

レーザーフラッシュ法による 熱物性の測定

高橋 洋一*

Measurement of Thermophysical Properties by Laser-flash Method

Yoichi TAKAHASHI

Department of Nuclear Engineering,
The University of Tokyo
Yayoi 2-11-16, Bunkyo-ku, Tokyo 113

Present status including some improvements in the technique of thermal property measurement using the laser-flash method is presented. The conventional method in calculating thermal diffusivity and heat capacity data from the primary $t\text{-}\Delta T$ curve is based on the assumed ideal conditions; and care must be taken especially at high temperatures to check if these conditions are satisfied.

An improved apparatus and method for heat-capacity measurement are shown and the results on metals such as U, Th, Pt, Nb, Ta and V are presented. The results on LiF powdered sample, which was loaded in a small aluminum sample pan and pressed to a pellet form, are also given from 80 to 660 K. The thermal diffusivity data on tantalum from 300 up to 1300 K using an improved apparatus equipped with an isothermal block are satisfactorily compared with the TPRC data.

1. はじめに

フラッシュ法による固体の熱容量、熱拡散率など、熱物性の測定は、1961年にParkerら¹⁾によるクセノンランプを光源とした実験の報告がなされて以来、短時間のうちにその有能さが認められ、急速に普及しつつある。特にルビーレーザーを光源とするレーザーフラッシュ法は、今日では高温の熱拡散率の測定に世界的にもっともよく用いられるようになっている。

フラッシュ法の特長の一つとして開発初期から強調されているように、原理的には熱拡散率(α)と同時に熱容量(C_p)の測定ができるので、密度(ρ)がわかれば、よく知られた $K=\alpha C_p \rho$ の関係から、熱伝導率(K)を求めることができる。実際、熱物性のデータとしては、熱拡散率よりもむしろ熱容量・熱伝導率が要求されることが多い。ところが、フラッシュ法による熱容量の測定はかならずしも容易ではなく、初期の1・2の例を除いて、海外ではほとんどその測定報告が見られないのが実情である。

筆者らは、1967年以来、レーザーフラッシュ法による熱物性の測定を手がけて来たが、特に1970年ごろより熱容量の測定精度・信頼性を向上させることを目標

として測定法・装置の改良を行ない、80Kから1100Kの温度範囲では、他の古典的熱容量測定法に劣らぬ精度での測定が可能であることを実証して来た²⁻⁵⁾。ここでは、これらの開発成果をふまえて、レーザーフラッシュ法による熱物性測定の現状と問題点を概観し、併せて最近の測定例として、各種高融点金属やLiFの熱容量測定結果およびTaの熱拡散率測定結果について報告する。

2. レーザーフラッシュ法熱物性測定装置の概略

測定装置の概念図をFig. 1に示す。ここに示したも

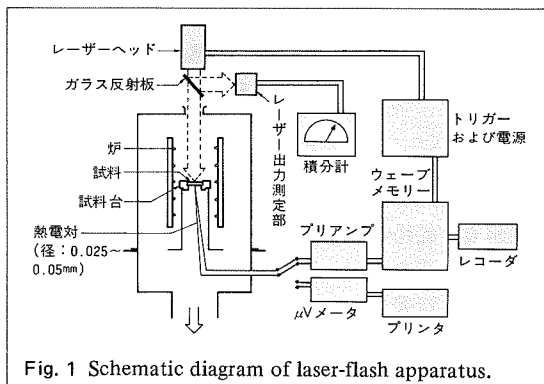


Fig. 1 Schematic diagram of laser-flash apparatus.

