

# 光照射型 ac カロリメトリによる熱拡散率測定

(昭和 61 年 5 月 12 日受理)

八 田 一 郎\*

## 1. はじめに

物質の熱物性を表わす量として、熱容量、熱伝導率、熱拡散率、熱膨張率などがある。ここでは、前の三つの量について考える。これらの量はお互いに相補的な関係にある。つまり、次のような関係がこれらの量の間で成立つ：

$$D = \kappa / c \quad (1)$$

ここに  $D$  [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ] は熱拡散率、 $\kappa$  [ $\text{J cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] は熱伝導率、 $c$  [ $\text{J cm}^{-3} \text{K}^{-1}$ ] は単位体積当りの熱容量である。固体、液体、高分子などで単位体積当りの熱容量、熱伝導率、熱拡散率の室温における値を比べると、単位体積当りの熱容量は物質に依らず  $2 \text{ J cm}^{-3} \text{K}^{-1}$  前後の値であるのに対して、他の二つの量は物質に依って大きく変わる。例えば、室温で熱伝導率はダイヤモンドの IIa 型結晶では  $23.1 \text{ J cm}^{-1} \text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$  であるのに対して、アセトンでは  $0.000115 \text{ J cm}^{-1} \text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$  であり、熱拡散率はダイヤモンドの IIa 型結晶では  $128 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$  であるのに対して、アセトンでは  $0.0000672 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$  である。いずれの量も 5 桁も異なる。このことは新しい材料があるとき、その熱物性を評価する際に、まず熱伝導率あるいは熱拡散率を測定することが重要であることを意味する。(1) 式からわかるように、単位体積当りの熱容量が物質にあまり依らないとすると、熱伝導率と熱拡散率はほぼ同じ情報を与えてくれる。このような観点からここでは熱拡散率測定法について述べる。

光照射型 ac カロリメトリによる熱拡散率測定について述べるにあたって、まず熱拡散長について考えておく。熱拡散長は、ある物質の一部分に周波数  $f$  の熱流を加えたときに交流温度波振幅が  $e^{-1}$  に減衰するまでの距離を表わす。熱拡散長の逆数  $k$  は

$$k = \sqrt{\pi f / D} \quad (2)$$

で定義される。 $k$  は温度波が伝播するときの波数にもなっており、温度波数とも呼ばれている。したがって、 $k$  は熱拡散率  $D$  に依っており、物質によって変わる。周波数を  $1 \text{ Hz}$  としたときのいろいろの物質における熱拡散

長、すなわち  $\sqrt{D/\pi}$  を Table 1 に示す。一番長いダイヤモンド IIa 型結晶で約  $20 \text{ mm}$  であるのに対して、一番短いアセトンで約  $50 \mu\text{m}$  である。後で ac カロリメトリで要求される試料の厚さに関する条件について詳しく論ずるが、熱拡散長より適当に薄い試料で測定は行われる。

ここではこのような板状試料における光照射型 ac カロリメトリによる熱拡散率測定について述べる。

## 2. ac カロリメトリのための測定条件

光照射型 ac カロリメトリでは、熱容量測定、熱拡散率測定のいずれの場合にも、二つの測定条件下に置くことによって解析式が簡単化される。これは単に測定結果から上の二つの物理量が導出しやすくするばかりでなく、測定が解析式を導びいたときと同じような理想的な熱系で行われているかどうかを判定することを可能にする。

第 1 の条件は熱測定における断熱条件に相当するもので、外部緩和時間を  $\tau_e$  とすると、

$$1. \omega \tau_e > 1 \quad (2)$$

で与えられる。試料の単位表面積当りの試料と外部熱浴との間の熱抵抗を  $r$  [ $\text{cm}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{s} \cdot \text{J}^{-1}$ ] とすると、

$$\tau_e = c d r \quad (3)$$

である。 $r$  の大きさは試料と外部熱浴の間にある熱交換物質に依るが、光照射型 ac カロリメトリの場合にはその物質として通常気体を用いる。 $\tau_e$  を大きくしたいときには真空にすれば良いし、 $\tau_e$  を小さくしたいときにはヘリウムガスを入れれば良い。 $r$  には単に気体の熱伝導率だけでなく、熱輻射、対流などの寄与をも含めて考えることができる。それらは近似的にほぼ並列に熱抵抗が存在するとして考えればよい。すなわち、通常(3)式のような単一緩和時間をもった式では表わされる。

