レーザフラッシュ法によるシリカナノ粒子／ガラス繊維複合断熱材の熱拡散率測定

阿子島 めぐみ^{1*}, 阿部 陽香¹, Tseng-Wen Lian², 近藤 光², 内藤 牧男²

Thermal Diffusivity Measurement for Thermal Insulator Composite Material with Silica Nanoparticles/Glass Fiber by the Laser Flash Method

Megumi Akoshima^{1*}, Haruka Abe¹, Tseng-Wen Lian², Akira Kondo² and Makio Naito²

Received 12 November 2018; Accepted 8 February 2019

It is required to obtain quickly thermal conductivities of small specimens by simple measurement techniques to promote material development. Thermal conductivity measurement for thermal insulators usually needs long time, for example, a few days by the guarded hot plate method using a large specimen. It is useful for material development if more quick measurement of thermal conductivity is done with small specimens. The flash method is one of the promising methods to get thermal diffusivity in short time without contacts. However, only thermal diffusivity of dense solid has been measured by the flash method. In this study, laser flash method was applied to measure the thermal diffusivity of thermal insulators which consist of silica nanoparticles and glass fiber. As a result, it was made clear that the laser flash method was reliable for the measurement of thermal insulators. Besides, it was found that the thermal diffusivity of the thermal insulators was influenced by the content ratio of hydrophilic and hydrophobic silica nanoparticles.

Keywords: Thermal diffusivity, Laser flash method, Thermal insulator, Silica nanoparticle, Hydrophilic surface.

1. 緒 言

近年の省エネルギーに向けた課題の一つが、「断熱」である。より高機能な保温および保冷を実現するために、断熱材の開発が進んでいる。たとえば、シリカナノ粒子とガラス繊維を複合化した断熱材、ガラス繊維やシリカ粒子を真空封入した真空断熱材と呼ばれる断熱材、低熱伝導ガスを封入した発泡断熱材、体積の90%以上が空気からなる超軽量断熱材のエアロゲルなどが開発されている。材料開発が進む一方で、それらの断熱性能（熱伝導率、熱拡散率、熱抵抗など）を評価する技術への要求も高まっている。

一般に、断熱材の熱伝導率評価は、保護熱板法[1]や熱流計法[2]などの定常法による評価が用いられており、cm

サイズの大型試料、たとえば、200 mm×200 mm や 300 mm×300 mm で厚さ 10 mm～30 mm 程度の試料に対して、測定時間が数時間～数日を要する測定が実施されている。定常状態の熱伝導率の絶対値を求める際には、これらの測定がきわめて有効である。しかし、材料開発の現場においては、原料の配合や製造方法の改良にフィードバックをかける必要性和試作段階では大型試料の製作が難しい現状があり、従来の定常法による熱伝導率評価では対応が難しいことが課題となっている。そのため、小型試料を用いて簡便に短時間で熱伝導特性を評価する技術が求められている。

2. 本研究の目的

断熱材の断熱性能を小型試料による簡便かつ短時間で測定する技術として、フラッシュ法[3]が適用可能であるかどうかの検証、また適用する場合の技術的な課題の検討を行うことが本研究の目的である。

フラッシュ法[3]は、均質で緻密な mm サイズの固体試料の熱拡散率を短時間、たとえば数秒～数分程度（温度上昇曲線を 1 本集録するのに要する時間）で測定することが可能な測定技術である。熱拡散率は、直感的には熱が拡散する速さに相当し、 $(\text{熱拡散率}) \times (\text{比熱容量}) \times (\text{かさ密度}) = (\text{熱伝導率})$ の関係がある。フラッシュ法

1 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門
(〒 305-8563 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 3)
Research Institute for Material and Chemical measurement, National
Institute of Advanced Industrial Science and Technology
(Tsukuba Central 3, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8563,
Japan)

2 大阪大学 接合科学研究所
(〒 567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11-1)
Joining and Welding Research Institute, Osaka University
(11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan)

