液体の迅速法熱伝導率測定

(昭和 41 年 4 月 15 日受理)

山本 明・秋山 純一^{*1}

加熱線法により液体試料の熱伝導率を迅速に測定する装置を新しく開発試作した。従来の同測定法では時間の対数計算をする必要があり、また多量の試料を要するため温度分布が悪く対流の影響を受けて、測定精度の低下の原因となっていた。本装置では、全く対称なブリッジを使用し、一方を標準側、他方を試料側とし、各ブリッジの出力を X, Y レコーダーのそれぞれの軸に入れて記録し、 $\lambda_x = A\lambda_0 \tan \alpha$ より熱伝導率が求められる。測定時間 5 秒、試料量 1~1.5 ml, 加熱線として 0.02 mmφ の Pt-Rh 1% 線, 15Ω を使用し、形状はコイル状、あるいは直線状とした。熱的に対称な位置におかれた二つの加熱線は、加熱線のリードからの熱損失、温度分布の状態による影響は相殺され、対流の影響も監視でき、角度 α の測定のみで直接熱伝導率を知ることができる。常温から 200°C までの測定が可能で、水を標準として市販 1 級のグリセリン、メチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、四塩化炭素などについて測定を行ない、測定精度は 2.5% であった。

1 緒 言

近年、高分子物質の熱量測定、熱解析および粘性に関連する研究報告は、多数報告されているが、熱伝導からの物性研究はその要求にもかかわらず比較的少ない。とくに有機液体の物性研究には、熱量測定、熱解析および粘性と合わせて熱伝導率測定が重要であるが、その測定法の困難さのために、あまり一般に行なわれなかった。

液体の熱伝導率測定の原理は、つぎのフーリエの方程式の解として求めることができる。

$$\frac{d\theta}{dt} = KV^2\theta \quad (1)$$

いま、熱伝導率が定常状態 (Steady State) であるとき、各点の温度は変化しないから、 $\partial\theta/\partial t = 0$ である。したがって (1) 式はつぎのようになる。

$$V^2\theta = 0 \quad (2)$$

この (2) 式より熱伝導率を求めることができる。しかし、この方式による測定は、長時間を要するので対流の影響を受けやすく、測定精度の低下の大きな原因となる。また使用電源変動、外気温度の変動に対し加熱量の調整を要する不便があり、しかも空気抵抗、接触抵抗による誤差が入りやすく測定精度におよぼす影響を無視することができない。そこで短時間測定法として非定常法 (Non-Steady-State method) が考えられた。

これは (1) 式に周期的熱流、急冷、急熱などの簡単な境界条件を与えることで、一般解として熱伝導率を求める方法である。しかし、この一般解は、直接熱伝導率を与えるのではなく、温度伝播率 (Thermal Diffusivity $K = \lambda/c\rho$) を与える。すなわち定常法の短所をあるていど補足できても、熱伝導率を求めるためには、試料の比熱 c_p 、比重 ρ を測定しなければならないので、間接的方法になる。

これらの欠点を補足した方法として、非定常法に属する加熱線法 (Hot wire method) と呼ばれる方法が比較的近年になって注目された。この方法は Stålthane, Pyk¹⁾ によって実験的に解明され、その後 Van der Held, Van Drunen²⁾, Gillam, Lamm³⁾

によって理論的に証明された。本法はこの加熱線法に属するものであるが、著者らは特殊な形状をした加熱線を標準側と測定側に挿入し、一定の熱量を放出して加熱線の温度変化を測定することにより、時間の対数計算をすることなく、少量の試料でしかも短時間で有機液体、粘性液体の熱伝導率を測定する装置を開発した。本測定法の諸特性、とくに加熱線の形状、試料量、試料の熱的特性値が測定値におよぼす影響などについて検討を加え、実測値を報告する。