$\tau_e$  の大きさにより測定周波数範囲の低周波数極限は決まる。測定周波数をより低周波数まで広げたいときには  $\tau_e$  を大きくすればよい。しかし一方において、 $\tau_e$  を大きくすると、ある温度で測定し次の温度に変えて測定を繰返すとき、試料が一定温度で平衡に達するまでにより時間がかかることになる。また、この場合には試料と外部熱浴の間の温度差が大きくなる。この温度差は試料と

\* 名古屋大学工学部応用物理学教室：名古屋千種区不老町 〒 464

Table 1. Thermal diffusion length in solids, polymers and liquids at 1 Hz.

substance	$\sqrt{D/\pi}/\text{mm}$	substance	$\sqrt{D/\pi}/\text{mm}$	
Ag	7.4	Ti	1.7	
Al	5.6	U	2.0	
Au	6.4	W	4.7	
Bi	crystal	Zn	3.7	
	1.2 (//)	brass (Cu 70, Zn 30)	3.4	
	1.6 ( $\perp$ )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> crystal	2.1	
	polycrystal	1.5	polycrystal	1.9
	diamond I	13	BeO	5.3
C	diamond II a	20		1.3 (//)
	diamond II b	16	SiO <sub>2</sub> crystal	1.0 ( $\perp$ )
Co	2.9		glass	0.52
Cr	3.0		glass (Pyrex 7740)	0.47
Cu	6.1	NaCl	1.0	
Fe	2.7	polyethylene (M 21000)	0.22	
Gd	1.3	polyvinyl chloride (M 1000)	0.20	
Ge	3.3	polystyrene ( $d=1.03 \text{ g/cm}^3$ )	0.17	
In	3.9	nylon 6 ( $d=1.15 \text{ g/cm}^3$ )	0.21	
Mn	0.84	ethylene glycol	0.17	
Mo	4.2	glycerin	0.17	
Na	5.9	acetone	0.046	
Ni	2.7	ethanol	0.050	
Pb	2.8	chloroform	0.054	
Pd	2.9	toluene	0.065	
Pt	2.8	benzene	0.060	
S	0.24	carbon tetrachloride	0.16	
Sb	2.4	water	0.22	
Si	5.3			
Sm	1.7			

温度の高精度測定の観点からは小さいほど良い。熱浴の温度は白金抵抗測温体などを用いることによって高精度で測定できるのに対し、試料と熱浴の温度差の測定では、とくに熱容量測定に際してはこのことを考慮しなければならないが、細い熱電対のような小さい温度センサーを用いなければならない。しかし、熱電対による温度測定精度は白金抵抗測温体に比べ一般に低い。したがって、熱電対による部分をできるだけ小さくし、温度差を小さくする方が良い。

$\tau_e$  の大きさを理論的に決めることは  $\tau$  の見積りの困難さからむずかしいが、実験では容易に求めることができる。ac カロリメトリの場合と違って時間に対してステップ状の光を試料に照射し温度の上昇緩和曲線を測定するか、あるいはステップ状の光の照射を止め温度の下降曲線を測定し、それらを単一緩和の式にあてはめて解析することによって求められる。気体を熱交換物質として用いたとき通常数秒から数十秒の大きさになる。

さて、測定周波数に対する条件式の一つは(2)式で与えられるが、その下限はいったいどのくらいかを検討し

ておく。熱容量を1%の精度で決めたいときの測定周波数の下限  $f_l$  は次式で与えられる<sup>1,2)</sup>：

$$1/\{2(2\pi f_l)^2 \tau_e^2\} = 0.01 \quad (4)$$

これは文献1)の(2)式の右辺の[ ]<sup>-1/2</sup> 中の第2項の熱容量への寄与を1%に押えることから導かれる。熱拡散率測定においても文献2)の(9)式からわかるように熱拡散率への寄与を1%に押えることから同様の関係式が導かれる。(4)式は近似的に  $f_l \sim \tau_e^{-1}$  となる。すなわち、 $\tau_e = 10 \text{ s}$  ならば、 $f_l \sim 0.1 \text{ Hz}$  となる。

