

高分子材料を母材とする分散系混合物の
熱伝導率に関する研究

平成8年1月

濱田 幸弘

学位論文：博士(工学) 甲39

目次

	頁
第1章 緒論	1
1.1 まえがき	2
1.2 従来の研究	3
1.2.1 熱伝導率測定法	3
1.2.2 分散系混合物の熱伝導率	5
1.3 本研究の目的と内容	7
第2章 二層レーザフラッシュ法による高分子材料の熱拡散率測定法に関する理論的研究	10
2.1 まえがき	11
2.2 測定原理	12
2.2.1 原理式の導出	12
2.2.2 熱拡散率の計算方法	15
2.3 誤差要因の評価	18
2.3.1 受光板及び試料の想定諸元	18
2.3.2 受光板の温度こう配の影響	18
2.3.3 接合層熱抵抗の影響	23
2.3.4 熱損失補正の効果	24
2.4 本章の結論	29
第3章 二層レーザフラッシュ法による熱定数測定とその評価	30
3.1 まえがき	31
3.2 測定装置	31
3.3 アクリル樹脂の熱拡散率測定	35
3.3.1 試料	35
3.3.2 受光板および接合剤	35
3.3.3 測定結果及び考察	37

3.4	ステンレス鋼の測定に基づく接合層の熱抵抗の影響評価	37
3.5	グラファイトの測定による熱損失補正法の効果の確認	43
3.6	測定精度の推定	43
3.7	ポリウレタンゴムの熱伝導率測定	47
3.7.1	試料及び受光板	47
3.7.2	平板熱流計法による熱伝導率測定	47
3.7.3	測定結果及び考察	50
3.8	本章の結論	54
第4章	分散系混合物の熱伝導率測定とその評価	55
4.1	まえがき	56
4.2	試料	57
4.3	測定結果及び考察	65
4.3.1	密度・粒子体積分率・平均比熱	65
4.3.2	測定結果	65
4.4	試料の微細構造の観察	69
4.5	レーザフラッシュ法による測定の評価	76
4.5.1	二次元ランダムモデルによるレーザフラッシュ法の評価	77
4.5.2	ユニットセルの組合せモデルによるレーザフラッシュ法の 評価	80
4.5.3	レーザフラッシュ法における受光板の存在と熱損失の影響	80
4.5.4	背面温度応答の測温位置を変化させた場合の熱拡散率測定 値の変動	87
4.6	本章の結論	91
第5章	ウレタン-マイカ混合物の微細構造と熱伝導率に関する実験的及び 理論的考察	92
5.1	まえがき	93
5.2	微細構造の観察に基づくマイカ粒子配向の定量化	94

5.2.1	画像解析の手順と配向率	94
5.2.2	同一試料異断面の配向	95
5.2.3	配向体積分率の定義	101
5.3	配向体積分率と熱伝導率	101
5.4	数値計算による熱伝導率への微細構造の影響評価	105
5.4.1	マイカ粒子の形状・配向・異方性の影響	114
5.4.2	各配向の影響評価と有効配向体積分率	117
5.4.3	組合せモデルによる混合物の熱伝導率の推算	119
5.5	実測熱伝導率と有効配向体積分率	124
5.6	本章の結論	127
第6章 結論		128
第2章, 第3章の記号		132
第4章の記号		134
第5章の記号		135
参考文献		136
謝辞		141

第 1 章

緒論

1.1 まえがき

熱力学の諸法則が述べるように熱移動現象は不可逆であり，常に高温側から低温側へ一方的に移動し，また，この熱移動によってどのような系でも十分な時間の経過後には必ず熱平衡状態に達する．日常ごく当たり前のこととして受け入れられているこのような現象も，社会的あるいは経済的活動の発展のためには，これを積極的に促進し，あるいは抑制する必要に迫られることがたびたびである．

熱移動制御にあたって，まず注目されるのは熱伝達率制御や温度制御であるが，その媒体の熱伝導率もこの問題に密接に関わることはいうまでもない．伝熱工学において熱伝導率のもっとも基本的な物性値であり，材料・機器の断熱・放熱特性の評価においては，使用される材料の熱伝導率・熱拡散率の値を知ることは不可欠である．しかし，その測定に当たっては，試料性状が測定法の選定に種々の制約を課す形になるため，試料性状が比較的限定される実験室レベルでの高度な精密測定は別として，通常の生産活動の場では，十分な情報を得るのが困難な場合が多い．このため，従来から熱伝導率測定のための様々な手法が考案されてきた^{(1)~(8)}．もちろん，このような成果の上に立って，様々なデータブック・データベースとして，今日我々の要望に応える豊富なデータ群が存在するのであるが^{(8)~(11)}，科学技術の進展と産業活動の発展あるいは資源環境問題への対応といった社会的要請に応じて日々膨大な数の新材料が出現している現状では，依然として，熱伝導率測定の重要性，ひいては新たな測定手法の開発の重要性に変わりはない．

一方，熱伝達率制御・温度制御と並んで熱伝導率制御とでもいべき材料の熱伝導性の積極的な改善は，同様に熱伝導率測定の重要性を裏付けるものであるとともに，材料の構造・組成に基づく熱伝導率推算の必要性をも認識させてきた．このことは，特に複合材料において顕著であり，多層材，分散系混合物，繊維系複合材，多孔体等について様々な推算式が提案されている^{(12)~(22)}．

ところで，多くの産業分野で使用される材料としては，ゴム・プラスチックと呼ばれるいわゆる高分子材料が圧倒的に多いことは周知の事実である．これらは一般に熱伝導率の小さい低熱伝導性材料であり，また，その成形の容易さから様々な形で複合化され，さらにその用途を広げている．しかしながら，これらの低熱伝導性試料の熱伝導率測定においては，多種多様な試料の測定が可能な際だって

適用範囲の広い測定法という意味での標準的手法と呼べるものはまだ確立されていない。これは高分子材料の用途が広いが故に却って試料形状や性状，さらには生産工程が規格化され，必ずしも特定の熱伝導率測定法に有利な性状の試料が容易に得られるとは限らないためである。また，その複合化に当たっては，例えば分散系混合物の場合，分散粒子の寸法が一定ではなく，ある分布をもって混合され，その形状も一般に不定形であるから，熱伝導率を推算する場合にも粒子形状や粒子寸法をどのように代表させるかという点での困難が多い。このような事情から，比較的小形の試料を用いた適用範囲の広い測定法の確立と，複合材の熱伝導率推算の確度を高めるためのデータの蓄積，それに基づく様々な因子との関連についての研究の必要性は高まっている。

1.2 従来の研究

1.2.1 熱伝導率測定法

今日までに様々な形態の熱伝導率測定法が開発されているが，それらは定常法と非定常法とに大別される。定常法はフーリエの法則を忠実に再現した最も基本的な方法であり，そのうち低熱伝導性試料への適用に関するものとして，平板直接法・平板熱流計法・平板比較法・円筒法が日本工業規格(JIS A1412-1989)に集大成的にまとめられている⁽²³⁾。この方法の要点は一次元熱流の実現にあり，設定あるいは測定された既知の熱流束が一次元的に確実に試料を通過するよう慎重に装置を構成しなければならない。そのため，平板直接法では保護ヒータの使用を規定し，平板熱流計法や平板比較法でも実際の測定では種々の温度補償を行って，試料周辺部での熱の出入りを許容限度以下に低減させている。平板直接法はこの周辺部断熱法に関する理論的検討も含めて原理的にはほぼ確立されており^{(24)~(26)}，今後も低熱伝導性試料の有力な測定法に位置づけられると思われる。また，その他の定常法も標準試料での校正等により，同程度の信頼性を確保できるものと考えられる。ただし，測定に要する試料は一般に大形で，微小な試料の熱伝導率測定には不適當である。

一方，非定常法は試料あるいは熱源の非定常温度応答を利用するもので，熱線法・レーザフラッシュ法・ステップ加熱法など数多くの測定法がある。熱線法は

一様媒質中に張られた直線上の熱源がある瞬間から一定の強さで発熱を開始したとき、その後の熱源の温度上昇速度が熱源での発熱量と媒質の熱伝導率に依存することを利用したもので、非定常法としては比較的古くから活用されており、耐火煉瓦の熱伝導率測定法として日本工業規格(JIS R2618-1992)にも採用されている⁽²⁷⁾。また、長島らの研究^{(28)~(31)}によって液体の精密測定法として確立され、以後はこの方面でも幅広く用いられている。液体の精密測定に適している理由は、対流発生を熱源からの熱損失の促進現象として実験的に検知し、その影響を熱伝導率算出において除去することができるためである。しかし固体の熱伝導率測定においては、熱源である熱線ヒータと試料との密着性の良否、試料の厚みなどが測定精度に影響するため、低熱伝導性の高分子材料には適しているものの薄い試料の測定は困難である^{(27),(32)}。竹内ら⁽³³⁾は隙間の影響について検討しその影響を低減する方法を報告している。また、密着性の改善・試料数の減少など実務的な見地からの改良研究も進められている⁽³⁴⁾。

レーザーフラッシュ法は、測定原理から見てパルス加熱法と呼ぶべきであるが、近年加熱光源としてルビーなどのパルスレーザーを用いることが多く、このような呼称が一般化している。Parker らによるこの測定法の開発⁽³⁵⁾はその後の非定常測定法隆盛の嚆矢となり、非定常温度応答を利用した熱拡散率測定は、定常法による熱伝導率測定に代わって熱定数測定の主流となっている。レーザーフラッシュ法はその中でも代表的測定法であり^{(36)~(38)}、金属・セラミックスなど比較的熱伝導率の大きい材料においても、小形の試料を用いるため初期温度分布を安定させやすく、短時間での測定であるため外乱の影響も受けにくい。これらの試料の測定実績を背景に、レーザーフラッシュ法の適用範囲の拡大を図って、様々の改良や補正法の検討が重ねられてきた。Cape ら⁽³⁹⁾、Heckman⁽⁴⁰⁾、Larson ら⁽⁴¹⁾、Azumi ら⁽⁴²⁾はアルミニウム・銅など高熱伝導性試料の測定において加熱光源の発光時間が誤差要因となることに注目してその補正法を提案している。高温での測定において問題となる試料からの熱損失の影響評価とその補正に関しては、すでに Parker らも注目しているが⁽³⁵⁾、Cowan⁽⁴³⁾、Cape ら⁽³⁹⁾、Heckman⁽⁴⁰⁾、Clark ら⁽⁴⁴⁾、安積ら⁽⁴⁵⁾によっても補正法が検討されている。また、被照射面の不均一加熱については、安積ら⁽⁴⁶⁾、Fabbri ら⁽⁴⁷⁾がその影響や補正法に関する検討を行い、馬場ら^{(48),(49)}はガラスファイバーを用いて加熱光を平滑化する方法を提案している。一方、測定の際の

データ解析法については従来のハーフタイム法に対して、James⁽⁵⁰⁾、高橋ら⁽⁵¹⁾、馬場⁽⁴⁹⁾が対数法、面積法などを提案し、外乱の影響を受けにくい処理結果が得られるとしている。さらに、小倉ら⁽⁵²⁾、Tadaら⁽⁵³⁾、塩井ら⁽⁵⁴⁾は液体、Lee⁽⁵⁵⁾、Zhangら⁽⁵⁶⁾、Larsonら⁽⁵⁷⁾、Arakiら⁽⁵⁸⁾、James⁽⁵⁹⁾は多層材への適用を試みている。井上ら^{(60),(61)}は多層材に適用して層間熱抵抗の評価も行っている。しかし、高分子材料への適用を試みた例は少なく、上利ら^{(62),(63)}が厚さ $1 \times 10^{-3} \text{m}$ 以下の高分子フィルムに低出力のレーザを照射して測定している以外にはほとんど見あたらない。

この他に放射熱交換法⁽⁶⁴⁾・光交流法⁽⁶⁵⁾・強制レーリ―散乱法⁽⁶⁶⁾などがあるが、未だ一般の使用に供するまでには至っていないものや、薄い試料の面方向の測定を対象としており厚さ方向の測定には適さないものもある。総じて、厚さ $2 \sim 3 \times 10^{-3} \text{m}$ 程度の高分子材料の熱伝導率・熱拡散率を測定するには、今後も種々の測定法の適用可能性を検証していかねばならない状況にあるといえる。

1.2.2 分散系混合物の熱伝導率

複合材料の熱伝導率は、これまでに述べた方法によって測定されるとともに、統計理論や数値シミュレーションなどを活用して、各構成相の物性値や形状・分布に基づいて推算する手法が多数提案されている。それらは熱流法則による式と合成抵抗による式とに大別されるが、これを分散系混合物について見ると、熱流法則による式としては、球状粒子を混合した場合の Maxwell⁽¹⁵⁾、Bruggeman⁽¹⁶⁾、Meredithら⁽¹⁷⁾の式、回転楕円体を混合した場合の Fricke⁽¹⁸⁾の式、直方体を混合した場合の Yamadaら⁽²²⁾の式、不定粒子を真球度で代表させる Hamiltonら⁽¹⁹⁾の式などがあり、また、合成抵抗式では Chengら⁽²¹⁾、Tsao⁽²⁰⁾の式などがある。

Maxwell の式は無限に広がる媒質中に 1 個の球体が存在するとき、これによって元々の温度場がどのように変化するかを誘電体のアナロジーによって求めたものであり、その前提から粒子体積分率が小さい場合にしか適用できない。通常この限界は 20%程度といわれており⁽⁷⁶⁾、Fricke、Hamilton らの式もこれと同様である。これに対して、Bruggeman の式は粒子を均一・ランダムに分散させた混合物を改めて均一な連続媒体とみなし、さらに、それに粒子を混合して均一・ランダムに分散させるとしたモデルに基づいており、より高濃度まで適用可能である。また、山田らはサスペンションの熱伝導率を三次元及び二次元の電解槽実験により模擬

し、粒子形状と配向が熱伝導率に強く影響するとした上で^{(67),(68)}、最終的に粒子を直方体とみなした推定式を提案している。さらに、Grove⁽⁶⁹⁾は一方向繊維強化複合材の横方向熱伝導率を有限要素法と統計理論を併用して解明することを試みている。

合成抵抗モデルに基づく式としては、Cheng らが Tsao のモデルを基礎にして、分散相の放物線関数型分布を仮定したユニットキューブの熱伝導率を求め、実験値と 8%以内で一致する予測精度を得たとしている。鈴木⁽⁷⁰⁾も樹脂-シラスバルーン複合材の熱伝導率を見積もるに当たって、樹脂・バルーン・破砕バルーンのガラス質・接触熱抵抗などを組合せた 7 種の熱流束を用い、熱伝導率とシラスバルーンの充填特性との関係を理論的に検討しているが、実測値との比較は行っていない。また、斉藤ら⁽⁷¹⁾は、平行線状素材が不規則に混入した不均質混合材料の素線に垂直な方向の熱伝導率を 100 種類以上のランダムモデルにより階差式で求め、これを並列化モデルを用いて整理し、体積分率 0.2 以下において電気槽実験の結果を 8%以内の誤差範囲で近似する式を得ている。さらに、竹越ら^{(72),(73)}は発泡金属の熱伝導率に対して三つの熱伝導率計算モデルを適用し、定常平板法の測定結果と比較して Maxwell らの式が過大な値を与えるのに対し、極めて一致度のよい計算結果を得たとしている。

一方、実測値をもとにこれらの推算式の評価を行ったものとしては、まず、Allitt ら⁽⁷⁵⁾が高密度実装基板の放熱・絶縁被覆材としての AEAB の評価を行っている。アルミナ・ガラス・気孔からなる焼結体を対象に、レーザフラッシュ法による熱拡散率測定、アルキメデス法による密度測定、パルス通電法による比熱測定に基づき熱伝導率を算出し推算値と比較した結果、多相複合材に適用できる Kerner⁽⁹⁶⁾の式が実測値と比較的よく合うが、SEM 等による微細構造の観察なしにはさらに精密な議論は困難であると述べている。この他、Hatta ら⁽⁷⁴⁾、Lee ら⁽⁹²⁾、金成ら⁽⁷⁶⁾、熊田⁽⁷⁷⁾、中居ら⁽⁷⁸⁾が種々の方法で分散系混合物の熱伝導率を測定し、既存式との比較を行っている。特に、Taylor ら⁽⁹¹⁾は一方向繊維強化複合材について、原材料から種々の角度に切り出した試料をレーザフラッシュ法によって測定し、ステンレス-エポキシ複合材等の熱拡散率に対する繊維体積分率や繊維配向の影響を調べ、直列モデルによる熱伝導率の値、すなわち Wiener の式⁽¹⁴⁾による熱伝導率の上限値と母材の熱拡散率から、様々な配向の試料の熱拡散率を推算する手法を検討して

いる。

また、分散系混合物の熱伝導率を非定常法、とりわけレーザフラッシュ法で測定した熱拡散率から求めることについても、その適否を問う議論が続いており、未だ明確な基準は確立されていない^{(79),(80)}。Kerrisk^{(81),(82)}はレーザフラッシュ法の原理式を平面波の重ね合わせで表現し、その実用上の最小波長が分散粒子間距離よりも小さくならねばならないとの条件から試料均質、すなわち、熱拡散率と熱伝導率との間に均質材料の通常の関係式が成り立つために必要な粒子サイズと試料厚さの関係についての基準を導いている。しかし、その過程には些か恣意的な条件の設定が見られる。また、Pitchumaniら⁽⁸³⁾も同じくレーザフラッシュ法について均質性の基準を提案しているが、Kerriskとは逆にかなり緩やかな基準を提示している。さらに山田ら^{(84)~(90)}はランダムモデルに基づきレーザフラッシュ法や周期加熱法の温度条件の下で均質性に関する詳細な検討を行っている。

1.3 本研究の目的と内容

資源・環境保護に関する最近の動向に照らして、物質の熱伝導率は生産活動ひいては日常生活の維持・向上にとって最も重要な、そして今後一層その度合いを増していく基本情報の一つといえよう。その充実を図る上で、測定法と推算法が果たす役割は大きい。日々新たに開発される新材料に対応し、信頼性の高いデータを提供するために、これらの手法の開発・改良にも引き続き大きな努力を払う必要がある。一方、その新材料においては、いわゆるゴム・プラスチックと呼ばれる高分子材料が多くを占めており、これらを基準に据えた測定法研究の重要性は高い。さらにこれら高分子材料が様々な分散相との混合によって複合化され、多用途化されている現状では、母材・分散相の各因子に基づく熱伝導率推算法の精度向上を図ることも重要である。このような背景のもとで本研究においては以下の三点を目的とする。まず、非定常測定法として既に広く普及しているレーザフラッシュ法を高分子材料に適用し、高精度の測定を行うための理論的・実験的検討を行う。次に、ポリウレタンを母材とする分散系混合物の測定を行い、試料微細構造の観察と数値計算の結果を併せて、レーザフラッシュ法による分散系混合物測定の適否について新たな判定を下す。最後に、ポリウレタン-マイカ混合物

の熱伝導率と分散粒子配向との関係を整理し、形状・物性に方向性を有する粒子を混合した場合の粒子配向の影響を考慮した熱伝導率推算法について種々検討を加える。

本論文は次の6章から成る。

第1章「緒論」では、本研究に関する従来の研究や本研究の目的と内容を述べている。

第2章「二層レーザフラッシュ法による高分子材料の熱拡散率測定法に関する理論的研究」では、レーザフラッシュ法を低熱伝導性の高分子材料に適用する際に障害となるレーザ光の透過やその反対の被照射面の過熱損傷を防止するため、試料前面に一定の熱容量を有する受光板を配置する測定法の可能性を理論的に検討している。試料前面に密着した受光板はレーザ照射においてその透過を防ぎ、かつ過大な温度上昇をもたらすこともない。しかも受光板として高分子材料に比べて極端に熱拡散率の大きい金属板などを用いれば、これを完全熱伝導体とみなせるので、受光板の温度こう配を考慮する必要がない。このような利点から、熱損失を考慮しても従来の方法と比べて原理式はさほど煩雑にならず、簡単なデータ処理系で広い範囲の高分子材料を測定できることを明らかにしている。

第3章「二層レーザフラッシュ法による熱定数測定とその評価」では、第2章で確立した二層レーザフラッシュ法を実際の測定に適用し、得られた値を文献値や他の測定法による値と比較し、さらに種々の誤差要因についての検討を行い、本測定法の信頼性を検証している。アクリル樹脂の熱拡散率測定とポリウレタンゴムの熱伝導率測定、SUS304による受光板-試料接合層の熱抵抗評価、グラファイトの測定による熱損失補正法の効果確認を行い、この測定法によって実際に精度の良い熱拡散率と熱伝導率の測定が行えることを明らかにしている。

第4章「分散系混合物の熱伝導率測定とその評価」では、ポリウレタンゴムを母材とし、マイカおよび炭酸カルシウムの粒子を混合した分散系混合物の熱伝導率を二層レーザフラッシュ法と平板熱流計法によって測定し、分散系混合物に対するレーザフラッシュ法適用の可否とMaxwell, Bruggemanら従来の式の適用可能性を検証している。粒度4 μm 程度の炭酸カルシウムの微粒子を混合した場合、レーザフラッシュ法で測定した熱伝導率は平板熱流計法で測定した結果やBruggemanの式から求めた値とも良い一致を示すこと、これより大きいマイカ粒子

を混合した場合、Maxwellの式による推算値と平板熱流計法による測定値・レーザフラッシュ法による測定値の三者相互の不一致は大きいですが、数値計算による検証から粒度 $80\mu\text{m}$ 程度のマイカを混合した分散系混合物でも二層レーザフラッシュ法によって熱伝導率が正しく測定できること、これらの測定結果と試料微細構造の観察結果からみてウレタン-マイカ混合物の熱伝導率の評価には粒子形状に伴う粒子の大きさと配向を考慮する必要があることを明らかにしている。

第5章「ウレタン-マイカ混合物の微細構造と熱伝導率に関する実験的及び理論的考察」では、マイカ粒子の配向と分散系混合物の熱伝導率との関係を整理し、数値計算を併用して粒子配向が混合物の熱伝導率に及ぼす効果について検討している。コンピュータ画像解析システムによってマイカ粒子の配向を求め、熱伝導率との関係を整理し、熱流方向に配向した粒子の数が熱伝導率に最も強く寄与すること、ウレタン-マイカ混合物の熱伝導率は、マイカ粒子の配向と異方性を考慮したモデルを用いた数値計算によって定性的に把握できること、また、配向の影響を加味した粒子体積分率によって簡潔に表現できることを明らかにしている。

第6章「結論」では、本研究で得られた結果を総括して述べている。

第2章

二層レーザフラッシュ法による高分子材料の 熱拡散率測定法に関する理論的研究

2.1 まえがき

今日、高分子材料は社会生活のあらゆる分野に用いられ、新たに開拓される用途にはほとんど限りがない。そのため高分子材料の開発・運用にあたっては多種多様な物性の評価が不可欠であり、このことは熱物性においても例外ではなく、高分子材料の熱定数測定のため様々な方法が試みられている。しかし、これらのいわゆる低熱伝導性試料の熱定数測定法としては、校正熱箱法による熱貫流率測定⁽⁹⁷⁾や定常平板法⁽²³⁾・熱線法⁽²⁷⁾による熱伝導率測定が一般的であり、熱拡散率の直接測定については、近年いくつかの有用な報告があるものの、まだ様々な測定法の適用可能性を検証していかなねばならない段階にあるといえる。

ところで、熱拡散率測定においてはレーザフラッシュ法⁽³⁵⁾が、金属・セラミックスなど緻密な組織を有する固体試料の標準的測定法として広く普及しており、さらにその適用範囲の拡張を目指して多くの研究が進められている^{(36)~(51)}。従って、レーザフラッシュ法がゴム・プラスチックに適用できれば、測定時間の短縮や試料の小形化への寄与などその意義は極めて大きい。しかしこの場合、レーザ照射による試料表面の過熱損傷、あるいはその逆にレーザ光の透過、さらに試料からの熱損失の影響が測定精度を大きく損なう恐れがあり、従来法をそのまま用いても信頼性の高い値を得ることは難しい。もちろん、照射エネルギーを低く抑える等の方策によって従来法を低熱伝導性試料に適用し、重要な測定結果を得ている例もあるが^{(62),(63)}、いずれにせよ、これらの問題点の根本的解決を見るには至っていない。

例えば典型的な高分子材料に通常のレーザ照射を行った場合、レーザ発振終了直後の被照射面温度は数百℃以上の高温になることも理論的には予想され⁽³⁸⁾、事実カーボンブラックを混入したゴムなどでは、照射による試料前面の焼損・熔融がしばしば見られる。一方、透光性試料の場合にはレーザ光が試料表面に留まらず内部まで侵入し、時には背面の温度センサまで直接加熱するという事態が生ずる。金蒸着やグラファイトスプレーの塗布による遮光性の付与も、セラミックスなどでは有効な対策となるが⁽³⁷⁾、高分子材料では多くの場合一回の照射で蒸着膜・塗膜が飛散してしまい、ほとんど無力である。しかも、これらの試料では、熱損失の寄与を表すビオ数が金属試料の100倍程度に達すると予想されるため、

室温下でも熱損失の影響が無視できない。

そこで、本章では、室温でのレーザーフラッシュ法の適用にあたり、被照射面に高熱伝導性の金属受光板を配置した二層試料系による測定法の可能性を理論的に検討する。このような二層試料において熱拡散率既知の層から未知の層の熱拡散率を求める方法に関しては、既に測定条件の詳細な検討がなされており、両者の熱拡散時間が等しければ、それらの比熱や密度の不確かさに影響されずに精度の高い測定が行えることが示されている⁽⁵⁸⁾。一方、受光板を必要とするほどの試料はその熱拡散率と熱伝導率が極めて小さく、受光板の温度こう配と接合層の熱抵抗という二つの要素が無視できると予想されるから、このことを積極的に活用すれば、二層試料であっても温度応答が熱損失の影響を考慮した形で比較的簡単に表現され、演算操作が容易で簡便な測定法の確立につながることを期待される。

受光板の使用は過去にも提案されているが、実測温度応答曲線と、あらかじめ推定した熱損失パラメータから計算した理論曲線との突き合わせにより、二層目の熱伝導率を求める方法の提示のみであり、実際の測定には適用されていない⁽⁵⁹⁾。また、熔融塩を白金板で挟んだ三層試料を測定した報告もあるが、層間熱抵抗や白金板の温度こう配等の影響については触れられていない⁽⁵⁴⁾。本章では、実際の測定に用いることを前提としてこの二層レーザーフラッシュ法の原理式とデータ処理法を確立し、測定の信頼性に影響する恐れのあるいくつかの要因について考察を加えることにする。

2.2 測定原理

2.2.1 原理式の導出

図 2-1 は試料系の構成図である。原理式として、この試料背面の温度応答を表す式を求める。ただし、試料および受光板を厚さ一定の無限平板とみなし、系の温度変化を一次元の熱伝導問題として扱う。また、受光板はその温度こう配が常に 0 とみなせる程に熱拡散率が十分に大きく、かつ十分に薄く、さらに受光板と試料との間に熱抵抗はないものとする。このような試料系の受光板側に外部からパルスレーザーを照射した瞬間の温度分布は図 2-1 のような形になり、その熱伝導方程式と初期および境界条件は次の式(2-1)～(2-4)で表される。

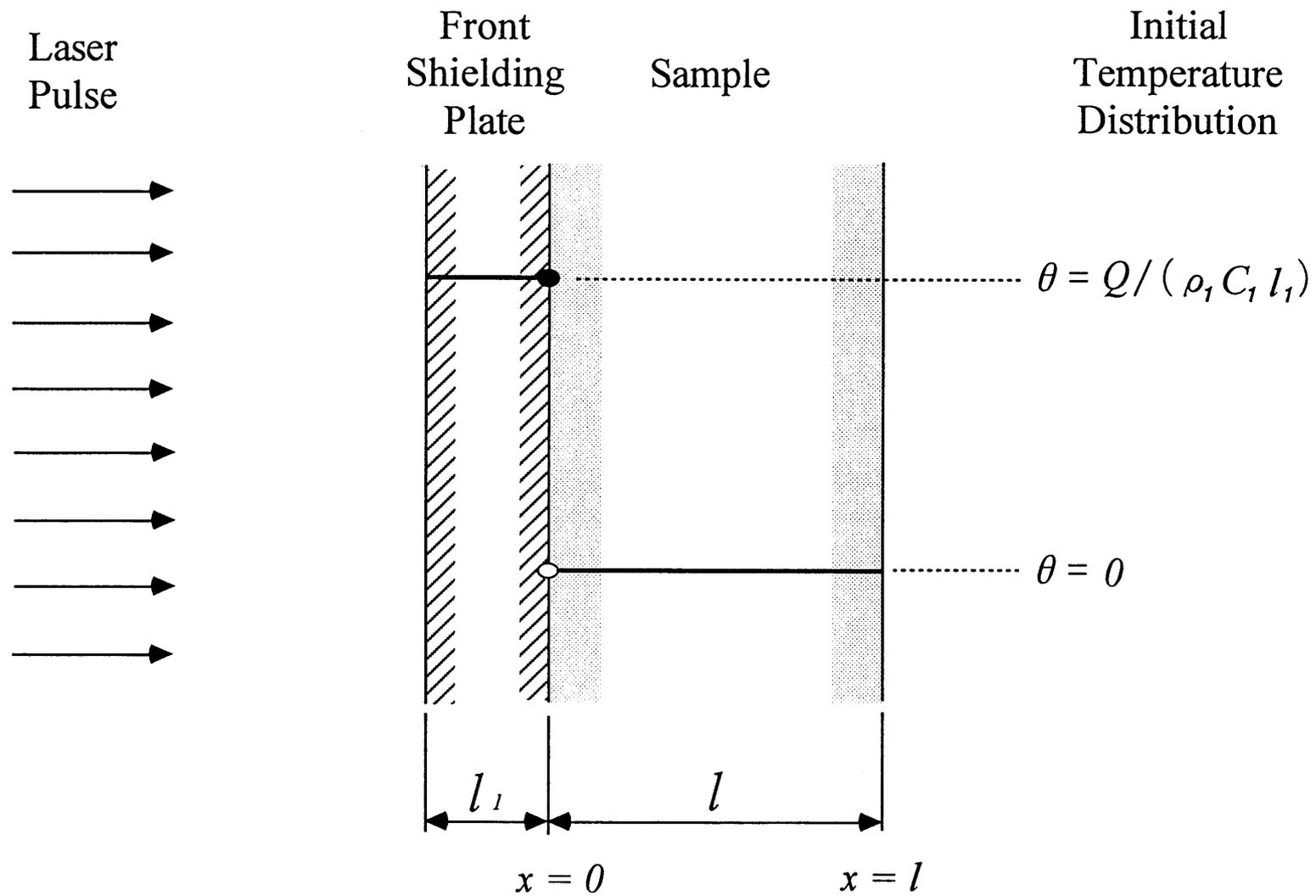


図2-1 二層レーザーフラッシュ法の試料系の構成と初期温度分布

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \quad \cdots(2-1)$$

$$\theta(x, 0) = 0 \quad (0 < x \leq l) \quad \cdots(2-2)$$

$$-\lambda \cdot \left. \frac{\partial \theta}{\partial x} \right|_{x=l} = \alpha \cdot \theta(l, t) \quad \cdots(2-3)$$

$$\begin{aligned} \rho_1 C_1 l_1 \cdot \theta(0, t) = Q + \int_0^t \lambda \cdot \left. \frac{\partial \theta}{\partial x} \right|_{x=0} d\tau \\ - \int_0^t \alpha \cdot \theta(0, \tau) d\tau \end{aligned} \quad \cdots(2-4)$$

式(2-1)を条件(2-2)~(2-4)のもとで解くと、試料背面の温度応答を表す式(2-5)を得る。

$$V = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(1+H)\exp(-\omega p_n^2)}{D_1(p_n) \cdot \cos p_n + D_2(p_n) \cdot \frac{\sin p_n}{p_n}} \quad \cdots(2-5)$$

$$D_1(p_n) = 2 + H + Bi - H \frac{Bi^2}{p_n^2} \quad \cdots(2-6)$$

$$D_2(p_n) = H + Bi + 2H \cdot Bi - p_n^2 + H \frac{Bi^2}{p_n^2} \quad \cdots(2-7)$$

$$V = \frac{\theta(l,t)}{Q/(\rho_1 C_1 l_1 + \rho C l)} , \quad H = \frac{\rho C l}{\rho_1 C_1 l_1} , \quad \omega = \frac{\kappa t}{l^2} , \quad Bi = \frac{\alpha l}{\lambda} \quad \dots(2-8)$$

$$\frac{\tan p_n}{p_n} = - \frac{p_n^2 - 2H \cdot Bi}{p_n^2(H + Bi) - H \cdot Bi^2} \quad \dots(2-9)$$

式(2-5)から、いくつかの代表的な Bi と H に対する V- ω 線図を求めると、図 2-2 のようになる。図中、H= ∞ 、Bi=0 の線が、従来の単層試料に対するレーザフラッシュ法の原理式を表す。Bi が大きいほど最高温度は低く冷却過程は急俊であり、H が小さいほど温度の立ち上がりは遅れていく。

ところで、図 2-2 には式(2-5)第一項だけの計算結果も破線で示してある。これから明らかなように、温度応答曲線の冷却過程部分は第一項のみで表せる。そこで、これを改めて式(2-10)とする。

$$V = \frac{2(1+H)\exp(-\omega p_1^2)}{D_1(p_1) \cdot \cos p_1 + D_2(p_1) \cdot \frac{\sin p_1}{p_1}} \quad \dots(2-10)$$

以上の式(2-5)~(2-10)が、この測定手法の原理式である。

2.2.2 熱拡散率の計算方法

パルスレーザ照射後、十分な長さの時間にわたって記録した試料背面の温度応答曲線を、前節で求めた原理式に基づいて解析し、熱拡散率 κ を求める。解析方法は、H および l を既知とするハーフタイム法である。即ち、測定時の H および Bi の値に対応する V- ω 線図を計算し、まず、V の最大値 V_{\max} を求め、次いで $V=V_{\max}/2$ となる $\omega=K_0$ を求める。一方、実測温度応答曲線からは、背面の最高温度 θ_{\max} 、次いで $\theta=\theta_{\max}/2$ となる時間（ハーフタイム） $t=t_{1/2}$ を求める。これらの値を用いると、フーリエ数の定義により次の式(2-11)から熱拡散率 κ が計算できる。

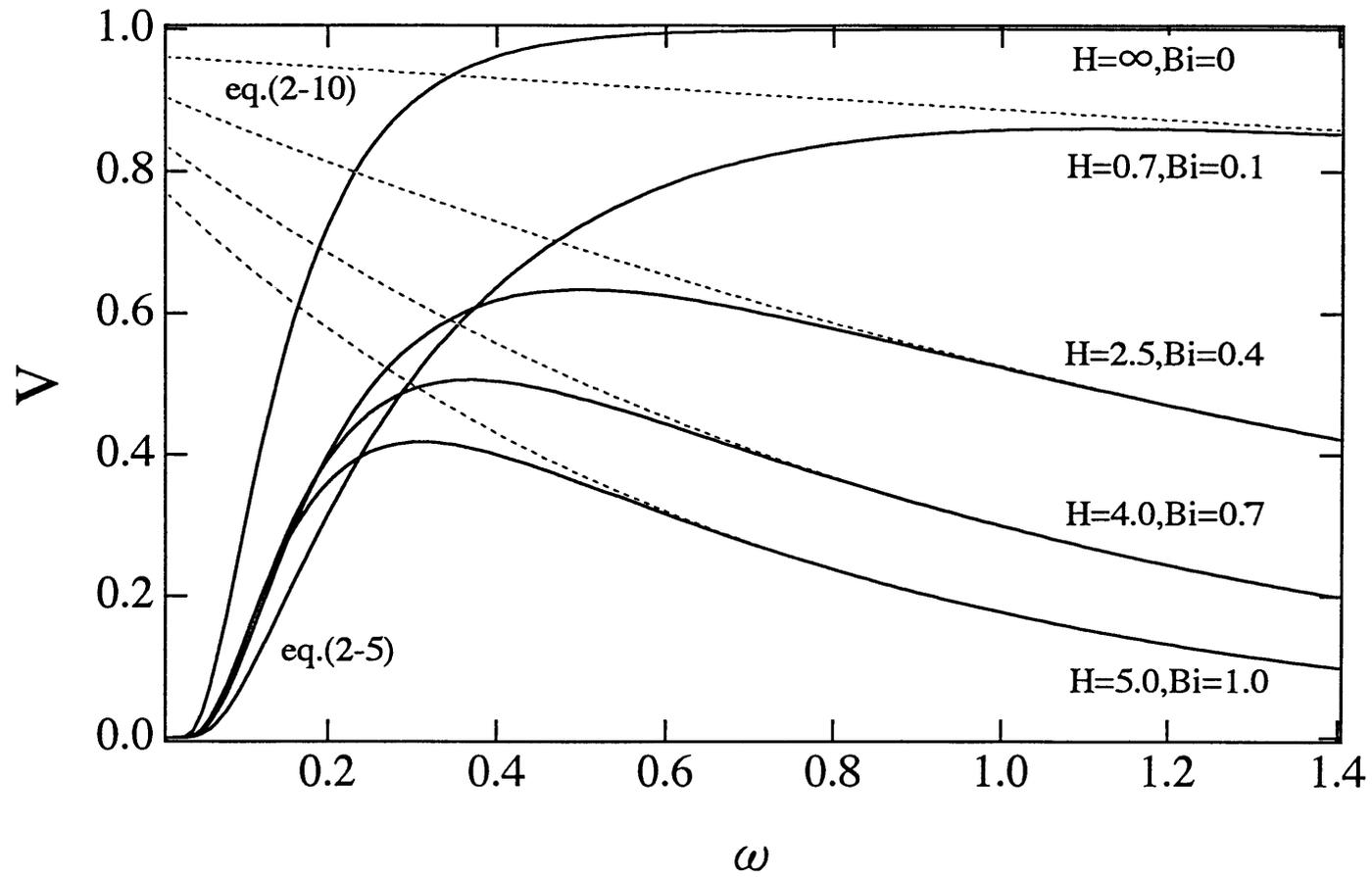


図2-2 二層レーザフラッシュ法における試料背面の理論温度応答

$$K_0 = \frac{\kappa \cdot t_{1/2}}{l^2} \quad \dots(2-11)$$

ところで、Bi も κ と同様に未知数であるから、実際の温度応答曲線を忠実に表現する V- ω 線図を直ちに計算することはできない。そこで、Bi を以下の方法で κ とともに収れんさせることにする。

(1) まず、Bi=0 のもとで κ を求める。

(2) 実測温度応答曲線の冷却過程に対し、最小自乗法により次の式(2-12)をあてはめ、緩和係数 k を求める。なお、従来法での測定の例に基づき温度応答曲線のうちハーフタイムの 6 倍以降の部分の冷却過程とみなすことにする。

$$\theta = \theta_0 \cdot \exp(-kt) \quad \dots(2-12)$$

(3) 上式と式(2-10)との比較により、次の式(2-13)が成り立つ。これよりさきに求めた κ の値を利用して p_1 が求められる。

$$k = \frac{\kappa}{l^2} p_1^2 \quad \dots(2-13)$$

(4) 式(2-9)は Bi の二次方程式であるから、次の式(2-14)によって Bi が計算できる。

$$Bi = \frac{p_1 \cdot \sin p_1 - 2H \cdot \cos p_1 + \sqrt{p_1^2 \cdot \sin^2 p_1 + 4H^2}}{2H(\sin p_1)/p_1} \quad \dots(2-14)$$

(5) この新たな Bi のもとで、再び新たな κ を求め、以後、 κ が収れんするまで、

同様の操作を繰り返す。収れんした κ と Bi は、実測温度応答曲線のハーフタイムと冷却過程の双方に、同時に最もよく一致する曲線を描くので、最も確からしい値であると考えられる。なお、収れん条件は $\Delta \kappa / \kappa < 10^{-5}$ とした。

図 2-3 にこの計算手順のフローチャートを示す。

2.3 誤差要因の評価

受光板を必要とするほどの試料は通常その熱拡散率が極めて小さいので、受光板の温度こう配と接合層の熱抵抗という二つの要素を無視することができる。このことを積極的に活用したのが本測定法であり、二層材料であっても熱拡散率を求めるための温度応答の処理が容易で、あらかじめ必要な数値も少なくて済む。しかし、場合によってはこれらの要素が顕在化して信頼性の低下を招くことも予想される。また、実際の試料は直径 $10 \times 10^{-3} \text{m}$ 程度の円板であるから、周方向への熱損失が測定精度に影響する可能性もある。ここでは実際の測定条件をある程度考慮しつつこれらの点に考察を加え、本測定法の適用限界すなわち、必要な測定精度を保証するための基準を明らかにする。

2.3.1 受光板及び試料の想定諸元

誤差要因の影響を検討するに当たって、この測定手法において用いる受光板及び試料の諸元を実際の測定条件を考慮して想定しておく必要がある。そこで、受光板に対しては十分大きな熱伝導率・熱拡散率と十分小さい厚さ、試料に対しては一般的な高分子材料であって厚さはシート状で供給される場合の通常寸法程度、という条件を課すと、表 2-1 のような諸元が想定される。なおこのような諸元の受光板であれば、レーザー照射時にその温度を $15 \sim 20^\circ\text{C}$ 程度の十分に低い値に抑えることが可能である。次項以下では、この想定諸元を考慮しつつ検討を進めていく。

2.3.2 受光板の温度こう配の影響

$Bi=0$ という条件のもとで、有限の熱拡散率を有する二つの材料からなる二層試

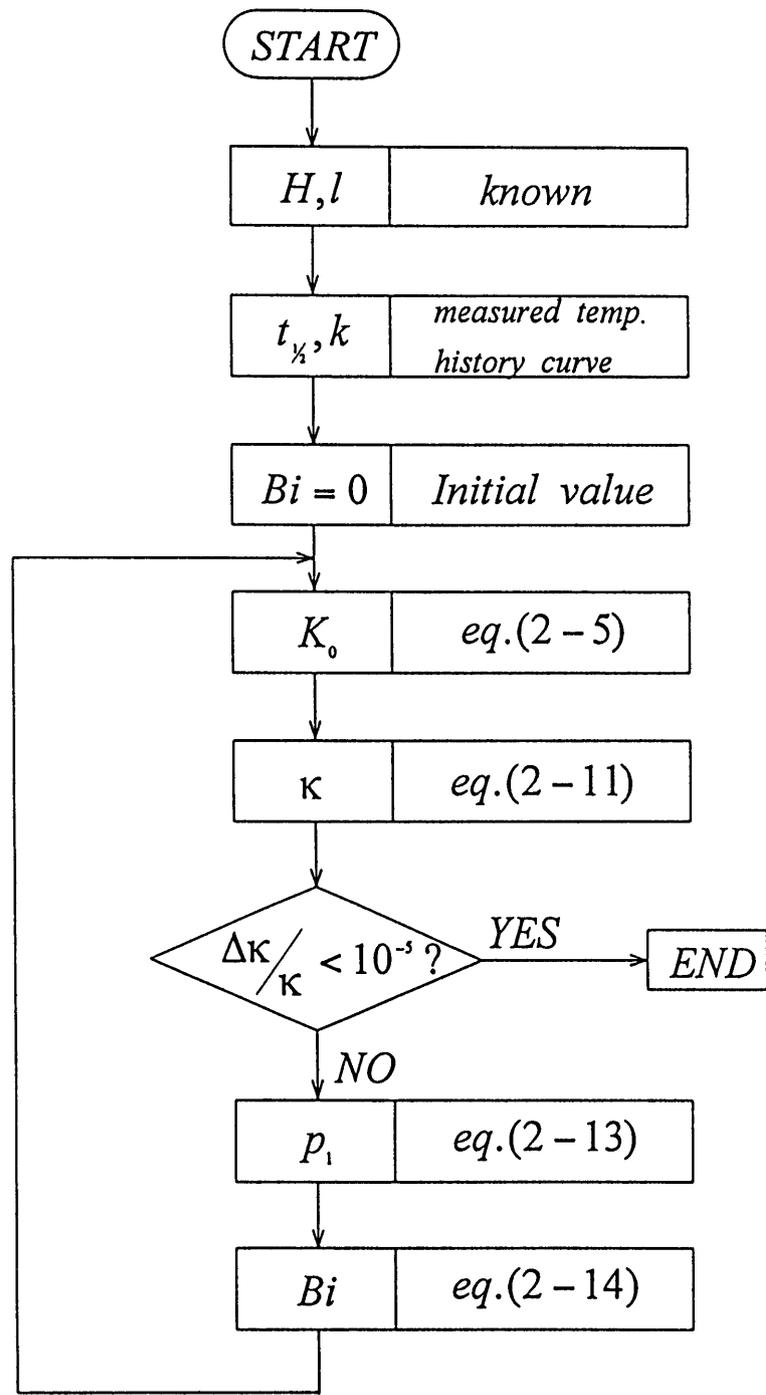


図 2-3 データ処理のフローチャート

表2-1 想定諸元

	Material	Thermal Diffusivity ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Thickness (m)	Heat Capacity ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$)
Front Shielding Plate	Aluminum, Copper	$1 \times 10^{-4} \sim$	$\sim 0.5 \times 10^{-3}$	3×10^6
Sample	Polymer	$\sim 1 \times 10^{-7}$	$2 \sim 4 \times 10^{-3}$	2×10^6

料の温度応答を表す式が, Lee⁽⁵⁵⁾によって次のように導かれている.

$$V = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 + H) \exp(-\omega p_n^2)}{A_1(\eta, p_n) \cdot \cos p_n - A_2(\eta, p_n) \cdot p_n \sin p_n} \quad \dots\dots\dots(2-15)$$

$$A_1(\eta, p_n) = (1 + H) \cdot \cos(\eta p_n) \quad \dots\dots\dots(2-16)$$

$$A_2(\eta, p_n) = (1 + \eta^2 H) \cdot \frac{\sin(\eta p_n)}{\eta p_n} \quad \dots\dots\dots(2-17)$$

$$H \frac{\tan p_n}{p_n} = - \frac{\tan(\eta p_n)}{\eta p_n} \quad \dots\dots\dots(2-18)$$

$$\eta = \frac{l_1}{\sqrt{\kappa_1}} / \frac{l}{\sqrt{\kappa}} \quad \dots\dots\dots(2-19)$$

