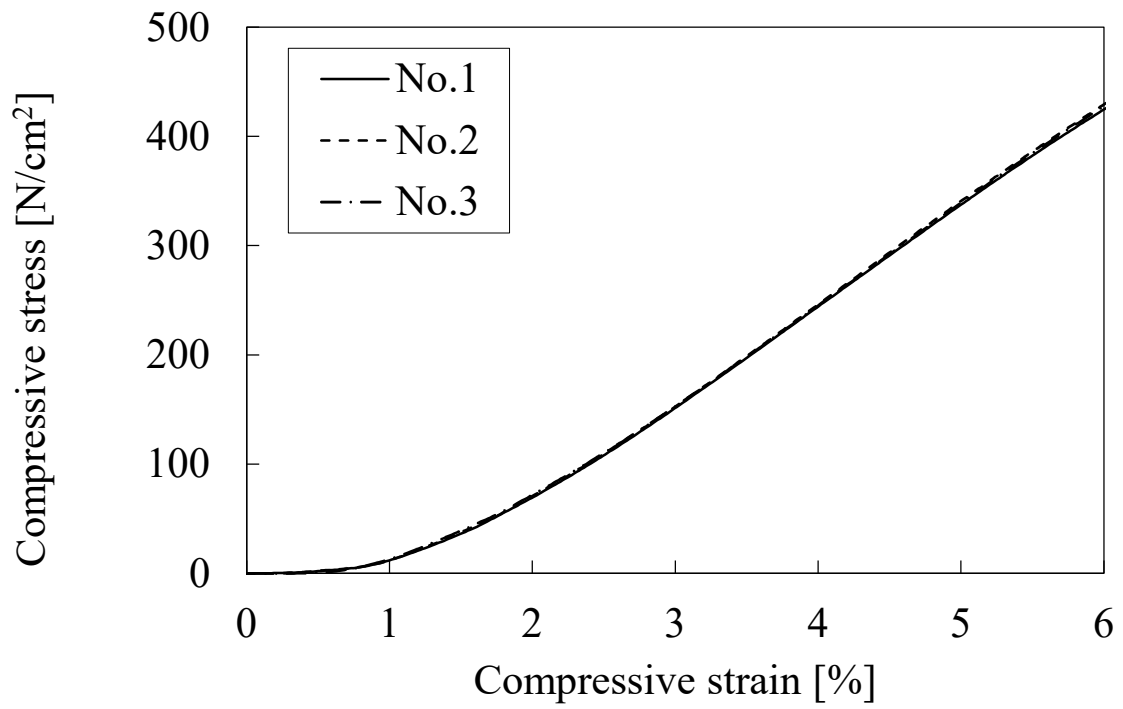


Fig. 3.10 Compressive stress-strain curves of test specimens after heating at 1200 °C (4th time).

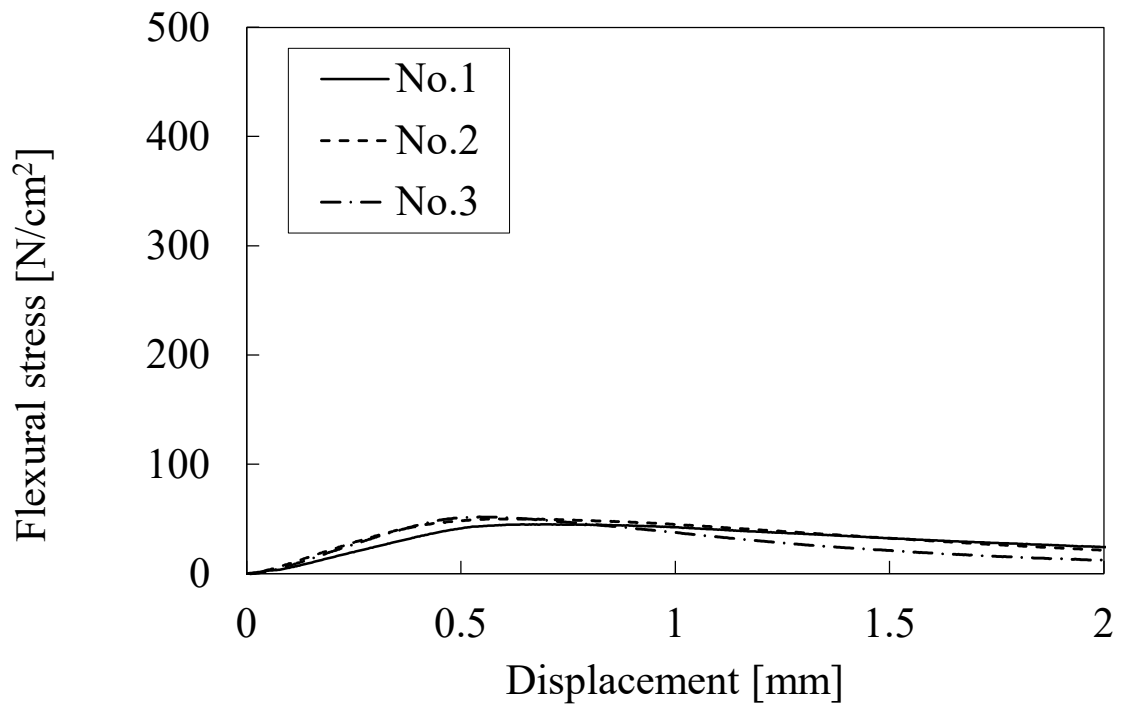


Fig. 3.11 Flexural stress-displacement curves of test specimens before heating.

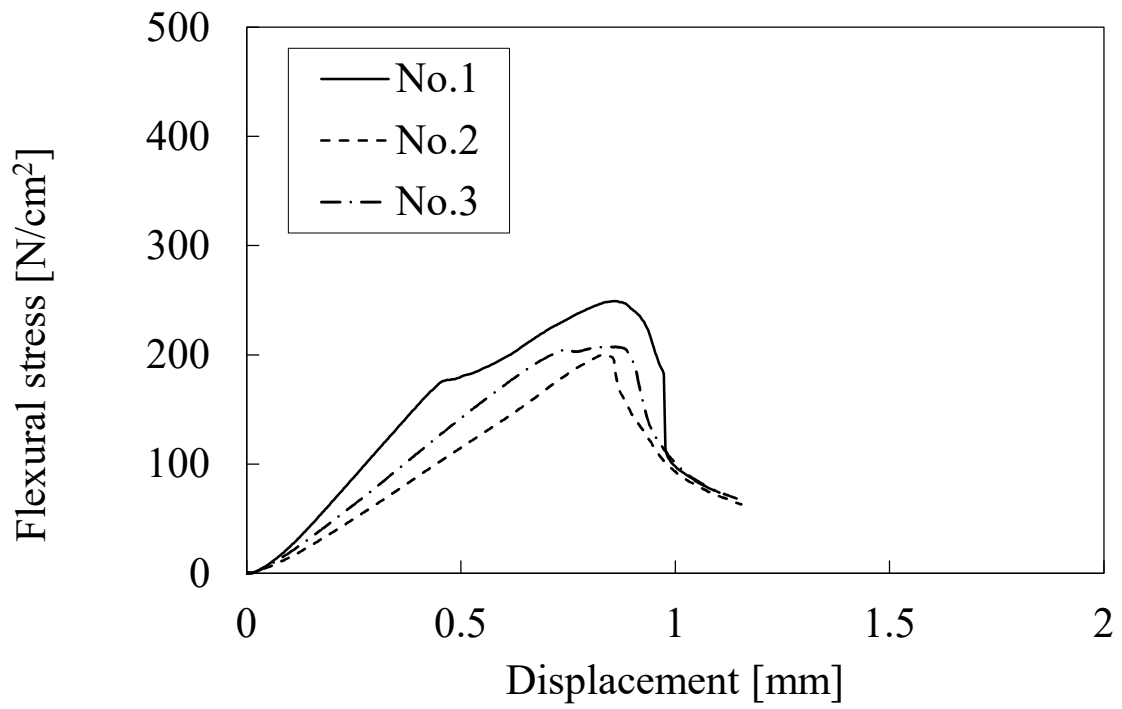


Fig. 3.12 Flexural stress-displacement curves of test specimens after heating at 1200 °C for 25 h.

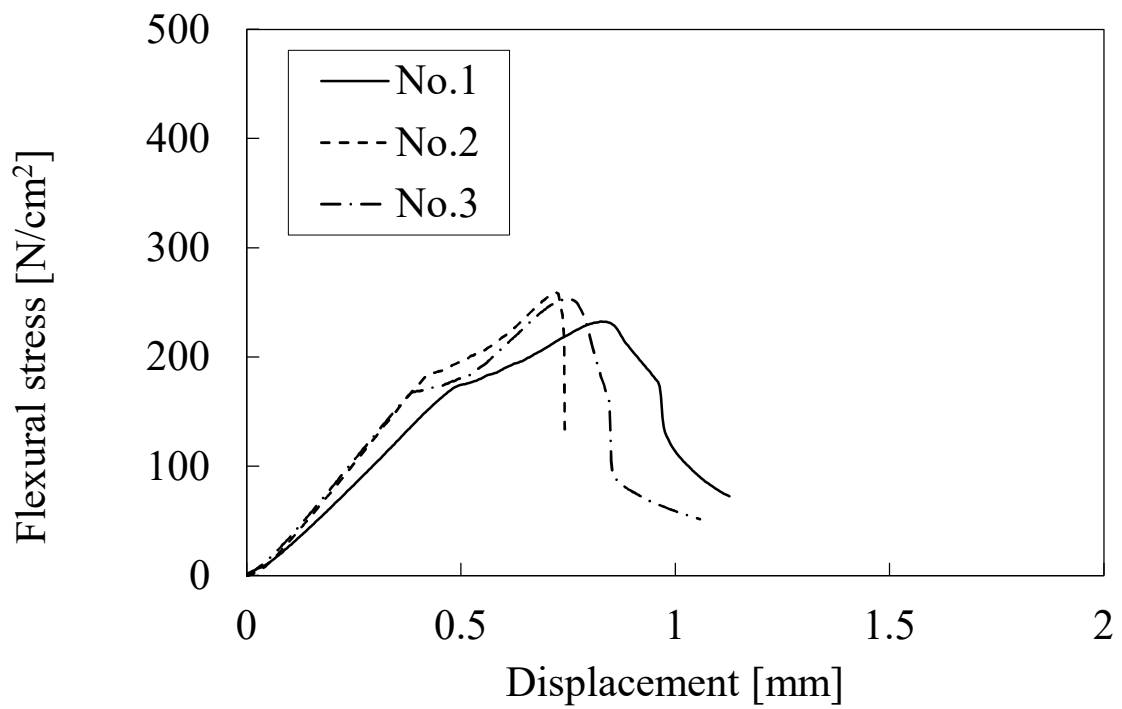


Fig. 3.13 Flexural stress-displacement curves of test specimens after heating at 1200 °C (4th time).

3.3.4 他の断熱材料との熱伝導率の比較

本材料の繰り返し加熱後の熱伝導率を他の断熱材料のそれと比較するため、Fig. 3.14 に、本章で測定したアルミナナノ粒子断熱材料の繰り返し測定 4 回目の熱伝導率測定結果（○印、実線は測定結果から最小二乗法により求めた近似曲線）を再掲する。また、セラミックファイバーの熱伝導率（◆印、実線は測定結果から最小二乗法により求めた近似曲線）を示す。図に示すように、本試験体の 4 回目の測定時の 1000 °C から 1200 °C の熱伝導率は、セラミックファイバーのその半分以上であり、本材料は 1200 °C の高温場で加熱されても、従来の高温用断熱材料よりも十分に低い熱伝導率に保持されることが示された。

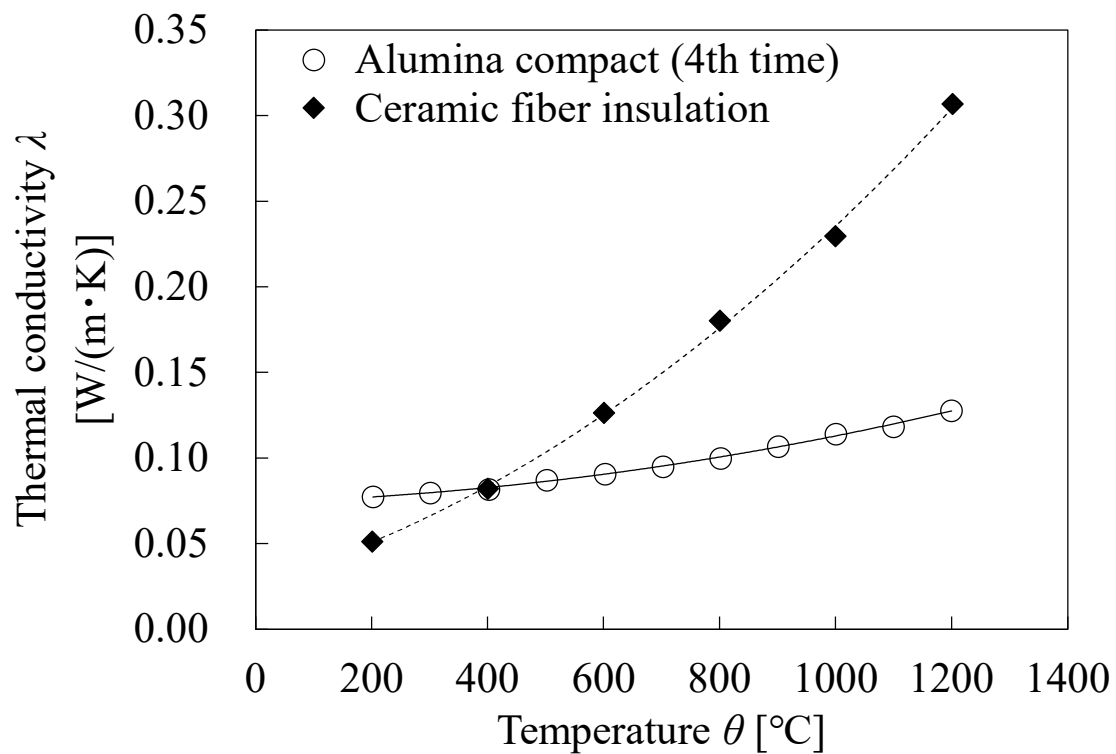


Fig. 3.14 Thermal conductivities of test specimen and ceramic fiber insulation.

3.4 結言

- (1) アルミナナノ粒子断熱材料は、繰り返し測定に伴い熱伝導率が徐々に増大した。ただし、4 回目の測定時の 1200 °C における熱伝導率は 0.13 W/(m・K) 程度であり、従来から使用されているセラミックファイバーのその半分以上の値であった。さらに、1200 °C で加熱処理後の圧縮強度と曲げ強度は、いずれも加熱前に比べて増加した。
- (2) 繰り返し測定に伴う固体伝熱の増大は、高温場での成形体の緻密化とともに粒子間での焼結による固体接触面積の増加によるものと推察された。また、ふく射伝熱の増大は、1200 °C での加熱による炭化ケイ素粉体表面の酸化によって、ふく射の抑制効果が低減したことによるものと考察された。

参考文献

- 1) D. R. Smith, J. G. Hust, Microporous fumed-silica insulation board as a candidate standard reference material of thermal resistance, NISTIR 88-3901, United States of America (1988).
- 2) T. Ohmura, I. Abe, Y. Ito, K. Sato, H. Abe and M. Naito, Journal of the Society of Powder Technology, Japan 46 (2009) 461-466.
- 3) T. Ohmura, Y. Ito, I. Abe, H. Abe and M. Naito, Journal of the Society of Powder Technology, Japan 46 (2009) 806-812.
- 4) J. Ryu, K. Oh, B. Lee, Advanced Materials Research 689 (2013) 403-406.
- 5) T. W. Lian, A. Kondo, T. Kozawa, T. Ohmura, W. Tuan, M. Naito, Journal of Asian Ceramic Societies 6 (2018) 156-161.
- 6) T. Ohmura, T. Tomimura, Engineering Sciences Reports, Kyusyu University, Japan 24 (2002) 313-317.
- 7) T. Ohmura, M. Tsuboi, M. Onodera and T. Tomimura, Reports of institute of advanced material study Kyusyu University 16 (2002) 13-17.
- 8) Japanese Standards Association, JIS R 6252, Japan (2006).
- 9) Japanese Standards Association, JIS A 9510, Japan (2016).

第4章 シリカナノ粒子断熱材料の特性におよぼす加熱温度の影響

4.1 緒言

第2章、第3章では、アルミナナノ粒子断熱材料は、200 °C から 1000 °C までの範囲で 0.06 W/(m・K) 以下と、広い温度域で低い熱伝導率を有することを明らかにした。さらに、最高 1200 °C まで加熱したときの熱伝導率と機械的強度の変化などを詳細に検討し、この断熱材料の 800 °C を超える高温場での利用の可能性を示した。一方、既往の研究では、シリカナノ粒子にセラミック繊維と炭化ケイ素粉体を加え、機械的手法により作製した複合粒子・繊維集合体を圧縮成形することによって、シリカナノ粒子断熱材料が作製されている^{1,2)}。そして、400 °C から 800 °C までの範囲で 0.04 W/(m・K) 以下という非常に低い熱伝導率を有することが報告されている^{1,2)}。したがって、本材料は、800 °C を超える高温場でもアルミナナノ粒子断熱材料よりも低い熱伝導率を有している可能性があると考えられるが、同種の断熱材料を 1000 °C で加熱すると、加熱前よりも体積が 3.5 % から 10.5 % 程度収縮するとの報告もあり³⁾、これを超える高温場では、その特性が変化する可能性がある。しかし、これと同種の材料について、1000 °C 付近での熱伝導率の測定事例²⁾はあるものの、これを超える高温場での熱伝導率やその変化を詳細に検討した事例は見当たらない。

このような背景から、本報では、第2章、第3章のアルミナナノ粒子断熱材料と同様の手法で作製したシリカナノ粒子断熱材料を対象に、最高 1200 °C までの加熱を行い、断熱材料として使用する上で重要な特性である熱伝導率と圧縮強度を測定し、加熱温度がこれらの特性におよぼす影響を検討した。また、高温場での熱伝導率を他の断熱材料と比較することによって、本材料の高温場での利用の可能性についても検討した。

4.2 実験方法

4.2.1 シリカナノ粒子断熱材料の作製

本章では、第2章、第3章と同様の手法より、シリカナノ粒子（AEROSIL 130, Nippon Aerosil）とセラミック繊維（B80, DENKA ALCEN, Al_2O_3 : 80 %, SiO_2 : 20 % を長さ数 cm にして使用）の粒子・繊維集合体に、炭化ケイ素粉体（GMF-6S, Pacific Rundum）を Table 4.1 に示す配合割合で混合し、機械的に処理した後の複合粒子・繊維複合体を 2 MPa で一軸加圧した。そして得られた成形体を、シリカナノ粒子断熱材料として使用した。作製した材料の寸法は約 100 mm × 150 mm , 厚さ 10 mm , かさ密度は約 410 kg/m³ である。この材料を、後述する熱的特性と機械的特性の評価に応じた試験体形状に加工した。

Table 4.1 Composition of the fibrous fumed silica compact.

Material	Compounding ratio [mass%]	Average diameter
Fumed silica nanoparticle	56	21 nm
Ceramic fiber	25	4 μm
SiC particle	19	1.9 μm

4.2.2 熱的特性評価

本材料の熱的特性を評価するにあたり、寸法 25 mm × 60 mm、厚さ 10 mm のサンプルについて、800 °C から 1100 °C まで低温側から順に 100 °C 間隔で各温度につき約 12 時間加熱し、各温度での加熱終了後に一旦常温に戻してから質量および寸法を電子天びんおよびノギスにより測定し、加熱による厚さやかさ密度、空げき率の変化を評価した。その結果を Table 4.2 に示す。表中の（ ）内の数値は、加熱前からの変化率である。表に示すように、本材料は 800 °C までの加熱では厚さ、かさ密度ともにほとんど変化していないが、900 °C を超えると収縮しはじめ、1100 °C での加熱により、厚さは 1.2 % 収縮、かさ密度は 7.4 % 増大、空げき率は 1.4 % 減少した。この結果を参考とし、以下の手順で周期加熱法⁴⁾により各温度の熱拡散率を 4 回繰り返し測定することで、加熱温度が熱的特性におよぼす影響を検討した。

- ・ 加熱前（1 回目）の測定：200 °C から 900 °C までの熱拡散率を低温側から順に連続的に測定した。測定温度は、200 °C から 800 °C までは 100 °C 間隔、800 °C から 900 °C までは 50 °C 間隔とした。
- ・ 900 °C 処理後（2 回目）の測定：200 °C から 1000 °C までの熱拡散率を低温側から順に同様に測定した。測定温度は、200 °C から 900 °C までは 100 °C 間隔、900 °C から 1000 °C までは 50 °C 間隔とした。
- ・ 1000 °C 処理後（3 回目）の測定：200 °C から 1100 °C までの熱拡散率を低温側から順に同様に測定した。測定温度は、200 °C から 1000 °C までは 100 °C 間隔、1000 °C から 1100 °C までは 50 °C 間隔とした。
- ・ 1100 °C 処理後（4 回目）の測定：200 °C から 1100 °C までの熱拡散率を低温側から順に同様に測定した。測定温度は、200 °C から 1100 °C まで 100 °C 間隔とした。

設定温度までの昇温速度は約 10 °C/min とし、昇温時間を含む各温度での測定時間は 10 時間から 24 時間程度とした。ただし、本材料の緻密化が進行すると考えられる 900 °C を超える温度域では、各温度での測定時間を約 24 時間とした。各回の測定終了後の降温速度は制御されておらず、測定終了後から半日程度かけて常温に戻した。したがって、4 回の繰り返し測定で本試

試験体が 900 °C 以上の温度域に晒された時間は、加熱前（1 回目）の測定で約 1 日、900 °C 処理後（2 回目）の測定で約 3 日、1000 °C 処理後（3 回目）の測定で約 4 日、1100 °C 処理後（4 回目）の測定で約 3 日の計 11 日間である。4 回の繰り返し測定には同一の試験体を用い、各回の測定後に一旦常温に戻した後、質量および寸法を電子天びんおよびノギスにより測定してかさ密度を求めた。なお、常温に戻してから質量と寸法の測定を行うまでの間に試験体に水分が吸着することも想定されるため、質量と寸法の測定は、試験体を 105 °C の乾燥機で 24 時間以上保持した後に行った。

各回の熱拡散率 a [m^2/s] の測定結果と別途測定した比熱 c [$\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$] およびかさ密度 ρ [kg/m^3] を用いて Eq. (4.1) より熱伝導率 λ [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] を求めた。

$$\lambda = ac\rho \quad (4.1)$$

ここで、Eq. (4.1) における比熱 c は、成形体から必要量を採取して乳鉢で粉砕した後、直径 5.2 mm、厚さ 1 mm 程度に再び加圧成形したものを試験体とし、示差走査熱量計（DSC）⁵⁾（NETZSCH 社製 STA 449 F3 Jupiter）を使用し、昇温速度 20 °C/min で 200 °C から 1200 °C まで測定した。測定には、寸法 125 mm × 125 mm × 10 mm の成形体を 2 枚重ねた試験体を用いた。なお、作製した成形体は 1 枚の寸法が 100 mm × 150 mm × 10 mm であるため、複数枚の成形体から 100 mm × 125 mm × 10 mm と 25 mm × 125 mm × 10 mm の試験片を各 2 枚切り出し、これらを組み合わせて試験体全体の寸法を 125 mm × 125 mm × 20 mm とした。

1100 °C 処理後（4 回の熱拡散率測定後）の試験体は、一旦、寸法 60 mm × 60 mm に加工して後述する機械的特性を測定した。さらにこの試験体を 1200 °C で加熱した場合の熱的特性におよぼす影響を検討するため、1200 °C で約 24 時間加熱した後、200 °C から 1200 °C までの熱拡散率を低温側から順に 200 °C 間隔で測定した。なお、1200 °C での加熱により成形体表面に収縮に伴う凹凸が生じたことから、両面を粒度 P100 のアルミナ質研磨材⁶⁾で研磨し、寸法 60 mm × 60 mm × 5 mm 程度の大きさにしたものを 4 枚積層し、これを周期加熱法装置の中央部分に配置

した。この周囲には、同様に 1200 °C で約 24 時間加熱し適当な大きさに加工した成形体を配置し、試験体全体の寸法を約 125 mm × 125 mm × 20 mm とした。

4.2.3 熱伝導率解析

熱拡散率測定時の加熱温度が本材料の熱的特性におよぼす影響を検討するため、第 2 章、第 3 章と同様の熱伝導率解析方法⁷⁾を用い、絶対温度 T [K]の 3 乗と真空下での熱伝導率 λ_v [W/(m·K)]との関係 (T^3 - λ_v) の近似直線とかさ密度 ρ [kg/m³], および Eq. (4.2) の関係より、固体とふく射のそれぞれに寄与する係数を求めた。

$$\lambda_v = \lambda - \lambda_g = A\rho + \frac{B}{\rho}T^3 \quad (4.2)$$

ここで、 A は固体伝熱に寄与する係数 [W·m²/(kg·K)], B はふく射伝熱に寄与する係数 [W·kg/(m⁴·K⁴)], λ_g は成形体内部に存在する気体の熱伝導率 [W/(m·K)]である。今回使用した装置では真空下での熱伝導率測定ができないため、本成形体と同様の手法で作製した試験体の測定によって得られた熱伝導率 (λ_g) 0.00926 W/(m·K)¹⁾を用いるとともに、Eq. (4.2) より大気圧下での熱伝導率 λ から気体が寄与する熱伝導率 λ_g を差し引いた値を λ_v とした。また、本解析では、試験体のかさ密度の変化が小さいと考えられる 200 °C から 900 °C までの 100 °C 間隔の測定結果を用いるとともに、4 回の熱拡散率測定により、気体が寄与する熱伝導率 λ_g は変化していないと仮定した。

Table 4.2 Thickness, density, and porosity of test sample before and after heating.