2 測定法の基本理論

いま、無限の長さを有する線状熱源 (線の熱容量は無視できるものとする) が、温度一様な無限の大きさの均質試料内に挿入されているとする。この線状熱源より一定熱量 Q (kcal/m·hr·°C) を供給加熱すると、加熱時間 t [hr] において熱源より距離 r [m] 上の試料温度上昇 θ は、熱源を軸とする円柱座標をとれば、(1) 式の解は Carslaw, Jaeger⁴⁾ によって次式で表わされる (ただし温度上昇 θ の間は、熱伝導率一定とする)

$$\theta_{\infty}(r, t) = \frac{Q}{4\pi\lambda} \int_{r^2/4Kt}^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du = -\frac{Q}{4\pi\lambda} E_i\left(-\frac{r^2}{4Kt}\right) \quad (3)$$

ここで λ : 試料の熱伝導率 (kcal/m·hr·°C), K : 試料の温度伝播率 (m^2/hr), $E_i(\theta) = \int_0^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du$: 指数積分, u の十分小さい値 (t が十分大きく r が小さい) に対して (3) 式を指数展開すると、

$$\theta_{\infty}(r, t) = \frac{Q}{4\pi\lambda} \left(\ln t + \ln \frac{4K}{r^2\gamma} + \frac{r^2}{4Kt} + \dots \right) \quad (4)$$

を得る。 γ : Euler の定数。

$r^2/4Kt$ が十分小さく無視できるならば、熱伝導率 λ は、時間の自然対数に比例することがわかる。その時間内での加熱時間 t_1 , t_2 のとき $r \rightarrow 0$ (加熱線の表面) の点の温度上昇をそれぞれ θ_1 , θ_2 とすれば、温度差 $\Delta\theta$ は (4) 式から

$$\Delta\theta_{\infty} = \theta_{2\infty} - \theta_{1\infty} = -\frac{Q}{4\pi\lambda} \ln \frac{t_2}{t_1} \quad (5)$$

となる。したがって熱伝導率 λ は、 Q , t_2 , t_1 , θ_2 , θ_1 を測定することで次式から与えられる。

$$\lambda = -\frac{Q \ln t_2/t_1}{4\pi(\theta_2 - \theta_1)} \quad (6)$$

*1 Akira YAMAMOTO, Junichi AKIYAMA 島津製作所科学器械工場第二技術課：京都市中京区西ノ京桑原町。

1) B. Stålthane, S. Pyk, *Teckn. Tidskr.*, 28, 389 (1931).

2) E. F. M. Van der Held, F. G. Van Drunen, *Physica*, 15, 865 (1949).

3) D. G. Gillam, O. Lamm, *Scand. Chem. Acta*, 9, 657 (1955).

4) H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, "Conduction of heat in solid" Second Edition. Oxford University Press, London, (1959).

この方程式の大きな特徴は、熱伝導率が直接与えられていることである。すなわち横軸に時間の対数、縦軸に温度上昇をとれば、その直線部分の勾配より熱伝導率を知ることができる。

3 測定装置および方法

3.1 測定原理

(6) 式より熱伝導率の絶対値を求める場合、加熱時間 t の対数計算、加熱量 Q の測定、温度 θ の測定など不便な点がある。そこで、本法では熱伝導率のわかった試料と比較することで、その欠点をとりのぞいた。図 1 のように対称なブリッジを使用し、この

図 1 加熱線法

ブリッジの一辺に加熱線を入れ、一方を標準試料に、他方を測定試料側とした。各ブリッジ出力と熱伝導率の間には、つぎの関係式が成立する。

λ_x : 測定試料の熱伝導率

λ_y : 標準試料の熱伝導率

R : 加熱線の抵抗

Q : 加熱線よりの一定熱量

θ : 加熱線の温度上昇

t : 加熱時間

U_x, U_y : ブリッジ入力電圧

U_x, U_y : ブリッジ不平衡出力電圧

X, Y 両試料セル内で (6) 式が成立しているとするれば、

$$U_x \sim U_x \frac{\Delta R_x}{R_x} \sim U_x \theta_x \sim U_x \frac{Q_x}{4\pi\lambda_x} \ln t \quad (7)$$

$$U_y \sim U_y \frac{\Delta R_y}{R_y} \sim U_y \theta_y \sim U_y \frac{Q_y}{4\pi\lambda_y} \ln t \quad (8)$$

