レーザフラッシュ法を用いたプラスチックの熱拡散率測定

真山 知大¹ 西 剛史¹ 太田 弘道¹ 神田 昌枝²

¹茨城大学大学院理工学研究科量子線科学専攻

²中部大学超伝導・持続可能エネルギー研究センター

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 82, No. 11 (2018), pp. 437-441

© 2018 The Japan Institute of Metals and Materials

Thermal Diffusivity Measurement of Plastics by the Laser Flash Method

Tomohiro Mayama¹, Tsuyoshi Nishi¹, Hiromichi Ohta¹ and Masae Kanda²

¹Graduate School of Science and Engineering, Institute of Quantum Beam Science, Ibaraki University, Hitachi 316-8511

²Center of Applied Superconductivity and Sustainable Energy Research, Chubu University, Kasugai 487-8501

The thermal diffusivity measurement of plastics by using the laser flash method can be considered difficult owing to sample damage caused by the pulse laser. In this study, the thermal diffusivity of plastics was measured by the laser flash method, in which the metal surface of a two-layer sample was irradiated with the laser. This study revealed that the areal heat diffusion time method is useful for measuring the thermal diffusivity of plastics and that the effect of interlayer thermal resistance on the thermal diffusivity measurement is negligibly small. [doi:10.2320/jinstmet.JAW201806]

(Received May 2, 2018; Accepted August 3, 2018; Published October 25, 2018)

Keywords: thermal diffusivity, laser flash method, two-layer sample

1. 緒 言

固体物質の熱拡散率などの伝熱特性を測定する手法として、最も一般的に用いられている手法がレーザフラッシュ法である。この測定法は熱の逃げが少なく、迅速な測定が可能であるという特徴を持つ。しかし、測定時に照射するエネルギー密度の高いパルスレーザの熱により、試料表面の損傷や、熱による変質を起こしやすいため、熱伝導率が低い樹脂材料やプラスチック材料の測定は困難とされてきた。

そこで、熱拡散率の測定対象であるプラスチックに熱物性値が既知の金属を貼り付けた多層試料を作製し、金属の表面を加熱することで、試料のレーザによる急激な温度上昇を避け、試料表面の損傷や熱による試料の損傷を避けた測定を行うことを試みた。

近年馬場らはレーザフラッシュ法で得られる温度応答曲線から熱拡散率を求める手法として面積熱拡散時間法を開発した¹⁾。この手法は多層試料の解析が容易であるという特徴を持つ。また、各層の厚さの異なる多層試料を複数用意することで、層間の熱抵抗の算出が可能である。

本研究では、熱物性値が既知の金属試料とプラスチックをエポキシ樹脂にて接着した金属／プラスチックの二層からなる試料を作製し、レーザフラッシュ装置を用いて熱拡散率測定を行うことで、プラスチックの熱拡散率測定手法の確立を目指した。測定結果の解析には、面積熱拡散時間法を用いることで、プラスチックの熱拡散率を算出するとともに熱拡散率測定に及ぼす層間熱抵抗の影響についても検討を行った。

2. 測 定 原 理

2.1 レーザフラッシュ法²⁾

レーザフラッシュ法は熱拡散率測定手法として使用されている。一定温度に保たれた平板状試料表面にパルスレーザを照射することで表面を瞬間的に一様に加熱する。その後、裏面から放出される赤外線を検出することで裏面の温度応答を測定し、この温度応答曲線と試料厚さから熱拡散率を算出する。今回の測定で使用したレーザフラッシュ法熱拡散率測定装置は、真空理工株式会社(現：アドバンス理工株式会社)製の TC-7000H である。

2.2 面積熱拡散時間法³⁻⁵⁾

面積熱拡散時間法とは、レーザフラッシュ法における多層試料測定の解として提案される応答関数による多層モデルを用いて、熱拡散率を求める手法である。この手法には面積熱拡散時間 A という概念が含まれていることが特徴である。面積熱拡散時間の概略図を Fig. 1 に示す。応答関数法による多層モデルでは、試料をパルス加熱して得られる温度上昇曲線の面積熱拡散時間 A は、パルス加熱後の試料裏面温度の最高値で規格化した温度応答曲線とパルス照射時刻 $t=0$ の直線、そして縦軸 $=1$ の直線で囲まれる領域の面積である。