* Corresponding Author m-akoshima@aist.go.jp

Table 1 Composition of thermal insulation specimens

Name	Compounding ratio [wt%]		Density [kg/m ³]	Porosity [%]
	SiO ₂ powder (hydrophilic:hydrophobic)	Glass-fiber		
A	75 (100:0)	25	375	86
B	75 (95:5)	25	345	87
C	75 (90:10)	25	364	87
D	75 (70:30)	25	344	87
E	75 (50:50)	25	353	87

は、緻密な固体材料であるプラスチックなどの $1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度から等方性黒鉛などの $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度までの広範囲な熱拡散率の測定に適用されてきた。断熱材の熱拡散率は $1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ に近い値であると推測されるので、熱拡散率の値だけで判断すると、断熱材はフラッシュ法の適用範囲内であると考えられる。一方、断熱材の多くは多孔質で密度が低い材料であり、緻密な固体材料を測定対象とするフラッシュ法の原理には合わない。しかし、現実的には多孔質な材料の測定に適用した例も報告されている[4,5]。これらをかんがみ、我々はフラッシュ法が断熱材の熱拡散率評価に適用可能であろうと予測し、シリカナノ粒子とガラス繊維の複合材である多孔質な断熱材[6]の熱拡散率測定をレーザフラッシュ法によって試行してきた[7-9]。以前の報告[8,9]では、一般的なレーザフラッシュ法の市販装置を用い、緻密な固体材料を測定する手順と同様の手順で、温度上昇曲線を観測して熱拡散率の値を求めた。装置に導入されているソフトウェア（緻密な固体材料の理論式を使用）を用いて温度上昇曲線から容易に熱拡散率が算出できたことから、フラッシュ法がシリカナノ粒子とガラス繊維の複合断熱材の熱拡散率評価に適用できるとの定性的な結果を得た。本論文では、レーザフラッシュ法をシリカナノ粒子とガラス繊維の複合断熱材の熱拡散率測定に適用した場合の測定結果の定量的な妥当性を調べるために、温度上昇曲線の解析における熱損失補正について詳細な検討を行った。また、得られた測定結果から測定の不確かさや材料のばらつきを考慮して、親水性・疎水性シリカナノ粒子の配合比率を変化させたガラス繊維との複合断熱材の熱拡散率の配合比率依存性を議論した。

3. 実験方法

3.1 測定試料

シリカナノ粒子／ガラス繊維複合断熱材[6,8]は、粉碎原理を基礎とした機械的手法によりシリカナノ粒子とガラス繊維を混合して複合粒子化し、その粉体を加圧成形したものである。ナノ粒子を用いており、粒子間および粒子とガラス繊維との間の熱接触が少ないことから低熱伝導性を示すことが期待されている材料である。本研究で測定した複合断熱材は、参考文献[8]に示すように、シリカナノ粒子がマトリックスとして充填されている中にシリカナノ粒子で覆われたガラス繊維がフィラーとして存在しているが、ガラス繊維は加圧成形の加圧方向に対

Fig. 1 Specimens for thermal diffusivity measurement by flash method; Sample, A, B, C, D and E (From left to right)

して水平に配向かつ面内方向ではランダムであり、全体としては均質に分布していることを確認している。複合材の原料には、親水性シリカナノ粒子（AEROSIL300, 日本アエロジル株式会社）、疎水性シリカナノ粒子（AEROSIL812, 日本アエロジル株式会社）、ガラス繊維（CS3J-888, 日東紡績株式会社）を用いた。疎水性シリカナノ粒子は、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）処理により疎水化された粒子である。使用した AEROSIL300 と AEROSIL812 は、BET 法による比表面積および粒子サイズが、それぞれ $300 \text{ m}^2/\text{g}$ と $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 10 nm と 12 nm であった。一方、ガラス繊維の直径は約 $10 \mu\text{m}$ で、長さは約 3 mm であった。**Table 1** に各試料におけるシリカナノ粒子とガラス繊維の配合比率、ならびにみかけ密度と気孔率を示す。試料 A～試料 E は、シリカナノ粒子の親水性および疎水性の配合比率を変えた試料[8]である。みかけ密度および気孔率は、配合比率に依存せず材料のばらつきの範囲で同じであると考えている。**Fig. 1** に各試料の外観写真を示す。これらは、 $100 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の板材からレーザフラッシュ法による熱拡散率測定用に、直径 10 mm ×厚さ $2 \text{ mm} \sim 3 \text{ mm}$ 円板に打ち抜いて用意した。