ここで, $\eta \rightarrow 0$ とした場合が式(2-5)である (ただし, $Bi=0$) . したがって, 受光板の温度こう配の存在が無視できるということは, 受光板の熱拡散時間 l_1^2/κ_1 が試料の熱拡散時間 l^2/κ に比べて十分に小さいということに他ならない. この式(2-15)によって H をパラメータとする K_0 - η 線図を求めると, 一例として図 2-4 を得る. なお, 熱拡散率測定において通常要求される精度を考慮して K_0 の不確かさの許容範囲を 3% とし, 図 2-4 中に $K_0(H, \eta) = 1.03 \cdot K_0(H, 0)$ と η の関係を破線で示す. 試料性状を一般の高分子材料で厚さは最大 $4 \times 10^{-3} \text{m}$ とすれば, 受光板として厚さ $0.5 \times 10^{-3} \text{m}$ の銅又はアルミニウム板を使用した場合, $H < 5$ とみなして差しつかえない. そこで, 図 2-4 より $\eta < 0.1$ であれば K_0 の誤差は大きめに見ても -3% 以内となることが分かる. 実際に η の値を計算してみると, 受光板の熱拡散率を $1 \times 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 試料の熱拡散率を $1 \times 10^{-7} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ としたとき, 試料の厚さが受光板と同じ $0.5 \times 10^{-3} \text{m}$

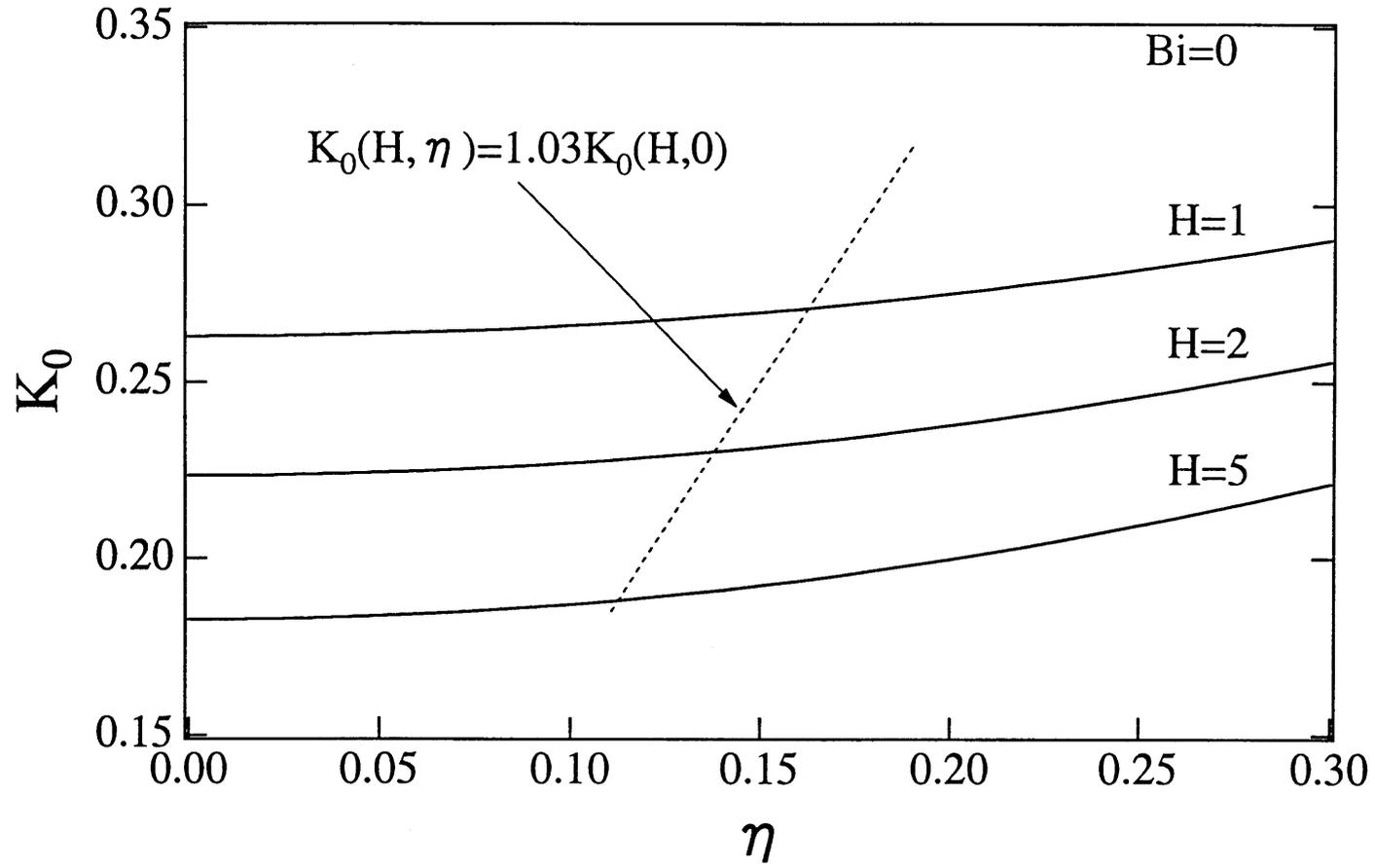


図2-4 K_0 への受光板の熱拡散時間の影響

であっても $\eta=0.03162$ となるので，受光板の温度こう配は 0 とみなせることになる．この場合 $H\sim 0.5$ 程度に見積もられるので，念のため $H=0.5$ として K_0 を求めると，式(2-5)によれば $K_0=0.30172$ ，式(2-15)によれば $K_0=0.30197$ となり，その差は-0.1%以内である．なお，受光板の厚さ l_1 が小さくなると H は増加するので，図 2-4 から類推すると， η の上限許容値は 0.1 よりも小さくなることが予想される．例えば l_1 が 1/10 の $0.05\times 10^{-3}\text{m}$ のとき， H は 10 倍になる．しかし， η は 1/100 すなわち 0.0003162 になり， H の増大の影響を上回る勢いで減少するので，受光板の温度こう配の影響は一層小さくなる．以上のことから，予想される実際の測定条件においては受光板の温度こう配は常に 0 とみなしてよい，と判断できる．

なお， $\eta < 0.1$ という条件に上記の受光板の熱拡散率と厚さの値を当てはめると， $l^2/\kappa > 0.25\text{sec}$ となる．即ち，この測定法を適用する一つの条件として，受光板に厚さ $0.5\times 10^{-3}\text{m}$ の銅あるいはアルミニウム板を用いる場合には，試料の熱拡散時間が 0.25 秒以上であることが要求される．

2.3.3 接合層熱抵抗の影響

試料-受光板間の接合層の熱絶縁係数を R とし，改めて R を含む背面温度応答の式を求めると，式(2-20)～(2-24)となる．

$$V = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(1+H)\exp(-\omega p_n^2)}{D_3(p_n) \cdot \cos p_n + D_4(p_n) \cdot \frac{\sin p_n}{p_n}} \quad \dots\dots\dots(2-20)$$

$$D_3(p_n) = D_1(p_n) + U(2Bi + H \cdot Bi - p_n^2) \quad \dots\dots\dots(2-21)$$

$$D_4(p_n) = D_2(p_n) + U(H \cdot Bi + H \cdot Bi^2 - p_n^2 \cdot Bi - 3p_n^2) \quad \dots\dots\dots(2-22)$$

$$\tan p_n = - \frac{p_n^2 - 2H \cdot Bi + U \cdot Bi(p_n^2 - H \cdot Bi)}{p_n^2(H + Bi) - H \cdot Bi^2 - U \cdot p_n^2(p_n^2 - H \cdot Bi)} \quad \dots(2-23)$$

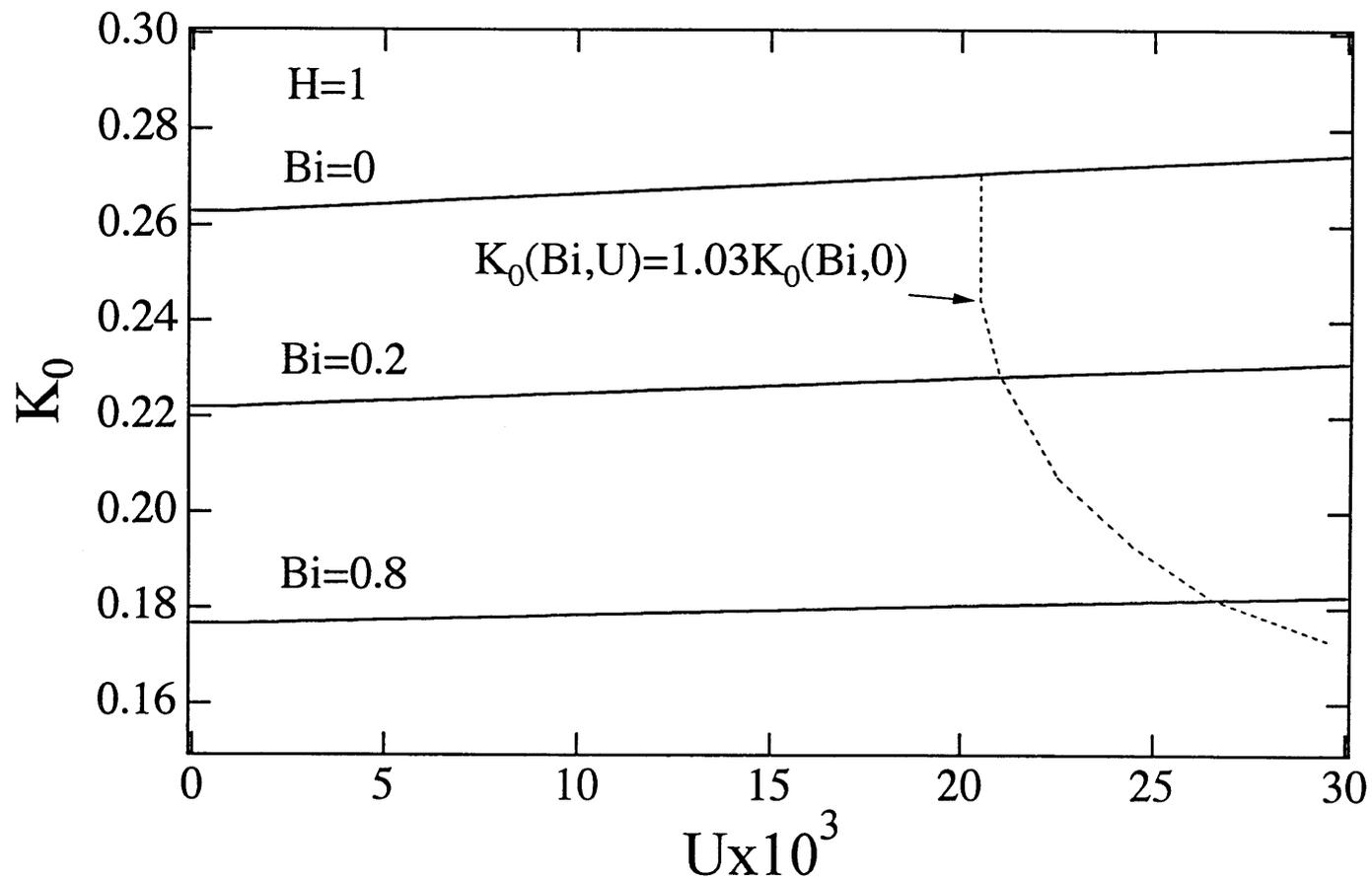
$$U = R\lambda/l \quad \dots(2-24)$$

ここで、 U は熱抵抗の寄与度を表す無次元数である。図 2-5 は式(2-20)から求めた $H=1$ における K_o - U 線図であり、前項と同様に $K_o(Bi, U) = 1.03K_o(Bi, 0)$ と U の関係を破線で示す。計算によれば H が大きくなるほど、この破線は右側に変位していく。前項と同様に受光板を厚さ $0.5 \times 10^{-3} \text{m}$ の銅又はアルミニウム板とし、一般的な高分子材料で厚さが $2 \times 10^{-3} \text{m}$ 以上の試料と組合せたとき、 $H=1$ が下限と考えられるので、実際の測定における U がそれぞれの Bi の値のもとで、図 2-5 の破線上の値より小さければ、 H の値に関わらず熱抵抗による K_o の誤差は-3%以下と考えてよい。この図から、 $H \geq 1$ の範囲で最も厳しい U の許容値を求めると、 $H=1, Bi=0$ の下で $U < 0.02$ となる。井上ら^{(60),(61)}の報告によれば、例えば、シリコングリスによって接着した場合、接合層の熱絶縁係数の値は、 $R=1 \times 10^{-4} \text{K} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ 程度であるから、 $\lambda \leq 0.4 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $l \geq 2 \times 10^{-3} \text{m}$ の一般の高分子材料であれば、これは十分に実現可能な値である。ただし、 H と Bi が大きくなるほどこの条件は緩和される。

2.3.4 熱損失補正の効果

ここでの熱損失補正法は、温度応答曲線だけを利用して自己完結的に熱損失の影響を補正するもので、パーソナルコンピュータを利用すれば短時間のうちに κ とともに Bi を決定し精度のよい結果を得ることができると期待される。しかし、実際の試料は円板であり、円周部に断熱処理を施すにしても、そこからある程度の放熱は避けられない。ここではその影響を検討して、補正の有効度を検証する。

まず、原理式において $H \rightarrow \infty$ とすると、次のような単層試料において熱損失を考慮した式となる。なお、これらは Cowan⁽⁴³⁾の式と一致することが確かめられている。

図2-5 K_0 への接合層熱抵抗の影響

$$V = \sum_{n=1}^{\infty} \{2 \exp(-\omega p_n^2)\} / \left\{ \begin{array}{l} \left(1 - \frac{Bi^2}{p_n^2}\right) \cos p_n \\ + \left(1 + 2Bi + \frac{Bi^2}{p_n^2}\right) \frac{\sin p_n}{p_n} \end{array} \right\} \quad \dots(2-25)$$

$$\frac{\tan p_n}{p_n} = \frac{2Bi}{p_n^2 - Bi^2} \quad \dots\dots\dots(2-26)$$

$$Bi = \frac{1 - \cos p_1}{(\sin p_1)/p_1} \quad \dots\dots\dots(2-27)$$

一方、単層試料を有限円柱とみなし、側面からの放熱を加味したとき、背面の温度応答は式(2-28)～(2-31)のように求められている⁽³⁹⁾。

$$V = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2Bir}{(Bir^2 + z_k^2)} \sum_{n=1}^{\infty} 2 \exp\left[-\omega\left(p_n^2 + \frac{l^2}{a^2} z_k^2\right)\right] / \left[\left(1 - \frac{Bix^2}{p_n^2}\right) \cos p_n + \left(1 + 2Bix + \frac{Bix^2}{p_n^2}\right) \frac{\sin p_n}{p_n} \right] \quad \dots(2-28)$$

$$\frac{\tan p_n}{p_n} = - \frac{2Bix}{p_n^2 - Bix^2} \quad \dots\dots\dots(2-29)$$

$$Bix = \frac{\alpha l}{\lambda}, Bir = \frac{\alpha a}{\lambda} \quad \dots\dots\dots(2-30)$$

$$Bir \cdot J_0(z_k) = z_k \cdot J_1(z_k) \quad \dots\dots\dots(2-31)$$

この式により、全表面で熱損失がある場合の円板状試料の温度応答曲線を算出し、これを本測定法の温度応答解析プログラムに入力して熱拡散率を求めてみる。すなわち、式(2-28)の円筒座標モデルにより求めた模擬温度応答曲線を式(2-25)の一次元モデルに基づき解析する。この結果を表 2-2 に示す。ここで設定した値のうち、No.1 はグラファイトを数百℃の雰囲気温度で測定するような場合に相当し、全表面の熱伝達率は等しいと見て、 $Bir=(a/l) \times Bix$ としてある。一方、No.2 は高分子材料を室温で測定する場合に相当し、周囲を発泡材や紙などの断熱材で覆うことを想定して、 $Bir=Bix/10$ としてある。これをみると、誤差は No.1 で-0.6%、No.2 で-0.3%で、いずれもかなり小さい。このことは本解析法が Bi を大きめに評価するように作用し、結果として熱拡散率の値は真の値からあまりずれていないことを示す。つまり、円周部からの放熱量を前後面からの放熱量に包含して、解析が行われたと考えられる。

従って、ここで用いる熱損失補正法は、試料を 1 次元の無限平板とみなしているにもかかわらず、試料側面からの熱損失の影響をも補正して、測定値の信頼性を十分に保証するものであるといえる。

表2-2 円筒座標系模擬温度応答曲線の解析

(fixed)			(derived)	
κ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Bix	Bir	κ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Bi
7.5×10^{-5}	0.04	0.05	7.47×10^{-5}	0.047
1.0×10^{-7}	0.5	0.05	9.97×10^{-8}	0.535

$l=4 \times 10^{-3} \text{ m}, a=5 \times 10^{-3} \text{ m}$

2.4 本章の結論

従来、レーザフラッシュ法では困難であったゴム・プラスチックなど低熱伝導性高分子材料の熱拡散率測定において、前面に受光板を配置した試料系に熱損失パラメータを含んだ温度応答式を適用する方法を理論的に検討し、次のような結論を得た。

(1) 適当な熱容量と厚さを有する受光板を使用することで試料前面の加熱損傷やレーザ光の透過を防止することができる。また、受光板の熱拡散率が十分大きいとして、その温度こう配や接合層の熱抵抗を無視すると、熱拡散率及びピオ数算出のための温度応答の解析演算は極めて簡明なものとなる。

(2) 試料の熱拡散率を $1 \times 10^{-7} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 以下、厚さを $2 \times 10^{-3} \text{m}$ 以上、受光板の熱拡散率を $1 \times 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 以上、厚さを $0.5 \times 10^{-3} \text{m}$ 以下とする想定諸元のもとに、受光板の温度こう配の影響、受光板と試料の接合層熱抵抗の影響、熱損失補正の効果を評価したところ、これらの影響はいずれも数パーセント以内に抑えることが可能であると予想された。

以上の結果から、受光板として銅またはアルミニウム板、接合剤としてシリコングリスなど、入手の容易な市販品を用いた二層レーザフラッシュ法によって、室温での高分子材料の熱拡散率を十分な精度で測定できることが明らかになった。

第3章

二層レーザフラッシュ法による熱定数測定と その評価

3.1 まえがき

本章では、前章において理論的に確立した二層レーザフラッシュ法を均質等方性試料に適用して、実用面での有用性を検証する。試料としてはアクリル樹脂とポリウレタンゴムを用いる。両者は日常用いられる代表的な高分子材料でありながら、その熱拡散率・熱伝導率の正確な値は今一つ明確ではない^{(10),(11)}。そこで、二層レーザフラッシュ法によりこれらの熱拡散率測定を行い、新たな測定値を提示するとともに、この測定手法の検証に供する。

まず、アクリル樹脂の測定においては、いくつかの受光板と接合剤を試用し、熱拡散率の測定結果をもとに実際の測定への適合性を評価する。一方、測定した熱拡散率の値の妥当性を文献値との比較により判断する。

次に、測定値の不確かさ解析にあたって必要となる受光板と試料との間の熱抵抗を評価するため、熱拡散率既知のステンレス鋼を用いた受光板-試料接合層の熱絶縁係数の推定を行う。また、高温でのグラファイトの熱拡散率測定により熱損失補正法の効果を検討する。

これに続いて、各パラメータの測定における不確かさを見積もり、受光板の有限熱拡散率や接合層の熱抵抗の影響なども加味して、熱拡散率の測定値の不確かさを推定する。

最後のポリウレタンゴムの測定では、受光板と接合剤を最適のもの 1 種類に限定し、まず単層試料での測定を試みた上で二層レーザフラッシュ法による測定を行い、両者の比較によって後者の優位性を確認する。さらに熱拡散率と比熱・密度とを積算して熱伝導率を算出し、平板熱流計法による直接測定値ならびに文献値との比較によって測定の妥当性を検証する。

これらの結果をもとに、本測定法の総合的評価を行うこととする。

3.2 測定装置

使用する測定装置は、真空理工（株）製レーザフラッシュ法熱定数測定装置 TC-3000H-NC 型である。装置のブロック線図を図 3-1 に、その外観写真を図 3-2 に示す。試料は図 3-3 に示すように試料台の V ブロックに垂直に搭載され、上部

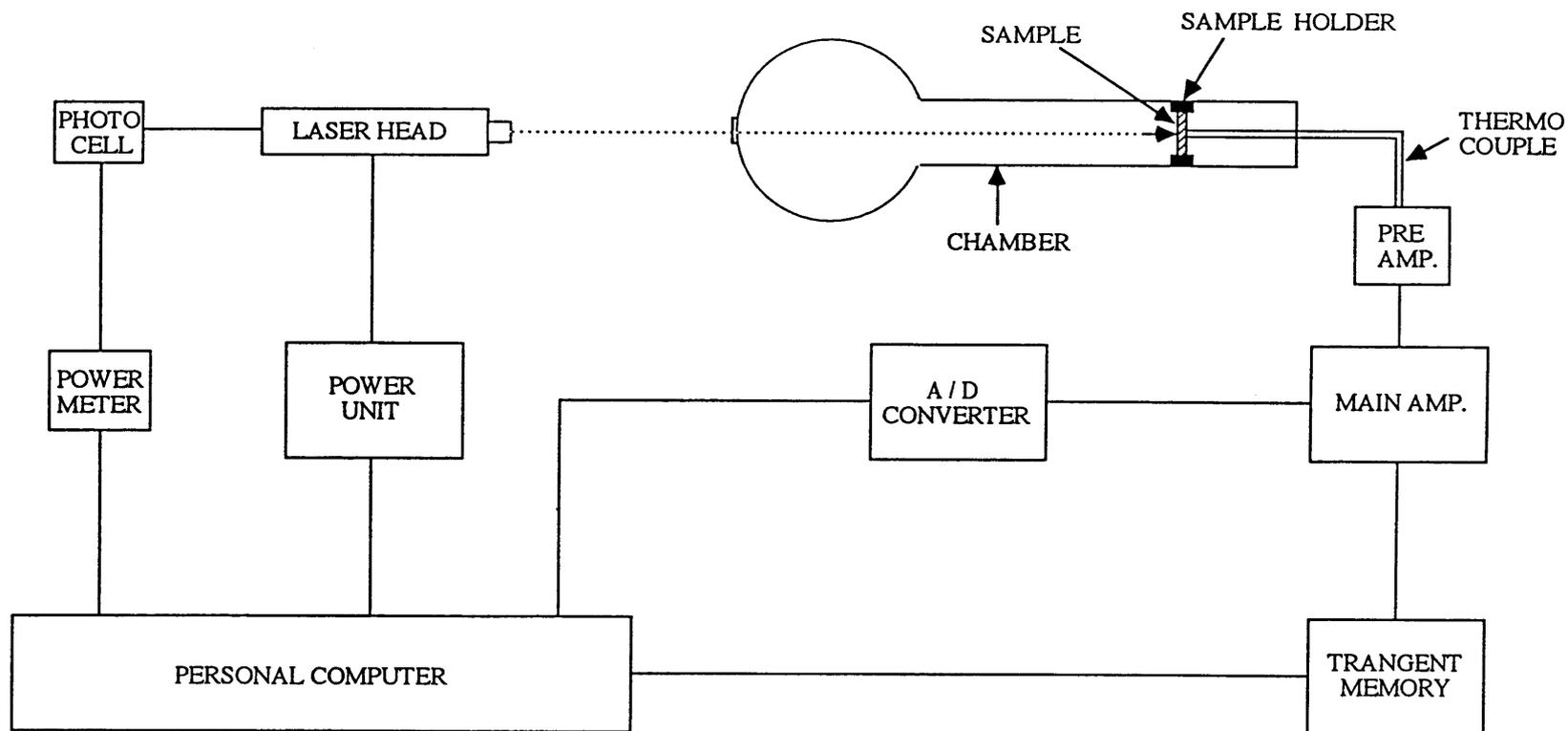


図3-1 レーザフラッシュ法熱定数測定装置のブロック線図

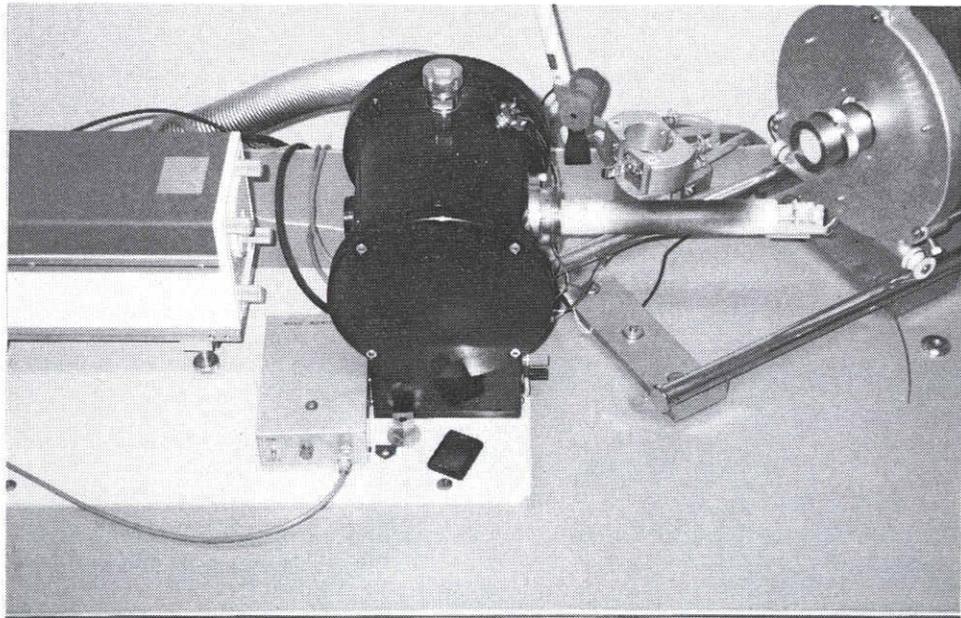
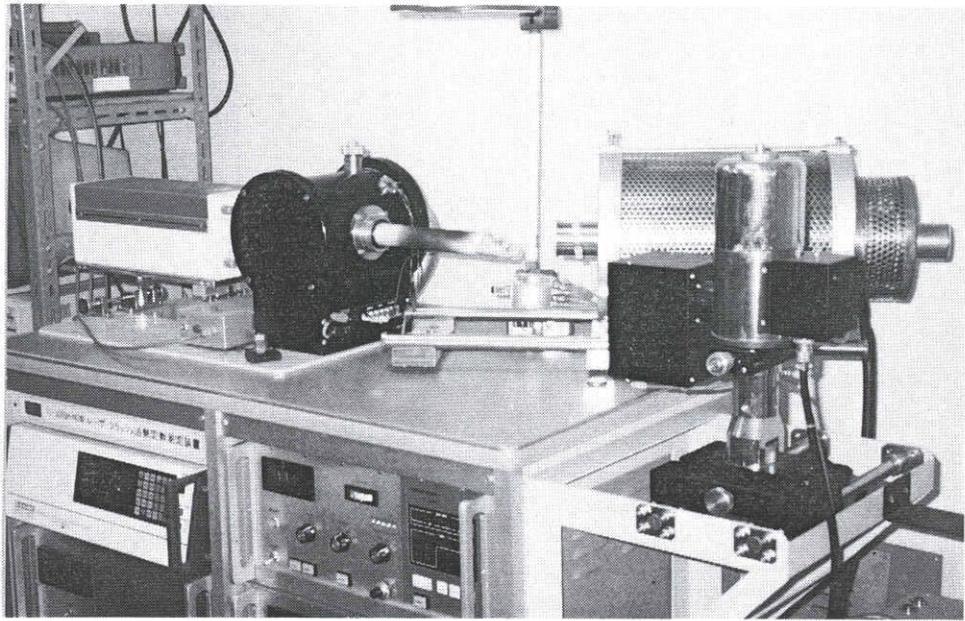


図 3-2 レーザフラッシュ法熱定数測定装置の外観

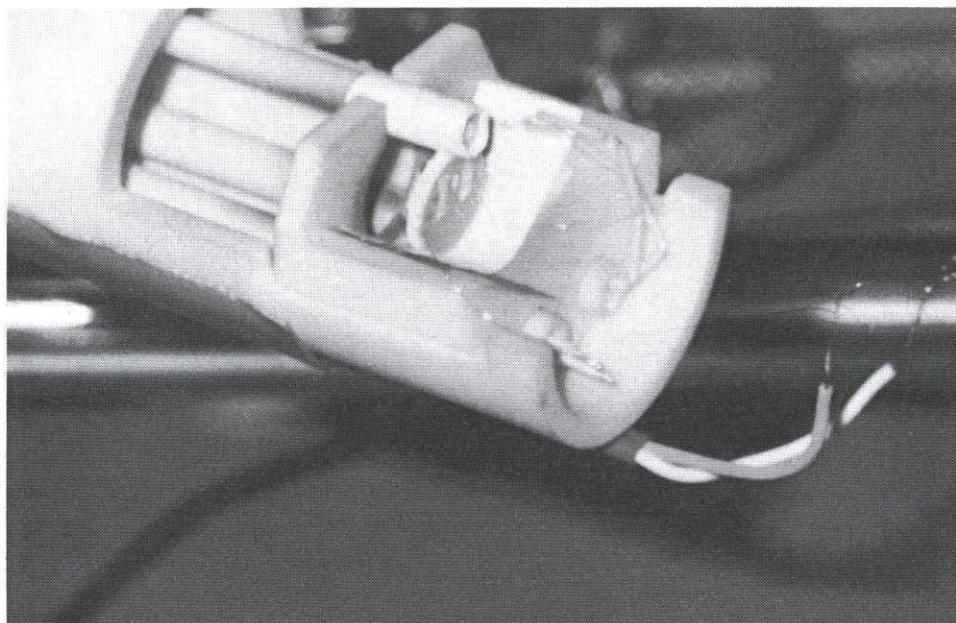
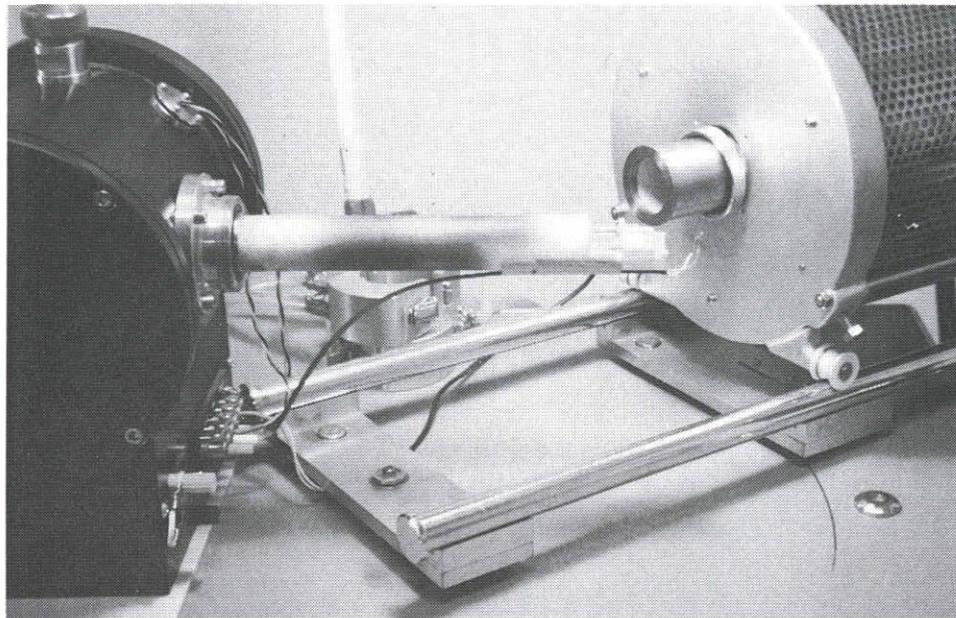


図 3-3 試料の設置

をスプリングバーで押さえ、三点で支持される。実際の測定では、一次元熱伝導状態を確保するため、試料周囲に熱伝導率 $0.01\sim 0.05\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 程度の発泡断熱材等を配し、さらに試料台ごとカバーで覆う。背面温度応答信号は試料中央部に銀ペーストで接着した直径 $5\times 10^{-5}\text{m}$ の K 熱電対によって検出し、 $5\sim 50\times 10^{-3}\text{s}$ のサンプリングレートで 12 ビット・4K ワードのトランジェントメモリに記録する。これを GP-IB を介して 16 ビットパーソナルコンピュータに転送し、前章で述べたアルゴリズムに基づく解析を行って熱拡散率を算出する。さらに、密度・比熱の値を乗じて熱伝導率を求める。

3.3 アクリル樹脂の熱拡散率測定

3.3.1 試料

試料は市販のアクリル樹脂丸棒から切り出した厚さの異なる直径 $10\times 10^{-3}\text{m}$ の円板 10 種類である。各試料の諸元を表 3-1 に示す。試料の番号は薄い方から順に 1,2,⋯,10 とする。ここで、比熱はレーザフラッシュ法により、また密度はアルキメデス法によって測定した。

3.3.2 受光板および接合剤

受光板には、入手が容易で熱拡散率の大きいものという条件から、銅およびアルミニウムの 2 種類のうちいずれかを用いるのが適当と考えられる。一方、その厚さに対しては、温度こう配を無視するには薄い方が望ましく、試料表面の過熱を防ぐには厚くて熱容量の大きい方が望ましい、という相反する測定上の要求がある。これらを考慮して、厚さ $0.5\times 10^{-3}\text{m}$ の銅 (受光板 1) 及びアルミニウム板 (同 2) 並びに厚さ $0.035\times 10^{-3}\text{m}$ の銅箔粘着テープ (同 3) を採用する。これらはいずれも試料と同径の円板に成形する。また、試料と受光板の接着にあたっては、厚さ $0.5\times 10^{-3}\text{m}$ の円板についてはグレースジャパン (株) の熱伝導性シリコングリースアミコン 910-50、銅箔粘着テープについては塗布されているアクリル系粘着剤をそのまま使用する。これら受光板の諸元を表 3-2 に示す。なお、受光板と試料の直径は等しく、従って両者の正面面積も等しいから熱容量比 H の計算に当たっては、試料及び受光板の面密度 ρl , $\rho_1 l_1$ に代えてそれぞれの質量 m , m_1 を用いる。

表3-1 アクリル樹脂試料諸元

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Thickness(10^{-3} m)	0.567	0.919	1.544	1.930	2.086	2.483	2.872	3.267	3.656	4.055
Mass(10^{-6} kg)	49.3	83.3	138.7	173.6	187.4	222.5	262.5	288.0	327.6	355.0
Measured Density : $1.190 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ Measured Specific Heat : $1.445 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$										

表3-2 受光板諸元

No.	Material	Mass(kg)	Specific Heat ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	Thickness (m)	Adhesive
1	Aluminum	102.4×10^{-6}	0.9577×10^3	0.5×10^{-3}	Silicon Grease
2	Copper	341.8×10^{-6}	0.3714×10^3	0.5×10^{-3}	Silicon Grease
3	Copper	35.0×10^{-6}	0.3714×10^3	0.035×10^{-3}	Acrylic Adhesive

すなわち、

$$H = \frac{\rho l C}{\rho_1 l_1 C_1} = \frac{m C}{m_1 C_1} \quad \dots(3-1)$$

3.3.3 測定結果及び考察

図 3-4 に室温での熱拡散率の測定結果を示す。いずれも 3~5 回の測定の平均値である。試料厚さ $2 \times 10^{-3} \text{m}$ 以上では、受光板の種類によらずほぼ一定の値となり、文献値⁽¹¹⁾の範囲内に収まることが分かる。試料 4~10 の測定値の平均は、受光板 1 では $1.06 \times 10^{-7} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、受光板 2 では $1.04 \times 10^{-7} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、受光板 3 では $1.03 \times 10^{-7} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であり、全体の平均値は $1.04 \times 10^{-7} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、標準偏差は 2.6%であった。なお、図 3-5 に温度応答曲線の一例を示す。多くの場合、この例のように、実測曲線と測定結果に基づき式(2-5)によって計算で求めた理論曲線との間によい一致が見られた。しかし、厚さ $1.5 \times 10^{-3} \text{m}$ 以下では、明らかに測定値は低下しており、後述するような接合層の熱抵抗の影響がうかがわれる。以上のことから、本測定法はアクリル樹脂を始めとする低熱伝導性試料の熱拡散率測定において $2 \times 10^{-3} \text{m}$ 以上の比較的厚めの試料に対する有効な手段になりうると考えられ、この種の試料が厚さ $2 \times 10^{-3} \text{m}$ 以上の形状で供給されることが多いという現状を考えると、その有用性が大いに期待される。

3.4 ステンレス鋼の測定に基づく接合層の熱抵抗の影響評価

前節の結果から、本測定手法は低熱伝導性高分子材料の熱拡散率測定に十分有効に活用できることが明らかになった。また、測定された熱拡散率からその熱拡散時間を求めると、もっとも薄い試料でも 3 秒以上となり、受光板の温度こう配の影響が無視できることも分かる。しかし、試料厚さが $1.5 \times 10^{-3} \text{m}$ 以下での測定値の低下は、この手法の限界を示すものであり、その適用に当たって配慮すべき重要な問題をはらんでいる。すなわち、試料-受光板間の接合層の熱抵抗の影響を定量的に評価し、前章で述べた U についての基準を満たす実用的な数値を得る必

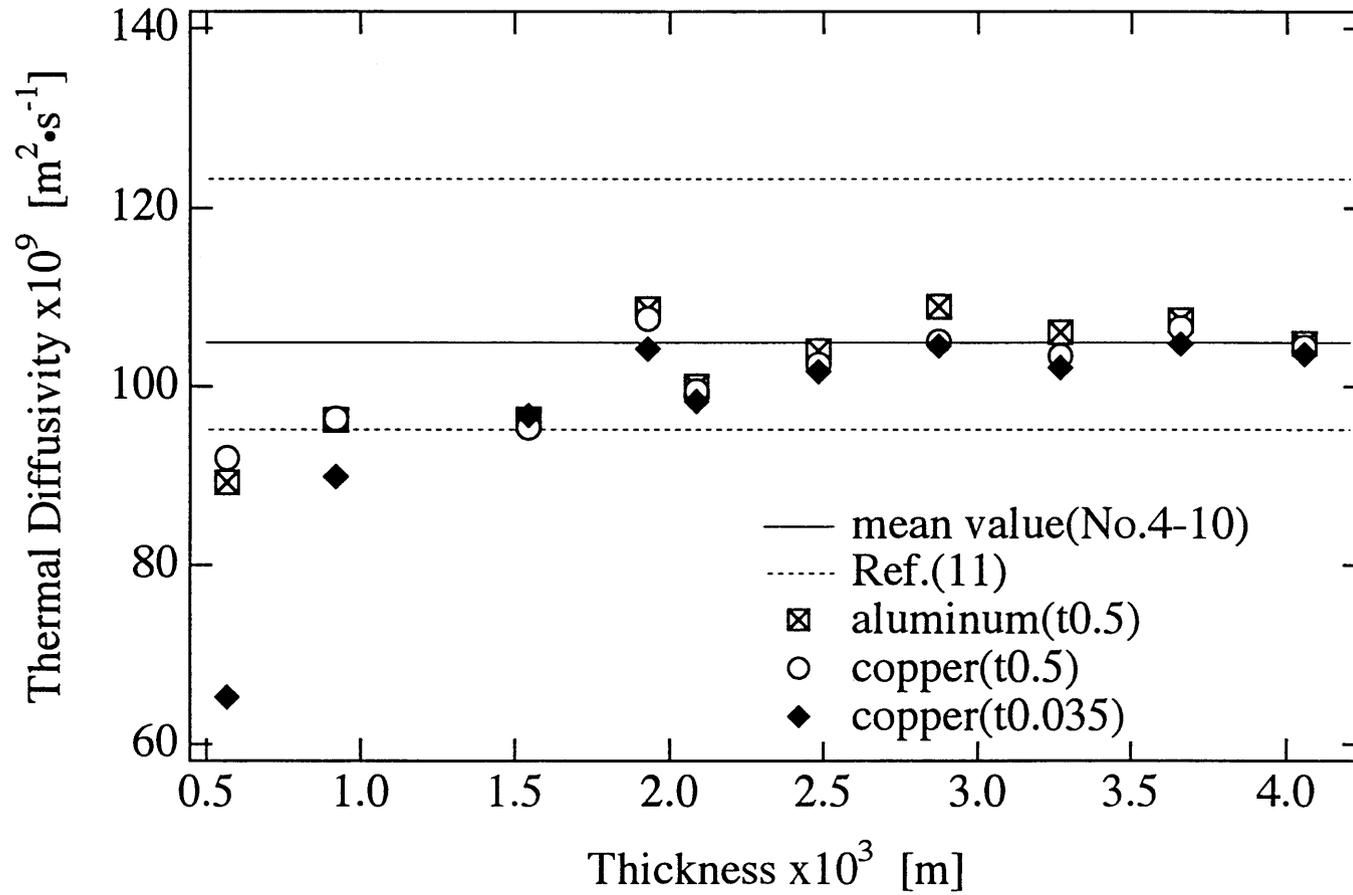


図3-4 室温におけるアクリル樹脂の熱拡散率

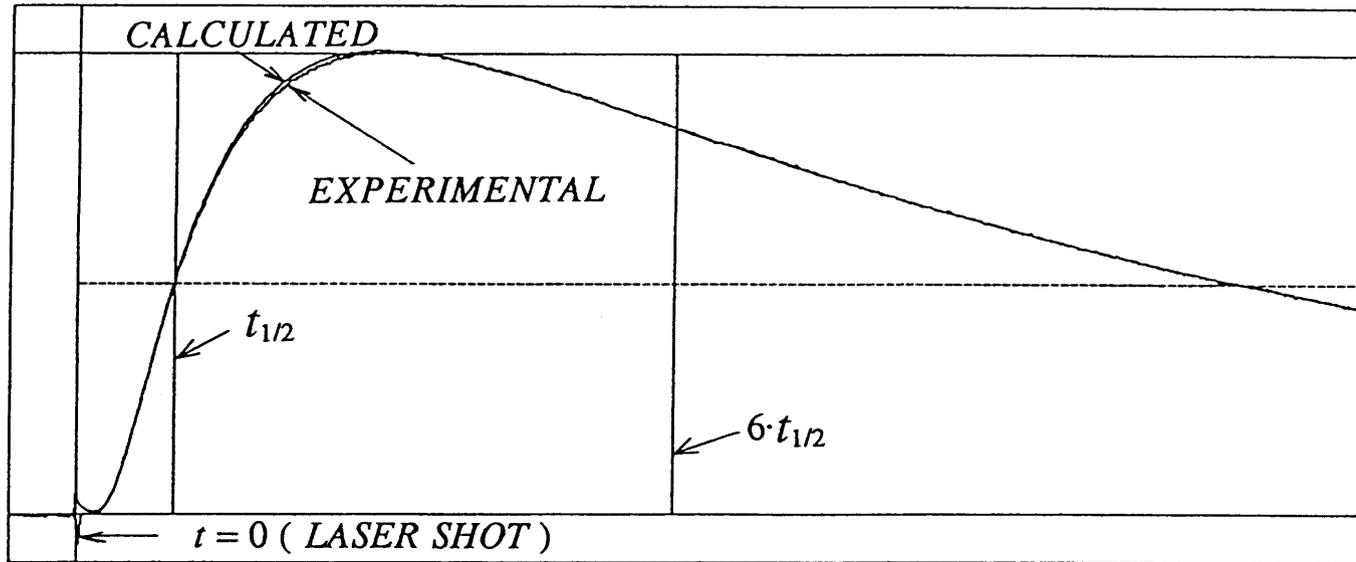


図3-5 実測温度応答とその測定結果に基づく理論温度応答

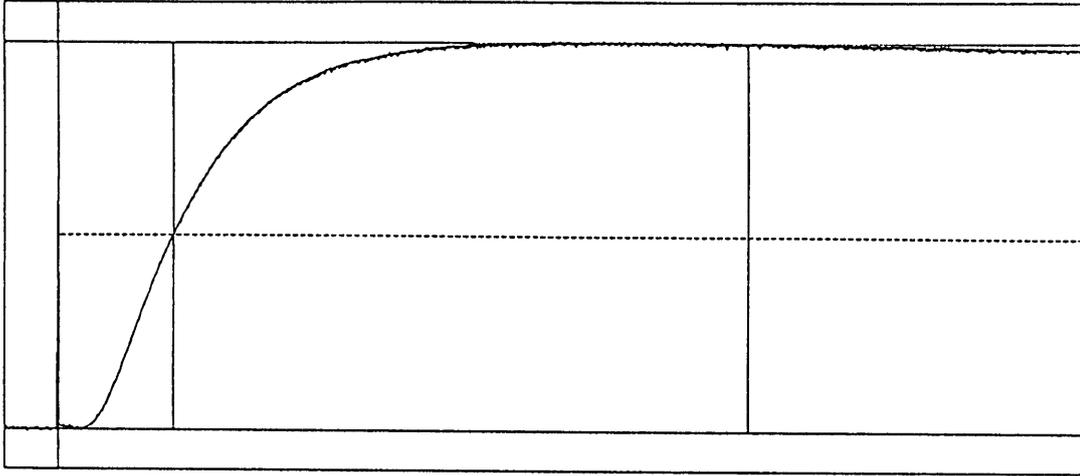
要があることを示唆している。このためには何らかの方法でその熱絶縁係数の値を求めなければならない。そこで、本節では今回用いた接合剤について U の値を見積もり、熱抵抗の影響を評価する。