のは温度のセンサーに熱電対を用いた、いわゆる接触方式のもので、昨今はInSbやPbSなどの半導体赤外線

* 東大工学部

検出器を温度センサーとして用いた非接触方式のものも開発されていて、筆者らも高温での熱拡散率測定にこの方式を試みつつあるが、装置の基本概念は温度検出部を除いては大差はない。

測定法の概略⁶⁾を述べると、直径8~10mm、厚さ1~3mmの小円板試料を、測定温度に保持しておき、試料前面をレーザーで瞬間的に照射(フラッシュ)して加熱する。照射の直前からの試料の裏面の温度変化を熱電対や半導体検出器を用いて検出し、トランジェントレコーダを用いて時間に対して記録する。

いま、理想的な条件下、すなわち

- (1)、試料が断熱的に保たれ、熱リークがない。
- (2)、レーザー光の試料への照射時間(パルス幅)が、試料裏面の温度上昇に要する時間に比べて十分に短い。
- (3)、試料に照射されるレーザー光のエネルギー密度が一樣で、かつ表面の光の吸収も一樣である。

という条件のもとで、一次元的熱伝導方程式を解くと、厚さ L (cm)の試料の裏面での時間-温度理論曲線(Fig. 2)が得られる。温度上昇がその最高値 $\Delta T_{\max}$ (K)

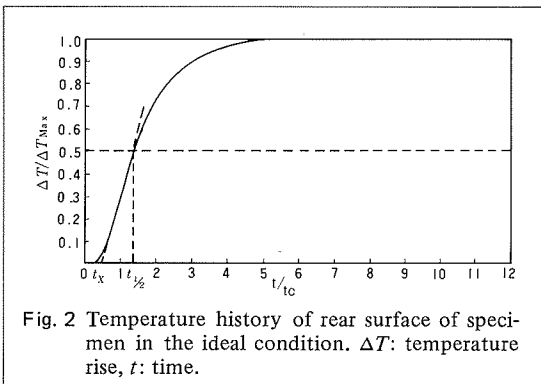


Fig. 2 Temperature history of rear surface of specimen in the ideal condition. ΔT : temperature rise, t : time.

の $1/2$ に達するまでのレーザー照射よりの時間を $t_{1/2}$ (s)とすれば、熱拡散率 α ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)はつぎのように与えられる。

$$\alpha = \frac{1.37 L^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (1)$$

なお、Fig. 2の横軸は、 $t_c = L^2/\pi^2 \alpha$ で定義される特征時間 t_c で無次元化された時間である。

実際の測定は、時間-温度曲線より $t_{1/2}$ を求め、(1)式によって α を計算する。したがって、実際の測定条件ができるだけ上に述べた3条件を満たしていることが必要であり、場合によっては適当な補正を行わなければならない。まず、(1)の断熱条件であるが、室温またはそれ以下では伝導による熱リークがもっとも重要であり、極力これを小さくするよう、熱電対は直径50 μm のものを用い、試料の保持には石英ピンを用いている。しかし、高温では、熱放射(輻射)による熱リークが避けられないので、熱拡散率の測定の場合にはCape

とLehman⁷⁾の解析を利用して補正を行なっている。

(2)のパルス幅の効果については、レーザーパルスの幅がほぼ1msであるので、 $t_{1/2}$ が、50ms以上の場合には問題ない。それ以下の場合には、Heckman⁸⁾の補正係数を用いる必要があるが、詳細については別に述べてある⁶⁾ので、それを参照していただきたい。

(3)のレーザービームの均一性の要求は、これをどこまで満たしているのかを確認することが極めて難しい。一般にビーム径は10mmよりやや大きいので、エネルギー密度の落ちる周辺部は適当なスリットを用いてカットしてやり、さらに試料はこれよりも直径をわずかに小さくして、試料全面がほぼ等しいエネルギー密度のビームを受けるようにしてある。しかし、このような方法だけではレーザー光のエネルギー密度の不均一性は除去できず、中心部ほどエネルギー密度の大きい、いわゆるホットセンターになりがちである。この場合、(1)式による α の値はやや大きくなる⁹⁾が、われわれは、この効果をできるだけ小さくするような実験条件を現在検討中である。

3. 熱容量の測定

レーザーフラッシュ法の特長の1つとして、熱容量の測定が可能であることはすでに述べた。実際、Fig. 2に $\Delta T_{\max}$ として示されている試料の最大温度上昇が測定されるので、試料が吸収したレーザーエネルギー E がなんらかの方法で求められれば、熱容量 C_p は $E/\Delta T_{\max}$ で与えられる。しかし、 E は試料の表面のエネルギー吸収率(放射率)によるため、たとえ照射レーザー光のエネルギーを一定としても E の値は試料によって異なり、精度のよい測定はなかなか困難であった。また、高温では熱リークのために $\Delta T_{\max}$ の測定に誤差を生じやすく、熱容量の測定は熱拡散率にくらべて精度のよい測定を行なうことが特に1000K以上では格段に難しいことが強調されなければならない。

