～ 4.0×10^{-4} とすると溶液は、2～3 日後に紡糸可能となった。

(3) 前処理時間を長くすると加える塩酸の量を増しても紡糸可能な溶液を調製することができた。また前処理時間が短い場合に比べて、塩酸及び水を添加してから溶液に曳糸性が発現するまでの時間が短縮された。

(4) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系アルコレート混合液が曳糸性のある溶液となる理由について、架橋結合の生成の有無及び加水分解速度の大小に基づいて考察した。

(5) 紡糸した繊維は紡糸後数日以内に 500°C に加熱すると透明な酸化ガラス繊維となった。

謝 辞 本研究は昭和 51 年度文部省科学研究費（試験研究-2）及び文部省科学研究費（総合研究 A、代表；小松和藏

教授）の援助を受けて行った。感謝致します。

文 献

- 1) K. Kamiya, S. Sakka and I. Yamanaka, *Proc. 10th Int. Conf. Glass*, **13**, 44-48 (1974).
- 2) 作花済夫, 神谷寛一, 材料科学, **11**, 291-97 (1974).
- 3) H. Schröder and G. Hass, "Physics of Thin Films", (1969) p. 87-141, Academic Press.
- 4) 新保 優, 丹沢勝三郎, 横田良助, 第 15 回窯業協会ガラス部会討論会講演, 1975 年 2 月 (東京).
- 5) 野上正行, 守屋喜郎, 窯協, **85**, 59-65 (1977).
- 6) 神谷寛一, 作花済夫, 田代 憲子, 窯協, **84**, 614-18 (1976).
- 7) K. Kamiya and S. Sakka, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **85**, 308-09 (1977).
- 8) R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5705-12 (1950).
- 9) T. Boyd, *J. Polymer Sci.*, **7**, 591-602 (1951).

ノート・Note

非定常熱線法による熱伝導率の測定値に 及ぼす試料温度変動の影響

林 国 郎・福 井 雅 男

(京都工芸繊維大学 工業短期大学部 工業化学科)
(6/27/1977 受付)

Effect of Temperature Drift of Specimen on Measured Values of Thermal Conductivity by Hot Wire Method

Kunio HAYASHI and Masao FUKUI

(Department of Chemistry, Kyoto Institute of Technology, Kyoto-shi, 606)

[Received June 27, 1977]

オイルショックを契機とする省エネルギー化への志向が高まりつつある中で、窯炉などの炉壁よりの熱損失を支配する炉材の熱伝導率を、正確に知る必要性が再認識されている。

熱伝導率は、実際の測定条件を理論に仮定された理想状態に正しく一致させることの難しさのために、他の物性測定に比べると、その測定は厄介なものの一つとされてきた。しかしながら、最近、測定方法や装置に対する検討が意欲的に進められ、測定誤差を小さくできる機器が多数開発されて、汎用性のある装置も市販されるに至っている。

それらの中の一つとして、簡便法ではあるが、比較的短時間に再現性の良い値のえられる非定常熱線法が注目

されつつある。筆者らも、以前よりこの方法の有用性を認め、誤差の原因を究明し、それをできるだけ小さくするための測定条件の確立を図ってきた^{1)~4)}。

これまでの一連の研究の中で明らかになったことは、まず、測定試料の大きさが測定値に大きく影響するということであった^{3), 4)}。また、非定常熱線法による熱伝導率の測定を、常温測定から、実際の炉材ではむしろより重要な意味をもつ高温における測定へと拡張していった過程において、試料加熱用炉の炉内温度分布に起因する測定用試料内温度分布の、測定値に及ぼす影響を無視することができないこともわかった¹⁾。

高温における測定を続けていく中で、上述の試料中に生ずる温度勾配が及ぼす影響とともに、常温測定では無

視できた測定温度での温度保持の安定性、すなわち、測定中における試料温度の変動が、測定値に大きな誤差を与える原因になることも判明した。そして、これを裏付けるものとして、現在試行期間中ではあるが、非定常熱線法を 1600°C までのセラミック原料及び材料の熱伝導率の標準測定法とした西独の工業規格³⁾には、測定時間（約 10 分間）内における試料の保持温度変動を、 $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 以内におさえるように規定している。

本法の測定原理から、熱伝導率を算出するための計算式を誘導する過程で置かれた仮定を考えると⁶⁾、測定前及び測定中における試料の周辺温度は一定不変でなければならないので、その変動をできるだけ小さくする必要のあることは言うまでもない。しかしながら、上述の $\pm 0.02^\circ\text{C}/10 \text{ min}$ という条件は、試料加熱炉の温度保持を精密な温度自動調節器を使っても達成することはなかなか容易でなく、かなり厳しいものである。

そこで、本報告では、各種の物性測定に使用されている電気炉の現在の温調精度を勘案して、高温での熱伝導率の測定値を、実用上許容される誤差範囲（平均値に対して約 $\pm 5\%$ ）内に抑えるために必要な試料の温度変動の許容限界を推算し、実用の測定に対する指針とすることを試みた。

図 1 の実線は、試料の温度変動が無視できる常温において、断熱煉瓦を試料として経過時間 (t) に対する熱線上昇温度 (θ') を記録したものである。これを、時間を対数軸にとってプロットしなすと、図 2 の実線のような直線がえられ、その勾配より正しい測定値が算出される。この測定時間（5 分間）³⁾ 内に、図 1 の点線 (a')、あるいは点線 (b') で示すような 0.2°C の試料温度の上昇、あるいは降下が直線的に生じたと仮定して、各時間

Fig. 1. Temperature increase of heat source wire with time.

dotted curves (a, b): $\theta'-t$ relation modified by a' and b' .

dotted lines (a' , b'): assumed deviation of specimen temperature.