まず、熱拡散率 $4 \times 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、厚さ $4.437 \times 10^{-3} \text{m}$ の SUS304 を校正用試料として、 R の概略値を求める。なお、この校正用試料の熱拡散時間は 5 秒となるので、前節で述べた条件が満足され受光板の温度こう配は無視できる。 R を求めるために、校正用試料に受光板を貼り付けて熱拡散率の測定を行う。ただし、解析には式(2-20)を使用し、熱拡散率の値が $4 \times 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ になるまで、データ処理の段階で U の値を任意に変化させることができるよう、測定プログラムを変更する。図 3-6, 3-7 はこのようにして熱拡散率が所定の値になるまでの、SUS304 の温度応答の解析の様子を示すコンピュータの出力画面である。受光板を何度か貼り替え、その都度このような処理を行った結果、 U の上限値はシリコングリスで接合した場合 $U < 0.35$ 、アクリル粘着剤の場合 $U < 2$ と見積もられた。校正用 SUS304 の熱伝導率を $15 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ とすると、シリコングリスでは $R < 1.0 \times 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ 、アクリル粘着剤では $R < 5.5 \times 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ となる。ちなみに接合層の厚さはシリコングリスの場合 $5 \sim 10 \times 10^{-6} \text{m}$ 、アクリル粘着剤では $30 \sim 40 \times 10^{-6} \text{m}$ であった。これより、厚さ $2 \times 10^{-3} \text{m}$ 以上のアクリル試料における U を推定すると、先の測定結果からその熱伝導率は $0.2 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 程度となるので最大でシリコングリスの場合 $U = 0.01$ 、アクリル粘着剤の場合 $U = 0.04$ であり、図 2-5 から判断してシリコングリスでは熱抵抗は無視できる。一方、アクリル粘着剤の場合 R が上限値に近い値をとると熱抵抗の影響が無視できなくなる。試料厚さ $0.5 \times 10^{-3} \text{m}$ ではアクリル粘着剤で $U = 2$ となる可能性があり、図 3-4 のように測定値の急激な低下も十分起こりうる事が分かる。シリコングリスでもこの厚さでは $U = 0.04$ となり、熱抵抗の影響を考慮する必要が生じる可能性は高くなる。

以上の結果から、接合剤としてシリコングリスあるいはアクリル系粘着剤を用いるときの、接合層熱抵抗の影響を避けるための実用的な基準が明らかになった。すなわち、前章で求めた $U < 0.02$ という基準に、ここで得られた熱絶縁係数の評価値を適用すれば、シリコングリスの場合 $\lambda/l < 200 \text{W} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}^{-1}$ 、アクリル系粘着剤の場合 $\lambda/l < 40 \text{W} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}^{-1}$ という熱コンダクタンスの上限値が得られる。測定の結果得られる試料の熱コンダクタンスがこの範囲にあれば、測定値は熱抵抗の影響を

日付 : 93/08/25	厚さ : 4.437 mm	面板質量 : 341.3 mg	V_o : - mV
試料 : SUS304	質量 : 2426.6 mg	サンプリング : 2 ms	Emf : - mV/°C
温度 : 26 °C	密度 : 7.948 g/cm ³	ハーフタイム : 873.93 ms	θ_o : - °C

U (-)	θ_o/θ_{max} (-)	θ_{max} (°C)	C_p (J/g/K)	H (-)	Bi (-)	K_o (-)	κ (cm ² /s)	P_o (-)	λ (W/m/K)
0.0000	-	-	0.4807	9.202	0.0159	.16215	.0365275	0.16912	13.955



日付 : 93/08/25	厚さ : 4.437 mm	面板質量 : 341.3 mg	V_o : - mV
試料 : SUS304	質量 : 2426.6 mg	サンプリング : 2 ms	Emf : - mV/°C
温度 : 26 °C	密度 : 7.948 g/cm ³	ハーフタイム : 878.72 ms	θ_o : - °C

U (-)	θ_o/θ_{max} (-)	θ_{max} (°C)	C_p (J/g/K)	H (-)	Bi (-)	K_o (-)	κ (cm ² /s)	P_o (-)	λ (W/m/K)
0.2200	-	-	0.4807	9.202	0.0169	.18258	.0409055	0.17450	15.628

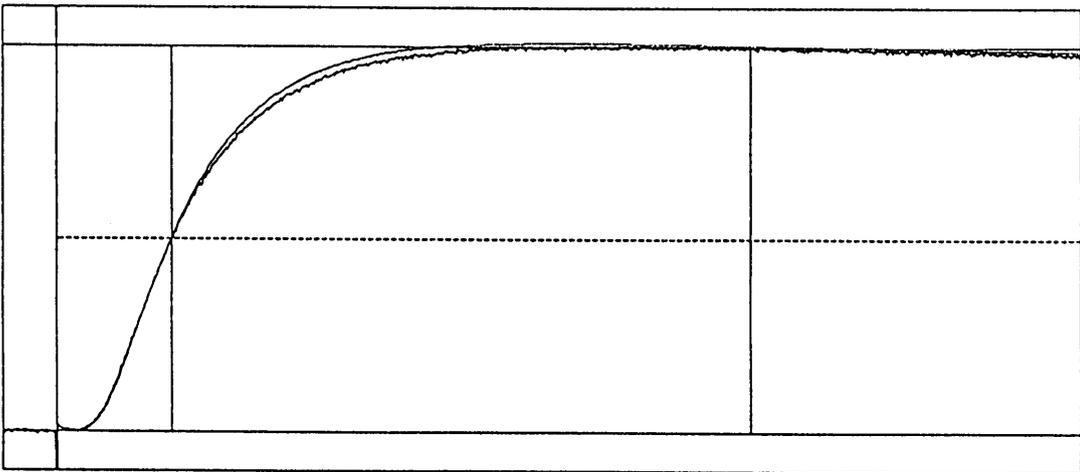
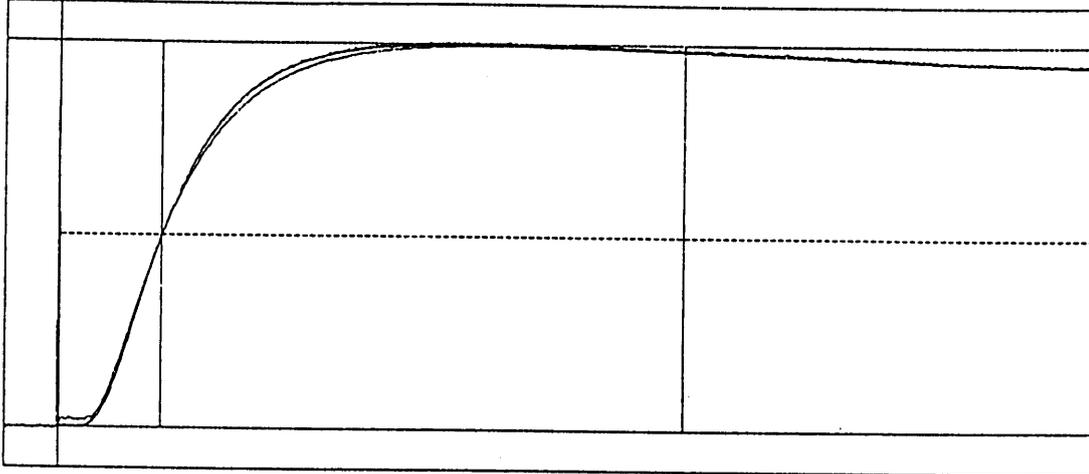


図 3-6 シリコングリス接合層の熱抵抗評価

日付 : 94/02/06	厚さ : 4.457 mm	銅板質量 : 35.0 mg	Vo : - mV
試料 : SUS304	質量 : 2431.4 mg	サンプリング : 2 ms	Emf : - mV/°C
温度 : 18 °C	密度 : 7.948 g/cm ³	λ-7タイム : 784.27 ms	θ ₀ : - °C

U (-)	θ ₀ /θ _{max} (-)	θ _{max} (°C)	C _p (J/g/K)	H (-)	Bi (-)	K ₀ (-)	κ (cm ² /s)	p _l (-)	λ (W/m/K)
0.0000	-	-	0.4807	89.913	0.0372	.13707	.0347173	0.27054	13.264



日付 : 94/02/06	厚さ : 4.457 mm	銅板質量 : 35.0 mg	Vo : - mV
試料 : SUS304	質量 : 2431.4 mg	サンプリング : 2 ms	Emf : - mV/°C
温度 : 18 °C	密度 : 7.948 g/cm ³	λ-7タイム : 784.27 ms	θ ₀ : - °C

U (-)	θ ₀ /θ _{max} (-)	θ _{max} (°C)	C _p (J/g/K)	H (-)	Bi (-)	K ₀ (-)	κ (cm ² /s)	p _l (-)	λ (W/m/K)
1.9000	-	-	0.4807	89.913	0.0335	.15768	.0399381	0.25316	15.258

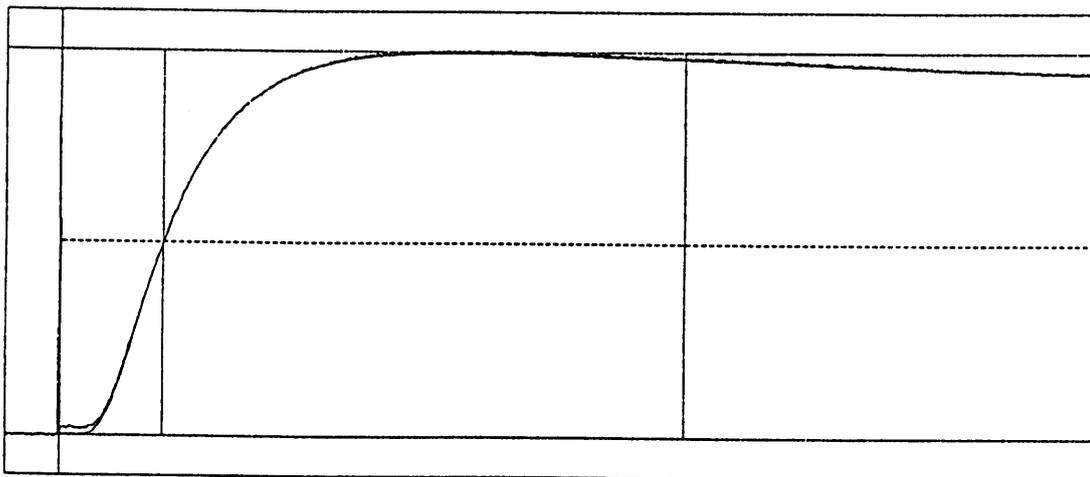


図 3-7 アクリル粘着剤接合層の熱抵抗評価

受けていないと判定することができる。ただし、前章でも触れたように、H と Bi が大きくなるほどこの基準は緩和される。

3.5 グラファイトの測定による熱損失補正法の効果の確認

アクリル樹脂の測定結果から、ここで採用した熱損失補正法も所期の効果を十分に発揮していると考えられるが、さらに熱伝導率の値が多く、測定によって比較的よく確かめられている NBS の AXM-5Q1 グラファイトの高温での熱拡散率を測定し熱損失補正法の効果を確認する。ここでは単層試料を用いて熱損失補正法のみ効果を確認することとし、式(2-25)に基づいて温度応答の解析を行う。この場合、試料背面の温度応答はその高速性を考慮して熱電対に代えて赤外線センサで測定する。このときの測定結果の一例を示すのが図 3-8 である。円周部の断熱は特に行っていないが、実測曲線と理論曲線はよく一致しており、また測定値も測定した温度領域のすべてにわたって図 3-9 のように熱損失補正のない従来法に比べて、顕著に値が低下し NBS の推奨値⁽⁹⁵⁾に近づいている。以上の結果から、ここで用いた熱損失補正法は十分に有効なものであると判断される。

3.6 測定精度の推定

熱拡散率は式(2-11)によって算出するので、測定精度は次の式(3-2)で評価できる。

$$\frac{\delta \kappa}{\kappa} = \frac{\delta K_0}{K_0} + 2 \frac{\delta l}{l} - \frac{\delta t_{1/2}}{t_{1/2}} \quad \dots(3-2)$$

各項の因子に影響するパラメータを列挙し、それらの関連を図示すると図 3-10 のようになるので、これまでの考察を踏まえてアクリル樹脂の測定精度を推定してみる。一例として、受光板がアルミニウム、試料厚さが $1.930 \times 10^{-3} \text{m}$ の場合を取り上げる。まず、熱電対と計測記録回路の応答遅れ、トランジェントメモリの書き込み誤差などを考慮して $\delta t_{1/2} / t_{1/2} = -0.004 \sim 0.010$ 、マイクログラムの読み取り誤差を考慮して $\delta l / l = \pm 0.002$ 、電子天秤による質量測定の精度、レーザフラッシュ法による比熱容量の測定精度などを考慮して $\delta H / H = 0.015 \sim 0.085$ 、データ

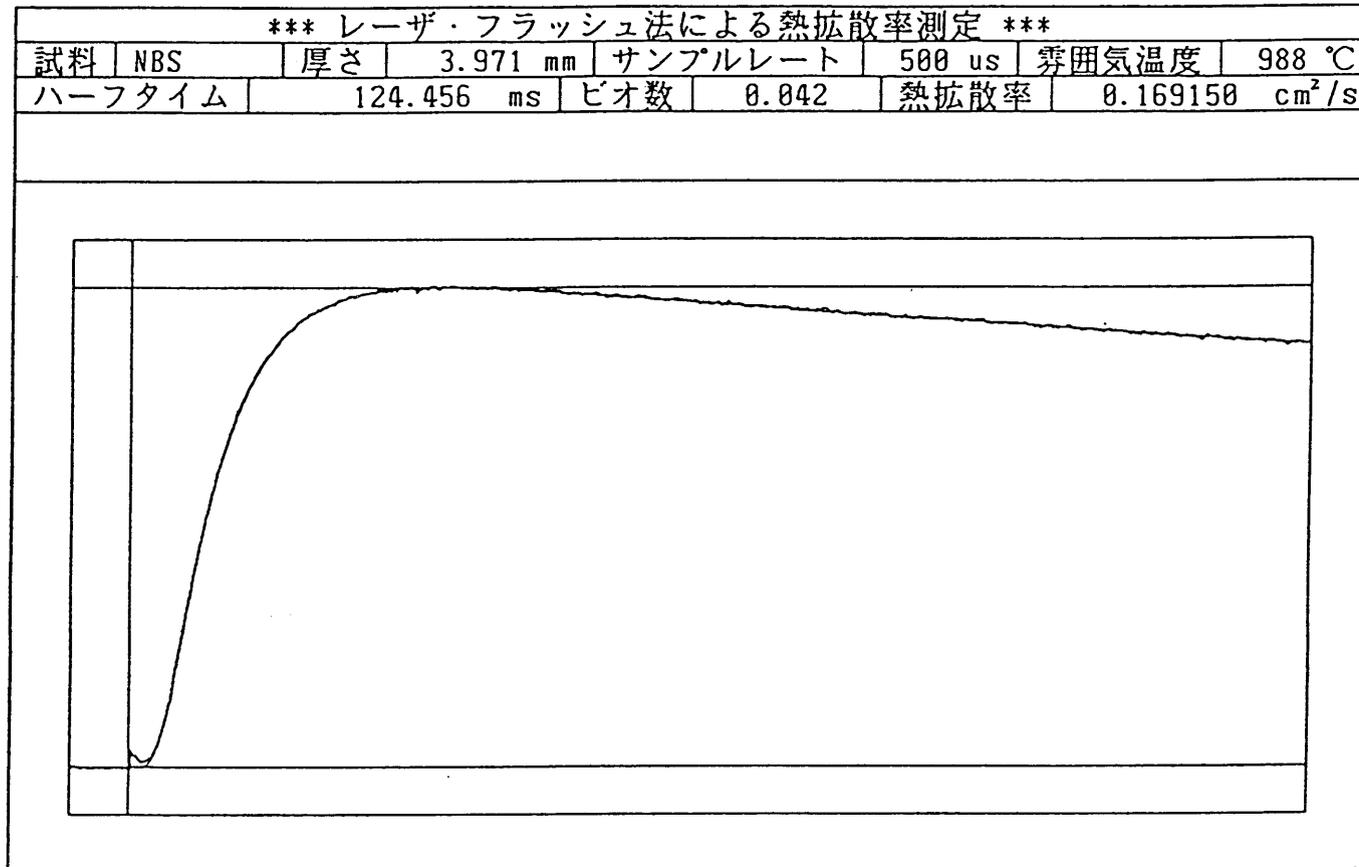


図 3-8 AXM-5Q1 グラファイトの測定例

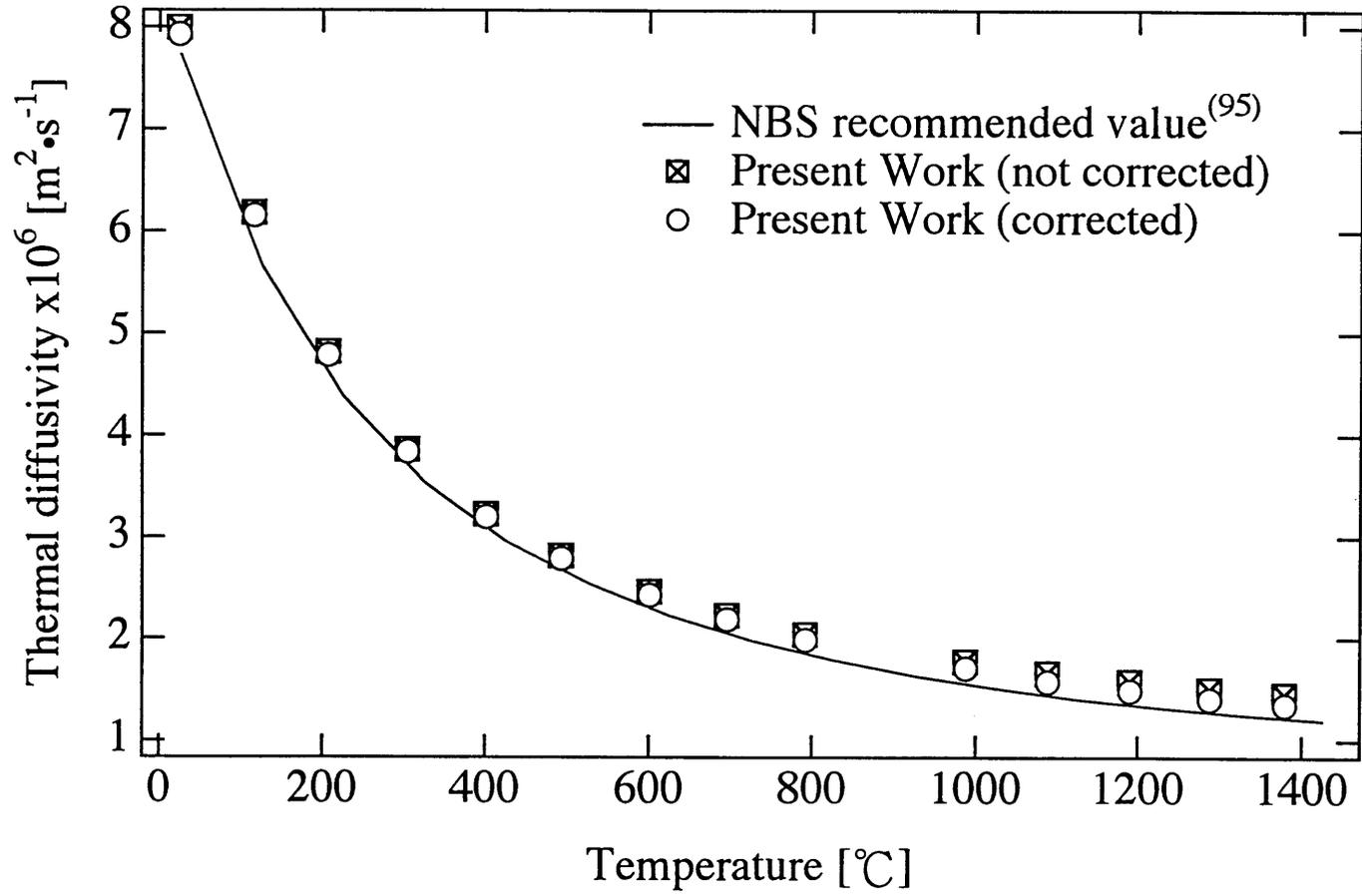


図3-9 AXM-5Q1グラファイトの熱拡散率

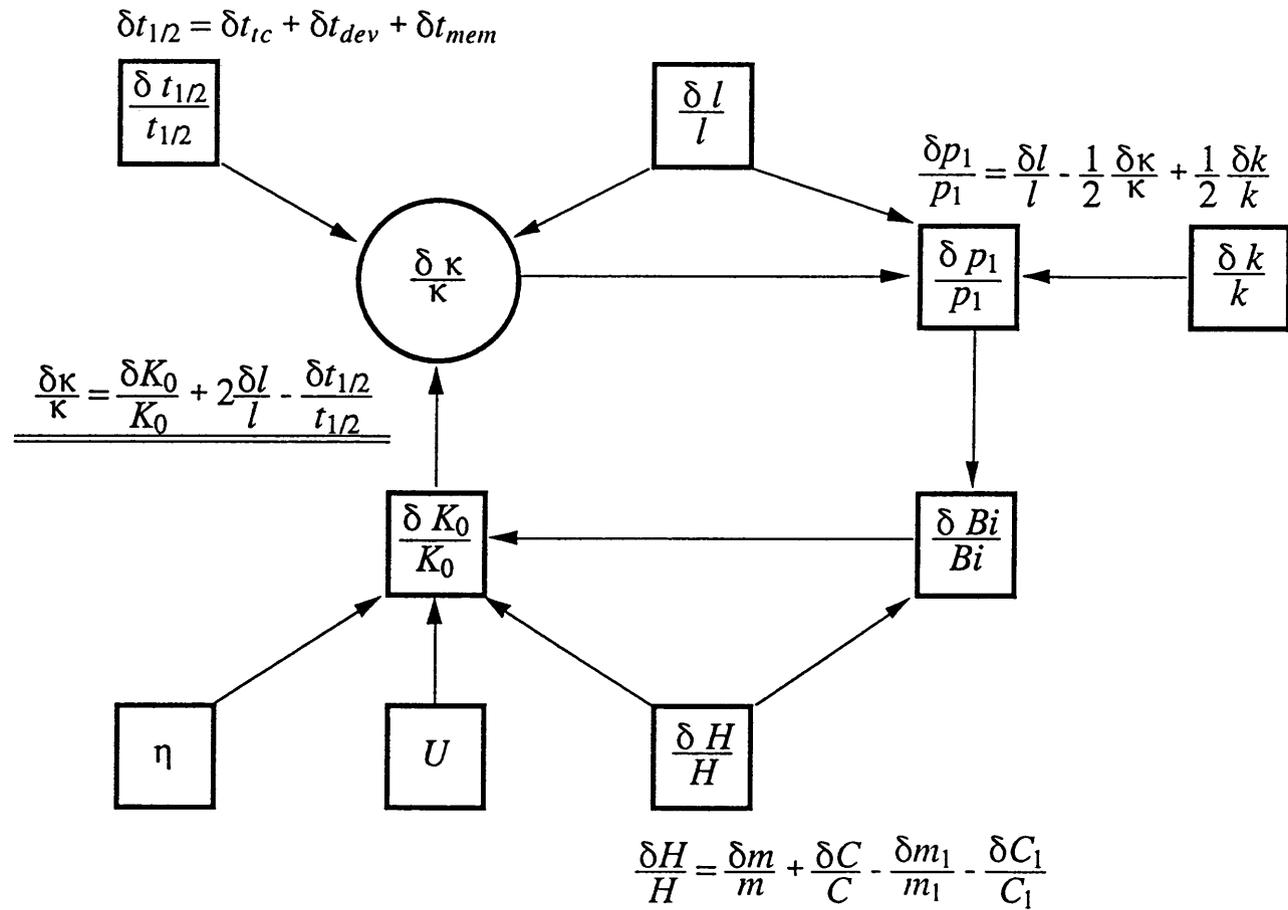


図 3-10 測定精度の関連図

処理誤差などを考慮して $\delta k/k = \pm 0.02$, $\delta p_1/p_1 = \pm 0.012$ と推定される。これらの値から、さらに $\delta B_i/B_i = -0.021 \sim 0.054$, $U=0.010$, $\eta=0.008$ と推定されるから、 $\delta K_0/K_0 = -0.026 \sim -0.022$ となる。従って、最終的に $\delta \kappa/\kappa = -0.04 \sim -0.014$ という値が得られる。いくつかの厚さについて同様の評価を行った結果、試料の厚さが $2 \times 10^{-3} \text{m}$ 以上であれば、熱拡散率の測定精度は -5% 以内と推定された。

3.7 ポリウレタンゴムの熱伝導率測定

3.7.1 試料及び受光板

市販品に準ずるポリウレタンゴムの熱伝導率を二層レーザフラッシュ法と平板熱流計法の二つの測定法によって測定する。平板熱流計法に用いる試料は正面形状 $220 \times 220 \times 10^{-6} \text{m}^2$, 厚さ約 $10 \times 10^{-3} \text{m}$ の正方形板であり、二層レーザフラッシュ法に用いる試料は同一正面形状、厚さ約 $2 \times 10^{-3} \text{m}$ の正方形シートから打ち抜きで成形した直径 $10 \times 10^{-3} \text{m}$ の円板である。

また、アクリル樹脂の測定結果に基づき、受光板には厚さ $0.5 \times 10^{-3} \text{m}$ の銅板を、接合剤にはシリコングリスを使用することとした。

3.7.2 平板熱流計法による熱伝導率測定

ここで使用する平板熱流計法とは、日本工業規格(JIS A1412-1989)⁽²³⁾に規定されている保温材の熱伝導率試験法のうちのひとつ（二枚熱流計方式）で、測定装置は英弘精機（株）製 HC-072 型である。装置の構成概要図を図 3-11 に、また装置外観を図 3-12 に示す。試料を高温板と低温板の間に接触圧力 2.45kPa で挟み、試料を通過する熱流束 Q_H , Q_L を高温板・低温板それぞれに組み込まれた熱流計によって、また試料両表面温度 T_H , T_L は T 熱電対によってそれぞれ測定する。また、測定時の試料の厚さは低温板からの高温板の変位量として、ポテンシオメータによって検出する。今回の測定では、高温板の温度を 35°C , 低温板の温度を 5°C に保持し、試料の平均温度（中央温度）がおおよそ 20°C になるよう制御している。これらの測定機構および試料はそのまま恒温室中に収納されており、しかも恒温室の温度は試料の平均温度になるよう制御されているので、試料側面からの熱損失は十分に低減される。最終的に各部温度と熱流束の測定値が安定した時点で定

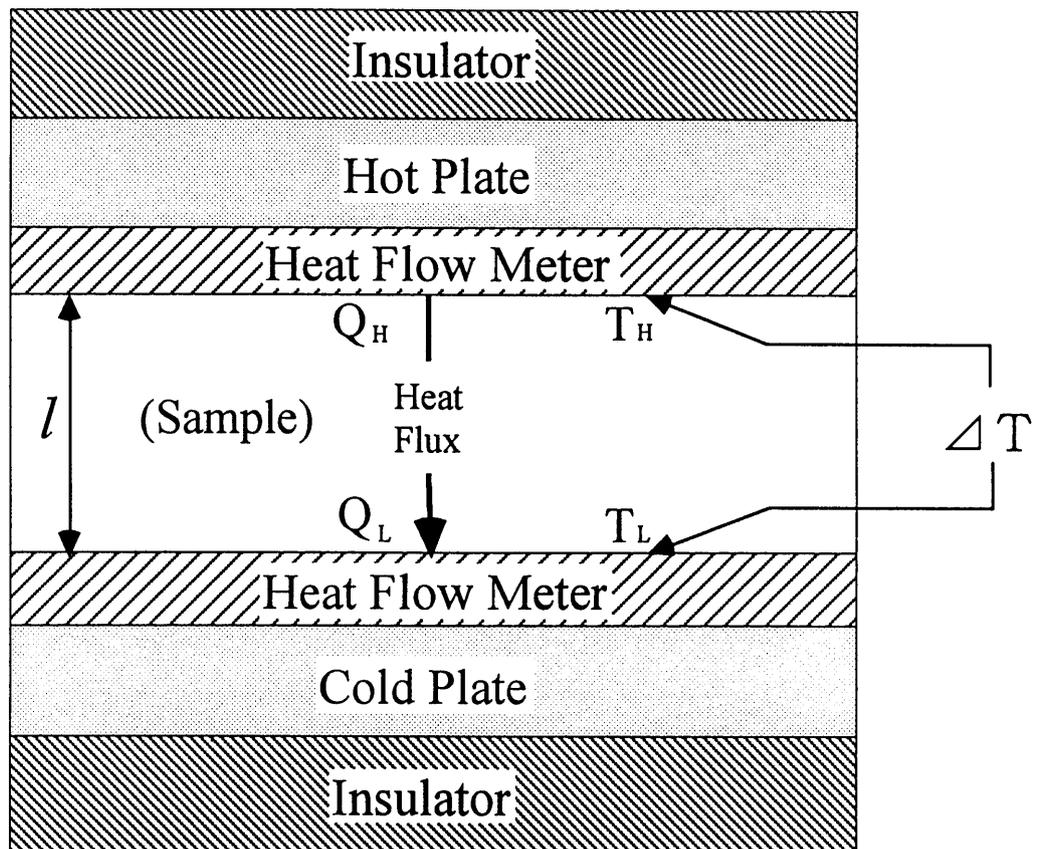


図3-11 平板熱流計法熱伝導率測定装置の構成図

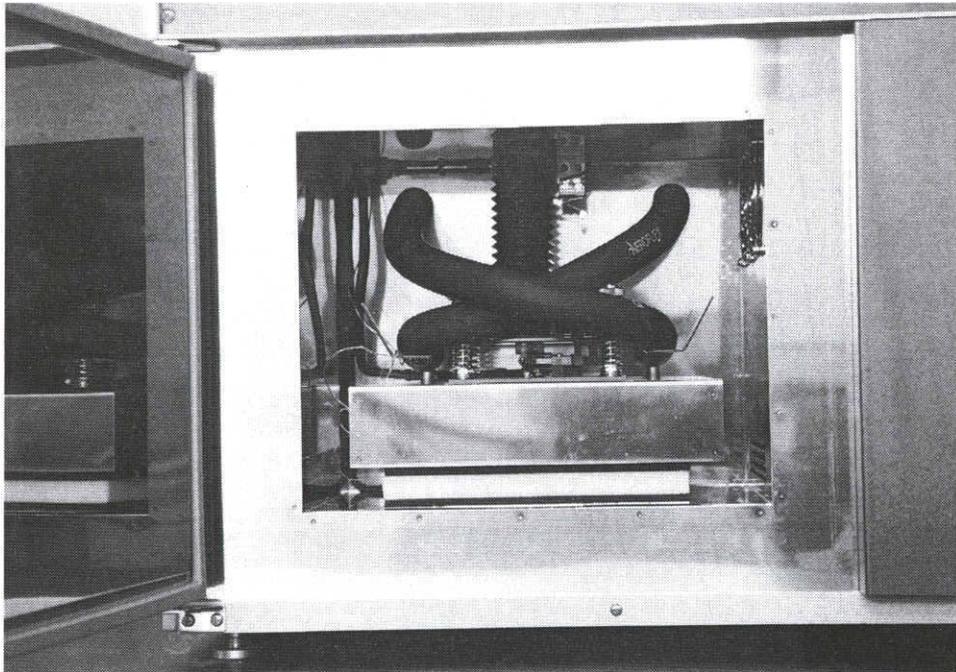
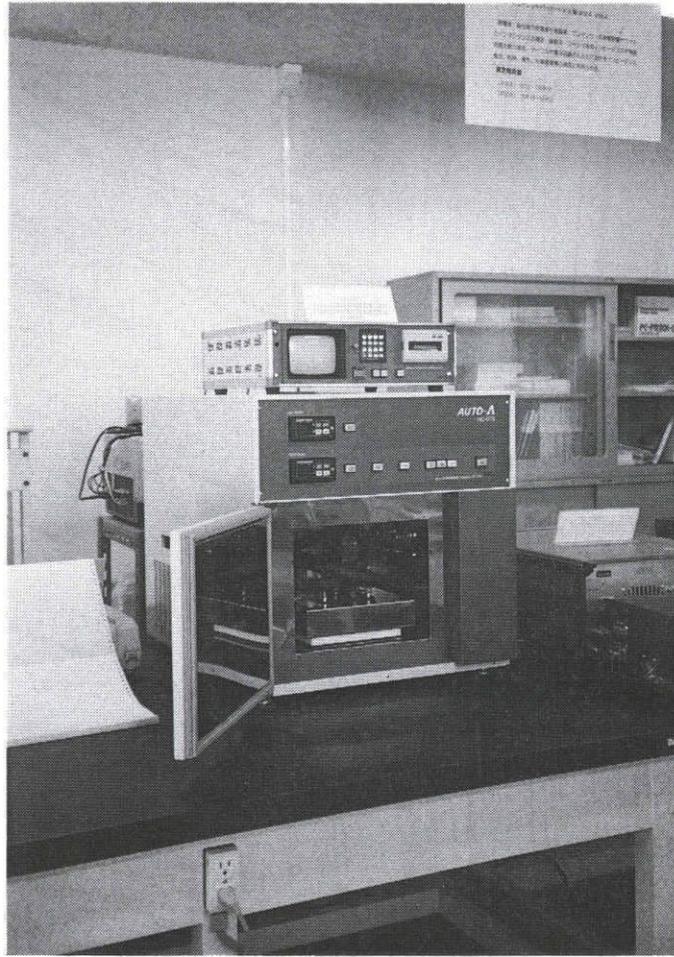


图 3-12 平板热流计法热传导率测定装置

常状態が実現されたとみなし、その後 30 分おきに 3 回測定した各値をもとに、次式によって熱伝導率を算出する。

$$\lambda = \frac{Q_H + Q_L}{2} \cdot \frac{l}{\Delta T} \quad \cdots(3-3)$$

3.7.3 測定結果及び考察

まず、従来型のレーザーフラッシュ法によるポリウレタンゴムの測定結果を図 3-13 に示す。これは実際の測定処理の様子を表すコンピュータ画面出力である。受光板を用いないので、レーザー光が試料背面まで到達し、照射の瞬間から熱電対の出力が上昇していることが明らかである。一方、図 3-14 は二層レーザーフラッシュ法の実測温度応答曲線である。レーザー光が透過した形跡はなく、アクリル樹脂の測定と同様、理論曲線ともよく一致している。このことから、二層レーザーフラッシュ法はかねて指摘したような従来法の抱える問題点を克服し期待通りの効果を上げていることが分かる。これらの測定結果をまとめて表 3-3 に示す。次に、平板熱流計法により測定した結果を表 3-4 に示す。平板熱流計法による測定値は $0.1628\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であり、レーザーフラッシュ法による値の平均値は $0.1650\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ である。文献値は $0.12\sim 0.18\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であるから⁽¹⁰⁾、これらの測定値は十分な信頼性を有するといつて間違いない。さらに、平板熱流計法とレーザーフラッシュ法両者の測定値が互いに 1.6%以内収まっていることを考えあわせると、今回の二層レーザーフラッシュ法によってほぼ正確なポリウレタンゴムの熱伝導率測定を行うことができたと判断してよい。

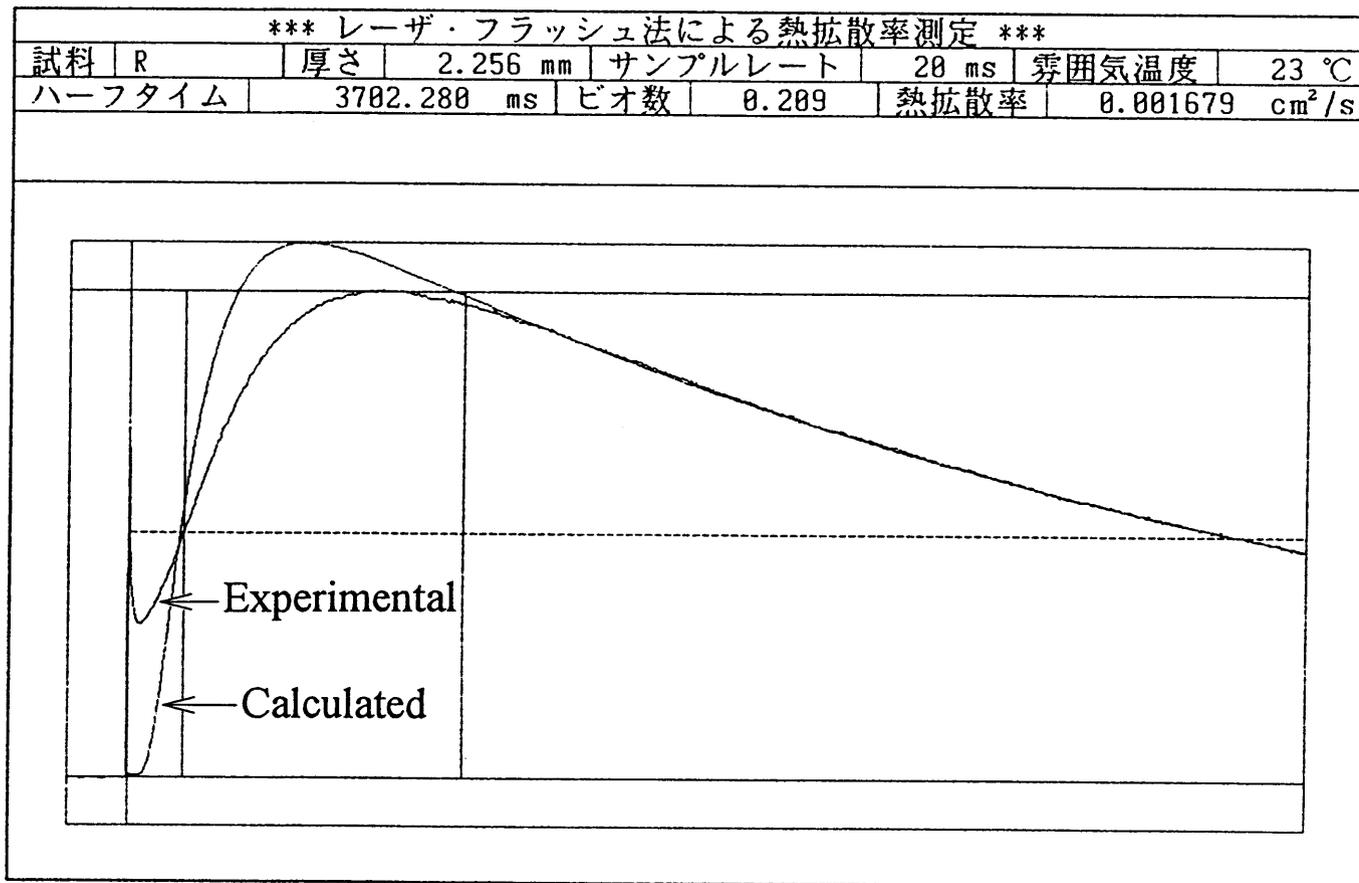


図 3-13 単層試料による測定事例

日付 : 94/05/17	厚さ : 2.239 mm	面板質量 : 341.3 mg	V_o : - mV
試料 : R-1	質量 : 195.9 mg	サンプリング時間 : 20 ms	Emf : - mV/°C
温度 : 22 °C	密度 : 1.099 g/cm ³	ハーフタイム : 10554.50 ms	θ_o : - °C

U (-)	θ_o/θ_{max} (-)	θ_{max} (°C)	C_p (J/g/K)	H (-)	Bi (-)	K_o (-)	κ (cm ² /s)	p_1 (-)	λ (W/m/K)
0.0000	-	-	1.9990	3.089	0.4626	.15598	.0007409	0.81348	0.1627

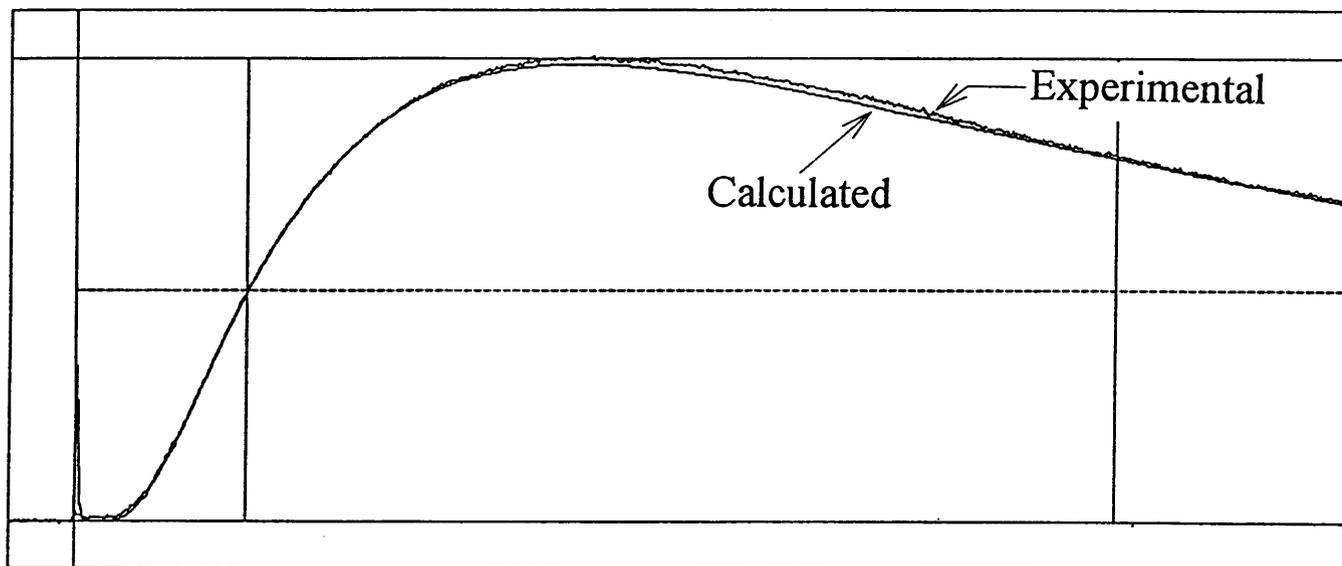


図 3-14 二層レーザフラッシュ法によるポリウレタンゴムの熱拡散率測定

表3-3 レーザフラッシュ法によるポリウレタンゴムの熱伝導率測定

No.	Thickness (m)	Mass (kg)	Density ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	Thermal Conductivity ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
1	2.239×10^{-3}	195.9×10^{-6}	1.099×10^3	0.1623
2	2.261×10^{-3}	194.8×10^{-6}	1.098×10^3	0.1670
3	2.240×10^{-3}	195.9×10^{-6}	1.096×10^3	0.1658
Mean	-	-	-	0.1650

Measured Specific Heat : $2.00 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

表 3-4 平板熱流計法によるポリウレタンゴムの熱伝導率測定

Run	Thickness (m)	Surf. Temp. (High) ($^{\circ}\text{C}$)	Surf. Temp. (Low) ($^{\circ}\text{C}$)	Mean Sample Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Surf. Temp. Difference ($^{\circ}\text{C}$)	Heat Flux (High) ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)	Heat Flux (Low) ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)	Mean Heat Flux ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)	Thermal Conductivity ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
1	10.02×10^{-3}	29.67	10.61	20.14	19.06	310.99	309.45	310.22	0.1630
2	10.02×10^{-3}	29.56	10.60	20.08	18.96	308.75	307.29	308.02	0.1627
3	10.02×10^{-3}	29.38	10.52	19.95	18.86	307.12	305.81	306.47	0.1628
Mean	10.02×10^{-3}	29.54	10.58	20.06	18.96	308.95	307.52	308.24	0.1628

3.8 本章の結論

二層レーザフラッシュ法によって実際の測定を行い，次の結論を得た．

(1) 市販アクリル樹脂の測定を行ったところ，厚さ $2 \times 10^{-3} \text{m}$ 以上の試料では，厚さによらず一定の値が得られ，文献値との比較により十分に信頼性の高い値であると判断された．

(2) SUS304 により受光板-試料接合層の熱絶縁係数のおおよその値を求めた結果，市販のシリコングリスを用いて密着させれば，厚さ $2 \times 10^{-3} \text{m}$ 以上の試料においては，接合層熱抵抗の影響は無視できることが明らかになった．

(3) グラファイトの高温での熱拡散率測定に対し，本測定法の熱損失補正を適用し，所期の効果を発揮していることを確認した．

(4) 測定精度の推定を行い，厚さ $2 \times 10^{-3} \text{m}$ 以上の試料に対し，厚さ $0.5 \times 10^{-3} \text{m}$ のアルミニウム又は銅の受光板を使用した場合，その測定精度は-5%以内と推定された．

(5) 本測定法をポリウレタンゴムに適用し 3 個の試料を測定したところ，再現性のよい結果が得られた．また，同時に成形した厚さ $10 \times 10^{-3} \text{m}$ の試料を平板熱流計法によって測定したところ，ほぼ同じ結果が得られた．文献値との比較によっても，この結果は妥当であると判断された．

以上の結果から，本測定法は十分な信頼性を有し，低熱伝導性高分子材料の熱拡散率・熱伝導率測定法として極めて有効であることが明らかになった．

第4章

分散系混合物の熱伝導率測定とその評価

4.1 まえがき

工業製品の用途の多様化と要求性能の向上に対し、材料の複合化によってこれに応じようとの動きは、今日ほとんどの産業分野においてみられる事例である。この複合材料の開発・運用にあたって、特性評価が重要な役割を担っていることはいうまでもない。鉄道車両の床コーティング材として広く用いられるポリウレタンゴムも、強度・制振性・遮音性・重量・施工作業性・断熱性など、様々な要求に対応するため、種々の分散粒子を混合して複合化され、その都度特性評価に供される。特に最近は断熱性の評価に対する需要が高まり、熱定数の迅速な測定や予測計算が求められるようになった。このため、従来は定常温度分布を利用した熱貫流率・熱伝導率測定^{(23),(97)}が主流であったが、近年、試料の小形化や測定時間の短縮の面から、あるいは熱伝導率よりも熱拡散率の値に積極的な意義を見いだす傾向から、レーザフラッシュ法のような非定常法による測定も注目を集めつつある。しかし分散系混合物の場合、非定常熱伝導を利用する熱拡散率測定には試料の不均質性が大きな影響を及ぼすことが知られている^{(79),(80)}。ここで、試料の不均質性とは、試料表面の非定常温度応答が場所によって大きく異なり、レーザフラッシュ法に用いる程度の小さな試料でも、得られる熱拡散率が測温位置によって異なるような試料性状の空間的ばらつき、あるいは完全層状試料のように温度分布のばらつきはなくても、非定常温度応答から求めた「熱拡散率」が（熱伝導率）／（比熱・密度）と等しくならない極端な試料性状の偏在をいう。定常平板法であれば、試料の厚さ方向に定常温度分布を実現し、内部温度分布を直線と仮定することにより、たとえその形状・寸法限りのものであっても、有効熱伝導率として実用性の高い数値を得ることができる。これに対してレーザフラッシュ法の場合、原理式の導入において試料の均一性、すなわち物性値の空間的一様性を前提としており、分散系混合物のように微視的にはこの条件が満たされず、出発点となる熱伝導方程式に係数として含まれる物性値が位置の関数となって方程式が非線形となるような事態は、本来適用の対象外である。従ってレーザフラッシュ法においては、試料均質性の条件が満たされているか否かの判定が重要であるが、これについて現在のところ、はっきりとした基準は確立されていない。一方、このような分散系混合物、特に希薄分散系の熱伝導率については、すでに

