

2. 放射熱交換を利用した熱伝導率測定法

これまでに、本研究の目的や原理、そして研究の背景や既存の計測技術に関して述べたが、本章以降では本研究で実際に開発した各種の熱物性計測技術について具体的に述べる。これらの中でも本章では、特に放射熱交換を利用した熱伝導率測定法について述べる。

1.3 章で述べたように、電子産業などで多く用いられる薄膜状材料や高熱伝導性の接着剤・絶縁材料、原子力の分野における中性子照射試験片などのように、近年では微小な試料を用いた熱伝導率測定に対するニーズが高まりつつある。このようなニーズに応えるために、本研究では、放射熱交換を用いて微小な試料に定常的な熱流を流して熱伝導率を測定する方法を開発した。この方法はさらに、リボン状試料の長さ方向に熱流を与える高熱伝導性材料に適した熱伝導率測定法と、平板状試料の厚さ方向に熱流を与える低熱伝導性材料に適した熱伝導率測定法の二つに大きく分類される。

2.1. 薄いリボン状試料の面内方向の熱伝導率測定法

2.1.1. 序論

既に1.4.1.3章(16頁)で述べたように、これまで計量研究所において、130℃程度の温度域で真空中の放射熱交換を用いて薄いリボン状試料の長さ方向に熱流を流し、熱画像装置で試料表面の温度分布を測定することを特徴とした熱伝導率測定法が開発された。本研究では、この熱伝導率測定方法を改良することにより、600℃に至るより高い温度領域で熱伝導率を測定する新しい熱伝導率測定法を開発した⁵⁵⁾。この方法ではより高い温度で測定を行うために、耐熱性の高い試料保持装置を用いると共に、試料の熱膨張を緩和する機構などを新たに付け加えた。また従来の方法では、半球全放射率が既知の黒色塗料を試料表面に塗布して放射熱流束を求めていたが、塗料の半球全放射率は塗布条件、温度、加熱履歴などによって変化し易いため、これが大きな測定誤差の要因ともなっていた。そこで本研究では、新しく試料自身の通電加熱を併用して黒色塗料の半球全放射率を同時測定することにより、熱伝導率の精度向上を図った。その結果、例えば従来の軸流法などに比べて、圧倒的に小さい試料(1/100~1/1000)と短い時間(約10分)で熱伝導率を測定することが可能となった。

2.1.2. 測定原理および測定装置

図2-1に実験装置の全体図を、図2-2に試料保持部付近の拡大図を示す。これらの図に示すように、水冷された真空容器の中で長さ20~60mmの金属、グラファイトなどの薄いリボン状の試料を一对のモリブデン製電極で保持した。そしてこの電極を電気ヒーターで加熱すると同時に試料自身を通電加熱し、このときに試料表面に生ずる温度分布を、観測窓を通して真空容器の外から熱画像装置で測定した。

試料には、通電加熱時の試料長さ方向の電圧降下と試料の温度を測定するために、試料表面の二ヶ所に直径0.1mmのK(アルメル・クロメル)熱電対をスポット溶接し、さらに表面の放射率を均一かつ1に近づけるために、耐熱性の黒色塗料(ドライグラファイトフィルム)を塗布した。試料に通電される電流は安定化直流電源から供給され、通電電流は回路に直列に挿入された標準抵抗に生ずる電位差から求めた。また通電回

路の途中にリバーズスイッチを挿入し、電流の方向を反転させて二回測定を繰り返すことにより、通電電流が熱電対による温度測定に与える影響を排除した。また試料自身の熱膨張による破壊を防ぐために、試料保持部はヒンジとばねを用いた構造となっており、常に試料を弱い力で引っ張っている。この機構によって、薄いグラファイトの試料を破壊することなく最高 700 °C まで加熱することが可能である。真空容器の内部には、高温のヒーター部分からの放射が試料表面に入射するのを防ぐために、二枚の水冷された遮熱板を取り付けた。そして、(1-13)式(10 頁)で表されるような理想的な放射熱交換の条件を実現するために、試料から直接見える真空容器の内面は黒色塗料を塗布した上で水冷した。

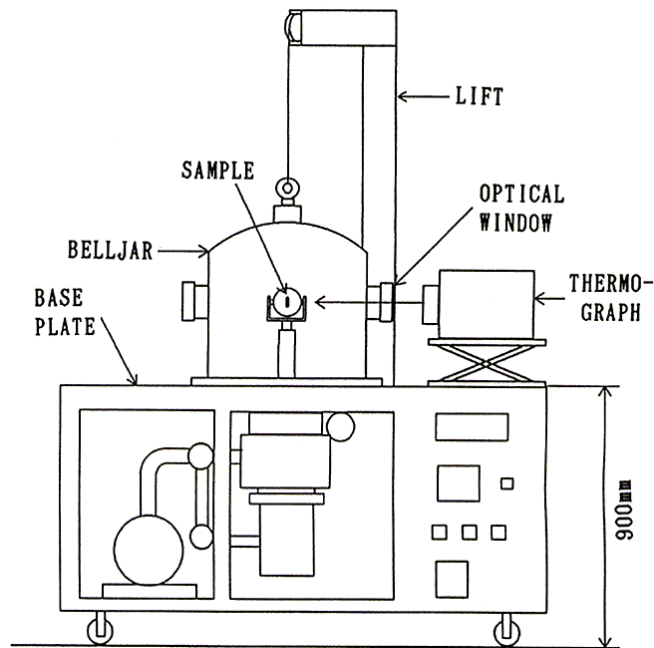


図 2-1 放射熱交換を利用した熱伝導率測定装置の全体図

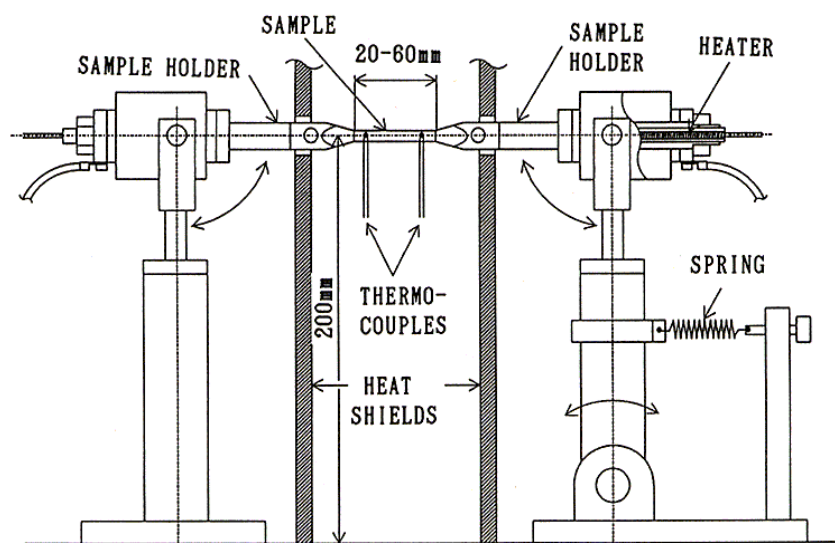


図 2-2 放射熱交換を利用した熱伝導率測定装置の試料周辺の詳細図

測定を行うには、まず試料の温度分布を熱画像装置で観察しながら左右の電極の温度、通電電流を調節して試料表面に図 2-3 の温度分布 1 で示されるような均一な温度分布を実現する。このとき試料表面からの放射による熱損失量と通電加熱量が釣り合っているので、熱電対によって測定される試料温度 T_m と周囲温度 T_e から、ステファン・ボルツマンの法則に基づいた(2-1)式によって試料表面の半球全放射率を求める。ここで、 H_1 は通電加熱による試料の単位表面積当たりの発熱量で、電圧プローブを兼ねた二つの熱電対の間の電位差を E 、試料表面積を A_s 、通電電流を I とすると、(2-2)式で与えられる。

$$\epsilon_{ht} = H_1 / [\sigma(T_m^4 - T_e^4)] \quad (2-1)$$

$$H_1 = E I / A_s \quad (2-2)$$

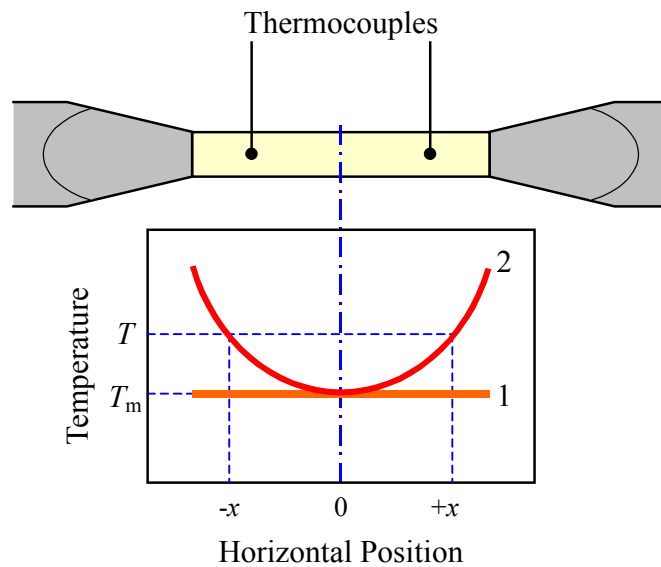


図 2-3 放射熱交換を利用した熱伝導率測定法における試料温度分布の概念図

次に、この状態から温度分布を熱画像装置で観察しながら、さらに両端の電極の温度を約 20 °C 程度上げると同時に通電電流を調節して、図 2-3 の曲線 2 に示すような最小値がちょうど T_m に一致するような温度分布を実現させる。ここで、一様な温度 T_e の周囲との放射交換と通電加熱を考慮した試料の長さ方向の一次元定常熱伝導方程式は、試料の厚さを d_s 、熱伝導率を κ_s 、単位試料表面積当たりの通電加熱量を H_2 とすると、次式で与えられる。

$$\kappa_s d_s (d^2 T / dx^2) / 2 = \epsilon_{ht} \sigma (T^4 - T_e^4) - H_2 \quad (2-3)$$

次に、試料長さ方向の温度変化が T_m に比べて十分に小さいと仮定して、(2-3)式の T^4 の項を一次近似した式が(2-4)式である。

$$\kappa_s d_s (d^2T/dx^2) / 2 \cong \varepsilon_{ht} \sigma \{T_m^4 - T_e^4 + 4T_m^3 (T - T_m)\} - H_2 \quad (2-4)$$

試料の温度分布を双曲線関数で近似して、(2-4)式を T について解くことにより、温度が最小となる点を原点として試料長さ方向に x だけ離れた点の試料温度は、(2-5)式と(2-6)式で与えられる。

$$T = \frac{(T_m^4 - T_e^4) - H_2 / (\varepsilon_{ht} \sigma)}{4T_m^3} [\cosh(ux) - 1] + T_m \quad (2-5)$$

$$u = [8 \varepsilon_{ht} \sigma T_m^3 / (\kappa_s d_s)]^{1/2} \quad (2-6)$$

そして最終的に、(2-5)式と(2-6)式から試料の熱伝導率は次式により与えられる。

$$\kappa_s = \frac{8 \varepsilon_{ht} \sigma T_m^3 x^2}{d_s \operatorname{arccosh}^2 \{4T_m^3 (T - T_m) / [T_m^4 - T_e^4 - H_2 / (\varepsilon_{ht} \sigma)] + 1\}} \quad (2-7)$$

そこで、実験によって得られた試料長さ方向の温度分布から、(2-7)式を用いて、試料の熱伝導率を求めた。

2.1.3. 温度測定

試料の温度分布の測定には、測定波長域が 3~5 μm の日本電子(株)製の熱画像装置を用いた。この熱画像装置の精度は熱伝導率の測定精度に大きく影響するので、実験に先立って熱画像装置の校正を行った。まず 50~500 $^{\circ}\text{C}$ の温度領域で比較黒体炉の温度を熱画像装置で測定し、白金抵抗温度計で測定される黒体炉の絶対温度と熱画像装置の出力電圧の特性式(1-14)(11 頁)の定数 A, B, C を決定した。校正の結果、特性式の黒体炉の温度からの偏差は 40~160 $^{\circ}\text{C}$ で ± 0.2 $^{\circ}\text{C}$ 、160~500 $^{\circ}\text{C}$ で ± 0.8 $^{\circ}\text{C}$ 以内であった。

熱画像装置を用いて試料の真温度を求めるためには、試料に取り付けた熱電対を基準とした。即ち、約 50 $^{\circ}\text{C}$ から 600 $^{\circ}\text{C}$ の範囲内の複数の測定温度点において、通電加熱量を調節して試料の温度分布を均一に保ち、試料表面における熱画像装置の出力電圧 $V(T)$ と、熱電対による試料温度 T を測定した。次に、各温度で測定された $V(T)$ から、(1-14)と(1-16)式を使って分光放射率 $\varepsilon_\lambda(T)$ を求め、 ε_λ の温度依存性を一次式で近似した。そして、この近似された分光放射率と(1-14)と(1-16)式を使って、放射温度計の出力電圧から試料の表面温度分布を得た。以上の手法は複雑であるが、結果的に見ると、熱電対で測定された複数の温度点の間を熱画像装置で補間することに相当する。また、(1-16)式で必要とされる光学窓の透過率については、温度一定の黒体炉の温度を、観測窓がある場合とない場合について測定した際の熱画像装置の出力電圧比を測定した。その結果、今回の実験で用いた観測窓(材質は CaF_2 、厚さ 12 mm)の透過率は 0.946 であった。

2.1.4. 測定結果

図 2-4 に、熱画像装置によって測定された試料表面の温度分布の例を示す。この図には、リボン状の試料と試料ホルダーの一部が画面中央の水平方向に写っており、温度の高い部分が明るい色で表示されている。画面下端のグラフは、中央で最小値を持つ試料長さ方向の温度分布で、縦軸の中央が 390 $^{\circ}\text{C}$ 、上下の温度