これらの出力は、X, Y レコーダーによりつぎの関係式として記録される。

$$U_y = f(U_x) = A_0 \frac{\lambda_x}{\lambda_y} U_x \quad (9)$$

$$\lambda_x = A \lambda_y \frac{U_y}{U_x} = A \lambda_y \tan \alpha \quad (10)$$

(10) 式から加熱量 Q 、加熱時間 t の対数計算することなく、 $\tan \alpha$ より熱伝導率 λ_x を求めることができる。

3.2 測定条件

3.2.1 加熱線径と試料径の関係 先にのべた (7) 式~(10) 式が成立するのは、(5) 式、(6) 式が成立する場合であり、す

なわち加熱線が無限の長さをもち、線径を無視できる場合に成立するものである。実際の場合加熱線の強度などから線径を無視できず、式 (4) は加熱線の熱容量を考慮した項を必要とする。加熱線の半径を a とすれば、Carslaw, Jaeger⁴⁾ によれば次式となる。

$$\theta_\infty(a, t) = \frac{Q}{4\pi\lambda} \left[\ln t + \ln \frac{4K}{a^2\gamma} + \frac{a^2}{2Kt} + \left\{ \frac{(w-2)a^2}{2wKt} \ln \frac{4Kt}{a^2} \right\} \right] \quad (11)$$

ここで $w = 2c_m p_m / c_w p_w$, c : 比熱, p : 比重, m : 試料, w : 加熱線をしめす。時間 t が十分大きく第 2 項以下を無視できるならば、(11) 式は、(4) 式と同等となる。しかし、この (11) 式も試料径が無限度である場合に成立するものである。したがって、測温点の温度は、試料径が有限であることによって影響を受ける。いま試料の半径 b であるとき、Horrocks, McLaughlin⁵⁾ によれば、次式でしめされる。

$$\theta_\infty(a, t) = \frac{Q}{4\pi\lambda} \left[2 \ln \frac{b}{a} - 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\{-Kt(\alpha_n/b)^2\}}{\{2/\pi J_0(\alpha_n)\}^2 - \alpha_n^2 (a/b)^2} \right] \quad (12)$$

ここで J_0 は 0 次の第 1 種 Bessel 関数、 α_n は $J_0(\alpha) = 0$ の根を表わす。

(12) 式は Kt/b^2 の小さい値に対して (4) 式と同等になる。 $Kt/b^2 = 0.12$ のとき 0.01%, $Kt/b^2 = 0.25$ のとき、0.4% 以内で (4) 式と一致する。これら (4), (11), (12) の諸式を $w, b/a$ の各値について図示すれば、図 2 のようになる。図は縦軸に $4\pi\lambda\theta/Q$ 、横軸に $\log Kt/a^2$ をとっている。図から $\log Kt/a^2 = 1.75$ 以上の点であれば、各式は一致し、直線関係が成立するの

図 2 時間と温度上昇

で、熱伝導率は (6) 式から求めることができる。図から t, a, b の値を適当に選択すれば、(10) 式から熱伝導率を求めることができる。

3.2.2 加熱線の長さの影響 以上の諸式は加熱線の長さおよび試料長さが無限であり、熱流が半径方向に向かう 1 次元流の場合について成立するものである。実際は熱源の長さが有限であるため、加熱線の端部において 2 次元流となる。この点については Carslaw, Jaeger⁴⁾ によって詳しく述べられている。加熱線の端効果 (End effect) の影響は、加熱線の太さ、試料径、加熱時間、

5) J. K. Horrocks, E. McLaughlin, *Pro. Roy. Soc. Ser. A*, **D 393**, 273 (1953).

