

## 解説

### 温度波熱分析法

#### - 液体試料の熱物性測定への応用 -

森川淳子, 山本 暁, 陳 寧娟, 橋本寿正

(受取日: 2001年11月9日, 受理日: 2001年12月13日)

### Temperature Wave Analysis

#### - Application to the Measurement of Thermal Property of Liquid -

Junko Morikawa, Satoru Yamamoto, Ning-Juan Chen, and Toshimasa Hashimoto

(Received November 9, 2001; Accepted December 13, 2001)

Temperature wave analysis (TWA) is a technique to observe the phase shift and the amplitude decay of temperature wave which is generated by a.c. Joule heating and propagating in the thickness direction of specimen by using a sensitive temperature sensor with negligible heat capacity. In this study a new application method of TWA to obtain thermal conductivity of liquid with a probe sensor was introduced. The theoretical background and the experimental set-up were shown. Thermal property of liquid at 25 °C by TWA was in good agreement with the literature value.

#### 1. 緒 言

熱伝導率・熱拡散率測定法は温度の与え方でいくつかの方法に分類されるが、交流温度変化に対して、温度応答を観測するダイナミックな方法論も発達してきた。ただし、測定対象が液体試料になると対流による誤差が問題とされるため、熱線法などに限られてくる。

筆者らが取り組んできた温度波熱分析法<sup>1-2)</sup>は、薄膜の表面でジュール熱を発生させ、全方位に拡散していく波のうち、試料の厚み方向に伝搬する成分のみに着目し、ヒーターと相対する裏面に取り付けた薄膜抵抗センサーでの温度波の位相遅れを観測する。本法では、測定試料を熱的に安定なガラスなどのパッキング物質で挟み込んで行う。これは、振幅変化など温度の絶対値測定はパッキング物質と試料との接触抵抗など、測定上の外乱に強く影響を受けるが、位相はほとんど影響されない点に注目した方法である。

本報告では、この方法を液体試料に適用し、物性値既知の厚い石英ガラス板の表面に電極を蒸着またはスパッタリングで取り付け、2枚の石英ガラス板の間に液体を挟み込み測定した。この方法では温度波の位相遅れから、熱拡散率が正確に求められる。従来法に加えて、薄い石英ガラス板の両面に電極を取り付け、液体試料に投入するという、試料と周囲の物質を入れ替えて測定する方法を検討した。この方法では、与えた通電量と試料内を伝搬後観測される温度波の振幅との関係から、液体の熱伝導率を比較的安定に計測する方法を提案する。

#### 2. 実 験

##### 2.1 試 料

本実験の試料は、純水、有機溶剤など室温で液体のものを用いた。標準試料として、電気抵抗18 MΩ以上の超純水と、東京化成社製高純度トルエンを用いた。試料の一覧を

Table 1 Sample list of liquids.

Sample	manufacturer	grade
pure water	Organo Co., Ltd.	resistivity 18MΩcm
ethanol	Amakasu Chemical Industries	guaranteed reagent
glycerin	Koso Chemical Co, Ltd.	guaranteed reagent
tetrachloroethylene	Koso Chemical Co, Ltd.	guaranteed reagent
2-propanol	Koso Chemical Co, Ltd.	guaranteed reagent
toluene	Koso Chemical Co, Ltd.	spectro grade
liquid paraffin	Showa Chemical Co, Ltd.	extra pure
diethyl ether	Takahashi Pure Chemical, Co.	extra pure
n-heptan	Takahashi Pure Chemical, Co.	extra pure
benzene	Takahashi Pure Chemical, Co.	extra pure
carbon tetrachloride	Junsei Chemical Co, Ltd.	extra pure
oleic acid	Tokyo Kasei Organic Chemicals	extra pure

Table 1 に示す。

## 2.2 装置

熱拡散率測定装置は、当研究室で開発した交流通電加熱法に基づいて設計された。<sup>1-2)</sup> 主要部は、試料部と熱源としてのファンクションシンセサイザー (NF1946)、検知増幅器としてロックインアンプ (NI5640) より成り立っている。