第2の条件は光照射により試料に熱を加えあるいは止めたとき、試料の温度が一樣に上昇あるいは下降するようにするための条件である。この温度の一樣性については従来の熱測定ではあまり注意がはられないことが多いが、測定熱系の解析を単純化するために考慮されるべきことである。光照射型 ac カロリメトリでは板状試料を用いるが、試料の厚さが熱拡散長より十分小さければ試料の温度は交流熱に応じて一樣に上昇、下降を繰返すことになる。試料内部の温度が一樣になるのに要することを特徴づける内部緩和時間を  $\tau_i$  とすると、

$\tau_i = d^2 / \sqrt{90} D$  (5)  
 と与えられる<sup>1)</sup>。ここで  $d$  は試料の厚さである。したがって、第2の条件は、

II.  $\omega \tau_i < 1$  (6)

となる。 $\tau_i$  が小さければ小さいほど測定周波数を高くすることができる。第2の条件は、

$kd < 1$  (7)

と表わすこともできる。ここではある測定周波数のとき試料の厚さをどのように選ぶのが良いか定量的に検討する。熱容量を1%の精度で決めたいときには文献1)の(2)式の右辺の[...]<sup>-1/2</sup>中の第3項の熱容量への寄与を1%に押えなければならない。それには  $k$  の最大値を  $k_h$  とすると、

$d = 0.5 / k_h$  (8)

を満たすように試料の厚さをとれば良い。これは後で示すように熱拡散率測定のための熱系を一次元系と表わすことができる条件と等価である。測定周波数を 1 Hz とすれば  $d = 0.5 \sqrt{D/\pi}$  となるが、各物質における  $\sqrt{D/\pi}$  の値は Table 1 に既に与えられている。したがって、1 Hz ではダイヤモンド II a 型結晶の厚さは 10 mm ほどに厚くても良いが、水晶では 0.5 mm ほどにすれば良く、ポリ塩化ビニールでは 0.10 mm ほどに薄くしなければならない。測定周波数を 16 Hz にすると試料の厚さは上のそれぞれの値の  $4 (\equiv \sqrt{16})$  分の 1 にしなければならない。一方、0.1 Hz にすれば試料の厚さはほぼ  $3 (\sim 1/\sqrt{0.1})$  倍にとることができる。

3. 板状試料の面に沿った方向の熱拡散率測定

われわれが用いている照射型 ac カロリメトリによる熱拡散率測定における試料の周辺の様子を Fig. 1 に示す<sup>2)</sup>。これは試料の裏側からみた図である。表側の試料の手前にマスクがあり、マスクの上から一様に断続光が照射されている。幅  $a$  長さ  $b$  の試料に当てられた光は一部分マスクで遮られ、図では試料の左側の部分だけに断続光が当たっている。断続光が当たっている部分の試料の温度は交流的に振動するとともに、温度波としてマスク下の試料部分へ浸透する。その浸透減衰温度波の振幅を熱電対で検出する。このときマスクの位置を図で左右に高精度で移動させることができるようにしておき、マスクの端から熱電対までの距離  $l$  の関数として温度振幅を測定する。これよりマスクの端に直角の方向の熱拡散率を高精度で求めることができる。

われわれの測定法の理論解析のための熱系を側面からみたものを Fig. 2 に示す。試料に吸収される交流熱を  $Qe^{i\omega t}$  とすると、マスク下にある熱電対で検出される交流温度  $T(l)$  は、