3.2 熱拡散率測定

レーザフラッシュ法では、真空断熱下に置かれた平板試料の片面（表面）にパルスレーザ光を照射してその面を一様に加熱し、その熱が試料の反対面（裏面）に向けて厚さ方向に 1 次元に拡散する現象を試料裏面の温度変化として観測する。得られた試料裏面温度の時間変化（温度上昇曲線）から、温度が上がりきるのに要した時間（熱拡散時間 τ ）を求め、試料厚さ d と熱拡散時間から熱拡散率 α を算出することができる（**Fig. 2**）。

$$\alpha = \frac{d^2}{\tau} \quad (1)$$

Eq. (1) は、理想的な条件（真空断熱下で熱損失がない状

Fig. 2 Principle of the laser flash method

態)の下では、裏面の温度がその最高値の1/2に達するまでに要する時間 $t_{1/2}$ (半値時間)を用いて次式で近似される(ハーフタイム法)。

$$\alpha \sim 0.1388 \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (2)$$

理想的な条件下では、パルスレーザー光によって入力された熱エネルギーは試料内に拡散していき、時間が経つと試料の温度は均一で一定になる。しかし、現実の測定は真空断熱下ではなく、ふく射や試料ホルダとの接触を介した熱損失があるため、試料温度は上昇後に一定にならず低下する。したがって、熱損失が無視できない場合は、理想的な条件とは異なる状況下の測定であるため、熱損失補正を行うことが一般的である。熱損失補正の方法には、熱損失を考慮した理論式の近似解[10-13]を観測した温度上昇曲線に適合させて熱拡散率を求める方法や、温度上昇曲線から求めた冷却の時定数で算出した補正係数をハーフタイム法で求めた熱拡散率に掛けて補正する方法[14]がある。

本研究では、レーザーフラッシュ熱拡散率測定装置(LFA-502N, 京都電子工業株式会社)を用い、室温(約300 K)、空気中において試料の熱拡散率を測定した。多孔質材料の熱拡散率は、雰囲気中に依存することが知られている。断熱材は、通常は空気中で使用されるため、それと同じ条件下での熱拡散率を評価する意図で測定時の雰囲気は空気中とした。

試料は各配合比率で2~3個ずつ測定を実施した。測定に際しては、カーボンスプレー(Dry Graphite Film Lubricant, 日本船舶工芸株式会社)を塗布して全体を黒化した。レーザーフラッシュ法では、パルスレーザー光(本研究では波長1.064 μm のNd:YAGレーザーを使用)を試料表面で吸収させることで試料を加熱し、裏面温度の時間変化は赤外放射計(観測波長4.8 μm)で観測するため、近赤外波長の光に対して吸収係数が高く、透過性がないことが試料に求められる。本研究では、カーボンスプレーは厚さ20 μm 程度に塗布したが、試料が低熱伝導な材料であることから表面加熱後に試料の厚さ2 mm~3 mmを熱が拡散するために要する時間に対して、厚さ20 μm のカーボンスプレー塗布膜を熱が通過する時間は測定結果

Fig. 3 Temperature rise curve of Sample A

に影響しないほど十分短く、相対的に無視することができることから、カーボンスプレー塗布による厚さの補正は不要と考えた。

4. 実験結果および考察

4.1 温度上昇曲線の検討

Fig. 3に、試料Aをレーザーフラッシュ法で測定して得た温度上昇曲線の一例を示す。この温度上昇曲線は、本研究で測定した試料の観測データとして典型的な例である。

レーザーフラッシュ法の理想的な条件下(ハーフタイム法[3])では、試料裏面の温度はパルス加熱後に上昇し、最終的に試料全体の温度が均一となり、一定となる。しかし、Fig. 3の温度上昇曲線は、約7sの付近で最高値を示した後に指数関数的に低下している。これは、きわめて大きい熱損失の影響があることを示唆している。熱損失の原因は、試料表面からのふく射伝熱に加え、試料-試料ホルダ間および試料-周辺空気間の固体伝熱がおもに考えられる。特に、Fig. 3は低熱伝導試料であるために測定時間が長く、さらに空気中での多孔質材料(中に空気を含む)の試料の測定であることから試料と周辺空気の間での伝熱による熱損失が支配的であることが推測される。すなわち、熱損失の影響を無視することができないと判断し、温度上昇曲線を解析するにあたり、熱損失補正を試行した。

