

ニチアスにおける断熱材の低温熱伝導率測定

研究開発本部 試験解析室 熱・耐火試験課 福代 壮二郎

1. 背景

近年、持続可能なエネルギー源としての水素が注目を集めており、水素社会の実現へ向けた動きが進んでいる。水素は、燃焼時に二酸化炭素を排出しないクリーンなエネルギーであり、環境保護に大きく貢献することが期待されている。そのため、効率的な水素貯蔵および輸送技術の開発が急務となっている。水素を輸送・貯蔵する方法として各種方式があるが、大量の水素を輸送・貯蔵する場合、輸送効率、コスト面から液体水素が有利となる¹⁾。しかし、液体水素は低沸点（ -253°C ）、低蒸発潜熱（ 31.4kJ/L ）という特性を持つため、液化天然ガス（沸点 -161°C 、蒸発潜熱 225.9kJ/L ）より蒸発しやすく、安定した輸送・貯蔵のためには高い断熱性能が必要となる。そこで、当社はこのような過酷な環境下で使える高性能な断熱材を開発するため、低温における熱伝導率測定技術を整備してきた。本稿では、低温熱伝導率測定技術の概要とその測定事例について紹介する。

2. 当社における熱伝導率測定

熱伝導率とは材料内部の熱の伝わりやすさを示す材料特性であり、熱伝導率が低いものほど熱が伝わりにくい、つまり断熱性能が高いことを示す。断熱材の伝熱モデルは主に、気体伝導伝熱、固体伝導伝熱、ふく射伝熱の3つの要素から成り立つ²⁾。そのため、熱伝導率も気体、固体、ふく射の成分に分離できる。例えば、温度が高くなるほどふく射の熱伝導率が大きくなる場合は、断熱材のかさ密度を高くしてふく射を遮蔽する効果を高めるなどの熱伝導率を低減する対策が明らかとなるため、熱伝導率を分離することで効率的な材料開発が可能となる。

当社の熱伝導率測定には、保護熱板法（Guarded Hot Plate method, 以下GHP法）、熱流計法、熱線法、周期加熱法の主に4種の手法を用いている。保有する熱伝導率測定装置を測定温度域ごとに表1にまとめて示す。

2.1 高温域における熱伝導率測定

GHP法は熱伝導率を直接測定できる絶対法であり、最も標準的な方法である。測定温度範囲は

表1 当社の主な熱伝導率測定装置

測定温度域		低温		常温		高温	
測定方法		GHP法	熱線法	GHP法	熱流計法	GHP法	周期加熱法
温度範囲	℃	-160 ~ 250	-160 ~ 50	20 ~ 70	-10 ~ 60	100 ~ 600	100 ~ 1000
試験体サイズ	mm	□300 × 300	□195 × 100	□300 × 300	□200 × 200	φ300	□125 × 125 □300 × 300

常用600℃までとなっている。600℃を超える温度においては、周期加熱法を用いた装置を使用する。この装置は当社が独自に開発した装置であり、2021年にISO³⁾、2022年にJIS⁴⁾の規格として制定され、常用1000℃までの測定が可能である。

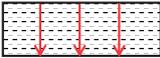
2.2 常温域における熱伝導率測定

GHP法および熱流計法を用いた装置を保有している。熱流計法は熱伝導率が既知の標準物質を用いる比較法であり、GHP法よりも単純な構造で測定も簡便という特徴がある。

2.3 低温域における熱伝導率測定

低温向け断熱材であるポリウレタンフォームの熱伝導率測定を熱線法（直交法）で行っている。熱線法は主に煉瓦などの耐火物の高温域における熱伝導率を測定するための方法であるが、当社では熱線法による低温域における熱伝導率測定をポリウレタンフォームに限定して行っている。表2に示すように、熱線法はその測定原理上、断熱材の全方向の平均的な熱伝導率が得られるため、ポリウレタンフォームのような等方性材料には向いているが、方向によって伝熱特性が異なる異方性材料には不向きである。しかし、液体水素用断熱材を開発する上で、等方性材料ばかりでなく、繊維質断熱材などの異方性を持った材料も候補となり得る。また、断熱材の性能としては、実際に使用する時に熱が流れる方向の熱伝導率が重要となる。そのため、一方向の熱伝導率を評価する低温GHP法装置を整備した。低温GHP法装置は-160℃～250℃の任意温度で測定でき、熱伝導率の温度依存性を評価できることから、液体水素用断熱材の開発に活用している。

表2 GHP法と熱線法の測定方向の比較

測定方法		GHP法	熱線法
測定方向			
		一方向	全方向
測定の適性	等方性材料	○	○
	異方性材料	○	×

3. 低温熱伝導率測定

3.1 低温GHP法装置の測定原理

GHP法は、平板試験体の厚さd [m] 方向に一次元定常熱流を与え、その時の熱流量Q [W]、熱流面積S [m²]、試験体の厚さ方向の温度差Δθ [°C] から熱伝導率λ [W/(m・K)] を(1)式より求める方法である。

$$\lambda = \frac{Q \cdot d}{S \cdot \Delta \theta} \dots\dots\dots (1)$$

GHP法の模式図を図1に示す。(1)式に示した熱流量Qは、主熱板の発熱量から求めるため、ここで発生した熱は、冷却熱板方向への一次元熱流であることが求められる。主熱板から側面方向への熱流の拡散を防ぐために、主熱板の周囲に同じ温度に制御された保護熱板を配している。