加熱温度によって決定される。通常の液体の場合加熱線の半径 a とすれば、加熱線の端から $30a$ (0.02 mm 加熱線で 0.6 mm) 部分が端効果の影響下にあるとされている。しかし、これらの影響は、絶対測定を行なう場合に特に注意すべき点であって、本法のように加熱線を標準側、測定側と 2 本使用する場合、それらの影響をあるていど相殺することができる。

3・2・3 試料容器 以上の考察から、本測定では加熱線に 15 Ω Pt-Rh 1% 線 0.02mm ϕ を使用し、図 3 A, B のような形状とした。加熱線が直線状の場合試料容器の半径 2.5mm とすれば、 $b/a=250$ であり、一般の液体の温度伝播率は $10^{-3}\text{cm}^2/\text{sec}$ であるので、 $Kt/a^2=1000t$ となり、図 2 から 0.06 秒～10 秒以内であ

図 3 加熱線の構造図

れば直線関係にある事がわかる。しかし、この種の試料容器は長いため温度分布不均一の影響をうけやすい。図 3 A は加熱線からの熱流が 1 次元流とみなせる程度まで線熱源をコイル状にして、試料全長を短くし、縦方向の温度分布の影響を少なくした。15 Ω 、コイルの径 2mm、ピッチ 2mm、全長 20mm、0.02mm ϕ Pt-Rh 1% 線、 $b/a=1/0.01=100$ とすると図 2 から 0.06 秒～5 秒以内であれば直線関係に入っている事がわかる。しかしこれら測定時間は後述するように対流の開始時間を考慮する必要がある。

3・2・4 温度調節 本法では、測定時間が非常に短時間であり、従来の定常法におけるほど精密な温度調節を必要としない。通常の測定では、後述するように加熱時間 5 秒、加熱線の温度上昇は最高 1.5～2°C であるから、試料温度の変化は 0.4°C/sec (2.4°C/min) 以内であればよい。ここでは対称な二つの試料孔をもった 60 ϕ ×80mm の円柱状銅製ブロックの表面にシースヒーターを巻いて均熱ブロックとし、 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内で温度調節を行ない、その周期は 2 分以内である。試料孔が対称であるため、温度変化はあるていど相殺できる。試料内の温度変化は加熱線に自己加熱を起さないていどに電流を流し、 $\pm 10\mu\text{A}$ のメーターに示される不平衡電圧から知ることができる。

4 測定

4.1 標準試料

比較法により熱伝導測定を行なう場合、標準試料を必要とする

図 4 加熱線法

が、ここでは入手が容易な蒸留水 (絶縁抵抗 200k Ω) を使用した。図 4 の回路 (ケルビンのダブルブリッジ)、試料容器により、1mV チャートスピード 4cm/sec のレコーダーを使用し、加熱線の温度上昇を P_1-P_2 間の抵抗変化より測定し、熱伝導率の絶対値を求めた。電圧導線は、加熱線の端より 10mm の点にあるので、端効果を無視でき、 $b/a=200$ であるから、加熱線に対して試料径無限とみなすことができる。横軸に時間の対数、縦軸に温度をとれば、図 5 のような直線関係が成立し、方程式 (6) より熱伝導率の絶対値を計算し、平均値 0.503 kcal/m $\cdot$ hr $\cdot$ °C (測定前の

図 5 水の熱伝導率 (18°C)

$$\lambda = \frac{\theta}{4\pi} \frac{\ln t_2/t_1}{\theta_2 - \theta_1} = 0.503 \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C} \quad (18^\circ\text{C} \text{ 平均値})$$

ヒーター電流 100 mA

試料温度 18°C) を得た。水の熱伝導率は過去多数の研究者によって測定され、その測定値も図 6 のように、0.504～0.535 kcal/m $\cdot$ hr $\cdot$ °C (20°C) と多様にわたっている。その値は、温度と共に直線的に変化し、温度係数は正の実験結果を得ているが、その温度係数は決定されていない。しかし図 (6) の直線部分をとるのが妥当と考えた。

4.2 対流の開始時間

図 4 の回路により、加熱温度と対流の影響の実験を行なった。このとき加熱線としては図 3・A の直線状を使用し、試料外径 50 mm ϕ とすれば $b/a=5000$ であるから、試料径は加熱線に比較し