本研究では、試料の解析方法としてエポキシ樹脂の熱抵抗を考慮しない金属／プラスチックの二層試料とした二層解析、エポキシ樹脂を考慮し金属／エポキシ樹脂／プラスチックの三層試料とした三層解析の二つの解析手法でプラスチックの熱拡散率および層間熱抵抗を算出した。前者の場合、面積熱

拡散時間 A は接着層の物性値を含まない Eq. (1) と表せる. 一層目と二層目の層間熱抵抗 R_{12} を考慮した面積熱拡散時間 A' は Eq. (2) で表される.

$$A = \frac{b_1 \sqrt{\tau_1} (\tau_1 + 3\tau_2) + b_2 \sqrt{\tau_2} (3\tau_1 + \tau_2)}{6(b_1 \sqrt{\tau_1} + b_2 \sqrt{\tau_2})} \quad (1)$$

$$A' = A + \frac{b_1 b_2 R_{12} \sqrt{\tau_1} \sqrt{\tau_2}}{b_1 \tau_1 + b_2 \tau_2} \quad (2)$$

ここで, b は熱浸透率 [$\text{J}/(\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{s}^{0.5})$], τ は熱拡散特性時間 [s] である. 熱浸透率および特性時間はそれぞれ Eq. (3) および Eq. (4) として表される. また, ρ は密度 [kg/m^3], C_p は比熱容量 [$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$], d は厚さ [mm] を表しており, 各物性値の下添え字は多層試料の中でどの層を表すかを示している. Eq. (3) により第一層の熱拡散率が既知かつ, 第一層および第二層の密度, 比熱容量, 厚さが既知であれば, 面積熱拡散時間 A から第二層の特性時間 τ_2 を求めることが可能となり, そこから第二層の熱拡散率 α_2 の算出が可能となる.

$$b_i = \rho_i C_{pi} \sqrt{\alpha_i} \quad (3)$$

$$\tau_i = \frac{d_i^2}{\alpha_i} \quad (4)$$

Fig. 1 Areal heat diffusion time defined as the area bordered by maximum temperature rise line and the temperature response at the sample rear face after pulse heating.

また, Eq. (2) から層間熱抵抗 R_{12} は Eq. (6) のように求めることができる.

$$R_{12} = \frac{b_1 \sqrt{\tau_1} (\tau_1 + 3\tau_2) - 6b_1 \sqrt{\tau_1} A'}{6\sqrt{\tau_2} \rho_2 C_{p2} A' - \sqrt{\tau_2} \rho_2 C_{p2} (3\tau_1 + \tau_2)} \quad (5)$$

また接着に用いたエポキシ樹脂を熱抵抗ではなく別の層と考え, 三層試料とみなして三層解析を行う場合は以下のように表される.

$$A = \frac{b_1 \sqrt{\tau_1} \left(\frac{\tau_1}{6} + \frac{\tau_2}{2} + \frac{\tau_3}{2} \right) + b_2 \sqrt{\tau_2} \left(\frac{\tau_1}{2} + \frac{\tau_2}{6} + \frac{\tau_3}{2} \right) + b_3 \sqrt{\tau_3} \left(\frac{\tau_1}{2} + \frac{\tau_2}{2} + \frac{\tau_3}{6} \right) + \frac{b_1 b_2}{b_2} \tau_1^{\frac{1}{2}} \tau_2^{\frac{1}{2}} \tau_3^{\frac{1}{2}}}{b_1 \sqrt{\tau_1} + b_2 \sqrt{\tau_2} + b_3 \sqrt{\tau_3}} \quad (6)$$

$$A' = A + \frac{R_{12} b_1 b_2 \sqrt{\tau_1} \sqrt{\tau_2} + R_{23} b_2 b_3 \sqrt{\tau_2} \sqrt{\tau_3} + (R_{12} + R_{23}) b_1 b_3 \sqrt{\tau_1} \sqrt{\tau_3}}{b_1 \sqrt{\tau_1} + b_2 \sqrt{\tau_2} + b_3 \sqrt{\tau_3}} \quad (7)$$