幅は 300 °C に相当する。試料ホルダーの温度が試料よりも低く表示されているが、これは表面の放射率が試料よりも低いため、実際にはホルダーの方が高い。

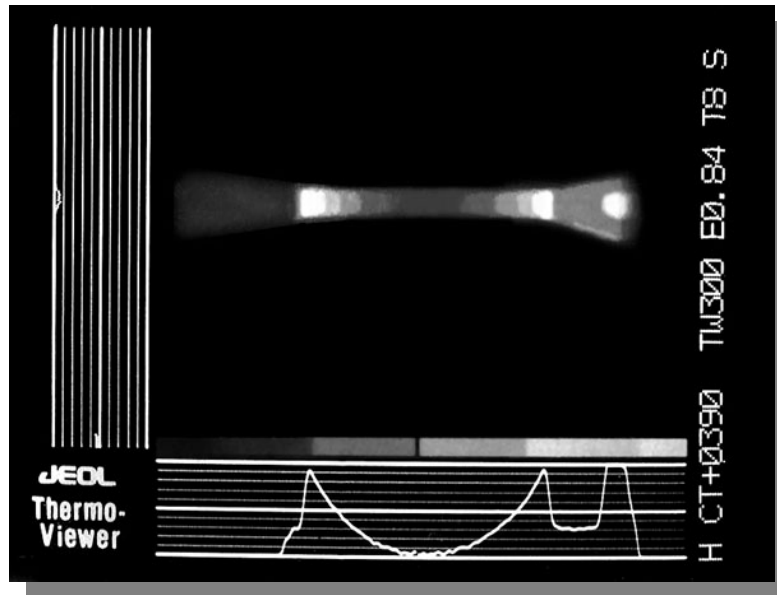


図 2-4 試料表面温度分布の測定例

図 2-5 に温度分布の測定結果から、それぞれ(2-1)式と(1-16)式を用いて求めた黒色塗料の半球全放射率 ϵ_{ht} と分光放射率 ϵ_{λ} を示す。実線はそれぞれの放射率の温度依存性を一次式で近似したものである。ここに示されている放射率のうち、半球全放射率は温度とともにやや大きくなる傾向を示しており、近似式からのばらつきは最大で $\pm 0.5\%$ 程度である。分光放射率についても、ばらつきはほぼ $\pm 0.5\%$ 以内に入っているが、その値は温度とともに小さくなる傾向を示している。

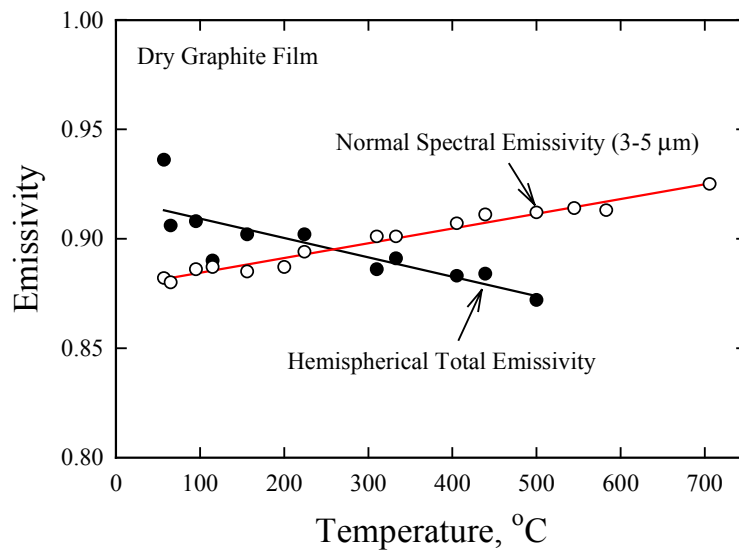


図 2-5 試料表面の黒色塗料(ドライグラファイトフィルム)の分光放射率と半球全放射率の測定結果

図 2-6 には厚さ 0.5 mm、幅 5 mm、長さ 40 mm のステンレス試料 (SUS 304) の熱伝導率を 50 °C から 600 °C の温度領域で測定した結果を示す。ここで実線は SUS 304 の熱伝導率の参照値⁵⁶⁾である。これは米国パデュー大学が過去の多くの文献値を集計することにより、推奨値として提唱している値である。同大学によると、この参照値の不確かさは ±5 % 以下であると報告されている。

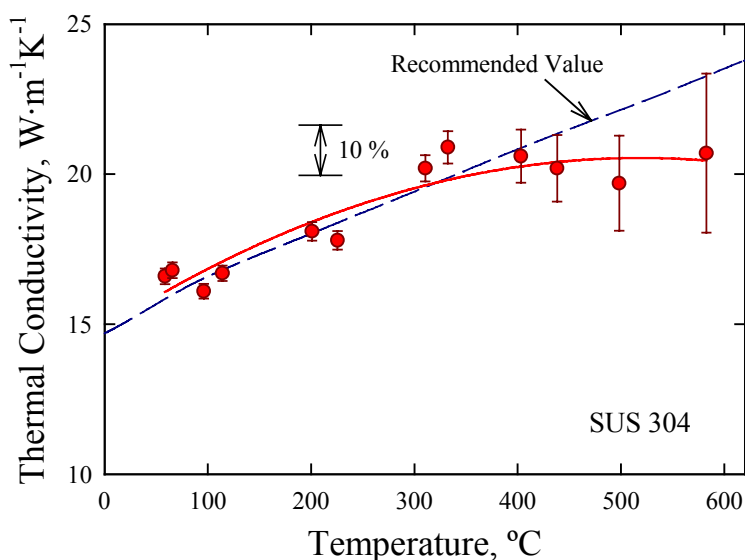


図 2-6 SUS 304 の熱伝導率測定結果

図 2-6 に示した測定結果では、比較的低い温度域において、測定値と参照値はほぼ一致しているが、温度が高くなるとともに測定値は参照値より小さくなる傾向がある。この参照値との違いの原因としては、試料の個体差(化学的組成、結晶構造、含まれる分純物の違いなど)と、測定法自身に起因する測定誤差が考えられる。しかし、一般的に個体差による熱伝導率の違いは、温度にあまり関係の無い一律な値の大小として現れる傾向が多い。またこの参照値を決定するための基礎データとなっている複数の文献値⁵⁶⁾を見ても、今回の測定結果のような熱伝導率の温度依存性は見られない。従って高温域の測定結果に見られる測定値と参照値との違いは、測定法自身に起因する何らかの系統誤差である可能性が大きいと考えられる。この系統誤差に関しては、図中のエラーバーの説明と共に、2.1.6 章において改めて議論する。

2.1.5. 数値計算による誤差解析

放射熱交換を用いた薄片状試料の熱伝導率測定法では、試料表面に塗布する黒色塗料や、試料の幅、厚みが有限であることなどによって、測定される熱伝導率には誤差が生じ得る。そこで、これらの誤差の大きさを見積もるとともに、それを最小にする測定条件を求めめるために、薄片状試料の長さ及び厚さ方向の二次元モデルについて有限要素法を用いた伝熱解析を行った⁵⁷⁾。この方法による熱伝導率の測定誤差の要因としては様々な原因が考えられるが、温度測定の誤差などを除いた試料そのものに起因するものとしては、まず試料と黒色塗料の厚み方向の熱流によって生ずる誤差が考えられる。次に試料の幅方向の熱流による誤差も考えられるが、実際の試料は薄く、幅方向の端面の面積も極めて小さいので、今回の解析では除外した。

計算で用いた主なパラメータの値を表 2-1 に示す。また数値解析で用いた解析モデルを図 2-7 に示す。数値解析は黒色塗料を塗布した試料の長さ及び厚さ方向の二次元モデルの 1/4 部分について行った。計算に用いた要素の数は、試料の寸法に応じて長さ方向に 40 から 200 個、試料の厚み方向に 1 から 20 個、黒色塗料の厚み方向に 1 から 10 個の間で変化させた。

表 2-1 有限要素法による伝熱解析で用いたパラメータ

試料の長さ	20, 40 mm
試料の厚さ	0.035 - 25 mm
黒色塗料の厚さ	0 - 1.0 mm
試料の熱伝導率	$0.5 - 400 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
黒色塗料の熱伝導率	$0.01 - 100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
黒色塗料の半球全放射率	0.9
試料の最小温度(T_m)	100 - 600 °C
試料保持部の温度	110 - 620 °C

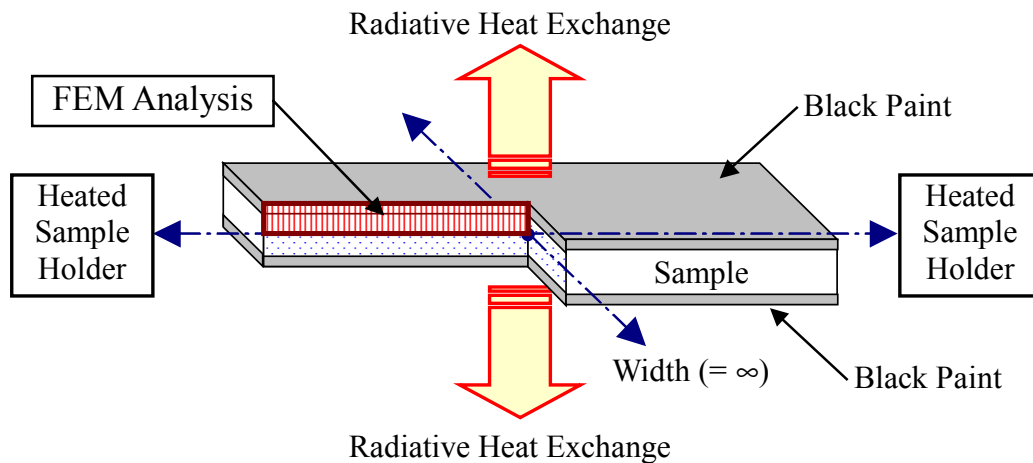


図 2-7 有限要素法(FEM)による数値解析モデル
(左側断面斜線部分の二次元モデルについてのみ計算を行う)

有限要素法による計算を行うに当たっては次の仮定を置いた。

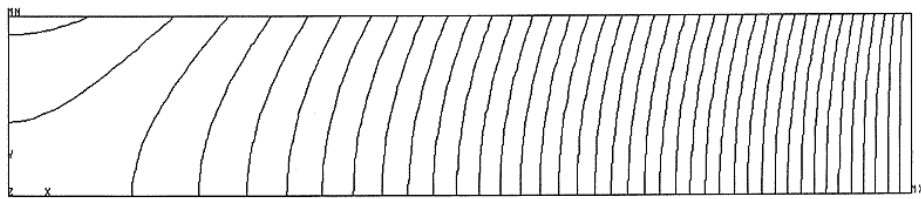
- (1) 試料の幅は無限であり、温度分布は試料幅方向に変化しない(二次元モデル)。
- (2) 試料及び黒色塗料は均質で、温度分布は試料の厚さ及び長さ方向の中心線に関して対称である。
- (3) 試料及び黒色塗料の物性値(熱伝導率、半球全放射率)は温度に関係なく一定である。
- (4) 試料と試料保持部の接合部の温度 T_b は常に一定である。
- (5) 通電加熱による発熱は場所に関係なく単位体積あたり一定である。

計算には大型計算機と汎用の有限要素法プログラムであるANSYSを用いた。計算によって得られた定常状態の試料表面の温度分布から試料表面温度を求め、見かけの熱伝導率, κ_s^* , を(2-7)式によって計算し、そして次式で定義される熱伝導率の測定誤差 E を求めた。

$$E = (\kappa_s^* - \kappa_s) / \kappa_s \quad (2-8)$$

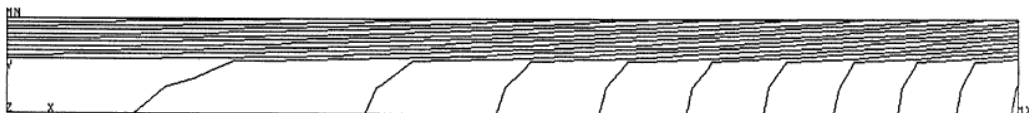
図 2-8 (a) には黒色塗料の厚さが 0 で、試料が極端に厚い場合の試料断面の等温線を示す。現実にはこのような試料を用いることは有り得ないが、極端な条件での測定誤差を見積もるために計算を行った。この図は試料断面の 1/4 に相当する領域を示したもので、左端が試料の中央、右端が試料保持部との境界、上端が黒色塗料の表面、下端が試料厚さ方向の中心線に相当し、右端から左へ向かって温度が降下している。

図 2-8 (b) には、黒色塗料がやや厚いが、より現実に近い条件での試料断面の温度分布の例を示す。これは全長 40 mm の試料の中央付近における長さ 5 mm の領域に相当し、図 2-8 (a)と同様に、左端が試料中央、上端が黒色塗料の表面、下端が試料の中心線である。温度は図の右から左へ向かって降下しており、黒色塗料表面の温度は試料の中心よりも低い。この図は熱伝導率の低い黒色塗料層で温度勾配が大きくなること、そして試料の内部の熱流が必ずしも一次元的ではないことを示している。



$ds=8\text{mm}$, $dp=0$, $\kappa_s=13\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $T_m=300^\circ\text{C}$, $0.5^\circ\text{C}/\text{line}$, $R_s/R_r=0.024$

(a) 塗料のない極端に厚い試料の場合 (通電加熱なし、等温線は 0.5°C おき)



$ds=0.5\text{mm}$, $dp=0.2\text{mm}$, $\kappa_s=20\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\kappa_p=1\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
 $T_m=300^\circ\text{C}$, $0.1^\circ\text{C}/\text{line}$, $R_s/R_r=9.6 \times 10^{-4}$, $R_p/R_r=7.7 \times 10^{-3}$

(b) 黒色塗料を塗布した薄い試料の場合
 (試料中央付近の長さ 5 mm の部分、等温線は 0.1°C おき)

図 2-8 有限要素法により計算された試料断面の温度分布
 (図は試料断面全体の 1/4 に相当し、左端が試料の中央で、下端が試料厚さ方向の中心線)

ここで、黒色塗料や試料厚さ方向の熱抵抗による測定誤差を単純化して考えるために、試料の厚さ方向 (R_s)、黒色塗料の厚さ方向 (R_p)、および試料から周囲への放射熱交換 (R_r) の三つの熱抵抗を考える。これらの熱抵抗は、それぞれ(2-9)、(2-10)、(2-11)式で定義される。また図 2-9 に、これらの熱抵抗の概念を模式的に示す。

$$R_s = d_s / \kappa_s \quad (2-9)$$

$$R_p = d_p / \kappa_p \quad (2-10)$$

$$R_r = 1/(4 \epsilon_{ht} \sigma T_m^3) \quad (2-11)$$

放射熱交換を用いた熱伝導率測定法では、試料の幅と長さ比べて、試料や黒色塗料の厚さは十分薄く、無視できると仮定して熱伝導率を求めている。つまり、試料中心から周囲への熱抵抗は放射熱交換によるもの(R_r)のみであると考えている。しかし現実には、試料と黒色塗料の厚さ方向には有限の熱抵抗($R_s + R_p$)が存在するため、これらの関与分だけ熱伝導率の測定誤差となる。