3.2 低温熱伝導率測定の留意点および課題

保有している低温GHP法装置の外観を図2に示す。測定雰囲気は大気、真空のほか、N₂やHeなどの不活性ガスに置換することもできる。また、

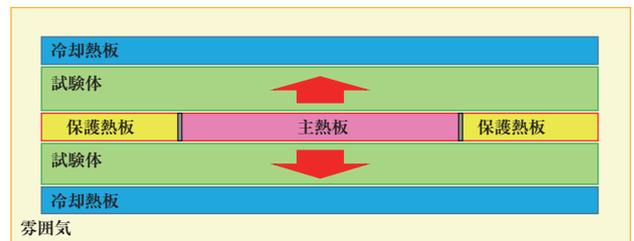


図1 GHP法の模式図



図2 低温GHP法装置の外観

液体窒素を使って測定室および冷却熱板を冷やす。以下に低温熱伝導率測定の留意点および課題について述べる。

0℃以下の測定においては、大気中の水蒸気や試験体の吸着水の固化が測定結果に影響を及ぼすため、N₂フローにより測定室内の水蒸気を除去することや、試験体をあらかじめ加熱処理して吸着水を脱着してから測定するなどの前処理が必要である。

液体窒素による冷却操作においては、真空下では熱が伝わり難くなることで測定室内全体が均一に冷却するまでに時間が掛かるため、不活性ガスの伝熱を利用して冷却した後真空引きを行うという操作手順を取っている。

粉体を測定する場合は、□300mm×300mmの枠に粉体を充填して測定を行う。測定における留意点は、粉体を枠の外に漏らさないこと、粉体の充填形状・厚みを維持すること、枠内部を真空もしくはガスパージするために枠内外の気体の移動が可能なこと、枠を介する熱流の影響が少ないことである。そのため、枠の上下には蓋をして密閉性を高め、枠の側面からのみ気体が移動できるようにすることや、枠の材質は粉体と同程度の熱伝導率のものにするなどの工夫が必要である。

ポリウレタンフォームは内部に気泡を有しており、それぞれの気泡がウレタンの壁で区切られた独立気泡となっているものがある。そのため、真空下および不活性ガス雰囲気における測定においては、気泡内部まで雰囲気制御が行き届いているのかを把握することが課題である。

3.3 低温GHP法装置による測定例

3.3.1 標準物質の測定例

標準物質であるグラスファイバーボード(129kg/m³, 図3)の-160℃~-50℃における熱伝導率を測定した結果を図4に示す。標準値と比較して5%以内で一致し、高い測定精度であることを示した。

3.3.2 フォームナート® ボードTNの測定例

当社のポリウレタンフォーム製品であるフォームナート® ボードTN(45kg/m³, 図5)の-145℃~-20℃における熱伝導率を測定した結果を図6に

示す。比較として熱線法で測定した結果も併記する。GHP法による測定結果は熱線法による測定結果とおおよそ10%の範囲内で一致した。フォームナート® ボードTNは等方性材料であるため、両装置で同様の結果が得られたと考えられる。

3.3.3 ロスリム® ボードGHの測定例

当社の断熱材製品であるロスリム® ボードGH(246kg/m³, 図7)の-160℃~-80℃における熱伝導率を測定した結果を図8に示す。常温GHP法装置を用いて20℃で測定した結果も併記する。低温GHP法装置で測定した結果の延長線上に常温GHP法装置で測定した結果があることから、低温域と常温域で整合性のある結果が得られていると考える。

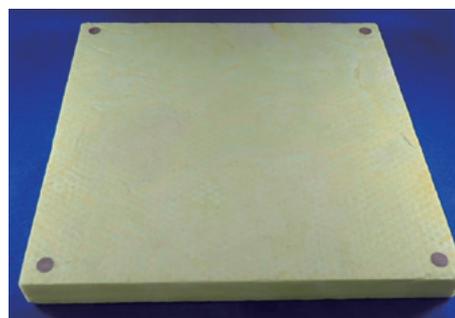


図3 標準物質の外観

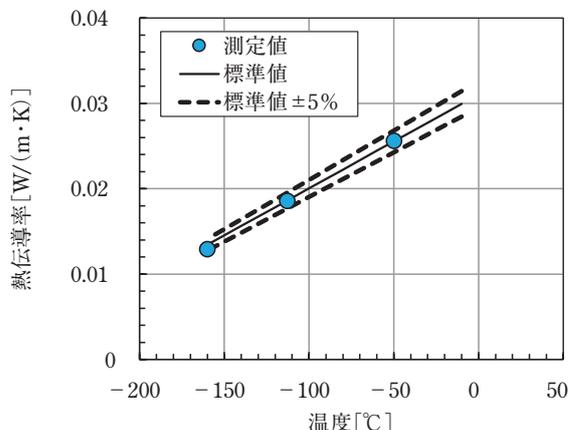


図4 標準物質の熱伝導率



図5 フォームナート® ボードTNの外観

4. 液体水素温度における熱伝導率測定

保有している低温GHP法装置は -160°C から測定可能であるが、液体水素用断熱材として実際に使用するのにはさらに温度が低い液体水素温度(-253°C)付近であるため、実使用温度における熱伝導率を評価することが望ましい。液体水素温度における断熱材の熱伝導率を評価する方法