熱損失補正の効果を検討するため、まず初めに、理想的な条件を仮定しているハーフタイム法で熱拡散率を算出した。Fig. 3において、約7sの付近の温度上昇の最高値の1/2に達するまでに要した時間 $t_{1/2}$ を求めて、式Eq. (2)から熱拡散率を求めると、 $2.53 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ が得られた。

次に、熱損失を考慮した近似解を適合する方法で、熱損失補正した熱拡散率を求めた。フラッシュ法に関する熱損失を仮定した近似解[10-13]から、本研究ではCape-Lehmanの式(Fig. 3中の実線)[12,13]を温度上昇曲線に

適合させ、さらに温度上昇をしている領域を面積比較で調整する等面積法[14]を用いた。Fig. 3 において、観測した温度上昇曲線のデータは近似解と全体的によく一致していることがわかる。一致の度合いは、観測データと近似解の差の平均偏差で定量的に評価すると 0.003 であった（完全に一致すると平均偏差はゼロになる）。この近似解の適合と当面積法で得られた熱拡散率は $1.60 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。この値は、ハーフタイム法で求めた熱拡散率よりも約 37% 小さい。ハーフタイム法を用いた場合の結果が、熱損失補正をした場合に比べて大きい理由は、次の通りである。熱損失が無視できない場合は、指数関数的な温度低下のゼロ外挿の切片が理想的な条件での温度上昇の最高値に相当することは理論的に既知である。それを 1.0 として縦軸を規格化すると、Fig. 3 で実際に観測された最高値は理想的な条件下の最高値の約 0.5 に相当することになる。しかし、ハーフタイム法ではこれを最高値とするため、 $t_{1/2}$ が過小評価となり、Eq. (1) から熱拡散率は過大評価される。熱損失補正の有無で約 37% もの差があったことから、熱損失が大きい測定においては熱損失補正が重要であることが測定結果として示された。

続いて、近似解を適用する方法以外の熱損失補正方法について検討を行った。ここでは、JIS R 1611:2010[14]に記載されている、熱損失の大きさを冷却の時定数や冷却の割合から求めた補正係数でハーフタイム法を次式のように補正した。

$$\alpha = 0.1388 \times k_{bc} k_m \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (3)$$

ここで、 k_{bc} は黒化処理に対する補正係数でありこの測定では無視できるので $k_{bc} = 1$ 、 k_m は測定条件に伴う補正係数でここでは $k_m = k_{thl}$ (k_{thl} は熱損失補正係数) とした。補正係数の算出方法は、次の 3 種類である。

1 番目に、冷却の時定数による補正係数は、裏面温度が低下する領域に $\exp(-t/\tau_c)$ を適合させて得た冷却の時定数 τ_c [s] から求めた。 $\exp(-t/\tau_c)$ は、熱の流れを等価回路として捉えた場合の過渡応答である。Fig. 3 において、破線の $\exp(-t/\tau_c)$ から τ_c は 13.45 s と求められ、JIS R 1611 附属書 B の B.3 a) より補正係数 k_{thl} は、

$$k_{thl} = 1.00 - 2.79 \times \left(\frac{t_1}{\tau_c}\right) + 9.86 \times \left(\frac{t_1}{\tau_c}\right)^2 - 23.22 \times \left(\frac{t_1}{\tau_c}\right)^3 + 20.21 \times \left(\frac{t_1}{\tau_c}\right)^4 = 0.651 \quad (4)$$

と算出された。Eqs. (3), (4) より、冷却の時定数を用いた熱損失補正では熱拡散率として $1.64 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ が得られた。