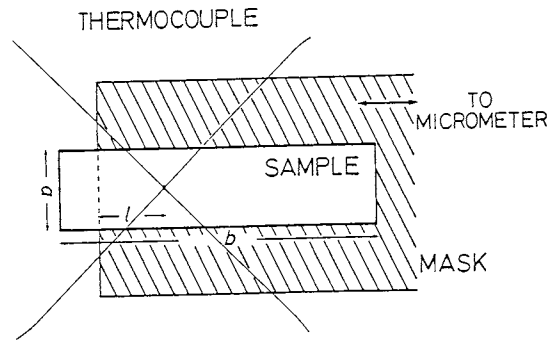


Fig. 1. A schematic view of the rear face of a sample together with a mask in the measurement. ac heat energy is supplied to the front surface, which is partly shadowed by the mask. The mask is moved to get the change of distance  $l$ .<sup>2)</sup>

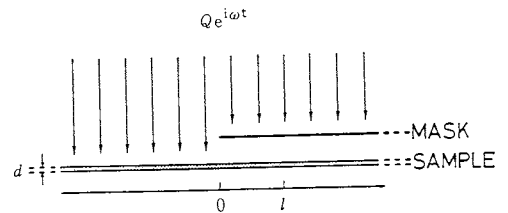


Fig. 2. A cross-sectional view of an ideal ac thermal diffusivity measuring system. The sample and the mask are composed of an infinite plate and a half plane, respectively. ac thermal energy is supplied uniformly on their upper surface by light irradiation.<sup>2)</sup>

$T(l) = \frac{Q}{2\omega cd} e^{-kl + i\omega t - i(kl + \pi/2)}$  (9)

となる<sup>2)</sup>。 $T(l)$  は交流温度波の減衰と伝播の部分より成っていることがわかる。われわれは  $l$  を変化させたときの交流温度振幅の減衰定数から  $k$  の値を解析し、最終的には熱拡散率  $D$  を求める。そのために実際には(9)式を変形し、交流温度振幅  $|T(l)|$  と距離  $l$  の間の関係式:

$\ln |T(l)| / \sqrt{f} = \ln(Q/2\omega cd) / \sqrt{f} - \sqrt{\pi/D} \cdot l$  (10)

を用いる。 $\ln |T(l)| / \sqrt{f}$  を  $l$  の関数としてプロットしたとき、その勾配は  $-\sqrt{\pi/D}$  となる。周波数  $f$  を変えて測定したとき、 $\ln |T(l)| / \sqrt{f}$  と  $l$  がその周波数範囲内で線形関係にあり、しかも同じ勾配をもつならば、それらの測定周波数で I, II の条件を満たしていると考えて良い。

例として、厚さ  $50 \mu\text{m}$  のステンレス鋼板 (SUS304) の熱拡散率を室温で測定した結果を示す<sup>2)</sup>。Fig. 3 は周

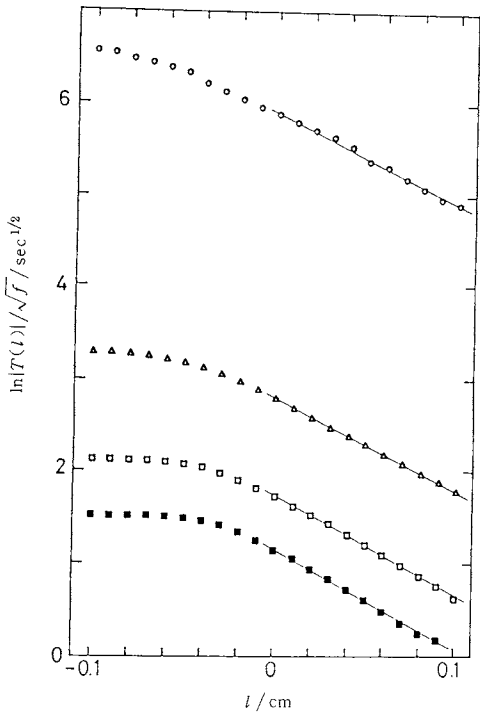


Fig. 3. The relation of  $\ln|T(l)|/\sqrt{f}$  vs distance  $l$  in a stainless-steel film of SUS 304 with a thickness of  $50\ \mu\text{m}$  at room temperature for frequencies 1, 4, 9, and 16 Hz from upward to downward.<sup>2)</sup>