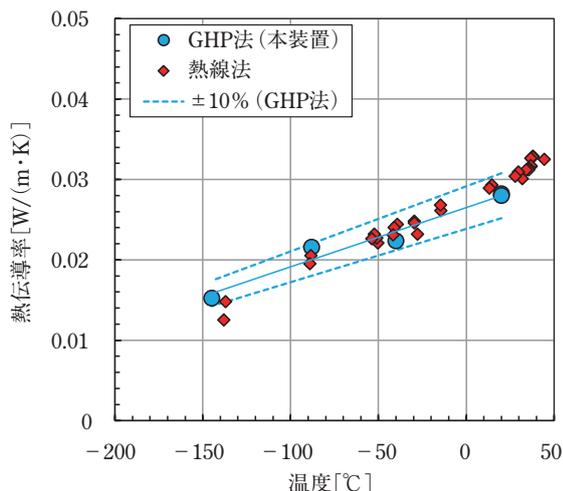


図6 フォームナート® ボードTNの熱伝導率



図7 ロスリム® ボードGHの外観

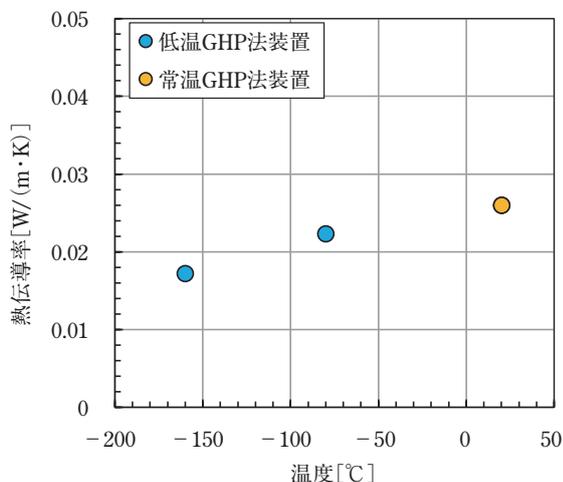


図8 ロスリム® ボードGHの熱伝導率

として、ボイルオフカロリメーターが知られている^{5), 6)}。この方法は、試験体を介する入熱による液体水素の蒸発量から熱伝導率を求めるものである。しかし、この方法では一般的に、液体水素温度である -253°C と加熱面である特定温度との平均温度1点における熱伝導率しか評価できない。断熱材の熱伝導率の温度依存性を評価することは、断熱材開発において有用な知見となるため、任意温度で熱伝導率を評価できる装置が求められる。そのため、現在、当社では -253°C から任意温度で測定できる装置の開発に取り組んでいる。

5. おわりに

低温の熱伝導率測定において、試験体の前処理や効率的に測定を行うための操作手順などに留意して、精度よく測定できる環境を整備してきた。測定例として、標準物質、フォームナート® ボードTN、ロスリム® ボードGHの結果を紹介した。今後は粉体の測定や真空雰囲気における測定などを行い、低温における熱伝導率測定技術のさらなる構築および -253°C の環境下で使用される断熱材の開発に貢献していく所存である。

参考文献

- 1) 神谷：水素輸送技術，日本造船学会誌，Vol.87，pp.169-172 (2004)。
- 2) 「断熱材における熱伝導率の伝熱要素～実用的な伝熱モデルと解析事例～」ニチアス技術時報，No.398，pp.12-17 (2022)。
- 3) 「周期加熱法による断熱材の熱拡散率測定方法のISO規格が発行されました」ニチアス技術時報，No.394，pp.18-19 (2021)。
- 4) 「周期加熱法による断熱材の熱拡散率試験方法のJIS規格が発行されました」ニチアス技術時報，No.400，pp.16-17 (2023)。
- 5) 神谷，大西，川越，西垣：液体水素貯槽用断熱性能試験装置の開発，低温工学，Vol.35，No.9，pp.10-19 (2000)。
- 6) Quan-Sheng Shu, James E. Fesmire, Jonathan A. Demko, CRYOGENIC HEAT MANAGEMENT, pp.215-242(2022)

*®が付されている名称はニチアス(株)の登録商標です。
*本稿の測定値は参考値であり、保証値ではございません。

筆者紹介



福代 壮二郎

研究開発本部 試験解析室
熱・耐火試験課

断熱材の熱伝導率測定に関する研究に従事