図6 水の熱伝導率

て無限とみなせる。横軸に時間の対数、縦軸に温度上昇をとれば、加熱線の温度が 2.2°C 以上になると θ と $\log t$ は直線関係からずれてくることがわかる。また、この対流の開始時間は、加熱線の形状、試料によって影響される。たとえば、四塩化炭素で4秒、水で9秒で対流が開始した。また加熱線が横型の場合、縦型よりも対流開始時間は速かった。加熱線が図3Bのコイル状で試料径 $50\text{ mm}\phi$ のとき対流開始時間は、四塩化炭素で3秒、水で5秒程度であった。

4.3 装置定数

記録計には、 0.4 mV/cm XY レコーダーを使用した。両辺のブリッジのゼロバランス検出は $\pm 10\text{ }\mu\text{A}$ フルスケール直流電流計を用いた。表1、表2、表3はXY両試料セルに標準試料として蒸留水を入れて装置定数を求めたものである。XY両試料加熱線が全く対称であれば、装置定数 $\tan \alpha = 1$ となる。しかし両加熱線の温度係数、その他熱的条件を全く一致させることは不可能である。表から測定電流を大きくした場合、あるいは試料の温度が高い状態では加熱線の非対称性が大きくなり、装置定数に影響することがわかる。

逆に測定電流が小さい場合加熱線の温度上昇は少ない、そのために試料ブロック内の温度分布の影響をうけると同時に、直線部

- 6) O. K. Bates, G. Hazzard, *Ind. Eng. Chem.*, **87**, 193(1945).
- 7) W. Fritz, H. Paltz, *Ind. J. Heat. Mass. Transfer*, **5**, 307 (1962).
- 8) F. Meyer, M. Eigen, *Z. Naturf.*, **8a**, 500 (1953).
- 9) Jamieson, Tudhope, *J. Inst. Petroleum*, **13**, 151 (1963).
- 10) Martin, Lang, *Proc. Phys. Soc.*, **45**, 249 (1933).
- 11) 技山, 機械学会誌, **37**, 206 (1935).
- 12) E. F. M. Van der Held, J. Kalshoven, *Physica*, **XIX**, 208 (1953).
- 13) D. G. Gillam, O. L. Lamm, *Scand. Chem. Acta*, **9**, 657 (1955).
- 14) M. F. Dick, D. W. Mcready, *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.*, **76**, 831 (1954).
- 15) A. R. Challoner, R. W. Powell, *Proc. Roy. Soc.*, **A 238** 90 (1956).
- 16) L. Riedel, *Chem. Ing. Tech.*, **23**, 321 (1951).
- 17) E. Schmidt, W. Leidenfrost, *Forsch. Ing. wes.*, **21**, 176 (1955).

表1 コイル状加熱線

ブリッジ電流 (mA)	α
80	$43^{\circ}30'$
90	$45^{\circ}00'$
100	$44^{\circ}30'$
120	$44^{\circ}30'$
140	$44^{\circ}30'$
160	$44^{\circ}30'$
200	$44^{\circ}30'$
210	$44^{\circ}00'$
230	$46^{\circ}30'$

表2 コイル状加熱線

温度 $^{\circ}\text{C}$	α
20	$40^{\circ}30'$
30	$44^{\circ}30'$
40	$44^{\circ}30'$
50	$44^{\circ}00'$
60	$44^{\circ}30'$
70	$44^{\circ}00'$
80	$43^{\circ}00'$

表3 直線状加熱線

ブリッジ電流 (mA)	α
150	$43^{\circ}00'$
160	$41^{\circ}00'$
180	$42^{\circ}30'$
200	$42^{\circ}30'$
240	$42^{\circ}30'$
280	$42^{\circ}30'$
320	$42^{\circ}30'$
340	$42^{\circ}30'$
360	$42^{\circ}30'$
380	$44^{\circ}00'$