われわれは、熱容量の精度のよい測定を行なうためには、 C_p と α を「同時」測定ではなく、同一装置を用いながらも別々にそれぞれの最良の条件下で測定を行うことが必要だ、と考え、熱容量の測定は熱拡散率の測定と切り離して(i)吸収エネルギーを一定にするために受光板を用いること、(ii)熱リークを補正するために外挿法を用いること、などを主軸とする改良法を提案し、その後もさまざまな改善につとめた結果、各種金属、あるいはセラミックスについて80~800Kでは $\pm 0.5\%$ 、800~1100Kでは $\pm 1\%$ 程度の精度での測定が可能となっている。その装置上の改良点は別の報告⁵⁾に詳しいので、ここでは1・2の具体的な測定例について報告する。

(1) 高融点金属の熱容量。金属あるいは合金の熱容量は、Hultgrenらの著書¹⁵⁾もあり、すでに確立されたもののように考えられている向きもあるが、実際にはかなり多くの金属において、むしろ室温～300°C程度の温度範囲でのデータの不一致が多く¹⁰⁾問題が残っている。これは、従来のデータが低温では断熱法、高温では投下法(エンタルピー法)と異なる方法での測定によるため、両者に差異が見られることと、室温～300°Cがちょうど両者の測定の谷間になっていることによる。レーザーフラッシュ法は、この領域をカバーしての高精度での測定が可能である点が特長であり、われわれがすでに測定したウラン、¹¹⁾トリウム、¹¹⁾白金¹²⁾タンタル、¹³⁾ニオブ、¹³⁾バナジウム¹⁴⁾についてのデータを文献値と比較してTable. 1に示す。また、Fig. 3にはバナジウムの80

Table 1 各種金属の298.15Kにおける熱容量

	$C_p(298.15K)/J\ K^{-1}mol^{-1}$					
	U	Th	Pt	Nb	Ta	V
レーザーフラッシュ法による測定	27.60 ⁽¹¹⁾	26.24 ⁽¹¹⁾	25.62 ⁽¹²⁾	24.68 ⁽¹³⁾	25.18 ⁽¹³⁾	24.41 ⁽¹⁴⁾
Hultgrenら ¹⁵⁾ による推奨値	27.66	27.32	25.86	24.60	25.35	24.89
JANAF Tables ¹⁶⁾ による値	—	—	—	24.69	25.30	24.89
IAEA ¹⁷⁾ による推奨値	27.67	27.33	—	—	—	—

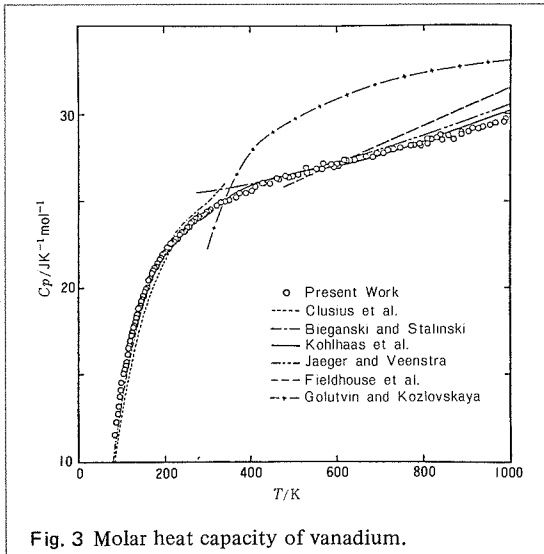


Fig. 3 Molar heat capacity of vanadium.