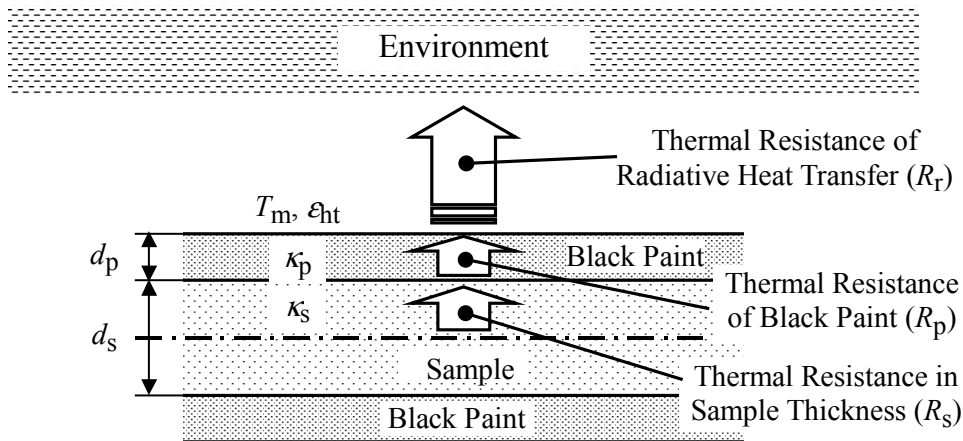


図 2-9 試料(厚さ方向)、黒色塗料、および周囲との放射熱交換による熱抵抗の概念図
(図は試料断面を示す。ただし対称な下半分の熱抵抗は省略)

図 2-10 に、黒色塗料の厚さを 0 とし、100～600 °C の温度範囲で有限要素法により計算された、見かけの熱伝導率の測定誤差を示す。横軸(R_s / R_r)は、試料厚さ方向と周囲への放射熱交換との熱抵抗比である。ただしこれらの計算では、試料長さ方向の温度分布を大きく変えないために、試料長さ方向の熱コンダクタンス($d_s \kappa_s$)が一定となるように、試料の厚さと熱伝導率を変化させた。この図に示されている測定誤差は、試料の厚さ方向の熱抵抗による誤差に相当する。

この計算結果から、測定誤差が小さい場合、誤差は熱抵抗比(R_s / R_r)にほぼ比例することが示された。ただし図 2-10 の横軸(熱抵抗比)には現実には有り得ない大きな値も含まれているが、実際の測定条件における熱抵抗比は最大でも 0.01 程度(試料の熱伝導率 $15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, 厚さ 1 mm, 測定温度 600 °C の条件)である。従ってこの計算結果より、実際の測定における試料厚さ方向の熱抵抗に起因する熱伝導率測定誤差は、0.2 % 以下であることが示される。

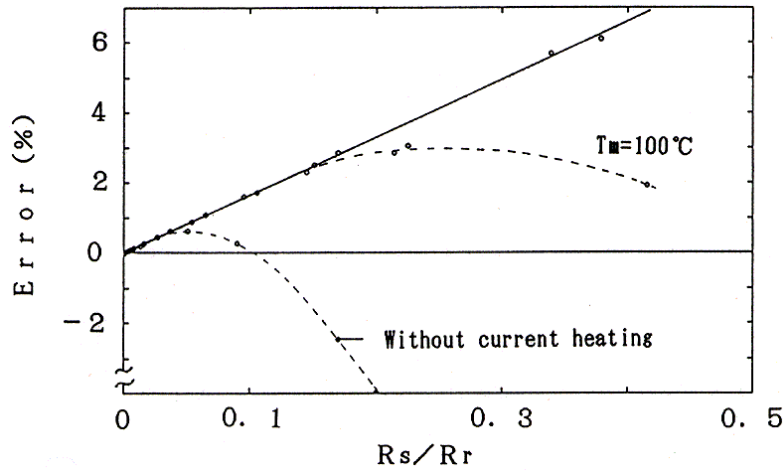


図 2-10 有限要素法により計算された試料厚さ方向の熱抵抗に起因する熱伝導率測定誤差
(横軸は試料厚さ方向と周囲への放射熱交換との熱抵抗比)

次に、黒色塗料の厚み方向の熱抵抗に起因する測定誤差の大きさを評価するために、試料の寸法(厚さ 0.5 mm、長さ 40 mm)と熱伝導率($20 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)を一定に保ち、黒色塗料の厚さと測定温度を変化させながら計算を行った。その結果、熱伝導率の測定誤差は、ほぼ次式で近似できることが明らかとなった。

$$E = R_p / R_r = 4 \epsilon_{\text{ht}} \sigma T_m^3 d_p / \kappa_p \quad (2-12)$$

そこで、数値解析によって得られた熱伝導率の測定誤差を、(2-12)式で近似した場合の残差を図 2-11 に示す。実際の測定条件(黒色塗料の熱伝導率 $0.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、厚さ $50 \mu\text{m}$ 、測定温度 $50\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$)では、横軸 (R_p / R_r)、即ち黒色塗料に起因する熱伝導率の測定誤差は 3 % 以下である。従ってこの図より、(2-12)式を用いて黒色塗料に起因する熱伝導率測定誤差を 0.05 % 以内の精度で補正できることが示される。

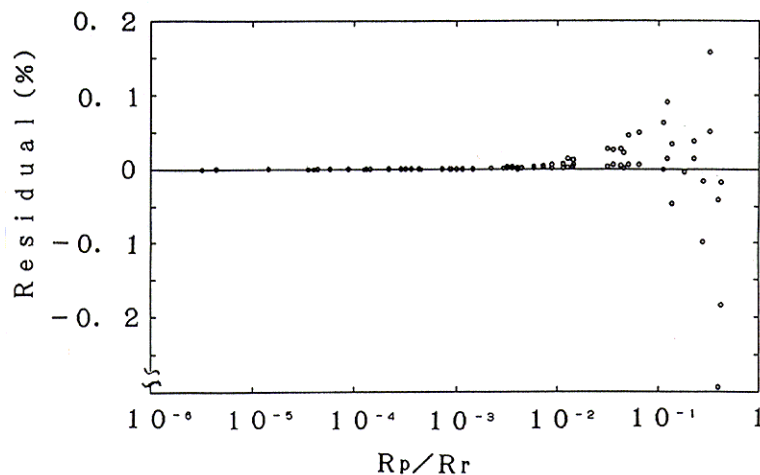


図 2-11 有限要素法により計算された黒色塗料の熱抵抗に起因する熱伝導率測定誤差を、(2-12)式で近似した場合の残差

2.1.6. 測定値の不確かさの評価

計算によって、放射熱交換を用いた熱伝導率測定法における測定値の不確かさを評価した結果を表 2-2 に示す。この表は、測定における大きな測定誤差要因を選び、それぞれの要因が半球全放射率と熱伝導率の測定値に及ぼす影響を計算し、さらにこれらの自乗和の平方根を取ることによって、最終的な測定値の不確かさを見積もった結果である。誤差要因の中の半球全放射率とは、同時測定された試料表面の半球全放射率に含まれる不確かさが熱伝導率測定値に及ぼす影響を示している。

表 2-2 放射熱交換を用いた高熱伝導性材料の熱伝導率測定法における測定値の不確かさ
(不確かさは全て標準偏差)

誤差要因	不確かさ (%)	物性値	半球全放射率				熱伝導率			
		試料熱伝導率	20 W·m ⁻¹ K ⁻¹		400 W·m ⁻¹ K ⁻¹		20 W·m ⁻¹ K ⁻¹		400 W·m ⁻¹ K ⁻¹	
			測定温度	150 °C	600 °C	150 °C	600 °C	150 °C	600 °C	150 °C
電流	0.5	測定値への影響 (%) →	0.5	0.5	0.5	0.5	0.0	2.5	0.0	1.5
電位差	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.0	2.5	0.0	1.5
試料サイズ	0.2		0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
試料の温度測定	0.5		0.9	1.4	0.9	1.4	0.9	8.4	0.9	5.6
温度差の測定	0.5						0.5	0.5	0.5	0.5
熱膨張	1×10 ⁻⁵ /K		0.2	0.8	0.2	0.8	0.1	0.6	0.1	0.6
半球全放射率							1.2	10.7	1.2	7.1
合計 (%、自乗和の平方根)			1.2	1.8	1.2	1.8	1.6	14.1	1.6	9.3

計算の根拠となる各誤差要因の不確かさは、実際の測定値の再現性やばらつき、そして測定に使った測定機器の精度などから決定した。測定条件については、150 °Cと600 °Cの二つの測定温度と20 W·m⁻¹K⁻¹(ステンレス鋼など)と400 W·m⁻¹K⁻¹(銅など)の二つの異なる熱伝導率を選んだ。試料の長さや厚さは二つの熱伝導率に対して、それぞれ最適な試料温度分布が生じるように設定した。また600 °Cでは通電加熱を併用して、(T-T_m)が25 °C以内になるように条件を設定した。

この結果から、現在の測定条件における大きな誤差要因は、熱電対による試料温度(T_m)の測定と、半球全放射率測定である。また熱伝導率が20 W·m⁻¹K⁻¹の試料に対する合計の不確かさは150 °Cで2%以下であるのに対し、600 °Cでは14%にも達することが明らかとなった。この高温での大きな不確かさの要因としては、以下の理由が考えられる。現在の測定では、同一試料を使って広い温度範囲を測定しているため、高温域では放射熱交換量の増大に伴って試料の両端と中央部での温度差が大きくなり、試料ホルダーの加熱だ

けでは試料中央部の温度をある温度以上に上げることが困難となる。従って約 400 °C を越える高温域では、実際には試料自身の通電加熱を常に併用することによって、試料中央部の温度低下を抑えている。しかしこの通電加熱の副作用として、熱伝導率を求めるために必要な試料長さ方向の熱伝導量が、周囲との放射熱交換量に比べて小さくなる。即ち(2-3)式(28 頁)の右辺が同程度の量の引き算となり、0 に近づくことになる。この結果として、温度(T)や通電加熱量(H)の測定に含まれる不確かさがより増幅されて、大きな熱伝導率の測定誤差として現れることになる。この効果は高温になるほど加速度的に大きくなる。

図 2-6(31 頁)に示したエラーバーは、表 2-2 に示した誤差解析の結果に基づく熱伝導率測定値の不確かさである。600 °C における測定値と参照値の差は、ほぼこのエラーバーの範囲に入っている。従って、この高温域での測定値と参照値との差は、温度あるいは通電加熱量測定値の不確かさが通電加熱の併用により増幅され、熱伝導率の測定誤差として現れたものである可能性が大きい。

2.1.7. 結論

放射熱交換を用いて、600 °C に至る温度領域で微小な試験片の熱伝導率を測定するために、新しい熱伝導率測定法を開発した。この方法では新しく試料自身の通電加熱を併用して黒色塗料の半球全放射率を同時測定することにより、熱伝導率の精度向上を図った。この方法で測定できる試料としては、金属などの比較的熱伝導率が大きい材料が適している。放射熱交換と放射测温技術を用いることにより、従来の軸流法などに比べて、はるかに小さい試料と短い時間で測定が可能となった。

この熱伝導率測定法を用いて、微小なステンレス試料の熱伝導率、表面の黒色塗料の半球全放射率と分光放射率を 50 °C から 600 °C の温度範囲で測定した。その結果、高温においては熱伝導率測定値に大きな系統誤差が見られるが、比較的低い温度領域では測定値と標準値はよく一致した。熱伝導率測定値の不確かさに関する検討を行った結果、高温での大きな系統誤差は、試料中央部の温度低下を防ぐ目的で行っている試料自身の通電加熱による可能性が大きいことが明らかとなった。この対策としては、測定温度域に応じて最適な試料サイズ(長さや厚さ)を使い分けることにより、通電加熱の併用を減らすことが最も効果的である。

さらにこの熱伝導率測定法では、試料表面に塗布する黒色塗料の存在や、試料の幅や厚みが有限であることなどによって、測定される熱伝導率には誤差が生じ得る。そこでこれらの誤差の大きさを見積もるために、有限要素法を用いた誤差解析を行った。その結果、現在の測定条件では試料厚さ方向の熱抵抗に起因する熱伝導率の測定誤差は 0.2 % 以下で、ほぼ無視できること、さらに黒色塗料の厚さ方向の熱抵抗に起因する測定誤差は最大で 3 % 程度であることが明らかとなった。ただし後者については、黒色塗料の熱伝導率と厚さが既知ならば、測定誤差を補正することも可能である。

2.2. 平板状試料の厚さ方向の熱伝導率測定法

2.2.1. 序論

最近では電機・電子産業などにおいて、小型化された電子機器からの放熱問題が大きな課題となっており、そのために高熱伝導性の接着剤や絶縁材料に対する要求が高まりつつある。このような材料は高分子材料やセラミック材料を主成分としており、高熱伝導性とは言っても、その熱伝導率は金属などに比べて低い(約 $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 以下)。しかし、2.1 章で述べた熱伝導率測定法は、熱流を試料の長さ方向に流すために、比較的熱伝導率が大きい材料に適していた。そこで微小な試料を用いて比較的熱伝導率が低い材料の熱伝導率も測定するために、放射熱交換を用いて平板状試料の厚さ方向に熱流を流すことを特徴とした、全く新しい熱伝導率測定法を開発した^{58,59)}。この測定方法では、真空中での放射熱交換を用いて平板状試料の厚さ方向に均一な熱流を生じさせ、試料厚さ方向に生じる温度差を熱画像装置によって非接触測定して、既知の黒色塗料の半球全放射率から熱伝導率を求める。また試料表面に貼付した補助ヒーターを加熱することにより、黒色塗料の半球全放射率を同時測定することも可能である。