Item	Thickness [mm]	Density [kg/m ³]	Porosity [-]
Before heating	10.08	405	0.850
After heating at 800 °C	10.08 (0.0 %)	403 (-0.5 %)	0.850 (0.0 %)
After heating at 900 °C	10.05 (-0.3 %)	406 (+0.2 %)	0.849 (-0.1 %)
After heating at 1000 °C	10.06 (-0.2 %)	412 (+1.7 %)	0.847 (-0.4 %)
After heating at 1100 °C	9.96 (-1.2 %)	435 (+7.4 %)	0.838 (-1.4 %)

4.2.4 機械的特性評価

第 2 章，第 3 章と同様に，加熱前と加熱後の成形体を試験体とし，それぞれの圧縮強度を測定することで加熱温度が機械的特性におよぼす影響を検討した。加熱後の試験体は，前述した 4 回目の熱拡散率測定終了後のものに加え，900 °C および 1000 °C でそれぞれ約 24 時間加熱したものの計 3 種類とした。試験体の寸法は 60 mm × 60 mm ，厚さは約 10 mm とし，試験体数は各 3 個とした。

また，第 3 章と同様，各試験体は粒度 P400 のアルミナ質研磨材⁶⁾で両表面を研磨して平滑な状態に仕上げた後，低荷重用万能材料試験機（INSTRON 社製 Model 5582）により圧縮強度を測定した。圧縮速度は 4 mm/min とし，試験体の圧縮変形率が 5 % に到達したときの圧縮力を最大力 F [N] とし，Eq. (4.3) によって 5 % 変形時の圧縮強度 σ_c [N/cm²] を算出した。

$$\sigma_c = \frac{F}{S} \quad (4.3)$$

ここで， S は試験片の断面積 [cm²] である。

4.3 特性評価結果および考察

4.3.1 加熱温度が熱的特性におよぼす影響

Fig. 4.1 に，各温度における試験体の比熱の変化を示す。比熱は温度とともに緩やかに上昇することがわかる。Fig. 4.2 に，加熱前（1 回目）の測定から 1100 °C 処理後（4 回目）の測定までの各温度における試験体の熱拡散率の変化を示す。各測定回の熱拡散率は，温度の低い領域では緩やかに増加し，温度の上昇とともにその増加割合が大きくなることがわかる。また，各温度の熱拡散率は，加熱前の測定と 900 °C 処理後の測定ではほとんど差異がないが，1000 °C 処理後の測定から増加しはじめ，1100 °C 処理後の測定でさらに増大することがわかる。

次に，加熱前の測定から 1100 °C 処理後の測定までの熱拡散率測定前後における試験体の厚

さ、かさ密度および空げき率の測定結果を Table 4.3 に示す。表中の () 内の数値は、加熱前からの変化率である。表に示すように、本試験体は熱拡散率の測定を繰り返す毎に厚さと空げき率は減少し、かさ密度は増加していることから、加熱温度の上昇とともに試験体の緻密化が進行していることが考察される。

そこで本章では、第 3 章と同様に、周期加熱法により得られた熱拡散率に対して、測定開始前の厚さとかさ密度を使って熱伝導率を算出した。Table 4.3 に示すように、厚さとかさ密度は、各回の測定終了後に変化しているため、例えば、1000 °C 処理後（3 回目）の測定では 900 °C 処理後（2 回目）の測定終了後に常温で測定した厚さとかさ密度を使用して熱伝導率を算出している。本来であれば、連続測定中の各温度で厚さとかさ密度がわずかに変化するため、その補正が必要である。しかし、試験的に一部の温度で検討したところ、その差は 2 % 程度と小さく、ここでは各測定回の開始前に測定した厚さとかさ密度を用いて、熱拡散率と熱伝導率を近似的に求めた。

本試験体の熱伝導率は、Fig. 4.3 に示すように加熱前（1 回目）の測定の 200 °C から 900 °C の温度範囲では、0.032 W/(m・K) から 0.051 W/(m・K) 程度の低い値を示し、温度の影響は小さい結果となった。また、900 °C 処理後の測定の 200 °C から 900 °C までの熱伝導率は 1 回目のそれとほぼ一致し、本試験体は 900 °C の高温場で 1 日程度加熱しても、その熱伝導率はほとんど変化しないことがわかった。一方、1000 °C 処理後の測定の 200 °C から 900 °C までの熱伝導率は加熱前のその 1.1 倍程度に増大しており、一旦 1000 °C で加熱すると熱伝導率がわずかに高くなることがわかった。また、加熱温度が 1050 °C を超えるとそれ以下の温度よりも熱伝導率の増加割合が急激に大きくなり、1000 °C 処理後の測定での 1100 °C の熱伝導率は 1000 °C のその約 1.5 倍に増大した。さらに、1100 °C 処理後（4 回目）の測定の 200 °C から 900 °C までの熱伝導率は加熱前の各温度のその 1.3 倍から 1.5 倍程度に増大した。

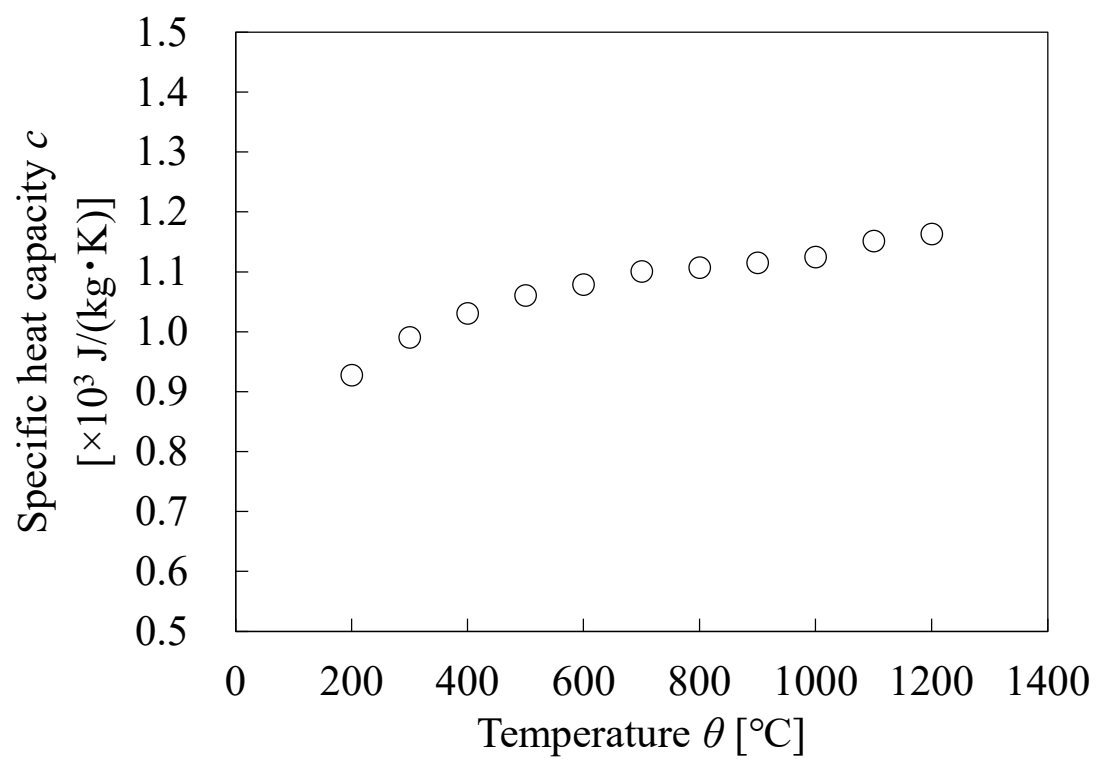


Fig. 4.1 Specific heat capacities of test specimen.

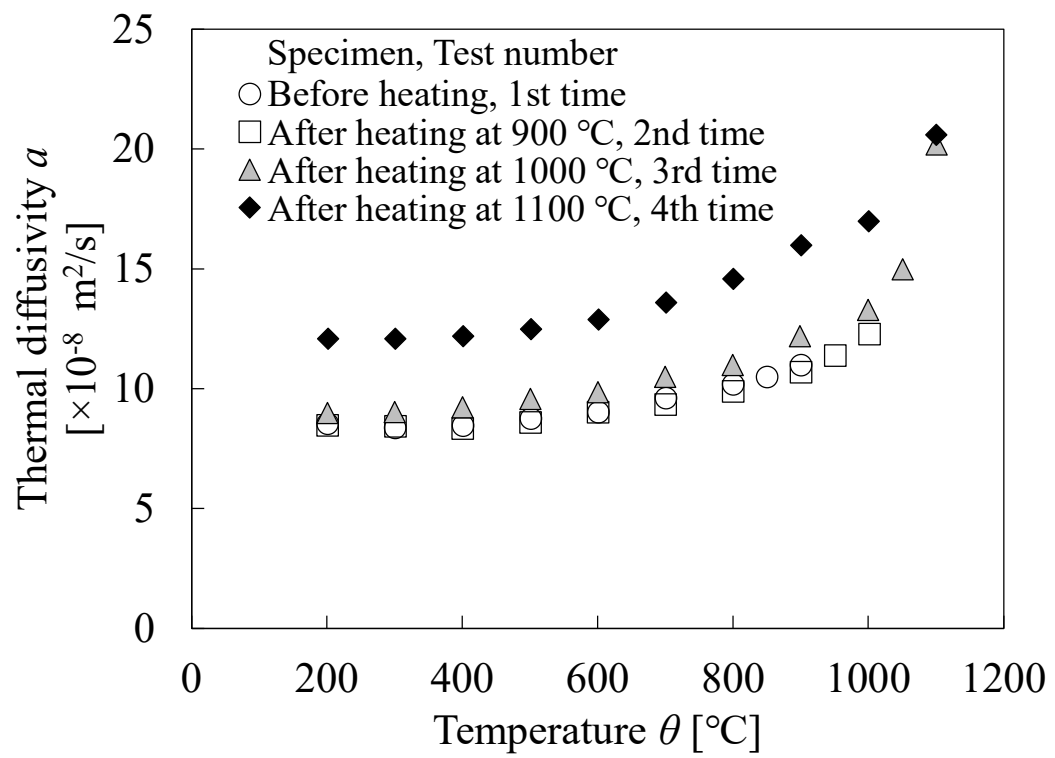


Fig. 4.2 Thermal diffusivities of test specimen.

Table 4.3 Thickness, density, and porosity of test specimen before and after heating.

Item	Thickness [mm]	Density [kg/m ³]	Porosity [-]
Before heating	10.11	407	0.849
After heating at 900 °C (1st time)	10.01 (-1.0 %)	414 (+1.7 %)	0.846 (-0.4 %)
After heating at 1000 °C (2nd time)	9.99 (-1.2 %)	423 (+3.9 %)	0.843 (-0.7 %)
After heating at 1100 °C (3rd time)	9.17 (-9.3 %)	474 (+16.5 %)	0.824 (-2.9 %)
After heating at 1100 °C (4th time)	8.69 (-14.0 %)	508 (+24.8 %)	0.811 (-4.5 %)

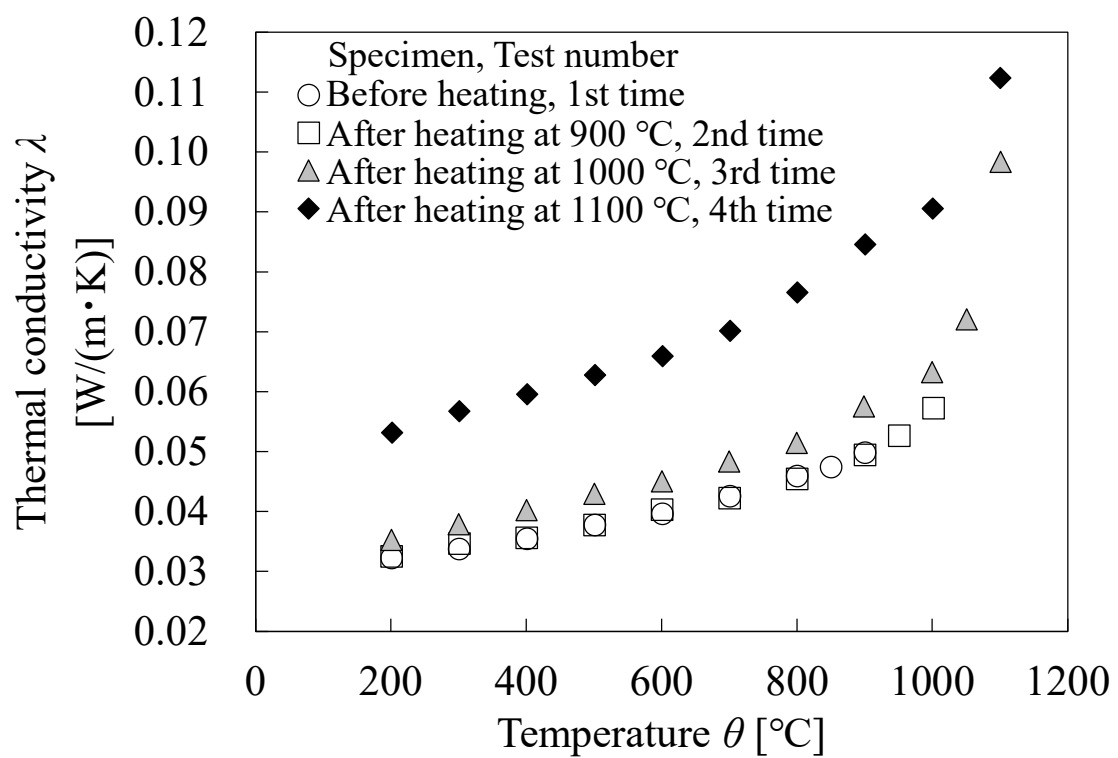


Fig. 4.3 Thermal conductivities of test specimen.

4.3.2 加熱温度による熱伝導率変化の解析

試験体の測定時の絶対温度の3乗 (T^3) と λ_v の関係を Fig. 4.4 に、図の結果に Eq. (4.2) を適用して求めた係数 A を Table 4.4 に示す。表に示すように、本材料の固体伝熱に寄与する係数 A は 1000 °C 処理後の測定から増大し、1100 °C まで加熱した後の4回目の測定で著しく増大することがわかった。1回目の測定に対する増加割合は、3回目で1.1倍、4回目で約1.6倍であり、加熱温度が高くなるほど増加割合が大きくなる傾向が認められた。

この結果をより詳細に検討するため、加熱前と加熱後（900 °Cで24時間加熱後、1000 °Cで24時間加熱後、1100 °C処理後（4回の熱拡散率測定後）、ならびに1200 °Cで24時間加熱後）の成形体について、それぞれ表層面から2 mm程度の深さの層を切り出して、走査型電子顕微鏡（SEM）（株式会社日立ハイテクノロジーズ製 SEM Su-6600）により形態観察した。その結果を Fig. 4.5 に示す。

900 °Cと1000 °Cでそれぞれ約24時間加熱した後の成形体の画像（Fig. 4.5 (b)と(c)）を見ると、いずれも加熱前の成形体（Fig. 4.5 (a)）と微構造の明確な差異は見られていない。一方、1100 °Cで4回目の熱拡散率測定後の成形体（Fig. 4.5 (d)）と1200 °C処理後の成形体（Fig. 4.5 (e)）の実線で囲った領域のように、加熱前よりも凝集構造領域同士が連結しているような様子も観察される。今回の観察では微構造の明確な変化までは確認できていないが、本材料は1100 °C以上で加熱することによって、このような凝集構造領域同士が連結したような領域が広がり、固体伝熱が急激に増大したものと推察される。したがって、1100 °C以上の高温に晒されると、低熱伝導率効果を発揮するナノ粒子構造体が崩れはじめてしまう可能性が考えられる。

次に、係数 A と同様、Fig. 4.4 の結果に式 Eq. (4.2) を適用して求めた係数 B を Table 4.4 に示す。Table 4.4 に示すように、本材料のふく射伝熱に寄与する係数 B も、1000 °C 処理後の測定では加熱前の1.3倍、1100 °C 処理後の測定では加熱前の約2.0倍となり、加熱温度が高くなるほど増加割合が大きくなる結果となった。第3章では、加熱による係数 B の変化には、炭化ケイ素粉体の表面に酸化被膜が形成されることが大きく寄与すると考察した。そこで、本結果に対しても、試験体の質量変化より、加熱による炭化ケイ素粉体の酸化の程度を検討した。

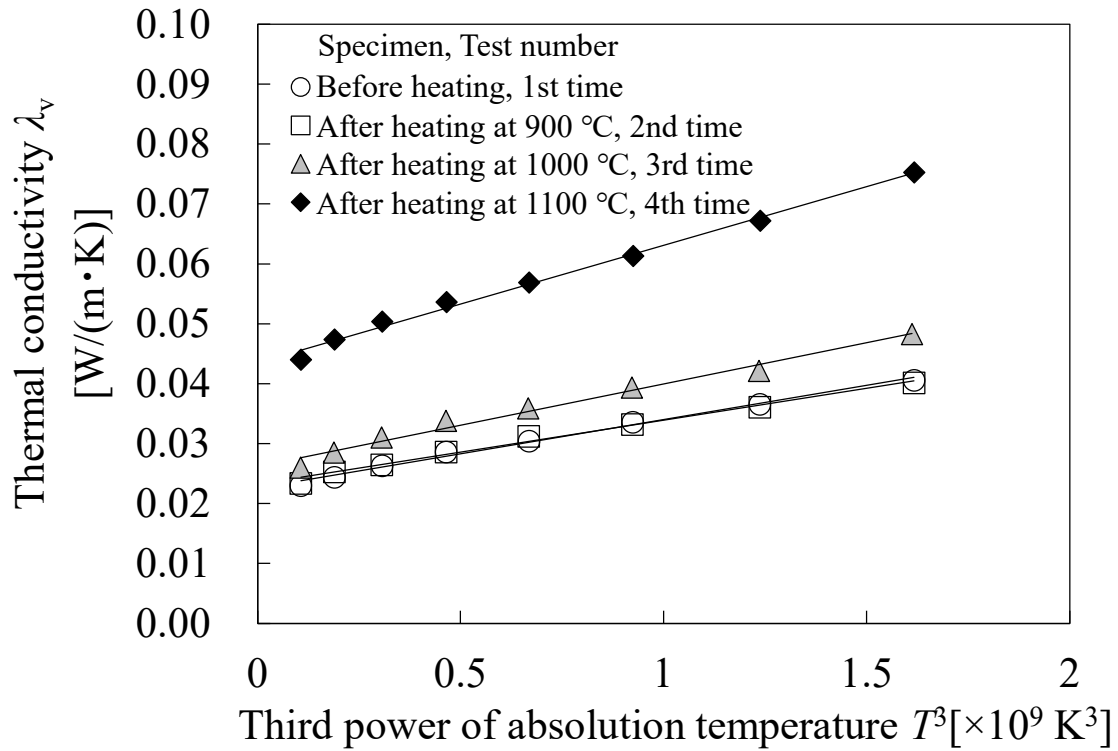


Fig. 4.4 Relationship between third power of absolute temperature and thermal conductivity.

Table 4.4 Calculation results of both coefficients A and B .

Specimen, Test number	Coefficient	
	$A [\text{W} \cdot \text{m}^2/(\text{kg} \cdot \text{K})]$	$B [\text{W} \cdot \text{kg}/(\text{m}^4 \cdot \text{K}^4)]$
Before heating, 1st time	5.6×10^{-5}	4.6×10^{-9}
After heating at 900 °C, 2nd time	5.6×10^{-5}	4.4×10^{-9}
After heating at 1000 °C, 3rd time	6.2×10^{-5}	5.8×10^{-9}
After heating at 1100 °C, 4th time	9.2×10^{-5}	9.3×10^{-9}

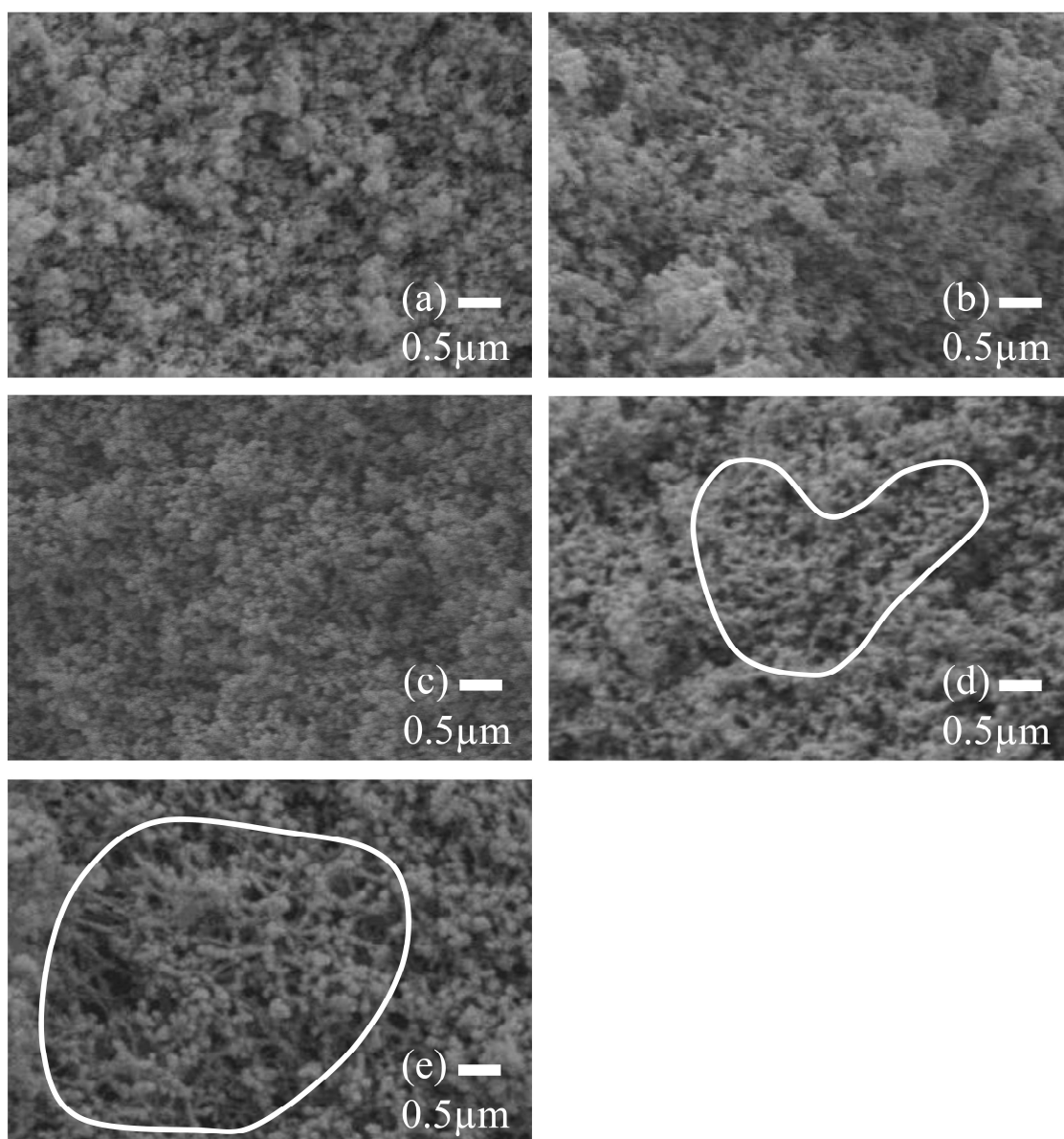


Fig. 4.5 SEM images of the fracture surface of the compacts:

(a) compact before heating, (b) compact after heating at 900 °C, (c) compact after heating at 1000 °C,
 (d) compact after heating at 1100 °C (4th time), (e) compact after heating at 1200 °C.

Table 4.5 に試験体の加熱による質量変化率の測定結果を示す。表から明らかなように、試験体の質量は測定回毎に徐々に増え、1100 °C 処理後（4 回の熱拡散率測定後）には加熱前から 5.9 mass% 増加した。第 3 章で検討したアルミナナノ粒子断熱材料も 900 °C 以上の加熱により質量増加が認められており、本材料も 900 °C 以上で加熱すると炭化ケイ素粉体の表面に酸化被膜が形成されて屈折率が変化し、これによりふく射伝熱の抑制効果が低下し、3 回目の測定と 4 回目の測定で係数 B が増大したものと考察される。

ここで、この 5.9 mass% の質量増加がすべて試験体中の炭化ケイ素粉体表面の酸化（ SiO_2 ）被膜によるものと仮定する。加熱前の試験体に含まれる炭化ケイ素粉体の割合は 19 mass% であるから、この加熱により炭化ケイ素粉体に由来する成分の質量は約 31 mass% 増加したことになる。 SiC の分子量は約 40、 SiO_2 のそれは約 60 であるから、炭化ケイ素粉体は加熱後、 SiC と SiO_2 との割合がモル比で 0.38 : 0.62 程度の状態に変化したと推定される。

Table 4.5 Mass change rate of test specimen after heating.

Item	Mass change rate [mass%]
After heating at 900 °C (1st time)	+1.0
After heating at 1000 °C (2nd time)	+2.7
After heating at 1100 °C (3rd time)	+5.1
After heating at 1100 °C (4th time)	+5.9

4.3.3 加熱温度が機械的特性におよぼす影響

試験体の加熱に伴う 5 % 変形時の圧縮強度の測定結果を Fig. 4.6 に、応力-ひずみ曲線を Fig. 4.7 から Fig. 4.10 に示す。Fig. 4.6 中の○印は三つの試験体の測定結果の平均値，エラーバーはその標準偏差である。加熱前の試験体の圧縮強度の平均値は 22.2 N/cm^2 であった。断熱材料の種類や測定条件が異なるため単純な比較はできないが，この値は JIS A 9510⁸⁾ で規定される無機多孔質断熱材料の圧縮強度の規格値を若干下回る。一方，本試験体を一旦 900°C で約 24 時間加熱すると，その強度の平均値は 37.1 N/cm^2 となり加熱前の約 1.7 倍に増大し，JIS A 9510 の規格値を満たす値となった。

この原因を考察するため，Table 4.3 の加熱による試験体のかさ密度の変化を見ると， 900°C 処理後のかさ密度は加熱前のそれに比べて約 1.7 % 増加しているが，強度の増加率よりは明らかに小さい。また，Fig. 4.5 から加熱前後で明確な微構造の差は認められない。したがって， 900°C 処理後の圧縮強度の増加には，かさ密度の増加に加えて，SEM では観察できない程度のナノ粒子間のわずかな焼結が影響しているものと推察される。

なお，本試験体を 1000°C で 24 時間加熱すると，圧縮強度の平均値は 47.2 N/cm^2 と加熱前のその約 2.1 倍になっており，加熱温度が高くなるほど圧縮強度が増大することがわかった。また， 1100°C 処理後（4 回の熱拡散率測定後）の試験体の圧縮強度の平均値は 221.8 N/cm^2 と加熱前のその約 10 倍に達したが，このときの試験体のかさ密度は，Table 4.3 に示すように測定前の試験体に対して 24.8 % の増加であった。さらに，Fig. 4.5 では温度とともに凝集構造領域同士が連結したと思われる領域が広がるような様子が観察され，Table 4.4 では係数 A が増大していくことから，試験体のかさ密度の増大や微構造の変化によって強度の著しい増大が引き起こされ，これに伴い固体伝熱も増大したものと推察される。

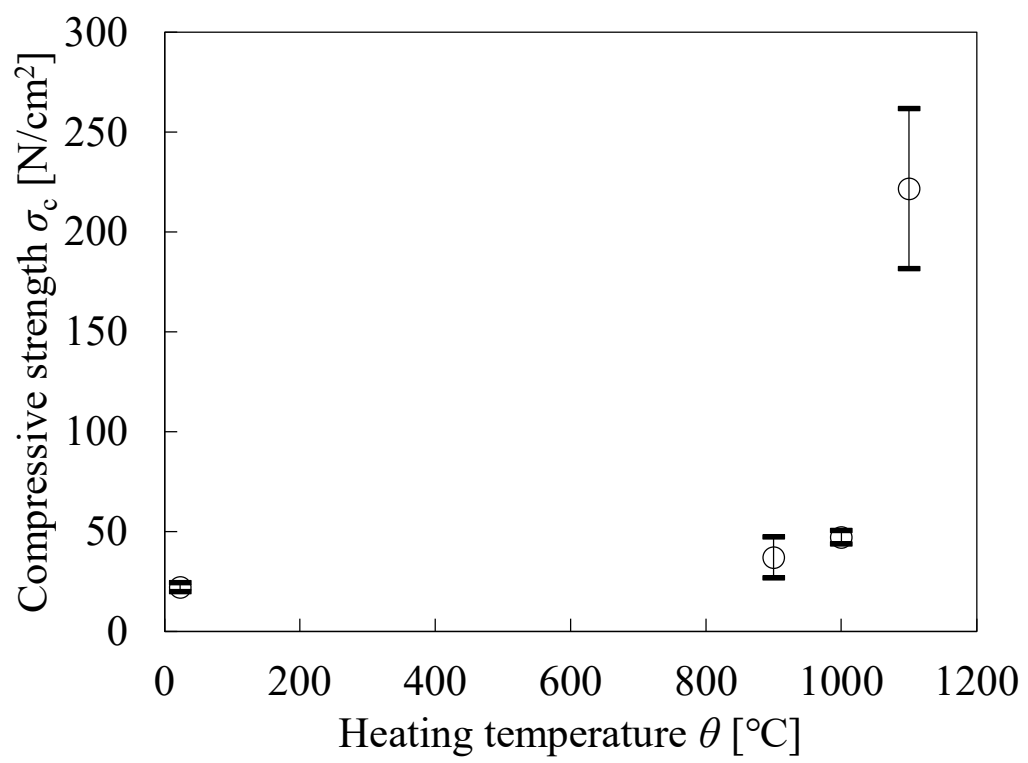


Fig. 4.6 Measurement results of compressive strength at 5 % strain.