2 番目に、冷却の割合による補正係数は、最高温度上昇値 ΔT_m に対する $10t_{1/2}$ 付近の温度上昇の割合 ΔT_{10} を用いて求めた。JIS R 1611 附属書 B の B.3 b) より補正係数 k_{thl} は、

$$k_{thl} = 0.39499 + 1.20301 \times \left(2 \frac{\Delta T_{10}}{\Delta T_m}\right) - 2.06077 \times \left(2 \frac{\Delta T_{10}}{\Delta T_m}\right)^2 + 2.04296 \times \left(2 \frac{\Delta T_{10}}{\Delta T_m}\right)^3 - 0.96565 \times \left(2 \frac{\Delta T_{10}}{\Delta T_m}\right)^4 + 0.17347 \times \left(2 \frac{\Delta T_{10}}{\Delta T_m}\right)^4 = 0.641 \quad (5)$$

となり、Eqs. (3), (5) より、冷却の割合による熱損失補正では熱拡散率は $1.62 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ と算出された。

3 番目に、径方向の熱損失を考慮した冷却の時定数による補正係数は、試料の厚さ d [m] と半径 r [m]、裏面温度が低下する領域に $\exp(-t/\tau_c)$ を適合させて得た冷却の時定数 τ_c [s] から求めた。Fig. 3 において、JIS R 1611 附属書 B の B.3 c) より補正係数 k_{thl} は、

$$k_{thl} = 1 - 0.08 \left(1 - 1.13 \left(1 - \frac{d}{r}\right) + 2.01 \left(1 - \frac{d}{r}\right)^2\right) \times \left(\sqrt{1 + 89 \left(1 + 1.24 \left(1 - \frac{d}{r}\right) + 2.71 \left(1 - \frac{d}{r}\right)^2\right) \times \left(\frac{t_1}{\tau_c}\right)} - 1\right) = 0.719 \quad (6)$$

となり、Eqs. (3), (6) より熱拡散率は $1.91 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ と算出された。

この 3 番目の補正方法は、試料表面の加熱強度分布が不均一な場合に有効であるとされている。本研究で用いた装置は、レーザ光の強度分布一様化が図られているので、3 番目の補正係数の適用は適当ではない。それに対し、1 番目の補正係数は $k_{thl} = 0.651$ 、2 番目の補正係数は $k_{thl} = 0.641$ であり、異なる算出方法の補正係数が一致した。よって、冷却の時定数と冷却の割合のいずれも、熱損失（冷却）効果の大きさを適切に評価できたといえる。

Table 2 に 1 つの温度上昇曲線の解析方法および補正方法を変えて得られた熱拡散率をまとめる。Cape-Lehman の式を用いた等面積法により求めた熱拡散率と、JIS R1611 附属書 B の B.3 a) による冷却の時定数を用いた補正係数による熱損失補正および B.3 b) の冷却の割合を利用した補正係数による熱損失補正を行って得られた熱拡散率は、よく一致した。Cape-Lehman の式は試料全面からのふく射熱損失を仮定している。また、JIS R1611 附属書 B では、原因を問わず現象論的に熱損失による冷却があることを仮定している。実際の測定では、熱損失の原因はふく射だけに限定されず、固体伝熱によるものも大きいと推測するが、それらの要因を区別して評価することは困難である。今回、近似解と補正係数の 2 つの方法の結果がよい一致を示したことから、Cape-Lehman の式のようなふく射熱損失のみを考慮した方法でも、総合的な熱損失を見かけのふく射熱損失として実用測定上は適用可能であるといえる。また、冷却の時定数や割合でハーフタイム法を補正することが可能であることも確認できた。このように、本研究のような低熱伝導材料を測定す

Table 2 Thermal diffusivities estimated by different analysis method for the temperature rise curve as shown in Fig. 2

Analysis method	Thermal diffusivity [m^2/s]
Half time method [3]	2.53×10^{-7}
Cape & Lehman [12,13]	1.60×10^{-7}
JIS R1611 B.3 a) [14]	1.64×10^{-7}
JIS R1611 B.3 b) [14]	1.62×10^{-7}
JIS R1611 B.3 c) [14]	1.91×10^{-7}