この方法の新しい特徴は、放射熱交換と微小な試料を用いて熱伝導率が低い材料の熱伝導率を測定した点、そして試料厚さ方向の温度差を放射により非接触測定するために、熱伝導性の高い金属ブロックを応用した点にある。従来、低熱伝導性材料の熱伝導率測定では平板法が主流であったが、平板法では試料が大きく、また高度な断熱を要するため測定時間が極めて長かった。これに対して、本研究で開発した熱伝導率測定法では、はるかに小さな試料(体積で約 1/1000)により、熱伝導率を短時間(ある測定温度につき約 5 分)に測定することが可能である。

2.2.2. 測定原理

図 2-12 と図 2-13 に放射熱交換を用いた熱伝導率測定法の概念図を示す。これらの図に示すように、熱伝導率が十分に大きい直方体の金属ブロック(通常は銅製)の表面に、平板状の試料(大きさ約 $2 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$)を接着により埋め込む。そして、試料表面に金属箔製の表面ヒーターを張り付け、さらにその上に放射率が高い黒色塗料を塗布する。この金属ブロックを水冷された真空容器の中で周囲よりも高い温度に保つと、試料と金属ブロックの表面から、周囲へ向かって放射による一様な熱流束が生じる。このとき、試料の熱伝導率が金属ブロックの熱伝導率よりも十分に小さいために、試料と金属ブロックの表面には例えば図 2-12 の温度分布 1 に示すような温度差 ΔT_1 が生じる。そこで、この温度差を図 2-13 に示すように、真空容器の外部から光学窓を通して熱画像装置によって測定する。金属ブロックの熱伝導率が試料に比べて十分に大きく、ブロック内部の温度差が無視できると仮定すると、この温度差 ΔT_1 は試料の表面と裏面の温度差に等しい。

次に図 2-12 の温度分布 2 に示すように金属ブロックの温度を一定に保ったまま表面ヒーターを通電加熱し、試料表面温度をさらに $1\sim 2^\circ\text{C}$ 程度上昇させる。試料の厚みが幅に比べて薄く、試料幅方向の熱流が試料中央では無視できると仮定すると、温度分布 1 及び 2 の状態における試料の熱伝導率は(2-13)式、及び(2-14)式によって与えられる。

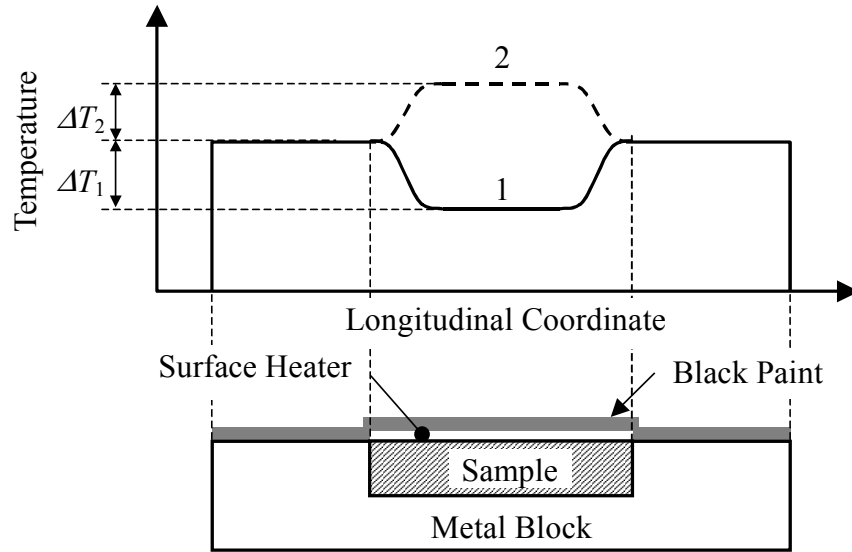


図 2-12 放射熱交換を用いた熱伝導率測定法の概念図

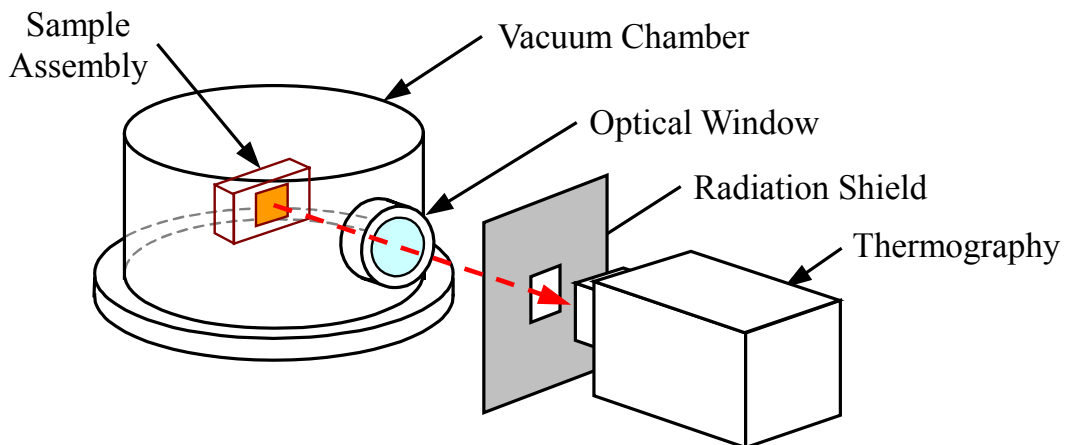


図 2-13 放射熱交換を用いた熱伝導率測定法の全体図

$$\kappa_s = d_s (H_i - \epsilon_{ht} \sigma \phi_i) / \Delta T_i, \quad (i = 1, 2) \quad (2-13)$$

$$\phi_i = T_i^4 - T_e^4, \quad (i = 1, 2) \quad (2-14)$$

ここで、 d_s は試料の厚さ、 ϵ_{ht} は試料表面の黒色塗料の半球全放射率、 ΔT_i 、 T_i 、 H_i はそれぞれ、温度分布 1 または 2 の状態における試料表面と金属ブロックの温度差、試料表面温度、通電加熱による単位試料表面積あたりの発熱量である。

(2-13)式と(2-14)式を温度分布 1 及び 2 の状態において表したものを、熱伝導率と半球全放射率について解いたものが、それぞれ、(2-15)と(2-16)式である。さらに実際の測定では試料と金属ブロック、及び試料とス

ステンレス箔の間にある接着剤層の熱抵抗を補正する必要があるので、接着剤の熱伝導率を κ_a 、その厚みを裏表の合計で d_a とすると、最終的に補正された試料の熱伝導率は(2-17)式で表される。

$$\kappa_s = d_s (\phi_1 H_2 - \phi_2 H_1) / (\phi_1 \Delta T_2 - \phi_2 \Delta T_1) \quad (2-15)$$

$$\varepsilon_{ht} = (H_1 \Delta T_2 - H_2 \Delta T_1) / \{ \sigma (\phi_1 \Delta T_2 - \phi_2 \Delta T_1) \} \quad (2-16)$$

$$\kappa_{sc} = d_s / \{ (\phi_1 \Delta T_2 - \phi_2 \Delta T_1) / (\phi_1 H_2 - \phi_2 H_1) - d_a / \kappa_a \} \quad (2-17)$$

2.2.3. 測定装置

図 2-14 に試料とその周辺の詳細図を、そして図 2-15 に実際の試料周辺の外観を示す。段差を付けた金属ブロック表面に約 $2 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$ の大きさの試料を、そしてその表面に厚さ $10 \text{ }\mu\text{m}$ のステンレス箔を常温硬化型のエポキシ系接着剤を用いて接着し、さらに金属ブロックとステンレス箔の表面には耐熱性の黒色塗料を塗布した。ステンレス箔は金属ブロック側面の絶縁材の部分で折り曲げ、両側から一対の銅製の通電電極を押しつけて試料幅方向に一樣な直流電流を流すことによって通電加熱を行った。ステンレス箔での電圧降下は通電加熱電極とともに箔に接触している一対の電圧プローブによって測定し、通電電流から試料表面での単位面積あたりの発熱量を求めた。また金属ブロックはステンレス箔を絶縁材と銅板で挟んだ構造の主ヒーターにねじ止めされ、この主ヒーターに直流電流を流すとともに、金属ブロック裏面の K(アルメル・クロメル) 熱電対と温度調節器を用いて金属ブロックの温度を一定に保った。

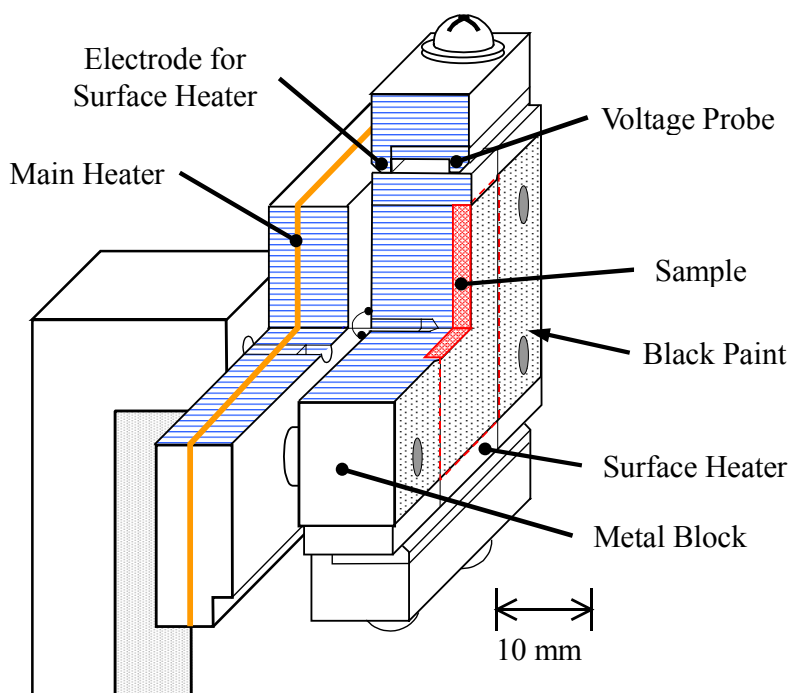


図 2-14 放射熱交換を利用した熱伝導率測定装置の試料周辺の詳細図

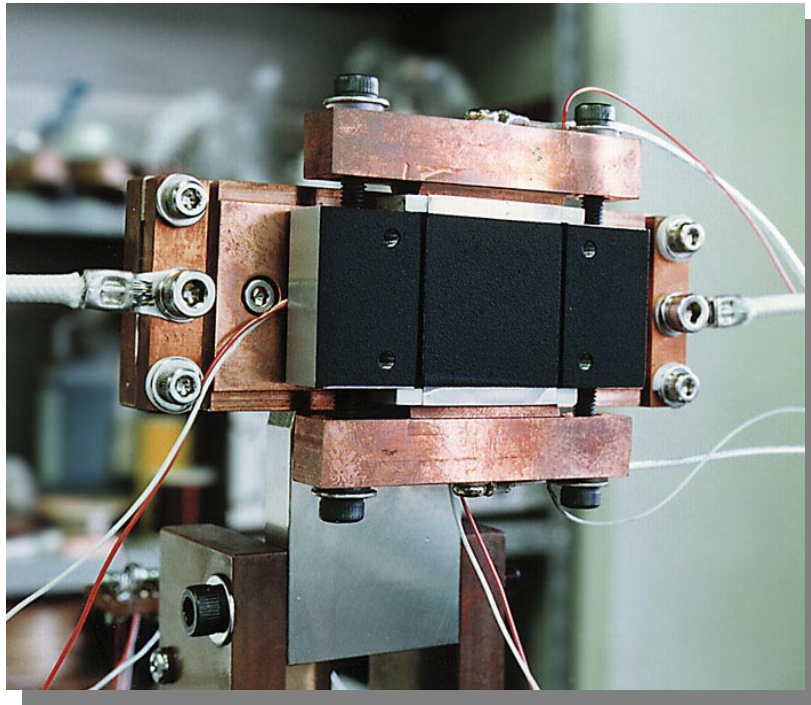


図 2-15 放射熱交換を利用した熱伝導率測定装置の試料周辺の外観

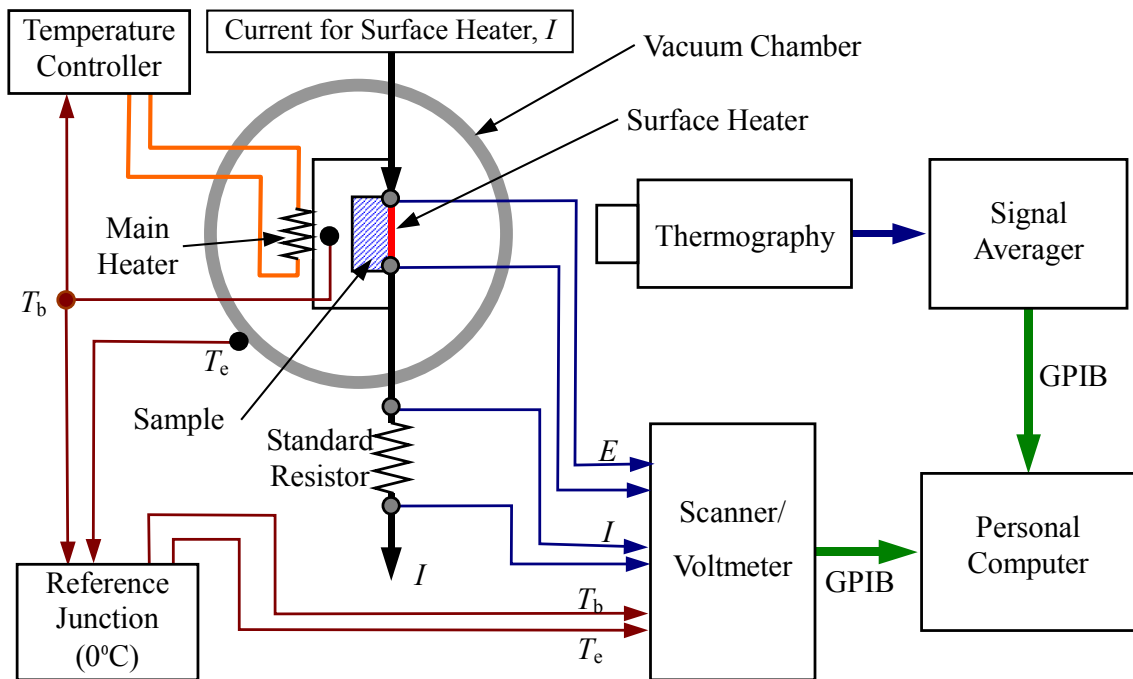


図 2-16 放射熱交換を利用した熱伝導率測定装置のブロック図

図 2-16 には、測定装置のブロック図を示す。温度分布を測定するための熱画像装置には、日本電子(株)製のものを用い、試料表面にはほぼ垂直な方向から走査鏡の垂直スキャンを止めて試料表面水平方向の中心線上の一次元温度分布を測定した。測定に先だって温度可変の黒体炉を基準に熱画像装置の温度と出力