ここで, Eq. (2) および Eq. (4) は, 未知数が二層目の特性時間 τ_2 と層間熱抵抗 R の関数である. 各層の厚さの異なる多層試料を複数用意し, それらの値を Eq. (2) および Eq. (4) に代入することで, 未知数の数以上の式を用意すれば, 層間熱抵抗および二層目の熱拡散率を連立方程式の解として求めることができる.

3. 測定試料

本研究ではプラスチック試料としてクオドラントポリベンコジャパン株式会社製のポリアミド (PA6), ポリオキシメチレン (POM-NC) を使用した. POM-NC は $-\text{CH}_2\text{O}-$ の構造単位からなる結晶性の熱可塑性樹脂である. また, 金属試料として株式会社ニラコ製のアルミニウム (Al, 純度99%), 真鍮 (Cu-35% Zn), ステンレス (SUS303) を使用した. 各試料は直径 10 mm のディスク状であり, Table 1 に示す組み合わせでエポキシ樹脂 (株式会社ニチバン製のアラルダイト) を用いて接着し, 試料 No. 1~13 の試料は室温, 圧力 375 kPa の条件下で24時間保持して接着を行った. また, No. A~H の試料は

Table 1 The thickness of first layer (FL), second layer (SL), glue line (GL), and all layers of the two-layered samples.

Samples No.	Samples name (first layer (FL) / second layer (SL))	Thickness of FL [mm]	Thickness of SL [mm]	Thickness of GL [mm]	Thickness of All layers [mm]
1	Al / POM-NC	0.697	0.386	0.023	1.106
2	Al / POM-NC	0.739	0.423	0.029	1.191
3	CuZn / POM-NC	0.259	0.399	0.020	0.678
4	CuZn / POM-NC	0.287	0.440	0.058	0.785
5	SUS303 / POM-NC	0.352	0.409	0.024	0.785
6	SUS303 / POM-NC	0.494	0.383	0.032	0.910
7	Al / PA6	0.753	0.408	0.095	1.256
8	Al / PA6	0.716	0.339	0.053	1.108
9	CuZn / PA6	0.277	0.366	0.086	0.729
10	CuZn / PA6	0.263	0.414	0.091	0.768
11	SUS303 / PA6	0.476	0.365	0.022	0.863
12	SUS303 / PA6	0.607	0.381	0.073	1.061
A	SUS303 / POM-NC	0.805	0.277	0.003	1.085
B	SUS303 / POM-NC	0.766	0.311	0.002	1.078
C	CuZn / POM-NC	0.999	0.311	0.033	1.342
D	CuZn / POM-NC	0.738	0.279	0.002	1.020
E	SUS303 / PA6	0.766	0.343	0.004	1.113
F	SUS303 / PA6	0.764	0.344	0.002	1.110
G	CuZn / PA6	0.531	0.341	-0.007	0.866
H	CuZn / PA6	0.588	0.296	0.000	0.884

Table 2 Physical properties of the composed materials of the two-layered samples.

Samples	C_p [J/Kg · K]	ρ [kg/m ³]	α [m ² /s]
Al	898	2730	9.76×10^{-5}
CuZn	375	8660	3.35×10^{-5}
SUS303	532	7380	3.62×10^{-6}
PA6	1930	1140	1.83×10^{-7}
POM-NC	1470	1410	1.67×10^{-7}
Epoxy Resin	1100	1100	1.05×10^{-7}

接着層の厚さをマイクロメータの測定精度である 0.005 mm 付近まで薄くするため、圧力を 500 kPa に変化させて作製した⁶⁾。レーザ光の吸収率を高めて試料表面を十分に加熱し、かつ赤外光による裏面の温度応答を観測しやすくするために、作製した試料に対し日本船舶工具有限会社製の Dry Graphite Film Lubricant を用いて黒化処理を行った。各層の材質の物性値を Table 2 に示す。この物性値は、密度はアルキメデス法を用いて、プラスチック以外の試料の熱拡散率はレーザフラッシュ法を用いて測定した結果であり、プラスチックの熱拡散率は(株)アグネ技術センターで依頼測定をした値である。比熱のみ文献値を使用した^{7,8)}。