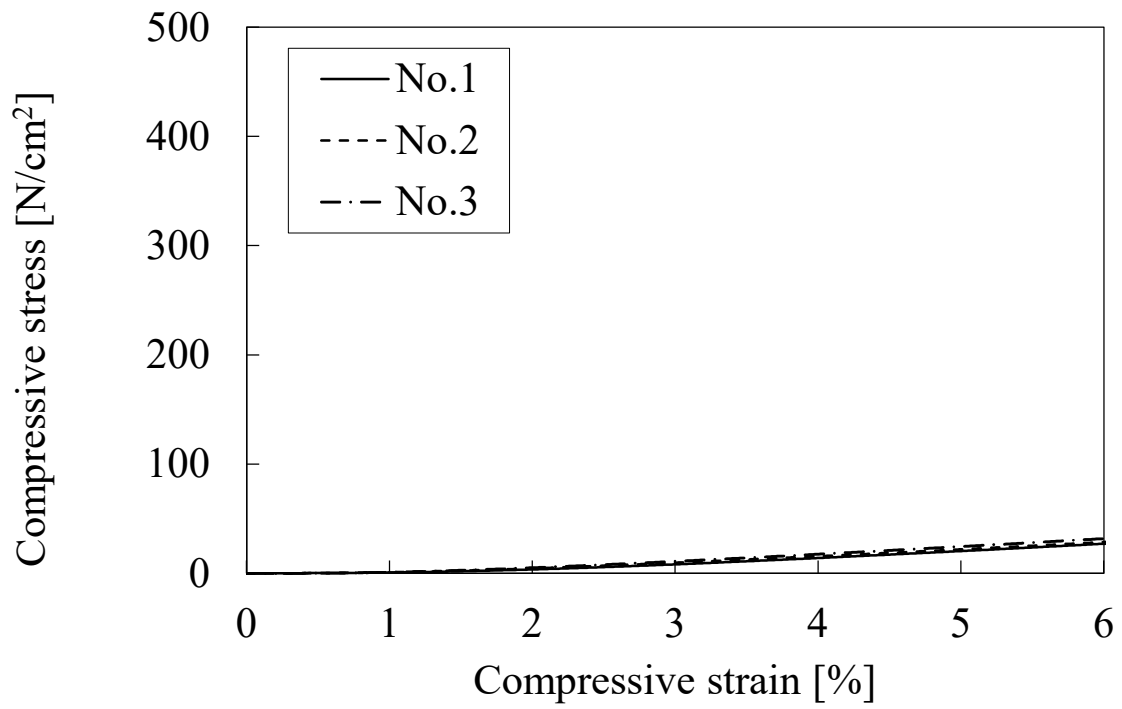


Fig. 4.7 Compressive stress-strain curves of test specimens before heating.

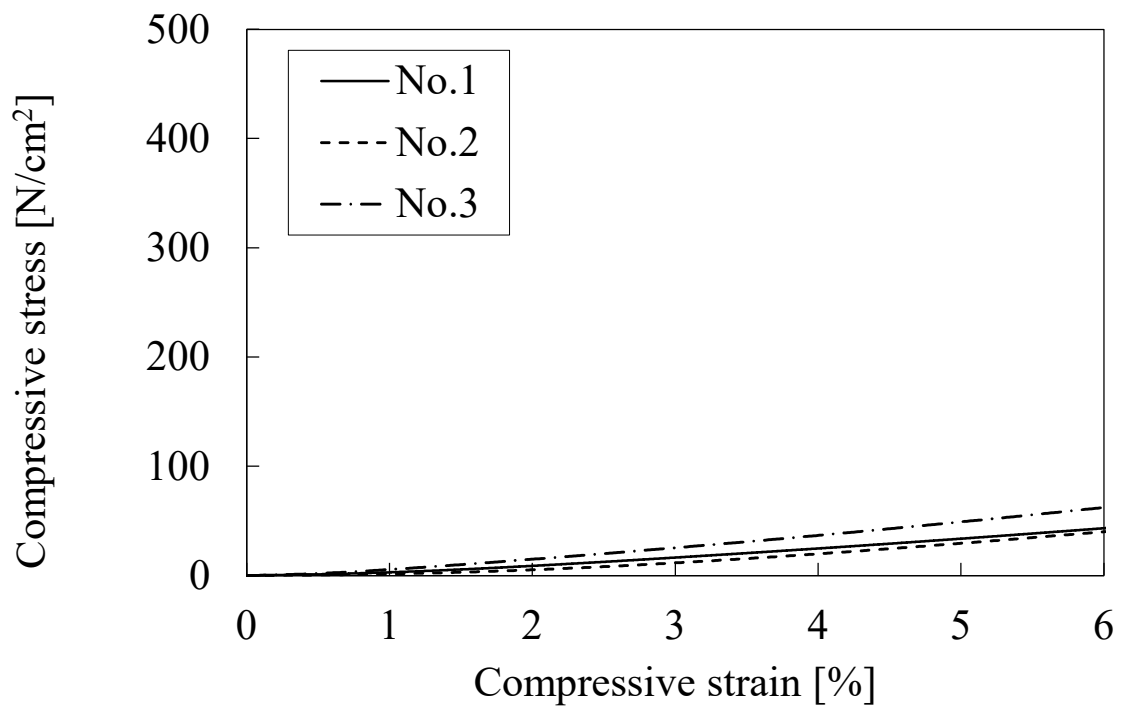


Fig. 4.8 Compressive stress-strain curves of test specimens after heating at 900 °C for 24 h.

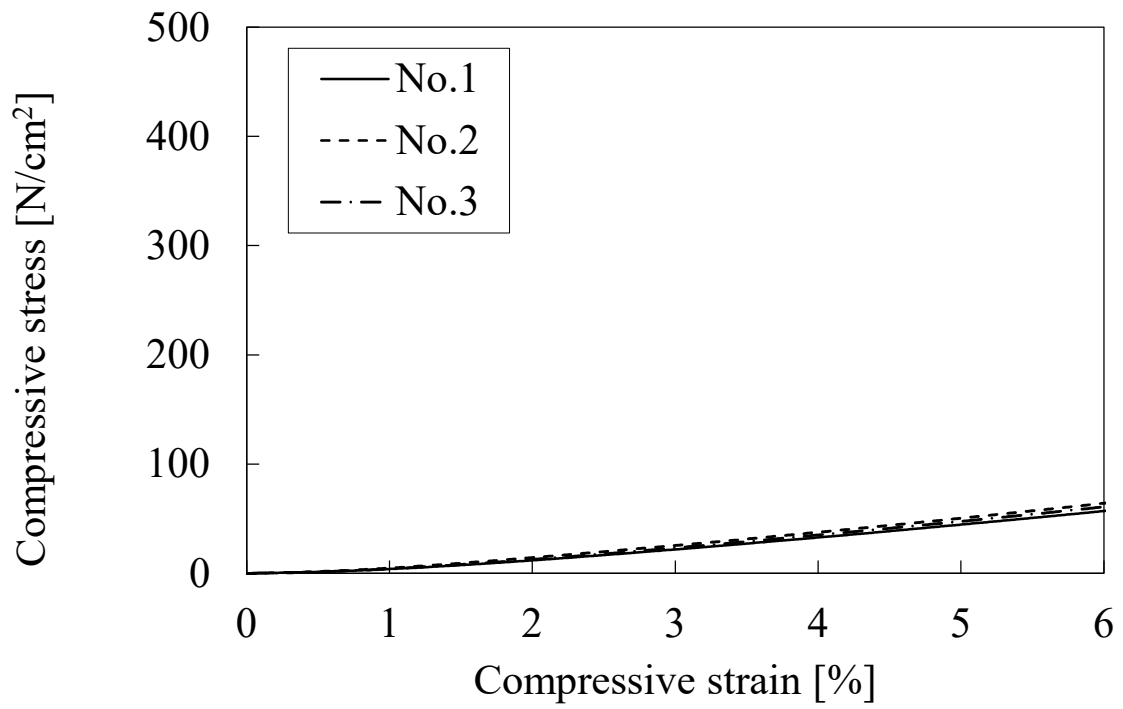


Fig. 4.9 Compressive stress-strain curves of test specimens after heating at 1000 °C for 24 h.

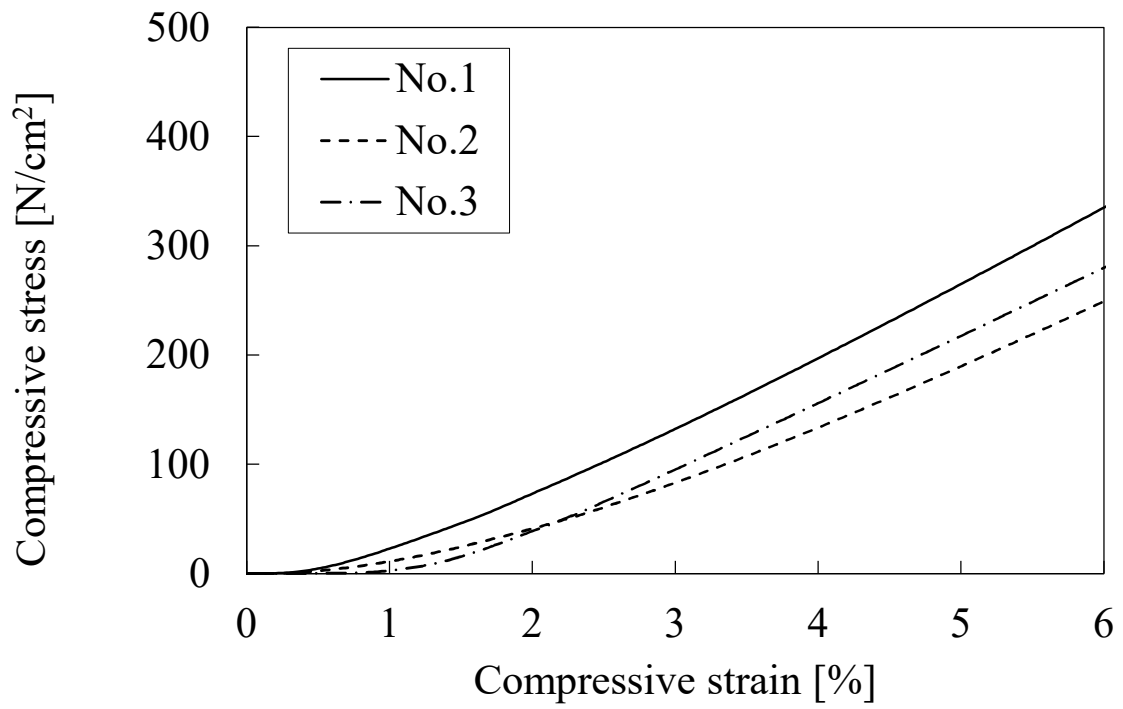


Fig. 4.10 Compressive stress-strain curves of test specimens after heating at 1100 °C (4th time).

4.3.4 他の断熱材料との熱伝導率の比較

本材料の繰り返し加熱後の熱伝導率を他の断熱材料のそれと比較するため、Fig. 4.11 に、本章で測定したシリカナノ粒子断熱材料の 1100 °C 処理後（4 回目）の熱伝導率測定結果（○印）と、第 3 章で測定したアルミナナノ粒子断熱材料の 1200 °C 処理後（4 回目）の熱伝導率測定結果（▲印、実線は測定結果から最小二乗法により求めた近似曲線）を再掲する。図に示すように、1100 °C 処理後の本試験体の熱伝導率は 1100 °C においてもアルミナナノ粒子断熱材料の 1200 °C 処理後（4 回目）の測定のそれよりも低い熱伝導率に保持されることがわかる。

また、Fig. 4.11 に、本章で測定したシリカナノ粒子断熱材料の 1200 °C 処理後（5 回目）の熱伝導率測定結果（□印）を示す。本測定前の試験体のかさ密度は 781 kg/m³ である。図に示すように、1200 °C 処理後の測定（□印）では 1200 °C の熱伝導率が約 0.29 W/m·K に増大した。これは、第 3 章で測定したアルミナナノ粒子断熱材料の 1200 °C 処理後（4 回目）のその 2 倍を超える値である。なお、本測定後の試験体は、その測定前に比べ厚さは 5.9 % 収縮し、かさ密度は 7.6 % 増大しており、さらに緻密化が進行していることがわかった。以上の試験体のかさ密度の増加とともに、SEM 画像（Fig. 4.5 (e)）に示すような微構造変化が、本材料の熱伝導率の著しい増大に寄与したものと推察される。

一方、アルミナナノ粒子断熱材料は、1200 °C までの温度で 4 回目の熱拡散率測定を行っても、1200 °C で 0.12 W/(m·K) 程度の低い熱伝導率を保持している。したがって、使用するナノ粒子の熱的特性によって、高温場での熱伝導率は大きく影響を受けることが明らかになった。なお、両ナノ粒子の融点は、シリカナノ粒子（AEROSIL 130）が約 1700 °C⁹⁾、アルミナナノ粒子（AEROXIDE Alu 130）が約 2050 °C¹⁰⁾であることから、後者を用いた断熱材料の方がより高温用として適しているものと考察される。このことは、より耐熱性のあるナノ粒子を用いることによって、さらに高温場で使用できる高性能の断熱材料を開発できる可能性のあることを示唆している。

次に、Fig. 4.11 に、第 3 章で測定したセラミックファイバーの熱伝導率（◆印、破線は測定結果から最小二乗法により求めた近似曲線）を再掲する。図に示すように、本試験体の 1100 °C

処理後（４回目）の測定時の 1000 °C の熱伝導率は，セラミックファイバーのそのの半分以下であり，本材料は 1100 °C で加熱されても，従来の高温用断熱材料よりも十分に低い熱伝導率に保持されることがわかった。

今後さらに長期間の測定による検討が必要であるが，本材料は 1000 °C 以下の温度範囲であれば，アルミナナノ粒子断熱材料や従来の高温用断熱材料よりも低い熱伝導率に保持されるものと考えられる。

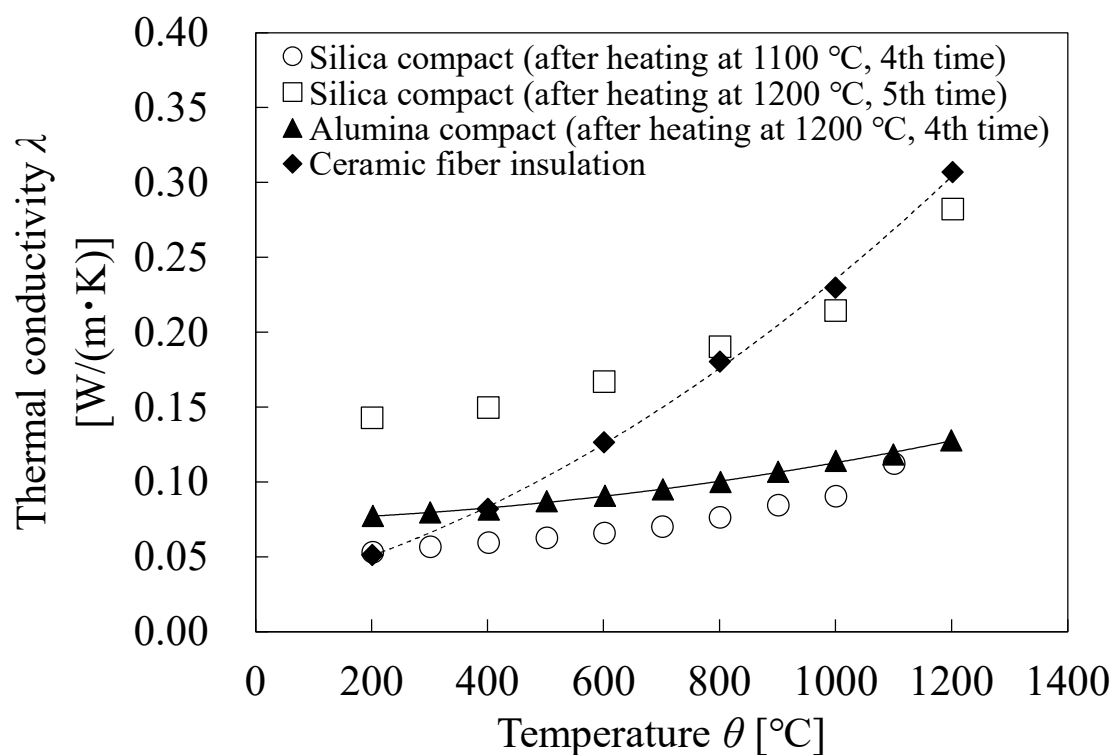


Fig. 4.11 Thermal conductivities of test specimen and other thermal insulation materials.

4.4 結言

- (1) シリカナノ粒子断熱材料の 200 °C から 900 °C までの熱伝導率は、0.034 W/(m・K) から 0.051 W/(m・K) と低い値に保持された。また、本材料を 900 °C で加熱した場合、熱伝導率は加熱前から変化しなかったが、圧縮強度は加熱前の約 1.7 倍に増大した。
- (2) シリカナノ粒子断熱材料は、1000 °C を超える温度での繰り返し測定に伴い熱伝導率が徐々に増大した。ただし、1100 °C 処理後の測定時の 1100 °C における熱伝導率は 0.11 W/(m・K) 程度であり、アルミナナノ粒子断熱材料の 1200 °C 処理後（4 回目）のそれよりも低い値に保持された。また、この値は、従来から広く使用されているセラミックファイバーのその半分以上であった。
- (3) シリカナノ粒子断熱材料を 1200 °C で加熱すると、成形体のかさ密度の増大に加え、凝集構造領域同士が連結することで、熱伝導率が大きく増加したと推察された。一方、アルミナナノ粒子断熱材料は 1200 °C で加熱した後も低熱伝導率を維持したことから、ナノ粒子の熱的特性が高温場での熱伝導率に大きく影響することが示唆された。

参考文献

- 1) T. Ohmura, I. Abe, Y. Ito, K. Sato, H. Abe and M. Naito, Journal of the Society of Powder Technology, Japan 46 (2009) 461-466.
- 2) T. Ohmura, Y. Ito, I. Abe, H. Abe and M. Naito, Journal of the Society of Powder Technology, Japan 46 (2009) 806-812.
- 3) J. Feng, Y. Yan, D. Chen, W. Ni, J. Yang, S. Ma, W. Mo, Composites Part B: Engineering 42 (2011) 1821-1825.
- 4) T. Ohmura, T. Tomimura, Engineering Sciences Reports, Kyusyu University, Japan 24 (2002) 313-317.
- 5) Japanese Standards Association, JIS R 1672, Japan (2006).
- 6) Japanese Standards Association, JIS R 6252, Japan (2006).
- 7) T. Ohmura, M. Tsuboi, M. Onodera and T. Tomimura, Reports of institute of advanced material study Kyusyu University 16 (2002) 13-17.
- 8) Japanese Standards Association, JIS A 9510, Japan (2016).
- 9) Evonik Industries AG, Safety data sheet of AEROSIL 130 (2018).
- 10) Evonik Industries AG, Safety data sheet of AEROXIDE Alu 130 (2016).

第 5 章 高温用断熱材料の新たな熱伝導率評価方法の検討

5.1 緒言

第 1 章で述べたとおり，断熱材料の標準的な熱伝導率測定方法は保護熱板法である。しかし，その測定温度範囲は常用で室温から 600 °C 程度までであり，現在，これを超える温度域で測定できる方法は，熱線法や周期加熱法などに限られている。そのため，600 °C を超える温度域での測定の妥当性を評価する上でも，信頼性の高いさまざまな測定方法の開発が望まれている。

保護熱板法は，熱板の測定領域内（主熱板）に均一な温度場を作ることで，加熱板側から冷却熱板側への一次元熱流を実現し，フーリエの式を適用して熱伝導率を求めている。そのために，主熱板の周囲に保護熱板を設置し，主熱板と保護熱板を等温に制御するといった極めて複雑な機構をとる必要がある。さらに熱板は全て金属製にすることでより均一な面内温度分布を確保している。しかしながら，このような金属性熱板を使用することが，最高使用温度を 600°C 程度にしてしまっている。そこで保護熱板法よりも単純な機構を有し，簡単に自作でき，保護熱板法や周期加熱法と同程度の精度で測定できるとともに，より広い温度域で熱伝導率を評価できる方法を検討することにした。

本研究では，熱板の上に試験体を重ねて設置していくだけの簡単な構造を有し，熱板全体を測定領域とする方法を検討した¹⁾。この場合，熱板の端部は雰囲気温度の影響を受けるため，測定領域内の温度は均一とならず，そのため試験体内に流入した熱流は，加熱板から冷却熱板側への一次元的な熱流とそれ以外の方向への熱流になると考えられる。そこで，両熱流を精度良く分離できれば，厚さ方向への熱流を得ることができ，厚さ方向の熱伝導率が測定できるとの考えに至った。この考え方をベースにして，厚さ方向の熱伝導率を測定する方法を提案した。以下，この方法を「熱流分離法」という。本研究では，熱板寸法の異なる装置を 2 台作製し，複数の高温用断熱材料の測定を行い，保護熱板法や周期加熱法などで得られた測定結果と比較した。1 台は国内で最もよく使われるサイズの 300 mm × 300 mm の熱板を用いた熱流分離法の装置（以下，標準寸法装置という）であり，もう 1 台は，熱板寸法 100 mm × 150 mm の装置（以下，小型装置という）である。

5.2 標準寸法装置の検討

5.2.1 測定原理

Fig. 5.1 に、作製した装置の概要を示す。図中のヒータ 1 とヒータ 2 の温度が等しくなる ($\theta_{h1}=\theta_{h2}$) ようにヒータ 2 の温度を制御し、ヒータ 3 をヒータ 1 よりも低い温度 ($\theta_{h1}>\theta_{h3}$) で制御すると、ヒータ 1 で発生した熱量 Q は、ほぼすべて試験体に流入すると仮定できる。すると、 Q は試験体の厚さ方向に一次元的に流れる熱量 Q_t と、それ以外の方向へ流れる熱量（損失熱量） Q_{loss} の和と見なせ、Eq. (5.1) で表すことができる。ただし、ヒータ 2 の端面から周囲への熱移動もわずかながら生じるため、 Q_{loss} には試験体を介さない損失熱量も含まれる。

$$Q = Q_t + Q_{\text{loss}} \quad (5.1)$$

このうち試験体の厚さ方向に一次元的に流れる熱量 Q_t に対しては、フーリエの法則を適用できるので、Eq. (5.2) で表すことができる。

$$Q_t = \lambda_t \frac{\Delta\theta}{d} S \quad (5.2)$$

ここで、 d は試験体の厚さ [m]、 Q_t は試験体の厚さ方向に一次元的に流れる熱量 [W]、 S はヒータ面積（測定面積）[m²]、 $\Delta\theta$ は試験体の温度差 ($=\theta_{h1}-\theta_{h3}$) [K]、 λ_t は試験体の厚さ方向の熱伝導率 [W/(m・K)] である。

Q_t と同様に、 Q もフーリエの法則と同じ形の式で表されるとき、すなわち温度こう配 $\Delta\theta/d$ と測定面積 S に対して比例すると仮定し、その係数を λ_e とすると、 Q は Eq. (5.3) で表すことができる。

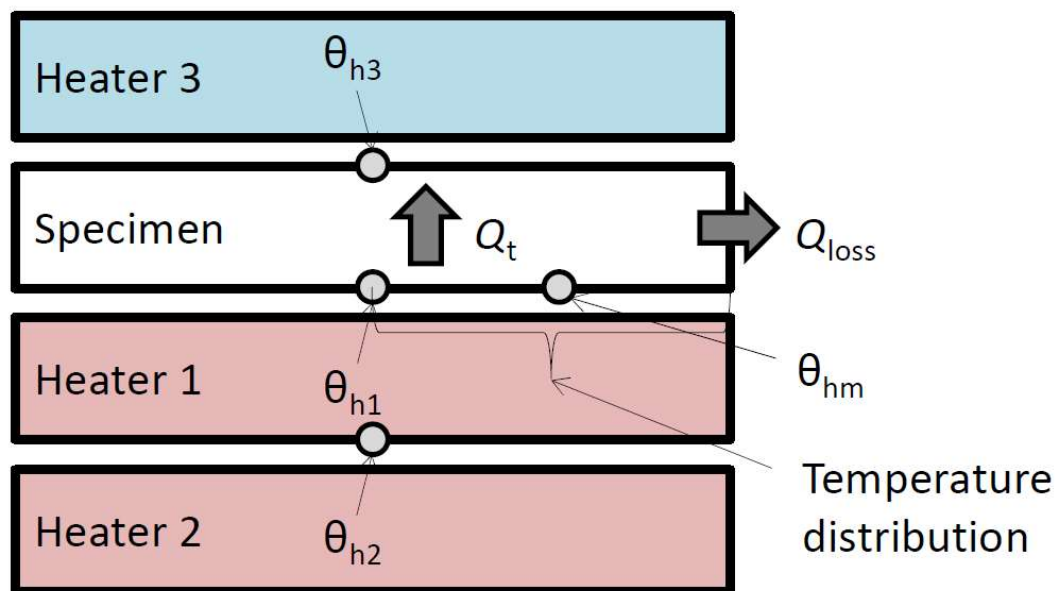


Fig. 5.1 Cross section of measurement system.

$$Q = \lambda_c \frac{\Delta\theta}{d} S \quad (5.3)$$

ここで、 λ_c は、熱伝導率と同じ単位 [W/(m・K)] を持つ係数である。

一方、損失熱量 Q_{loss} は、面内方向へ向かっての温度差 $\Delta\theta_{\text{loss}}$ に比例していると仮定して、比例係数を H とすれば、次式で表すことができる。

$$Q_{\text{loss}} = H \Delta\theta_{\text{loss}} \quad (5.4)$$

Eq. (5.1) に Eq. (5.2) , Eq. (5.3) , Eq. (5.4) を代入することで、Eq. (5.5) が得られる。

$$\lambda_c = \lambda_t + a \cdot \Theta \quad (5.5)$$

ここで、係数 a 、変数 Θ を、それぞれ Eq. (5.6) , Eq. (5.7) と置く。

$$a = \frac{H \cdot d}{S} \quad (5.6)$$

$$\Theta = \frac{\Delta\theta_{\text{loss}}}{\Delta\theta} \quad (5.7)$$

Eq. (5.5) より、 Θ と λ_c は直線関係になることがわかる。ここで、面内方向の代表温度は、定常状態のときの試験体の加熱板側の温度分布を、縦軸が温度、横軸が試験体中心からの距離のグラフで示し、それを多項式近似して積分平均した値とした。そして、この値と試験体中心温度との差として、Eq. (5.8) より求めた。

$$\Delta\theta_{\text{loss}} = \theta_{\text{hl}} - \frac{1}{r_e} \int_0^{r_e} f(r) dr \quad (5.8)$$

したがって、試験体の面内方向の温度差 $\Delta\theta_{\text{loss}}$ 、あるいは試験体の厚さ方向の温度差 $\Delta\theta$ を変化させて複数の測定を行えば、 Θ と λ_c との近似直線が得られ、その切片が試験体の厚さ方向の熱伝導率 λ_t となる。本標準寸法装置では、試験体の厚さ方向の温度差 $\Delta\theta$ を変化させて測定した。測定結果のイメージを Fig. 5.2 に示す。

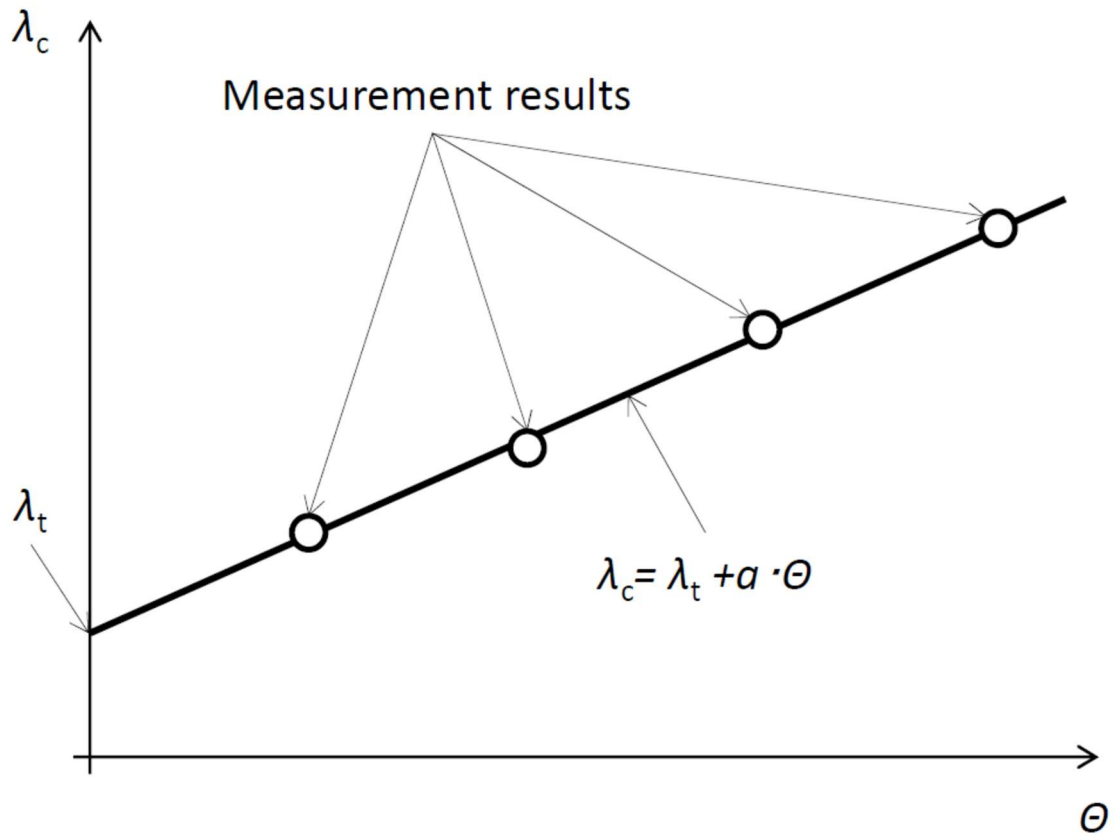


Fig. 5.2 Image of proposed measurement method.