の特性式の係数を決定し、さらに金属ブロックの熱電対を基準にして黒色塗料の分光放射率及び周囲の反射光の補正を行った。熱画像装置の出力は、シグナルアベレージャ(信号の平均化処理を行うデータ収集装置)によって2000回の平均化処理を行った後、パソコンに転送して温度値に変換し温度差 ΔT_i を求めた。この場合の最終的な温度分解能は30℃で約5 mKである。また(2-13)式が成り立つような理想的な放射熱交換を実現するために、試料から直接見える真空容器の内面は水冷するとともに放射率が約0.9の黒色塗料を塗布し、測定時には内部を 7×10^{-3} Pa以下の真空度に保った。

2.2.4. 試料の表面温度分布

図 2-17 に、熱画像装置によって測定された試料表面の温度分布の例を示す。金属ブロックと試料の表面が画面中央に写っており、温度が高い部分が明るい色で表示されている。この図は表面ヒーターを加熱している状態なので、中央の試料表面の温度は両側の金属ブロックよりも高い。また画面下端のグラフは横方向、左端は縦方向の温度分布のグラフで、温度目盛の中央は57℃、上下の温度幅は5℃に相当する。

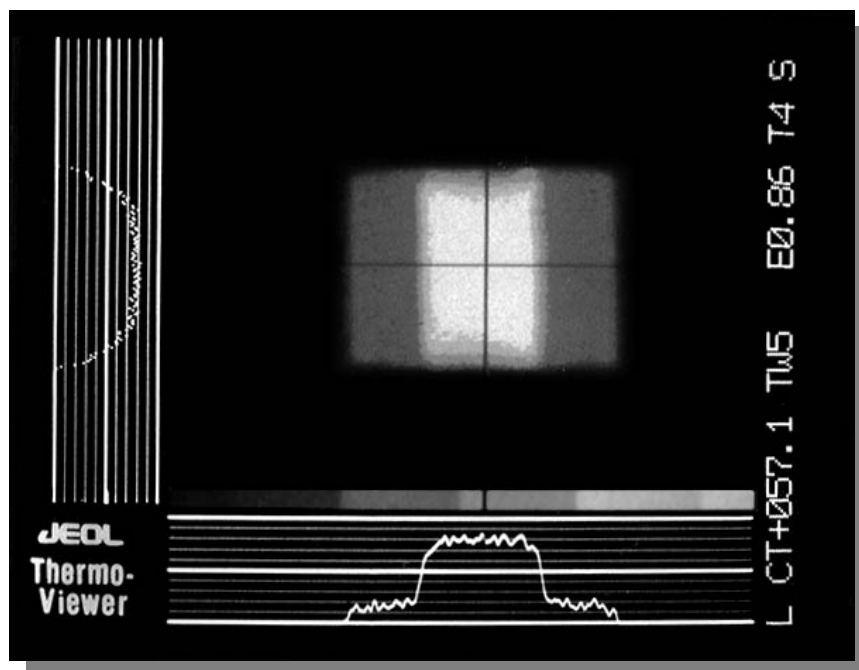


図 2-17 試料表面温度分布の測定例

また図 2-18 には、シリコンゴム試料の熱伝導率測定時に得られた、約 2000 回の平均処理を行った後の試料表面の詳細な温度分布を示す。この図は試料と金属ブロックの中央線上の温度分布を示しており、図の中央部分が試料の表面に相当する。三つの温度分布のうち、温度分布 1 は表面ヒーターを加熱しない場合で、これに対して表面ヒーターを加熱すると、その発熱量に従って試料表面温度は温度分布 2 および 3 で示されるように上昇する。実際の熱伝導率測定では、それぞれ試料とブロック表面の温度分布が比較的均一な部分の温度の平均を取って、温度差、 ΔT_i 、を求めた。

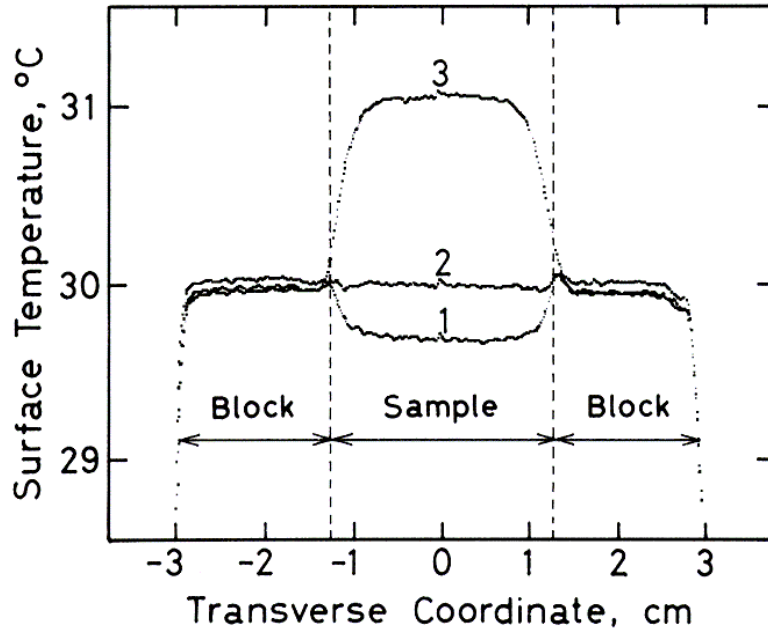


図 2-18 試料表面の温度分布の測定例

2.2.5. 黒色塗料の半球全放射率

図 2-19 にパイレックスガラスの測定時に得られた黒色塗料の半球全放射率の測定例を示す。ここでは 6 回の測定で得られた値が異なった印で示されている。この例では測定値の平均は約 0.9 で、ばらつきは室温付近で大きくなってはいるが、40 °C 以上では最大でも ± 3 % 以内に入っている。

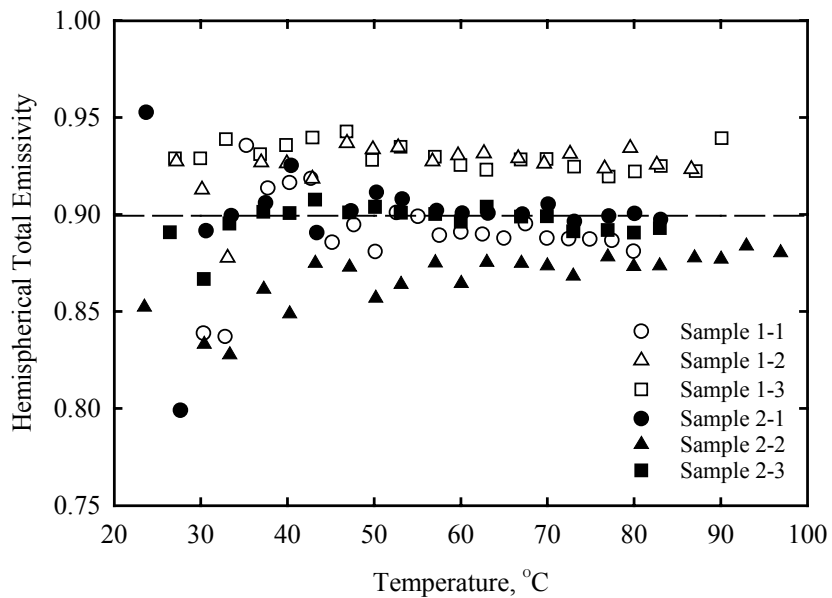


図 2-19 試料表面の黒色塗料の半球全放射率測定結果

2.2.6. シリコンゴムの熱伝導率

シリコンゴムは耐食性と耐熱性を備え、その性質が長期的に安定しているため、熱伝導率が低い材料の熱伝導率の標準試料として平板法などにおいて広く用いられている。図 2-20 に(財)建材試験センターより提供されたシリコンゴム標準試料の熱伝導率を、放射熱交換を用いて測定した結果を示す。これは平板法によって値付けられた一つの試料(25×200×200 mm³)から4個(Sample 1~4)の微小な試験片を切り出して測定したものである。図中の破線は同センターによる熱伝導率の参照値⁶⁰⁾である。これらの測定値の参照値との差は平均で約2%、測定値のばらつきは4つの試料全てについて、ほぼ±2%以内に入っている。参照値の不確かさが±5%以内と報告されており、試料の個体差や測定法の違いも考慮すると、この測定値と参照値は比較的良く一致している。

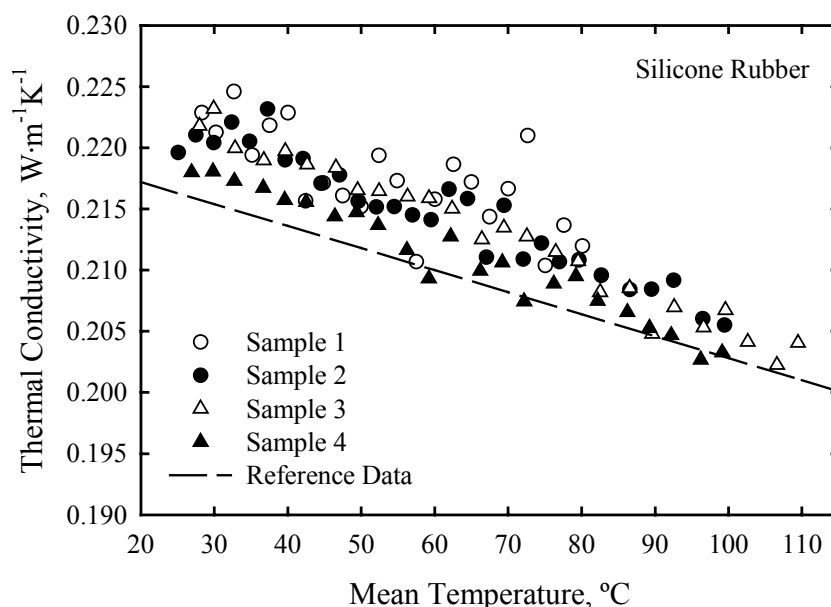


図 2-20 シリコンゴムの熱伝導率測定結果

2.2.7. パイレックスガラスの熱伝導率

米国コーニング社のパイレックスガラス(Corning 7740)は、耐熱食器や理化学機器用材料として世界中で幅広く用いられているが、その一方で熱伝導率の準標準物質としても各国の研究機関で広く測定が行われている。図 2-21 には、放射熱交換を用いてパイレックスガラスの熱伝導率を測定した結果を示す。二個の試料について、それぞれ三回ずつ測定した結果(それぞれ、Sample 1-1~3, 2-1~3)が示されており、破線はパイレックスガラスの熱伝導率の参照値⁶¹⁾を示している。この参照値は図 2-6(31 頁)の SUS 304 と同様に、米国パデュー大学が推奨値として提唱している値である。この今回の測定結果では、測定値と参照値の偏差は平均で約1.7%、測定値のばらつきは全体でほぼ±2%以下であった。シリコンゴムの結果と同様に、測定値と参照値との差は、報告されている参照値の不確かさ(±5%以下)の範囲に十分入っており、試料の個体差を考慮すると比較的良く一致している。

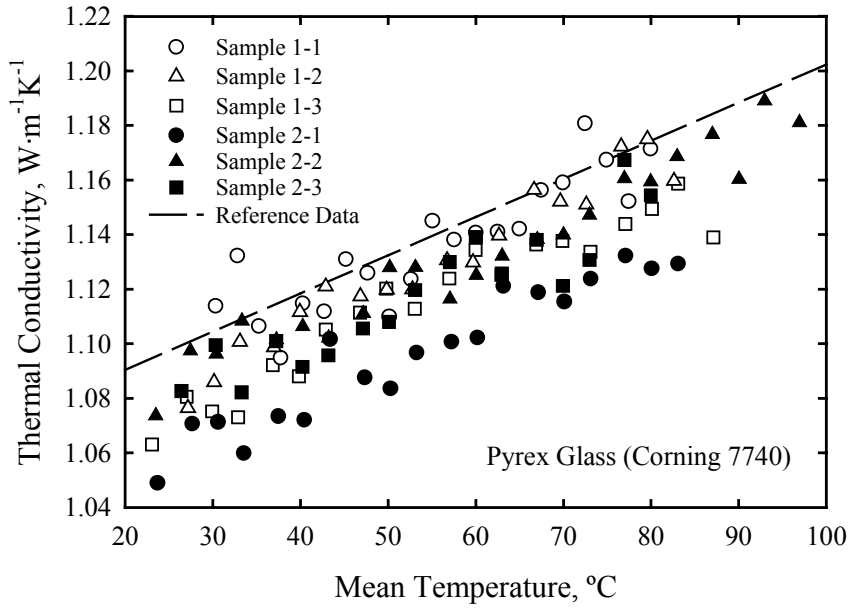


図 2-21 パイレックスガラスの熱伝導率測定結果

2.2.8. 金属ブロックの熱抵抗の補正

このような有限の熱伝導率を持った金属ブロックを用いる熱伝導率測定では、測定可能な熱伝導率の上限は、約 $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ であると考えられる。この上限値に近い材料(約 $2\sim 10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)の測定では、金属ブロックの熱抵抗が無視できなくなり、その結果、大きな測定誤差を生じる可能性がある。そこで数値解析を用いて、このような比較的大きな熱伝導率を持つ材料を測定した場合の測定誤差の大きさを見積もり、さらにその補正方法の検討を行った。