～1000Kの測定結果を文献値と比較して示す。室温以上での従来のデータ間の不一致と、この測定の信頼性とが明らかであろう。なお、Table. 1で、トリウムのみが従来のデータより約4%低い、これはトリウム金属のCpがO、Cなどの軽元素の影響を受けやすく従来のデータは不純物の存在による誤差を含むものと考えられる。

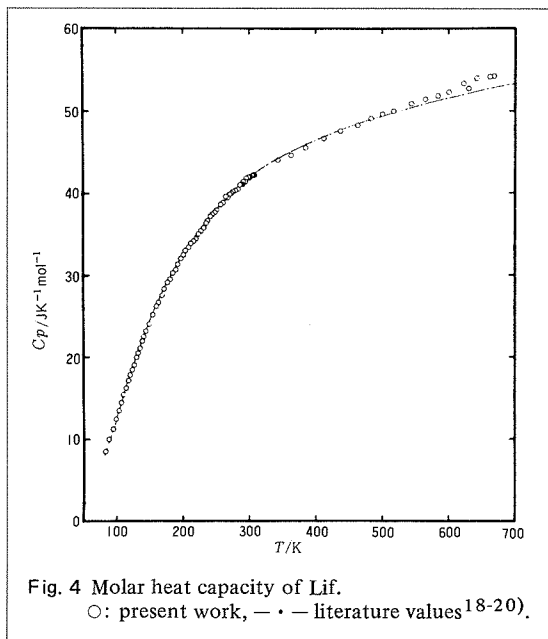
(2) 粉末試料の測定—LiFの熱容量。レーザーフラッシュ法は通常は固体試料を測定対象とし、粉末や液体の試料の測定は極めて困難な課題である。しかし、熱容量の測定に限れば、適当な試料容器を用いて測定することができる。ここでは、アルミニウム試料容器およびサンプルクリンパーを用いて、粉末状のフッ化リチウムの熱容量を測定した結果を報告する。

試料のLiF粉末は、Merck社製の純度99.98%以上のもので、直径10mm、深さ10mm、肉厚0.1mmのアルミニウム製の試料容器に入れ、同じアルミニウム製のふたをして、理学電機製のクリンパーを用い、油圧ジャッキで約3tの荷重をかけ、試料をペレット化するとともに容器とふたを密封した。これについて通常の小円板試料と同様に、ふたの部分に銅—コンスタンタン熱電対を銀ペーストを用いて接着した。レーザー光受光面は容器の底の部分のエメリー紙で平滑にし、受光板の表面黒化アルミニウム(住友アルミニウム製錬K.K製)をアピエゾン—Nグリースを用いて接着し、80～300Kでの熱容量測定を行なった。試料、試料容器(ふたとも)及び受光板の質量はそれぞれ0.4281g、0.0811g、及び0.0508gである。また室温から673Kまでの温度範囲について、同一の容器に密閉後の試料を用い、受光板のかわりに受光面にコロイダルグラファイト(米国Miracle社製：商品名dgf-123)を塗布して測定前に真空中で673Kに加熱して測定を行なった。