5.2.2 測定装置

Fig. 5.3 に、作製した装置の模式図を示す。図に示すように、本測定装置は、熱板となる $300\text{ mm} \times 300\text{ mm}$ の正方形のセラミックヒータ（ヒータ 1、ヒータ 2、ヒータ 3）と試験体を積み重ねただけの単純な構成である。その周囲には雰囲気温度を制御するヒータを設置しておらず、装置は常温の室内に開放されている。Fig. 5.3 の下部から、高温側ヒータであるヒータ 2 とヒータ 1（加熱板）、試験体、低温側ヒータであるヒータ 3（冷却熱板）の順に重ね、ヒータ 2 の下面には厚さ約 20 mm のポリスチレンフォームを 2 枚重ねて設置した。また、すべてのヒータは、それぞれ温度調節計（チノー製 SY-2211-00）に接続し、それぞれ温度制御した。

Fig. 5.4 に、試験体各部の温度を測定する熱電対の配置を示す。温度測定には、直径 0.32 mm の素線状の K 熱電対を使用した²⁾。本測定原理では、試験体高温面と低温面の温度差、高温面上での面内方向の温度分布を解析に用いる。そのため、試験体両表面およびヒータ 1 とヒータ 2 のそれぞれの表面には、中央に 1 本、中心から x 方向および y 方向ともに 37.5 mm 間隔で 3 本、中心からこれらと逆方向の 75 mm の位置に各 1 本の計 9 本の熱電対を配置した (Fig. 5.4 (b))。ただし、Eq. (5.8) の $\Delta\theta_{\text{loss}}$ は、試験体高温面の温度分布を使って求めた。また、ヒータ 2 とポリスチレンフォームの表面は、中央に 1 本の熱電対を配置した (Fig. 5.4 (a))。これらの熱電対は、試験体表面に這わせて設置したが、これによりヒータと試験体の間にすき間が生じる懸念があるため、ヒータ表面には、緩衝材として厚さ 2 mm 程度のセラミックブランケットを設置した。

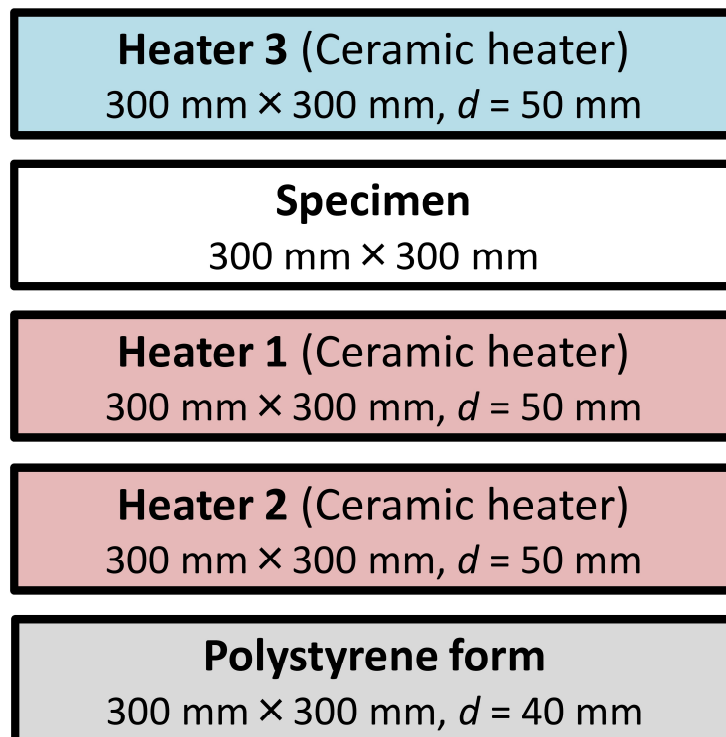


Fig. 5.3 Measurement part of new apparatus.

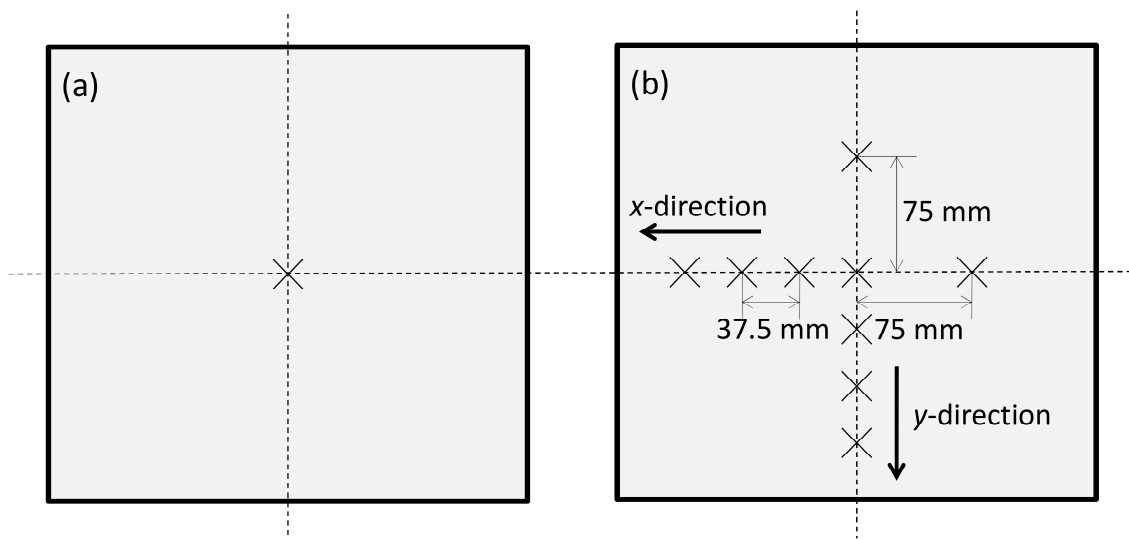


Fig. 5.4 Positions of thermocouples.

5.2.3 測定方法

(1) 試験体

Table 5.1 に示すように、セラミックファイバー（かさ密度約 180 kg/m^3 ）、けい酸カルシウム保温板（JIS A 9510³⁾、1号-13品、かさ密度約 120 kg/m^3 ）、第2章および第3章で作製したナノ多孔質成形体と同種のアルミナナノ粒子断熱材料の3種類を試験体とした。セラミックファイバーは、同一試験体で厚さを 36.5 mm の試験体（試験体C）、 20.9 mm （試験体B）、 16.2 mm （試験体A）の順で変化させて測定した。アルミナナノ粒子断熱材料は、1枚の成形体のサイズが $100 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ と熱板よりも小さいため、6枚の成形体を並べて全体が $300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ となるように配置して測定した。このとき、中心に $100 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ の成形体を配置し、その長辺方向の両側に同一寸法の成形体、短辺方向の両側に $100 \text{ mm} \times 75 \text{ mm}$ に加工した成形体を並べた。成形体間の接触面は、できるだけすき間が生じないように密着させた。

(2) 測定条件

本測定方法では、試験体に一定の温度差を掛けた定常状態において、厚さ方向とそれ以外の方向への熱流を分離することで厚さ方向の熱伝導率を求めている。具体的には、試験体の加熱面における温度分布から得られる温度差 $\Delta\theta_{\text{loss}}$ 、あるいは試験体両面の温度差 $\Delta\theta$ を変化させることで、Eq. (5.5) の変数 θ を変化させ、 $\lambda-\theta$ の近似式を求めてその切片を λ_0 として厚さ方向の熱伝導率を求める。ここでは、Fig. 5.5 に示すように $\Delta\theta$ を変えることで θ を変化させて測定した。測定温度範囲は 100°C から 400°C とし、各温度において $\Delta\theta$ を 18 K 、 16 K 、 14 K の3段階で測定した。

Table 5.1 Thickness and density of test specimen.

Specimen		Thickness [mm]	Density [kg/m ³]
Ceramics fiber insulation	A	16.2	183
	B	20.9	180
	C	36.5	183
Calcium silicate board		20.0	233
Fibrous fumed alumina compact		10.1	528

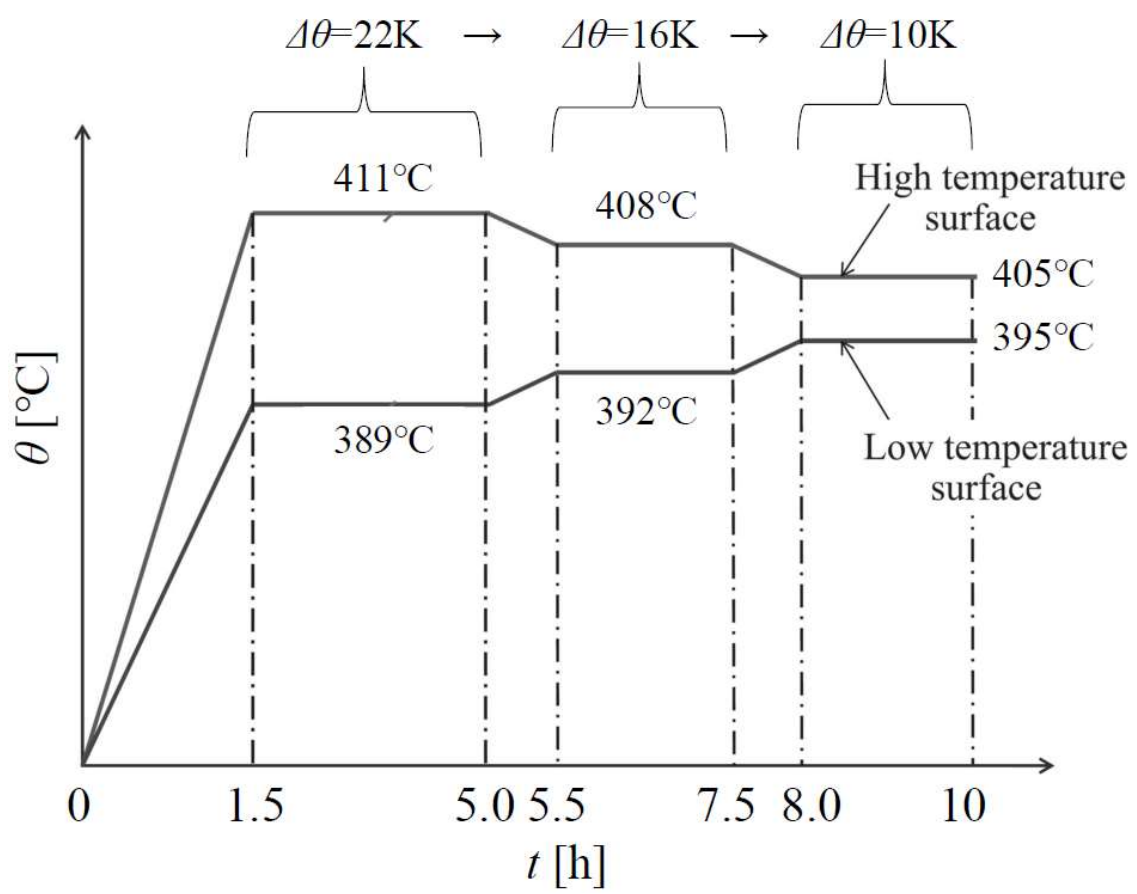


Fig. 5.5 Image of temperature control patterns of heaters.

5.2.4 測定結果

(1) セラミックファイバー

試験体の高温面内における温度分布の一例を Fig. 5.6 に示す。図中の○印は、Fig. 5.4 に示す y 軸方向の温度分布であり、実線は 3 次関数による近似曲線である。一方、△印は Fig. 5.4 の x 軸方向の温度分布であり、破線は同じく 3 次関数による近似曲線である。本実験では、Fig. 5.4 に示す y 軸方向の温度分布を使って厚さ方向の熱伝導率 λ_t を算出した。Fig. 5.7 に、各測定温度における θ と λ_c の関係の一例（試験体 C の測定結果）を示す。ここで、○、△、□印が、それぞれ試験体平均温度 400 °C、300 °C、200 °C で測定した結果を表しており、同様に、実線と一点鎖線が、それぞれ試験体平均温度 400 °C、300 °C、200 °C の結果に対する近似直線を表している。各温度の近似曲線は、以下のとおりである。

$$200^{\circ}\text{C} : \lambda_c = 0.110\theta + 0.0741 \quad (5.9)$$

$$300^{\circ}\text{C} : \lambda_c = 0.124\theta + 0.0893 \quad (5.10)$$

$$400^{\circ}\text{C} : \lambda_c = 0.139\theta + 0.1050 \quad (5.11)$$

また、Fig. 5.7 中の θ_m は、各温度差 $\Delta\theta$ で得られた試験体のそれぞれの高温面中央温度 θ_{h1} と低温面中央温度 θ_{h3} の平均値を全平均した値であり、次式で表される。

$$\theta_m = \frac{\sum_{m=1}^n \frac{(\theta_{h1} + \theta_{h3})_m}{2}}{n} \quad (5.12)$$

ここで、 m は、厚さ方向の熱伝導率 λ_t を得ようとしている各温度において、無次元温度 θ を変えた測定一つ一つを識別するための数字であり、 n はその温度における全測定回数である。すなわち、 n は θ を変えた全回数である。Eq. (5.9) から Eq. (5.11) に示す各温度における一次直線の切片が、それぞれの温度における厚さ方向の熱伝導率 λ_t となる。

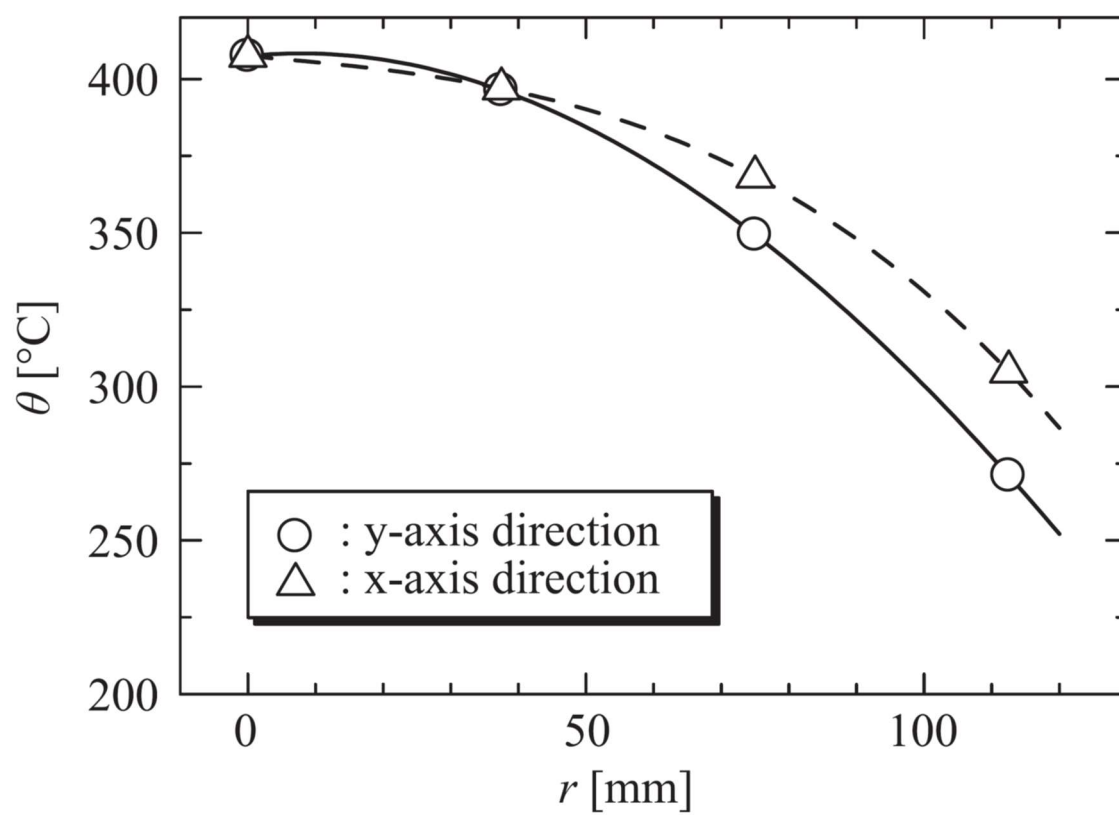


Fig. 5.6 Thermal distributions of high temperature surface of ceramics fiber insulation at 400 °C.

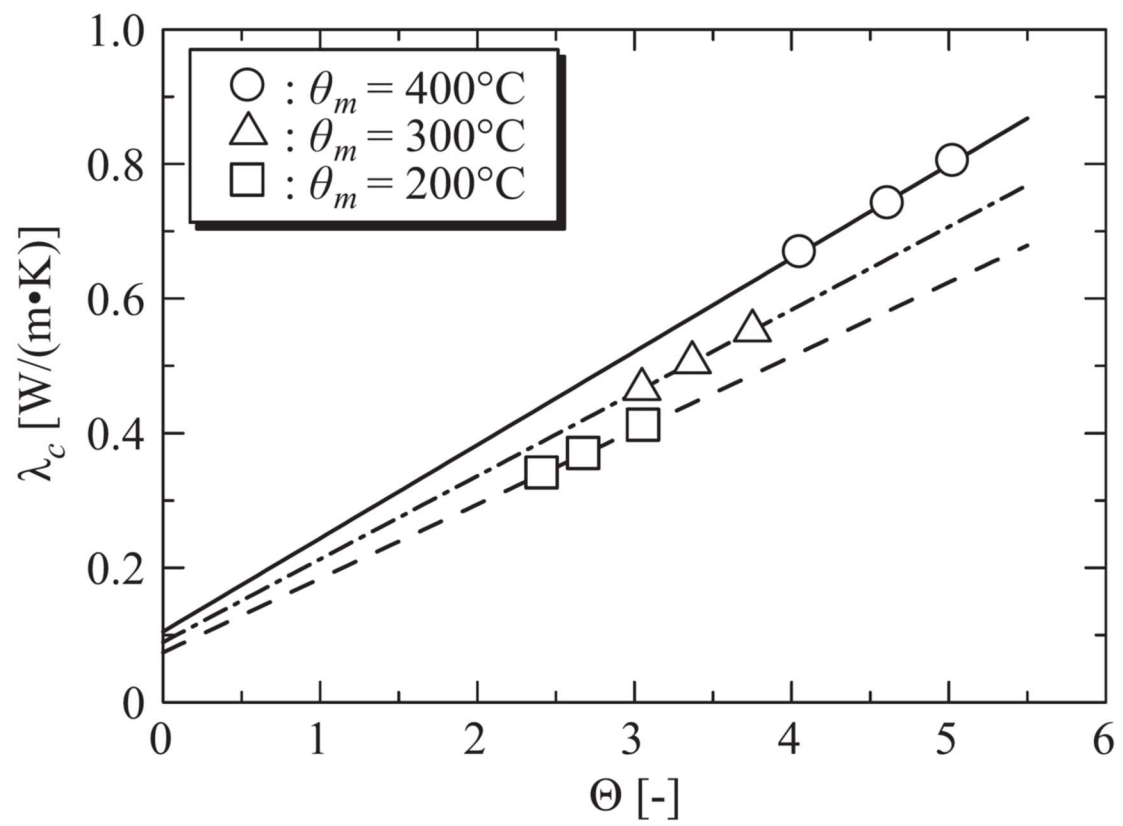


Fig. 5.7 Relation between Θ and λ_c obtained by measuring ceramics fiber insulation.

Fig. 5.8 にセラミックファイバーの熱伝導率測定結果を示す。横軸は試験体の平均温度 θ ($=\theta_m$)、縦軸は厚さ方向の熱伝導率 λ_t である。図中の○印、△印、□印が、それぞれ試験体 A、試験体 B、試験体 C の測定結果であり、☆印が保護熱板法による測定結果、逆三角印は周期加熱法⁴⁾による測定の結果である。実線は、これら 5 種類のデータすべてを使って、最小二乗法により求めた近似曲線で、次式である。

$$\lambda_t = 7.69 \times 10^{-8} \theta^2 + 1.13 \times 10^{-4} \theta + 0.0510 \quad (5.13)$$

さらに、破線は実線に対する $\pm 10\%$ を示している。また、保護熱板法による測定では、本測定で使用した試験体と同じ製造ロットの母材から直径 300 mm、厚さ約 25 mm に切り出したものを測定している。周期加熱法では、保護熱板法に使用したものと同一ロットから約 125 mm $\times$ 125 mm $\times$ 25 mm に切り出したものを 2 枚重ねて測定している。

Fig. 5.8 より、5 種類の測定結果がおおよそ $\pm 10\%$ 以内で一致していることがわかる。したがって、本測定結果は、異なる測定方法である保護熱板法や周期加熱法による結果とほぼ一致することが示され、十分な精度で測定できていることが示された。また、試験体の厚さを 16 mm から 37 mm の範囲で変化させても、ほとんど測定精度に影響しないことがわかった。

なお、試験体が厚くなるほど、損失熱量 Q_{loss} の割合は増大するため、厚さ方向へ流れる熱量 Q_t が検出できなくなる可能性がある。このため、試験体の厚さによっては、Eq. (5.2) が成立しない場合も想定されるが、今回対象とした試験体の熱伝導率であれば、40 mm 程度の厚さまで測定できることがわかった。

(2) けい酸カルシウム保温板

Fig. 5.9 にけい酸カルシウム保温板の熱伝導率測定結果を示す。横軸は試験体の温度（高温側および低温側それぞれの表面の平均温度） θ 、縦軸は試験体の厚さ方向の熱伝導率 λ_t 、○印は本測定方法による結果、☆印は保護熱板法による測定結果であり、実線は保護熱板法による測定結果から最小二乗法により求めた近似曲線であり、次式である。

$$\lambda_t = 1.47 \times 10^{-7} \theta^2 + 4.46 \times 10^{-5} \theta + 0.0442 \quad (5.14)$$

Fig. 5.9 より，本測定による結果は，保護熱板法により得られた近似曲線と 100 °C から 400 °C の温度範囲で±10 % 以内で一致する結果が得られた。

(3) アルミナナノ粒子断熱材料

Fig. 5.10 に，アルミナナノ粒子断熱材料の熱伝導率測定結果を示す。○印は先行研究¹⁾で測定（ヒータ 3 はラバーヒータを使用）された値であり，●印は本検討で測定した値である。実線は，アルミナナノ粒子断熱材料の熱伝導率であり，先行研究⁵⁾で推定した次式による値を示している。

$$\lambda = 4.4 \times 10^{-5} \rho + \frac{1.8 \times 10^{-9}}{\rho} T^3 + 0.0131 \quad (5.15)$$

また，破線は実線に対する±10 % を示している。Fig. 5.10 より，3 者が±10 % 以内で一致していることがわかる。

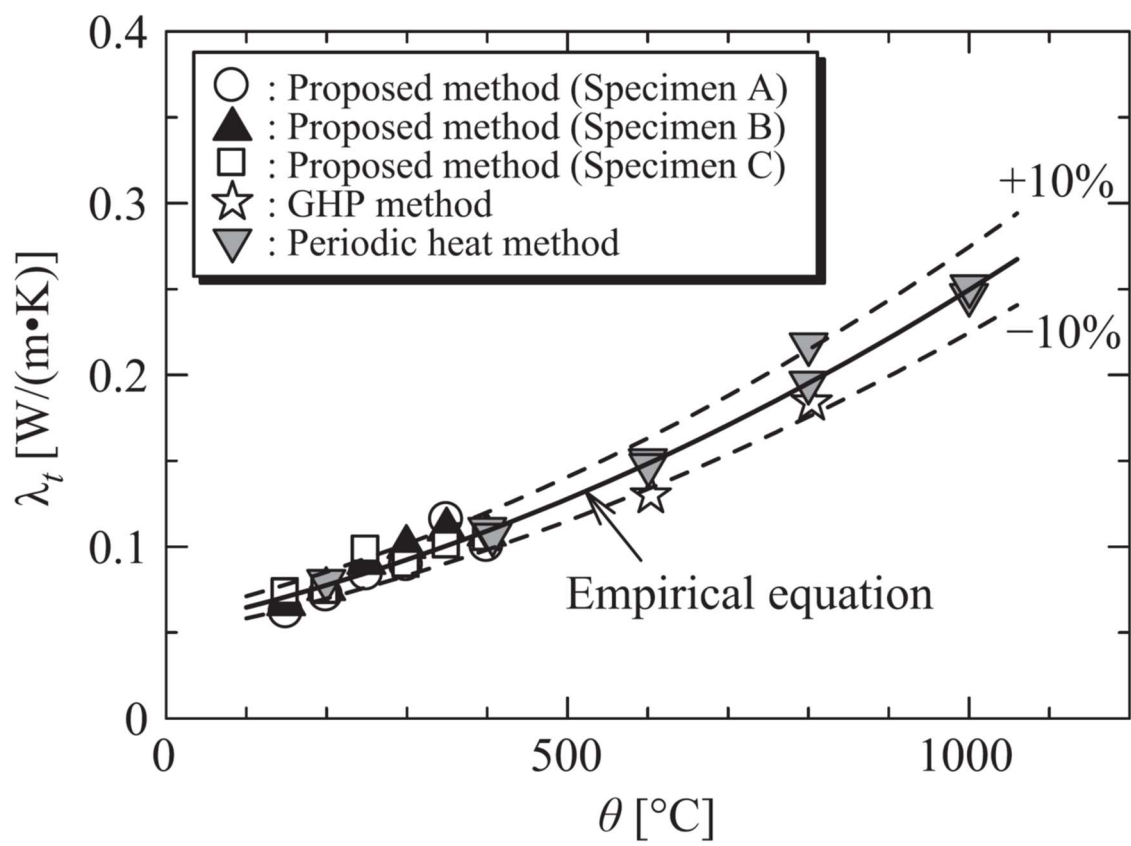


Fig. 5.8 Thermal conductivities of ceramics fiber insulation.