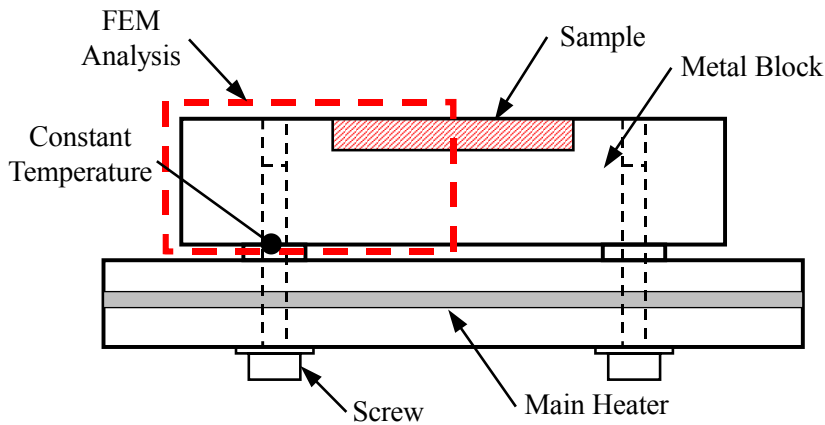


図 2-22 試料と金属ブロック、および主ヒーター断面の模式図。
破線で囲んだ部分につき有限要素解析(FEM)を行う。

図 2-22 に試料と金属ブロック、および主ヒーターの断面を模式的に示す。金属ブロックの熱抵抗による測定誤差を見積もるために、有限要素法を用いた金属ブロックの伝熱解析を行った。解析モデルには金属ブロッ

クの厚さと長さ方向の二次元モデルを用い、金属ブロック及び試料内部の熱伝導、周囲との放射熱交換、そして表面ヒーターの発熱を考慮して汎用の有限要素法ソフトウェアである ANSYS を用いて金属ブロックの定常的な温度分布を計算した。ただしこの計算では接着剤、表面ヒーター及び黒色塗料の厚みは無視できるものと仮定した。また金属ブロックの境界条件としては、ブロックを裏面の主ヒーターに固定している一對のねじ止め部分で 80 °C の温度拘束条件を与えた。そして表面ヒーターの発熱量を変化させた一組の計算結果から試料と金属ブロック表面の温度差 ΔT_i を求め、(2-15)式を用いて試料の見かけの熱伝導率 κ'_s を計算し、計算に用いた試料の熱伝導率を基準として、次式で表される測定誤差を求めた。

$$E_c = (\kappa'_s - \kappa_s) / \kappa_s \quad (2-18)$$

図 2-23 に有限要素法を用いて計算された金属ブロック内部の温度分布の例を示す。これはモリブデンブロックとパイロセラム試料の組み合わせについて計算したもので、金属ブロックの中心線に関して対称な温度分布の左半分を示している。金属ブロックは左下の部分で主ヒーターにねじ止めされ、試料は右上の段差の部分に接着されている。等温線の間隔は 2 mK で、試料表面のヒーターを加熱していない場合なので温度はねじ止め部分が最も高くなっており、ブロック内部に最大で 78 mK の温度差がついている。この結果から金属ブロック内部には比較的大きな温度差が生じており、これが大きな系統誤差の原因となっていると考えられる。この温度分布から計算された熱伝導率の測定誤差 (E_c) は、約 19 % であった。ただし、この計算は敢えて金属ブロックの熱抵抗の影響が大きく出るような条件を選んで行ったもので、実際の測定では熱伝導率が高い銅ブロックを使うので、測定誤差はこの計算結果よりも小さくなる。

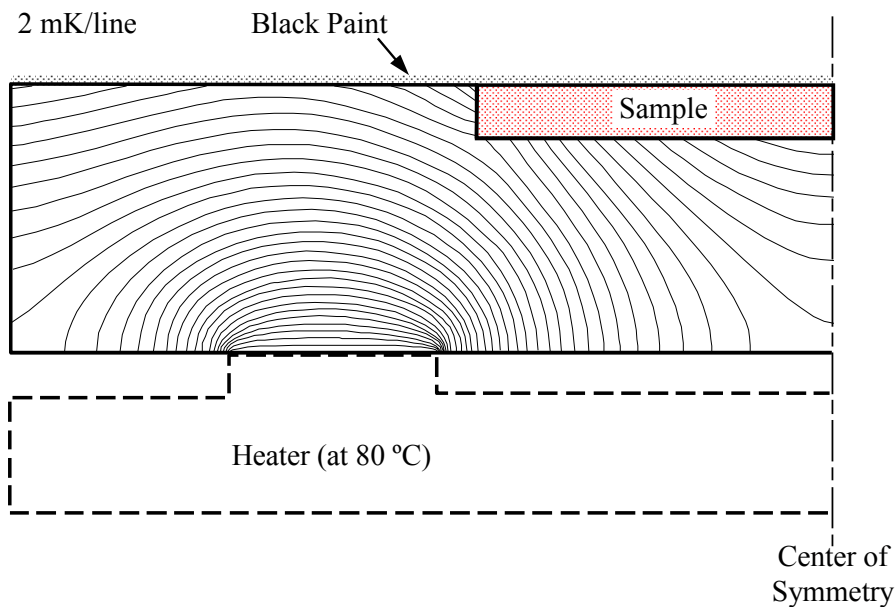


図 2-23 有限要素法を用いて計算された金属ブロック内部の温度分布

この金属ブロックの熱抵抗の問題を単純化するために、図 2-24 に示すような金属ブロックを一様な厚みの金属板であると考えた一次元モデルを考案した。ここで、 κ_b , d_b はそれぞれ金属板(金属ブロック)の熱伝導率

と、有効厚さである。このモデルでは熱は試料および金属板の厚さ方向にのみ流れ、実際に熱画像装置で測定される試料と金属ブロックの表面の温度差は、図 2-24 における試料と金属板全体の温度差、 ΔT 、に相当する。この試料に金属板を加えたものの全体について熱伝導率を測定すると、金属板の熱抵抗による誤差を含んだ見かけの熱伝導率 κ'_s は、(2-19)式で与えられる。

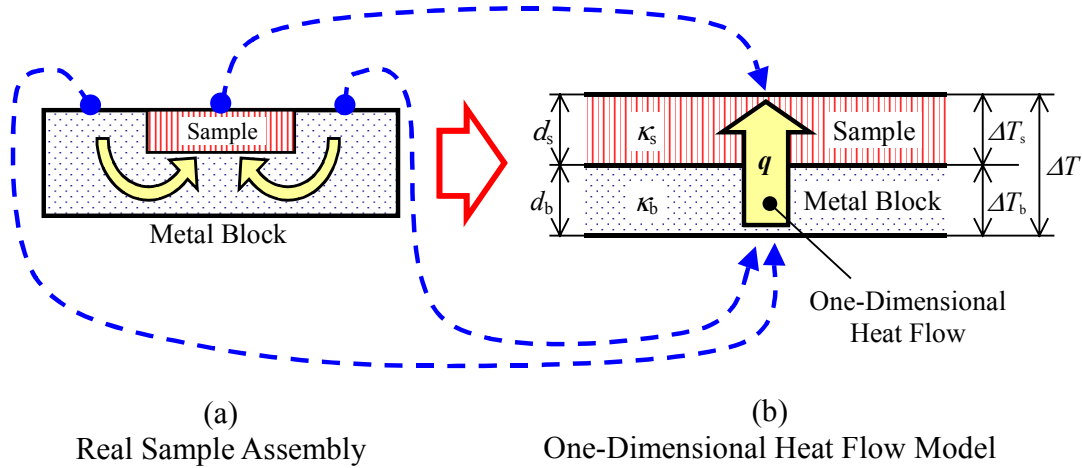


図 2-24 金属ブロックの熱抵抗に関する一次元モデルの概念図

$$\kappa'_s = q d_s / (\Delta T_s + \Delta T_b) = d_s / (d_s / \kappa_s + d_b / \kappa_b) \quad (2-19)$$

ここで、 q は熱流束、 ΔT_s と ΔT_b はそれぞれ試料と金属板での温度差である。さらにこの式から、熱伝導率の測定誤差 E_o は(2-20)式で表される。ここで R_s と R_b は、試料と金属板(金属ブロック)の熱抵抗で、それぞれ(2-21)と(2-22)式で定義される。

$$E_o = (\kappa'_s - \kappa_s) / \kappa_s = -R_b / (R_s + R_b) \quad (2-20)$$

$$R_s = d_s / \kappa_s \quad (2-21)$$

$$R_b = d_b / \kappa_b \quad (2-22)$$

この一次元モデルの重要なパラメータである金属板の有効厚さ、 d_b 、はあくまでも概念上の値で、主に金属ブロックの形状に依存した定数である。この値は直接測定できないので、この値を得るためには形状が同じで材質(熱伝導率)が異なる二つ以上の金属ブロックを使って、同一試料の見かけの熱伝導率を繰り返し測定する。そして、それぞれの測定結果について(2-19)式より導かれる(2-23)式を書き表し、これらを連立させて(または最小自乗法により)、 d_b と κ_b を決定する。

$$d_b = d_s \kappa_{bi} (1/\kappa'_{si} - 1/\kappa_s), \quad (i > 1) \quad (2-23)$$

ここで、添字 i は熱伝導率が異なる金属ブロックを示し、 κ_{bi} は既知の金属ブロック (i) の熱伝導率 (文献値)、 κ'_{si} は金属ブロック (i) を使って測定された試料の見かけの熱伝導率である。このようにして一旦、 d_b が求めれば、この値はブロックの形状を変えない限り一定なので、あとは熱伝導率の高い銅製のブロック (熱伝導率既知) を使った測定を行うだけで、(2-19) 式より導かれる次式を用いて、直ちに補正された試料の熱伝導率を求めることができる。

$$\kappa_{sc} = d_s / (d_s / \kappa'_s - d_b / \kappa_b) \quad (2-24)$$

図 2-25 は熱伝導率の異なる様々な試料と金属ブロックの組み合わせについて有限要素法で計算された見かけの熱伝導率の測定誤差、 E_c と、一次元モデルに基づいて(2-20)式で与えられる測定誤差、 E_0 を比較したグラフである。

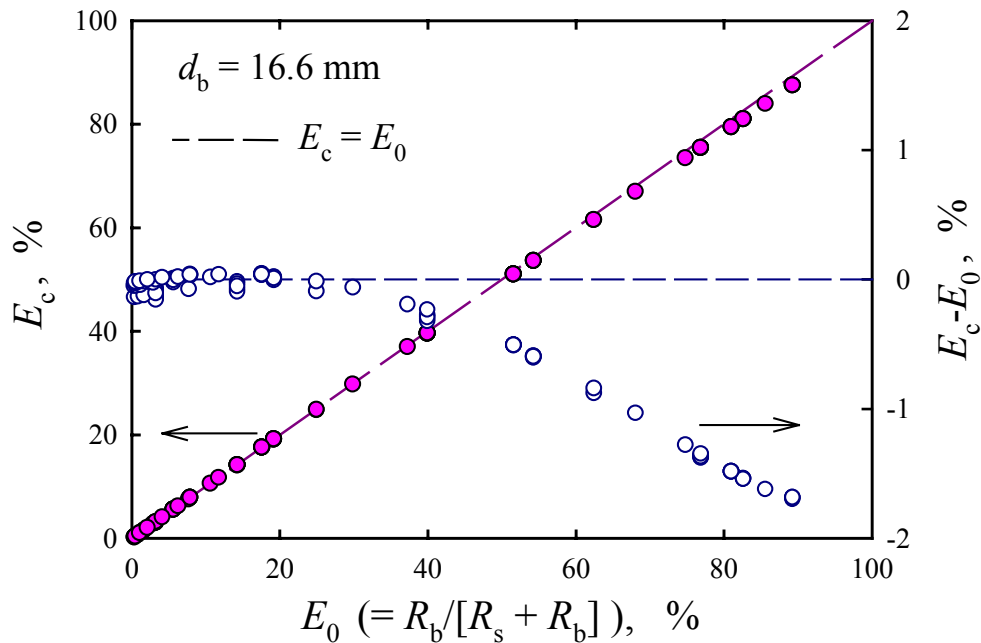


図 2-25 有限要素法で計算された熱伝導率の測定誤差 (E_c) と、一次元モデルによって近似的に与えられる測定誤差 (E_0) の比較

このグラフの左目盛は計算による測定誤差の絶対値、右目盛は E_c と E_0 の差を表す。またこれらの金属ブロックに起因する測定誤差は全てマイナスの符号を持つが、混乱を避けるために、このグラフでは絶対値で示してある。金属ブロックの有効厚さ、 d_b の値 (16.6 mm) については、(2-23) 式に基づき、 E_0 が小さい領域で E_0 と E_c がなるべく一致するように決定した。その結果、測定誤差が 30 % を越えない範囲内で E_0 と E_c をほぼ一致させることができた。このことは測定誤差が約 30 % 以下であるならば、金属ブロックの熱抵抗に起因する熱伝導率の測定誤差を、簡単な一次元モデルを用いて正確に補正できることを意味している。

2.2.9. パイロセラム標準試料の熱伝導率

放射熱交換を用いた試料厚さ方向の熱伝導率測定法で測定可能な熱伝導率の上限に近い材料を測定した場合の精度を評価するために、熱伝導率の標準物質候補材料の一つであるパイロセラム (Corning 9606) の熱伝導率 (約 $4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) を測定し、測定値と推奨値を比較した。今回用いたパイロセラム試料は NIST (米国標準技術研究所) から供給されたもので、直径 50 mm、高さ 25 mm の材料から $2\times 25\times 25 \text{ mm}^3$ の平板状試料を切り出して測定を行った。パイロセラムのような比較的熱伝導率の大きい材料の測定では、接着剤の熱抵抗が無視できないので、この熱抵抗の補正を行った。この補正を行うためには接着剤の厚さと熱伝導率が必要であるが、接着剤の厚さは、測定後に試料を剥してマイクロメーターによって測定した結果、試料両面の合計で約 $5\sim 8 \mu\text{m}$ の範囲にあった。また熱伝導率については、測定に用いたものと同じ接着剤を金属ブロックに埋め込んで測定した結果、約 $0.22 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。

さらにこのような熱伝導率の領域では、金属ブロックの熱抵抗も無視し得ない。そこで、2.2.8 章で述べた手法を用いてこの影響を補正するために、同じ試料を金属ブロックの材質を変えて繰り返し測定した。金属ブロックの材料は、無酸素銅 (純度 99.99%)、アルミニウム (純度 99.5%)、そしてモリブデン (純度 99.9%) の三種類で、補正にはこれらの金属の熱伝導率文献値⁹⁾ (それぞれ $395, 224, 137 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) を用いた。測定は 30°C から 100°C の温度範囲で、各金属ブロックについて 2~3 回ずつ、試料の接着も含めて繰り返し行った。