分は短くなり、読取誤差が大きくなる。したがって測定精度低下の原因となる。以上のことからコイル状加熱線に対しては、ブリッジ電流 $110\text{ mA} \sim 190\text{ mA}$ (加熱線にはこの4分の1の電流が流れる。) 直線状では $190\text{ mA} \sim 360\text{ mA}$ が適当であると考えられる。

4.4 測定結果

図7に代表的な市販1級試薬の測定結果を示す。図7-Aは加熱線にコイル状のものを使用した。曲線(1)よりXY両セルに蒸留水を入れて装置定数を求めた。(2)~(7)はYに水、Xに各試料を入れて測定したものである。対流開始のもっとも速い曲線(7)の四塩化炭素について見れば、測定開始後0.7秒間はレコーダーの応答おくれ、加熱線の熱容量のため直線にならないで、その後3秒間直線関係が成立するが、この部分が測定可能時間である。5秒以上になると対流の影響により直線関係からはずれてくることがわかる。同様に図7Bは直線状加熱線の測定例を示し、コイル状に比較して直線関係が短い。しかしグリセリンのような熱伝導率の大きい試料については、すぐれた直線性をあらわしている。これらの測定の再現性は、非常に良好で、2分ごとに5回測定したところすべて同一の直線上にあった。

加熱線の形状が直線とコイル状などの場合について測定値におよぼす効果を比較すると、熱伝導率の大きい試料では、コイル状にした場合、形状による影響があらわれている。これは熱伝導率の大きい試料に対して熱流が2次元流となるためと考えられる。

図7A コイル状加熱線による測定記録

$$\lambda_x = 0.503 \frac{\tan \alpha}{0.9827} \times Y \times 0.4 \text{ mV/cm}$$

実験値	(kcal/m. hr. $^{\circ}\text{C}$)
メチルアルコール	0.185
n-プロピルアルコール	0.142
ベンゼン	0.127
イソプロピルアルコール	0.124
四塩化炭素	0.0926
グリセリン	0.257

図 7 B 直線状加熱線による測定記録

$$\lambda_x = 0.503 \cdot \frac{\tan \alpha}{0.9163}$$

実験値	(kcal/m. hr. °C)
グリセリン	0.243
メチルアルコール	0.178
四塩化炭素	0.0967

しかし、コイル状加熱線では記録の直線部分は長くなり、読取り誤差の影響が少なく、試料量もまた少量ですむので、温度分布不均一の影響も少ない。加熱線が直線の場合熱伝導率の小さい試料に対して記録の直線部分が短く、したがって読取り誤差が大きい。熱伝導率の大きい試料に対しては直線状の単線が良好であり、熱

表 4 有機物質の熱伝導率測定値

物質	熱伝導率 (kcal/m·hr·°C)	温度 (°C)	出 所
メチルアルコール	0.174	20	Mason ¹⁸⁾
	0.1735	20	Riedel ¹⁹⁾
	0.171	15	Van der Held & Van Drunen ²⁰⁾
	0.172	20	W. Fritz ⁷⁾
	0.180	25	D. T. Jamieson & J. S. Tudhope ⁹⁾
	0.183	20	Bates ⁶⁾
	0.182	25	O. B. Cecil & R. H. Maunch ¹⁹⁾
	0.178	15	Waber ²⁰⁾
	0.178	18	This work (Line Heater)
	0.185	18	This work (Coil Heater)
四塩化炭素	0.0907	25	O. B. Cecil & R. H. Maunch ¹⁹⁾
	0.0885	20	Riedel ¹⁹⁾
	0.0957	0	Goldschmidt ²¹⁾
	0.1368	20	Bates ⁶⁾
	0.09216	14	Van der Held & Van Drunen ²⁰⁾
	0.09076	15	Waber ²⁰⁾
	0.0967	18	This work (Line Heater)
ベンゼン	0.0926	18	This work (Coil Heater)
	0.119	25	
	0.127	25	D. T. Jamieson ⁹⁾ & J. S. Tudhope
	0.140	25	
イソプロピルアルコール	0.127	18	This work
	0.125	20	Smith ²²⁾
	0.124	18	This work (Coil Heater)
グリセリン	0.248	20	Riedel ¹⁹⁾
	0.257	18	This work (Coil Heater)
	0.243	18	This work (Line Heater)

18) H. L. Mason, *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.*, 76, 817 (1954).