周波数  $\omega$  は試料の厚さ  $d$ 、熱拡散率  $\alpha$  によって  $\omega > \omega_c = 2\alpha/d^2$  ( $\omega_c$  は  $kd = 1$  を与える温度波の角周波数) の関係になるように選択した。

Fig.1 は、実際に測定する試料部分の形状を模式的に示す。まず熱物性値が既知で、試料の厚さに比べて熱的に十分に厚い石英ガラス板 (日本石英硝子 直接法合成石英ガラス, ES グレード) に、リード線用の金薄膜 (厚さ約 50 nm) と面積 1 mm × 4 mm の抵抗温度センサーまたは温度波発生用の抵抗部としての薄い金薄膜 (厚さ約 10 nm) とを Fig.1(a) のように蒸着またはスパッタリングで取り付けた。この薄膜抵抗は、抵抗値が 50 Ω 程度となるように調整した。2 枚の石英ガラス板の間に試料を挟み込み、一方の石英ガラス板上の抵抗部をヒーターとし、ファンクションシンセサイザーから正弦波の交流電流を供給し、ジュール発熱によって温度波を発生させる。試料が液体の場合は、スペーサーとしてカバーガラス (Matsunami micro cover glass) またはポリイミドフィルム (カプトン) を用い、液体-石英ガラス間の界面張力により液体を保持した。もう一方の石英ガラス板上の抵抗部を抵抗温度センサーとし、試料内を厚さ方向に伝播してセンサー位置に到達した温度波を検出する。ヒーター用抵抗部への通常の通電量は、発生する温度波の振幅が 0.5 K 以下になるように調節し、そのときの試料の裏面では減衰によって 10 mK 程度以下となる条件で測定され

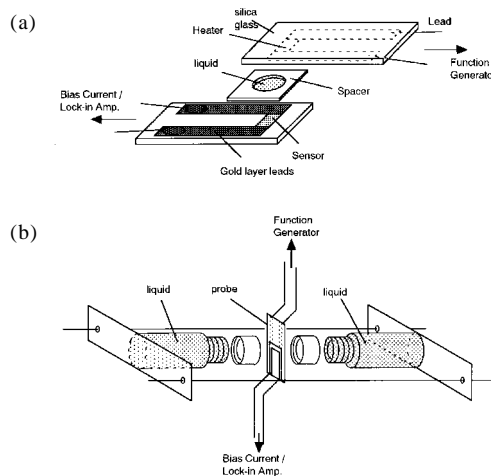


Fig.1 Schematic diagram of measurement cell and probe. (a) method 1; a silica glass cell, (b) method 2; a silica glass probe.

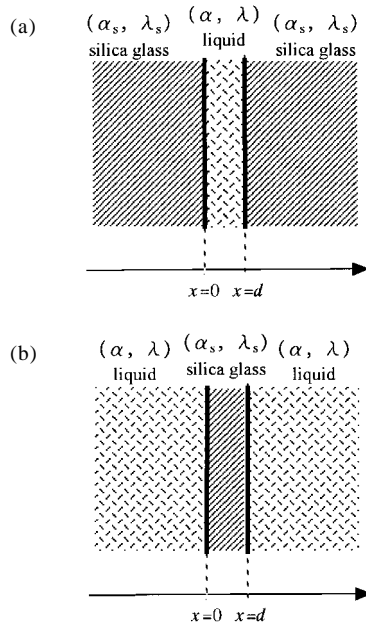
る。したがって、この方法においては石英ガラス板がバックリング物質として働く。これを以下で便宜的に(1)法と呼ぶ。

つぎに、試料とバックリング物質を入れ替えたものを(2)法とした。この方法では(1)法でバックリング物質として用いた石英ガラス板を温度波検出用プローブとして(1)法の測定試料に置き換え、つまり厚さ 50 μm の石英ガラス板の両面に、(1)法と同じサイズの電極を表裏同一位置に相対して取り付け、測定対象の液体試料に投入した (Fig.1(b)) このときは、液体がバックリング物質となる。この場合、同じ厚さの石英ガラス板をプローブとして用いれば、測定される温度波の位相変化は、一定値を示し、(後述、式(2)より、位相変化は熱拡散率と厚さにより決まるため)、したがって位相の周波数依存性は測定試料 (この場合は周囲の液体) に依らず一定で、その勾配が石英の熱拡散率となることを確認した。(2)法では、ファンクションシンセサイザーの電圧を変化させて、ヒーター上の通電量とセンサー位置での温度波の振幅との関係を求めた。