Fig. 2. Temperature increase of heat source wire with log time.

における変動を、逐次実線で示した実測結果に加算、あるいは減算してプロットすると、同図中の点線 (a)、あるいは (b) で示すような曲線がえられる。すなわち、これらの曲線は、上述の温度変動が測定中の試料内に生じた場合に、実測結果としてえられると思われるものである。したがって、これを先と同様に対数時間に対してプロットしてえられた直線（図 2 の点線 (a)、あるいは (b)）の勾配より熱伝導率を算出し、先の値と比較することにより温度変動によって生じた誤差が求められる。

表 1 は、試料の温度変動を 0.02, 0.05, 0.1 及び 0.2°C と仮定し、 $\Delta\theta$ （測定開始 0.5 分後から 5 分までの間に生じた熱線の上昇温度）が、3, 5, 及び 10°C となっている実測の $\theta'-t$ 曲線を基にして、先に述べた方法によって推算した誤差を示したものである。当然のことながら、仮定した温度変動が小さくなるほど、誤差は小さくなり、DIN 51046 に規定された温度差、すなわち、 $\pm 0.02^\circ\text{C}$ と仮定した場合には、きわめて誤差は小さくなることがわかる。ただ、 $\Delta\theta$ の値の影響については、一応、それが小さくなるほど誤差は大きくなる傾向にはあるが、厳密には一定の相関関係はみいだせない。

Table 1. Deviation led by temperature drift of specimen in measuring thermal conductivity ($\pm\%$).

$\Delta\theta (^\circ\text{C})$	Temperature drift ($^\circ\text{C}$)			
	0.02	0.05	0.1	0.2
10	1.4	2.0	3.2	4.4
5	0.4	1.8	2.5	5.3
3	0.6	2.2	5.6	11.5

Fig. 3. Temperature drift of specimen in electric furnace at 1000°C.

このことについては、つぎのように考えられる。たとえば、図2において、0.5分後の熱線温度 θ_1 は同じであるとし、測定終点である5分後における熱線温度 θ_2 に対して、仮定した保持温度の変動を単純に加算、あるいは減算し、これを θ_2' とする。このようにしてえた θ_2' と θ_1 を結んでえた直線より熱伝導率を算出する方法をとれば、当然、 $d\theta$ の小さいほど、たとえ温度変動が同じであっても、その $(\theta_2' - \theta_1)$ 値に占める割合が大きくなるために、推算される誤差は $d\theta$ に反比例して大きくなる。ところが、前述のように各測定時間における変動温度をグラフ上で加減し（図1）、あらためてプロットしなおした片対数グラフ上で直線を引きなおす方法をとると、さきの θ_1 を通らない別の直線となる場合が多いので、推算される誤差がかならずしも $d\theta$ に反比例する値にはならなかったものと思われる。

さて、表1で推算された誤差の大きさから考えて、最初の目的であった実用上の許容誤差範囲内に熱伝導率の測定値をうるためには、 $d\theta$ を 5°C 以上とした場合、 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ の温度変動が許されることになる。

図3は、筆者らが、現在測定に用いている管状形電

気炉⁷⁾を、PID式プログラム温度調節器（千野製 NP-163）で、 1000°C まで昇温し、1時間経過後の炉内試料中心温度の時間的変化を示したものである。図より明らかなように、5分間の温度変動を $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内におさえることは、特別の工夫をしなくとも比較的容易にできるものと思われる。

したがって、非定常熱線法により、セラミック材料の高温における熱伝導率を、実用上許容される誤差、すなわち、平均値に対して $\pm 5\%$ 以内にうるためには、熱線に印加する電力を適当に調節することによって、 $d\theta$ が 5°C 以上になるように留意し、炉温の保持温度の変動を、 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内におさえれば十分であるといえる。

非定常熱線法は、種々の仮定の上に立つ、いわば簡便法であり、測定条件の規定が必要であるが、それらの中でも、特に高温における測定結果を大きく左右する試料温度の変動の影響について検討し、その許容範囲を推算した。これを先に確立された測定条件に加えることにより、非定常熱線法による各種セラミック材料の高温熱伝導率の測定を、より信頼性の高いものにすることが期待できる。

文 献

- 1) 林 国郎, 上井 勲, 耐火物, **22**, 496 (1970).
- 2) 林 国郎, 上井 勲, 同上, **24**, 248 (1972).
- 3) 林 国郎, 福井雅男, 上井 勲, 窯協, **81**, 534 (1973).
- 4) 林 国郎, 福井雅男, 上井 勲, 同上, **82**, 202 (1974).
- 5) DIN 51046 (1976).
- 6) E.F.M. von der Held, F.G. von Drunen, *Physica*, **15**, 865 (1949).
- 7) K. Hayashi, M. Fukui, I. Uei, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **82**, 21 (1974).