19) O. B. Cecil, R. H. Maunch, *Ind. Eng. Chem.*, 48, 437 (1955).

20) H. F. Weber, *Berlin Ber.*, 2, 809 (1885).

21) R. Goldschmidt, *Physik. Z.*, 11, 417 (1911).

22) Smith, *A. S. M. E.*, 58, 751 (1936).

伝導率の小さい試料にはコイル状が妥当であると考えられる。

5 考 察

5.1 測定精度

本測定法による二、三の試薬についての測定値と従来の文献値とを対比して表 4 に示す。

表 4 から、水の熱伝導率と同様に、従来の測定値は研究者によってかなり異なっていることがわかる。

本法による測定では、二つの加熱線が対称な均熱ブロック内にあり、しかも試料量が少量で測定時間が短時間であるため、絶対法の決定的欠陥であるリード線からの熱損失、試料内の温度分布、その他の熱的条件が相殺され、同时对流の影響も無視できるので、これらによる誤差を考慮する必要がない。

したがって、測定精度におよぼす要素は、加熱線の熱流の効果（2次元流の影響）と標準試料として用いる物質の熱伝導率の数値精度に限定される。前者は表 4 からわかるように加熱線がコイル状で熱伝導率の大きい試料（グリセリン、メチルアルコール）の場合に、あるていどあらわれている。直線状加熱線使用の場合はこの効果は無視してよい。したがって測定精度は、後者の標準試料としての水の熱伝導率の数値精度によって左右される。

図 4 の試料容器において $Kt/b^2 = 0.04$ であるから、(12) 式と (6) 式は 0.01% 以内で一致している。すなわち加熱線径と試料径との比が無限度であるとの仮定は 0.01% 以内で満足されている。3・2・2 のべたように加熱線の端効果は、測温点が加熱線の端から 10 mm の位置にあるので無視でき、熱流は完全に 1 次元流となっているとみなせる。また温度上昇 2.2°C 以下、測定時間 9 秒以内であるからレーリー数^{*2} 1000 以下になるので、熱は完全に伝導のみで伝達され、対流、輻射による熱伝達は無視できる。すなわち Q の測定、 $(\theta_2 - \theta_1)$ の測定、および温度調節技術が熱伝導率の測定精度を決定する。これに記録計、読取り誤差を総合すると精度は、2.5% 以内となる。

5.2 装置特性

以上非定常熱流による液体の熱伝導率の迅速測定について理論的考察を行ない、試作装置による実測値および文献値から、その特性について検討したが、これらを要約すれば、1) 測定時間が著しく短く 5 秒間以内であり、約 2 分間ごとに連続測定が可能である。2) 検出端は持ち運びが容易であり、試料量 1~1.5 ml で十分である。3) 対流の開始および対流の状態を監視できる。4) 測定精度は標準試料の測定精度によって決定されるが、2.5% 以内である。

現在引きつづき実験を継続中であるが、液体の熱伝導率は温度係数が比較的大きく、加熱線の温度上昇によって変化するので、熱伝導率はその温度範囲の平均値として与えられる。とくに常温以上での測定の場合、温度依存性は不明確になる傾向にある。したがって、常温以上での信頼できる測定値はあまり発表されていないので、今後の課題としてさらに研究を進めたい。(昭和 41 年 4 月 2 日 第 13 回応用物理学会に一部発表)。

*2 Rayleigh number $R = g\rho_m\alpha_m\Delta\theta b^3/\eta_m K_m$ でしめられるもので、対流の開始に関係する数である。実験的に 1700 以下であると熱は伝導のみによって伝達されることが証明された。 α : 体膨張係数, η : 動粘性係数。