多くの予測式が提案されており^{(15)~(22)}，球状分散粒子などの場合，その体積分率や母材との熱伝導率比から比較的精度よく熱伝導率が計算できる．Maxwell⁽¹⁵⁾やBruggeman⁽¹⁶⁾の式はこの面での代表的な予測式である．しかし，分散粒子が球形と大きく異なるときは，これらの予測式による値と実測値との間に大きな差異が現れることがあり，現在においてもより適用範囲の広い，あるいは新たなパラメータを考慮した予測式の確立を求める声は強い．

そこで，本章においてはポリウレタンゴムに異なる粒度のマイカを混合した 2 種類の試料と炭酸カルシウムを混合した 1 種類の試料についてレーザフラッシュ法および平板熱流計法を用いてその熱伝導率を測定し，従来の推算法とレーザフラッシュ法の有効性の評価を行う．最初に粒子体積分率との関係において Maxwell や Bruggeman の式と測定値を比較し，これらの予測式の有効性あるいはその適用限界を検証する．また，電子顕微鏡で撮影した試料中央部断面の 40 倍拡大写真から試料の微細構造を観察し，これをもとにした数値計算での背面温度応答の変動率評価ならびに定常平板熱流計法の測定結果との比較によって，このような低熱伝導性複合材料の熱伝導率をレーザフラッシュ法で測定することの妥当性について考察を加える．

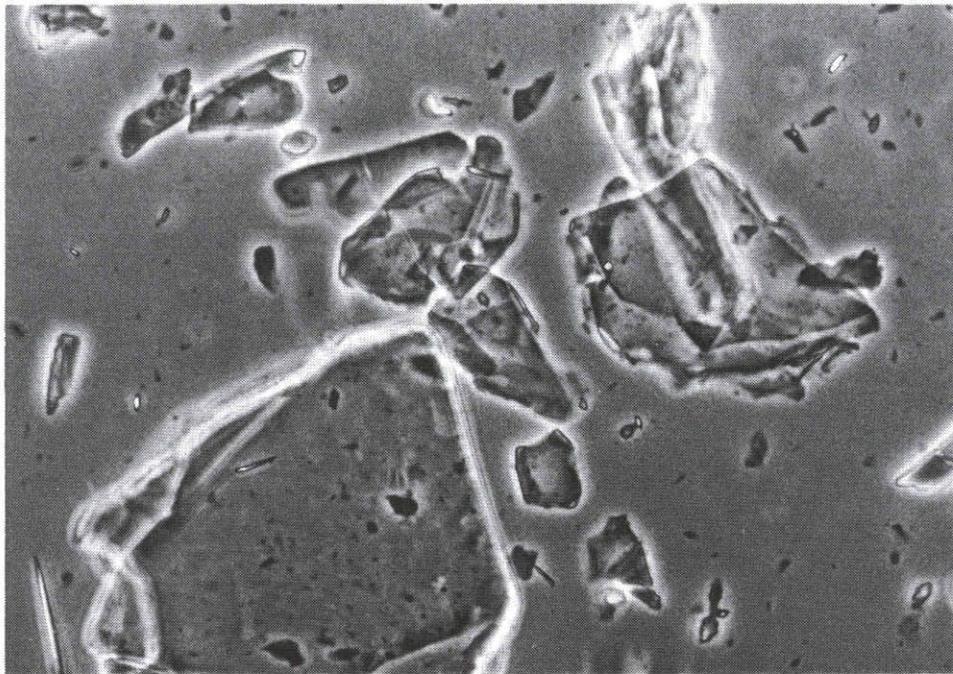
4.2 試料

表 4-1 は試料の諸元である．ここには母材として用いたポリウレタンゴムと，分散粒子として用いた粒度の異なるマイカ 2 種類並びに炭酸カルシウム粒子 1 種類を示してある．記号 A,B がマイカであり，表中ではその粒径を円相当径で示すが，工業的には A が粒度 80 μm ，B が同じく 40 μm である．また記号 E が炭酸カルシウムである．これらの記号は粒子を表すと同時に，この粒子を混合した分散系混合物試料を表すためにも用いられる．各粒子を位相差顕微鏡により撮影した 40 倍拡大写真を図 4-1 に，また，粒度分布のヒストグラムを図 4-2 に示す．

対象とする分散系混合物は，ポリウレタンに前処理なしで各粒子を混合し，室温で 24 時間保持，さらに 80 $^{\circ}\text{C}$ で 24 時間保持して成形したものであり，それぞれ粒子の混合割合として，A では 5, 10, 15wt%，B では 10, 15, 20wt%，E では 10, 20, 30wt% の重量比を採用している．

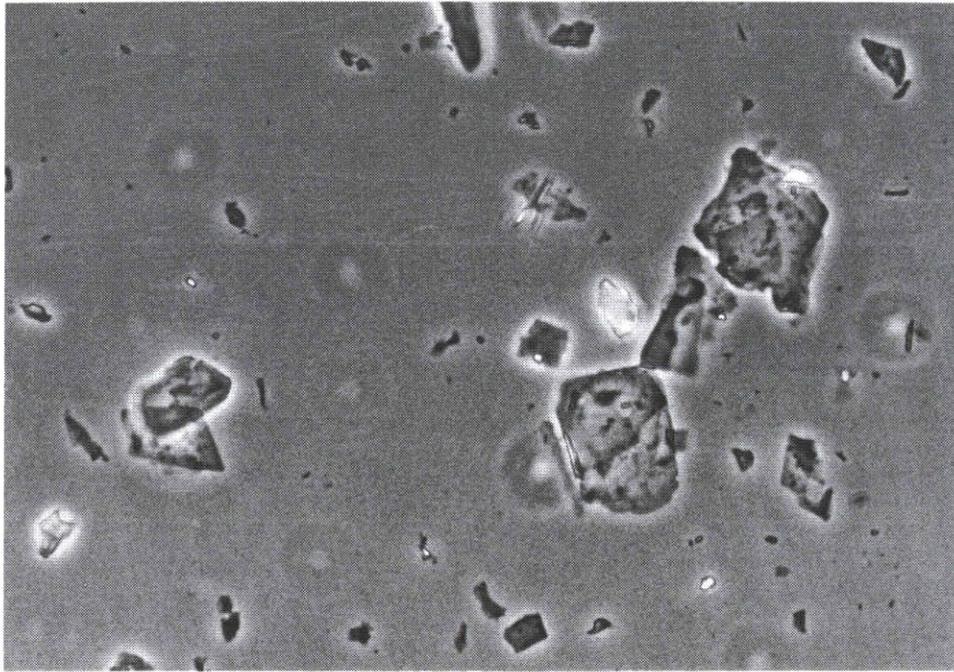
表4-1 分散系混合物諸元

Symbol	(matrix)	A	B	E
Material	Polyurethane	Mica	Mica	CaCO ₃
Shape	-	flake	flake	granular
Diameter[10 ⁻⁶ m]				
(Mean)	-	17.9	7.0	3.4
(Std.Dev.)	-	17.7	6.3	2.8
λ [W•m ⁻¹ •K ⁻¹]	0.163	-	-	2.8
(Normal)	-	0.67	0.67	-
(Parallel)	-	5.5	5.5	-
Cp[J•kg ⁻¹ •K ⁻¹]	2.00×10 ³	8.69×10 ²	8.69×10 ²	8.33×10 ²
ρ [kg•m ⁻³]	1.10×10 ³	2.85×10 ³	2.85×10 ³	2.70×10 ³



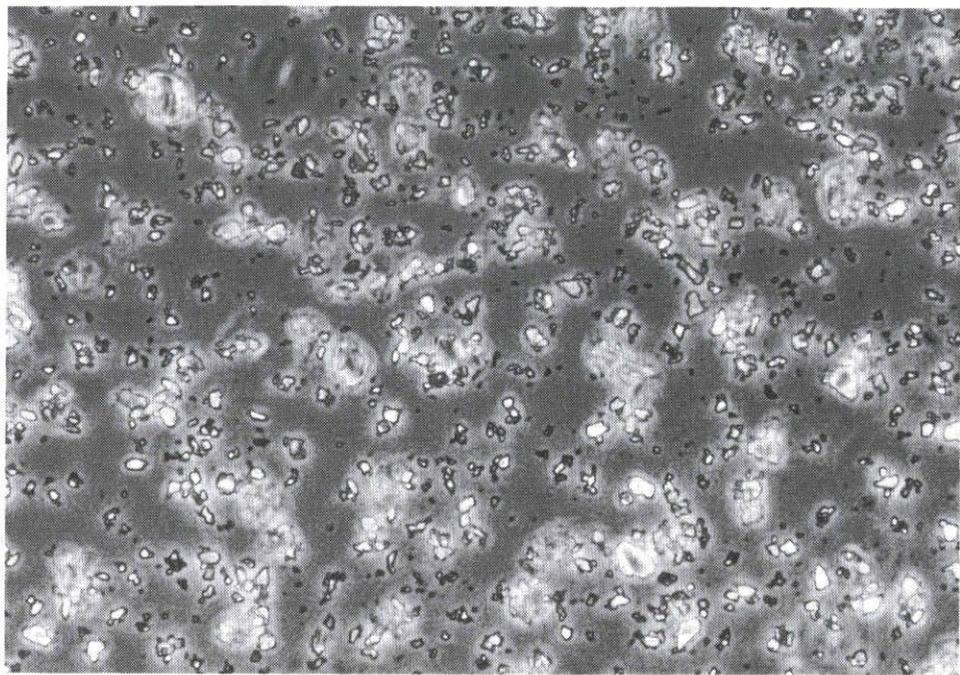
(A)

図 4-1 分散粒子の顕微鏡写真



(B)

図 4-1 分散粒子の顕微鏡写真



(E)

図 4-1 分散粒子の顕微鏡写真

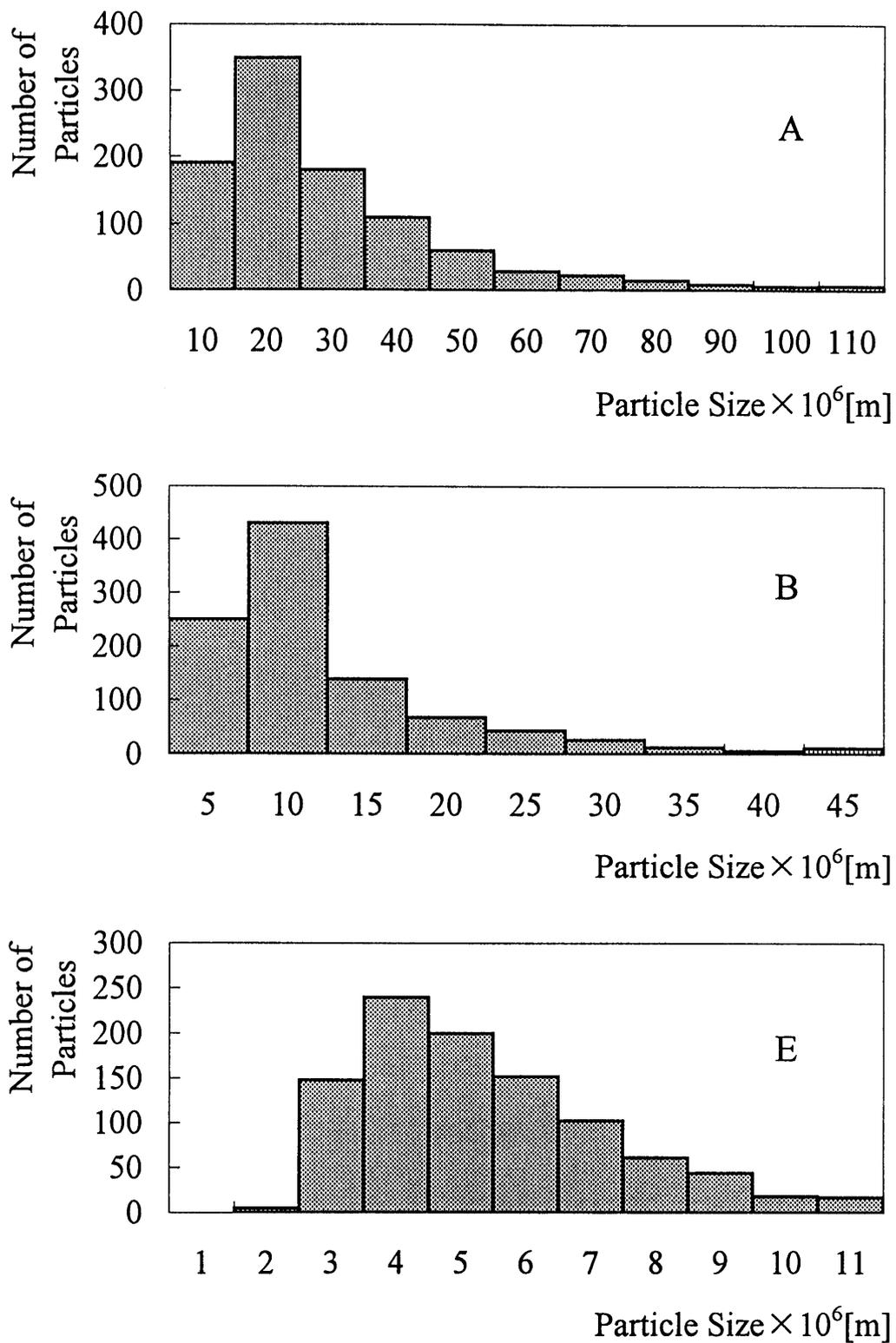


図4-2 分散粒子の最大粒径の分布

表 4-1 の物性値のうちポリウレタンの熱伝導率・比熱・密度は前章において測定したものであり、各粒子の比熱・密度は試料メーカーの提供値である。さらに、粒子熱伝導率のうち、炭酸カルシウムの値は文献値であり、マイカの値は実測値である。

ここで、マイカの熱伝導率について少し詳しく述べる。従来マイカの熱伝導率としては、 $0.67\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ という値がよく使用されてきた⁽⁹⁸⁾、実際に今回、メーカーの提供値としてもこの値が提示されていた。しかし、この値を用いると、Wiener の式⁽¹⁴⁾から求めた分散系混合物の熱伝導率の上限値が後述の実測値を下回るといふ、物理的には肯定し得ない事態が生ずる。すなわち、マイカの熱伝導率としては従来からの値をそのまま用いることはできず、改めてその値を実測し直す必要が生じてきた。この場合に注意すべき点として、無機化学の分野の研究者の間にマイカの熱伝導率における異方性を指摘する声が強いという事実がある。また、Gray ら⁽⁹⁴⁾の研究によれば、極低温でのマイカの熱伝導率の測定においても、このような異方性の存在が確認されている。そこで、試料の入手と調製が比較的容易な光学マイカ、いわゆる白雲母を対象として、光交流法⁽⁶⁵⁾とレーザフラッシュ法⁽³⁵⁾により、各熱拡散率を測定することとした。すなわち、マイカの劈開面に平行な熱拡散率を光交流法で、また劈開面に直角方向の熱拡散率をレーザフラッシュ法で測定する。

光交流法は、きわめて薄い短冊形試料の一部をハロゲンランプとチョッパで断続的に加熱する一方、加熱光の当たらない特定の1ヶ所で温度変動を検出し、被加熱部分の面積の増減による検出温度振幅の変動から試料の面方向の熱拡散率を求めるものである。その測定系の概念図を図 4-3 に示す。また、レーザフラッシュ法は従来型の測定によるが、光学マイカは透明なので、両面に金のスパッタリング膜を成形し遮光性を付与した上で測定を行う。

光交流法、レーザフラッシュ法でそれぞれ2試料ずつを測定し、平行方向に $2.21 \times 10^{-6}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 、直角方向に $2.71 \times 10^{-7}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ という結果を得た。表 4-1 に示すマイカの熱伝導率はこの熱拡散率に同表中の比熱・密度をかけて算出したものである。

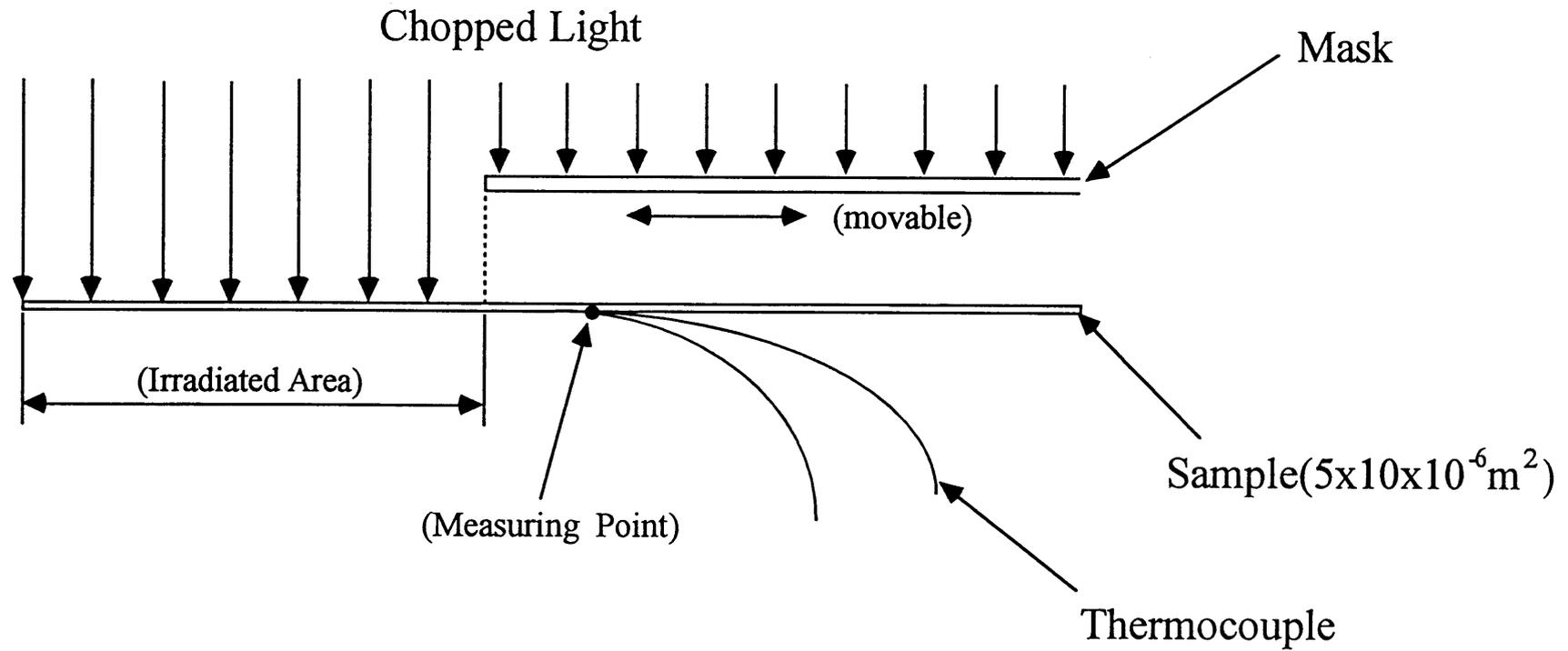


図4-3 光交流法による測定系の概念図

4.3 測定結果及び考察

4.3.1 密度・粒子体積分率・平均比熱

レーザフラッシュ法により熱伝導率を測定し、Maxwell や Bruggeman の式と比較するためには、試料の密度と比熱及び粒子体積分率が必要である。ここでは、密度をアルキメデス法によって測定し、これをもとに粒子体積分率と平均比熱を求める。すなわち

$$\rho_m = \frac{m_a}{m_a - m_w} \times \rho_w \quad \dots (4-1)$$

$$\phi_v = \frac{\rho_m - \rho_c}{\rho_d - \rho_c} \quad \dots (4-2)$$

$$C_{p_m} = \frac{C_{p_c} \rho_c (1 - \phi_v) + C_{p_d} \rho_d \phi_v}{\rho_m} \quad \dots (4-3)$$

となる。

4.3.2 測定結果

測定法はすでに前章において述べたとおりである。図 4-4~4-6 にそれぞれ試料 A, B, E の熱伝導率の測定結果を粒子体積分率に対して表す。測定標本数は試料 A, B ではレーザフラッシュ法によるもの 48, 平板熱流計法によるもの 6, 試料 E ではレーザフラッシュ法によるもの 33, 平板熱流計法によるもの 3 である。図中実線は Wiener の上・下限式による熱伝導率の限界線であり、破線は Maxwell または Bruggeman の予測式による熱伝導率の推定値である。マイカを混合した試料 A, B の場合には、上限式の計算にはマイカの劈開面方向の熱伝導率 ($5.5 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

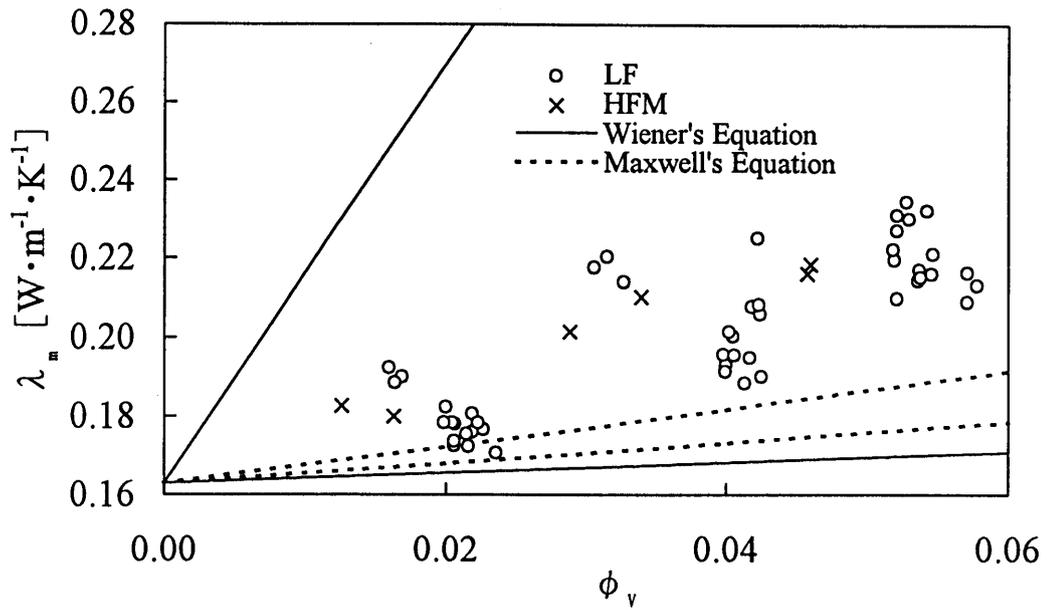


図4-4 試料Aの熱伝導率

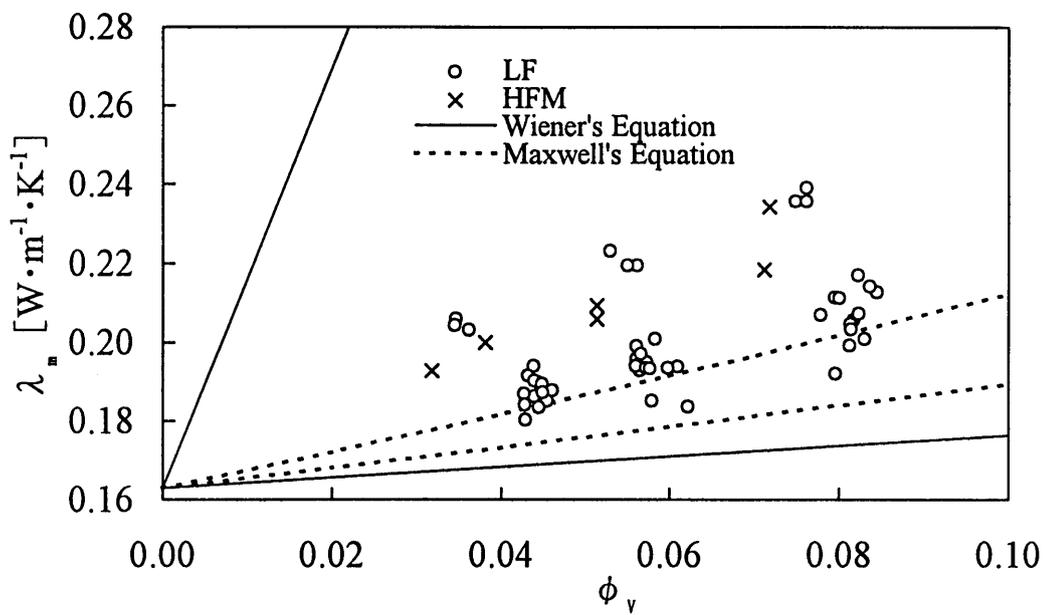


図4-5 試料Bの熱伝導率

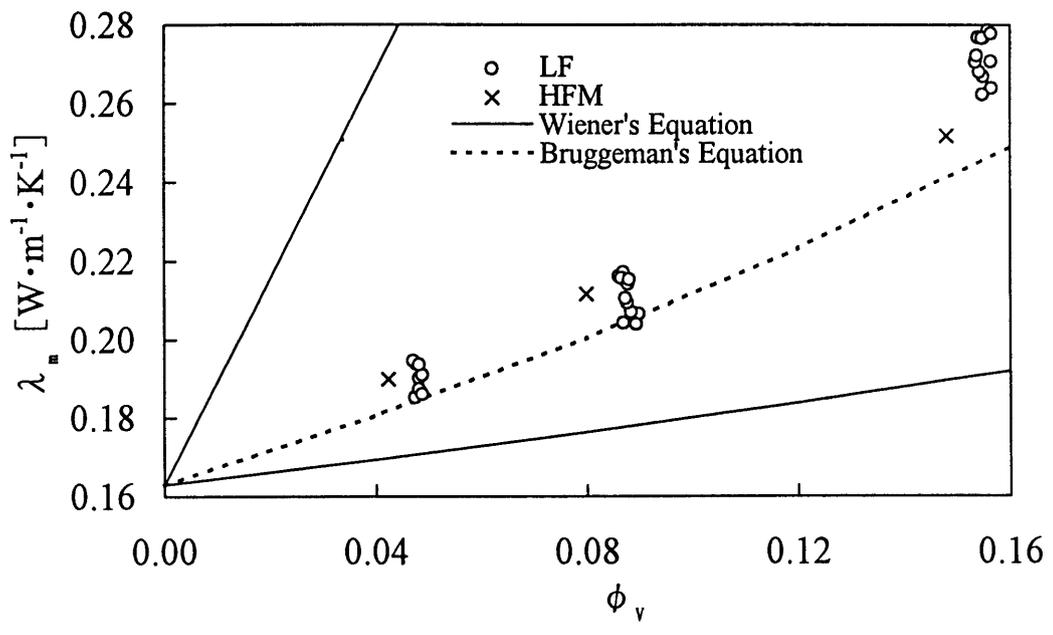


図4-6 試料Eの熱伝導率

を用い、下限式の計算には劈開面に直角方向の熱伝導率 ($0.67\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) を用いた。また、Maxwell の式による推定値として両方向の値に基づく計算結果をともに記入してある。

この結果をみるとまず指摘できることは、試料 E の測定値が安定しており、平板熱流計法とレーザフラッシュ法とで測定値に大きな差異が見られないことである。測定値を指数関数で回帰すると

$$\lambda_m = 0.163 \exp(3.21\phi_v) \quad \dots (4-4)$$

となり、この式からの測定値の最大偏差は-6~+4%である。また、Bruggeman の式とも比較的良好に一致しており、総じてランダムな形状の微粒子を混合した試料 E は試料ごとの熱伝導率の値のばらつきが小さく、従来からの予測式によって比較的精度よく熱伝導率を推算することができ、しかも非定常測定法であるレーザフラッシュ法によっても正確な測定が可能であるといえよう。

一方、試料 A, B ではまず Maxwell の式との不一致が明らかである。さらに試料 E と同様に測定値を指数関数で回帰した場合の偏差も大きい。この場合、回帰式は試料 A において

$$\lambda_m = 0.163 \exp(5.54\phi_v) \quad \dots (4-5)$$

試料 B において

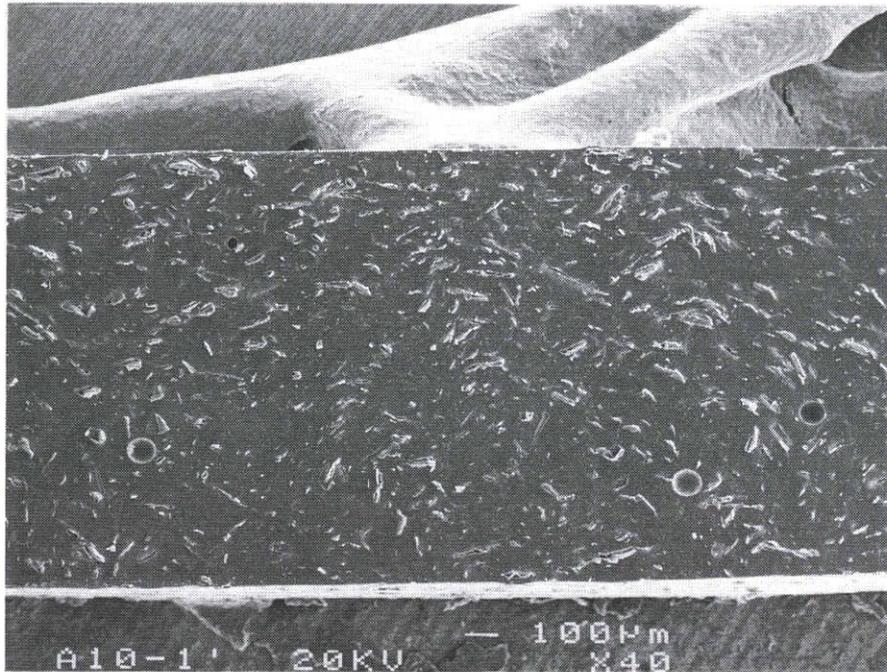
$$\lambda_m = 0.163 \exp(3.47\phi_v) \quad \dots (4-6)$$

となるが、測定値の最大偏差は試料 A では-8~+14%、試料 B では-11~+14%である。従って、試料 A 及び B は従来からの予測式では満足できる精度での熱伝導率の推定が難しく、また測定値のばらつきから見て、体積分率だけでその熱伝導率挙動を整理することもできないと考えられる。しかし、このように結論づけるに当たっては、特にレーザフラッシュ法による測定値がどの程度試料の不均質性の影響を受けているかを評価する必要がある。特に試料 B の場合、少数の測定値を除いて、レーザフラッシュ法と平板熱流計法との間に明確な分離の傾向がみられる。

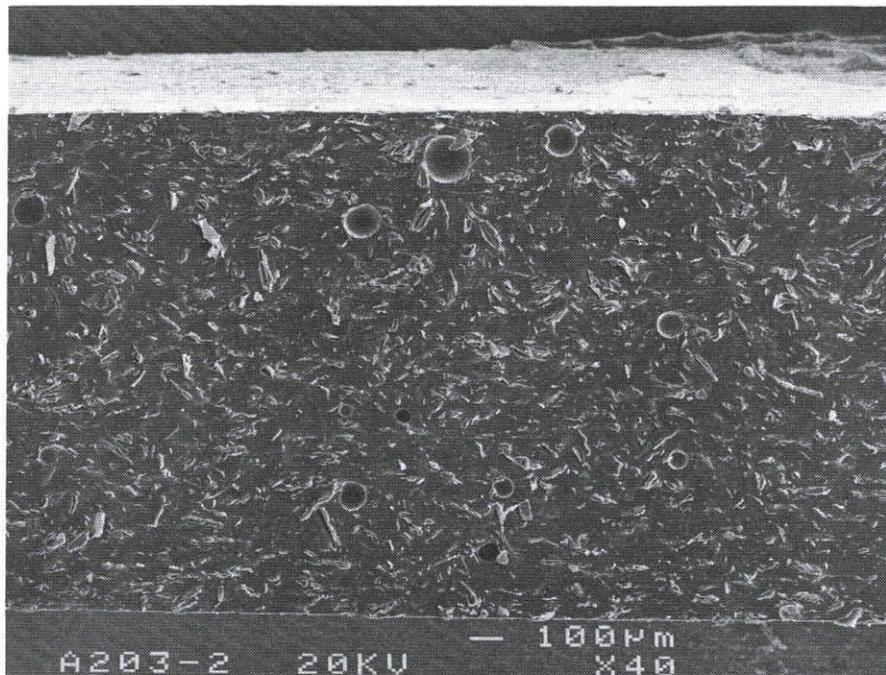
粒子 E に比べて粒子 A, B は平均粒径が大きく、従って試料の不均質性がこの場合に顕在化する可能性は否定できない。しかし、A, B を比べると平均粒径の大きい A よりも平均粒径の小さい B において、試料不均質の影響が現れるとは考えにくい。従って、この問題に対する解答を得るには、その微細構造を観察し、これをモデル化して様々な角度から検討を加える必要がある。

4.4 試料の微細構造の観察

前節の結果に基づき、ここでは試料の微細構造をこれまでの測定結果と比較しながら観察し、同時に試料 A, B の構造をモデル化するために必要なおおよその特徴の把握に努める。微細構造を観察するには様々な方法が考えられるが、ここでは試料の中央断面を切り開き、焦点深度の深い走査型電子顕微鏡で拡大写真撮影する方法を用いる。まず、試料を市販の安全剃刀で二つに切り分ける。この際、熱伝導率測定時の熱流方向に平行な面、すなわち軸断面が露出するように切断面を選ぶ。この面に金スパッタリングを施し、試料台に設置して電子顕微鏡で 40 倍に拡大した写真を撮影する。図 4-7 にレーザフラッシュ法で測定した試料の断面写真の一例を示す。また、図 4-8 は平板熱流計法による測定試料の断面写真の例である。今回の試料は市販品に準ずるものであるから、いずれもこのように若干の気泡の混入が見られる。これらの写真から直感的に判断されることは、まず試料 E が巨視的には十分均質な材料として扱える可能性が強いこと、これに対して試料 A では粒子のそれぞれの大きさと方向が鮮明で巨視的に見ても不均質性が顕在化する恐れが否定できないこと、試料 B は両者の中間的であり、粒子の方向は鮮明であるが、粒子の大きさはほぼ均一で試料 A ほどにその不均質性がレーザフラッシュ法に影響を及ぼすとは考えられないこと、などである。このように試料断面の拡大写真からは、各試料の微細構造の特徴が熱伝導率測定の結果とほぼ矛盾なく把握される。しかし、試料 A, B の各 48 個のレーザフラッシュ法による熱伝導率測定値が各試料の形状全体の特性値を正しく示しているのか、それとも各試料の不均質性を反映してその一部分の特性を表しているにすぎないのか、という点には明確な回答を見いだすことはできない。このためには、さらに異なる角度からのアプローチが必要である。

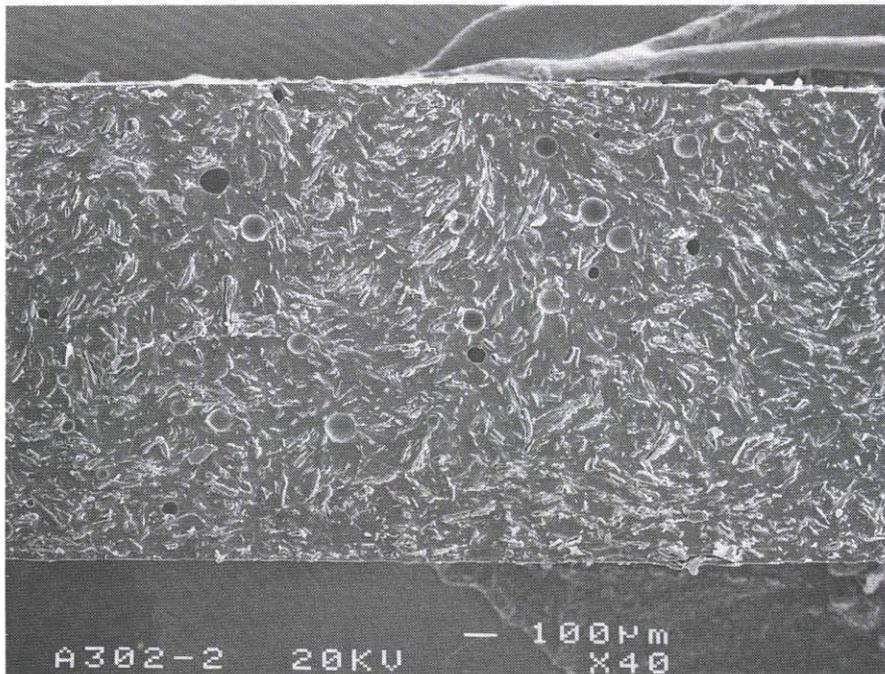


試料 A ($\phi_v \doteq 0.02$)

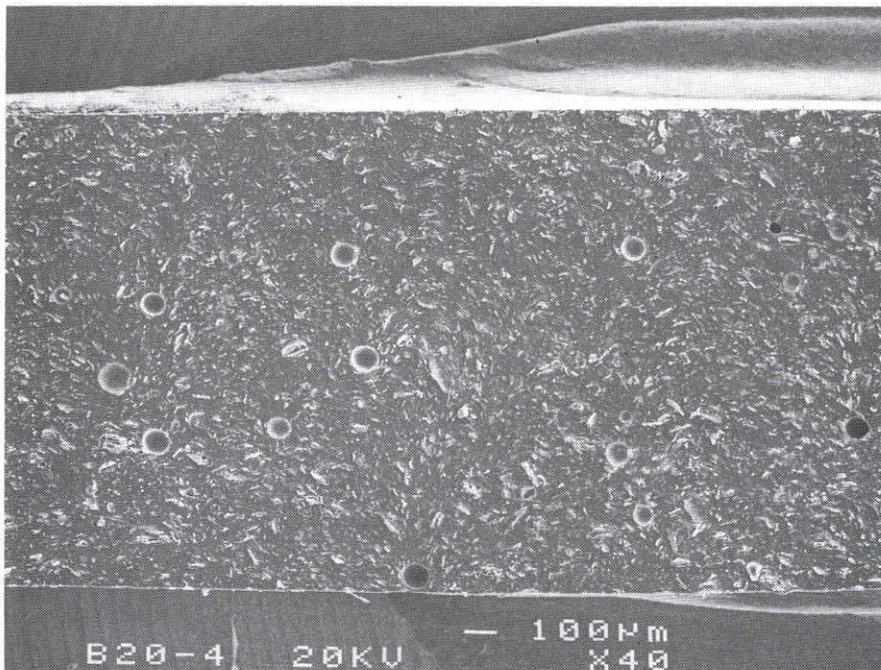


試料 A ($\phi_v \doteq 0.04$)

図 4-7 レーザフラッシュ法試料断面の電子顕微鏡写真

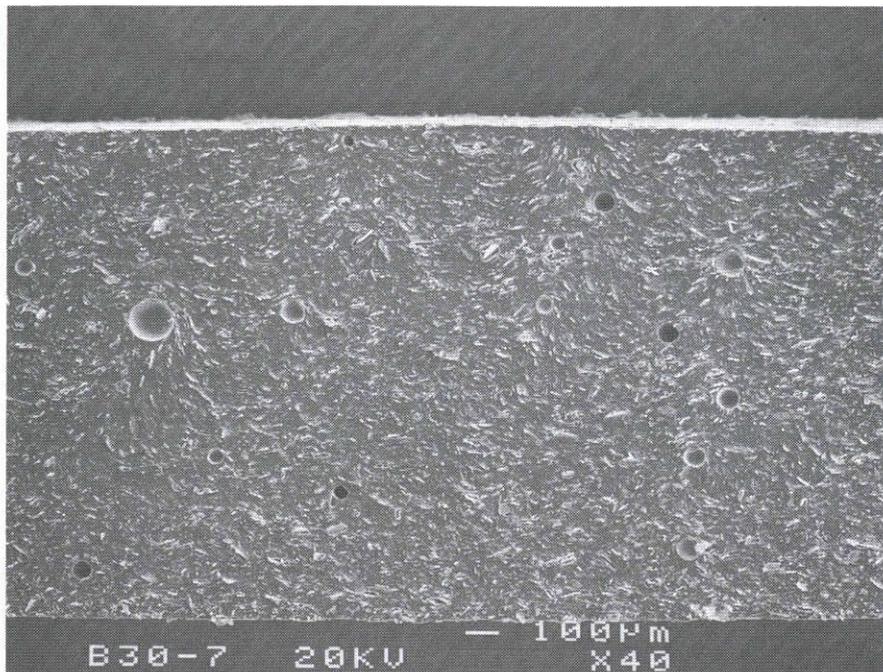


試料 A ($\phi_v \doteq 0.055$)

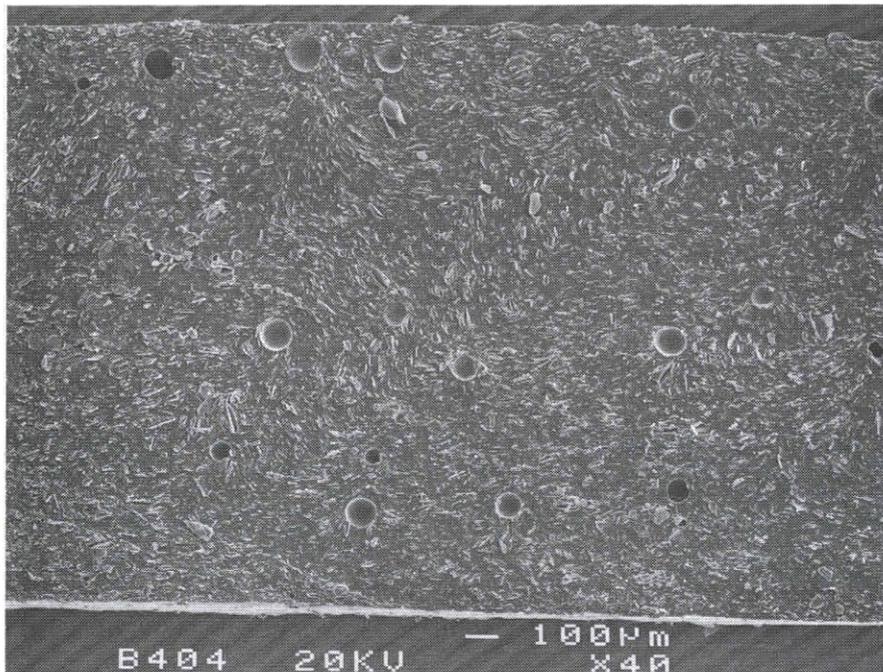


試料 B ($\phi_v \doteq 0.04$)

図 4-7 レーザフラッシュ法試料断面の電子顕微鏡写真

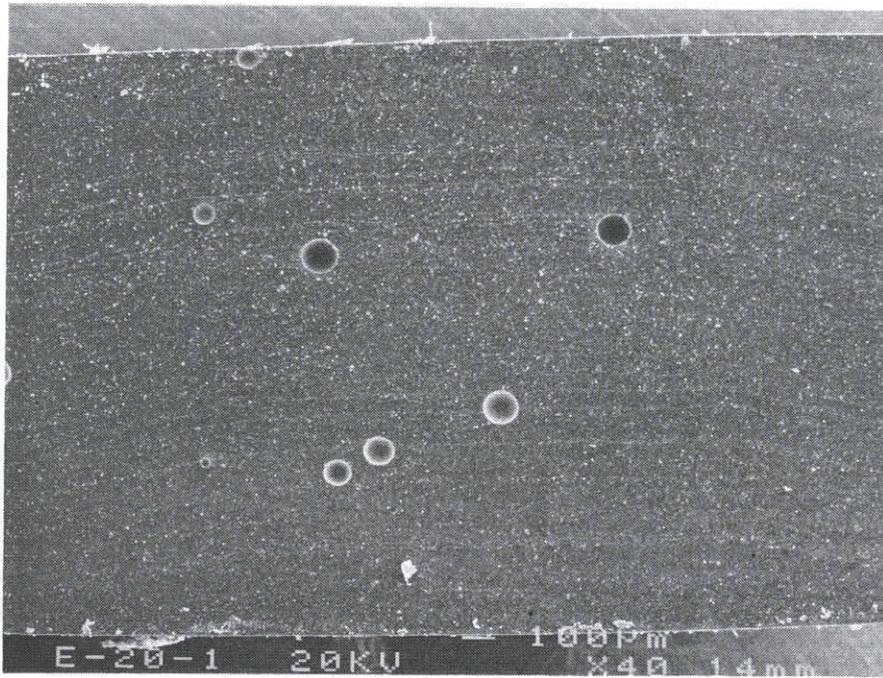


試料 B ($\phi_v \doteq 0.06$)