また一部の導電性液体を扱う場合は、ヒーター抵抗表面に極薄い絶縁被膜を施した。通常試料厚さが 110 ~ 130 μm であるのに対して、被膜の厚さは 1 μm 以下と試料の厚さに比べて十分に薄く、影響は無視できるほどに小さい。

## 3. 結果と考察

3.1 未知の液体試料を石英試料間に挟みこむ場合 (1)法 厚さ一定の物質の両面に電極を取り付けた本測定系を模式的に示したのが Fig.2(a) である。外側には別の物質が半無限にあると仮定している。さらに一次元の熱流のみを考



**Fig.2** Schematic diagram of measurement system for temperature wave analysis for liquid. (a) method 1, (b) method 2.

え、金薄膜の一方の面をジュール発熱面とし、もう一方の  $x = d$  での温度変化を考える。

Fig.2の境界条件下での一次元熱拡散方程式の解は外側の物質（以下バックグ物質）の無限位置での温度振幅が0になるとして、一次元熱拡散方程式を解けば、 $x = d$ での温度変化が求められる。いま、 $k$ は  $k = (\omega / 2\alpha)^{1/2}$  と定義し、測定する温度波の角周波数  $\omega$  と試料の熱拡散率  $\alpha$  で定まる。また式中のサブスクリプトの  $s$  はバックグ物質の物性値を意味し、熱拡散長  $\mu$  は、 $\mu = 1/k$  により定義される。

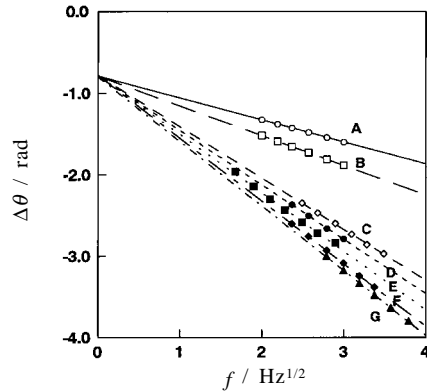
いま熱拡散長が  $kd \gg 1$  という条件を満たす場合、 $x = d$ での温度変化  $T(d, t)$  は次のように簡略化される。

$$T(d, t) = \frac{2j_0\lambda k \exp(-kd)}{(\lambda k + \lambda_s k_s)^2} \exp\left\{i\left(\omega t - kd - \frac{\pi}{4}\right)\right\} \quad (1)$$

ここで、 $j_0$  は熱流束、 $\lambda$  は熱伝導率、 $d$  は試料の厚さ、 $t$  は時間、 $i^2 = -1$  である。さらに整理して書き換えると、次式が得られる。

$$\Delta\theta = -kd - \frac{\pi}{4} \quad (2)$$

$$Amp = \frac{2j_0\lambda k}{(\lambda k + \lambda_s k_s)^2} \exp(-kd) \quad (3)$$



**Fig.3** Phase delay  $\Delta\theta$  plotted against square root of frequency  $f^{1/2}$  of temperature wave in various liquids by method 1. A: toluene,  $d = 45.6 \mu\text{m}$ , B: tetrachloroethylene,  $d = 42.9 \mu\text{m}$ , C: pure water,  $d = 26 \mu\text{m}$ , D: ethanol,  $d = 108.3 \mu\text{m}$ , E: glycerin,  $d = 124.0 \mu\text{m}$ , F: liquid paraffin,  $d = 123.5 \mu\text{m}$ , G: 2-propanol,  $d = 133.5 \mu\text{m}$ .