測定結果をTable. 2に、また文献値と比較してFig.4

Table 2 LiFの熱容量測定結果

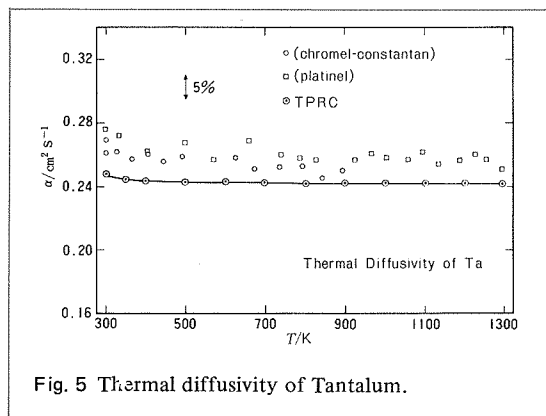
T K	C_p $Jmol^{-1}K^{-1}$	T K	C_p $Jmol^{-1}K^{-1}$	T K	C_p $Jmol^{-1}K^{-1}$	T K	C_p $Jmol^{-1}K^{-1}$
(Run 1)							
82.84	8.44	192.68	31.36	285.51	41.15	642.7	54.00
87.83	10.00	196.63	32.06	289.76	41.17	662.8	54.19
94.09	11.28	200.56	32.49	291.93	41.41		
98.77	12.48	203.33	33.03	293.06	41.50		
103.03	13.56	207.88	33.48	296.08	41.89		
106.94	14.58	211.28	33.95	297.79	41.96		
110.59	15.46	215.10	34.34	299.48	41.91		
114.03	16.29	218.96	34.81	301.14	42.01		
117.29	17.17	222.77	35.09	304.16	42.19		
120.38	17.86	226.52	35.45	306.64	42.37		
123.43	18.45	230.10	35.81	307.95	42.44		
126.39	19.12	233.49	35.46				
129.29	19.95	236.80	36.70				
132.22	20.56	240.38	37.28	(Run 2)			
135.15	21.13	243.90	37.44	343.7	44.12		
138.13	21.92	247.34	37.78	363.7	44.67		
140.99	22.55	250.66	38.05	384.0	45.80		
143.83	23.19	253.72	38.88	412.1	46.70		
149.14	24.06	257.18	38.76	437.4	47.68		
154.16	25.19	260.73	38.93	462.8	48.31		
159.05	26.21	264.21	39.73	483.4	49.14		
163.76	26.68	267.47	39.43	500.8	49.81		
168.31	27.91	270.53	39.94	517.5	49.99		
172.65	28.36	272.62	40.09	544.4	50.98		
176.80	29.16	276.21	40.25	560.6	51.49		
180.79	29.51	279.66	40.33	584.0	51.85		
184.68	30.26	282.78	40.57	601.9	52.36		
				622.8	53.48		



に示す。LiFについては、低温ではClusiusら¹⁸⁾ 高温ではDouglasら¹⁹⁾ およびMacleod²⁰⁾ の測定結果があり、これらはいずれもよく一致し、一貫性のあるデータであり信頼度は高いと考えられる。今回の測定結果は、室温付近までは文献値との一致はほぼ満足すべきものであったが、500K以上では次第に文献値より大きい値となり、600Kでは2%ほどのずれを示した。この結果は、レーザーフラッシュ法での他の金属などの測定例にくらべてかなり大きな誤差となっているが、試料容器を用いていること、また試料内部での熱伝達のおくれが高温ではかなり大きく且つ熱リークの補正の割合がかなり大きくなっていること、などがその原因と考えられ、これらを考慮すれば2%程度の誤差はむしろ良好な結果と考えられる。

4. 熱拡散率の測定

熱拡散率の測定は、1000°C以上の高温までのデータが要求される場合が多い。前述のように、このような高温では輻射による熱リークの影響がどうしても不可避免になる。われわれは、高温での測定精度を向上する方法として、試料周囲に均熱ブロックを設けることを考案した²¹⁾ この場合、試料温度はこのブロックとの示差を測定するのみとし、ブロックの温度はこれに固定した熱電対により、別回路で測定するようにした。このような改良を行なった装置で、タンタルについて1300 Kまでの測定を行なった結果をFig. 5に示す。この結果は、熱リークによる誤差を補正してあるが、均熱ブロックの採用により、800K以下ではその補正はほとんど無視できる程度であったが、1000K以上では3%程度



となった。図中にはTPRCの選定値²²⁾ を比較のために示してある。温度依存性はよく一致していて、絶対値では5%程度の差異があるものの、ほぼ満足すべき結果と思われる。Fig. 5の結果は、クロメル・コンスタン及びプラチネル熱電対を用いた接触法での測定より求めたが、さらにInSb検出器を用いた非接触法による測定も試みた結果、ほぼ同様のデータが得られた。(これらの測定方法やデータの詳細については、別途に報告する予定である。)