この結果、金属ブロックの熱抵抗を補正しない見かけの熱伝導率測定値は一様にパイロセラムの熱伝導率の参照値⁶⁴⁾ を下回った。ここで(2-20)式によれば、金属ブロックの熱抵抗 (R_b) が試料の熱抵抗 (R_s) に比べて小さい範囲では、金属ブロックの熱伝導率の逆数と試料の見かけの熱伝導率はほぼ直線関係にあることが推測される。そこで、測定温度域中央 (65°C) で異なる金属ブロックを用いて測定された見かけの熱伝導率を、金属ブロックの熱伝導率の逆数を横軸に示したものが図 2-26 である。このグラフの左端は金属ブロックの熱伝導率が無限大の状態に相当し、測定値を補正することは測定値をこの状態まで補外することを意味している。この結果では三つの熱伝導率測定値と金属ブロックの熱伝導率は完全な直線関係にはなかったため、本来ならばこの三点を最小自乗近似した直線を用いて補正を行うべきである。しかしこれらの中でアルミニウムブロックを用いた測定については、用いたアルミニウムの純度が比較的 low、不純物の種類が不明確なため、実際の熱伝導率が文献値よりかなり低い可能性がある。そこで最終的にはこれを除外した銅とモリブデンの二点を用いて、図 2-26 の実線で示すように補正された熱伝導率を求めた。この実線の傾きは金属ブロックの有効厚さ、 d_b を表しており、今回の測定ではその値は 22.2 mm であった。

このようにして補正されたパイロセラムの熱伝導率測定値を図 2-27 に示す。図中破線はパイロセラムの熱伝導率の推奨値⁶⁴⁾、実線は補正された熱伝導率測定値の一次式による回帰線で、次式で与えられる。

$$\kappa_{sc} (\text{W}\cdot\text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}) = -2.9646 \times 10^{-3} T (^\circ\text{C}) + 3.9118 \quad (2-25)$$

図 2-27 でアルミニウムブロックを用いた測定値が回帰線から大きく外れているが、これは前述の理由により測定値を補正するに当たって、アルミニウムブロックを用いた測定値を除外したためである。この結果では、

(2-25)式で表される回帰線と推奨値の偏差は測定温度域の中央(65 °C)で約 3.5 %、また測定値の回帰線からのばらつきは標準偏差で約 1.3 % であった。

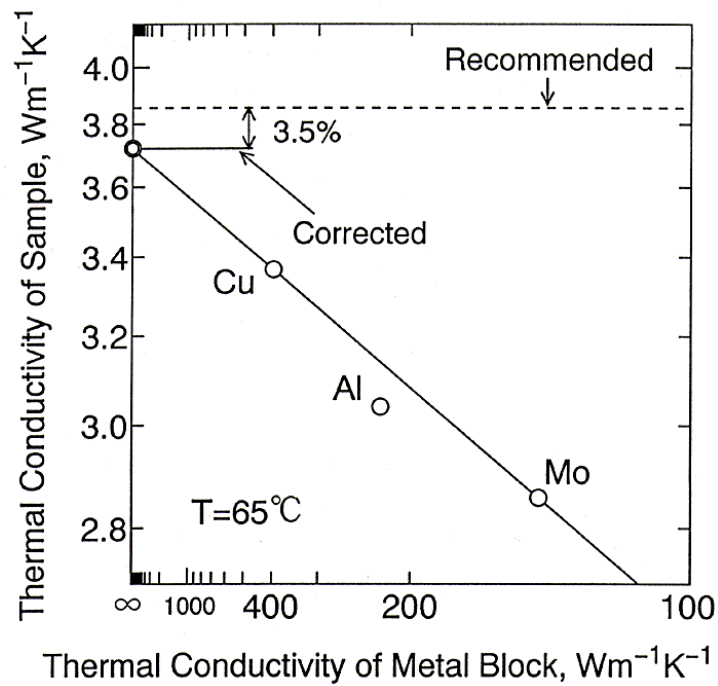


図 2-26 金属ブロックの熱伝導率の違いによるパイロセラムの見かけの熱伝導率測定値変化 (横軸は熱伝導率の逆数)

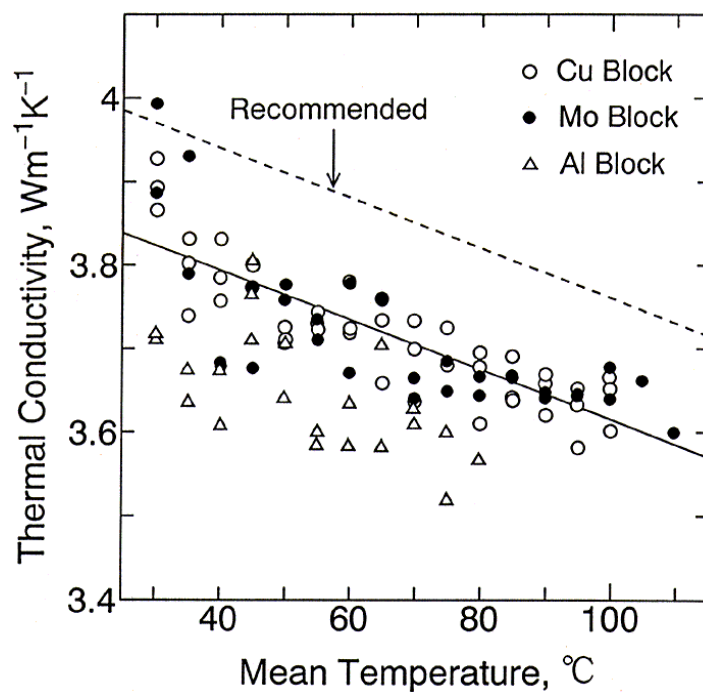


図 2-27 金属ブロックの熱抵抗の補正を行ったパイロセラムの熱伝導率

2.2.10. 測定値の不確かさの評価

放射熱交換を用いた熱伝導率測定法における、熱伝導率と半球全放射率測定値の不確かさの見積もりを行った結果を表 2-3 に示す。これは接着剤や金属ブロックの熱抵抗の補正も含めて、現時点で大きな測定誤差の要因となっているものを選択し、それぞれの要因が半球全放射率と熱伝導率の測定値に及ぼす影響を計算し、さらにこれらの自乗和の平方根を取ることによって最終的な不確かさを見積もったものである。計算の根拠となる各誤差要因の不確かさは、実際の測定値の再現性やばらつき、そして測定に使った測定機器の精度などから決定した。試料幅方向の熱損失については、有限要素法による伝熱解析の結果を参考に、やや多めに見積もった。測定条件については、50 と 120 °C の二つの測定温度と、0.2 W・m⁻¹K⁻¹ (シリコンゴムなど) と 5 W・m⁻¹K⁻¹ (高熱伝導性セラミックなど) の二つの異なる試料の熱伝導率を選んだ。試料の厚さは 2 mm とし、二つの測定温度において、通電加熱を併用して、試料厚さ方向の温度差が 2 °C 以内になるように計算条件を設定した。

表 2-3 放射熱交換を用いた低熱伝導性材料の熱伝導率測定法における測定値の不確かさ
(不確かさは全て標準偏差)

誤差要因	不確かさ (%)	測定値の種類	黒色塗料の半球全放射率				熱伝導率			
			0.2 W・m ⁻¹ K ⁻¹		5.0 W・m ⁻¹ K ⁻¹		0.2 W・m ⁻¹ K ⁻¹		5.0 W・m ⁻¹ K ⁻¹	
			50 °C	120 °C	50 °C	120 °C	50 °C	120 °C	50 °C	120 °C
電流	0.5	測定値への影響 (%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
電位差	0.3		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
試料サイズ	0.1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
金属ブロックの温度	0.5		1.0	0.9	1.0	0.9	0.0	0.1	0.0	0.0
温度差の測定	0.5		0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.5	0.5	0.5
試料幅方向熱損失	1.0						1.0	1.0	1.0	1.0
接着剤の熱伝導率	5.0						0.0	0.0	0.5	0.5
接着剤の厚さ	7.0						0.0	0.0	0.6	0.6
ブロックの熱伝導率	5.0						0.0	0.0	0.4	0.4
ブロックの有効厚さ	10.0						0.0	0.0	0.9	0.9
合計 (%、自乗和の平方根)			1.1	1.1	1.1	1.1	1.3	1.3	1.8	1.8

この不確かさの見積もり結果によると、現在の測定条件において熱伝導率測定値に関する主な誤差要因は、温度差の測定と試料幅方向の熱損失である。これに加えて熱伝導率が比較的高い材料では、接着剤や金属ブロックの熱抵抗の補正誤差も無視できない。これらの誤差要因を全て合計した熱伝導率の不確かさは、最大でも 2 % 程度 (標準偏差) である。これは実際のパイロセラム試料の測定 (図 2-27) で見られた、測定値と文献値との差に近い。

2.2.11. 結論

放射熱交換を利用して微小な平板状試料の厚さ方向に熱を流すことを特徴とする、全く新しい低熱伝導性材料に適した熱伝導率測定法を開発した。この方法を用いて、シリコンゴム標準試料、及びパイレックスガラスの熱伝導率を測定した結果、参照値と測定値は参照値の不確かさの範囲内で一致した。

この測定法は熱伝導率が低い材料に適している反面、一部のセラミック材料のような中程度の熱伝導率（おおよそ $2\sim 10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ）を持つ試料の測定では、有限な金属ブロックの熱抵抗による測定誤差が無視できなくなる。そこで金属ブロックの伝熱解析を行った結果、このような中程度の熱伝導率の測定でも、金属ブロックの熱伝導率が既知であれば簡単な補正式を用いて測定誤差を補正できることが明らかになった。この補正方法を用いて低熱伝導性材料の標準物質候補であるパイロセラムの熱伝導率を測定した結果、補正された測定値は参照値を平均で 3.5% ほど下回る値で、これは参照値の不確かさの範囲内であった。また各種の誤差要因の大きさを見積もって総合精度の評価を行った結果、金属ブロックや接着剤の熱抵抗による影響の補正も含んだ熱伝導率測定値の不確かさは、標準偏差で $\pm 2\%$ 程度であった。

この新しい熱伝導率測定法の最大の特長は、従来の平板法よりもはるかに小さな試料で、熱伝導率を短時間に測定できることにある。また測定精度は試料が小さいにも関わらず、従来の平板法などほぼ同等である。さらに 2.3 章で詳しく述べるように、高価な熱画像装置の代わりに熱電対を使った簡易測定も可能である。これらの利点を生かして、放射熱交換を利用した熱伝導率測定法は将来、接着剤や高分子材料、そして各種セラミック材料の開発などにおいて、大きな役割を果たして行くことが期待される。

2.3. 放射熱交換を用いた熱伝導率の簡易測定法

2.3.1. 序論

2.2 章において、放射熱交換を用いた平板状試料の厚さ方向熱伝導率の精密測定法について述べた。しかしその一方では新材料の開発などにおいて、試験的に生成した微小な数多くの試験片の熱伝導率を、より安価で簡単な装置を用いてある程度の精度で迅速に測定したいという要求も高い。そこで放射熱交換を用いた熱伝導率測定法の原理に基づいて、熱画像装置の代わりに熱電対を用いた簡易測定法の開発を行い、測定精度の評価を行った⁶⁵⁾。

2.3.2. 測定の原理

図 2-28 に簡易測定法の概念図を示す。銅などの熱伝導性が高く温度が均一な基板の上に平板状の試料を接着し、さらに試料の表面には黒色塗料を塗布した薄い金属製の表面板を接着する。この基板を真空容器の中で周囲よりも高い温度に保つと、試料の表面が周囲との放射熱交換により冷却されることによって基板から試料表面に向かって定常的な熱流が生じ、試料裏面と表面の間には温度差、 ΔT 、が生じる。基板の熱伝導率が試料に比べて十分に大きく、基板の温度が一樣と見なせると仮定すると、この温度差は表面板と試料近傍の基板表面の温度差に等しい。そこで表面板と試料近傍の基板表面に差動型熱電対の接点を取り付けて、この温度差を測定する。

試料の中央部では熱が試料の厚さ方向に一樣に流れ、周囲の温度が均一でその放射率が 1 に等しいと仮定すると、試料の熱伝導率は近似的に次式で表される。

$$\kappa_s = d_s \varepsilon_{ht} \sigma \frac{(T_b - \Delta T)^4 - T_e^4}{\Delta T} \quad (2-26)$$

ここで d_s は試料の厚さ、 ε_{ht} は黒色塗料の半球全放射率、 T_b は基板温度、 T_e は周囲温度である。従って黒色塗料の半球全放射率が既知ならば、測定された ΔT から (2-26) 式に従って直ちに試料の熱伝導率を求めることができる。しかし現実にはこの値が正確に分からない場合が多いので、試料の近傍に同じ黒色塗料を塗布した熱伝導率既知の標準試料を置き、この試料に生じた温度差から (2-26) 式を用いて黒色塗料の半球全放射率を求めて、測定試料の熱伝導率を得る。

微小な温度差を熱電対によって測定する場合には、熱電対自身や測定回路中の接続部分などで生じる寄生熱起電力によって、温度差の測定に誤差が生じ易い。しかしこの寄生熱起電力の大きさが測定中ほぼ一定であるならば、基板温度を変えながら測定を繰り返すことにより、この測定誤差をある程度補正することが可能である。寄生熱起電力の温度差への寄与分を δ 、測定された温度差を $\Delta T' (= \Delta T + \delta)$ で表す。 δ の絶対値が $|T_b - T_e|$ に比べて十分小さく、各試料表面の黒色塗料の半球全放射率が等しく、試料の熱伝導率が温度に依らず一定であるならば、寄生熱起電力を補正した試料の熱伝導率は近似的に (2-27) 式で表される。

$$\kappa_{sj} = d_{sj} \varepsilon_{ht} \sigma \frac{(T_{bj} - \Delta T_{ij})^4 - T_e^4}{\Delta T_{ij} - \delta_j} \quad (2-27)$$