波数 1, 4, 9, 16 Hz で測定した  $\ln|T(l)|/\sqrt{f}$  の  $l$  依存性である。また、Fig. 3 に  $l$  の負の領域の測定結果も合せて示してある。 $l$  の負の領域では図で左側へいくほど一定値に近づくが、このことは理論的にも示されている<sup>2)</sup>。一方、 $l$  の正の領域では(10)式に従って一定の勾配をもつことがわかる。このことから周波数 1~16 Hz で測定条件 I, II を満たしていることがわかる。さて、これらの勾配からステンレス鋼板の室温における熱拡散率は  $0.033 \pm 0.001\ \text{cm}^2\text{s}^{-1}$  と求まる。この値は同種の長さ 1 mm の試料でレーザ・フラッシュ測定装置(真空理工(株)社製 TC-3000 型)で測定した値  $0.033\ \text{cm}^2\text{s}^{-1}$  と良い一致をし、また同等の試料に対して今まで報告されている結果をまとめた TPRC<sup>3)</sup> の推奨値  $0.032 \sim 0.037\ \text{cm}^2\text{s}^{-1}$  の中にある。この場合に  $\omega\tau_i$  ( $\equiv \omega d^2/\sqrt{90}D$ ) を計算すると  $0.0005 \sim 0.008$  であり、1 より十分小さく条件 II を満たしていることがこれによっても確認できる。また、いまの最高測定周波数である 16 Hz における熱拡散長は  $260\ \mu\text{m}$  であり、試料の厚さ ( $50\ \mu\text{m}$ ) は(8)式によって計算される上限の厚さ  $130\ \mu\text{m}$  より薄くなっている。

次に、厚さ  $200\ \mu\text{m}$  のニッケル板においても同様の測定を行った例を挙げる<sup>2)</sup>。その結果を Fig. 4 に示す。測定周波数 1, 2.3, 4, 6, 9 Hz で  $l$  が正の領域で同じ勾配をもっていることがわかる。勾配がステンレス鋼板の場合に比べてゆるいのはニッケル板の方が熱拡散率が大きくマスクの下の部分により入ったところまで交流熱が浸透するからである。ニッケル板の室温における熱拡散率は  $0.194 \pm 0.006\ \text{cm}^2\text{s}^{-1}$  と求まる。この値は同種の長さ 1 mm の試料で上と同じレーザ・フラッシュ測定装置で測定した値  $0.20\ \text{cm}^2\text{s}^{-1}$  と良い一致をし、また同等の試料に対して今まで報告されている結果をまとめた TPRC<sup>3)</sup> の推奨値  $0.15 \sim 0.25\ \text{cm}^2\text{s}^{-1}$  の中にある。この場合にも  $\omega\tau_i$  を計算すると、 $0.001 \sim 0.01$  であり、1 より十分小さく条件 II を満たしていることが確認できる。また、いまの最高測定周波数である 9 Hz における熱拡散長は  $830\ \mu\text{m}$  であり、試料の厚さ ( $200\ \mu\text{m}$ ) は(8)式により計算される。上限の厚さ  $415\ \mu\text{m}$  より薄くなっている。

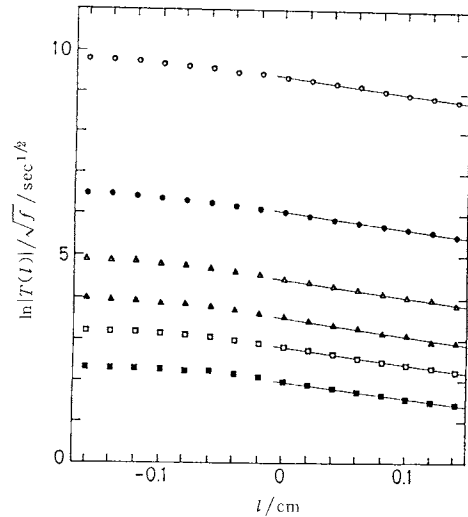


Fig. 4. The relation of  $\ln|T(l)|/\sqrt{f}$  vs distance  $l$  in a Ni film with a thickness of  $200\ \mu\text{m}$  at room temperature for frequencies 1, 2.3, 4, 6, 9, and 16 Hz from upward to downward.<sup>2)</sup>