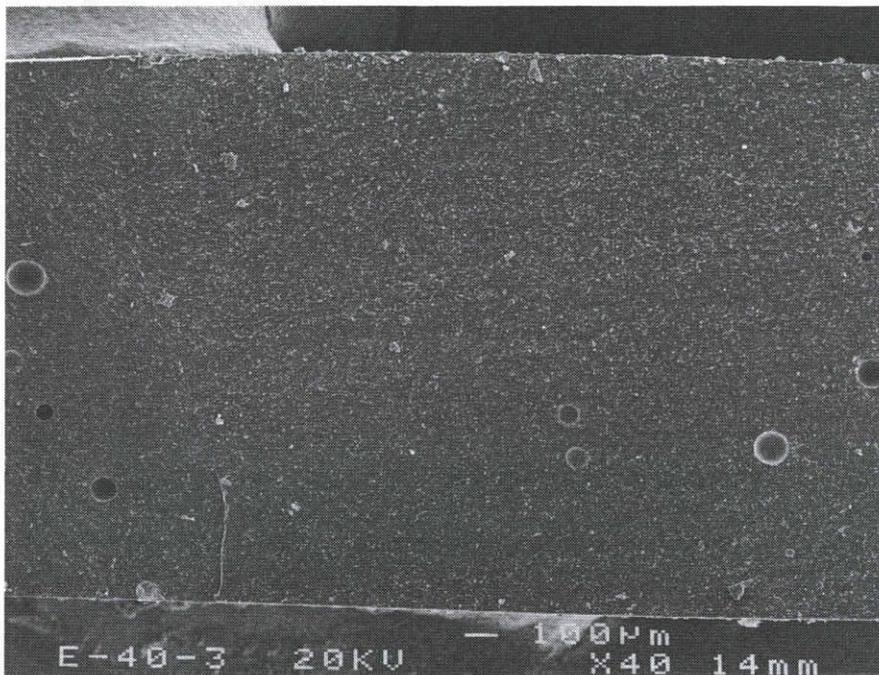


試料 B ($\phi_v \doteq 0.08$)

図 4-7 レーザフラッシュ法試料断面の電子顕微鏡写真

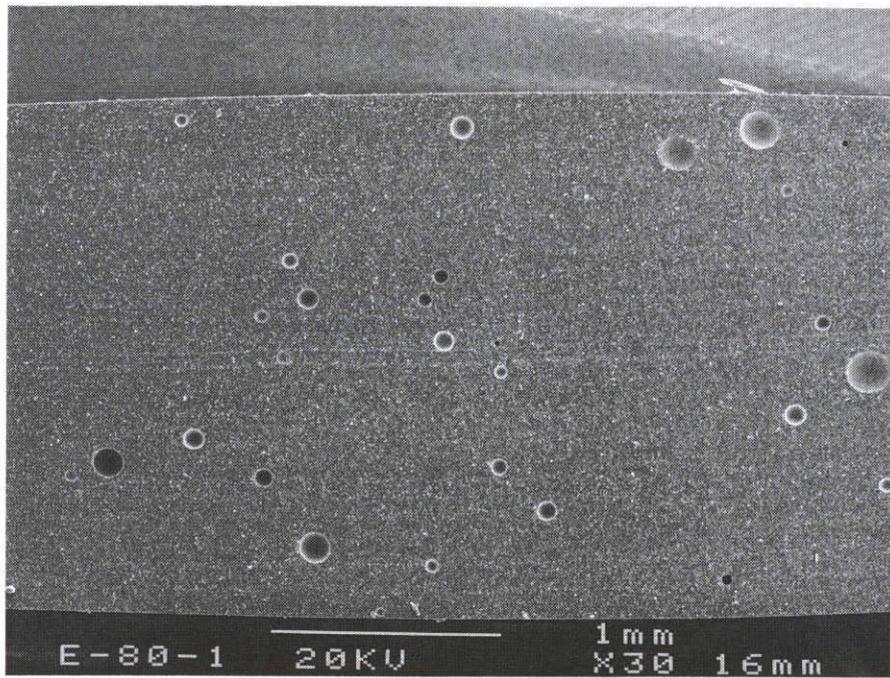


試料 E ($\phi_v \doteq 0.04$)



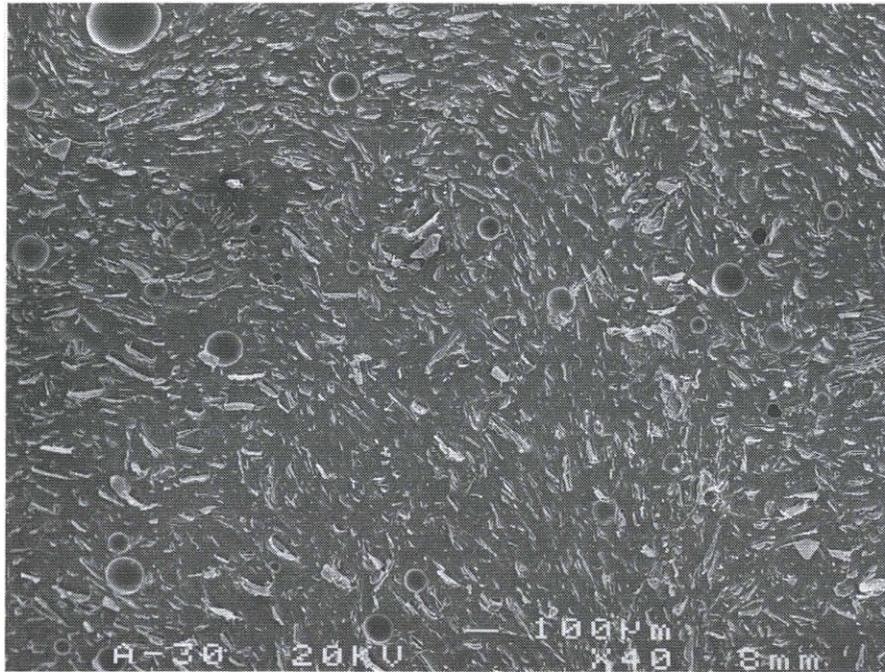
試料 E ($\phi_v \doteq 0.08$)

図 4-7 レーザフラッシュ法試料断面の電子顕微鏡写真

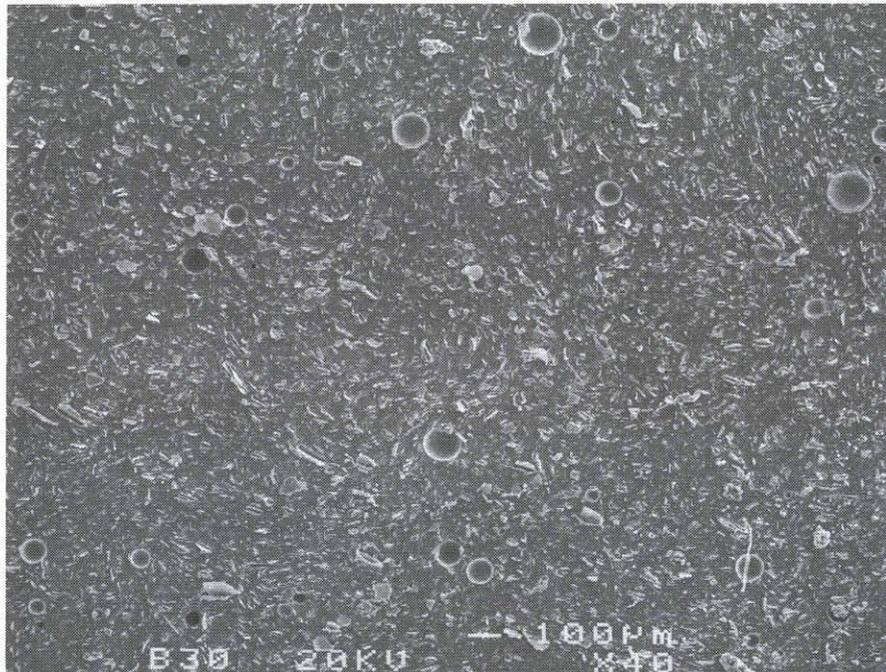


試料 E ($\phi_v \doteq 0.16$)

図 4-7 レーザフラッシュ法試料断面の電子顕微鏡写真



試料 A ($\phi_v \doteq 0.03$)



試料 B ($\phi_v \doteq 0.04$)

図 4-8 平板熱流計法試料断面の電子顕微鏡写真

4.5 レーザフラッシュ法による測定の評価

本節ではレーザフラッシュ法による測定値の信頼性を主として数値計算によって検証する。すなわち、試料 A, B の測定値のばらつきが試料全体の特性の現れなのか、それとも非定常温度応答に対する試料の不均質性の影響なのかについての検討を進める。

従来、この点に関する研究としては Kerrisk^{(81),(82)}や山田ら^{(84)~(90)}の研究が知られている。まず、Kerrisk によればレーザフラッシュ法による測定の場合、その最小温度波長が試料の不均質を表すスケールより十分大きければ、その試料は均質とみなせるものとして、その判別式を次のように提案している。

$$l \gg d(\phi_v)^{-1/3} = l / M \quad \dots(4-7)$$

ここで、 $d(\phi_v)^{-1/3}$ は分散粒子間の距離を表し、M の範囲としては、 $100 < M < 1000$ が試料均質の条件として妥当であろうと、これは特に明確な根拠を示すことなく直感的に定めている。

この判別式によれば、体積分率 10% では、試料厚さ $2 \times 10^3 \text{m}$ において分散粒子の平均粒径 $9 \times 10^6 \text{m}$ 以下、体積分率 5% では平均粒径 $7 \times 10^6 \text{m}$ 以下が均質性を満たす上限である。

一方、山田らは、正方形粒子をランダムに配置した二次元モデルを用いた数値実験の結果、 $l/d > 10$ なら熱拡散率・比熱・熱伝導率・密度の間に均質材料と同様の関係式が成り立つものと判断している。ただし、試料背面の温度応答の測定位置によるばらつきは依然大きく、少なくとも数点の温度を測定しその平均値を用いるべきであるとの考えを示している。このように、試料均質の基準としては未だ明確なものはない。

そこで、本節では以下のような数値実験と実測により、今回のレーザフラッシュ法による測定の妥当性を評価する。

4.5.1 二次元ランダムモデルによるレーザフラッシュ法の評価

試料断面を表す二次元モデルを用い、その定常温度分布から求めた熱伝導率とレーザフラッシュ法型の非定常温度応答による熱拡散率から求めた熱伝導率とを比較する。次いで、非定常温度応答における試料背面の温度応答のばらつき幅を求め、試料背面中央部のみで温度を測定することにより、予想される熱拡散率のばらつき幅を推定する。用いるモデルは縦・横それぞれ50ずつに区切った正方形であり、その中の各要素に母材または分散粒子をランダムに配置する。すなわち、要素一個を分散粒子一個に相当する大きさとする。図4-9に、この50×50の正方形ランダムモデルの一覧を示す。モデルは全部で10種類、いずれも分散粒子の体積分率はほぼ10%に統一してある。なお、マイカを分散させる場合には、温度変動幅が大きくなると予想される状態で検討を行うため、熱流方向の熱伝導率を $5.5\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ とし、これと直角方向の熱伝導率を $0.67\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ とした。

数値計算には前進差分法を用い、試料周囲はいずれも断熱、初期条件は被加熱面側の第1層のみを $5\sim 15^\circ\text{C}$ の適当な値に設定し他を全て 0°C とする。レーザフラッシュ法試料の厚さはほぼ $2\times 10^{-3}\text{m}$ であるから差分格子間隔は $40\times 10^{-6}\text{m}$ 、時間間隔は $1.6\sim 3.1\times 10^{-4}\text{sec}$ となる。これらの条件のもとで、背面各部の温度がモデルの平均比熱・質量から定まる最高温度の半分の値になるまで繰り返し、各点のハーフタイムと平均ハーフタイムを求める。一方、定常温度分布に基づく熱伝導率の算出にあたってはガウス-ザイデル法により差分計算を行い、高温側を 36°C 、低温側を 4°C に保持し、入出熱流束の値が $\pm 0.5\%$ 以内で一致するまで繰り返す。

この数値計算の結果を表4-2～3に示す。表4-2は炭酸カルシウムの計算結果であり、定常温度分布による場合も、非定常法による場合もほぼ同じ熱伝導率である。すなわち、非定常温度応答による熱拡散率測定とそれにより算出した熱伝導率が十分に有効であること、また、ハーフタイムのばらつきも $\pm 1.5\%$ 以内であり、背面温度を中央部一点のみで測定しても試料全体の熱拡散率を十分精度よく測定できていることが分かる。実際の炭酸カルシウムの粒径は表4-1にも示したように、 $4.3\times 10^{-6}\text{m}$ であり、このランダムモデルの10分の1であるから、試料の均質性はさらに高く、レーザフラッシュ法による背面一点の測定によって十分信頼性の高い測定が行えているものと判断される。同様の傾向は表4-3のマイカの場合にも窺われ、試料形状が正方形で近似できるような場合であれば、マイカ程度の熱伝導

50×50 Models

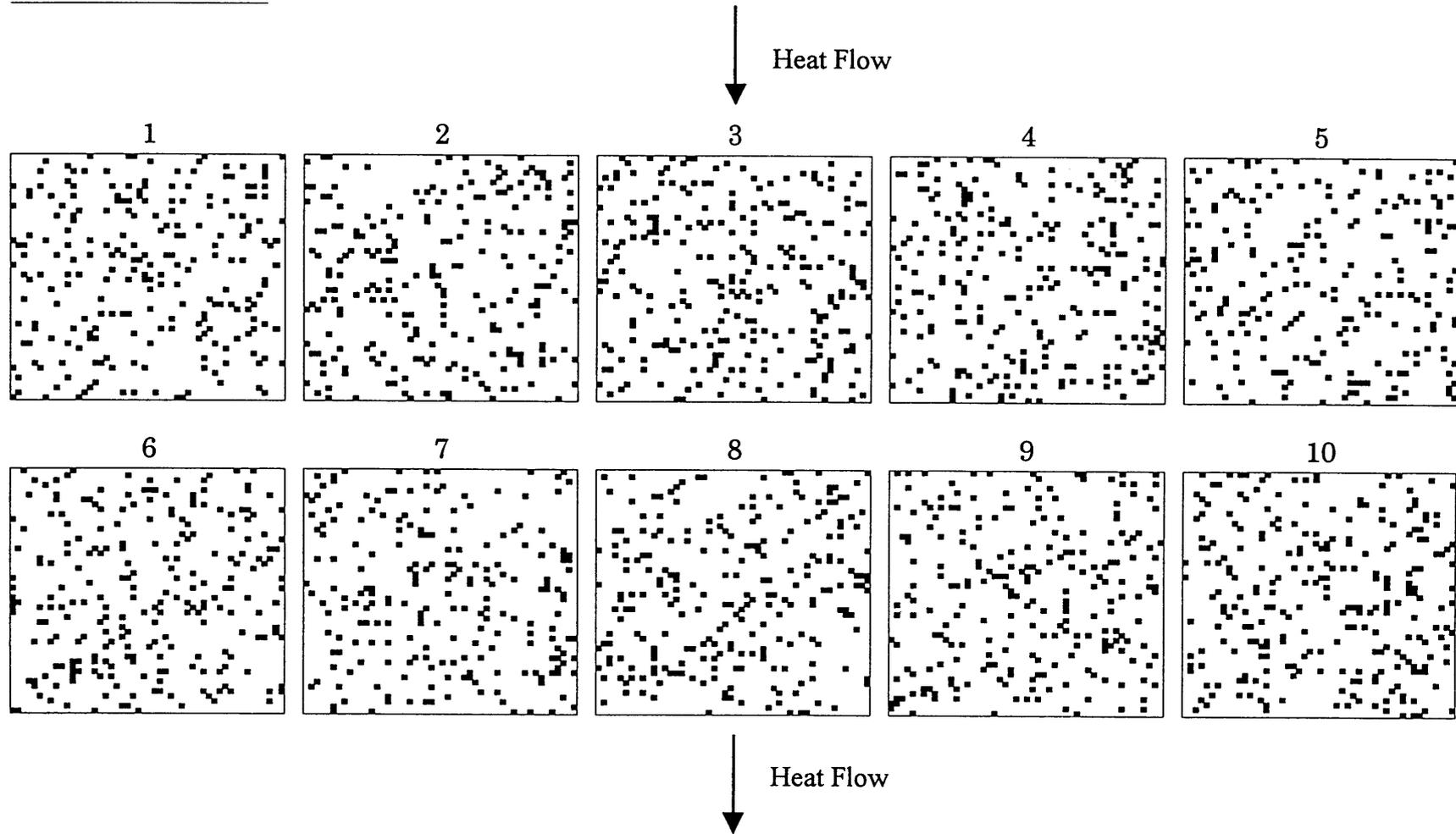


図4-9 50×50ランダムモデルの一覧

表4-2 50×50モデルに基づく数値計算結果
(炭酸カルシウム粒子混合)

モデル	体積分率	$\lambda_m(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$		ハーフタイム(sec)		
		定常温度分布	非定常熱伝導	最大	最小	平均
1	0.0896	0.1855	0.1853	6.6213	6.5779	6.6046
2	0.0928	0.1873	0.1867	6.5725	6.5306	6.5556
3	0.1008	0.1897	0.1899	6.5155	6.3697	6.4471
4	0.1004	0.1901	0.1888	6.5436	6.4341	6.4854
5	0.0856	0.1846	0.1842	6.6686	6.5855	6.6426
6	0.0940	0.1874	0.1874	6.6086	6.4512	6.5304
7	0.0848	0.1853	0.1856	6.6779	6.5010	6.5950
8	0.0952	0.1870	0.1880	6.5896	6.4606	6.5112
9	0.0928	0.1869	0.1865	6.6143	6.5236	6.5629
10	0.1008	0.1896	0.1899	6.5171	6.3668	6.4479

表4-3 50×50モデルに基づく数値計算結果
(マイカ粒子混合)

モデル	体積分率	$\lambda_m(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$		ハーフタイム(sec)		
		定常温度分布	非定常熱伝導	最大	最小	平均
1	0.0896	0.1865	0.1863	6.6507	6.5971	6.6291
2	0.0928	0.1884	0.1877	6.5978	6.5613	6.5832
3	0.1008	0.1910	0.1911	6.5267	6.4067	6.4722
4	0.1004	0.1916	0.1900	6.5610	6.4594	6.5096
5	0.0856	0.1857	0.1853	6.6941	6.6146	6.6635
6	0.0940	0.1886	0.1887	6.6294	6.4661	6.5510
7	0.0848	0.1864	0.1867	6.7000	6.5179	6.6142
8	0.0952	0.1881	0.1892	6.5974	6.4906	6.5320
9	0.0928	0.1880	0.1877	6.6440	6.5435	6.5838
10	0.1008	0.1908	0.1914	6.5221	6.3952	6.4642

率の粒子を混合しても、炭酸カルシウムの場合と同様に十分な精度の測定結果が得られるものと推察される。しかし、マイカの場合、顕微鏡写真からも明らかなように物性だけでなく形状にも方向性があり、このようなランダムモデルによる検証だけでは不十分である。そこで、次にこのような方向性を考慮したモデルによって同様の検討を進めることにする。

4.5.2 ユニットセルの組合せモデルによるレーザフラッシュ法の評価

電子顕微鏡写真によれば試料断面においては、主にフレーク状のマイカの横断面が露出していることが分かる。そこで、マイカ横断面を表したユニットセルをいくつか組合せ、この組合せモデルによってマイカの形状と物性の方向性を考慮した背面温度分布のばらつきを求めてみる。図 4-10, 11 はここで用いた 3 種類のユニットセルを示す。図中、黒い部分がマイカであり、いずれも、分散粒子の体積分率は 0.09375、マイカの各辺への投影長さは各辺の 75% である。また、マイカの熱伝導率は長手方向に $5.5\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、幅方向に $0.67\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ とする。これらを適宜組合せ、ユニットセルの個数で 3×3 、格子の数では 24×24 のモデル 25 種類を用意し、それぞれについて前項と同様の初期・境界条件のもとで、差分計算を行った。図 4-12 は組合せモデルの一覧である。その結果得られた背面温度分布のばらつきの最大幅を表 4-4 に時間ステップ数で示す。これによれば、背面の温度応答のばらつきは最大で $\pm 15\%$ 程度になることが分かる。しかし、これらの組合せモデルは、 $l/d=4$ の極めて粗い分散状態である。実際の試料では A の場合でも、平均粒径でいって $l/d>100$ となり、はるかに均質性は高いと考えられる。

ここで、いったん 10×10 のランダムモデルの背面温度応答のばらつきを検討してみる。この場合、 $l/d=10$ であり、そのモデル 5 種類を図 4-13 に示す。マイカの熱伝導率は 50×50 モデルの場合と同様である。その結果は図 4-14 に示すように $\pm 5\%$ 程度となる。これを 50×50 モデルの結果と比較することにより、 $l/d=10$ から $l/d=50$ に均質性が向上すれば、背面の温度応答の位置的ばらつきは $\pm 5\%$ から $\pm 1.5\%$ に減少することが分かる。

従って、粒子形状を正方形で近似したランダムモデルとの単純な比較は許されないにしても、 $l/d=4$ の組合せモデルにおいて $\pm 15\%$ のばらつきが $l/d=100$ なら $\pm 1\%$ 程度に低下すると考えるのはさほど無理ではない。

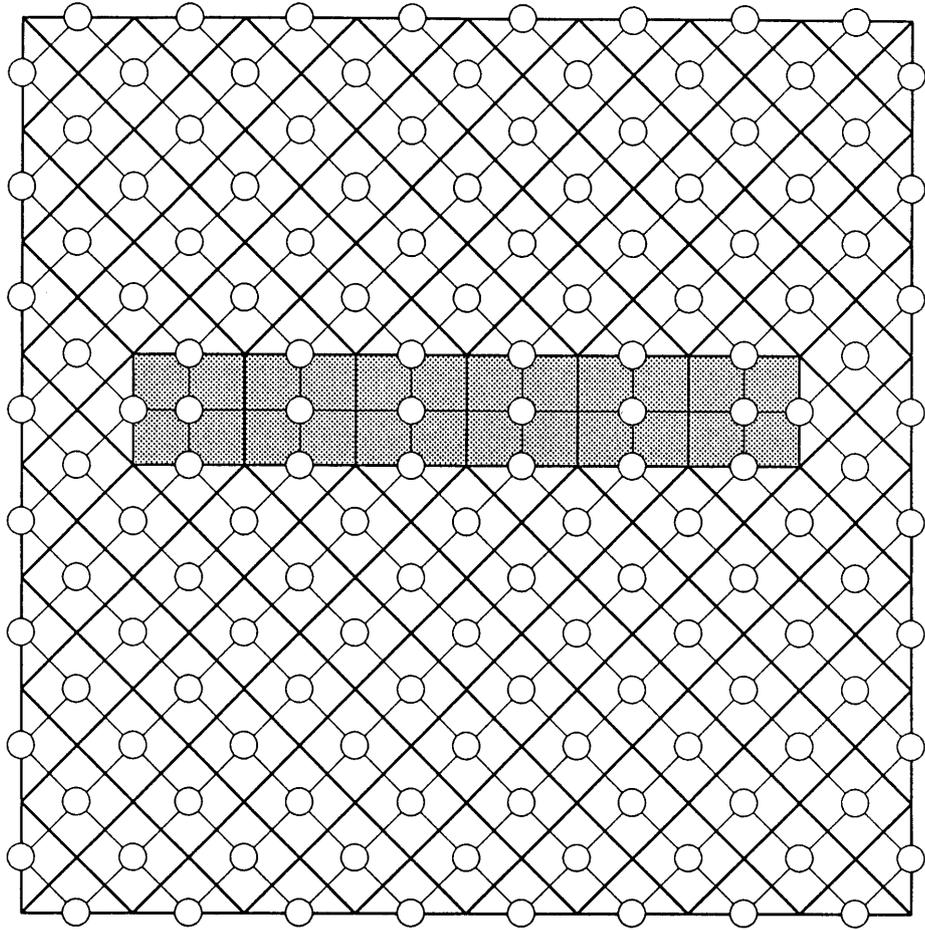


図 4-10 ユニットセル

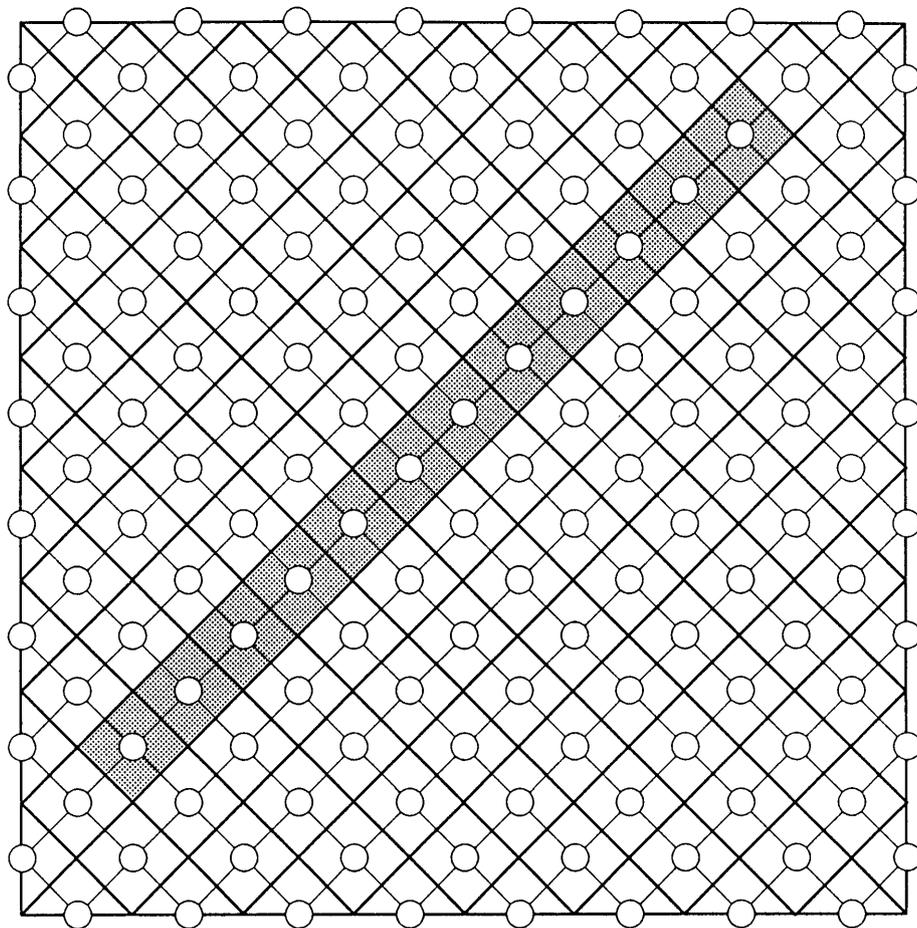


図 4-11 ユニットセル

3 × 3 Unit Cell Models

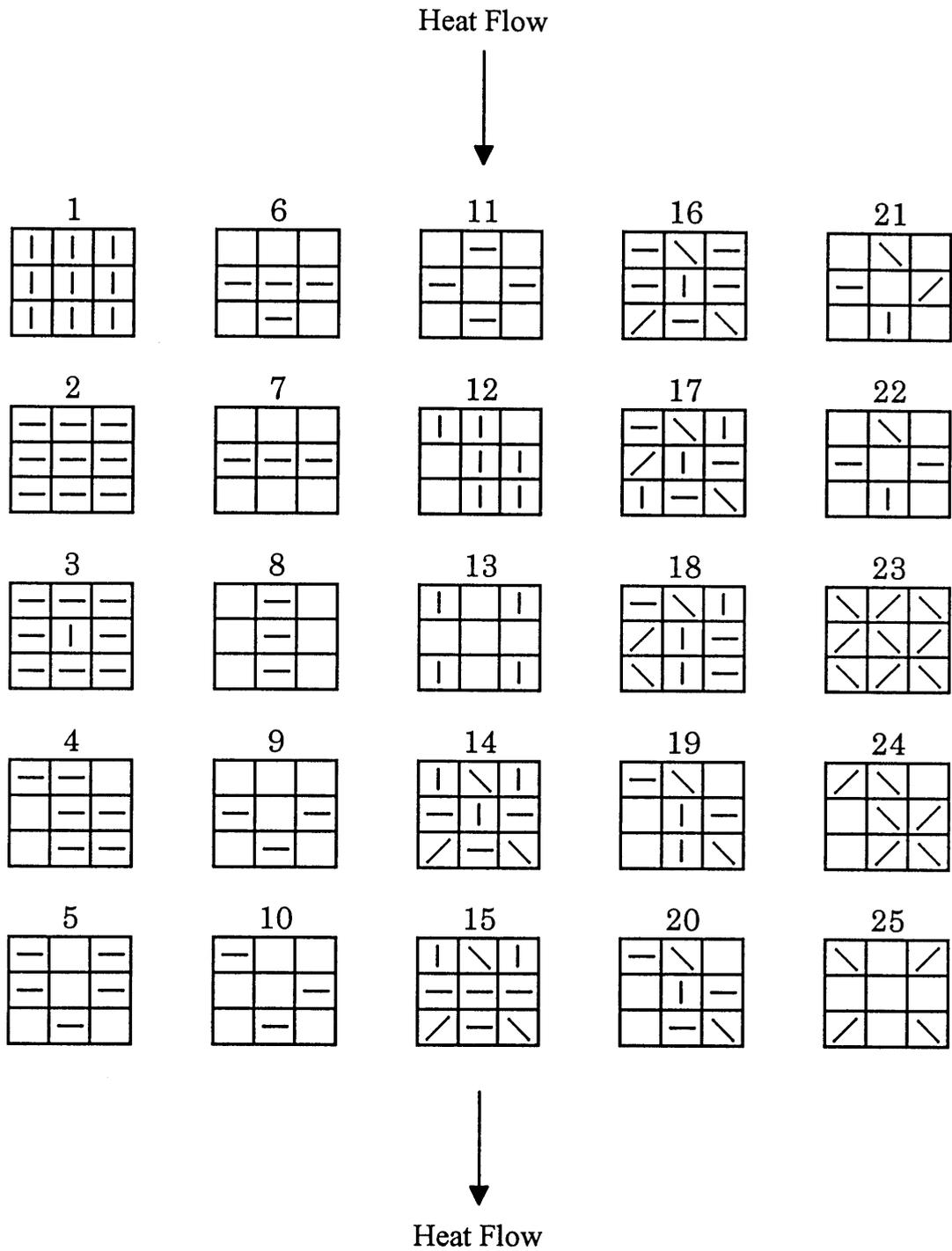
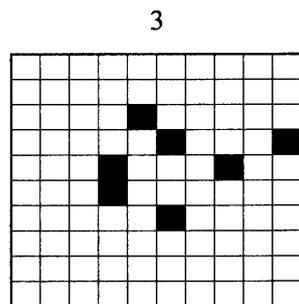
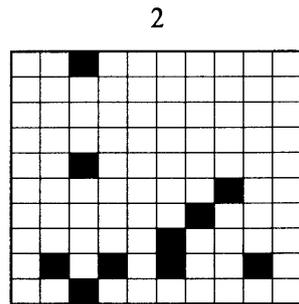
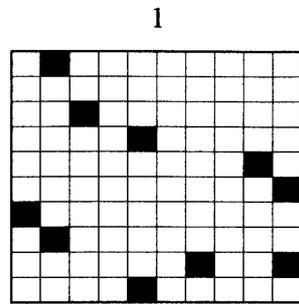


図4-12 組合せモデルの一覧

表4-4 組合せモデルにおけるハーフタイムのばらつき

モデル	体積分率	ハーフタイム(ステップ数)			ハーフタイムのばらつき (%)	λ_m ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	
		平均	最大	最小		平均ハーフタイム による値	定常温度分 布による値
1	0.0938	6532	6898	6143	-6.0 ~ 5.6	0.272	0.271
2	0.0938	10008	10015	10001	-0.1 ~ 0.1	0.178	0.176
3	0.0938	9451	9569	9331	-1.3 ~ 1.2	0.188	0.184
4	0.0625	10254	10444	10139	-1.1 ~ 1.9	0.173	0.172
5	0.0521	10328	10355	10272	-0.5 ~ 0.3	0.171	0.170
6	0.0417	10342	10395	10261	-0.8 ~ 0.5	0.171	0.169
7	0.0313	10423	10423	10423	0.0 ~ 0.0	0.169	0.167
8	0.0313	10500	10578	10392	-1.0 ~ 0.7	0.168	0.167
9	0.0313	10454	10483	10396	-0.6 ~ 0.3	0.169	0.167
10	0.0313	10508	10604	10438	-0.7 ~ 0.9	0.168	0.167
11	0.0417	10391	10423	10331	-0.6 ~ 0.3	0.170	0.169
12	0.0625	7785	8783	7065	-9.2 ~ 12.8	0.228	0.229
13	0.0417	9156	9589	8596	-6.1 ~ 4.7	0.193	0.201
14	0.0938	16210	17673	14369	-11.4 ~ 9.0	0.220	0.226
15	0.0938	17145	18260	15121	-11.8 ~ 6.5	0.208	0.215
16	0.0938	17628	18548	15706	-10.9 ~ 5.2	0.202	0.209
17	0.0938	15943	16822	14476	-9.2 ~ 5.5	0.223	0.225
18	0.0938	15461	16760	14084	-8.9 ~ 8.4	0.230	0.228
19	0.0625	17383	19734	15503	-10.8 ~ 13.5	0.204	0.208
20	0.0625	18181	20054	15608	-14.2 ~ 10.3	0.195	0.197
21	0.0417	18586	20129	17008	-8.5 ~ 8.3	0.190	0.192
22	0.0417	19576	20735	18135	-7.4 ~ 5.9	0.181	0.185
23	0.0938	14014	14810	13086	-6.6 ~ 5.7	0.254	0.251
24	0.0625	16099	17844	14427	-10.4 ~ 10.8	0.220	0.217
25	0.0417	18799	19998	17160	-8.7 ~ 6.4	0.188	0.197



Heat Flow
↓

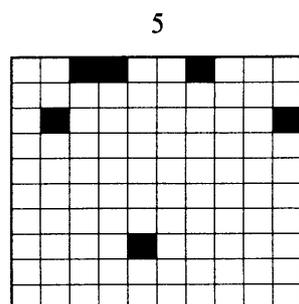
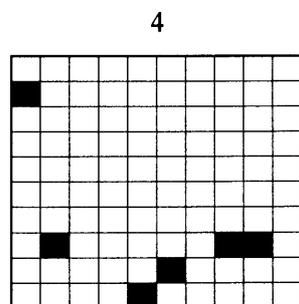


図4-13 10×10モデルの一覧

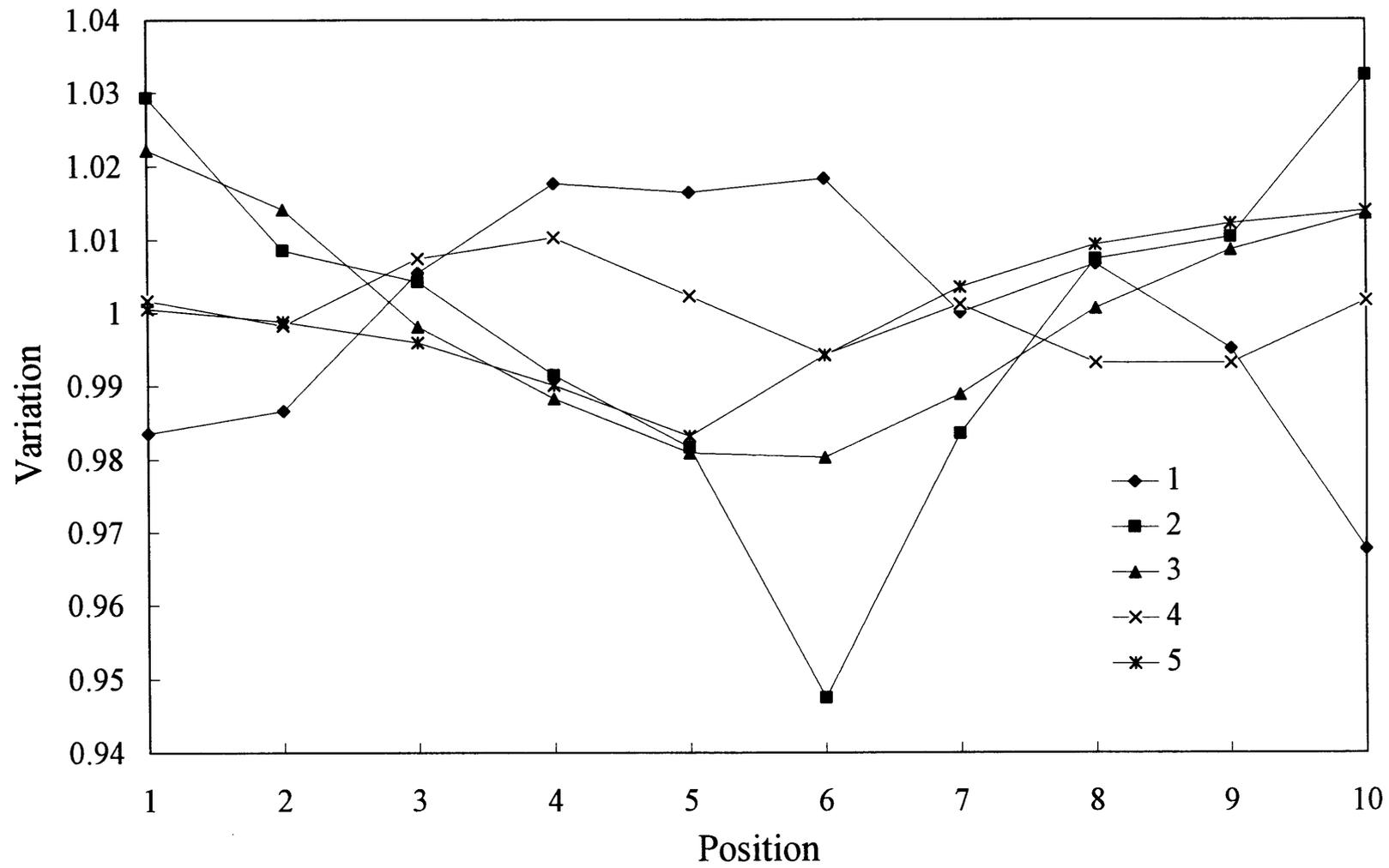


図4-14 10×10モデルにおけるハーフタイムのばらつき

4.5.3 レーザフラッシュ法における受光板の存在と熱損失の影響

今までの数値解析は、いわゆる従来型のレーザフラッシュ法の境界条件のもとで行ってきた。しかし、今回用いたレーザフラッシュ法は前面に受光板を配置し、熱損失が存在するもとの測定である。前項までの解析においてはこれらを見捨てているが、それが数値解析の精度にどの程度影響しているかを検証する。図 4-15 は炭酸カルシウムを混合した 50×50 モデルにおいて試料前面から熱伝達率 $30\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ での熱損失がある場合のハーフタイム付近の背面温度分布図である。この図において温度分布のばらつきは断熱条件の場合とほぼ同じ、 $\pm 0.2\%$ 程度であり、温度分布のばらつき自体には熱損失の有無は大きな影響は及ぼしていないことが窺われる。一方、図 4-16 は 10×10 モデルで前面に銅受光板を配置し後面からの熱損失を考慮した場合の背面各部の温度応答曲線である。銅受光板の物性値としては、 $\rho = 8.88 \times 10^{-3} \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $\lambda = 398 \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、 $C_p = 386 \text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ を採用した。これにおいても、背面温度応答のばらつきはハーフタイム付近で $\pm 3\%$ 程度と、受光板なし、熱損失なしでの 10×10 モデルの結果と大差ない。

以上の結果により、断熱条件での数値計算により考察を加えた背面温度分布のばらつきは、実際の受光板を使用した今回の測定条件においても同程度であると考えるよいことになる。

すなわち、今回のマイカを混合した試料 A, B においても試料の均質性は十分に高く、レーザフラッシュ法における背面の温度測定がただ 1 点によるものであっても、試料全体の熱拡散率を十分正しく測定しているものと判断される。

4.5.4 背面温度応答の測温位置を変化させた場合の熱拡散率測定値の変動

二つの試料 A において、背面の測温位置を変えて 5 回の測定を行った。測定位置と、その結果を表 4-5 に示す。5 点の測定値の平均値がもっとも真の値に近いとすると、各測定値のばらつき幅はこの平均値に対して 2.2~2.7%であり、ポリウレタン-マイカ混合物においても背面一点の測定によって、十分な精度の測定が行えることが分かる。

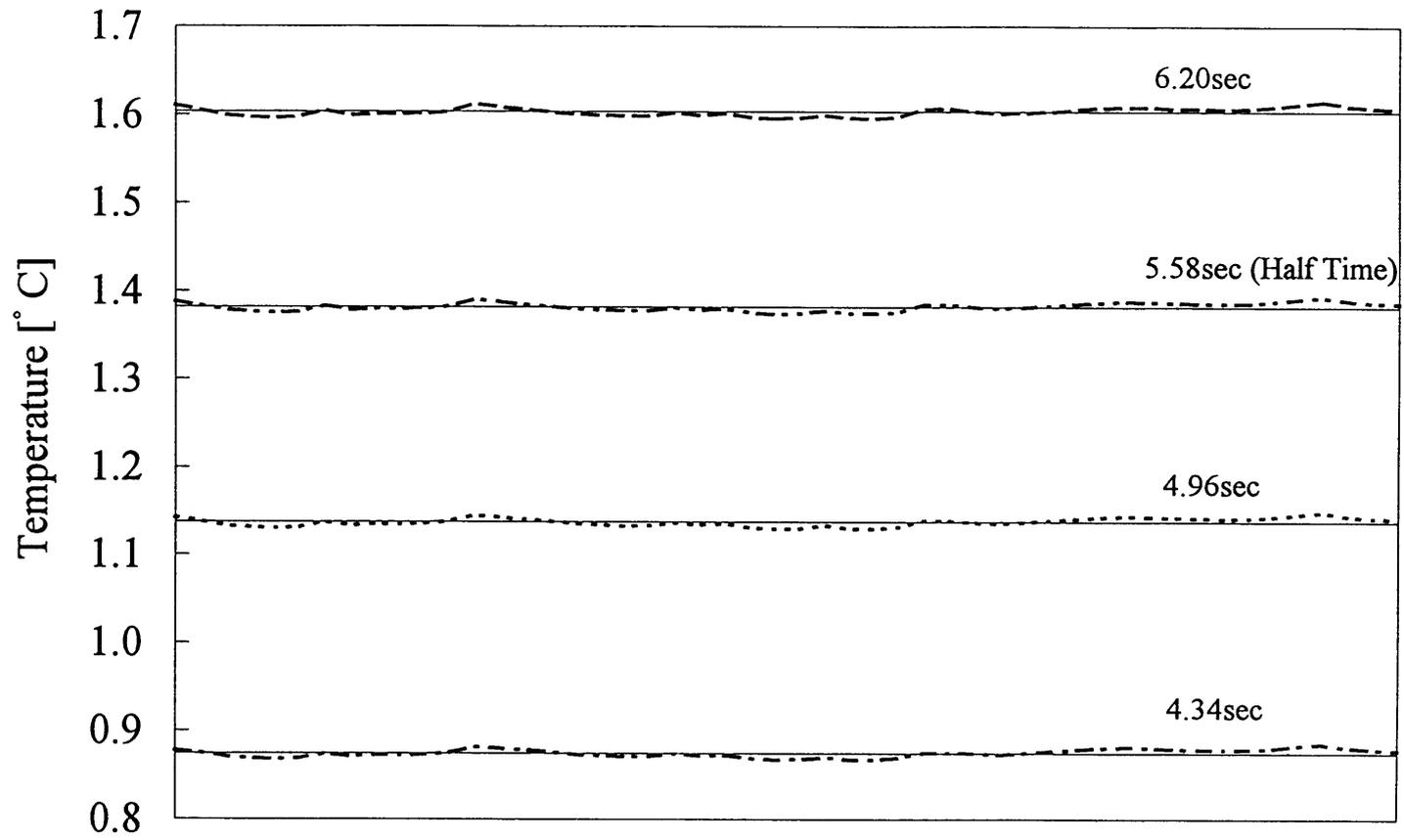


図4-15 熱損失を考慮した50×50モデルの背面温度応答

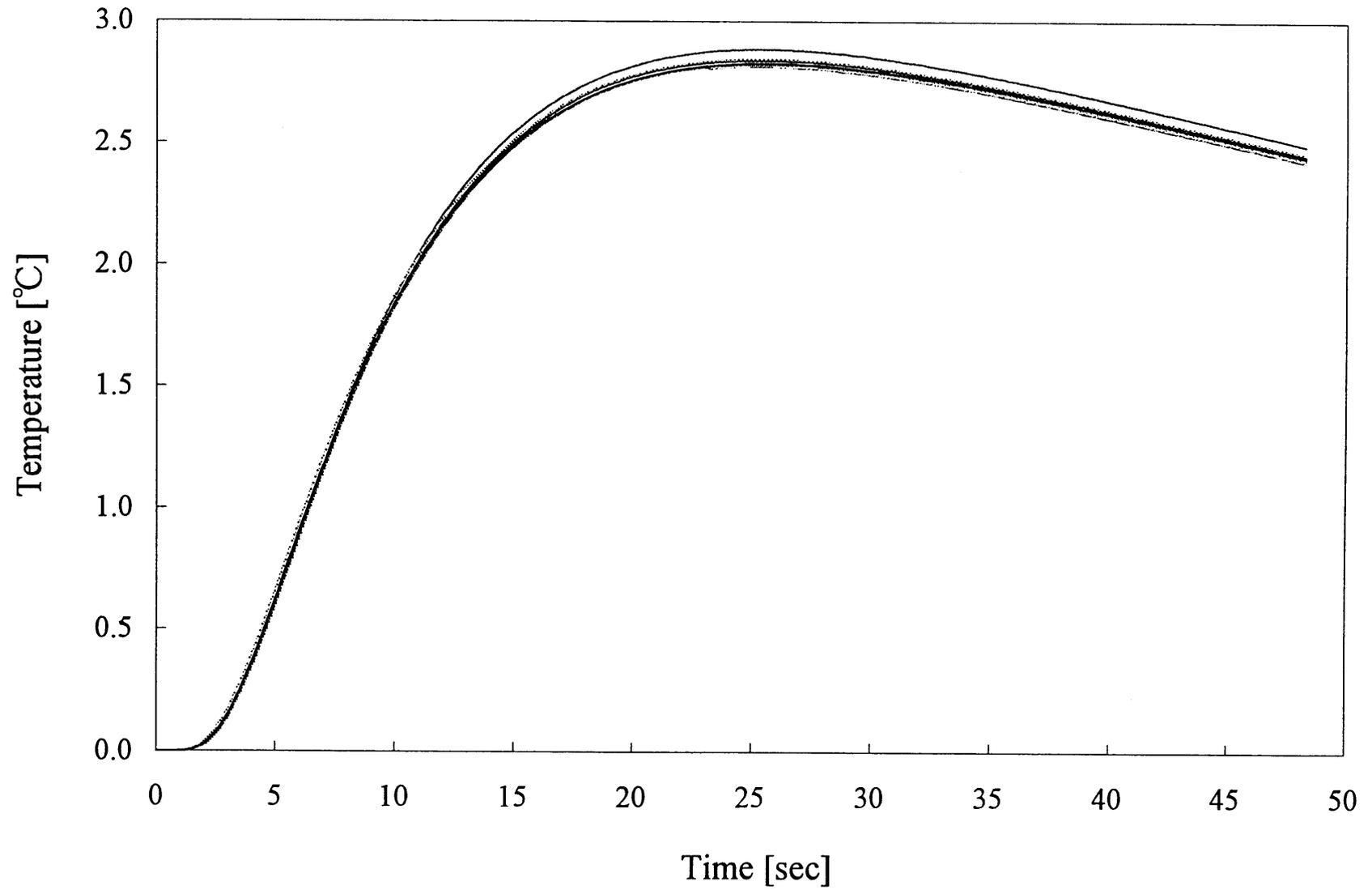
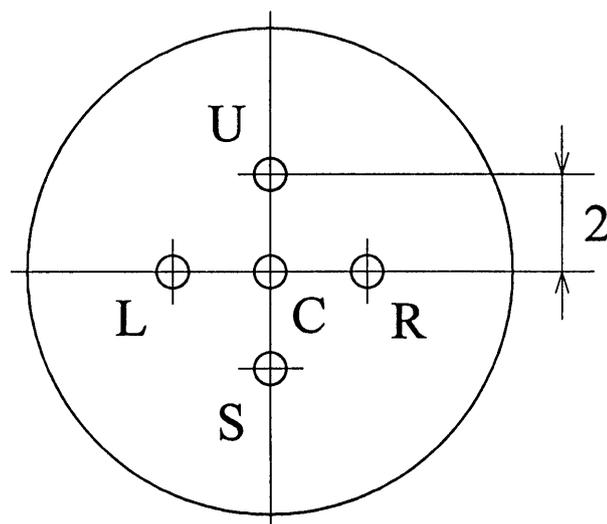