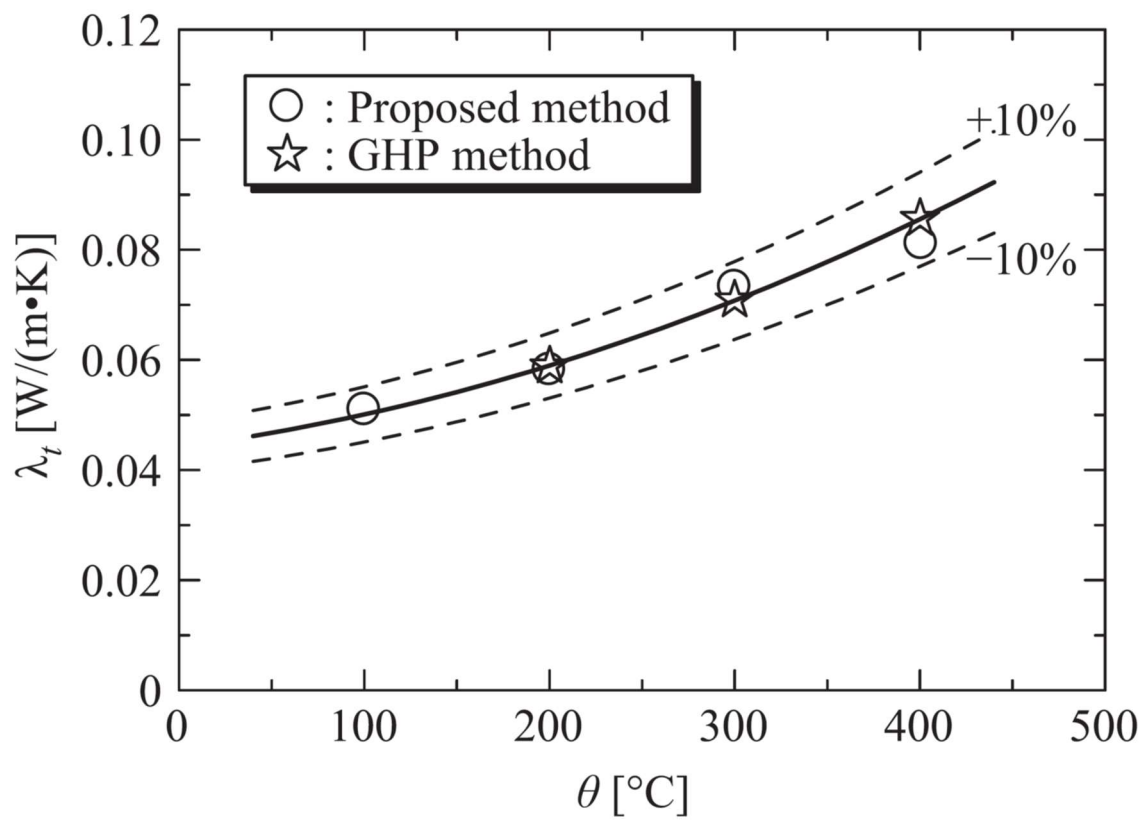


Fig. 5.9 Thermal conductivities of calcium silicate insulation board.

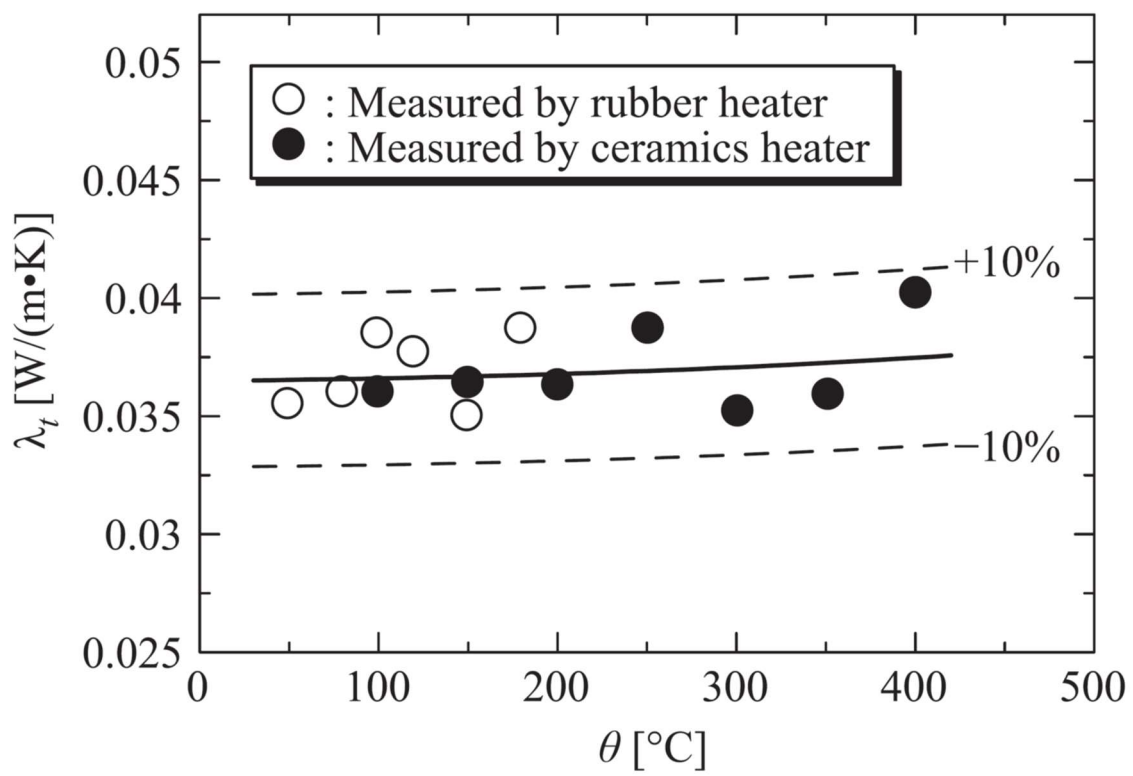


Fig. 5.10 Thermal conductivities of fibrous fumed alumina compact.

5.3 小型装置の検討

5.3.1 測定原理

Fig. 5.11 に作製した装置の概要を示す。ここでは、小型で容易に入手できる形状のヒータとして、100 mm × 150 mm の長方形のものを使用した。基本的な測定原理は、標準寸法装置と同じであるが、ヒータの形状が正方形と長方形とで異なるため、解析方法などはやや異なる。以下に測定原理を示す。なお、Eq. (5.16) から Eq. (5.18) までは標準寸法装置と同一である。

図中のヒータ 1 とヒータ 2 の温度が等しくなる ($\theta_{h1}=\theta_{h2}$) ようにヒータ 2 の温度を制御し、ヒータ 3 をヒータ 1 よりも低い温度 ($\theta_{h1}>\theta_{h3}$) で制御する。このとき、ヒータ 1 で発生した熱量 Q は、ほぼすべて試験体に流入する。ここで Q は、試験体の厚さ方向に一次元的に流れる熱量 Q_t と、それ以外の方向へ流れる熱量（損失熱量） Q_{loss} の和となるので、Eq. (5.16) で表すことができる。ただし、ヒータ 2 の端面から周囲への熱移動もわずかながら生じるため、 Q_{loss} には試験体を介さない損失熱量も含まれる。

$$Q = Q_t + Q_{\text{loss}} \quad (5.16)$$

このうち試験体の厚さ方向に一次元的に流れる熱量 Q_t は、フーリエの法則が適用できるので、Eq. (5.17) で表すことができる。

$$Q_t = \lambda_t \frac{\Delta\theta}{d} S \quad (5.17)$$

ここで、 d は試験体の厚さ [m]， Q_t は試験体の厚さ方向に一次元的に流れる熱量 [W]， S はヒータ面積（測定面積）[m²]， $\Delta\theta$ は試験体の温度差 ($=\theta_{h1}-\theta_{h3}$) [K]， λ_t は試験体の厚さ方向の熱伝導率 [W/(m・K)] である。

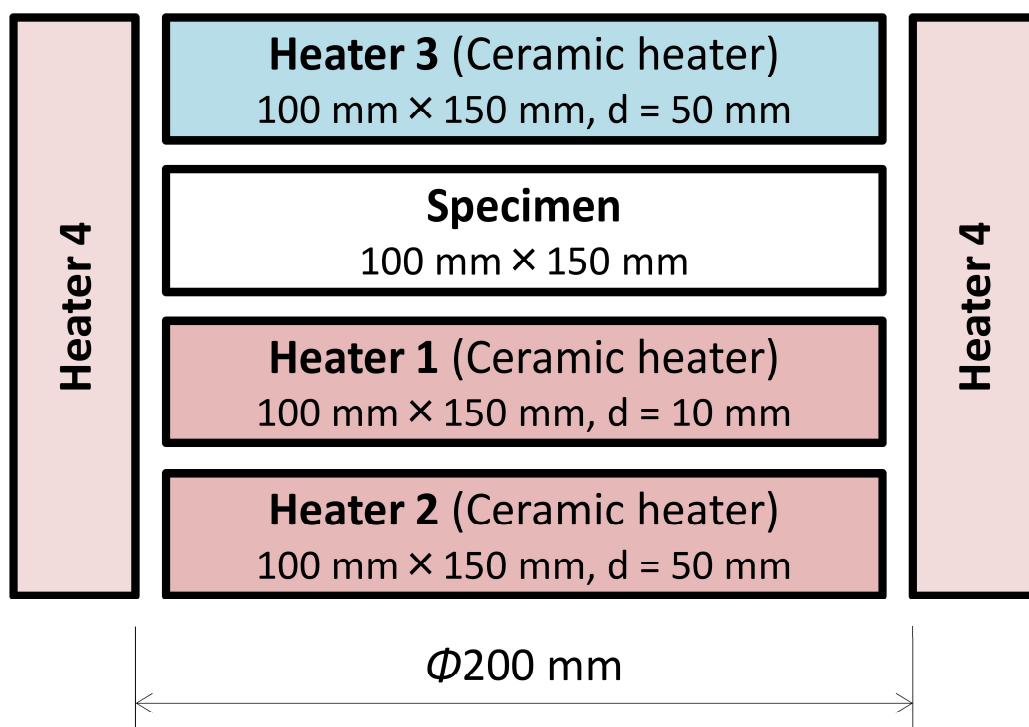


Fig. 5.11 Cross section of measurement system.

Q_t と同様に、 Q もフーリエの法則と同じ形の式で表されるとし、すなわち温度こう配 $\Delta\theta/d$ と測定面積 S に対して比例すると仮定し、その係数を λ_c とすると、 Q は Eq. (5.18) で表すことができる。

$$Q = \lambda_c \frac{\Delta\theta}{d} S \quad (5.18)$$

ここで、係数 λ_c は、熱伝導率と同じ単位 [W/(m・K)] となる。

一方、損失熱量 Q_{loss} は、ヒータ 1 から流入する熱量 Q の一部であり、したがって Q_{loss} を Fig. 5.12 に示す均一温度場が存在する面積 S_u と全加熱面積 S との比で表すことが可能である。加熱面が長方形であるとすれば、 S_u は中心から短軸 s に沿っての距離と長軸 l のそれとの積で表すことができる。さらに、それらの距離が面内温度分布から求まる温度差 $\Delta\theta_l$ と $\Delta\theta_s$ に比例していると仮定すれば、 Q_{loss} は比例係数を H として Eq. (5.19) で表すことができる。

$$Q_{\text{loss}} = H \Delta\theta_l \Delta\theta_s \quad (5.19)$$

ここで、 $\Delta\theta_l$ と $\Delta\theta_s$ は試験体高温側表面の中心温度と、その面内方向 (Fig. 5.12 の長軸 l 方向と短軸 s 方向) の温度分布から得られる積分平均との温度差であり、後述する Eq. (5.25) と Eq. (5.26) で定義される。ただし、式(5.19)は前述の Q_{loss} を表す Eq. (5.4) とは異なっている。これは、Fig. 5.5 に示すように、前述の測定では、周囲雰囲気温度を室温のまま一定として、試験体にかかる温度差 $\Delta\theta$ を 14 °C から 20 °C の狭い温度範囲で変化させて実行しているためである。このような状況では、試験体の面内方向の温度分布は、 $\Delta\theta$ の変化に対してほとんど変化しないため、 $\Delta\theta_{\text{loss}}$ を一定と見なすことができ、Eq. (5.4) を使用できる。したがって、Eq. (5.4) は Eq. (5.19) の特別な場合ということになる。

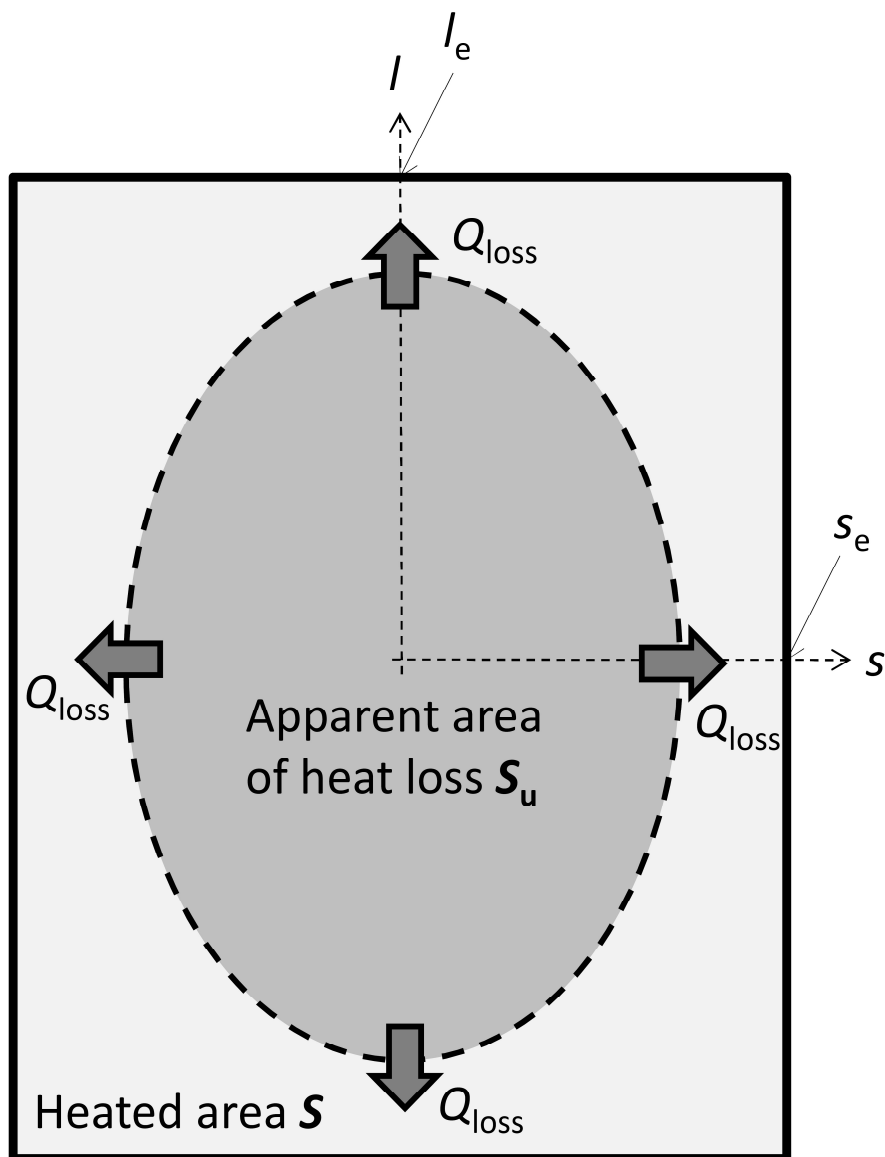


Fig. 5.12 Schematic diagram of temperature field.

Eq. (5.16) に Eq. (5.17) , Eq. (5.18) , Eq. (5.19) を代入して変形すると, Eq. (5.20) が得られる。

$$\lambda_c = \lambda_t + a\Delta\theta\Theta_1\Theta_s \quad (5.20)$$

ここで, 係数 a , 変数 Θ_1 と Θ_s を, それぞれ Eq. (5.21) , Eq. (5.22) , Eq. (5.23) と置いた。

$$a = \frac{H \cdot d}{S} \quad (5.21)$$

$$\Theta_1 = \frac{\Delta\theta_1}{\Delta\theta} \quad (5.22)$$

$$\Theta_s = \frac{\Delta\theta_s}{\Delta\theta} \quad (5.23)$$

さらに, $x = \Delta\theta\Theta_1\Theta_s$ と置き, Eq. (5.24) とした。

$$\lambda_c = \lambda_t + ax \quad (5.24)$$

Eq. (5.24) より, x と λ_c は直線的な関係を持つことがわかる。したがって, 試験体の面内方向の温度差 $\Delta\theta_s$, $\Delta\theta_1$, あるいは試験体の厚さ方向の温度差 $\Delta\theta$ を変化させて複数の測定を行えば, x と λ_c との近似直線が得られ, その切片が試験体の厚さ方向の熱伝導率 λ_t となる。測定結果のイメージを Fig. 5.13 に示す。

Eq. (5.19) に示すように, 厚さ方向以外に流れる熱流の係数 H は, Eq. (5.24) の x に対する傾き a に含まれており, 厚さ方向の熱伝導率 λ_t と分離されている。そのため, 実際の測定では, 試験体面内のどのあたりの温度分布をとるかによって係数 H や a は多少変化し, Eq. (5.24) の直線の傾きは変化することになるが, 測定原理上その切片は変化しない。ただし, Eq. (5.24) の変数 x

の変化範囲を大きくとりすぎると，厚さ方向の熱流 Q_t が大きく変化し， λ_t の測定に影響すると考えられる。この適切な範囲については考察に示す。また，面内に温度分布が存在する状態での測定となるため，本測定では測定温度を，試験体の高温面温度と低温面温度の平均温度とした。

面内方向を代表する温度差は，定常状態となった試験体の加熱面側の温度分布を，縦軸が温度，横軸が試験体中心からの距離のグラフで示し，それを多項式近似して積分平均して求めた。この値と試験体中心温度との差を面内温度差とし，短軸側の面内温度差を $\Delta\theta_s$ ，長軸側の面内温度差を $\Delta\theta_l$ とすれば，Eq. (5.25) および Eq. (5.26) となる。

$$\Delta\theta_s = \theta_{hl} - \frac{1}{s_e} \int_0^{s_e} \theta_s(r) dr \quad (5.25)$$

$$\Delta\theta_l = \theta_{hl} - \frac{1}{l_e} \int_0^{l_e} \theta_l(r) dr \quad (5.26)$$

ここで， l_e ， s_e は試験体中心からそれぞれ長軸側端部，短軸側端部までの距離である。本研究では試験体サイズが $100 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ であることから， $l_e = 75 \text{ mm}$ ， $s_e = 50 \text{ mm}$ となる。また， θ_{hl} は試験体中心の温度， $\theta_l(x)$ と $\theta_s(x)$ はそれぞれ長軸側，短軸側の温度分布を多項式近似した温度分布関数である。

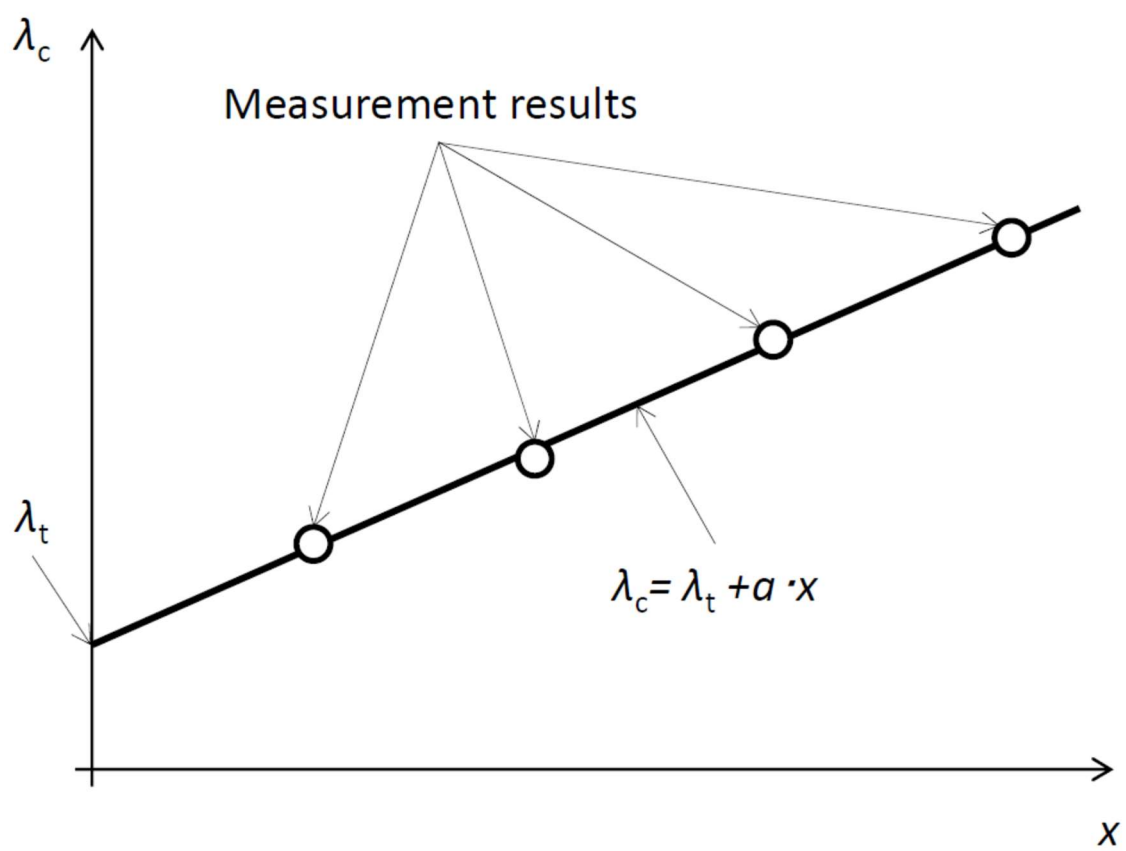


Fig. 5.13 Image of proposed measurement method.

5.3.2 測定装置

Fig. 5.11 に示すように、本測定装置は内径 200 mm の円筒形のセラミックヒータ（ヒータ 4、坂口電熱製 VC408A06A）内に、100 mm × 150 mm の長方形のセラミックヒータ（ヒータ 1、ヒータ 2、ヒータ 3、坂口電熱製 VF504A06S）と試験体を積み重ねるだけの単純な構成である。Fig. 5.11 の下部から、高温側ヒータであるヒータ 2 とヒータ 1、試験体、低温側ヒータであるヒータ 3 の順に重ねられている。また、温度制御を行うために各ヒータは、それぞれの温度コントローラー（チノー製 SY-2211-00）で制御され、ヒータ 1 のみ、その出力を記録するためのトランスミッター（Omron 製 K3FKPPE14P）が設置され、各部温度を測定するためのデータロガー（GRAPHTEC 製 GL-840M）に接続される。温度測定には、直径 0.13 mm の R 熱電対を使用した²⁾。また、ヒータ 1 と 2、および試験体のそれぞれの側面と、ヒータ 4 の内壁との間に存在する空間には、セラミックファイバーを詰めた。さらに、ヒータ 1 と試験体の接触面およびヒータ 3 と試験体の接触面の間には、2 mm から 3 mm 程度の厚さのアルミナシリカ繊維質ブランケットを設置し、熱電対を設置することによるヒータと試験体の接触面のすき間や、ヒータ内部の熱線の位置による温度分布の偏りを低減させた。そして、試験体表面の温度を測定する熱電対は、このアルミナシリカ繊維質ブランケットと試験体の接触面に設置した。

試験体各部の温度を測定する熱電対の配置を Fig. 5.14 に示す。試験体高温面（試験体とヒータ 1 の接触面）の中央に 1 つ、中心から短軸方向に 16.7 mm 間隔で 2 つ、同じく長軸方向に 18.8 mm 間隔で 3 つ、計 6 つを配置した (Fig. 5.14 (b))。さらに、試験体低温面（試験体とヒータ 3 の接触面）上の中心に 1 つ設置している (Fig. 5.14 (a))。また、各ヒータの制御のために試験体高温面、低温面、ヒータ 2 上の中心、ヒータ 4 の内壁中央付近にも熱電対を設置している。本測定原理では試験体高温面と低温面の温度差、高温面上での長軸方向、短軸方向それぞれの温度分布を解析に用いるため、このように熱電対を配置した。

試験体および各ヒータの表面温度を測定する熱電対は、素線をむき出しの状態にして、出来るだけ熱電対の被覆材による放熱あるいは入熱を防ぐようにした。また、ヒータ 4 の制御用熱電対は、ヒータ 4 の加熱面（円筒の内壁面）の高さ方向における中心付近に接触するように設

置した。したがって、ヒータ 4 は試験体周縁の雰囲気温度を決定するものではあるが、試験体側面の温度を制御しているわけではない。

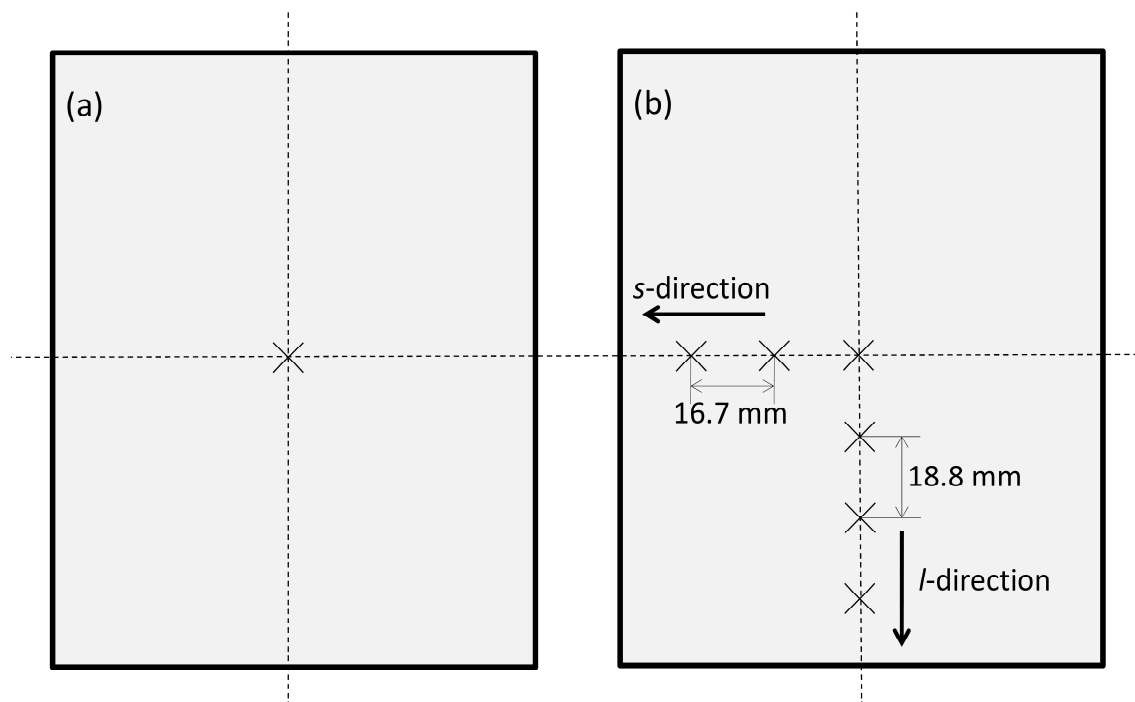


Fig. 5.14 Positions of thermocouples.