5. 謝 辞

この研究に際して協力された安積忠彦・中村仁一・春日義直の諸氏、ならびに御助言をいただいた菅野昌義教授に深甚の謝意を表する。

参 考 文 献

- (1) W. J. Parker et al : J. Appl. Phys. **32** (1961), 1697.
- (2) Y. Takahashi : J. Nucl. Mater. **51** (1974), 17.
- (3) 高橋洋一・横川晴美 : 熱測定, **3** (1976), 45.
- (4) 高橋洋一・横川晴美 : セラミックス, **11** (1976), 399.
- (5) Y. Takahashi et al : J. Chem. Thermodynamics, **11** (1979), 379.
- (6) 高橋洋一・村林真行・神本正行 : “熱・温度測定と熱分析・1974” P. 45 科学技術社刊 (1974)
- (7) J. A. Cape, G. W. Lehman : J. Appl. Phys. **34** (1963), 1909.
- (8) R. C. Heckman : J. Appl. Phys. **44** (1973), 1455.
- (9) J. T. Schriempf : Rev. Sci. Instr. **43** (1972), 781.
- (10) C. R. Brooks, E. E. Stausbury : Canadian Metallur. Quarterly, **13** (1974), 345,
- (11) J. Nakamura et al : J. Nucl. Mater. **88** (1980), 64.
- (12) H. Yokokawa, Y. Takahashi : J. Chem. Thermodynamics. **11** (1979), 411.

- (13) Y. Takahashi, J. Nakamura: "Calculation of phase diagrams and Thermochemistry of Alloy Phases" P. 229, TMS-AIME, (1979).
- (14) 中村仁一: 東京大学博士論文 (1980)
- (15) R. Hultgren et al: "Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements." Amer. Soc. Metals, (1973)
- (16) N. W. Chase et al: J. Phys. Chem. Reference Data, 4 (1975), 1.
- (17) F. L. Oetting et al: "The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds, Part I" IAEA, (1976)
- (18) K. Clusius, W. Eichenauer: Z. Naturforsch., 11A (1956), 715.
- (19) T. B. Douglas, J. L. Dever: J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 4826.
- (20) C. A. Macleod: J. Chem. Soc. Faraday Trans., 69 (1976), 2026.
- (21) 高橋洋一・安積忠彦・菅野昌義: 第15回熱測定討論会にて報告 (昭和54年10月、於金沢)。
- (22) Y. S. Touloukian et al: "Thermophysical Properties of Matter, Vol 10" (1973)

技術ノート

熱分析の測定条件について その3 試料容器

桃田 道彦*

1. はじめに

測定条件の検討は装置を正しく利用し、正確で多くの情報を得るために欠くことのできない手段である。前二報¹⁾²⁾では試料の状態、昇温速度、ふん囲気について述べた。今回は測定可否に決定的な影響をあたえる試料容器について述べる。

試料容器の選択にあたって考慮すべき点は次の二項に大別できる。

- ①、試料容器の材質
- ②、試料容器の形状

以下これらの項目について、現状、考慮すべき点、選択の方法などについて検討する。

2. 試料容器の材質

試料容器の材質の選択には次の項目の検討が必要である。

- ①、使用する温度範囲で、熱的に中性でとけたり劣化したりしない。
- ②、試料や分解ガスと反応しない。
- ③、熱伝導が良い。

④、価格が安い。

Table. 1 に現在使用されている代表的試料容器についてまとめた。

2.1 試料容器の材質と使用温度範囲

試料容器の最も基本的な条件は熱的に中性で、耐熱性に優れていることである。現在広く利用されているアルミニウム製の容器は熱伝導がよく価格も安い、融点が659°Cと低い。このため500°C以上の温度まで測定するときは容器をとかさないうち注意が必要である。特に熱分析の場合、測定後の試料温度は電気炉の余熱のため若干上昇するので、融点ギリギリまでの使用はさけた方がよい。溶融石英(以下石英と表現する)の容器は1300°C位まで加熱できるが、くり返し使用していると結晶が成長しもろくなるため通常1100°C附近でとどめておくといよい。白金ロジウム(ロジウム10%、以下白金と表現する)容器とアルミナ容器は不活性ガスや空気中で1500°Cまで使用でき、耐熱性に関しては特に問題がない。

2.2 試料との反応

試料または試料から発生したガスが試料容器と反応する場合がある。試料容器にはこのような反応の起らない材質を選ばなければならない。

* 理学電機株式会社分析センター