図4-16 受光板と熱損失を考慮した10×10モデルの背面温度応答

表4-5 測温位置による熱拡散率測定値の変動

Sample	Point	Measured λ_m ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$(\lambda_m - \bar{\lambda}_m) / \bar{\lambda}_m (\%)$
A30-19	$\bar{\lambda}_m (mean)$	0.2105	—
	C	0.2107	0.1
	U	0.2104	-0.1
	S	0.2151	2.2
	R	0.2104	-0.1
	L	0.2060	-2.2
A30-20	$\bar{\lambda}_m (mean)$	0.1909	—
	C	0.1960	2.7
	U	0.1947	2.0
	S	0.1900	-0.5
	R	0.1878	-1.6
	L	0.1861	-2.5



measuring point

4.6 本章の結論

二層レーザフラッシュ法によって、二種類の分散系混合物の熱伝導率測定を行い、さらに試料微細構造の観察と数値計算により以下の結論を得た。

(1) 平均粒径 $5 \times 10^{-6} \text{m}$ 以下の炭酸カルシウムのランダム形状微粒子を混合したポリウレタンゴムの熱伝導率を厚さ $2 \times 10^{-3} \text{m}$ の試料で測定し、再現性のよい値を得た。また、この値は平板熱流計法による測定値、ならびに、Bruggeman の式による推定値ともよく一致し、信頼性の高い結果が得られた。

(2) 粒度 $80 \mu\text{m}$ 及び $40 \mu\text{m}$ のマイカを混合したポリウレタンゴムの熱伝導率を厚さ $2 \times 10^{-3} \text{m}$ の試料で測定したところ、その値は試料ごとに大きくばらつき、平板熱流計法の測定値よりも低くなる傾向を示した。また、いずれの方法による測定値も Maxwell の式による推定値よりは高くなる傾向を示し、特に平板熱流計法による値は明らかにこの推定値を大きく上回った。

(3) SEM 写真による試料微細構造の観察の結果、炭酸カルシウムを混合した場合には試料の等方性と均質性が確認できたのに対し、マイカを混合した場合には粒子の大きさと配向の熱伝導率に対する影響の強さが窺われた。

(4) ランダムモデルと微細構造観察結果を考慮したユニットセル組合せモデルにより数値計算を行い、試料不均質性が熱伝導率に及ぼす影響を評価したところ、本測定法によってこの場合のマイカ混合物の熱伝導率も正しく測定できることが明らかになった。

以上のことから、平均粒径 $5 \times 10^{-6} \text{m}$ 以下の炭酸カルシウム混合ポリウレタンゴムはもちろん、最大寸法 $80 \times 10^{-6} \text{m}$ 以下のマイカ混合物も、厚さ $2 \times 10^{-3} \text{m}$ の試料を用いて二層レーザフラッシュ法により迅速・正確な熱伝導率測定が可能で、マイカ混合物の熱伝導率推算においては粒子の形状に伴う大きさと配向の影響評価が重要であることが明らかになった。

第5章

ウレタン-マイカ混合物の微細構造と熱伝導率 に関する実験的及び理論的考察

5.1 まえがき

前章においてウレタン-マイカ混合物の熱伝導率はマイカの粒度が $80\mu\text{m}$ 以下であれば、 $2\times 10^{-3}\text{m}$ 程度の厚さの試料を用いて、レーザフラッシュ法で精度よく測定できること、しかし、測定結果から見てその値は単に母材と分散粒子の熱伝導率比や粒子体積分率だけでは十分な説明ができない複雑な挙動を示すことを明らかにした。金成ら⁽⁷⁶⁾の研究においても、はるかに少ない標本数ではあるが、マイカを混合したエポキシ樹脂の熱伝導率が、体積分率が 10%を越えると、増大から減少に転ずることが報告されている。一方、複合材料の熱伝導率・熱拡散率に影響を及ぼす因子には、体積分率と両相の熱伝導率以外に、粒子の形状・配向・寸法・表面状態・分散状態・相互作用などが挙げられる。従って、ウレタン-マイカ混合物の熱伝導率挙動を把握し、その予測式を確立するためには、これら他の因子にも注目し、測定値を新たな角度から見つめ直す必要がある。ここで、改めて従来の予測式の特徴と限界を整理すると、次のようにいうことができる。これらにおいて、まず考慮されてきた因子はこれまで Maxwell⁽¹⁵⁾、Bruggeman⁽¹⁶⁾の式について述べたように、また、Meredith ら⁽¹⁷⁾の式にあるように、体積分率と熱伝導率比である。これらの式は粒子形状を球形と仮定して導かれたものであるが、ランダム形状の等方性微粒子を混合した場合にも、例えば、試料 E のように、その熱伝導率が精度よく推算できる。しかし、試料 A,B のように粒子の寸法が大きく、形状および物性が明確に方向性を有する場合には適用できない。これに対して、Fricke⁽¹⁸⁾、Hamilton ら⁽¹⁹⁾、Yamada ら⁽²²⁾の式は球とは異なる粒子形状の効果を盛り込んである。しかし、これらの式は粒子形状を回転楕円体や直方体で近似するか、真球度で形状効果を代表させるものであり、粒子形状の複雑さと寸法のばらつきから見て、試料 A, B に適用するのは容易でない。要するに、従来の予測式に含まれる因子だけでは、ウレタン-マイカ混合物の熱伝導率を記述することは困難である。一方、前章でも述べたように、微細構造の観察結果は、粒子の形状に伴う大きさと方向性が熱伝導率の値に大きな影響を及ぼす因子であることを窺わせている。そこで本章においては、特に配向に注目して測定した熱伝導率との関係に考察を加え、有効な推算式確立のための新たな知見を得ることを目指す。まず、電子顕微鏡写真を画像解析システムによって処理し、分散粒子の骨格像を現出させ、

基準面との角度を一つ一つ計測して、一定の角度内に配向する粒子の度数分布を求める。この度数分布と測定した熱伝導率との関係から粒子配向の影響を表す新たなパラメータを定義し、これによって熱伝導率にもっとも強く影響する配向の特性を抽出する。一方、マイカの形状及び物性の方向性を考慮したユニットセルモデルとランダムモデルを用いて定常温度分布下での熱伝導率を求め、これによってマイカの配向・形状・熱伝導率異方性が混合物の熱伝導率に及ぼす影響を定性的に把握することを試みる。これらの検討をもとに、マイカの配向を考慮した熱伝導率表示式の定式化を行い、物性・形状に方向性を有する粒子を混合した分散系混合物の熱伝導率の定性的な評価法を確立する。

5.2 微細構造の観察に基づくマイカ粒子配向の定量化

本節では前章に示した試料軸断面の40倍拡大写真をコンピュータ画像解析システムで処理し、マイカの配向を定量化する。

ここで、配向という語の意味を改めて定義しておく。これを用いるにあたっては、個々の粒子に対する場合と、粒子群全体に対する場合の二通りがある。まず、個々の粒子に対しては、その撮影された粒子像の主軸がある特定の方向を向くこと、あるいは方向そのもの、と定義する。また断面全体の粒子群に対しては、それらの粒子画像が全体として示す方向性を指すものとする。

5.2.1 画像解析の手順と配向率

画像解析の手順は以下の通りである。

(1) SEM写真を 512×512 の微小領域に分割し、その各領域の明るさを256階調のいずれかに分類することにより、位置情報と明るさ情報から成る画像情報に変換する。

(2) SEM写真からも分かるように、明るい領域はマイカであり、暗い領域は母材である。そこで明るさの閾値を定め、各微小領域をこの閾値よりも「明るい」領域（明領域）あるいは「暗い」領域（暗領域）のいずれかに分類する。その結果、マイカが占める位置が画像情報として記録される。

(3) 連続した明領域を一つのマイカ片とみなし、その最長径をマイカ片（マイ

カ像)の主軸と考え、主軸相当部以外の明領域を暗領域に置き換える。この結果、画像情報としてマイカ片の主軸のみの位置情報が残る。

(4) 各マイカ片主軸の方向と試料被加熱面との成す角度を一つ一つ測定する。ここで、基準面は被加熱面でありその角度は 0° 、熱流方向は 90° となる。なお、この配向角の定義を図 5-1 に示す。

(5) $0\sim 90^\circ$ の範囲で 10° ごとにそれぞれのマイカ粒子の数を数え、その結果を百分率で表示する。このそれぞれの角度に配向した粒子数の百分率表示、すなわち配向率によって断面全体の配向を表す。

このようにして得られた配向をほぼ同一の体積分率を有する 5 個の試料 A についてレーダチャートで表現したのが、図 5-2 である。これを詳しく見ると、配向角が増大するにつれ、配向率も減少する傾向が窺われ、 $0\sim 30^\circ$ 、 $30\sim 60^\circ$ 及び $60\sim 90^\circ$ ずつに配向率をまとめて表示しても、断面全体の傾向を損なうことはないと判断できる。すなわち、レーダチャートの刻みを 10° からさらに大きく 30° にしても、十分試料断面の配向を把握することができそうである。そこで図 5-2 を新たに 30° 刻みのレーダチャートに変換したものが図 5-3 である。この図において、マイカ粒子の配向率を η で表し、その配向角 $0\sim 30^\circ$ 、 $30\sim 60^\circ$ 及び $60\sim 90^\circ$ をそれぞれ添字 30, 60, 90 で表す。例えば、 η_{30} は $0\sim 30^\circ$ に配向したマイカ粒子の数を百分率で表したものである。

5.2.2 同一試料異断面の配向

レーザフラッシュ法に用いた試料のうちのいくつかについて、同一試料において 3 断面を切り出し画像処理を行い配向を比較した。その一例を図 5-4 に示す。また、平板熱流計法に用いた試料については、同一試料において 2 断面を切り出し各断面の配向を熱流方向に 3 区画ずつに分けて測定し比較した。その結果を図 5-5 に示す。レーザフラッシュ法に用いた試料の配向率のばらつきはほぼ $\pm 15\%$ 以内、まれに 20% 程度に達するものがある。また、平板熱流計法に用いた試料でもほぼ $\pm 15\%$ 以内に収まり、最大では 30% のばらつきを示すものが一例観測された。断面を切り出しての測定ではこの程度の配向のばらつきはやむを得ないと考えられる。ここで求めた配向率は、本来、試料のある一断面の粒子画像の主軸の方向を整理したにすぎないが、以後はこの一断面の粒子画像の配向をもって、その試料

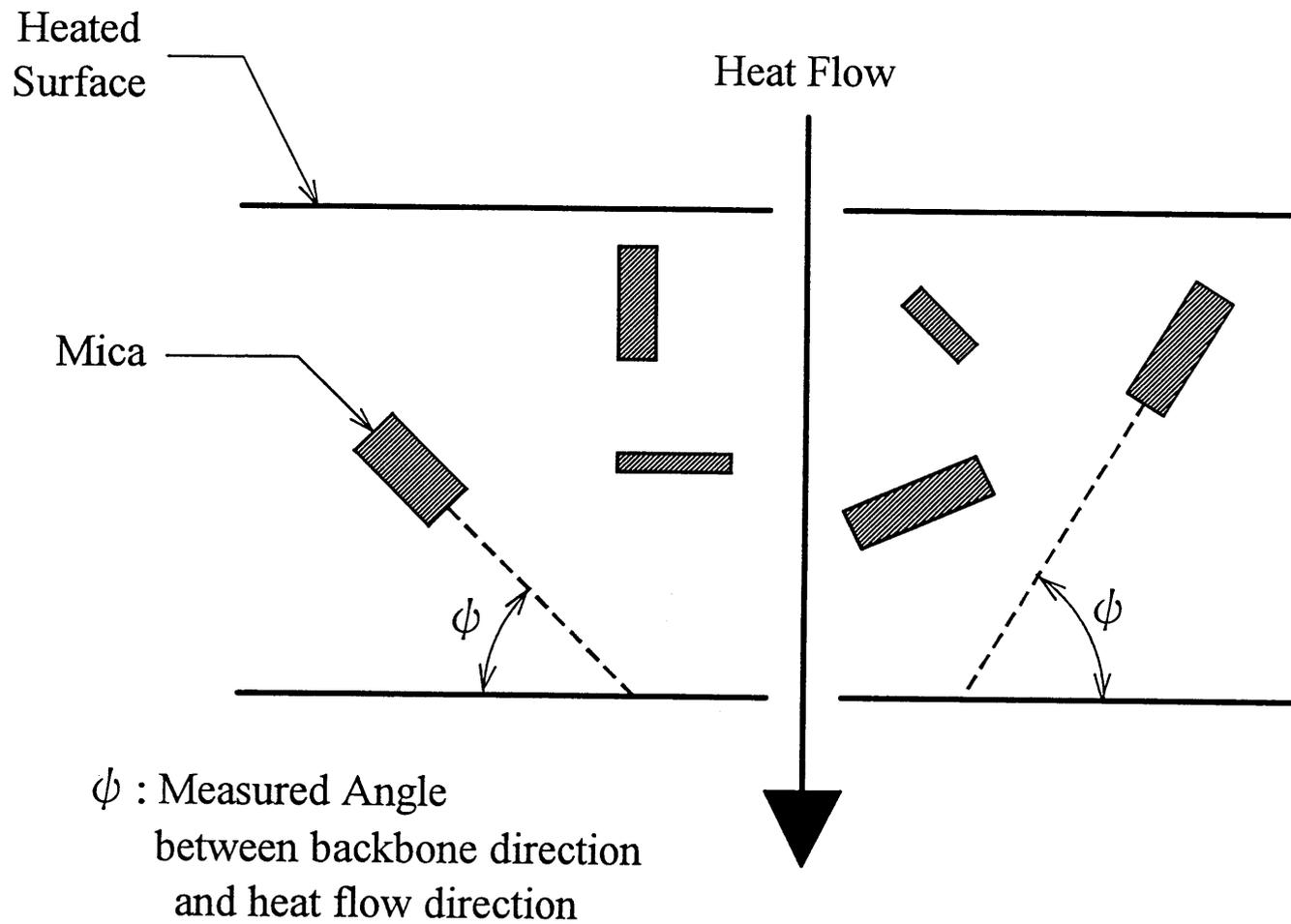


図5-1 配向角の定義

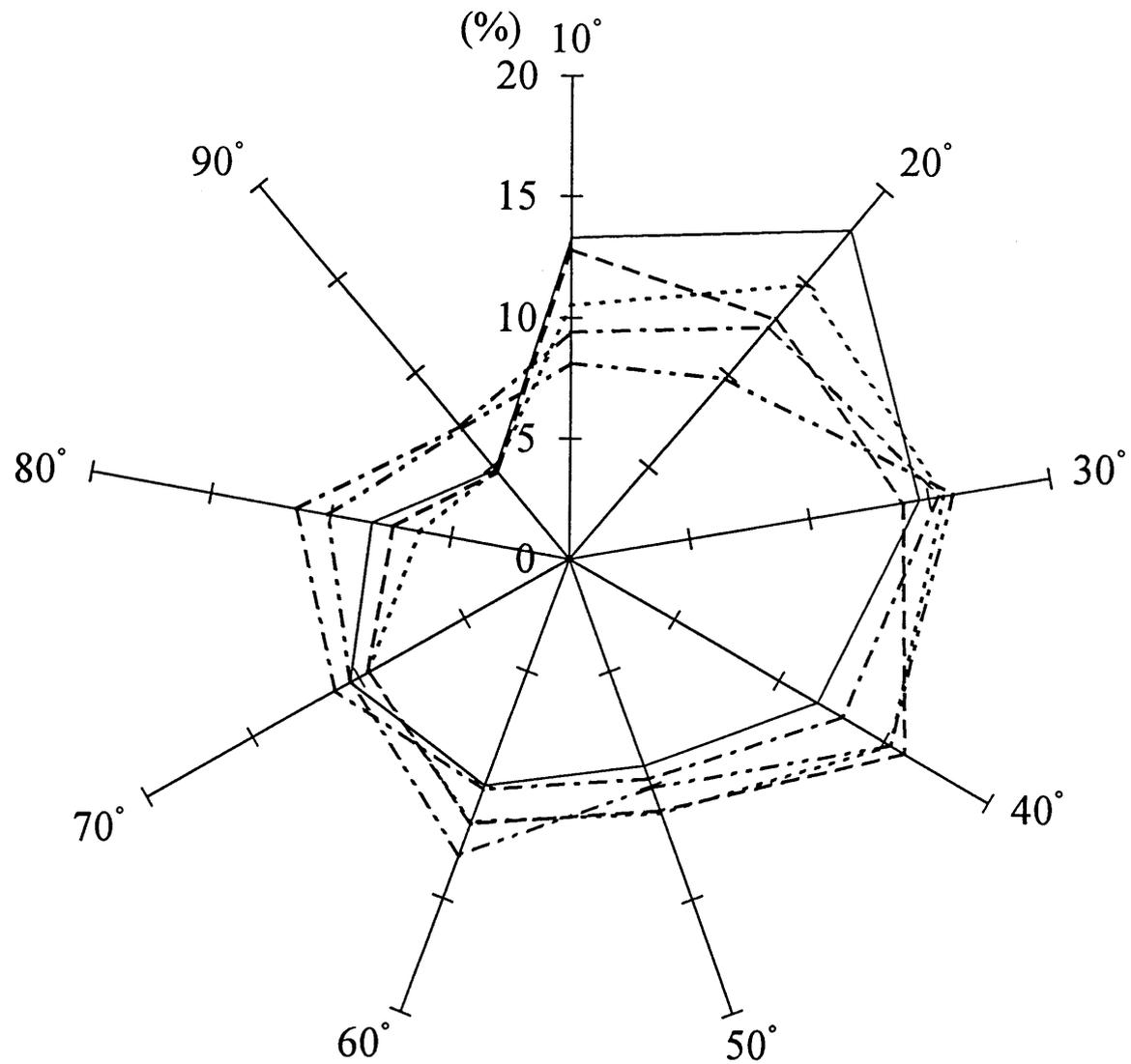


図5-2 配向角に対する粒子度数分布の例(10°刻み)

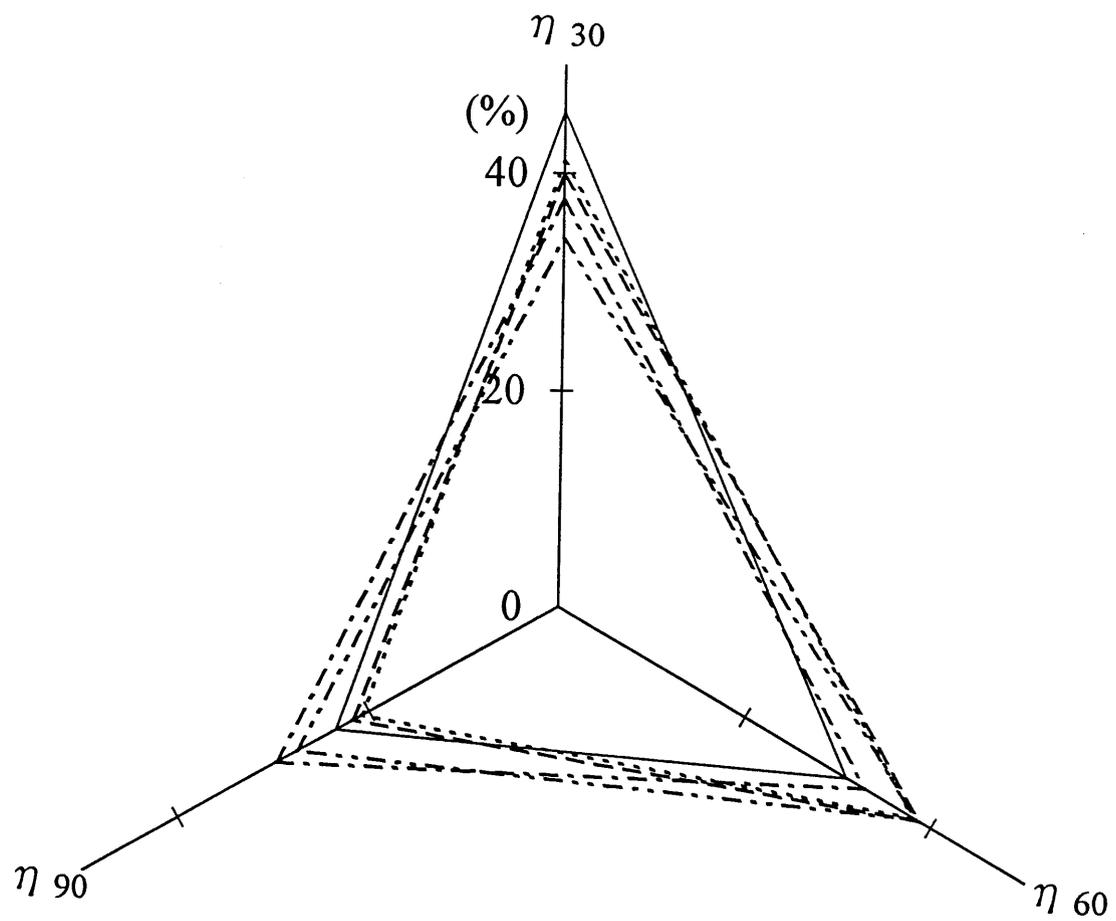


図5-3 配向角に対する粒子度数分布の例(30°刻み)

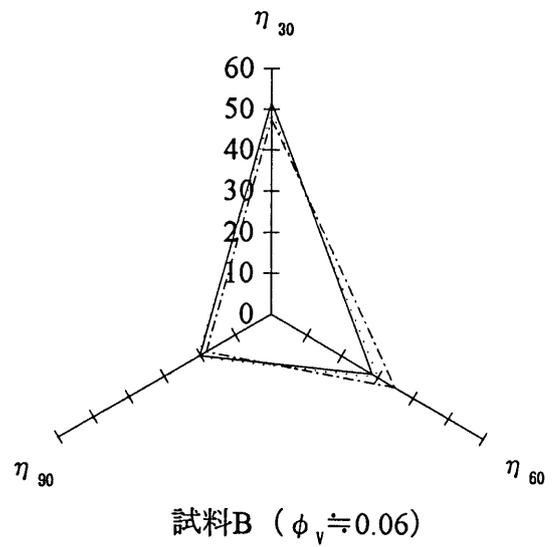
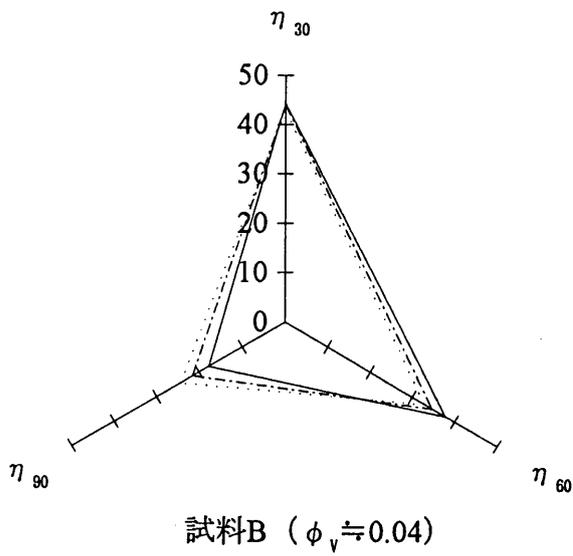
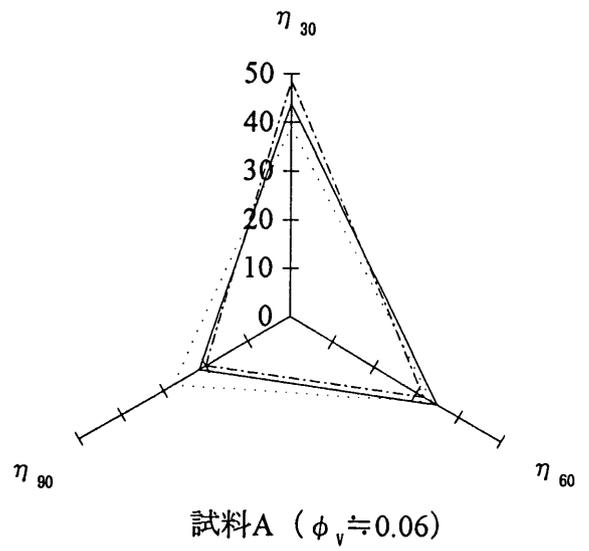
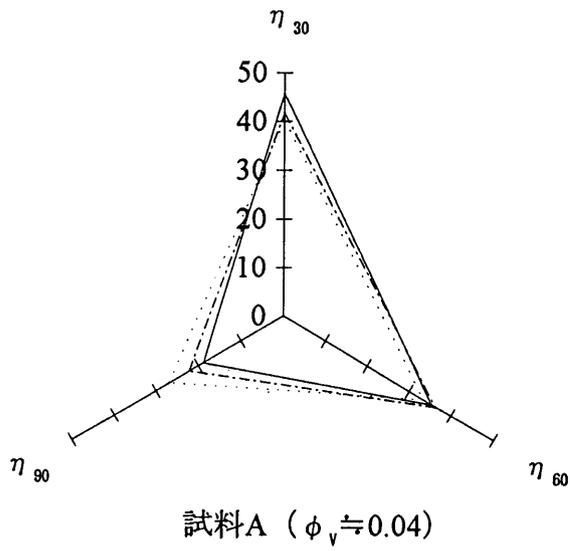
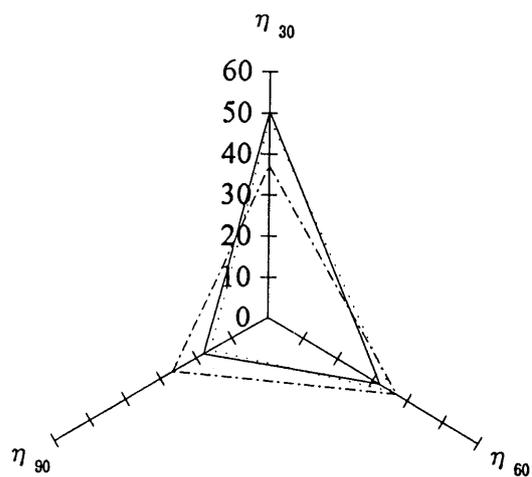
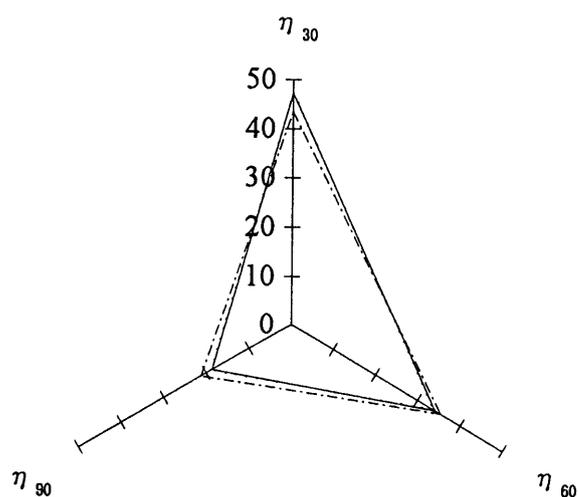


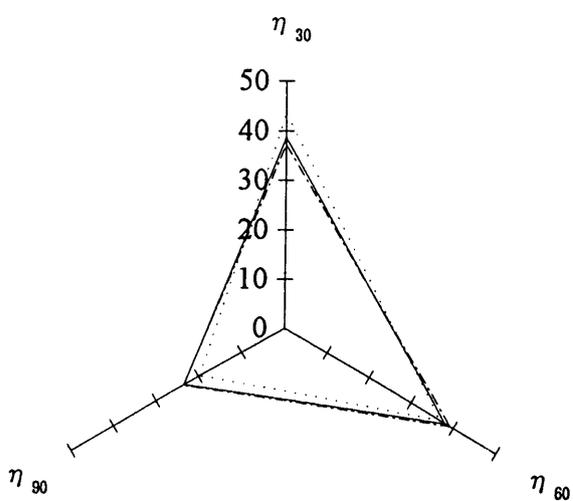
図5-4 レーザフラッシュ法試料の3断面の配向



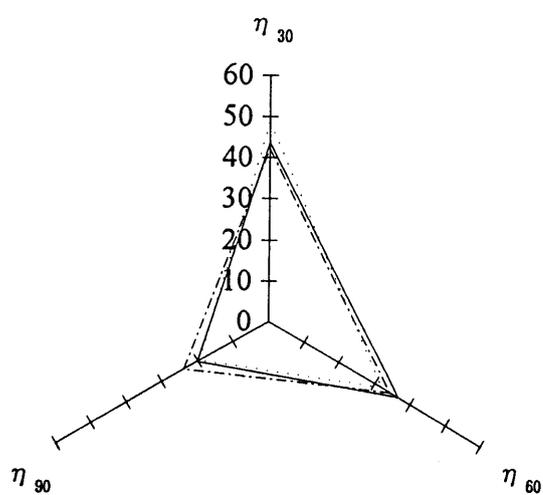
試料A ($\phi_v \approx 0.04$) の断面1



試料A ($\phi_v \approx 0.06$) の断面2



試料B ($\phi_v \approx 0.04$) 断面1



試料B ($\phi_v \approx 0.06$) の断面2

図5-5 平板熱流計法試料の同一断面3区画の配向

の粒子配向を代表するものとみなす。

5.2.3 配向体積分率の定義

画像解析によりマイカ粒子の配向を定量化することはできたが、この配向率で直ちに熱伝導率との関係を議論することはできない。配向率はあくまでもある試料のマイカ粒子のうち特定方向へ配向したものの割合を示すにすぎないから、個々の試料に対してのみ意味を持つだけで、全ての試料に共通する配向の尺度には成り得ない。一方、前章の結果によれば分散粒子体積分率の増加とともに熱伝導率も増加することは、マイカを混合した場合にも観察されたことであるから、配向の影響を加味して熱伝導率変化を議論する場合にも、依然として粒子の体積分率の影響を何らかの形で考慮すべきであることは疑いを入れない。以上の議論をまとめれば、粒子体積分率と各配向率との積、すなわち粒子配向体積分率を熱伝導率の変化を説明する新たな因子として採用することが適当であることが分かる。この粒子配向体積分率はある方向に配向したマイカ粒子の体積分率となるからである。

5.3 配向体積分率と熱伝導率

図 5-6, 5-7 に、測定した熱伝導率と配向体積分率との関係を示す。ただし、ここに示す熱伝導率は母材の熱伝導率を用いて規格化した無次元熱伝導率である。また、図中の直線は測定値の最小自乗回帰線である。一見して、 90° 配向体積分率との相関が極めて強いことが窺われる。ちなみに各配向体積分率と熱伝導率との(全)相関係数を求めると、表 5-1 のようになる。これを見ても、 90° 配向体積分率との相関の強さは明らかであるが、さらに偏相関係数を求めるとこのことはいっそう際だつ。偏相関係数とは、例えば 90° 配向体積分率と熱伝導率との相関を見るとき、熱伝導率に対する 60° および 30° 配向体積分率の影響を除去して、 90° 配向体積分率のみとの相関の強さを示すものである。実際、測定された熱伝導率の値には全ての配向が影響しており、単純に熱伝導率と各配向体積分率との間の相関係数だけでその影響を評価することはできないであろう。表 5-2 にはこの偏相関係数を示す。 90° 配向体積分率との偏相関係数は 0.6 以上、これに対して

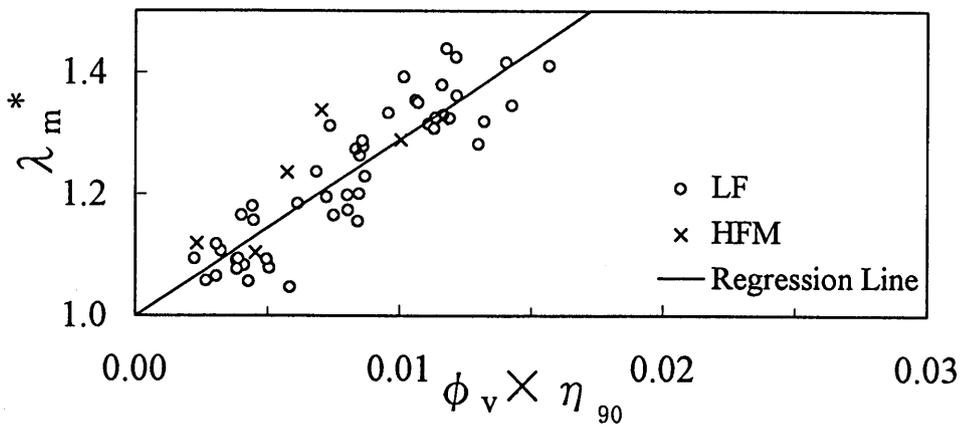
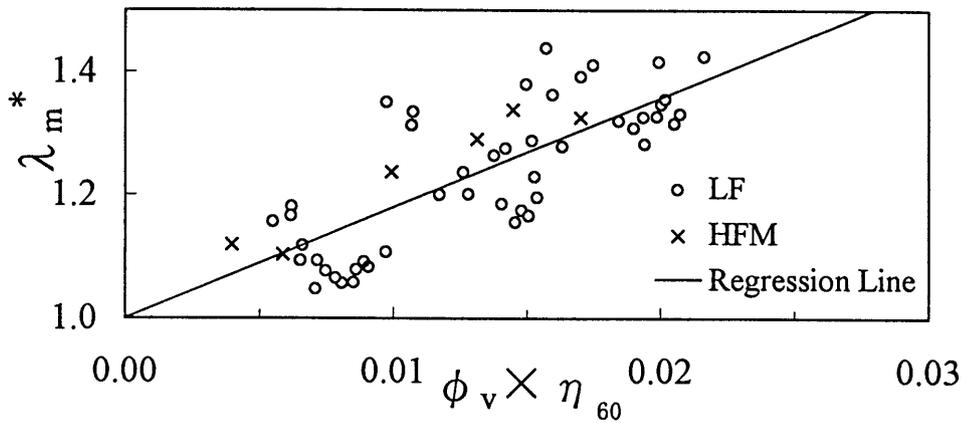
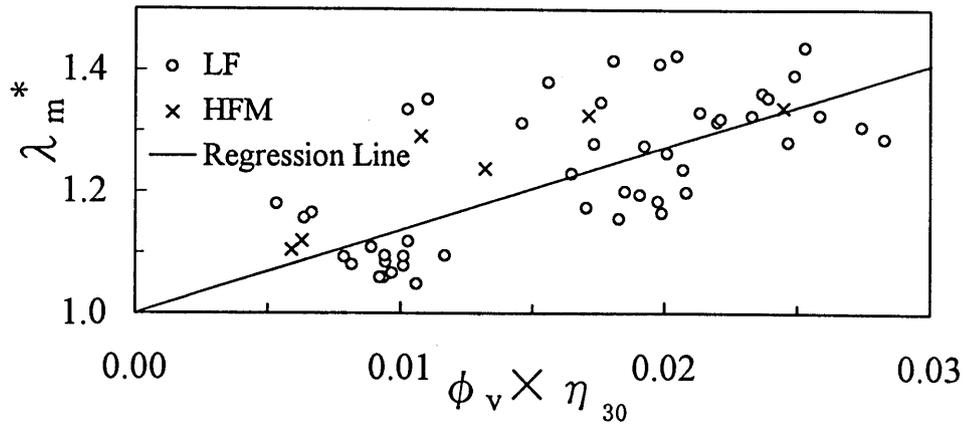


図5-6 試料Aの規格化熱伝導率と各配向体積分率

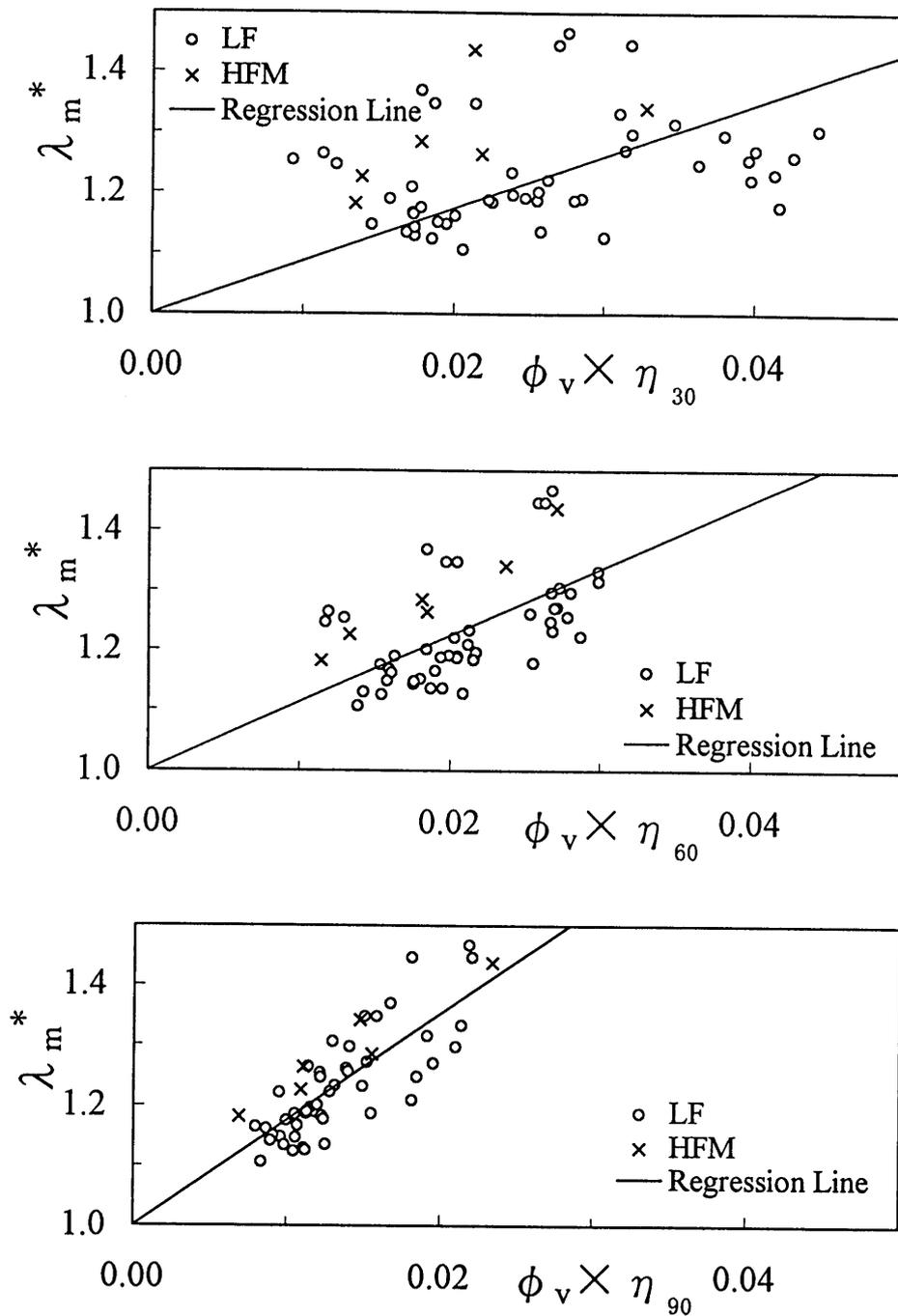


図5-7 試料Bの規格化熱伝導率と各配向体積分率

表5-1 規格化熱伝導率と配向体積分率の
全相関係数

	A	B
$\lambda_m^* - \phi_v \eta_{30}$	0.722	0.357
$\lambda_m^* - \phi_v \eta_{60}$	0.804	0.602
$\lambda_m^* - \phi_v \eta_{90}$	0.895	0.829

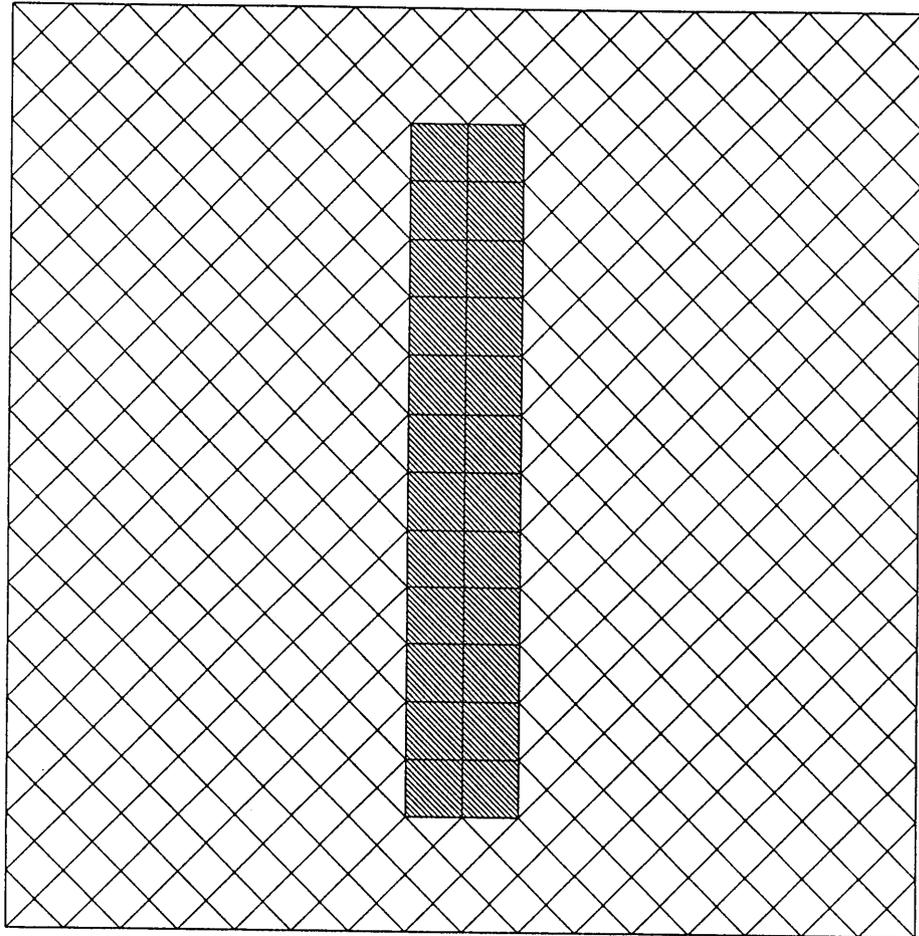
表5-2 規格化熱伝導率と配向体積分率の
偏相関係数

	A	B
$\lambda_m^* - \phi_v \eta_{30}$	0.215	-0.005
$\lambda_m^* - \phi_v \eta_{60}$	-0.122	-0.020
$\lambda_m^* - \phi_v \eta_{90}$	0.678	0.634

30° および 60° 配向体積分率との偏相関係数はほぼ 0.2 以下であり、90° 配向体積分率に対する偏相関係数が極めて大きい。以上の結果から、熱伝導率の増大については、90° 配向が強い影響を有することが明らかになった。一方、30° と 60° 配向については明確な相関関係は見いだせないが、何らかの影響はあるはずであり、その寄与度は他の方法によって検証を進める必要があると考えられる。