5.3.3 測定方法

本測定方法では、試験体の加熱面における温度分布から得られる温度差 $\Delta\theta_1$ および $\Delta\theta_s$ 、あるいは試験体に掛ける温度差 $\Delta\theta$ を変化させることで、Eq. (5.24) の変数 x を変化させ、 λ - x の近似式を求めてその切片を λ_t として厚さ方向の熱伝導率を求めている。標準寸法装置による測定では $\Delta\theta$ を変化させたが、小型装置による測定では、 $\Delta\theta$ は一定とし、 $\Delta\theta_1$ および $\Delta\theta_s$ を変えることで x を変化させて測定した。 $\Delta\theta_1$ および $\Delta\theta_s$ は、試験体の周囲温度を変えることで変化した。

なお、本装置は標準寸法装置に比較して非常に小さいため、ヒータ 1 から試験体に流入する熱量 Q に対する損失熱流 Q_{loss} の割合が大きくなりすぎ、Eq. (5.24) が成立しなくなる可能性がある。そこで、各測定温度について複数のパターンで測定を行うことで、その結果から最適な測定条件を抽出し、厚さ方向の熱伝導率 λ_t を決定することとした。手順の詳細を以下に示す。

(1) 最適な測定条件の選定手順

厚さ方向の真の熱伝導率を λ_{tt} と置き、Eq. (5.24) から得られる厚さ方向の熱伝導率 λ_t との差を δ_λ と置くと、Eq. (5.27) で表すことができる。

$$\lambda_t = \lambda_{tt} + \delta_\lambda \quad (5.27)$$

Eq. (5.27) を Eq. (5.24) に代入すると、Eq. (5.28) を得る。

$$\begin{aligned} \lambda_c &= \lambda_{tt} + \delta_\lambda + ax \\ \therefore \delta_\lambda &= \lambda_c - ax - \lambda_{tt} \\ \therefore \frac{\delta_\lambda}{\lambda_{tt}} &= \frac{\lambda_c - ax}{\lambda_{tt}} - 1 \end{aligned} \quad (5.28)$$

したがって、Eq. (5.28) を使って、測定誤差を評価することが可能である。ここで、真の熱伝導率 λ_{tt} は不明であるから、数回のパターンで測定して得られた λ_{tm} の平均値を λ_{tt} とする。すな

わち，Eq. (5.29) で δ_{tm} を評価することにした。なお，ここでは， $\pm 10\%$ 以下になる条件が適当であるとした。

$$\begin{aligned}\delta_{\text{tm}} &= \frac{\delta_{\lambda}}{\lambda_{\text{tm}}} \\ &= \frac{\lambda_c - ax}{\lambda_{\text{tm}}} - 1\end{aligned}\tag{5.29}$$

(2) 測定結果の解析手順

測定のイメージとして，Fig. 5.15 に $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度条件で測定するときの例を示す。ここでは，ヒータ 1 とヒータ 3 の温度差を 40 K で一定に保ちながら，周囲の円筒ヒータの温度を 3 回変えて測定している。図中のステップ①では，約 1.5 時間かけてターゲット温度に到達し，ステップ②では約 3.5 時間その温度を保持し，ステップ③では 0.5 時間かけて次のターゲット温度に移動し，ステップ④では 2.5 時間その温度を保持し，ステップ⑤では 0.5 時間かけて次のターゲット温度に移動し，ステップ⑥では 2 時間その温度を保持している。

この一連のステップ（以下，パターンという）で 1 つの λ_t が得られる。さらに，ターゲット温度を変更して同様のパターンで測定を実施し，3 から 4 パターンの測定を行う。したがって，ある温度における測定時間は，1 パターンが約 10.5 時間で，ヒータ 4 の温度パターンを最低でも 3 回は変えるため， 31.5 時間以上かかることになる。

最初に，Table 5.2 に示す各パターンについて， $\lambda_c - ax$ をそれぞれ求める。次に，各パターンで得られた x と λ_c のすべてを 1 つのグラフにプロットし，Fig 5.13 に示すように直線近似し，その切片を λ_{tm} とする。この λ_{tm} と Eq. (5.29) から各パターンの δ_{tm} を評価し，最も大きな誤差を持つと予想されるパターンのデータを省く。さらに，残ったパターンのデータを使って λ_{tm} を求め，同様にして各パターンの δ_{tm} を評価し，最も大きな誤差を持つパターンを省く。これを繰り返して， δ_{tm} が $\pm 10\%$ 以下になったところの λ_{tm} を厚さ方向の熱伝導率とする。

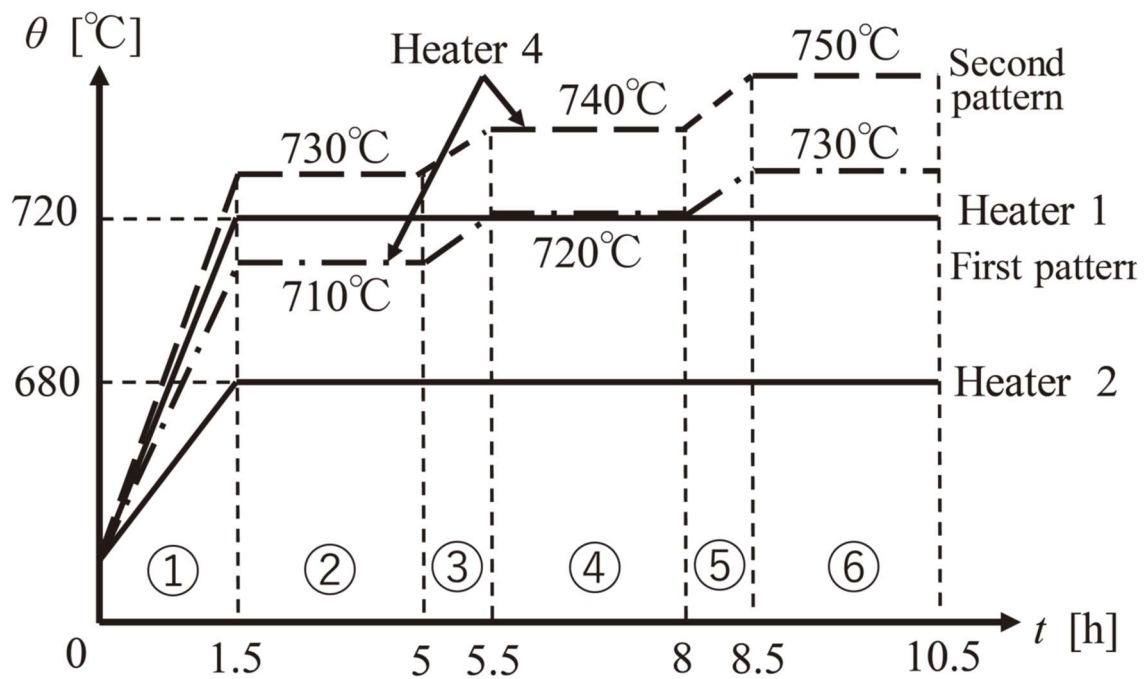


Fig. 5.15 Image of temperature control patterns of heaters.

Table 5.2 Temperature change patterns of each heater.

Pattern	Heater 4 [°C]	Heater 1 [°C]	Heater 3 [°C]	$\Delta\theta$ [°C]
I	710→720→730	720	680	40
II	730→740→750	720	680	40
III	755→765→775	720	680	40
IV	690→700→710	710	690	20
V	710→720→730	710	690	20

5.3.4 測定結果

試験体として、標準寸法装置の測定にも使用したアルミナナノ粒子材料を用いた。試験体の寸法は 100 mm × 150 mm，厚さは 10.0 mm，かさ密度は 535 kg/m³ である。Fig. 5.16 に測定結果を示す。図中の○印が本小型装置での測定結果，▲印が周期加熱法での測定結果を示す。また，実線がアルミナナノ粒子断熱材料に与えられている推定式（Eq. (5.30)）である⁶⁾。

$$\lambda_t = A\rho + \frac{B}{\rho}T^3 + \lambda_g \quad (5.30)$$

ここで， $A = 4.4 \times 10^{-5}$ [W・m²/(K・kg)]， $B = 1.8 \times 10^{-9}$ [W・kg/(m⁴・K⁴)]， $\lambda_g = 0.0131$ [W/(m・K)]， $\rho = 535$ kg/m³ である。破線は実線に対する±10 %を示している。本測定装置で得られた結果は，測定温度範囲 100 °C から 900 °C の範囲において，概ね近似曲線に対して±10 %以内で一致していることがわかる。

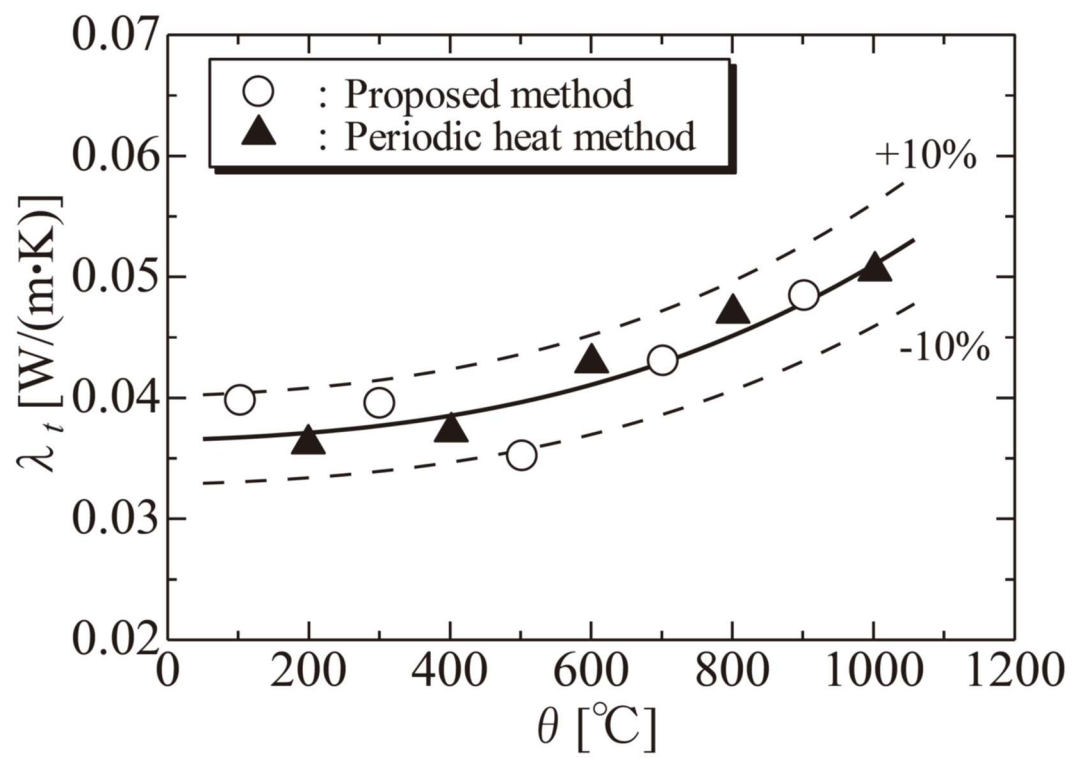


Fig. 5.16 Thermal conductivities of fumed alumina compact.

5.4 考察

(1) 試験体高温面の温度分布

Fig. 5.17 および Fig. 5.18 に、700 °C の条件で測定したときの試験体高温面の温度分布の一例を示す (Table 5.2 のパターン III)。横軸の r は、試験体高温面の中央からの距離を示す。図中の○印、□印、△印は、それぞれヒータ 4 の温度が 755 °C、765 °C、775 °C のときの温度分布を表している。同様に、実線、破線、一点鎖線は、それぞれヒータ 4 の温度が 755 °C、765 °C、775 °C の短軸方向および長軸方向における近似曲線である。ここで、短軸方向の近似曲線は二次曲線、長軸方向のそれは三次曲線とした。一例として、短軸上の温度分布関数 $\theta_s(r)$ (○印、二次曲線) と長軸上の温度分布関数 $\theta_l(r)$ (●印、三次曲線) の近似曲線をそれぞれ Eq. (5.31) と Eq. (5.32) に示す。

$$\theta_s = -1.70 \times 10^{-2} r^2 - 1.33 \times 10^{-1} r + 722.1 \quad (5.31)$$

$$\theta_l = 8.86 \times 10^{-5} r^3 - 8.79 \times 10^{-3} r^2 - 4.69 \times 10^{-1} r + 722.1 \quad (5.32)$$

Fig. 5.17 より、短軸方向では r が約 18 mm を超えたあたりからヒータ 4 の 3 つのステップによる温度変化の影響を受けて 3 者の温度の違いが出ていることがわかる。また、Fig. 5.18 より、長軸方向では r が約 30 mm のところから同様の違いが出ていることがわかる。ここで、この温度の違いが出る点を温度分散点と呼ぶ。試験体寸法は 100 mm × 150 mm であり、試験体高温面の中心から端部までの距離が、短軸、長軸でそれぞれ 50 mm と 75 mm であることから、温度分散点までの距離と中心から端部までの距離との比は、短軸が約 0.36、長軸が約 0.40 である。したがって、温度分散点は、中心から端までの距離の約 30 % から 40 % 程度の辺りに存在する可能性が高い。また、短軸方向と長軸方向の温度分散点の比は 0.60 (=18/30) である。一方、試験体 (ヒータ 1) の短辺と長辺の比は 0.67 (= 100/150) であり、両者はかなり近い値となる。したがって、Fig. 5.12 で厚さ方向への熱流 Q_t が存在する領域を楕円形状に描いたが、少なくとも試験体に近い形状であると考えられる。

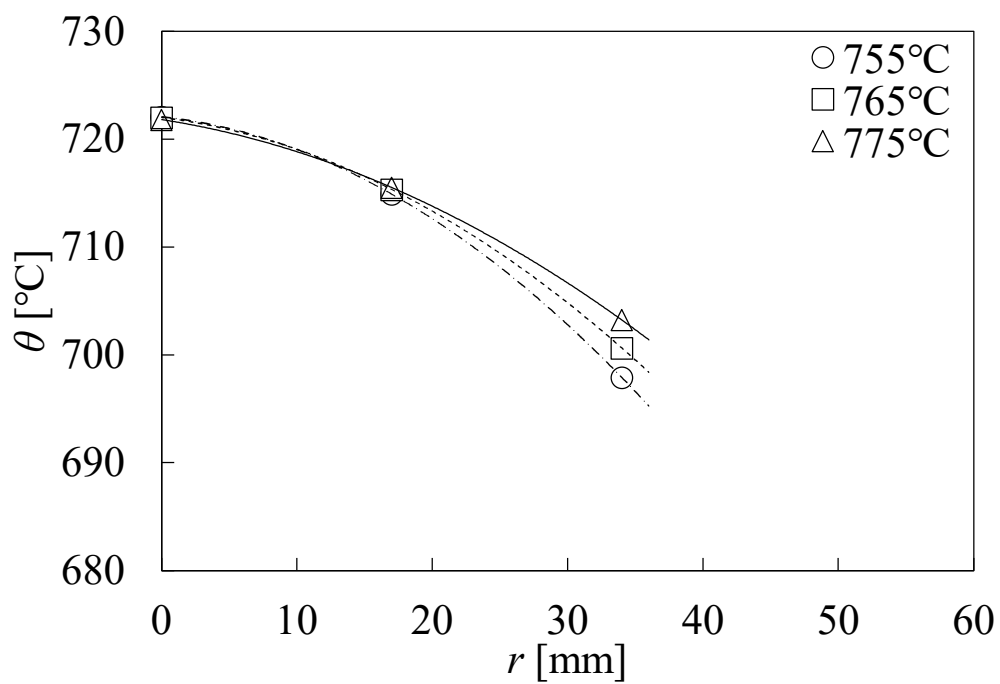


Fig. 5.17 Temperature distributions on long axis side high temperature surface of specimen.

(Short axis side of heating pattern III in Table 5.2)

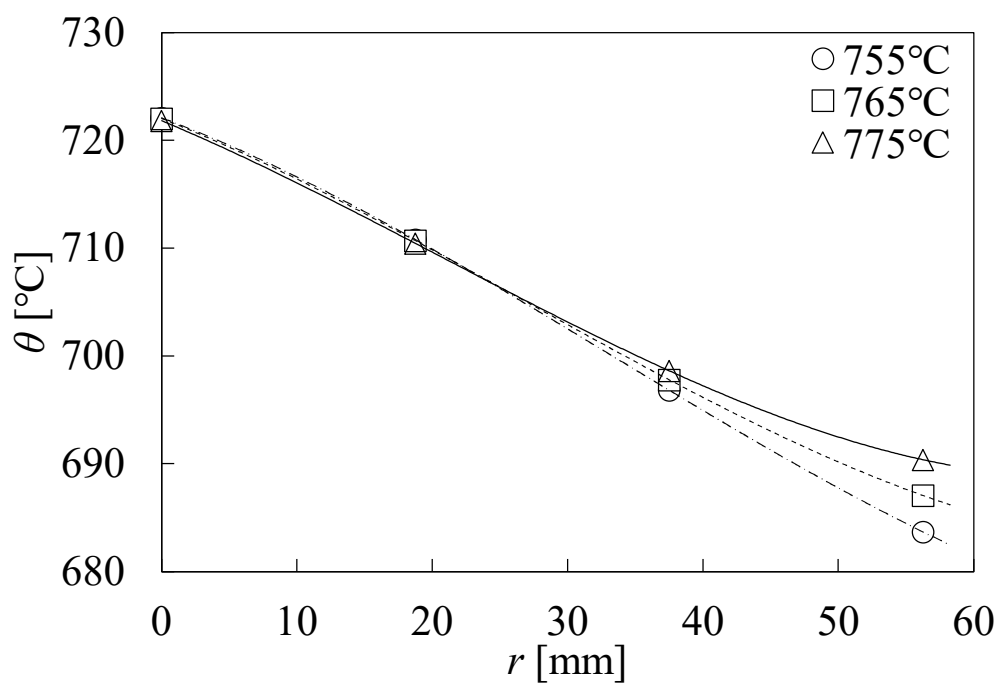


Fig. 5.18 Temperature distributions on long axis side high temperature surface of specimen.

(Long axis side of heating pattern III in Table 5.2)

(2) 測定精度

ここでは、Eq. (5.29) に示す δ_m を使って小型装置による熱伝導率の測定精度を検討した。
700 °C の測定を例にして、その結果を以下に示す。

Table 5.2 に測定の温度パターンを示す。ヒータ 4 および $\Delta\theta$ を Table 5.2 および Fig. 5.15 に示すように変化させて、各パターンにおける λ_c と x から、 λ_t と Eq. (5.24) に示す係数 a を求めた。Fig. 5.19 に x と λ_c の関係を示す。ここで、○印は全てのパターンで得られた結果であり、これを使って求めた近似直線（実線）は次式となる。

$$\lambda_c = 0.0481 + 0.00262x \quad (5.33)$$

したがって、この x の範囲における厚さ方向の平均熱伝導率 λ_m は 0.0481 [W/(m・K)] となる。この値を使って、Eq. (5.29) より得られた δ_m を Fig. 5.20 に示す。図より、パターンIVの δ_m が最も大きな値となっており、このパターンを削除する。次に、残りの 4 つのパターン（I, II, III, V）を使って求めた x と λ_c の関係が、Fig. 5.19 中の□印である。これを使って得られた近似直線（破線）は次式となる。

$$\lambda_c = 0.0457 + 0.00276x \quad (5.34)$$

さらに、同様にして得られた δ_m を Fig. 5.21 に示す。図より、パターンIとパターンVの δ_m が最も大きな値となっているのがわかる。これらのパターンを削除し、残りのパターン（II, III）のデータから求めた x と λ_c の関係が、Fig. 5.19 中の▲印である。これを使って得られた近似直線（一点鎖線）は次式となる。

$$\lambda_c = 0.0431 + 0.00298x \quad (5.35)$$

この結果から得られた δ_{tm} を Fig. 5.22 に示す。図より、2つの δ_{tm} の乖離が約 ± 0.1 となっており、両パターンを使って得られる Eq. (5.34) の切片 λ_t ($= 0.0431 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) が、 700°C における厚さ方向の熱伝導率ということになる。

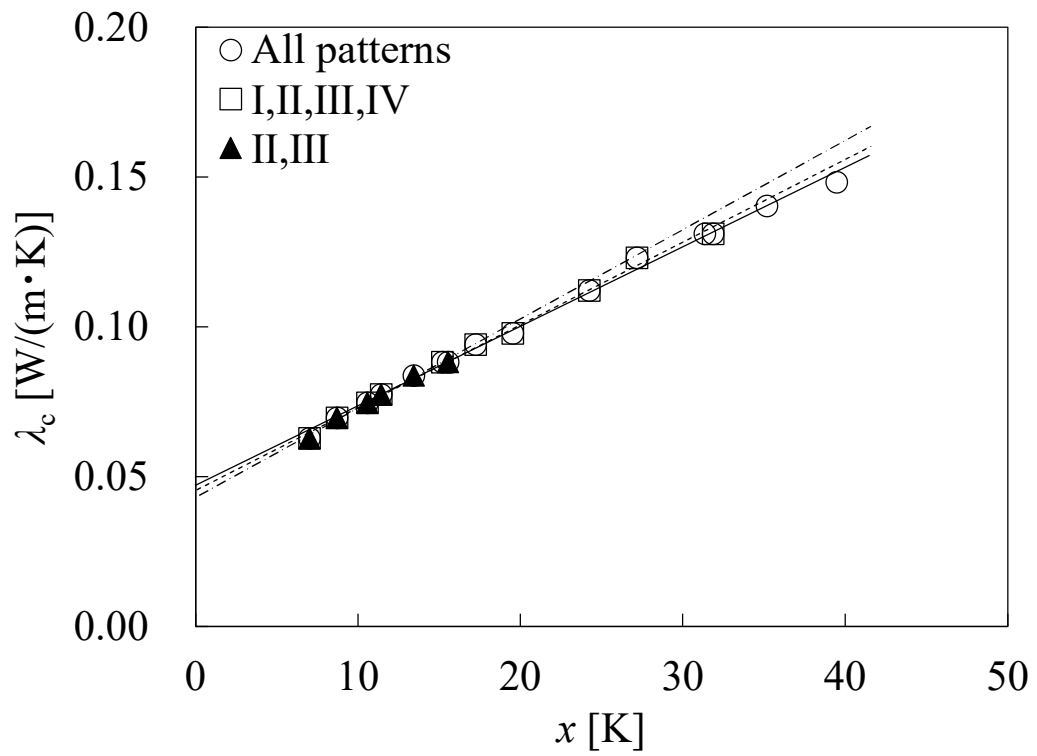


Fig. 5.19 Relationship between x and λ_c at 700°C .

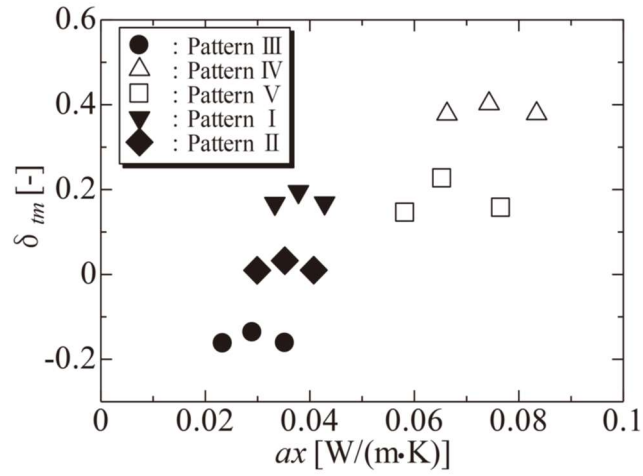


Fig. 5.20 δ_{tm} for all patterns.

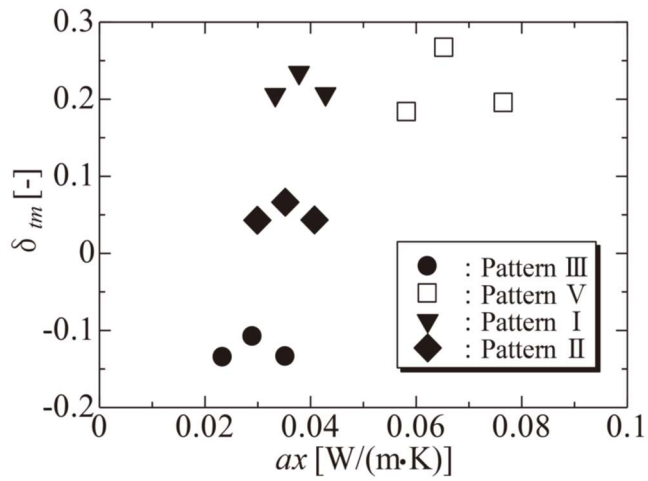


Fig. 5.21 δ_{tm} for patterns I, II, III and V.