$\Delta\theta$  は位相遅れ、 $Amp$  は温度波の振幅を表す。実験上は、温度波検出のためのバイパス回路の実験定数  $A$  が振幅の項にかかる。当研究で行ったいろいろな液体（純水、グリセリン、エタノール等）について、25 と与えた温度波の周波数の平方根に対し、位相をプロットした結果を Fig.3 に示す。いずれの試料もこの周波数範囲で良い直線性を示し、また位相プロットの  $y$  切片が、 $-\pi/4$  であることが確認できる。このことは、式(2)で示される理論的な関係が満足されていることを意味している。Fig.3のプロットの直線近似の勾配と、試料厚さから熱拡散率が求められる。結果を Tabel 2 に示す。

一方、振幅については式(3)を次式のように書き換えることができる。

$$\ln(Amp \cdot f) = -kd + \ln\left(\frac{2}{\pi} A j_0\right) + \ln\left\{\frac{\frac{\lambda}{\alpha}}{\left(\frac{\lambda}{\alpha} + \frac{\lambda_s}{\alpha_s}\right)^2}\right\} \quad (4)$$

ここで、係数  $A$  は、前述した温度波検出のためのバイパス回路の装置定数および薄膜抵抗のインピーダンス等を含む装置定数である。Table 1 に示した種々の液体について、式(4)の左辺を周波数の平方根に対してプロットした結果を Fig.4 (トルエン、 $n$ -ヘプタン等) および Fig.5 (純水、エタノール等) に示す。いずれの場合も測定周波数範囲で良い直線性を示し、その勾配は熱拡散率を与えるが、切片には熱伝導率が含まれる。熱伝導率は式(4)を用いて計算できるが、切片が対数であること、装置定数などを厳密に求め

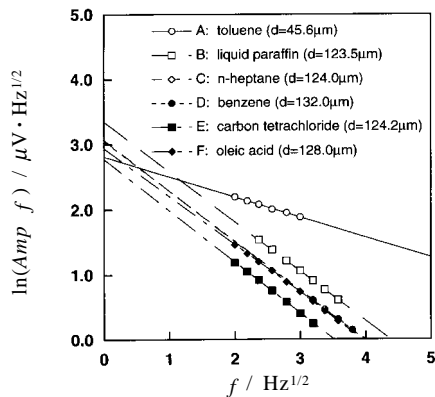
**Table 2** Thermal diffusivity and thermal conductivity of liquids by temperature wave analysis, method 1 and method 2.

	$\alpha$ (method 1) [mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$\alpha$ (literature value <sup>8)</sup> ) [mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$\lambda$ (method 2) [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\lambda$ (method 1)* [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$\lambda$ (literature value) [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
pure water	0.140	0.147	(0.610)**	(0.610)**	0.610
glycerin	0.093	0.092	0.300	0.315	0.287
ethanol	0.082	0.088	0.140	0.150	0.167
2-propanol	0.067	0.069	0.169	0.187	0.138
tetrachloroethylene	0.043		0.075	0.076	
toluene	0.089	0.090	(0.133)**	(0.133)**	0.133
<i>n</i> -heptan	0.080	0.083	0.127	0.137	0.127
benzene	0.093	0.094	0.140	0.151	0.143
carbon tetrachloride	0.078	0.077	0.105	0.114	0.104
liquid paraffin	0.063	0.064	0.132	0.137	

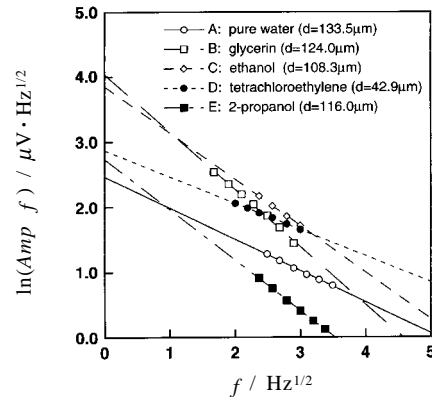
$\alpha$  : thermal diffusivity       $\lambda$  : thermal conductivity

\*  $\lambda = \alpha$  (TWA-method 1)    \*  $c_p$  (literature value)    \*  $\rho$  (literature value)