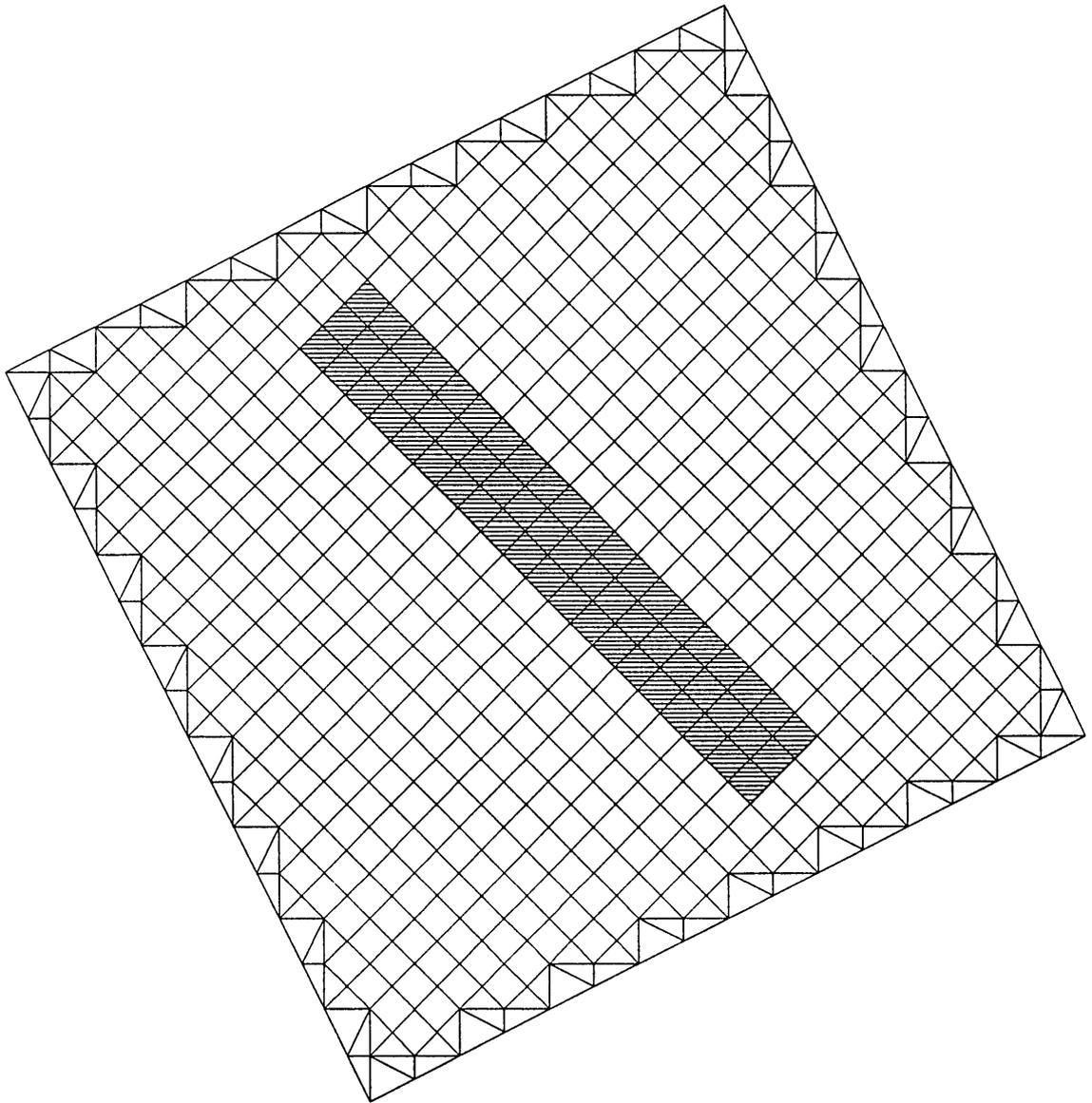
5.4 数値計算による熱伝導率への微細構造の影響評価

本節では二次元ユニットセルモデルと 50×50 ランダムモデルを用いた数値計算により混合物の熱伝導率に対する粒子の形状・配向・熱伝導率異方性の影響評価を行い、さらに 90° 以外の配向の相対的な影響評価を行う。ユニットセルとしては図 5-8 に示す 6 種類を用い、これを通過する熱流には図に示すような 2 方向を与える。例えば、最初のセルには 0° および 90° の二つの配向に相当する熱流を与えることができる。ただし 45° 配向は 1 方向のみである。また、ユニットセル内のマイカはいずれも長形状であるが、これは電子顕微鏡写真からも明らかのように軸断面、すなわち熱流方向断面においてマイカ薄片の側面が露出している例がほとんどであることから、ユニットセルもマイカが側面を露呈している状態を想定したためである。従ってマイカの熱伝導率の測定結果から、長手方向の熱伝導率を $5.5\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、幅方向の熱伝導率を $0.67\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ とする。マイカの体積分率はいずれのセルでも同じく 0.09375 であり、またマイカの形状はすべてのユニットセルにおいてその長手方向の投影長がセルの一辺に対して一定の割合になるように定めた。このことを模式的に示すのが図 5-9 である。ここでは、その割合を 0.75 としている。ユニットセルモデルとしては、図 5-10 のようにマイカの大きさを一定とするものと、このようにセル境界から常に一定の距離までをマイカが占有するものの二通りが考えられるが、ランダムサイズのマイカを混合した今回のような場合には、図 5-9 のようなセルが分散粒子の均一分布をよりよく反映しているものと考えた。またランダムモデルは形状の影響を排してマイカ粒子の熱伝導率異方性の効果を評価するためのものであり、前章の図 4-9 に示す 10 種類を使用し、マイカの配向は 0° 及び 90° の 2 通りとする。マイカの断面形状が正方形であるため、5.2 節で定義したような配向はあり得ないが、熱流方向の熱伝導率が小



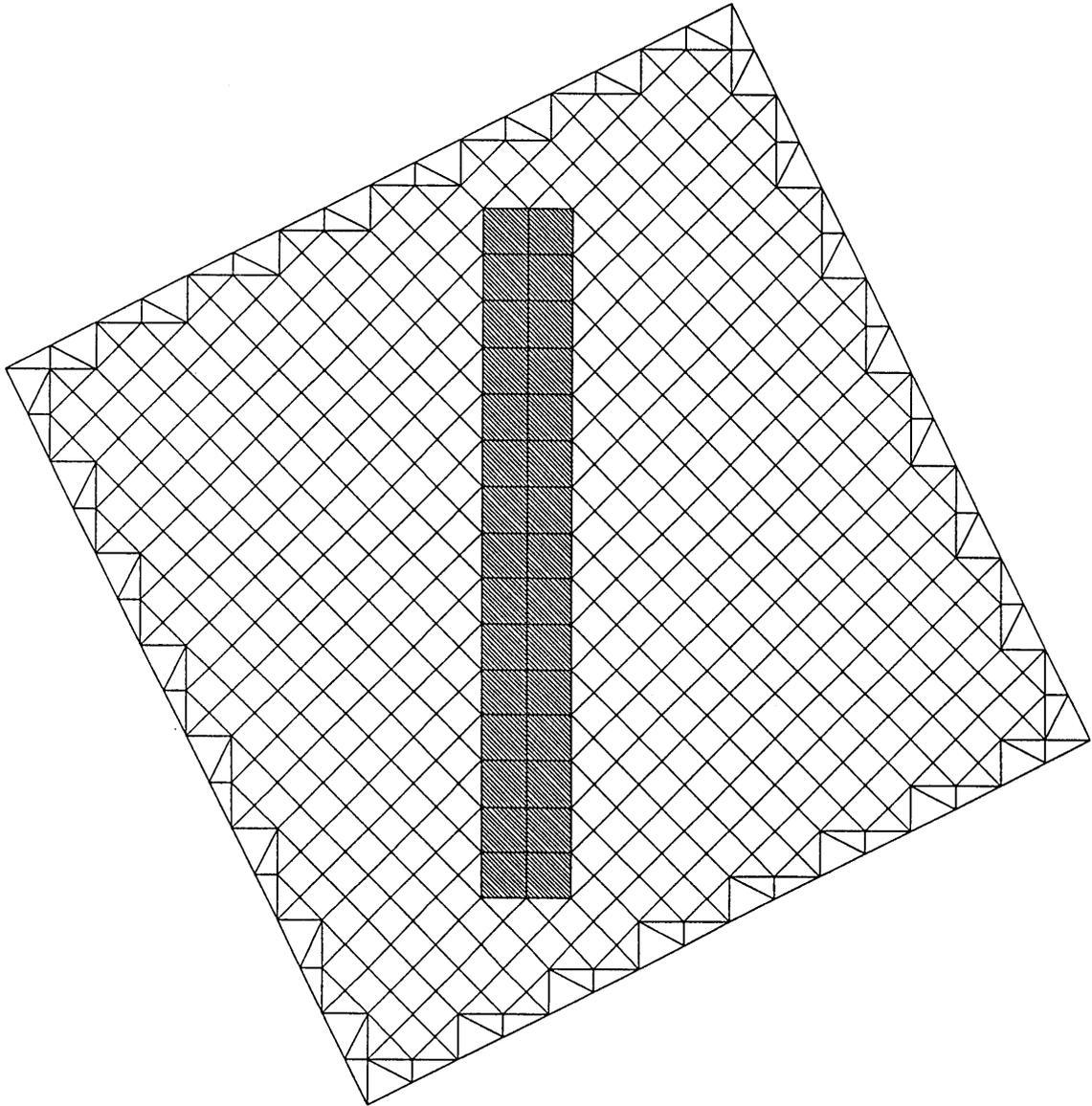
(0°, 90°)

図 5-8 ユニットセル



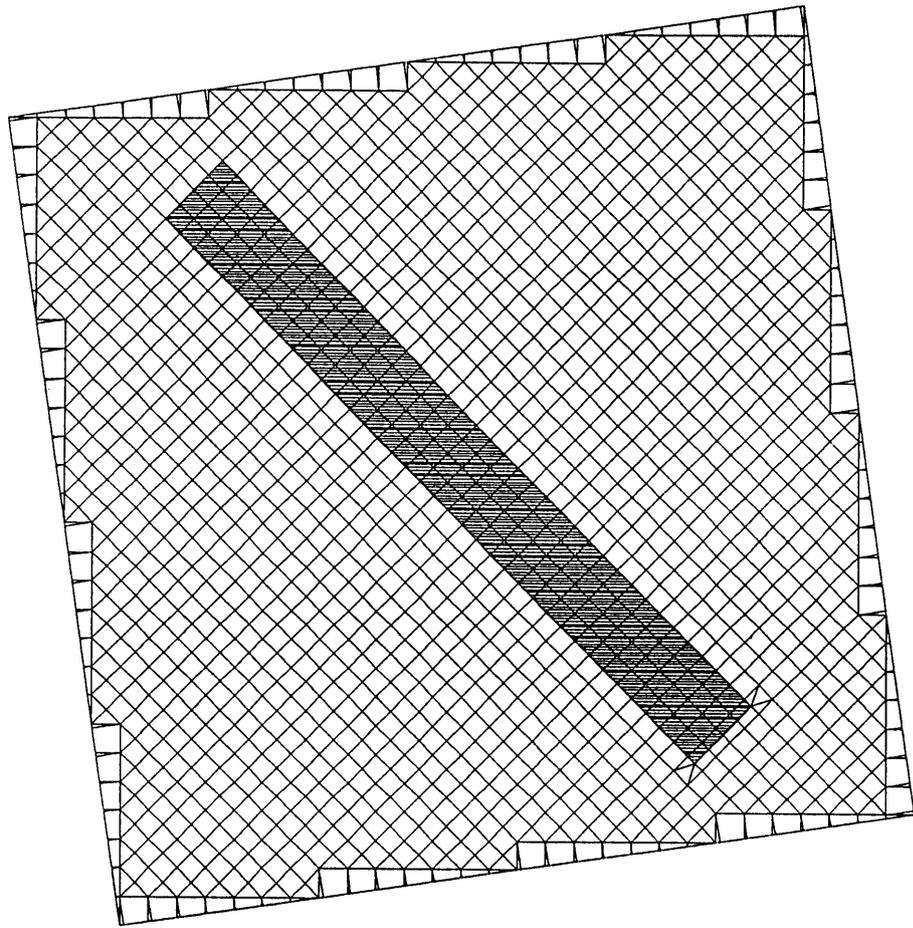
(18°, 72°)

図 5-8 ユニットセル



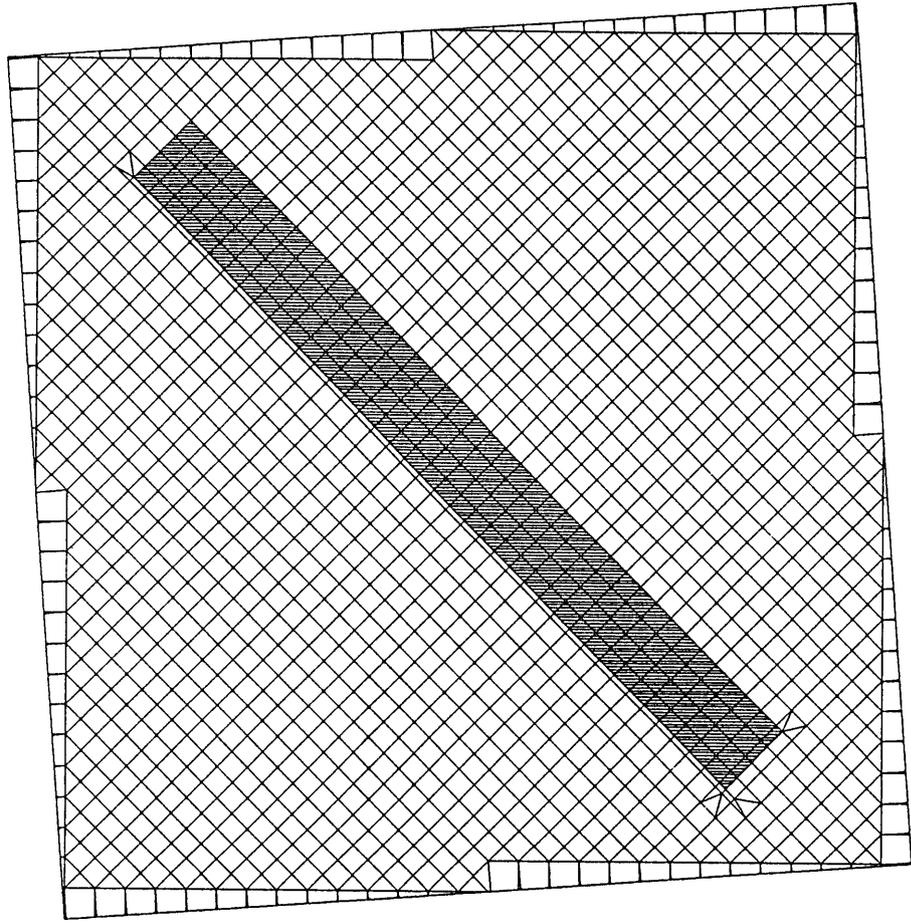
(27°, 63°)

図 5-8 ユニットセル



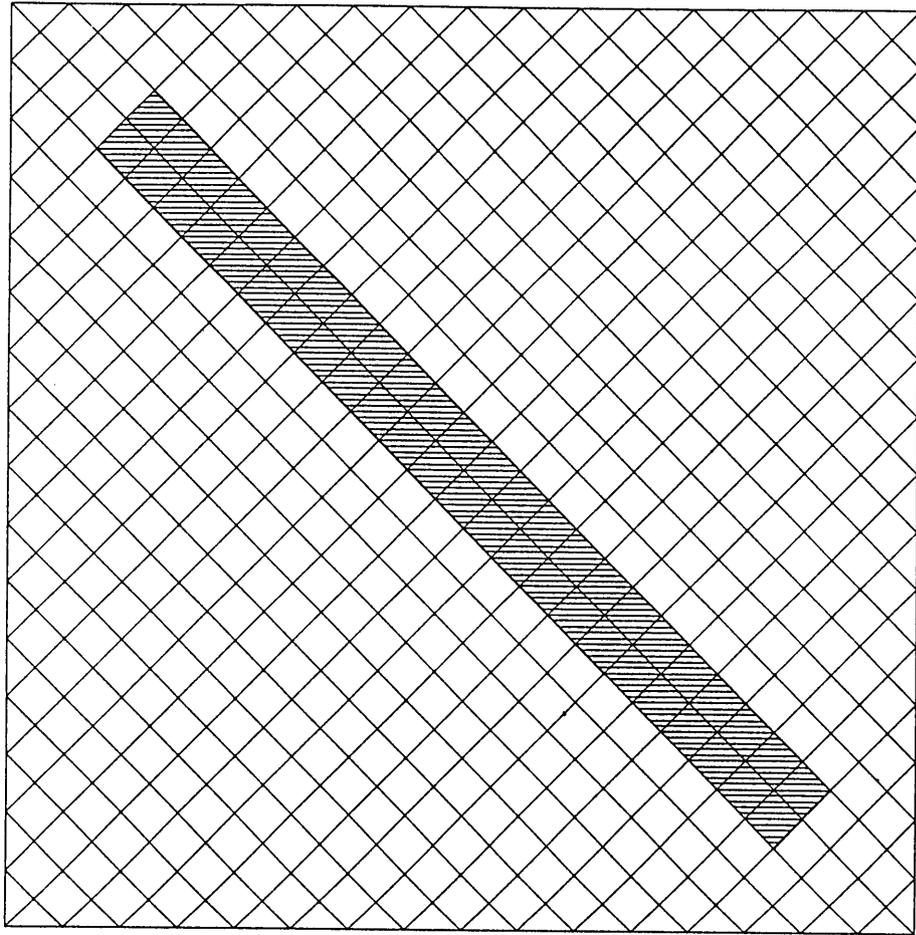
(37°, 53°)

図 5-8 ユニットセル



(41°, 49°)

図 5-8 ユニットセル



(45°)

図 5-8 ユニットセル

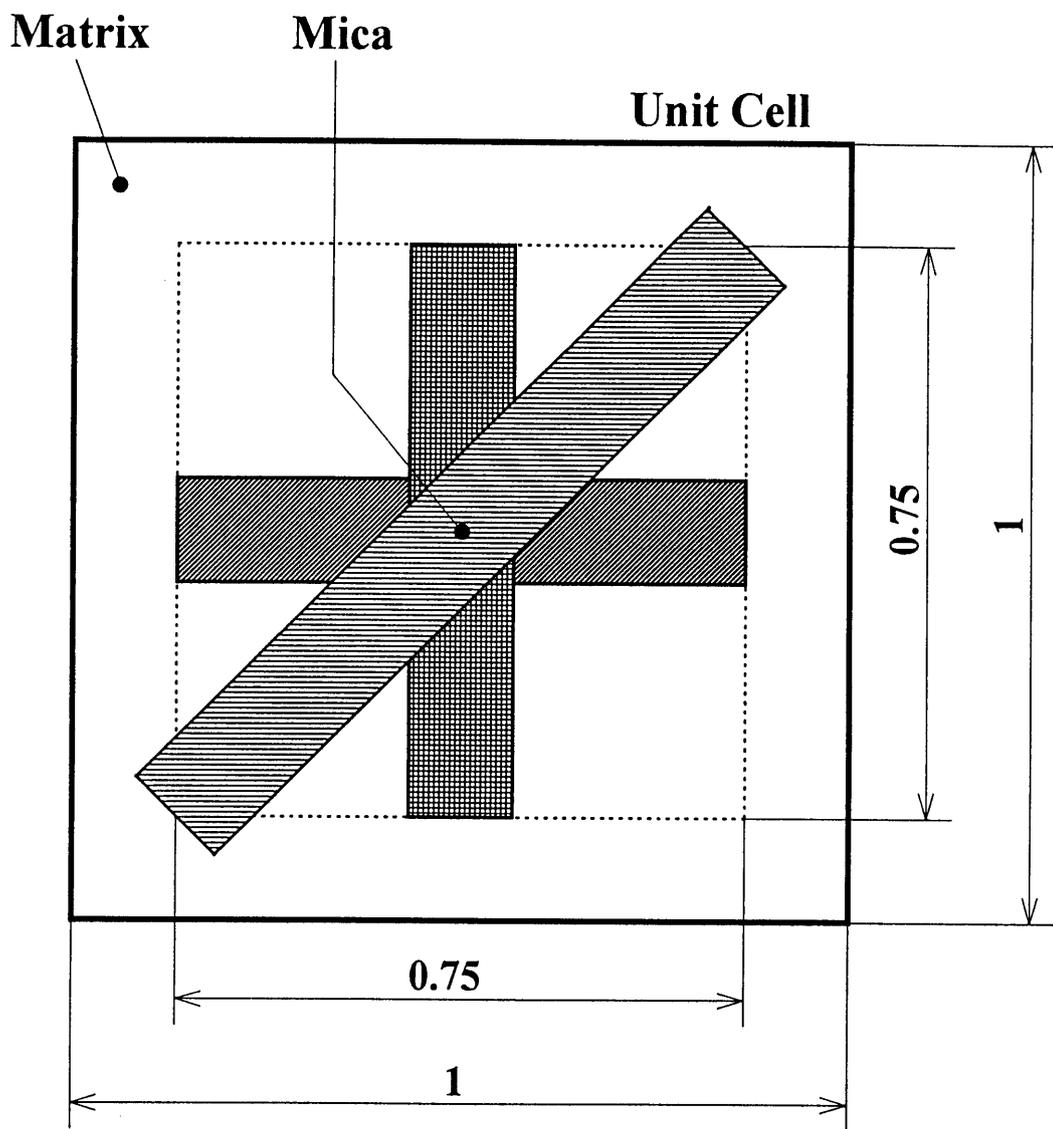


図5-9 ユニットセルの構成(1)

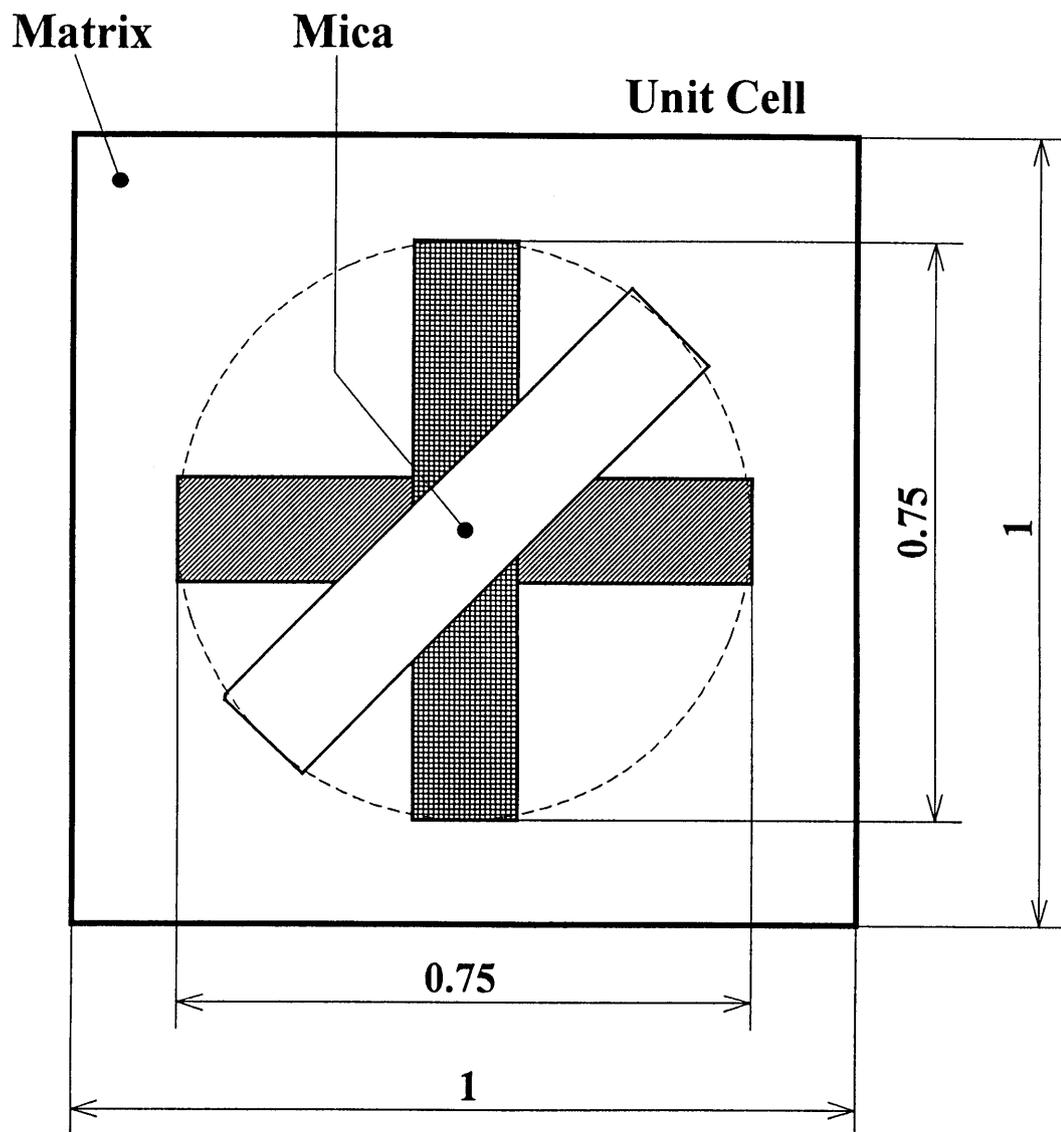


図5-10 ユニットセルの構成(2)

さく($0.67\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), これと直交する方向の熱伝導率が高い($5.5\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)場合を 0° 配向, その逆の場合を 90° 配向とする. これらのモデルにおいて, 側面を断熱し高温面温度を 36°C , 低温面温度を 4°C として全体が安定した定常温度分布になるまで繰り返し計算を行い, 最終的に得られた温度分布から入出熱量をそれぞれ計算し, 熱伝導率を算出する.

5.4.1 マイカ粒子の形状・配向・異方性の影響

図 5-11 はランダムモデルによって得られた混合物の規格化無次元熱伝導率である. これによると体積分率 $8.5\sim 10\%$ 程度において正方形断面のマイカがランダムに分布した場合, 0° 配向と 90° 配向とでは, 90° 配向の方が幾分大きい熱伝導率を示し, また, 体積分率の増加とともに熱伝導率も増大の傾向を示すことが分かる. ただしこれらの差異はいずれも極めてわずかである. 一方, 図 5-12 はユニットセルの無次元熱伝導率である. なお, この段階では図 5-8 に示す全てのユニットセルは用いておらず, $0, 27, 45, 63, 90^\circ$ の各配向における値を, マイカを配置した場合, マイカの部分に熱伝導率 $5.5\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ の等方性物質(高熱伝導性等方性)を配置した場合, ならびに熱伝導率 $0.67\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ の等方性物質(低熱伝導性等方性)を配置した場合の 3 通りについて示している. これによれば, 低熱伝導性等方性の場合には配向によって熱伝導率がさほど変動しないのに対し, 高熱伝導性等方性の場合及び異方性(マイカ)の場合には配向角の増大によって熱伝導率が著しく増加することが分かる.

以上の結果を要約すると, 次のようにいえる. まず, マイカの異方性を考慮した場合においても, マイカ形状に方向性がないときはその配向が混合物の熱伝導率に及ぼす影響は小さい. 分散粒子の形状に方向性があるときは, 配向によって熱伝導率はより大きく変化するようになるが, その場合でも低熱伝導性等方性物質を混合した場合の熱伝導率の変化はさほど大きくはない. これに対して, マイカ混合物の熱伝導率はマイカの配向角の増加によって急激に増大し, 高熱伝導性等方性物質を混合した場合とほぼ同等の挙動を示す. すなわち, マイカ粒子を混合した場合, その形状と物性の方向性, つまり, 長手方向の熱伝導率が大きく, 厚さ方向の熱伝導率が小さいという特性が配向によって急激に顕在化し混合物の熱伝導率を大きく変化させることが分かる. 従って, ウレタン-マイカ混合物にお

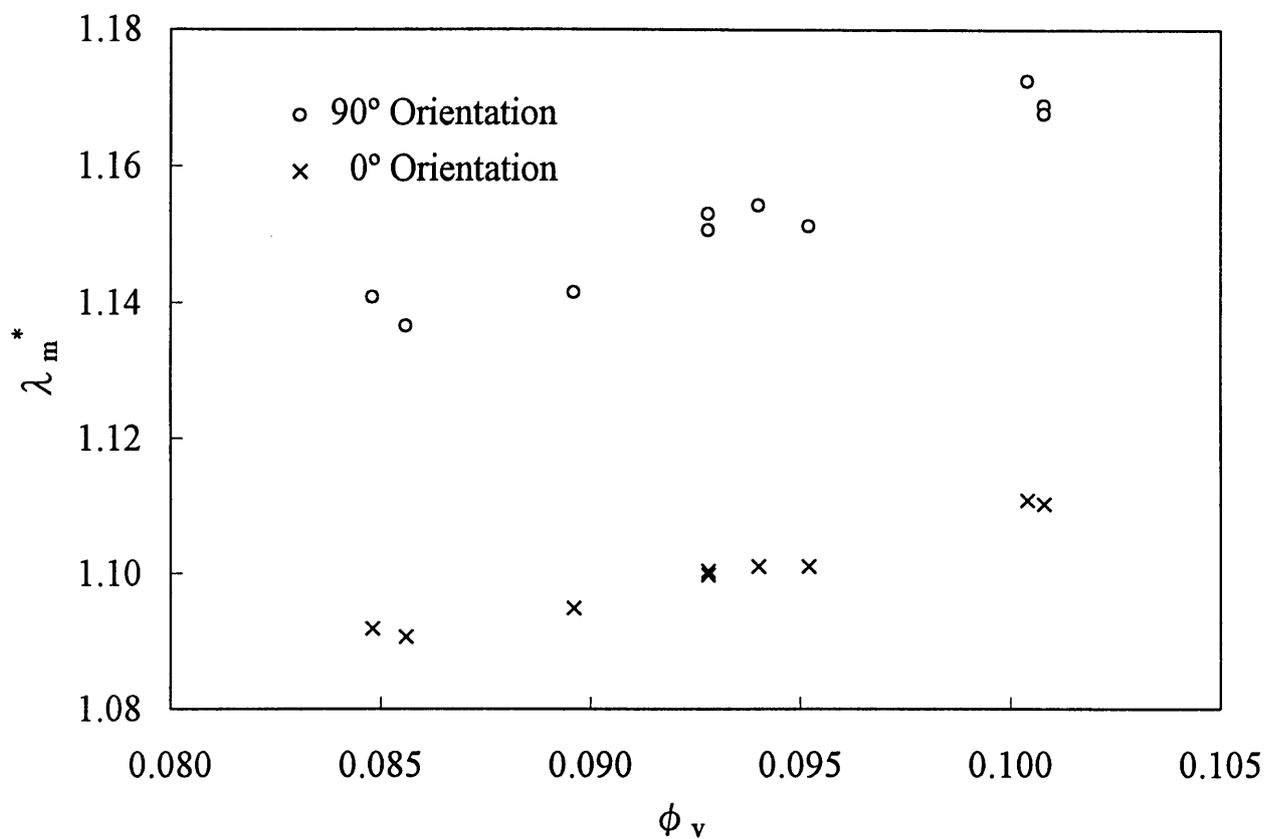


図5-11 50×50ランダムモデルにおけるマイカ異方性の熱伝導率への影響

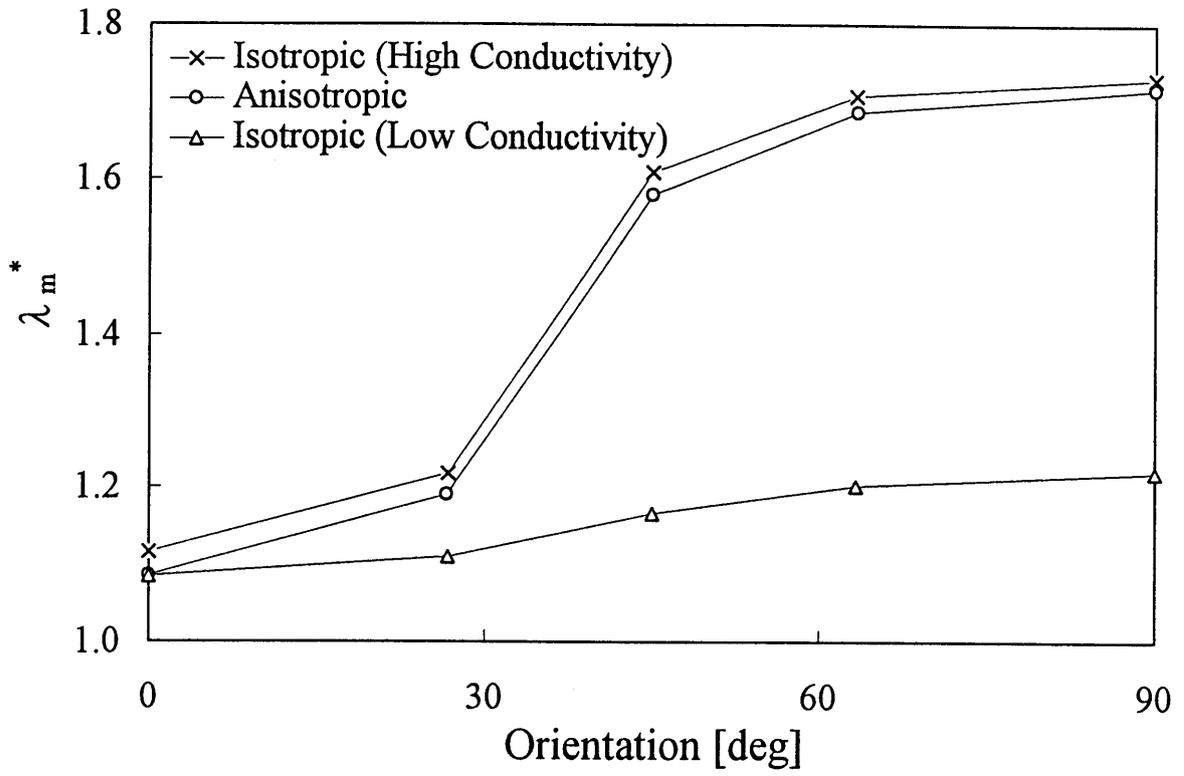


図5-12 ユニットセルモデルにおけるマイカ異方性の熱伝導率への影響

いて配向に注目してその熱伝導率を整理することは分散粒子の形状と異方性の影響を包含して熱伝導率を表現できる点で極めて効果的である。一方、数値計算によって熱伝導率を模擬する場合には、常に粒子の形状・熱伝導率異方性・配向を併せて考慮しなければならないことも明らかである。

5.4.2 各配向の影響評価と有効配向体積分率

前項の結果に基づき、粒子形状の方向性と熱伝導率の異方性を考慮したモデルによって、粒子配向の影響を詳細に検討する。図 5-13 は図 5-8 に示した全てのユニットセルの熱伝導率を配向角に対してプロットしたものである。これを見ると、まず、 60° 以上の配向では熱伝導率がほぼ最大値で飽和していることが分かる。また、 30° 以下ではユニットセルの熱伝導率は母材の熱伝導率とほとんど変わらず、この範囲では熱伝導率増大に対するマイカの寄与は無視できる程度である。また、 $30\sim 60^\circ$ の範囲では比較的単調ではあるが、熱伝導率の急激な増大が見られる。なお、 45° 配向のユニットセルの熱伝導率は最大値のほぼ 80%程度である。以上のことからマイカの配向の影響を次のように要約することができる。まず $0\sim 30^\circ$ 配向のマイカは熱伝導率の増加に寄与しない。また、 $60\sim 90^\circ$ 配向のマイカによって熱伝導率はほぼ最大値を示す。一方、 $30\sim 60^\circ$ 配向のマイカはその角度によって熱伝導率への寄与が大きく変化するが、変化の様子自体は比較的単調なので中央値である 45° の配向を熱伝導率への寄与に対して代表させることができ、その程度は $60\sim 90^\circ$ 配向の約 80%と考えられる。すなわち、 $60\sim 90^\circ$ 配向の熱伝導率増加に対する寄与を 1 とすると $30\sim 60^\circ$ 配向の寄与度は約 0.8 程度、 $0\sim 30^\circ$ 配向の寄与度はほぼ 0 となることが分かる。ところで、ここで対象とする試料はいずれも粒子体積分率が最大で 10%程度であるから、いわゆる希薄分散系とみなせる。すなわち分散粒子相互の干渉は無視できる。すると、 90° 配向と 60° 配向の粒子はそれぞれ独立に熱伝導率の増大に寄与するから、 90° 配向粒子の影響を 1 とすると 60° 配向粒子の影響は 0.8 程度となり、それらの体積分率にこの寄与度を乗じて和をとれば、熱伝導率の増大にもっとも有効なパラメータが得られることになる。

そこで、次のような配向体積分率を定義し、これを有効配向体積分率とよぶことにする。

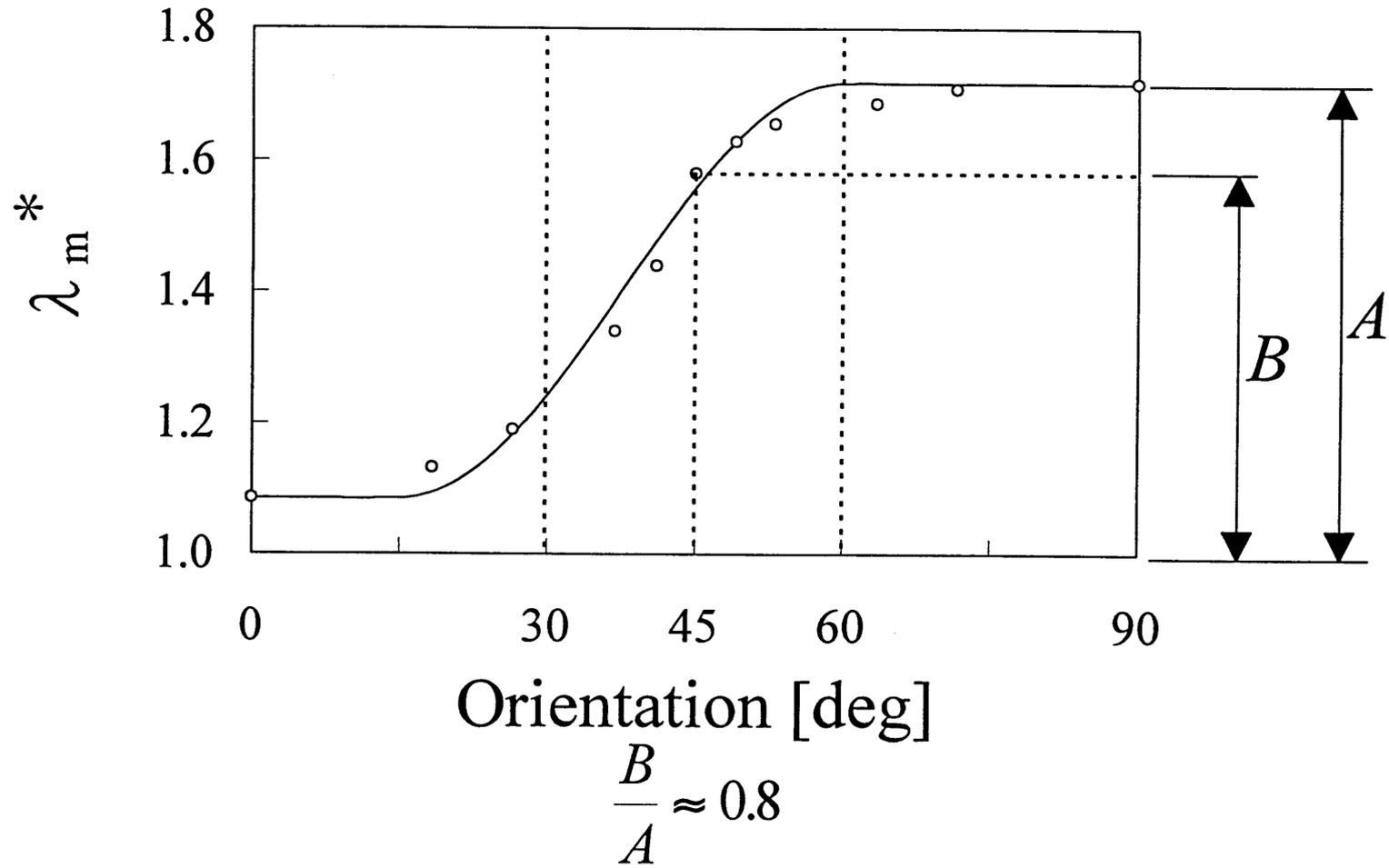


図5-13 マイカの配向による熱伝導率の変化

$$\phi_w = \phi_v (\eta_{90} + 0.8\eta_{60}) \quad \dots(5-1)$$

これまでの議論からこの ϕ_w が熱伝導率をもっとも有効に表す変数と考えられる。

5.4.3 組合せモデルによる混合物の熱伝導率の推算

本項ではユニットセルの組合せモデルを用いて、実際の試料の体積分率と配向率から熱伝導率を推算し実測値と比較する。用いるユニットセルはこれまでの検討結果をもとに 0° 、 45° 、 90° 及び母材のみの4種類とし、体積分率と各配向率に基づいてそれぞれの個数を定め、これらを9行9列の各位置にランダムに配置して計13個の組合せモデルを構成する。作成した組合せモデルは図5-14に示す通りであり、もとなる体積分率と配向率はいずれも試料Bの中から任意に抽出した13試料のものである。すでに前章においてレーザフラッシュ法背面温度応答の位置的変動を評価する際 3×3 の組合せモデルの熱伝導率を推算し、同一体積分率でも配向率によって熱伝導率が大きく振れる様子を見ることができた。本項での 9×9 モデルは粒径/試料厚さ比がほぼ $1/12$ で、幾分かは実在の試料に近く、これによって配向に対する熱伝導率の挙動を定性的に把握しようとするものである。図5-15はこのモデルによる推算値とそれに相当する実際の試料Bの実測値とを体積分率に対してプロットしたものである。体積分率0.07以上では推算値も減少傾向を示し、数値計算においても配向の影響が現れていることが分かるが、実測値との乖離は大きく、この組合せモデルによっては熱伝導率挙動の定性的把握は困難なように見える。しかし、ここで前項において定義した有効配向体積分率を用いて改めて熱伝導率挙動を見直してみると、図5-16が得られる。これによれば、推算値は有効配向体積分率に対してほぼ直線的に増大し、実測値も同様の傾向を示している。すなわち熱伝導率の増大に有効な配向の影響のみを抽出すれば、ここでの組合せモデルによって定性的に熱伝導率挙動を説明できることが分かる。図5-16の両者を直線回帰し、そのこう配をみると推算値がほぼ6.5、実測値がほぼ9.0、両者の比はほぼ1.36となる。従って、有効配向体積分率でみた場合、実際の熱伝導率の母材からの増加量はその推算値の1.36倍である。この関係を利用して推算値を修正し、実測値とともに表示すると図5-17となる。繰り返し述べたよう