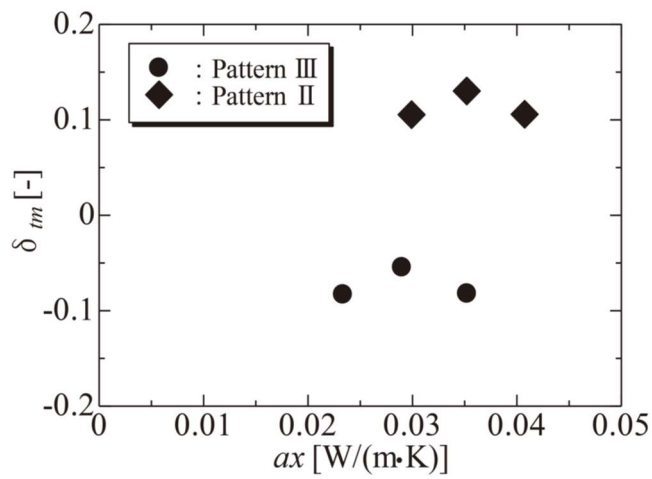


Fig. 5.22 δ_{tm} for patterns II and III.

(3) 厚さ方向とそれ以外への熱流の分離

小型装置の各パターンでの測定で得られた x と λ_c との近似直線を以下に示す。

$$\text{パターンI} \quad : \lambda_c = 0.0555 + 0.00219x \quad (5.36)$$

$$\text{パターンII} \quad : \lambda_c = 0.0480 + 0.00262x \quad (5.37)$$

$$\text{パターンIII} \quad : \lambda_c = 0.0399 + 0.00333x \quad (5.38)$$

$$\text{パターンIV} \quad : \lambda_c = 0.0654 + 0.00211x \quad (5.39)$$

$$\text{パターンV} \quad : \lambda_c = 0.0555 + 0.00240x \quad (5.40)$$

Eq. (5.36) から Eq. (5.40) までの各 λ_t の平均値は $0.0529 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ となり、その標準偏差は $9.5 \times 10^{-3} \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ であり、両者の比は約 0.18 となる。また、傾き a の平均値は $0.00253 \text{ W/(m}\cdot\text{K}^2)$ 、標準偏差は $4.9 \times 10^{-4} \text{ W/(m}\cdot\text{K}^2)$ であり、両者の比は約 0.19 となる。このように、 λ_t や係数 a を単純に平均してしまうとばらつきが大きくなる。特に、 λ_t の平均値は Eq. (5.35) の値と大きく異なる（約 23 % の差）。測定原理の説明において、各パターンにおける温度分布を面内のどの位置でとるかによって、Eq. (5.24) の傾き a は変化するが λ_t は変化しないと述べた。したがって、多少の誤差はあるにせよ、各パターンで得られた λ_t はほぼ一致することを予想していたが、パターン間におけるばらつきは大きく、各パターンの λ_t を単純に平均しても正確な値が得られないことがわかった。この要因としては、ヒータ 4 のパターン変更により損失熱量 Q_{loss} が大きく変化してしまったことが考えられる。本測定原理は、試験体の厚さ方向に流れる一定の熱流 Q_t が存在し、周囲の温度場が変化することで Q_{loss} が変化し、それに応じてヒータ 1 の発熱量 Q に反映されるとして導かれたものである。したがって、周囲の温度場が大きく変化すると、厚さ方向への熱流 Q_t も変化してしまい、測定原理から逸脱してしまうことになる。今回の測定では、1つのパターン中でのヒータ 4 の温度変化を 10°C ずつとしたため、ヒータ 1 からの熱流 Q の変化は小さく測定原理に即したものとなったが、パターンを変えた場合はヒータ 4 の温度が 690°C から 775°C の範囲で大きく変化しており、その影響で Q_t も大きく変化することとなったと考え

られる。そのため、 δ_m を使った解析により、 Q_i が大きく変化しているパターンを排除する必要があったと考えられる。以上より、1つのパターン内でのヒータ4の温度変化は10℃程度の範囲とし、全パターンを合わせた温度範囲は100℃以内で δ_m を使って解析することで、概ね適切な測定ができると考えられる。

(4) 装置形状

標準寸法装置¹⁾では、正形状(300 mm × 300 mm)の試験体に対してEq. (5.41)を導いた。

$$\lambda_c = \lambda_t + a\theta \quad (5.41)$$

小型装置の測定原理のEq. (5.20)と比較すると、右辺第二項に大きな差があるのがわかる。Eq. (5.41)を使用した場合でも、正形状(300 mm × 300 mm)の試験体を対象としていれば、他の測定方法と±10 % 程度で一致するという結果であった。しかしながら、今回の長形状(100 mm × 150 mm)の試験体では、Eq. (5.41)を使用することができなかった。そこで、以下のようなことが推測される。

Eq. (5.20)を正形状に適用させると、 $\Delta\theta_s = \Delta\theta_l = \Delta\theta_{loss}$ と仮定でき、したがって $\theta_s = \theta_l = \theta$ となるから、Eq. (5.42)で表される。

$$\lambda_c = \lambda_t + a\Delta\theta\theta^2 \quad (5.42)$$

さらに、Eq. (5.22)あるいはEq. (5.23)を使ってEq. (5.42)を変形すると、次式を得る。

$$\lambda_c = \lambda_t + a\Delta\theta_{loss}\theta \quad (5.43)$$

Eq. (5.41)とEq. (5.43)を比較すると、標準寸法装置における300 mm × 300 mm程度の大きさの正形状では、 $\Delta\theta_{loss}$ もほぼ一定となり、係数と見なすことができるようになったため、Eq.

(5.41) が成立したと考えられる。

本成形体と同じ種類のアルミナナノ粒子断熱材料について、 $300\text{ mm} \times 300\text{ mm}$ の標準寸法装置で $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ で測定した場合、温度差 $\Delta\theta$ を 9 K 、 13 K 、 20 K の順に変化させたときの $\Delta\theta_{\text{loss}}$ は、 $96.7 \pm 0.1\text{ K}$ でほぼ一定値であった。一方、 $100\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ の小型装置で $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ で測定した場合、 $\Delta\theta_{\text{loss}}$ は長軸方向で $25 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、短軸方向で $19 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ であり、温度の変化幅に 10 倍程度の差があることがわかる。ここで、小型装置に比べ標準寸法装置での $\Delta\theta_{\text{loss}}$ が非常に大きくなっている原因は、雰囲気温度を制御するヒータ 4 が存在せず、試験体側面が常温の室内に開放されているためである。したがって、 $\Delta\theta_{\text{loss}}$ が $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度でほぼ一定となる条件であれば、Eq. (5.41) による測定が可能であるということになり、Eq. (5.41) を使った測定方法は、Eq. (5.20) を使ったその特殊な場合に相当するといえる。

5.5 結言

- (1) 試験体に流入する熱流を厚さ方向とそれ以外の方向に分離することで、厚さ方向の熱伝導率を測定する新しい測定方法（熱流分離法）を提案した。熱板寸法の異なる 2 種類の装置として、標準寸法装置（300 mm × 300 mm の正形状の装置）と小型装置（100 mm × 150 mm の長形状の装置）を製作し、試験体形状が正形状の場合と長形状の場合で、測定原理に差があることを見出した。さらに、両者の違いを再検討することで、熱伝導率測定では正形状または円形状の試験体を用いることが一般的とされていたが、長形状でも測定可能な測定原理を見出すことができた。
- (2) 熱流分離法に基づく標準寸法装置では 100 °C から 400 °C，小型装置では 100 °C から 900 °C の範囲で、高温用断熱材料の熱伝導率を測定し、いずれも保護熱板法や周期加熱法などの他の測定方法から得られた結果と±10 % 以内で一致することを示した。
- (3) 熱流分離法を用いれば、熱板と試験体を重ねるだけの簡単な構造で、従来の測定方法である保護熱板法や周期加熱法と同等の精度で熱伝導率を測定できることが示された。

参考文献

- 1) T. Ohmura, T. W. Lian, A. Kondo, R. Hayasaka, M. Naito, Netsu Bussei 31 (2017) 166-173.
- 2) Japanese Standards Association, JIS C 1602, Japan (2015).
- 3) Japanese Standards Association, JIS A 9510, Japan (2016).
- 4) T. Ohmura, M. Tsuboi, Netsu Bussei 13 (1999) 264-270.
- 5) T. Ohmura, Y. Ito, I. Abe, M. Naito, Journal of the Society of Powder Technology, Japan 46 (2009) 806-812.
- 6) K. Ishii, T. Tsuji, M. Minamide, R. Hayasaka, D. Tanabe, T. Ohmura, The 40th Japan Symposium on Thermophysical Properties, Nagasaki (2019).

第6章 高温用断熱材料の標準物質作製の検討

6.1 緒言

第2章、第3章および第4章で報告した2種類のナノ多孔質断熱材料は、1000℃を超える加熱により緻密化や炭化ケイ素粉体の酸化などが生じ、厚さやかさ密度、熱伝導率などの特性が変化することがわかった。しかし、これらのナノ多孔質断熱材料は、従来の高温用断熱材料に比べて非常に低い熱伝導率を有するとともに、900℃以下の温度域では熱伝導率の変化も小さいことから、温度範囲を限定すれば、熱伝導率の標準物質（校正用標準板）として適用できる可能性があると考えられる。ただし、第4章で報告したシリカナノ粒子断熱材料は、第2章、第3章で報告したアルミナナノ粒子断熱材料よりも低い熱伝導率を有する一方、機械的強度はJIS A 9510の規格値¹⁾を下回るなど、取り扱いの面で課題が残る。そこで本章では、第2章、第3章で検討したアルミナナノ粒子断熱材料を対象に、トレーサビリティの確保された保護熱板法装置用の熱伝導率の標準物質としての適用可能性を検討した。

なお、標準物質は、何らかの特性値を測定するときの「基準となる物質」であり、測定の信頼性を確保するために広い分野で使用されている。標準物質認証のための一般および統計学的な原則を規定する規格²⁾では、標準物質は「一つ以上の規定特性について、十分均質、かつ、安定であり、測定のプロセスでの使用目的に適するように作製された物質」と定義されており、特にその均質性と安定性が重要となる。したがって、熱伝導率の標準物質として考えた場合は、①熱伝導率の安定性：繰り返し使用することで加わる温度履歴により熱伝導率が変化しないこと、②厚さの安定性：繰り返し使用することで加わる温度履歴や熱板による荷重などにより厚さが変化しないこと、③厚さの均質性：成形体内の厚さのばらつきが小さいこと、④熱伝導率の値：測定対象の断熱材料にできるだけ近い熱伝導率を有すること、⑤機械的強度の値：扱う上で十分な機械的強度を有すること、などが重要と考えられる。そこで、第2章、第3章において報告したアルミナナノ粒子断熱材料を対象に繰り返し測定を行い、①熱伝導率の安定性、②厚さの安定性を評価した。

次に、高温場での安定性が評価されたアルミナナノ粒子断熱材料を、比較用標準板として利用した平板比較法による測定を試み、その適用可能性を評価した。

6.2 アルミナナノ粒子断熱材料の特性の安定性評価

6.2.1 アルミナナノ粒子断熱材料の作製

本章では、アルミナナノ粒子（AEROXIDE Alu130, Nippon Aerosil）とセラミック繊維（B80, DENKAALCEN, Al_2O_3 : 80 %, SiO_2 : 20 % を長さ数 cm にして使用）の粒子・繊維集合体に、炭化ケイ素粉体（GMF-6S, Pacific Rundum）を Table 6.1 に示す配合割合で混合し、機械的手法によって処理した後の複合粒子・繊維集合体を 2 MPa で一軸加圧した。そして得られた成形体を、アルミナナノ粒子断熱材料として使用した。使用した材料の寸法は約 100 mm × 150 mm, 厚さ 10 mm, かさ密度は約 565 kg/m³ である。この材料を、後述する熱的特性の評価に応じた試験体形状に加工した。なお、本材料は、第 3 章で熱伝導率を評価したアルミナナノ粒子断熱材料と同一ロットのものである。

Table 6.1 Composition of the fibrous fumed alumina compact.

Material	Compounding ratio [mass%]	Average diameter
Fumed alumina nanoparticle	65	12 nm
Ceramic fiber	20	4 μm
SiC particle	15	1.9 μm

6.2.2 熱的特性評価

第 1 章で述べたように、校正用標準板の熱伝導率は、トレーサビリティの確保された保護熱板法装置³⁾により値付けが行われる。また、高温用断熱材料の熱伝導率は保護熱板法装置で測定されることが多いが、この装置の使用温度範囲で 600 °C 程度までである。そこで、作製したアルミナナノ粒子断熱材料について、一般的な保護熱板法装置用の校正用標準板としての適用可能性を検討するため、600 °C で繰り返し加熱したときの安定性を評価することとし、周期加熱法⁴⁾により 200 °C から 600 °C までの熱拡散率を低温側から 100 °C 間隔で 5 回繰り返し測定した。そして、Eq. (6.1) より、各回の熱拡散率 a [m^2/s] の測定結果に、第 2 章で報告した DSC 法⁵⁾ による比熱 c [$\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$] の測定値、および各回の測定開始前に測定したかさ密度 ρ [kg/m^3] を乗じて熱伝導率 λ [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] を求めた。熱拡散率の測定には、熱板寸法 125 mm × 125 mm の周期加熱法装置を用い、約 100 mm × 150 mm の複数枚の成形体から、約 100 mm × 125 mm と約 25 mm × 125 mm の試験片を各 2 枚切り出し、これらを組み合わせて全体の寸法を約 100 mm × 125 mm、厚さ 20 mm としたものを試験体とした。

$$\lambda = ac\rho \quad (6.1)$$

なお、この 5 回の繰り返し測定には、同一の試験体を用いた。各回の各温度での測定時間は、10 時間から 24 時間程度である。

6.2.3 評価結果および考察

Fig. 6.1 に熱伝導率測定結果を示す。図中の実線は、5 回の測定結果の平均値から得られた近似式から求めた値であり、その近似式を Eq. (6.2) に示す。図中の点線は、この近似式に対する $\pm 5\%$ の範囲を示す。図に示すように、各測定回の熱伝導率のばらつきは 5 回の繰り返し測定の平均値に対して概ね $\pm 5\%$ 以内であった。周期加熱法による熱拡散率測定の不確かさも考慮する

と、5回の熱拡散率測定を繰り返しても、本試験体の熱伝導率はほとんど変化していないと考えられる。

$$\lambda = 2.43 \times 10^{-8} \theta^2 - 1.15 \times 10^{-6} \theta + 0.0424 \quad (6.2)$$

次に、Table 6.2 に各回の測定前の試験体の厚さとかさ密度を示す。表中のかさ密度の欄の（ ）内の数値は、初期からのかさ密度の変化率である。表に示すように、5回の繰り返し測定により、本試験体の厚さは変化していないが、かさ密度は測定を繰り返す毎に減少している。

この結果をより詳細に検討するため、成形体に使用したアルミナナノ粒子について NETZSCH 社製 STA 449 F3 Jupiter により熱重量測定（TG）を行った。測定温度範囲は 50 °C から 1200 °C，昇温速度は 20 °C/min とした。Fig. 6.2 に質量変化率の測定結果を示す。図に示すように、アルミナナノ粒子の質量は温度とともに減少し、600 °C までの加熱により加熱前から 3.7 mass% 減少している。これは、主にアルミナナノ粒子の表面の水分量が加熱により減少した影響と推察される。一方、熱拡散率を 5 回測定した試験体について、その質量減少がすべて試験体中のアルミナナノ粒子表面の水分によるものと仮定すると、5 回の繰り返し測定により本試験体中のアルミナナノ粒子の質量は 4.7 mass% と減少したことになり、TG による測定結果と概ね一致していることがわかった。したがって、本試験体の 600 °C までの繰り返し加熱により質量減少は、主にアルミナナノ粒子表面の水分が徐々に減少したことによるものと推察される。

なお、大村ら⁹⁾は、ナノ粒子と炭化ケイ素粉体との間に水分があると、熱ふく射に対する炭化ケイ素粉体の屈折率が変化し、水分がない場合よりも熱伝導率が増加する可能性を示唆している。今回の測定では、温度とともに試験体中の水分量がわずかに変化していると考えられるため、測定を繰り返す毎に本試験体中の炭化ケイ素粉体の屈折率が変化しているとも推察される。ただし、Fig. 6.1 に示すように、各測定回の熱伝導率に顕著な差異は認められていないことから、この屈折率の変化による影響は明確ではなく、熱伝導率におよぼす影響は小さいと考えられる。

以上より、本材料は、600 °C の高温場では厚さおよび熱伝導率の変化はほとんどなく、高温用の校正用標準板として短期的には十分に適用できる材料であることがわかった。加熱によりアルミナナノ粒子表面の水分量の変化することが示唆されるため、今後、適当な状態調節（校正用標準板として使用するときの前養生）条件の精査が必要であるが、本材料は 600 °C までの高温用の校正用標準板として安定的に使用できると考えられる。

ただし、今回は十分な数量の材料を作製できなかったため、多数の標準板を製造した場合の標準板間の均質性の統計的評価を実施するには至っていない。また、保護熱板法用の校正用標準板としては、少なくとも直径 300 mm 程度の寸法のものが必要となる。今後より大判の材料の量産化プロセスを検討し、標準板の均質性の統計的評価など、校正用標準板に要求される種々の特性を評価する必要がある。

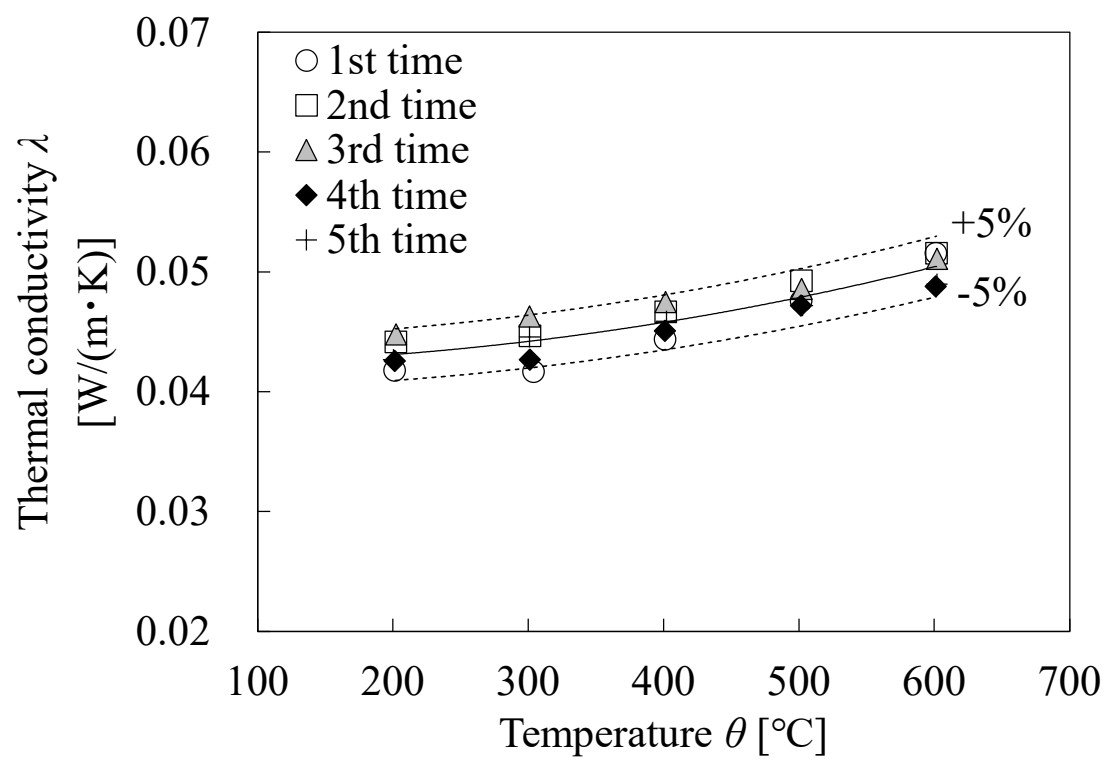


Fig. 6.1 Thermal conductivities of test specimen.

Table 6.2 Thickness and density of test specimen before and after measurements.

Item	Thickness [mm]	Density [kg/m ³]
Before 1st time	9.3	566
After 1st time	9.3	554 (- 2.1%)
After 2nd time	9.3	554 (- 2.1%)
After 3rd time	9.3	551 (- 2.7%)
After 4th time	9.3	549 (- 3.0%)
After 5th time	9.3	549 (- 3.0%)

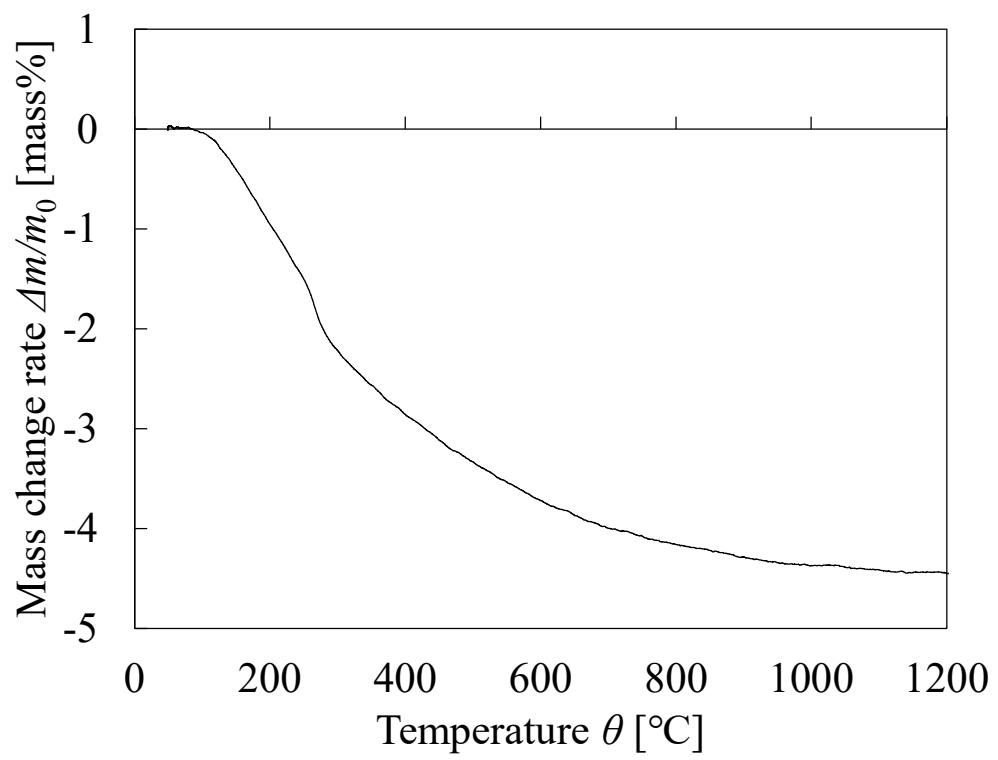


Fig. 6.2 Mass change rate of fumed alumina nanoparticle.

6.3 高温場での平板比較法における比較用標準板としての適用可能性の検討

近年、熱流計法⁷⁾の普及により使用頻度は低くなっているが、常温下での断熱材料の熱伝導率測定の一つとして平板比較法⁸⁾がある。これは、加熱板と冷却熱板との間に、試験体とそれと同程度の熱伝導率を有する校正用標準板（以下、本項では比較用標準板という）を積層して設置し、試験体と比較用標準板のそれぞれの表面温度差を測定することで熱伝導率を求める方法である。本方法は、信頼性に優れるだけでなく、熱量測定が不要なため装置構造が非常に単純である。しかしながら、これまで高温場で使用できる比較用標準板がなかったことから、100℃以上の温度域で平板比較法による断熱材料の熱伝導率測定が検討された事例は見当たらない。そこで、ここでは、6.2で安定性があると評価されたアルミナナノ粒子断熱材料を比較用標準板として用い、高温場での平板比較法への適用可能性を検討する。

6.3.1 測定原理

Fig. 6.3に示すように、比較用標準板と試験体を積層し、その両面に一定の温度差を付けた場合、それぞれの熱流量はEq. (6.3)の関係が成り立つ。

$$q_{sp} = q_{ref} \quad (6.3)$$

ここで、 q_{sp} は試験体を通過する熱流量[W/m²]、 q_{ref} は比較用標準板を通過する熱流量[W/m²]である。

また、フーリエの法則より、 q_{sp} 、 q_{ref} はEq. (6.4)、Eq. (6.5)で表される。

$$q_{sp} = \frac{\lambda_{sp}}{d_{sp}} \Delta\theta_{sp} \quad (6.4)$$

$$q_{ref} = \frac{\lambda_{ref}}{d_{ref}} \Delta\theta_{ref} \quad (6.5)$$

ここで、 λ_{sp} は試験体の熱伝導率 [W/(m・K)]， d_{sp} は試験体の厚さ [m]， $\Delta\theta_{sp}$ は試験体の温度差 [K]， λ_{ref} は比較用標準板の熱伝導率 [W/(m・K)]， d_{ref} は比較用標準板の厚さ [m]， $\Delta\theta_{ref}$ は比較用標準板の温度差 [K] である。

したがって、Eq. (6.3) に Eq. (6.4)，Eq. (6.5) を代入して得られる Eq. (6.6) より，試験体の熱伝導率を求めることができる。

$$\lambda_{sp} = \lambda_{ref} \frac{d_{sp}}{d_{ref}} \frac{\Delta\theta_{ref}}{\Delta\theta_{sp}} \quad (6.6)$$

Eq. (6.6) からわかるように，この方法では，比較用標準板が熱流計の役割を果たすため熱流量の測定が不要となり，Fig. 6.3 に示すように，装置はヒータ（加熱板，冷却熱板），比較用標準板，試験体を積層するだけの単純な構成となる。第 2 章，第 3 章で報告したアルミナナノ粒子断熱材料は，低い熱伝導率を有し，600 °C までの温度範囲では特性変化も極めて小さい。これを高温場での平板比較法用の比較用標準板として適用した場合，第 5 章で検討したような熱伝導率測定装置をより簡素化でき，さらに測定時間も短縮できると考えられる。

6.3.2 測定方法

試験体は，第 3 章で周期加熱法（熱拡散率）と DSC 法（比熱）により求めた熱伝導率を報告した，厚さ 10 mm，かさ密度 96 kg/m³ のセラミックファイバーとした。比較用標準板は，6.2 で安定性を評価したアルミナナノ粒子断熱材料と同一ロットの材料とした。平板比較法で断熱材料の熱伝導率を測定する場合，試験体および比較用標準板の一辺の長さは，試験体と比較用標準板の厚さの合計値の 5 倍以上とする必要がある⁹⁾。そこで，試験体と比較用標準板は，それぞれ寸法 125 mm × 125 mm，厚さ 10 mm 程度とした。比較用標準板は，寸法 125 mm × 100 mm に加工した成形体の両側に寸法 125 mm × 12.5 mm に加工した 2 枚の成形体を配置し，全体の寸法を 125 mm × 125 mm とした。