\*\* literature value of standard material



**Fig.4**  $\ln(f^{1/2}Amp.)$  plotted against square root of frequency  $f^{1/2}$  of temperature wave in various liquids by method 1. A: toluene,  $d = 45.6 \mu\text{m}$ , B: liquid paraffin,  $d = 123.5 \mu\text{m}$ , C: *n*-heptane,  $d = 124.0 \mu\text{m}$ , D: benzene,  $d = 132.0 \mu\text{m}$ , E: carbon tetra chloride,  $d = 124.2 \mu\text{m}$ , F: oleic acid,  $d = 128.0 \mu\text{m}$ .



**Fig.5**  $\ln(f^{1/2}Amp.)$  plotted against square root of frequency  $f^{1/2}$  of temperature wave in various liquids by method 1. A: pure water,  $d = 133.5 \mu\text{m}$ , B: glycerin,  $d = 124.0 \mu\text{m}$ , C: ethanol,  $d = 108.3 \mu\text{m}$ , D: tetrachloroethylene,  $d = 42.9 \mu\text{m}$ , E: 2-propanol,  $d = 116.0 \mu\text{m}$ .

ることが難しいことなどから、熱伝導率は簡単に決まらない。そこで、

$$\lambda = \alpha C_p \rho \quad (5)$$

の関係式から、比熱と密度の文献値を用いて熱伝導率へ換算した値も併記した。

この方法で測定される熱拡散率は、水をはじめ多くの試料で文献値<sup>8)</sup>と一致している。これは、基本となる式が(2)式のように、温度の絶対的な変化を必要とせず、また比較

試料を必要としない本方法の特徴に由来している。

### 3.2 石英試料の周囲に未知液体を置く場合 (2)法

本法は、前節で述べたのとは逆に、石英ガラス板が十分な量の液体試料に囲まれている。すなわち(2)(3)式からわかるように、位相遅れはサンドイッチ状試料の中身の試料と厚さできるが、振幅変化は、中身と両側の物質の両方が作用する。ここで、(1)法が、挟まれた試料が未知の液体試料で、バックリング物質が石英ガラスなのに対し、(2)法として、中身の材料が石英ガラスで周囲が未知液体という立場

を入れ替えた場合を考える (Fig.2(b))。ここで(3)式を次式のように書き換える。

$$Amp = \frac{2Aj_0 \frac{\lambda}{\alpha}}{\omega \left( \frac{\lambda}{\alpha} + \frac{\lambda_s}{\alpha_s} \right)^2} \exp(-kd) \quad (6)$$

式(6)は $Aj_0$ の値を何らかの方法で実験上求めることができれば、熱伝導率を実験値として求められる可能性を示唆している。

測定法(2)で、標準液体 $r$ (物性値既知のトルエン、または純水)に石英ガラス板に電極を取り付けたプローブを入れたとき、石英ガラス内を伝わって裏面で観測される温度波の振幅を $Amp_r$ とおくと、

$$Amp_r = \frac{2Aj_0 \frac{\lambda_s}{\alpha_s}}{\omega \left( \frac{\lambda_s}{\alpha_s} + \frac{\lambda_r}{\alpha_r} \right)^2} \exp(-kd) \quad (7)$$

となる。ここで、(1)法との記号の混乱をさけるため、サブスクリプトの $s$ は石英ガラスのままとした。サブスクリプトの $r$ は標準液体を示す。未知の液体中で石英ガラスプローブにより観測した温度波の振幅 $Amp$ は、

$$Amp = \frac{2Aj_0 \frac{\lambda_s}{\alpha_s}}{\omega \left( \frac{\lambda_s}{\alpha_s} + \frac{\lambda}{\alpha} \right)^2} \exp(-kd) \quad (8)$$

となり、プローブは共通なので $Aj_0$ 、 $\omega$ は等しく置くことができ、(7)(8)式の比をとると、以下のように簡単化される。

$$\frac{Amp}{Amp_r} = \frac{\left( \frac{\lambda_s}{\alpha_s} + \frac{\lambda_r}{\alpha_r} \right)}{\left( \frac{\lambda_s}{\alpha_s} + \frac{\lambda}{\alpha} \right)^2} \quad (9)$$