Heat Flow →

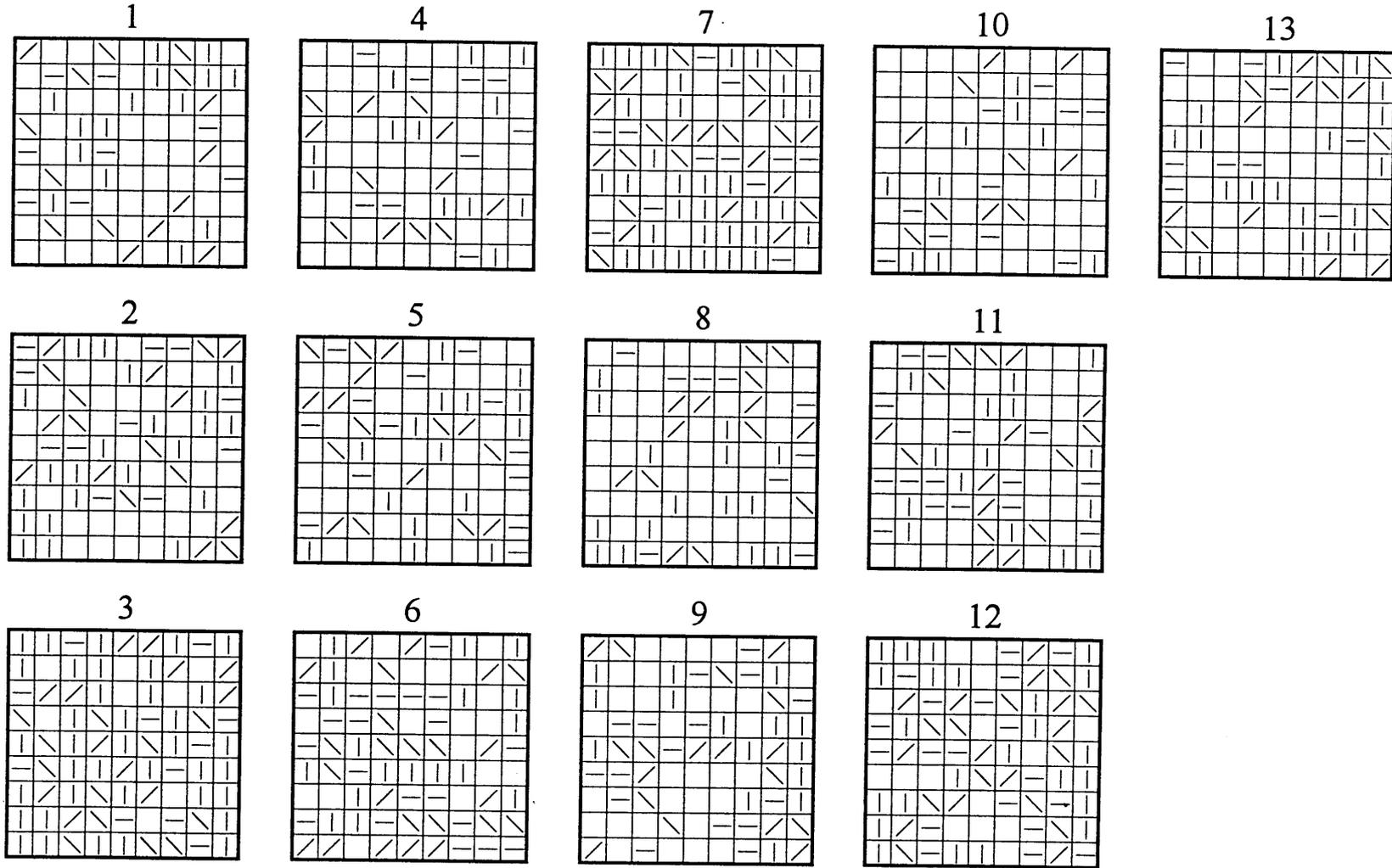


図5-14 組合せモデル

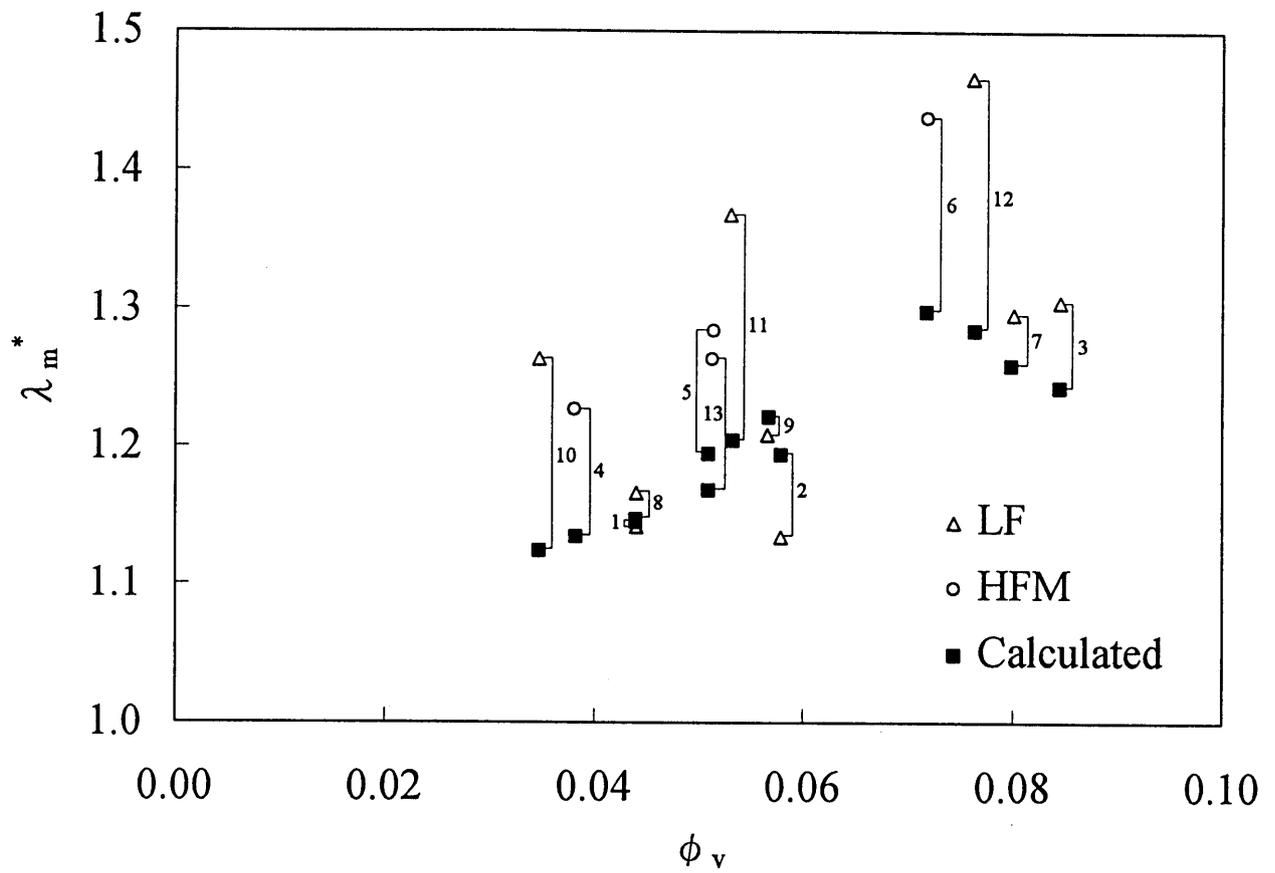


図5-15 組合せモデルによる熱伝導率の推算値と実測値の比較

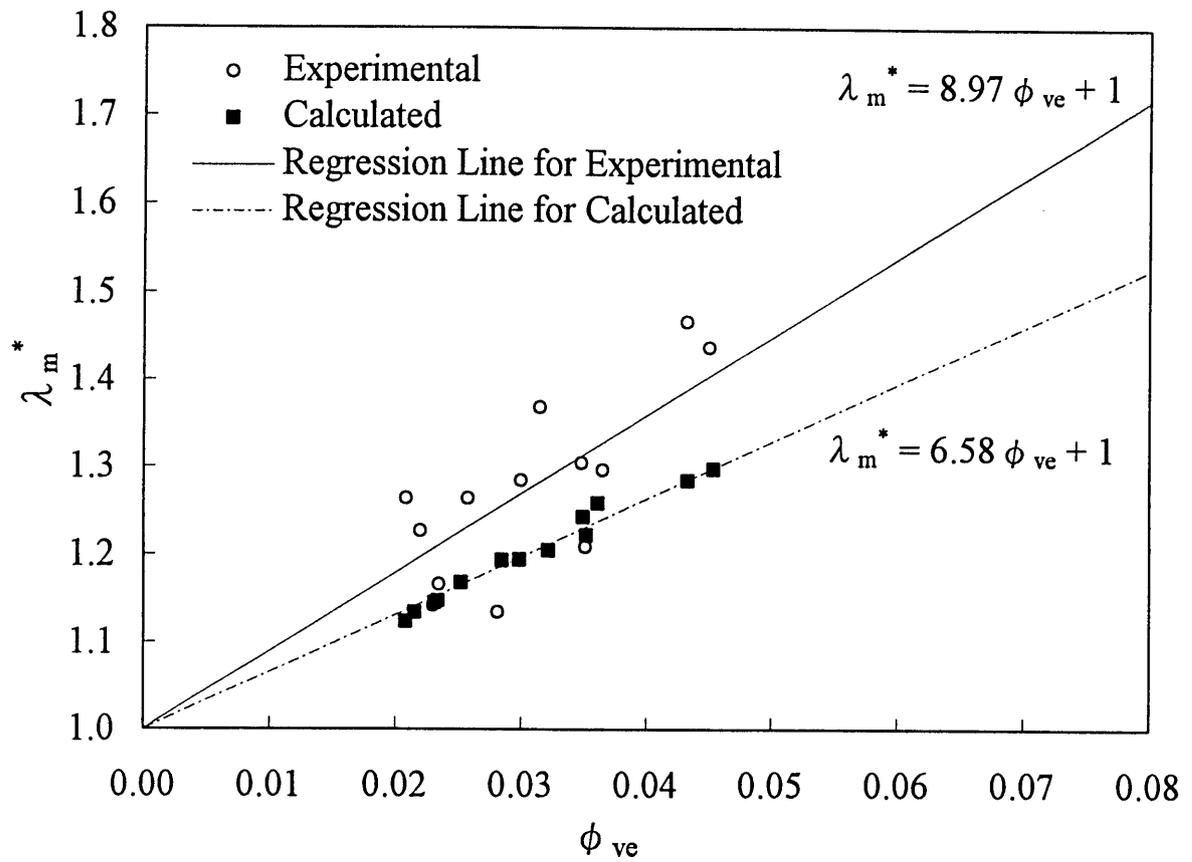


図5-16 有効配向体積分率に対する熱伝導率の変化

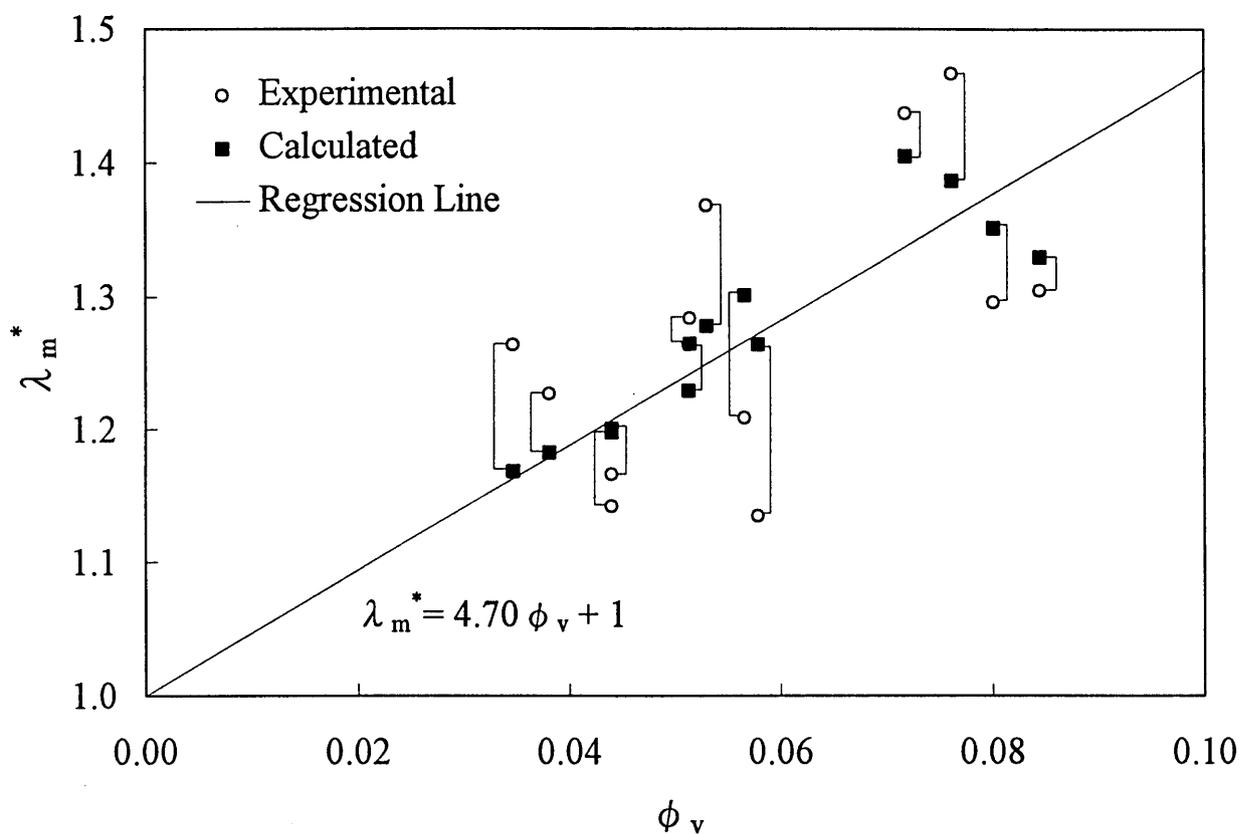


図5-17 熱伝導率の修正推算値と実測値の比較

に、体積分率だけではウレタン-マイカ混合物の熱伝導率を表現することはできないが、この修正によって実測値と推算値がほぼ一致することがこの図から窺える。

5.5 実測熱伝導率と有効配向体積分率

有効配向体積分率に対する熱伝導率挙動から、組合せモデルの熱伝導率と実測熱伝導率が定性的に一致することが明らかになった。図 5-18, 19 はこの有効配向体積分率に対する実測熱伝導率を示したものである。有効配向体積分率における係数の値(=0.8)はここで用いたユニットセルに特有の値ではあるが、それにも関わらず、試料 A, B ともにこれによって熱伝導率がうまく表されることが分かる。しかし、両者のこう配には相違があり、その他の因子の寄与がこの部分に集約されているとみられる。これまでに検討した因子は粒子体積分率と配向であり、また、母材・粒子の熱伝導率は同一の試料に固定している。さらに、粒子形状は極めて不定形であるが、これらを相似形と考えても問題はなく、その表面状態もいずれの試料でも同一と考えて差し支えない。また、希薄分散系とみなすことにより、粒子相互の干渉は無視することになると、残る因子はほぼ粒子のサイズのみとなる。従って、今後さらに異なる粒度のマイカを混合した試料の熱伝導率を測定蓄積して、粒子サイズの変化に対する熱伝導率の挙動を解明することにより、粒子サイズの寄与を評価することができれば、より精度の高い熱伝導率推算が可能になると思われるが、現状においても、粒子配向を反映した組合せモデルによってほぼマイカ混合物の熱伝導率が推算でき、また有効配向体積分率による簡明な熱伝導率の予測が可能であることが明らかになった。

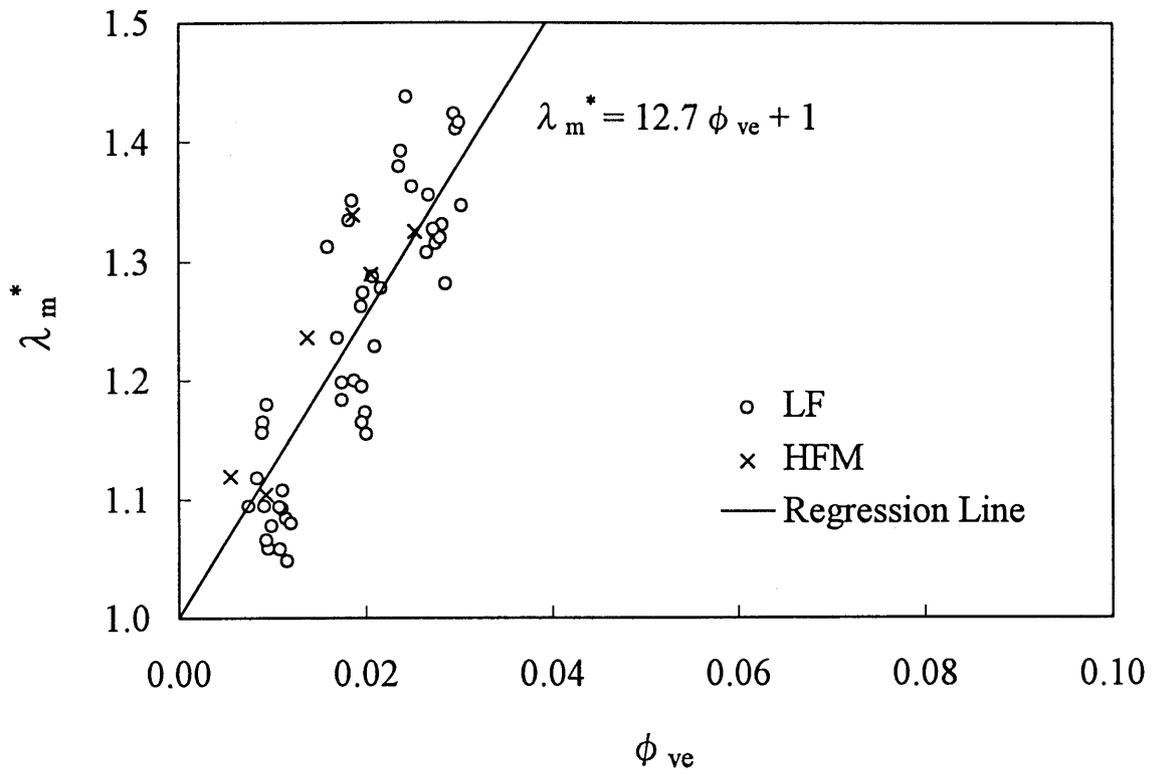


図5-18 有効配向体積分率と熱伝導率 (試料A)

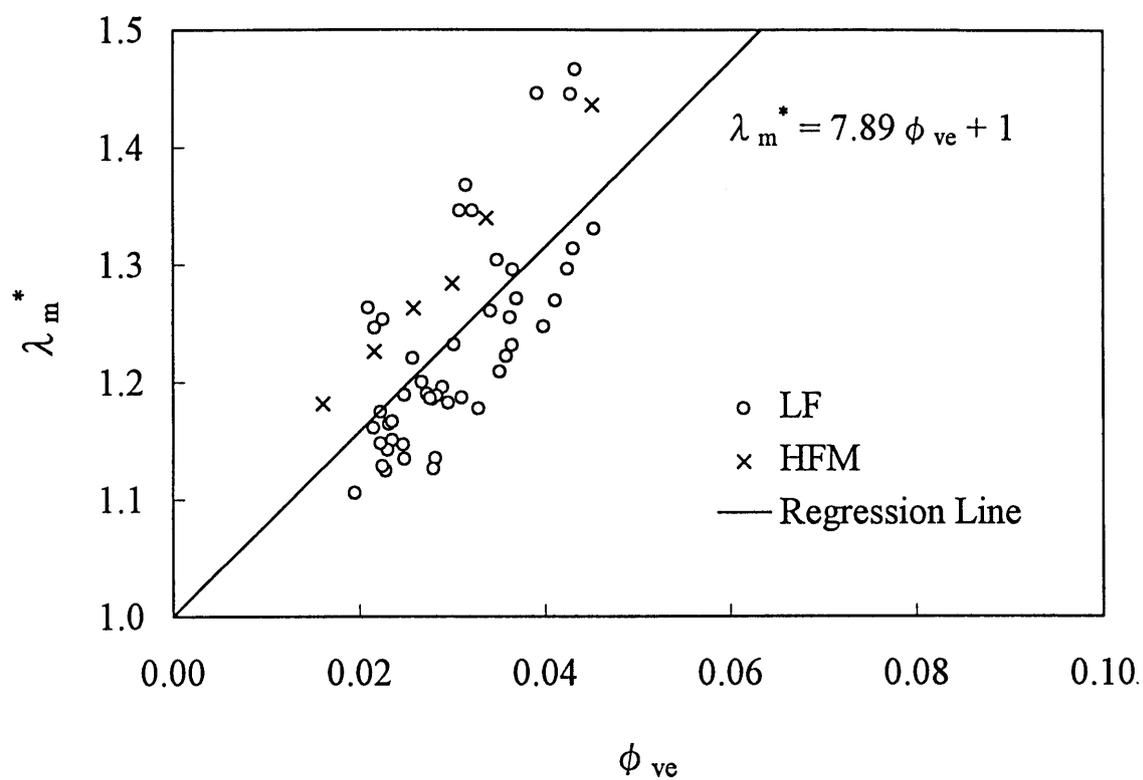


図5-19 有効配向体積分率と熱伝導率 (試料B)

5.6 本章の結論

ポリウレタン-マイカ混合物の熱伝導率測定値と微細構造の関連について検討し、粒子配向に注目して熱伝導率挙動への影響を調べ、以下の結論を得た。

(1) 試料中央断面のマイカ配向を画像処理システムによって測定し、各マイカ粒子像を熱流方向と等温面との 30° 毎の3つのクラスに分類・積算することができた。

(2) 各クラスの粒子数を割合で示した配向率と試料の体積分率との積として配向体積分率を定義し、これによって測定値を整理したところ、熱流方向に配向した粒子数が熱伝導率に極めて強く影響することが明らかになった。

(3) ユニットセルを用いた数値計算により、熱流方向と等温面との中間に配向した粒子の熱伝導率に対する寄与は、熱流方向に配向したものの80%程度、また、等温面方向に配向した粒子の寄与は無視しうる程度と評価された。

(4) 各配向の影響をまとめたパラメータとして、有効配向体積分率を定義することにより、分散粒子の粒度の違いによる回帰直線のこの配の差異は依然として残るものの、熱伝導率の測定値を簡潔な形で整理することができた。また、実際の配向を模擬した組合せモデルによってウレタン-マイカ混合物の熱伝導率はほぼ定性的に予測することができた。

以上のことから、ウレタン-マイカ混合物においてマイカ粒子の配向は熱伝導率の挙動を解明する上で、極めて有効であり、熱伝導率の推算式確立にあたって体積分率とともに第一に注目すべき因子であること、粒子サイズの影響は何らかの形で有効配向体積分率にかかる係数として推算式に含まれる可能性があること、が明らかになった。

第 6 章

結論

本研究の結論を総括的に述べる。

第1章では、まず本研究の背景をのべ、次に熱伝導率測定法、複合材料の熱伝導率推算法に関する従来の研究を特に高分子材料との関連において概観し、これに基づいて本研究の目的と具体的な内容を要約した。

第2章では、まず高分子材料の測定において従来のレーザフラッシュ法が抱えている多くの問題点を明らかにし、これを克服する手段として試料前面への受光板の配置を提案した。一般に高分子材料は熱伝導率・熱拡散率が小さく、また通常は透光性であるから、レーザ光の透過あるいは遮光性を付与した場合の試料前面の過熱損傷により、測定値に大きな誤差を伴う恐れがある。受光板はこのレーザ光の透過と試料の過熱損傷を防ぐ一方、試料に比べて極めて熱拡散率の大きい材質とすることにより完全熱伝導体とみなすことができ、試料背面の温度応答を表す原理式を過度に複雑化させる恐れもない。本研究では、受光板を含めた試料系を一次元の熱伝導方程式によって解析し、熱損失の影響を考慮した原理式を導いて、熱拡散率算出のための試料背面温度応答の解析手順を確立した。さらに実際の測定条件、すなわち試料と受光板の形状・物性を想定して、受光板を完全熱伝導体とみなすこと、試料と受光板との接合層熱抵抗を無視すること、熱損失補正における試料の二次元性、の影響を検討し、高分子材料の測定ではこれらを十分に低減させうることを示した。これによって、二層レーザフラッシュ法が高分子材料の有力な熱拡散率測定法となりうるということが明らかになった。

第3章では、前章で理論的に確立した二層レーザフラッシュ法を用いて、実際にアクリル樹脂の熱拡散率とポリウレタンゴムの熱伝導率を測定し、その有効性を検証した。この際、使用した受光板と熱拡散率既知の SUS304 を用いて試料-受光板接合層の熱絶縁係数を求め、高分子材料の測定におけるこの部分の熱抵抗の影響を評価した。また、熱損失補正法の効果を確認するため、原理式の極限としての単層試料に対する式を導き、これに基づいて高温での AXM-5Q1 グラファイトの熱拡散率測定を行い NBS の推奨値と比較した。さらに、アクリル試料の熱拡散率測定について各種の誤差要因とその関連を評価した。なお、アクリル樹脂の熱拡散率は文献値と比較し、ポリウレタンゴムの熱伝導率は文献値ならびに平板熱流計法による測定値と比較した。これによって、二層レーザフラッシュ法は実際の測定において所期の効果を発揮し、通常の高分子材料では精度 0~-5%以内で熱拡散率測定が可能

であることが明らかになった。

第4章では、二層レーザフラッシュ法と平板熱流計法によって分散系混合物の熱伝導率を測定し、Maxwell, Bruggemanの式による予測値と比較した。それをもとに、分散系混合物の熱伝導率をレーザフラッシュ法で測定することの適否と従来の推算式の限界について新たな判定を下した。ポリウレタンゴムに平均粒径 $5 \times 10^{-6} \text{m}$ 以下の炭酸カルシウムの不定形状微粒子を混合した場合、その熱伝導率は平板熱流計法だけでなく、厚さ $2 \times 10^{-3} \text{m}$ 程度の試料を用いたレーザフラッシュ法によっても測定可能であり、Bruggemanの式によって十分な精度で推算可能であることが明らかになった。一方、これより粒度の粗い平均粒径 $18 \times 10^{-6} \text{m}$ と $7 \times 10^{-6} \text{m}$ の2種類のマイカを混合したポリウレタンゴムの熱伝導率は平板熱流計法とレーザフラッシュ法の測定値の間に明確な一致が見いだせず、またMaxwellの式では推算できないこと、電子顕微鏡による微細構造の観察によればマイカの形状に伴う大きさと配向が熱伝導率に強く寄与すること、ランダムモデルとユニットセルの組合せモデルによる数値計算によればレーザフラッシュ法による測定結果は試料の巨視的均質性を反映し平板熱流計法の測定結果と同列に扱える値であること、が明らかになった。従って、形状と物性に方向性を有する粒子を混合した場合でも、レーザフラッシュ法による熱伝導率測定が可能であること、その熱伝導率の評価には粒子の大きさと配向の寄与を考慮する必要があることが判明した。

第5章では、前章までの結果をもとにポリウレタン-マイカ混合物の熱伝導率をマイカの配向を考慮した形で整理する手法を検討した。まず、微細構造の電子顕微鏡写真をコンピュータ画像解析システムによって解析し、等温面と熱流方向とがなす 90° の範囲を3等分した 30° ごとの配向粒子数を積算し、それぞれの配向粒子の体積分率すなわち配向体積分率を求め、熱伝導率との関係を整理した。その結果、熱流方向に配向した粒子の体積分率が分散系混合物の熱伝導率に最も強く寄与することが判明した。一方、数値計算の結果、マイカの熱伝導率異方性、形状の方向性及び配向は相補的に混合物の熱伝導率に寄与し、熱伝導率推算のためには常にこれらを併せて考察する必要があること、これを考慮したユニットセルによる検討の結果、 0° 、 45° 、 90° に配向したユニットセルの組合せモデルによって、混合物の熱伝導率が定性的に把握できることが明らかになった。これらの考察をもとに実測熱伝導率を整理したところ、各配向の寄与度を考慮した有効配向体積分率によっ

て熱伝導率が簡潔に表現できることが判明した。

以上述べたように、本研究においては、高分子材料の熱拡散率・熱伝導率の有力な測定法として二層レーザフラッシュ法を理論的・実験的に確立した。また、この方法により粒子の形状・物性に方向性があっても分散系混合物の巨視的均質性を反映した熱伝導率を測定できることを明らかにした。さらに、ポリウレタン-マイカ混合物の熱伝導率の推算式には粒子配向を考慮した粒子体積分率が重要な因子として含まれ、これによって従来よりも精度の高い熱伝導率推算が可能になることを明らかにした。

第2章, 第3章の記号

a	: 試料半径	[m]
A_1	: 式(2-16)で定義される関数	
A_2	: 式(2-17)で定義される関数	
Bi	: ビオ数	
Bi_r	: 円筒座標系での試料半径に基づくビオ数	
Bi_x	: 円筒座標系での試料厚さに基づくビオ数	
C	: 比熱	$[J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$
D_1	: 式(2-6)で定義される関数	
D_2	: 式(2-7)で定義される関数	
D_3	: 式(2-21)で定義される関数	
D_4	: 式(2-22)で定義される関数	
H	: 試料と受光板の熱容量比	
J_0, J_1	: 0次及び1次のベッセル関数	
k	: 式(2-12)で定義される緩和係数	$[s^{-1}]$
K_0	: 無次元ハーフタイム	
l	: 厚さ	[m]
m	: 質量	[kg]
p_n	: 特性方程式(2-9)のn番目の根	
Q	: レーザ照射により試料系が吸収したエネルギー密度	$[J \cdot m^{-2}]$
Q_H	: 平板熱流計法において測定される高温側の熱流束	$[W \cdot m^{-2}]$
Q_L	: 平板熱流計法において測定される低温側の熱流束	$[W \cdot m^{-2}]$
R	: 受光板と試料間の接合層の熱絶縁係数	$[K \cdot m^2 \cdot W^{-1}]$
t	: 照射の瞬間を原点とする経過時間	[s]
$t_{1/2}$: ハーフタイム	[s]
T_H	: 平板熱流計法において測定される高温側の試料表面温度	$[K, ^\circ C]$
T_L	: 平板熱流計法において測定される低温側の試料表面温度	$[K, ^\circ C]$
U	: 試料と受光板の接合層の熱抵抗を表す無次元数	
V	: 試料背面の無次元温度	
x	: 位置座標	[m]
Z_k	: 特性方程式(2-31)のk番目の根	
α	: 試料系前後面の熱伝達率	$[W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}]$
ΔT	: ($= T_H - T_L$) 平板熱流計法における試料両面の温度差	$[K, ^\circ C]$
η	: 式(2-19)で定義される受光板と試料の熱拡散時間の比の平方根	
θ	: ($= \theta(x, t)$) レーザ照射後の各部の温度上昇値	$[K, ^\circ C]$
θ_0	: 式(2-12)で定義される仮想最高温度	$[K, ^\circ C]$

κ : 熱拡散率 $[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
 λ : 熱伝導率 $[\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
 ρ : 密度 $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
 τ : 時間 $[\text{s}]$
 ω : フーリエ数

添字

1 : 受光板

第4章の記号

C_p	: 比熱	$[\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$
d	: 分散粒子平均粒径	$[\text{m}]$
HFM	: 平板熱流計法	
l	: 厚さ	$[\text{m}]$
LF	: レーザフラッシュ法	
M	: Kerrisk の条件式における均質性判別スケール	
m_a	: 空中重量	$[\text{kg}]$
m_w	: 水中重量	$[\text{kg}]$
λ	: 熱伝導率	$[\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$
$\overline{\lambda}_m$: 試料背面5カ所の温度応答から求めた熱伝導率の平均値	$[\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$
ρ	: 密度	$[\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$
ρ_w	: 水密度	$[\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$
ϕ_v	: 分散粒子の体積分率	

添字

c	: 母材 (連続相)
d	: 粒子 (分散相)
m	: 分散系混合物

第 5 章の記号

HFM	: 平板熱流計法
LF	: レーザフラッシュ法
η	: 配向率 (分散粒子のうち特定の角度に配向しているものの割合)
λ_m^*	: 母材の熱伝導率で無次元化した規格化熱伝導率
ϕ_v	: 分散粒子の体積分率
ϕ_{ve}	: 分散粒子の有効配向体積分率
ϕ	: 配向角 [deg]

添字

30	: 配向角 0~30 度
60	: 配向角 30~60 度
90	: 配向角 60~90 度

参考文献

- (1)小林清志, 熱伝導率等の測定法の最近の進展 (1), 機械の研究, 42-5, (1990), 1
- (2)小林清志, 熱伝導率等の測定法の最近の進展 (2), 機械の研究, 42-6, (1990), 25
- (3)小野晃, 薄膜・ファイバーの熱伝導率・熱拡散率とその測定, 熱物性, 6-3, (1992), 200
- (4)荒木信幸, 熱物性値の測定法とその進歩 (1), 機械の研究, 35-10, (1983), 21
- (5)荒木信幸, 熱物性値の測定法とその進歩 (2), 機械の研究, 35-11, (1983), 43
- (6)小沢丈夫・金成克彦, 高分子物質の熱伝導率, 応用物理, 40-8, (1971), 824
- (7)甲藤好郎・佐藤俊・西川兼康・水科篤郎・森康夫, 伝熱学特論, (1984), 370, 養賢堂
- (8)日本熱物性研究会, 熱物性資料集 (断熱材編), (1983), 1, 養賢堂
- (9)日本機械学会, 技術資料「流体の熱物性値集」, (1983), 日本機械学会
- (10)日本機械学会, 伝熱工学資料, (1986), 307, 丸善
- (11)日本熱物性学会, 熱物性ハンドブック, (1990), 養賢堂
- (12)一ノ瀬昇, AlN-BN系複合セラミックスにおける粒子配向性, エレクトロ・セラミクス, (1991-7), 23
- (13)関信弘, 混合物質の熱伝導率に関する最近の研究, 第1回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1980-11), 126
- (14)堀素夫, 不均一材料の物性に関する統計理論, 応用物理, 40-1, (1971), 2
- (15)Maxwell, J.C., A Treatise on Electricity & Magnetism, (1873), 365, Oxford Univ. Press.
- (16)Bruggeman, D.A.G., Berechnung Verschiedener Physikalischer Konstanten von Heterogenen Substanzen, I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus Isotropen Substanzen, Annalen der Physik, 24, (1935), 636
- (17)Meredith, R.E., Tobias, C.W., Conductivities in Emulsions, J. Electrochemical Society, 108, (1961), 286
- (18)Fricke, H., The Electric Conductivity of a Suspension of Homogeneous Spheroids, Phys. Rev., 24, (1924), 575
- (19)Hamilton, R.L., Crosser, O.K., Thermal Conductivity of Heterogeneous Two-Component Systems, I. & E.C. Fund., 1, (1962), 187
- (20)Tsao, G.T-N, Ind. Engng. Chem., 53-5, (1961), 395
- (21)Cheng, S.C., Vachon, R.I., The Prediction of the Thermal Conductivity of Two and Three Solid Heterogeneous Mixtures, J. Eng. Phys., 12, (1969), 249
- (22)Yamada, E., Ota, T., Effective Thermal Conductivity of Dispersed Materials, Wärme und Stoffübertrag., 13-1/2, (1980-1), 27
- (23)JIS A1412-1989, 保温材の熱伝導率測定方法
- (24)上園正義, 建築材料の熱物性値測定法の現状と課題, 熱物性, 6-1, (1992),

- (25) 町田清・上園正義, 建築材料の熱伝導率測定の誤差要因とデータのばらつき (平板直接法の誤差要因を中心として), 熱物性, 5-3, (1991), 190
- (26) 上園正義・町田清, 建材の熱伝導率測定方法 (GHP法) の測定誤差について, 第8回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1992-7), 49
- (27) JIS R2618-1992, 耐火断熱れんがの熱線法による熱伝導率の試験方法
- (28) 長島昭・村田裕・滝沢精一, 非定常細線加熱法による液体の熱伝導率の測定 (第1報, 常圧における測定), 機論, 43-370, (1977), 2268
- (29) 長坂雄次・長島昭, 液体の熱伝導率の高精度測定に関する研究 (第1報, 非定常細線法による装置の製作及びトルエンの測定), 機論, 47-417, (1981), 821
- (30) 長坂雄次・長島昭, 液体の熱伝導率の高精度測定に関する研究 (第2報, 非定常細線法による電気伝導性液体の熱伝導率の絶対測定), 機論, 47-419, (1981), 1323
- (31) 竹内正顕・鈴木学・永田和宏, 非定常細線加熱法の検討 (電気伝導性媒体への適用可能性), 機論, 49-443, (1983), 1468
- (32) 竹越栄俊・井村定久・平沢良男・竹中利一, 非定常細線加熱比較法による固体の熱伝導率測定法, 機論, 47-419, (1981), 1307
- (33) 竹内正顕・鈴木学, 非定常細線加熱法の検討 (固体の熱伝導率を計る場合に生じるすきまの影響), 機論, 50-451, (1984), 874
- (34) 荒川美明・篠原彰男, 熱伝導率の迅速測定, 応用物理, 50-6, (1981), 661
- (35) Parker, W.J., Jenkins, R.J., Butler, C.P., Abbot, G.L., Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity, J. Appl. Phys., 32-9, (1961), 1679
- (36) 原田誠・塩井章久, レーザーフラッシュ法による熱拡散率の測定, ケミカルエンジニアリング, (1990-11), 21
- (37) JIS R1611-1991, ファインセラミックスのレーザーフラッシュ法による熱拡散率・比熱容量・熱伝導率試験方法
- (38) 安積忠彦・前園明一, レーザーフラッシュ法による熱拡散率と比熱容量の測定技術—新JISを使って測定するコツ—, 月刊「ニューセラミックス」, 5-2, (1992), 1
- (39) Cape, J.A., Lehman, G.W., Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity, J. Appl. Phys., 34-7, (1963), 1909
- (40) Heckman, R.C., Finite Pulse-Time and Heat-Loss Effects in Pulse Thermal Diffusivity Measurements, J. Appl. Phys., 44-4, (1973), 1455
- (41) Larson, K.B., Koyama, K., Correction for Finite-Pulse-Time Effects in Very Thin Samples Using the Flash Method of Measuring Thermal Diffusivity, J. Appl. Phys., 38-2, (1967), 465
- (42) Azumi, T., Takahashi, Y., Novel Finite Pulse-Width Correction in Flash Thermal Diffusivity Measurement, Rev. Sci. Inst., 52-9, (1981), 1411
- (43) Cowan, R.D., Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures, J. Appl. Phys., 34-4, (1963), 926
- (44) Clark III, L.M., Taylor, R.E., Radiation Loss in the Flash Method for Thermal

- Diffusivity, *J. Appl. Phys.*, 46-2, (1975), 714
- (45) 安積忠彦・高橋洋一・管野昌義, 恒温壁型レーザー法熱拡散率測定装置による金属の熱拡散率測定, 第1回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1980-11), 97
- (46) 安積忠彦・高橋洋一, レーザーフラッシュ法による金属の熱拡散率測定—金属トリウムの100-500Kまでの測定—, 第3回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1982-11), 33
- (47) Fabbri, L., Scafe, E., Nonuniform Heating Effects on Thermal Diffusivity Measurements by the Laser-Pulse Method: Influence of Detector Position, *Rev. Sci. Inst.*, 63-3, (1992), 2008
- (48) 馬場哲也・Cezairliyan, A., レーザフラッシュ法熱拡散率測定データのカーブフィッティングによる解析法, 第9回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1988-9), 171
- (49) 馬場哲也, レーザフラッシュ法熱拡散率測定データのカーブフィッティングによる解析法(II), 第12回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1991-11), 323
- (50) James, H.M., Some Extensions of the Flash Method of Measuring Thermal Diffusivity, *J. Appl. Phys.*, 51-9, (1980), 4666
- (51) 高橋洋一・山本一生・大里哲夫, レーザーフラッシュ法熱拡散率測定における新しい解析法—対数法—の優位性, 熱測定, 15-3, (1988), 103
- (52) 小倉岳・徐仁国・太田弘道・早稻田嘉夫, レーザーフラッシュ法による溶融酸化ホウ素の熱拡散率測定, 日本セラミックス協会学術論文誌, 98-3, (1990), 305
- (53) Tada, Y., Harada, M., Tanigaki, M., Eguchi, W., Laser Flash Method for Measuring Thermal Conductivity of Liquids—Application to Low Thermal Conductivity Liquids, *Rev. Sci. Inst.*, 49-9, (1978), 1305
- (54) 塩井章久・三浦常稔・原田誠, レーザーフラッシュ法によるアルカリハライドの熱伝導率測定, 第11回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1990-11), 259
- (55) Lee, T. Y. R., Ph. D. thesis, Purdue Univ., (1977)
- (56) Zhang, X. Z., He, G. H., Wai, Z., Zhou, B. L., Measurement of Thermal Diffusivity by the Flash Method for a Two-Layer Composite Sample in the Case of Triangular Pulse, *Int. J. Thermophys.*, 7-4, (1986), 803
- (57) Larson, K. B., Koyama, K., Measurement by the Flash Method of Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity in Two-Layer Composite Samples, *J. Appl. Phys.*, 39-9, (1968), 4408
- (58) Araki, N., Makino, A., Mihara, J., Measurement and Evaluation of the Thermal Diffusivity of Two-Layered Materials, *Int. J. Thermophys.*, 13-2, (1992), 331
- (59) James, H.M., Theory of Pulse Measurement of Thermal Diffusivity on Two-Layer Slabs, *High Temp.-High Press.*, 17, (1985), 481
- (60) 井上勝敬・大村悦二, レーザフラッシュ法による二層複合材の熱拡散率の測定, 溶接学会論文集, 6-3, (1988), 442
- (61) 井上勝敬・大村悦二, フラッシュ法による二層複合材の熱拡散率測定における誤差評価, 溶接学会論文集, 6-3, (1988), 446

- (62) 上利泰幸・上田明, レーザーフラッシュ法による高分子フィルムの熱拡散率の測定, 第12回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1991-11), 29
- (63) 上利泰幸・上田明, レーザーフラッシュ法による高分子フィルムの熱拡散率の測定, 第13回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1992-9), 25
- (64) Matsumoto, T., Ono, A., Radiative Heat Exchange Method for Thermal Conductivity Measurement Applying a Perpendicular Heat Flow to a Thin-Plate Sample: Principle and Apparatus, Bulletin of NRTM, (1992-1), 72
- (65) 八田一郎, 光照射型acカロリメトリによる熱拡散率測定, 熱測定, 13-3, (1986), 142
- (66) 畠山拓也・角谷核二郎・奥田真一・長坂雄次・長島昭, 強制レイリー散乱法による液体の温度伝導率測定の研究(第1報, 測定原理の確認とトルエン等の測定), 機論, 53-489, (1987), 1590
- (67) 山田悦郎・高橋カネ子, サスペンションの有効熱伝導率(第1報, 電解そう実験による影響因子の分析), 機論, 40-335, (1974), 2027
- (68) 山田悦郎・高橋カネ子, サスペンションの有効熱伝導率(第2報, コーティングと粒子の分散状態の影響), 機論, 44-381, (1978), 1644
- (69) Grove, S.M., A Model of Transverse Thermal Conductivity in Unidirectional Fiber-Reinforced Composites, Composites Sci. Tech., 38, (1991), 199
- (70) 鈴木淳, 熱抵抗モデルの適用による樹脂-シラスバルーン複合材の熱伝導率の試算, 繊維学会誌, 38-9, (1982), 70
- (71) 斉藤彬夫・下村龍助, 不均質混合材料の熱伝導に関する研究(第一報, 平行な線状素材が不規則に混入した不均質混合材料の見かけの熱伝導率), 機論, 40-335, (1974), 2012
- (72) 竹越栄俊・平沢良男・松尾純・奥井健一, 発泡金属の有効熱伝導率に関する研究, 機論, 58-547, B(1992), 879
- (73) 平沢良男・斉藤彬夫・佐藤孝之・竹越栄俊・井村定久, 不均質混合材料の相変化に関する研究, 機論, 55-517, B(1989), 2874
- (74) Hatta, H., Taya, M., Kulacki, F.A., Harder, J.F., Thermal Diffusivity of Composites with Various Types of Filler, J. Compos. Mater., 26-5, (1992), 612
- (75) Allitt, M.L., Whittaker, A.J., Onn, D.G., Ewsuk, K.G., A Study of the Thermal Conductivity of Alumina/Glass Dispersed Composites, Int. J. Thermophys., 10-5, (1989), 1053
- (76) 金成克彦・小沢丈夫, 充てん材配合エポキシ樹脂の熱伝導率, 熱物性, 3-2, (1989), 106
- (77) 熊田俊明, 分散物質の熱伝導率(測定および分散体の形状効果の検討), 機論, 41-344, (1975), 1209
- (78) 中居司・田中政史・下地匠・中島和宏・小日向茂, Agエポキシ接着剤の熱伝導率のAg濃度依存性とAg粒子の粒径依存性, 第15回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1994-10), 41
- (79) 荒木信幸, 「見かけ」と「有効」とをどう区別するか, 第14回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1993-11), 229
- (80) 金成, 第14回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1993-11), 231

- (81) Kerrisk, J.F., Thermal Diffusivity of Heterogeneous Materials, J.Appl.Phys., 42-1, (1971), 267
- (82) Kerrisk, J.F., Thermal Diffusivity of Heterogeneous Materials. II., Limits of the Steady-State Approximation, J.Appl.Phys., 43-1, (1972), 112
- (83) Pitchumani, R., Yao, S.C., Evaluation of Transverse Thermal Diffusivity of Unidirectional Fiber-Reinforced Composites, Int.J.Heat Mass Transfer, 35-9, (1992), 2185
- (84) 山田悦郎・太田照和・相場真也, 分散系混合物の有効温度伝導率について, 第2回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1981-11), 67
- (85) 山田悦郎・高橋カネ子・太田照和, 分散系混合物の有効温度伝導率について (続報), 第3回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1982-11), 165
- (86) 山田悦郎・高橋カネ子・黄錚瀘, 巨視的にも不均質な分散系混合物の温度伝導率の評価, 第11回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1990-11), 303
- (87) 山田悦郎・黄錚瀘・高橋カネ子, 巨視的にも不均質な分散系混合物の温度伝導率の評価, 第12回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1991-11), 153
- (88) 山田悦郎・高橋カネ子・小川雄一・山崎之彦, 分散系混合物の有効温度伝導率について, 冷凍, 57-653, (1982), 239
- (89) 山田悦郎・芹田英一・伊藤公悦, 分散系混合物の温度伝導率の巨視的均質限界, 第31回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (1994-5), 295
- (90) 山田悦郎・谷口博・浜出信正・真鍋幸弘, 分散系混合物の有効温度伝導率 (周期加熱法による実験), 機論, 56-521, B (1990), 155
- (91) Taylor, R.E., Kelsic, B.H., Parameters Governing Thermal Diffusivity Measurements of Unidirectional Fiber-Reinforced Composites, Trans.ASME, J.Heat Transf., 162, (1986), 161
- (92) Lee, T.Y.R., Taylor, R.E., Thermal Diffusivity of Dispersed Materials, Trans.ASME, J.Heat Transf., 100, (1978), 720
- (93) 多田泰志・荒木信幸・牧野敦, 分散系混合物の非定常温度応答および熱物性値評価, 第15回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (1994-6), 57
- (94) Gray, A.S., Uher, C., Thermal Conductivity of Mica at Low Temperatures, J.Mater.Sci., 12, (1977), 959
- (95) Hust, J.G., A Fine-Grained, Isotropic Graphite for Use as NBS Thermophysical Property RM's from 5 to 2500K, Natl.Bur.Stand.Special Publ., 260-89, (1984)
- (96) Kerner, E.H., Proc. Phys. Soc. London. Ser., 69, B(1956), 802
- (97) JIS A1420-1981, 住宅用断熱材の断熱性能測定方法
- (98) マテリアル・データベース編集委員会, マテリアル・データベース—無機材料—, (1989), 179, 日刊工業新聞社

謝辞

本研究をまとめるにあたり，多くの方々から物心両面にわたり多大のご支援とご協力を頂きました。

まず，岐阜大学工学部 熊田雅彌教授からは研究の計画・遂行・とりまとめ全般にわたってご指導頂きました。また，論文をまとめるにあたって岐阜大学工学部 西村誠教授，若井和憲教授，檜和田宗彦助教授には貴重なご助言を頂きました。さらに実験の遂行にあたり岐阜大学工学部 花村克悟助教授，三松順治助教授には有益なご討論を頂きました。

また，著者の熱工学と熱物性計測の分野への興味を喚起し，その学問的基礎をご教示下さった小林清志豊田工業大学学長・静岡大学名誉教授，静岡大学工学部 荒木信幸教授，名古屋大学工学部 藤田秀臣教授には，有益なご助言や励ましを頂きました。

著者の勤務先である名古屋市工業研究所では，元所長・元岐阜大学教授 斎田義幸氏，現所長 寺田仁計氏，機械部長 鈴木聰氏，電子部長 服部肇氏，企画課長 加藤久雄氏，機電技術課長 藤本淳二氏から研究の遂行にあたってご配慮と励ましを頂きました。

株式会社宝建材製作所技術部技術課長 野上秀之氏，同じく技術課 永久美奈子氏には第3，4章で用いた試料及び関係するデータを提供して頂きました。また，名古屋市工業研究所機械技術課 山下菊丈氏には，試料の検討と調製にあたり種々のご討論を頂きました。同じく分析技術課 青山陽氏には試料断面の電子顕微鏡写真の撮影に，有機化学課 安田良氏には粒子配向の定量化にあたってのコンピュータ画像解析に多大のご協力を頂きました。さらに，名古屋市工業研究所機電技術課 高橋文明氏，岐阜大学大学院生 山内健慈氏には本研究の遂行にあたり実験・数値計算・論文作成に全面的にご協力頂きました。

なお，第2，3章の二層レーザフラッシュ法開発にあたっては，その研究の一部を財団法人内藤科学技術振興財団の研究助成金を得て行いました。

これらの方々を始めご支援下さいました皆様に心から感謝し，ここに記してその意を表します。