測定は、6.2 の安定性評価に用いた周期加熱法装置（本測定では、加熱板、冷却熱板ともに一定温度に制御）で行い、Fig. 6.4 に示すように下から冷却熱板（ヒータ 2）、比較用標準板、試験体、加熱板（ヒータ 1）の順で積層した。装置の周囲はヒータ 3 で覆われており、測定時は雰囲気温度が測定温度付近になるように制御した。測定温度は 200 °C、400 °C、600 °C の 3 条件、高温側試験体表面と低温側試験体表面の温度差は 20 K とし、低温側から順に測定した。なお、測定に用いた比較用標準板は熱伝導率を測定できていないが、前述したように 6.2 と同一ロットの材料であることから、ここでは Eq. (6.2) から得られる値を比較用標準板の熱伝導率とした。

6.3.3 測定結果および考察

測定結果を Fig. 6.5 に示す。両者の測定結果は、概ね $\pm 10\%$ で一致する結果が得られた。さらに、測定時間は 4 時間から 5 時間程度であり、保護熱板法、周期加熱法および第 5 章で検討した方法に比べ、測定時間を大幅に短縮できることがわかった。このことから、本材料を比較用標準板として用いることで、平板比較法を高温場での断熱材料の熱伝導率測定方法として利用できる可能性がある。

近年、周期加熱法や第 5 章で検討した方法など、1200 °C またはそれに近い温度まで熱的特性を測定できる装置も増えてきているほか、100 °C から 800 °C までの保護熱板法による熱伝導率測定方法の ISO 規格の制定も予定されている¹⁰⁾。これらの装置の信頼性評価を行う上でも、より高温場での校正用標準板としての適用可能性について、詳細に検討する必要がある。

本章では、比較的高い機械的強度を有するアルミナナノ粒子断熱材料を対象に検討したが、第 4 章の検討結果より、シリカナノ粒子断熱材料は、900 °C 程度で加熱しても低い熱伝導率を維持しつつ、機械的強度が向上することがわかっている。また、炭化ケイ素粉体の配合割合（ふく射伝熱の程度）や加熱処理温度（緻密化による固体伝熱の程度）を変えることによって、異なる熱伝導率を有する校正用標準板を作製できる可能性がある。今後、材料の配合割合、加熱処理温度や時間が熱的特性におよぼす影響をさらに詳細に検討し、より安定性に優れる校正用標準板の開発を目指していく必要がある。

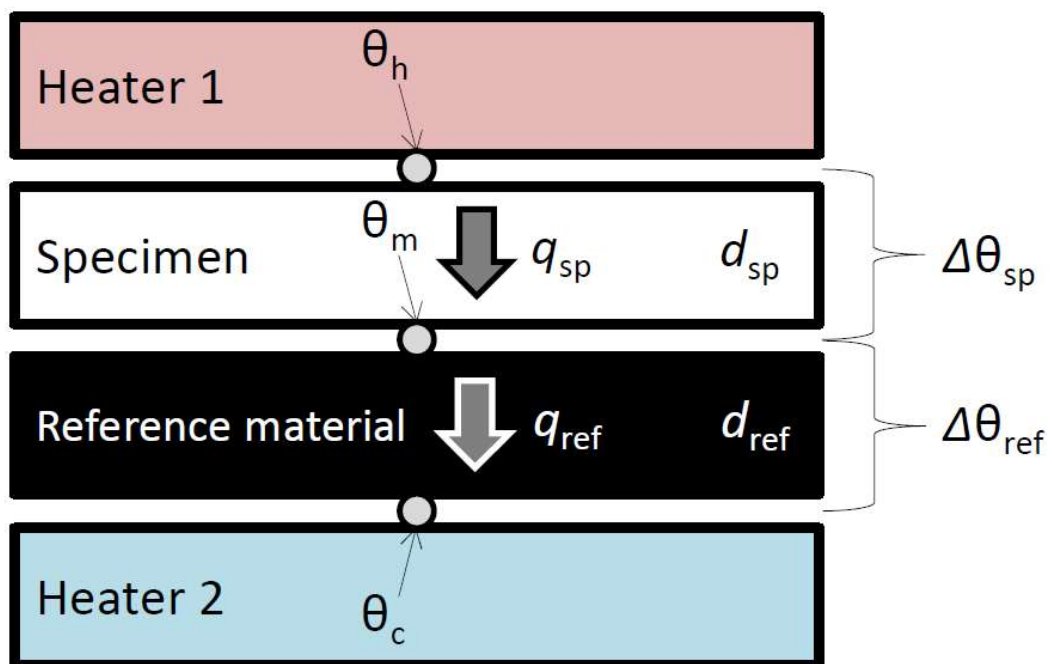


Fig. 6.3 Outline of comparative method.

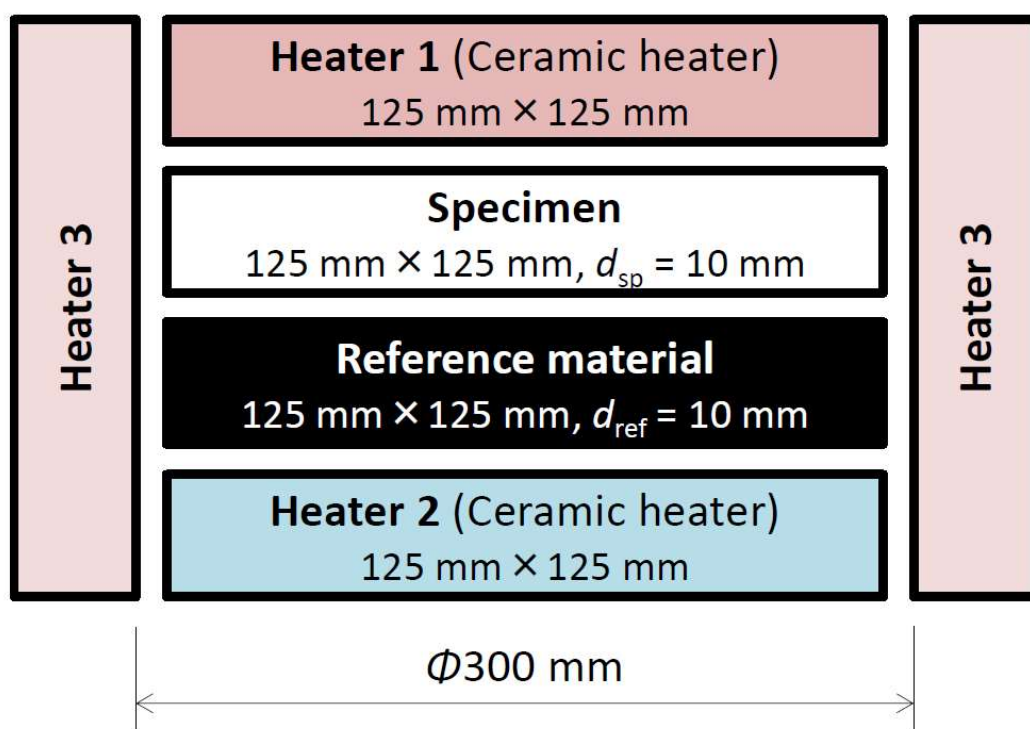


Fig. 6.4 Cross section of measurement system.

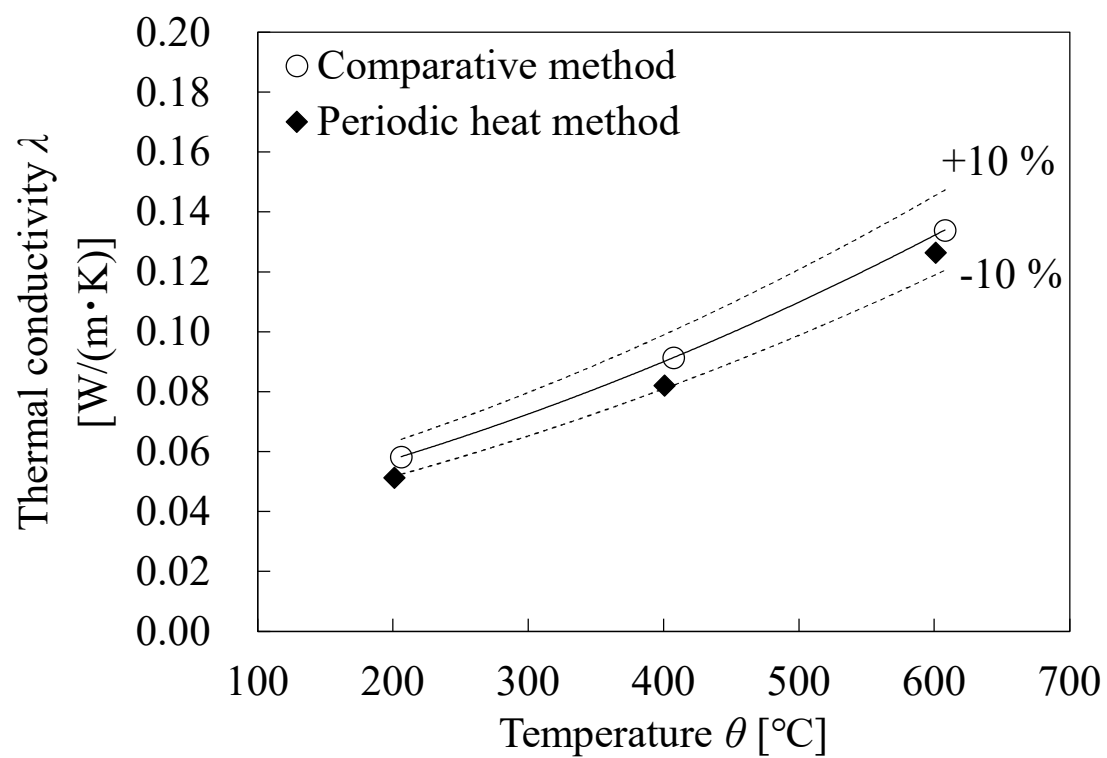


Fig. 6.5 Thermal conductivities of ceramic fiber insulation material.

6.4 結論

- (1) アルミナナノ粒子断熱材料は、最高 600 °Cまでの熱拡散率を 5 回繰り返し測定しても、厚さや熱伝導率の変化は小さく、熱伝導率の標準物質（校正用標準板）として十分な安定性を有していることが確認できた。
- (2) アルミナナノ粒子断熱材料は、100 °C 以上の高温場においても温度とともに質量が徐々に減少し、その結果、試験体のかさ密度が繰り返し測定の回数とともにわずかに減少した。これは、主にアルミナナノ粒子表面に吸着していた水分によるものと考察された。ただし、この変化による熱伝導率への影響は認められなかった。
- (3) アルミナナノ粒子断熱材料を比較用標準板として利用した平板比較法による測定を試み、200 °C から 600 °C の範囲で周期加熱法と概ね $\pm 10\%$ 以内で一致する結果が得られた。

参考文献

- 1) Japanese Standards Association, JIS A 9510, Japan (2016).
- 2) Japanese Standards Association, JIS Q 0035, Japan (2008).
- 3) International Organization for Standardization, ISO 8302, Switzerland (1991).
- 4) T. Ohmura, T. Tomimura, Engineering Sciences Reports, Kyusyu University, Japan 24 (2002) 313-317.
- 5) Japanese Standards Association, JIS R 1672, Japan (2006).
- 6) T. Ohmura, T. Lian, A. Kondo, R. Hayasaka, H. Goto, Journal of the Society of Powder Technology, Japan 55 (2018) 152-157.
- 7) International Organization for Standardization, ISO 8301, Switzerland (1991).
- 8) Japanese Standards Association, JIS A 1412-2, Japan (1999).
- 9) Shiro Nukiyama, Netsu: Collection of papers of Shiro Nukiyama, Yokendo, Japan (1969) pp.98-99.
- 10) International Organization for Standardization, ISO/WD 22162, <https://www.iso.org/standard/72709.html>.

第 7 章 総括

本研究では、アルミナナノ粒子断熱材料およびシリカナノ粒子断熱材料の高温場での熱的特性、ならびに機械的特性を明らかにするとともに、高温用断熱材料として応用する上での可能性を検討した。また、高温用断熱材料の簡便な熱伝導率測定を目的として、新しい評価方法の検討を行った。さらに、本研究において作製したアルミナナノ粒子断熱材料を基礎として、熱伝導率評価に使用する標準物質としての適用可能性を検討した。

以下に本研究で得られた知見を総括する。

第 1 章では、本論文の研究対象となるナノ多孔質成形体の作製方法や、その高温断熱材料としての特徴、技術的課題などについて述べるとともに、従来から使われてきた断熱材料やその他の断熱材料に対する優位性について説明した。また、断熱材料の代表的な熱伝導率測定方法および熱伝導率の標準物質の概要と課題を示した。これらを踏まえ、本研究の目的と本論文の構成について述べた。

第 2 章では、粒子の複合化を基礎とする機械的手法により作製したアルミナナノ粒子断熱材料に対して、最高 1200 °C での熱伝導率を測定するとともに、この温度履歴がアルミナナノ粒子断熱材料の特性におよぼす影響を検討した。その結果、アルミナナノ粒子断熱材料の熱伝導率は、200 °C から 1000 °C までは 0.040 W/(m・K) から 0.065 W/(m・K) 程度と広い温度範囲で低い値を示した。一方、一旦 1200 °C で加熱した後の 200 °C から 1000 °C の熱伝導率は、加熱前のその約 1.4 倍の値を示した。また、熱伝導率解析により、加熱前後の固体およびふく射伝熱の影響を検討した結果、加熱により固体伝熱が変化し、その変化は材料内部の粒子の緻密化と関係していることが示唆された。熱機械測定により温度に伴う膨張・収縮挙動を確認した結果、本材料は 1000 °C 付近で緻密化がはじまることがわかった。

第3章では、第2章で報告したアルミナナノ粒子断熱材料を対象に、周期加熱法により 200 °C から 1200 °C までの熱拡散率を繰り返し測定し、加熱時間が成形体の熱的特性におよぼす影響を検討した。本材料は、繰り返し測定に伴い熱伝導率が徐々に増大した。ただし、4 回目の測定時の 1200 °C における熱伝導率は 0.13 W/(m・K) 程度であり、従来から使用されているセラミックファイバーのその半分以上の値であった。熱伝導率解析により、加熱前後の固体およびふく射の各伝熱成分の変化を検討した結果、いずれも 4 回の加熱により加熱前の約 2 倍に増大していることがわかった。加熱後の成形体の圧縮強度と曲げ強度は、いずれも加熱前に比べて 4 倍から 5 倍程度に増加しており、固体伝熱の増大は、高温場での成形体の緻密化とともに粒子間での焼結による固体接触面積の増加によるものと考察された。また、FT-IR および XRD により加熱前後の炭化ケイ素粉体の特性を評価した結果、加熱により炭化ケイ素粉体表面に酸化被膜が形成されたことがわかり、ふく射伝熱の増大は、1200 °C での加熱による炭化ケイ素粉体表面の酸化によって、ふく射の抑制効果が低減したことによるものと考察された。

第4章では、周期加熱法によってシリカナノ粒子断熱材料の熱拡散率を、最高 1200 °C まで繰り返し測定し、この加熱処理が材料の熱的特性におよぼす影響を検討した。本材料の 200 °C から 900 °C までの熱伝導率は、0.034 W/(m・K) から 0.051 W/(m・K) とアルミナナノ粒子断熱材料よりも低い値に保持された。また、本材料を 900 °C で加熱した場合、熱伝導率は加熱前から変化しなかったが、圧縮強度は加熱前の約 1.7 倍に増大した。1000 °C を超える温度での繰り返し測定では熱伝導率は徐々に増大したが、4 回目の測定時の 1100 °C における熱伝導率は 0.11 W/(m・K) 程度であり、アルミナナノ粒子断熱材料の 1200 °C までの繰り返し測定 4 回目のそれよりも低い値に保持された。ただし、本材料を 1200 °C に加熱すると、材料のかさ密度の増大に加え、凝集構造領域同士が連結することによって、熱伝導率が大きく増加したと推察された。一方、アルミナナノ粒子断熱材料では 1200 °C の加熱後も低い熱伝導率を保持したことから、ナノ粒子の熱的特性が高温場での熱伝導率に大きく影響することが示唆された。

第 5 章では、試験体に流入する熱流を厚さ方向とそれ以外の方向に分離することで、厚さ方向の熱伝導率を測定する新しい測定方法（熱流分離法）を提案した。熱板寸法の異なる 2 種類の装置として、標準寸法装置（300 mm × 300 mm の正形状の装置）と小型装置（100 mm × 150 mm の長形状の装置）を試作した結果を報告した。

さらに、標準寸法装置では 100 °C から 400 °C、小型装置では 100 °C から 900 °C の範囲で、高温用断熱材料の熱伝導率を測定した結果、いずれも保護熱板法や周期加熱法などの他の測定方法から得られた結果と±10 % 以内で一致し、測定原理の妥当性が示された。

第 6 章では、アルミナナノ粒子断熱材料を対象に、高温場での厚さと熱伝導率の安定性を評価し、高温用の熱伝導率の標準物質としての適用可能性を検討した。最高 600 °C までの熱拡散率を 5 回繰り返し測定した結果、厚さ、熱伝導率ともにその変化は小さく、本材料は熱伝導率の標準物質として十分な安定性を有していることがわかった。また、本材料を比較用標準板として利用した場合の平板比較法による測定を試み、200 °C から 600 °C の範囲で周期加熱法の測定結果と概ね±10 % 以内で一致することを明らかにした。

以上のように、本研究では、粒子複合化を基礎とする機械的手法によって作製したアルミナナノ粒子断熱材料が、1200 °C 程度の高温場での適用可能性があること、さらにシリカナノ粒子断熱材料は 1000 °C 程度までの温度環境下で利用できる可能性を明らかにした。また、アルミナナノ粒子断熱材料については、熱伝導率の標準物質として利用可能であることを示した。

しかしながら、いずれの断熱材料も 1000 °C を超える温度域では、その保持時間とともに熱伝導率が徐々に増大しており、高温用断熱材料としての長期安定性については、今後さらに検討する必要がある。また、加熱による微構造の変化や、機械的特性など実用化において検討すべき特性についても、今後さらに評価を進める必要がある。今後、これらの課題を解決することで、高温場で使用される工業炉などへの本材料の適用が進むことによって、持続可能な社会に貢献することが期待される。

本学位論文に関する論文・発表

1. 査読付き論文（主論文）

- 1) T. Ohmura, T. Tasaka, K. Ishii, T. Tsuji, M. Minamide, R. Hayasaka, A. Kondo and M. Naito, Development of simple method to measure thermal conductivity of thermal insulations, Journal of the Society of Powder Technology, Japan 56 (2019) 74-80.
- 2) T. Ohmura, K. Ishii, T. Tasaka, A. Kondo and M. Naito, Measurement Method of Thermal Conductivity in Non-uniform and High Temperature Field, Netsu Bussei 34 (2020) 137-146.
- 3) T. Tasaka, T. Ohmura, S. Hagihara, A. Kondo and M. Naito, Effect of temperature history on the thermal and mechanical properties of fibrous fumed alumina compacts, Journal of the Society of Powder Technology, Japan 57 (2020) 612-618.
- 4) T. Tasaka, T. Ohmura, A. Kondo, T. Kozawa and M. Naito, Effect of heat processing on the thermal and mechanical properties of fibrous fumed alumina compacts, Journal of the Society of Powder Technology, Japan 58 (2021) 596-602.
- 5) T. Tasaka, T. Ohmura, A. Kondo and M. Naito, Effect of heating temperature on the thermal and mechanical properties of fibrous fumed silica compacts, Journal of the Society of Powder Technology, Japan, in press

2. 学会発表

2.1 国内学会発表

- 1) 田坂 太一, 藤本 哲夫, 萩原 伸治, 熱伝導率のトレーサビリティについて, 2005 年度日本

建築学会大会学術講演会（2005 年 9 月 1 日～3 日，大阪）

- 2) 田坂 太一，近藤 靖史，長澤 康弘，藤本 哲夫，菊地 裕介，断熱材の長期性能評価に関する研究（その 5）発泡プラスチック系断熱材の長期性能実験と促進試験法の検討，2007 年度日本建築学会大会学術講演会（2007 年 8 月 29 日～31 日，福岡）
- 3) 田坂 太一・近藤 靖史・岩前 篤・長澤 康弘・藤本 哲夫・菊地 裕介，断熱材の長期性能評価に関する研究（その 7）水分・湿気による熱伝導率変化に関する実験，2008 年度日本建築学会大会学術講演会（2008 年 9 月 18 日～20 日，広島）
- 4) 田坂 太一，齋藤 宏昭，比較法による建物外皮の断熱性評価法の検討，第 32 回日本熱物性シンポジウム（2011 年 11 月 21 日～23 日，横浜）
- 5) 田坂 太一，阿子島 めぐみ，大村 高弘，小川 光恵，藤本 哲夫，菊池 裕介，低熱伝導率材の熱伝導率測定法に関する検討，第 33 回日本熱物性シンポジウム（2012 年 10 月 3 日～5 日，大阪）
- 6) 萩原 伸治，田坂 太一，藤本 哲夫，建築部位の断熱性能の現場測定法に関する実験的研究，第 33 回日本熱物性シンポジウム（2012 年 10 月 3 日～5 日，大阪）
- 7) 田坂 太一，村上 哲也，岩前 篤，馬淵 賢作，萩原 伸治，藤本 哲夫，建築用真空断熱材の耐久性試験方法の検討（その 2）熱および湿気による熱性能変化に関する実験，2015 年度日本建築学会大会学術講演会（2015 年 9 月 4 日～6 日，神奈川）
- 8) 岩前 篤，馬淵 賢作，萩原 伸治，田坂 太一，村上 哲也，藤本 哲夫，建築用真空断熱材の性

能評価方法の検討（その 1）保護熱板法を用いた評価方法の検討，2015 年度日本建築学会
大会学術講演会（2015 年 9 月 4 日～6 日，神奈川）

- 9) 馬淵 賢作，岩前 篤，萩原 伸治，田坂 太一，村上 哲也，藤本 哲夫，建築用真空断熱材の性能評価方法の検討（その 2）校正熱箱法を用いた評価方法の検討，2015 年度日本建築学会大会学術講演会（2015 年 9 月 4 日～6 日，神奈川）

- 10) 泉田 裕介，馬淵 賢作，岩前 篤，小椋 大輔，釘宮 一真，田坂 太一，萩原 伸治，藤本 哲夫，建築用真空断熱材の耐久性試験方法の検討（その 3）熱及び湿気による熱性能変化に関する実験，2016 年度日本建築学会大会学術講演会（2016 年 8 月 24 日～26 日，福岡）

- 11) 田坂 太一，岩前 篤，小椋 大輔，馬淵 賢作，釘宮 一真，泉田 裕介，建築用真空断熱材の耐久性試験方法の検討（その 5）被覆材の水蒸気及びガス透過性に関する実験，2016 年度日本建築学会大会学術講演会（2016 年 8 月 24 日～26 日，福岡）

- 12) 田坂 太一，馬淵 賢作，岩前 篤，小椋 大輔，釘宮 一真，泉田 裕介，建築用真空断熱材の耐久性試験方法の検討（その 7）一定温湿度環境下における熱性能変化に関する実験，2017 年度日本建築学会大会学術講演会（2017 年 8 月 31 日～9 月 3 日，広島）

- 13) 馬淵 賢作，藤本 哲夫，萩原 伸治，佐伯 智寛，田坂 太一，熱流計を用いた真空断熱材端部の断熱性能測定方法の検討，第 38 回日本熱物性シンポジウム（2018 年 11 月 7 日～9 日，つくば）

- 14) 田坂 太一，大村 高弘，萩原 伸治，馬淵 賢作，近藤 光，内藤 牧男，アルミナナノ粒子／セラミックス繊維複合断熱材の熱伝導率測定，第 40 回日本熱物性シンポジウム（2019 年 10

月 28 日～30 日，長崎)

- 15) 田坂 太一，三浦 尚志，窓の付属部材の断熱・日射遮へい効果の評価方法に関する検討（その 2）試験及び解析結果，2021 年度日本建築学会大会学術講演会（2021 年 9 月 7 日～10 日，オンライン）

2.2 国際会議発表

- 1) Daisuke Ogura, Atsushi Iwamae, Taichi Tasaka, Kensaku Mabuchi, Yusuke Senda, Kazuma Kugimiya, Prediction on long-term performance of vacuum insulation panels (VIP) using glass fiber core considering differences in hydrothermal environment and size of VIP and influence desiccant, The 13th International Vacuum Insulation Symposium (2017.09.20 - 21, Paris)
- 2) Kensaku Mabuchi, Atsushi Iwamae, Daisuke Ogura, Taichi Tasaka, Calibration method on the thermal conductivity measurement in the central part of vacuum insulation panels (VIP) by heat flow meter apparatus, The 14th International Vacuum Insulation Symposium (2019.09.19 - 20, Kyoto).
- 3) Taichi Tasaka, Daisuke Ogura, Atsushi Iwamae, Kensaku Mabuchi, Hideya Yamamoto, Prediction on long-term thermal performance of VIP using glass fiber core considering influence of getter, The 14th International Vacuum Insulation Symposium (2019.09.19 - 20, Kyoto).

謝辞

本論文をまとめるにあたり，大阪大学大学院 マテリアル生産科学専攻・内藤牧男教授には，常に適切なご助言・ご指導を賜りました。粉体の高温場での特性変化については，多様な観点から非常に有益なご助言を数多くいただきました。また，論文の構成のほか，研究に取り組む姿勢など，多くのご指導ならびに叱咤激励をいただきました。心より感謝申し上げます。

本論文の副査である大阪大学大学院 マテリアル生産科学専攻・藤原康文教授，同・関野徹教授には，お忙しい中貴重なご助言をいただきました。深く感謝いたします。

和歌山工業高等専門学校・大村高弘教授には，周期加熱法での熱拡散率の測定方法，熱伝導率の解析方法，高温下での新たな熱伝導率の評価技術など，多岐にわたりご助言・ご指導をいただきました。また，筆者の研究の進捗について，常に気に掛けていただきました。

内藤研究室の近藤光特任研究員には，実験で使用する試験体を作製いただくとともに，電子顕微鏡での形態観察をはじめ，さまざまな測定を行っていただきました。また，実験結果の解釈や示し方など，有益なご助言を数多くいただきました。同・小澤隆弘助教には，粉体特性評価などについてご指導をいただきました。皆さまに心よりお礼申し上げます。

また，本論文の後半部分は，筆者が一般財団法人建材試験センターに入所以来取り組んできた，断熱材料の熱伝導率の評価技術ならびにその信頼性向上に関わるものです。入所当時の上司である黒木勝一氏，藤本哲夫氏（当時・建材試験センター）からは，数多くのノウハウを学び，筆者が熱伝導率の評価技術に興味を持つきっかけを与えていただきました。特に，藤本哲夫氏には，筆者が建材試験センターに在職しながら博士後期課程に進学するご後援をいただきました。萩原伸治氏には，博士号を取得している先輩として，また，気兼ねなく相談できる上司として，いつも冷静かつ的確な助言をいただきました。筆者の所属するチームの上司・同僚である高木亘氏，松原知子氏，牧田智明氏，新井太一氏，石山国義氏，薬師寺匠氏には，多忙な業務を手助けいただきました。特に，松原知子氏には，断熱材料の比熱測定方法について，有益な助言をいただきました。応援してくれた建材試験センター職員の皆様に感謝いたします。

最後に，いつも笑顔で支えてくれた家族に心より感謝し，本論文を結びたいと思います。