ここで添字 i は異なる基板温度における番号を示し、 j は同一基板上の異なる試料の番号を表す。寄生熱起電力の補正を行って試料の熱伝導率を求めるには、例えば二つ以上の異なる基板温度 ($i = 1, 2, \dots$) において同一基板上の標準試料 ($j = 1$) と測定試料 ($j = 2$) に生じた温度差, ΔT_{ij} , をそれぞれ測定する。そして測定中に寄生熱起電力の大きさが変化しないと仮定して、既知の標準試料の熱伝導率 (κ_{s1}) から (2-27) 式により最小二乗法を用いて ε_{ht} と δ_j を求める。次にこの ε_{ht} の値を用いて同様に κ_{s2} と δ_2 を求める。

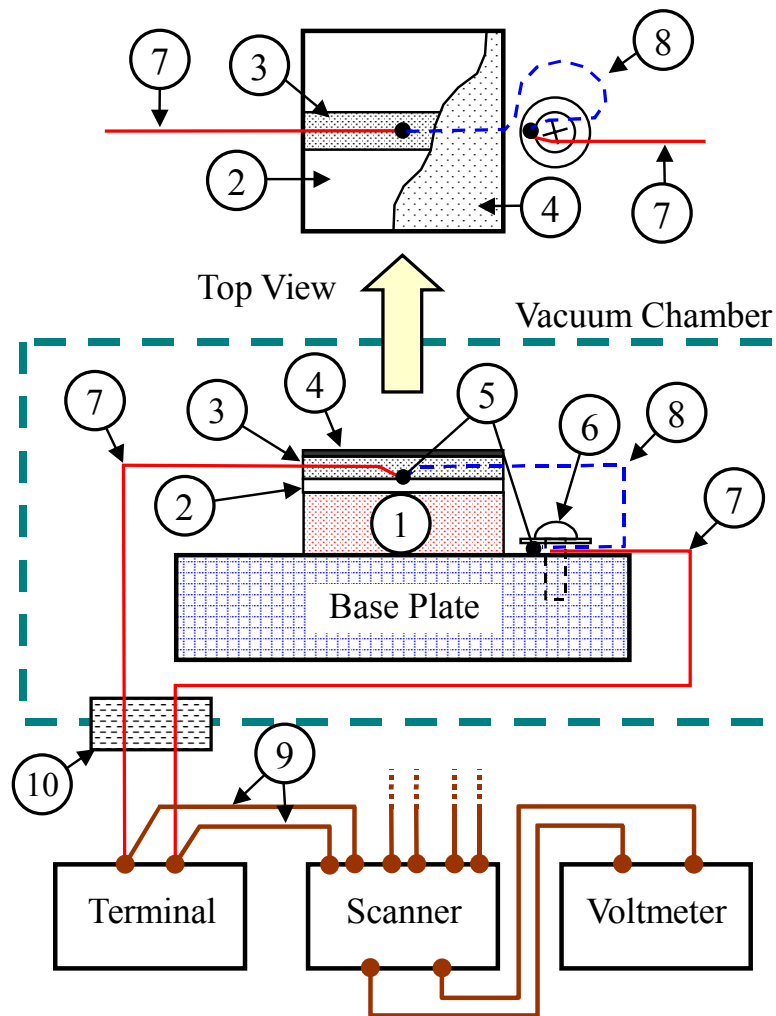


図 2-28 放射率熱交換を用いた熱伝導率の簡易測定法の概念図

1, 試料; 2, 表面板; 3, エポキシ接着剤; 4, 黒色塗料; 5, 熱電対接点;
6, ねじ; 7, アルメル線; 8, クロメル線; 9, 銅線; 10, ハーメチックシール

2.3.3. 測定装置

図 2-29 に測定装置の外観図を示す。内面を黒色塗料で黒化した円筒形の真空容器の中に直径 190 mm、厚さ 20 mm の銅製の基板を置く。この基板には平面状のヒーターと熱電対が取り付けられていて、温度調節器を用いて基板の温度を一定に保った。この基板表面の温度分布を熱画像装置で測定した結果、基板温度の不均一性は 1℃以内であった。

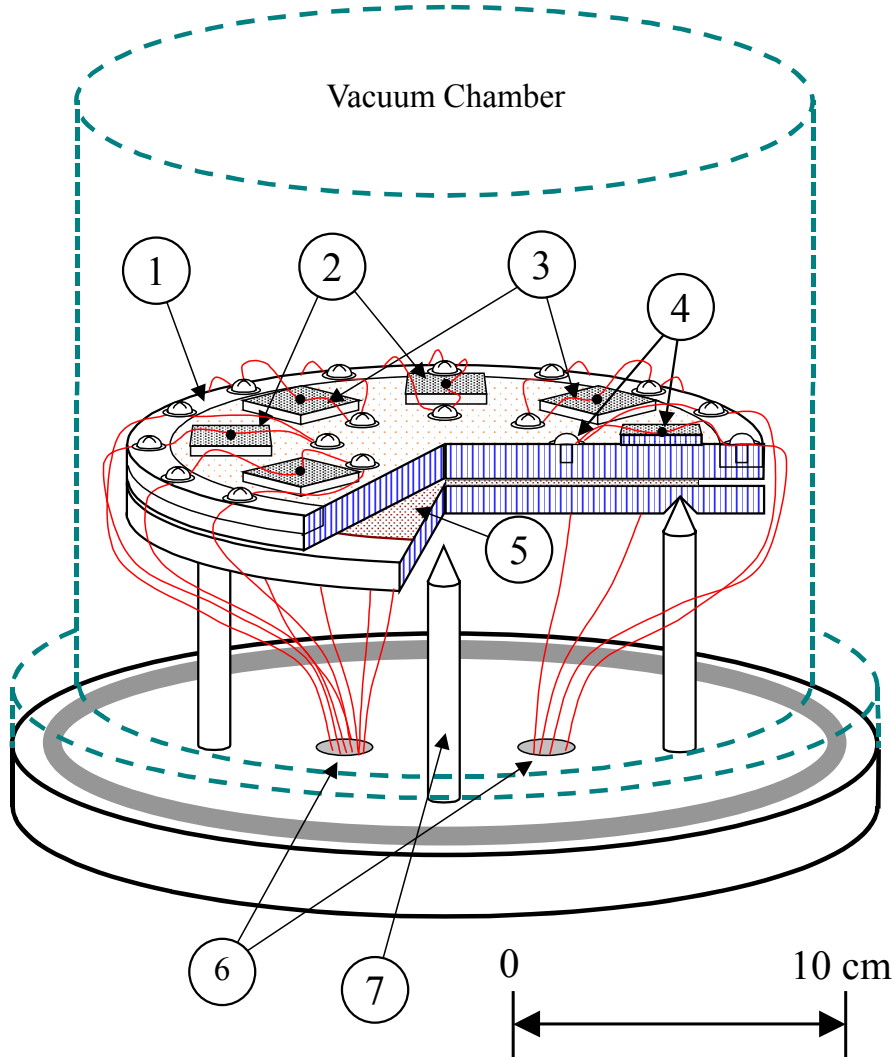


図 2-29 放射率熱交換を用いた熱伝導率の簡易測定装置の全体図

1, ベースプレート; 2, 標準試料; 3, 測定試料; 4, 熱電対接点; 5, ヒーター; 6, ハーメチックシール; 7, 支柱

試料は厚さが 2~8 mm、面積が $25 \times 25 \text{ mm}^2$ 程度の大きさの平板状で、これを基板表面にエポキシ系接着剤で接着し、さらにその上に厚さ 250 μm のステンレス製の表面板を同じ接着剤で接着した。図 2-28 の正面図 (Top View) にあるように、表面板の中央には直径 0.1 mm の K 熱電対の接点をスポット溶接し、熱電対素線に沿った温度勾配を小さくするため、電気的な絶縁を保ったまま厚さ約 150 μm 、幅約 4 mm のエポキシ接着剤の層で素線を表面板に固定し、さらにこの上に約 40 μm の厚さにスプレー式の黒色塗料(アサヒペン

(株)製ラッカー塗料、つや有り黒)を塗布した。ここで接着剤や黒色塗料の厚さ方向に温度差が生じるが、熱電対は表面板の温度を直接測定しているため、 ΔT の測定に対する影響は無視できる。また黒色塗料の厚さ方向の温度差に起因する放射熱流束の誤差は、現在の測定条件では 1% 以下である。

熱電対素線の一方(アルメル線)は、試料近傍の基板上にねじ止めされたもう一对の接点でクロメル線と接続し、差動熱電対を構成する。一度に測定できる試料は最大 12 個で、試料は基板上に円形に配置した。熱電対素線はハーメチックシールを通して真空容器外部の端子板へ導き、図 2-28 に示すように、ここで銅線に変換した。この端子板には高い温度の一様性が要求されるため、金属ブロックの表面を塗料で絶縁したものを端子板として用いた。そしてこれらの銅線を、スキャナーを介してデジタルボルTMーターに接続し、出力電圧を測定した。

測定に先だって測定回路中に生じる寄生熱起電力の大きさを調べるために、熱電対素線同士(クロメル線)を真空容器内部の銅基板上で短絡させた状態で出力電圧を測定した。これは温度差が零の状態を測定することに相当し、この時の出力電圧は回路に生じる寄生熱起電力に相当する。図 2-30 に実際に一連の測定に要する時間とほぼ同じ時間(約 2 時間)をかけて、基板温度を室温から徐々に上げながら測定した 6 系統の測定回路の寄生熱起電力(異なる印で表示)を示す。寄生熱起電力の大きさは 0.1°C 程度で、基板温度が上がると共に 0.03°C 程変化した。ただし時間をかけて測定したため、この寄生熱起電力の変化には、基板の温度変化以外の影響も含まれている可能性がある。

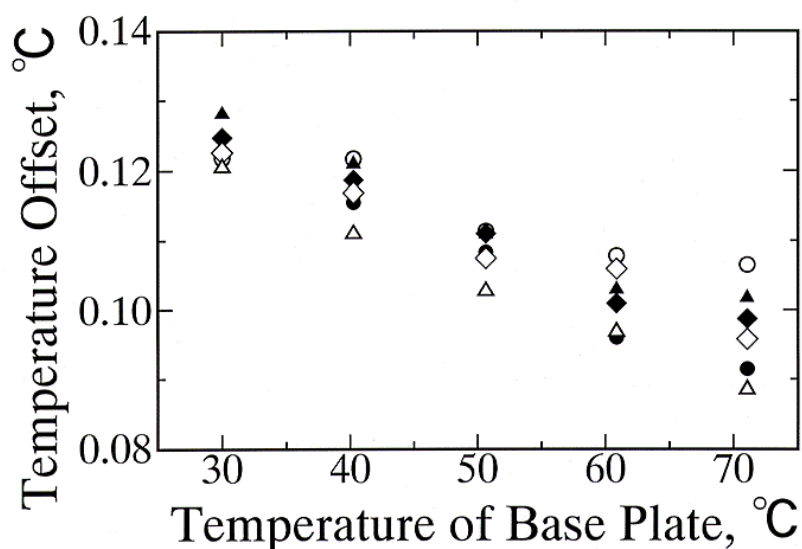


図 2-30 熱電対の寄生熱起電力の測定例

2.3.4. 測定結果

図 2-31 に熱伝導率既知の標準試料としてシリコンゴム一個と厚さの異なるパイレックスガラス (Corning 7740) 二個を用い、代表的なエンジニアリングプラスチックの一種である POM (Polyoxymethylene) の厚さの異なる三個の試料の熱伝導率を測定した結果を示す。ここで横軸は試料厚さ方向の平均温度である。また既

に 2.2 章で述べた熱伝導率測定法により測定された、シリコンゴムとパイレックスガラスの熱伝導率 (それぞれ 0.22 と $1.12 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$) も同時に示した。

この測定で試料に生じた温度差, ΔT , はほぼ $0.2\sim 8 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲にあった。また熱伝導率測定値のばらつきは、同一試料については標準偏差で 1% 程度であったが、同一材料の厚さの異なる試料の間では比較的大きな測定値の片寄りが見られた。これは特に厚い試料では試料側面からの熱損失が無視できなくなることや、実際には各試料表面の黒色塗料の半球全放射率が等しくないことなどに起因するものと考えられる。

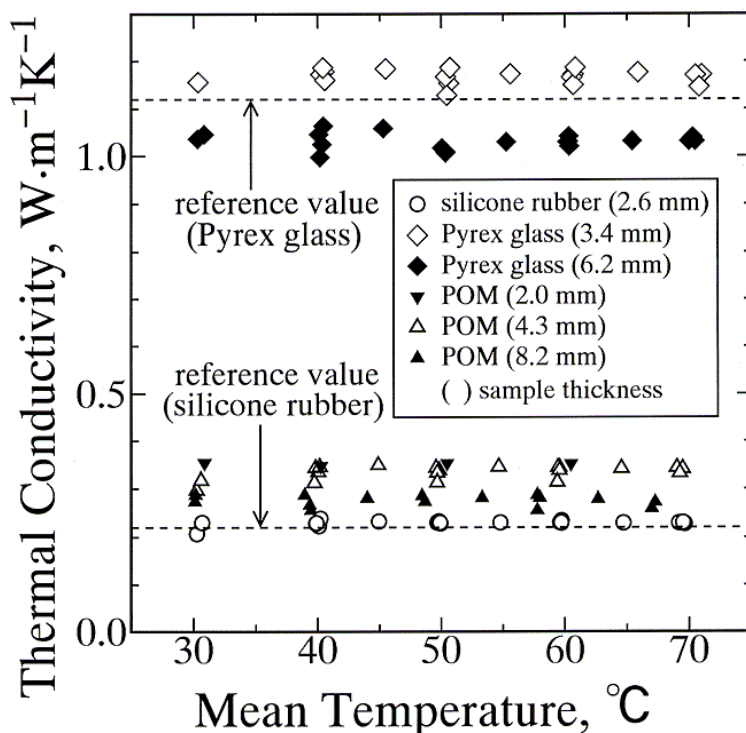


図 2-31 シリコンゴム、パイレックスガラス (Corning 7740)、POM (Polyoxymethylene) の熱伝導率

2.3.5. 結論

今回開発した熱伝導率の簡易測定法は標準試料を必要とする比較測定法ではあるが、熱画像装置を用いる方法に比べて安価で簡単な装置を用いて 10 個程度の試料を一度に測定することができる。測定時間は各測定温度につき、基板温度が安定する時間も含めて 30 分程度であった。熱伝導率測定値の不確かさは、試料の厚さが 4 mm 以内では標準偏差で $\pm 15\%$ 程度であると見積もられる。