4. 結果および考察

4.1 プラスチックの熱拡散率測定

面積熱拡散時間法を用いて、プラスチックの熱拡散率を求めた。ポリアミド(PA6)の熱拡散率の測定結果を Fig. 2 に、ポリオキシメチレン(POM-NC)の熱拡散率の測定結果を Fig. 3 に示す。ここで求めたプラスチックの熱拡散率は、層間熱抵抗を 0 と考えた場合の値である。375 kPa の圧力下で調製した No. 1~12 試料とは異なり、500 kPa を加えて接着した No. A~H 試料では二層解析の結果と、接着層を中間層として三層解析を行って得られた値に差が見られなかった。また、500 kPa の圧力下で作製した試料の接着層の厚さは、マイクロメータの測定精度を考慮すると 0.01 mm 以下と見積られる。これらのことから、500 kPa の圧力を加えて接着すれば熱拡散率測定に与える接着層の影響は無視できると判断した。そこで、試料 No. A~H の熱拡散率解析手法は二層解析として進めて差支えないことが明らかとなった。Fig. 2 および Fig. 3 より、プラスチックの熱拡散率は各プラスチック毎に一定に近い値を示しているものの、単層の値よりも大きな熱拡散率を示している。

4.2 層間熱抵抗の解析

測定により得た面積熱拡散時間を Table 3 に示す。これらの各層の厚さの異なる多層試料の面積熱拡散時間を Ep. (2) に代入して作成した式を二つ用いて、二層試料に存在する層間熱抵抗および特性時間の値を算出し、Table 4 および Table 5 に示した。得られた層間熱抵抗の値が 0 近傍でばらつくことから、層間熱抵抗の値は無視できるほど小さいといえる。

Fig. 2 Thermal diffusivities of the polyamide (PA6) samples evaluated by the areal heat diffusion time methods on two-layered model and three-layered model (sample No. 1-6, A-D).

Fig. 3 Thermal diffusivities of the polyoxymethylene plastic (POM-NC) samples evaluated by the areal heat diffusion time methods on two-layered model and three-layered model (sample No. 7-12, E-H).

しかし、本研究で得られた面積熱拡散時間 A' は Fig. 1 で示したものと異なり、物性値から算出した A の値よりも小さな値を示したことから、層間熱抵抗の値の正確性に疑問が残る。この原因として、面積熱拡散時間 A の算出に用いた各試料の物性値の誤差が考えられる。Eq. (2) より算出される A は熱浸透率 b および特性時間 τ の関数であるが、熱浸透率 b は体積比熱 ρC_p および熱拡散率 α の関数であり、特性時間 τ は試料厚さ d と熱拡散率 α の関数であることから、面積熱拡散時間 A に影響する物性値は体積比熱 ρC_p 、熱拡散率 α および試料厚さ d の3つとなる。試料 H においてこれら3つの物性値の値を $\pm 20\%$ 変化させたときの面積熱拡散時間 A の変化

Table 3 Comparison of areal heat diffusion time evaluated from the two-layered model.

Samples No.	Samples name (first layer/second layer)	Areal Heat Diffusion Time A'/s	Areal Heat Diffusion Time A/s
A	SUS303/PA6	0.215	0.375
B	SUS303/PA6	0.212	0.376
C	CuZn/PA6	0.173	0.322
D	CuZn/PA6	0.125	0.249
E	SUS303/POM-NC	0.172	0.351
F	SUS303/POM-NC	0.215	0.422
G	CuZn/POM-NC	0.246	0.392
H	CuZn/POM-NC	0.113	0.309

Table 4 Thermal resistance and characteristic time of the two-layered samples for the thermal diffusivity measurements. (sample 1-12)