以上の他、高分子膜、二層材料(SiC 上にダイヤモンド膜がある材料、ガラスエポキシ上に銅箔がある材料)などにおいて測定を行っているが、広範囲の物質においていまの測定法で熱拡散率が求まることがわかってきている。また、非晶質材料  $\text{Ni}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$  における温度依存性の測定から結晶化することによって熱拡散率が 2 倍になることがわかった<sup>2)</sup>。このことは材料の結晶性の評価を熱拡散率測定により行えることを示している。

4. おわりに

われわれの開発した ac カロリメトリによる熱拡散率測定法はいわゆる Ångström 法<sup>4)</sup>と原理的には似ている。Ångström 法が提案されて以来百年以上になるが、照射型 ac カロリメトリによって応用範囲の広い測定装置を製作することができた。以下にわれわれの方法の特徴を簡単に列記しておく：

- a. 供給する交流熱エネルギーとしてチョップされた照射光を用いる。
- b. 熱拡散長に比べて薄い板状試料を用いて測定を行うが、現在の技術からするとここで述べた程度の厚さの板状試料をつくることは容易であり、各種の物質での測定が行える。
- c. マスクの端から熱電対までの距離を細かく変えることによって、一つの熱拡散率を決めるために多くのデータ点をとることができる。このために熱拡散率を高精度で求めることができる。
- d. 測定条件 I, II を満たすようにすればどの温度でも測定ができ、広い温度領域における測定が可能である。

以上では詳しく述べなかったが、測定が熱電対の付け

方に敏感には依らないこと、試料の幅および長さに対する制限がゆるいことなどがある。これらに関しては別の機会に論じたい。

最後に、この研究において東大・物性研の生嶋明氏、真空理工株式会社に加藤良三、前園明一両氏との議論に負うところが多く、ここに謝意を表します。この研究の一部は文部省科学研究費補助金(試験研究(1))の援助のもとに行われた。また、本文で用いた図の転載を許可された The American Physical Society (*Rev. Sci. Instrum.* から Figs. 1, 2, 3 と 4) に謝意を表します。

文 献

- 1) I. Hatta and A. J. Ikushima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 1995 (1981).
- 2) I. Hatta, Y. Sasuga, R. Kato and A. Maesono, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 1643 (1985).
- 3) Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho and M. C. Nicolaou, "Thermophysical Properties of Matter, Thermal Diffusivity, TPRC Data Services", Vol. 10, IFI/Plenum, New York (1973).
- 4) A. J. Ångström, *Phil. Mag.* **25**, 130 (1863).

# 熱測定 の 進 歩 第 2 卷

(熱・温度測定と熱分析 1984)

編集：日本熱測定学会

B 5 判 127 頁 4,000 円(送料 300 円)

発行：(株)科学技術社

〒113 東京都文京区湯島 1-5-31  
第一金森ビル Tel. 03-815-8163

<目 次>

- 1. 「レシチン-水」系の相転移における水の役割  
(関西学院大理) 児玉美智子、関 集三…… 1
- 2. 水および周辺物質の相転移…… (阪大理) 菅 宏、松尾隆祐…… 13
- 3. 水と水溶液の低温熱物性(進歩総説)…… (明星大理) 菅野 等…… 25
- 4. 高分子と水の熱測定(進歩総説)…… (織高研) 富山立子…… 37
- 5. ドロマイトおよび関連鉱物の熱分析…… (早大理工) 大塚良平…… 47
- 6. 金属-水素系の熱力学…… (東工大) 有田 稔…… 57
- 7. タンパク質の変性…… (阪府大農) 深田はるみ…… 67
- 8. Determination of the History of Solid Polymers by Thermal Analysis  
(Rensselaer Polytechnic Institute) Bernhard Wunderlich and Joseph Menczel…… 81
- 9. 熱分析による高分子材料の耐熱寿命予測  
—とくに電気絶縁材料を例として—…… (電総研) 小沢丈夫…… 93
- 付. 熱測定関連機器資料…… S 2 ~ S 22