すなわち、プローブを用いて標準液体の振幅との比を求めることにより、未知の液体の熱伝導率が求められることになる。この方法によれば、(1)法の振幅項より求められる熱伝導率の値より、実験誤差の影響が少ないと考えられる。さらに、実験上は(7)(8)式中の $j_0$ 項すなわち入力温度波の振幅の大きさを変化させながら、石英ガラスプローブ内を伝搬した温度波の振幅の変化を測定した。

Fig.6 (トルエン,  $n$ -ヘプタン等)およびFig.7 (純水, エタノール等)に石英ガラスプローブのヒーター上の通電量と石英ガラス内を伝搬後の温度波の振幅の関係をプロットした。通電量が大きくなりすぎると対流等の影響が無視

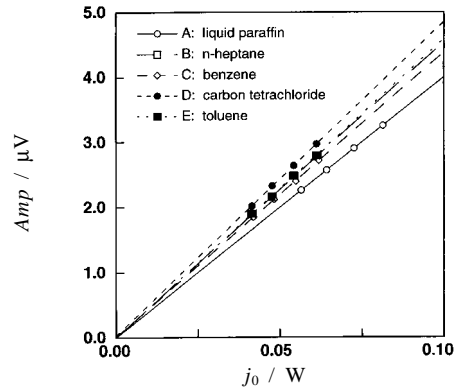


Fig.6 Amplitude of temperature wave at  $x = d$  plotted against heat flux  $j_0$  by method 2. A: liquid paraffin, B: n-heptane, C: benzene, D: carbon tetra chloride, E: toluene.

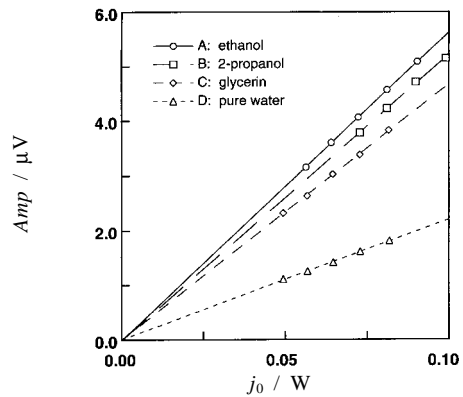


Fig.7 Amplitude of temperature wave at  $x = d$  plotted against heat flux  $j_0$  by method 2. A: ethanol, B: 2-propanol, C: glycerin, D: pure water.

できなくなり、両者の関係は比例関係を示さなくなるが、実験上、 $j_0$ が十分小さく、ヒーター上の通電量( $j_0$ )と石英ガラスプローブ内を伝搬して裏面に到達した温度波の振幅強度( $Amp$ )の関係が各液体中でそれぞれ原点を通る直線関係を示す範囲を見いだすことができた。標準液体試料と未知液体試料の勾配の比をとることにより、(9)式から未知液体試料の熱伝導率を求めることができる。

熱物性が既知の標準液体試料には、導電性の無い液体の場合にはトルエンを、導電性の液体の場合には純水を、それぞれ用いた。その後同一の石英ガラスプローブを用いて、未知液体試料を測定した。熱拡散率は、測定法(1)で精度よく決められるので、あわせて熱伝導率を温度波熱分析法による測定のみで求めることができる。いろいろな液

体試料について求めた熱伝導率を文献値とともに Table 2 に示す。トルエンを標準液体試料とした導電性の無い液体の場合に、(2)法より求めた熱伝導率は文献値と良い一致を示した。一方、純水を標準液体試料とした導電性のある液体の場合には測定値と文献値との間の差はやや大きく、これは絶縁塗膜の平滑度などの影響と考えられ、今後の課題である。

#### 4. 結 論

従来の交流通電加熱法と、石英板をプローブとし測定対象とバックリング物質を入れ替える方法を組み合わせることで、液体試料の熱拡散率、熱伝導率を直接求めることができることを明らかにした。