Samples name (first layer/second layer)	Thermal resistance R/m^2KW^{-1}	Characteristic Time τ/s
SUS303/PA6	-0.0103	1.77
CuZn/PA6	0.00176	-0.0371
SUS303/POM-NC	-0.00516	9.11
CuZn/POM-NC	0.00184	-1.06

Table 5 Thermal resistance and characteristic time of the two-layered samples for the thermal diffusivity measurements. (sample A-G)

Samples name (first layer/second layer)	Thermal resistance R/m^2KW^{-1}	Characteristic Time τ/s
SUS303/PA6	-0.0858	62.1
CuZn/PA6	0.0234	-15.8
SUS303/POM-NC	0.0110	-11.76
CuZn/POM-NC	0.00681	-7.65

の様子を Fig. 4 に示す. これよりプラスチックの熱拡散率および厚さの値が 5 % 変化すると面積熱拡散時間 A は 10 % 程度変化しており, 両者の影響は大きいことが分かる. 本研究で A の算出に用いた熱拡散率は実測値を使用した, レーザフラッシュ法による熱拡散率測定の実測値を使用した, レーザフラッシュ法による熱拡散率測定の誤差が $\pm 5\%$ 程度と考えると, 熱拡散率には $\pm 5\%$ 程度の誤差が生じているといえる. 試料厚さはマイクロメータを用いて 3 点測定した値の平均値としたが, 面が必ずしも完全な平滑でないことから, 試料厚さに $\pm 1\%$ 程度のバラつきがあることで熱拡散率に $\pm 2\%$ 程度の誤差が生じているといえる. 密度はアルキメデス法を用いた測定値を使用しており, 誤差は $\pm 1\%$ である. 比熱の値は文献値を用いており, 体積比熱 ρC_p が面積熱拡散時間 A に与える

Fig. 4 Effect of changes in physical property on Areal heat diffusion time.

影響が小さいため, A の精度を低下させる原因ではないといえる. 以上より, 各物性値の誤差は数 % 程度ではあるが, それらを用いて算出した A は Fig. 4 に示した影響を各物性値の誤差毎に受ける. 結果的には, プラスチックの熱拡散率の誤差は $\pm 15\%$ 程度になる. 誤差を減らすためには厚さの均一性, 特に二層目のプラスチックの厚さを均一にすることが必要不可欠である.

5. 結 言

金属/プラスチック二層試料を用いてプラスチックの熱拡散率を算出する手法は, プラスチック毎の熱拡散率は一定の値を示すものとなったが, 現段階では試料厚さ等の試料製作過程に改善の余地があり, 更なる精度向上も見込まれる. また, 二層試料の作製において使用したエポキシ樹脂は, 厚さが 0.01 mm 未満であれば測定結果に与える影響は僅かなものであることが分かった. 今後は解析に用いる物性値の詳細な

検討をすることで正確な面積熱拡散時間 A の算出を行い、プラスチックの熱拡散率測定手法の確立を行いたい。

研究の遂行にあたり適切な助言および協力をいただきました(株)パソナの佐藤英男氏、宇野哲也氏に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) T. Baba: Jpn. J. Appl. Phys. **48**(2009) 05EB04.
- 2) G. R. Cunnington: Progress in Astronautics and Aeronautics **18** (1966) 587-603.
- 3) M. Akoshima: Jpn. J. Appl. Phys. **50**(2011) 11RE01.
- 4) M. Akoshima and T. Baba: 25th Japan Symp. on Thermophysical Properties, (JSTP, 2004) A233.
- 5) M. Akoshima: J. Surf. Finish. Soc. Jpn. **64**(2013) 273-279.
- 6) M. Akoshima M. Neda and T. Baba: 30th Japan Symp. on Thermophysical Properties, (JSTP, 2009) B304.
- 7) Japan Society of Thermophysical Properties: *Thermophysical Properties Handbook*, 2nd ed., (Yokendo, Tokyo, 2008) p. 23, 213, 300, 313, 314.
- 8) The Society of Polymer Science: *Handbook of Polymer Data*, (Baifukan, Tokyo, 1986) p. 58.