得られた熱拡散率と熱伝導率を文献値と比較した結果、良い一致を示した。特に、液体は電極との接触がよく、水などでは、比較試料なしで位相変化から求めた熱拡散率は文献値と非常によく一致した。

一方プローブを液体へ入れる方法は、ヒーター抵抗への通電量を変えて振幅変化を与える方法で、比較試料を用いることで、熱伝導率への換算が容易になることを明らかにした。また、プローブをあらかじめ作成して測定しておけば、未知の試料について迅速な測定が可能であり、熱物性値テスターのように使用できるといった利点がある。同時に本方法は、試料温度を変化させるのが容易であり、熱伝導率・熱拡散率を温度の関数として計測する熱分析への展開が十分に期待できる。<sup>3-7)</sup>

#### 文 献

- 1) 橋本寿正, 森川淳子, 熱測定 **27**, 141-151 (2000).
- 2) 橋本寿正, 森川淳子, 熱物性 **15**[2], 113-117 (2001).
- 3) J. Morikawa, T. Hashimoto, and A. Maesono, *High Temperatures-High Pressures* **33**, 387-395 (2001).
- 4) J. Morikawa and T. Hashimoto, *J. Therm. Analys. Calorimetry* **64**, 403-412 (2001).
- 5) W. D. Jung, J. Morikawa, and T. Hashimoto, *J. Therm. Analys. Calorimetry* **64**, 509-519 (2001).
- 6) A. Maesono, Y. Takasaki, Y. Maeda, R. P. Tye, J. Morikawa, and T. Hashimoto, *High Temperatures-High Pressures* **33**, 407 (2001).
- 7) J. Morikawa and T. Hashimoto, *Thermochim. Acta* **352-353**, 291-296 (2000).
- 8) *Thermophysical Properties Handbook*, Yoken-do, Tokyo (1990).

#### 要 旨

温度波熱分析法は、薄膜の表面でジュール熱を発生させ、全方位に拡散していく波のうち、試料の厚み方向に伝搬す

る成分のみに着目し、温度波の位相遅れを観測する方法であり、これは、振幅変化など温度の絶対値測定は、接触抵抗など、測定上の外乱に強く影響を受けるが、位相はほとんど影響を受けない点に注目した方法である。

本報告では、この方法を液体試料に適用し、物性値既知の石英ガラスをバックリング物質として、あるいは液体試料に投入するプローブとして使用し、試料と周囲の物質を入れ替えて測定する方法を検討した。特にプローブ法は、与えた通電量と試料内を伝搬後観測される温度波の振幅との関係から、液体の熱伝導率を比較的安定に計測する方法を提案するものである。

森川淳子 Junko Morikawa  
東京工業大学大学院理工学研究科助手,  
Department of Organic and Polymeric  
Materials, Tokyo Institute of Technology,  
TEL. 03-5734-3093, FAX. 03-5734-2435,  
e-mail: jmorikaw@o.cc.titech.ac.jp  
研究テーマ: 新しい熱分析法の開発  
趣味: 水泳

山本 暁 Satoru Yamamoto  
日石三菱, NIPPON MITSUBISHI OIL,  
TEL. 03-3502-9181, FAX. 03-3502-9181,  
e-mail: satoru.yamamoto@nmoc.co.jp  
研究テーマ: 燃料電池  
趣味: 山登り

陳 寧娟 Ning-Juan Chen  
東京工業大学大学院理工学研究科博士課程,  
Department of Organic and Polymeric  
Materials, Tokyo Institute of Technology,  
TEL. 03-5734-3093, FAX. 03-5734-3093,  
e-mail: ningjuan@o.cc.titech.ac.jp  
研究テーマ: 水溶液の熱拡散率  
趣味: 旅行

橋本寿正 Toshimasa Hashimoto  
東京工業大学大学院理工学研究科教授,  
Department of Organic and Polymeric  
Materials, Tokyo Institute of Technology,  
TEL. 03-5734-2435, FAX. 03-5734-2435,  
e-mail: toshimas@o.cc.titech.ac.jp  
研究テーマ: 有機材料熱物性  
趣味: 音楽鑑賞