る場合には、熱損失の影響がきわめて大きいため、理想的な条件を仮定したハーフタイム法をそのまま安易に利用することは適当ではなく、温度上昇曲線の解析において熱損失補正を行うことは有効である。

4.2 測定条件に依存しない熱拡散率の検討

熱拡散率は温度に依存する物性値であるが、試料を加熱した際の温度応答を観測することで得られる。したがって、観測される温度上昇曲線には温度に依存した熱拡散率の情報が含まれており、厳密な物性値を決定することは容易ではない。一般的な固体材料の熱拡散率を厳密に決定したい場合は、一定温度においてレーザ強度を変化させながら熱拡散率を測定し、温度上昇値がゼロの時の熱拡散率を予測する手法[15]が有効である。この手法は、温度依存性の影響を相殺するだけでなく、測定装置の特徴（レーザ強度分布の不均一性、温度応答観測の応答性など）や温度上昇曲線の解析時のパラメータ選択の影響による問題も緩和することができる利点がある。本研究では、得られた結果のばらつきが測定に起因するものか、または試料に起因するものかを区別して、レーザフラッシュ用による複合断熱材の熱拡散率測定の妥当性と課題を議論するために、より精密な熱拡散率決定が必要であると考え、この手法を用いた。

試料 A の同一ロットから打ち抜いて作製した 3 個の試料について、照射するレーザ強度を変化させながら測定して得られた熱拡散率を Fig. 4 (a) に示す。横軸はレーザ強度に対応した温度上昇、縦軸は各温度上昇曲線から算出された熱拡散率であり厳密には温度上昇の情報を含むため見かけの熱拡散率としている。温度上昇ゼロへの外挿値を求めると、3 個の試料の熱拡散率はそれぞれ $1.65 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, $1.41 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, $1.49 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ と得られ、平均値 $1.52 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ 、標準偏差 $0.12 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。標準偏差は平均値の約 8% に相当する。本研究のフラッシュ法の測定については、1 個の試料内の厚さのばらつきに起因する不確かさは標準偏差で約 3% であり、ほかの不確かさ要素を考慮すると熱拡散率の測定の不確かさは約 5% と見積もられた。レーザフラッシュ法による緻密な均質材料の厳密な測定では、厚さのばらつきに起因する不確かさが標準偏差で 1% 未満、ほかの不確かさ要素を考慮して約 1.5% である (95% 信頼区間の不確かさ [18] 約 3% の 1/2 とした場合)。本結果から得られた不確かさは、それよりは大きい、簡便に短時間で材料評価する用途には対応できる精度といえる。同じ配合比率の板から作製した 3 個の試料の熱拡散率の標準偏差 $0.12 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ は、

Fig. 4 Apparent thermal diffusivities against pulsed laser energy; (a) data for 3 specimens of sample A and (b) data on Sample A-Sample E

測定の不確かさよりも大きく有意であると判断できるため、材料の不均質性を反映していると考えられる。

Fig. 4 (b) は、Table 1 に示す試料 A～試料 E のそれぞれ 1 個ずつについて、照射するレーザ強度を変化させながら測定した際に得られた熱拡散率である。Fig. 4 (b) より、本研究で測定した試料 A～試料 E はいずれも同様にレーザ強度依存性の傾きが正であった。ここで、線形近似が正の傾きであることに注目する。緻密なセラミックスは、室温付近では温度上昇に対して熱拡散率が低下する温度依存性を示す。それを反映して、レーザ強度依存性は負の傾きを示す場合が多い。試料 A と似た組成で、親水性ナノシリカ粒子とガラス繊維、SiC を混合した断熱材については、参考文献[16]の報告によると室温付近では温度に対して熱拡散率が低下する傾向であることが報告されている一方で、参考文献[9]では Fig. 4 と同様のレーザ強度依存性の傾きが正であり、温度依存性に対応していないことがわかっている。温度上昇に伴って熱拡散率が増加する温度依存性は、試料内部でふく射伝熱の影響が無視できない場合に観測されることが知られているが、

Fig. 5 Relationships between thermal diffusivity and hydrophobic silica nanoparticle content of test specimen

本研究の試料はシリカナノ粒子とガラス繊維で構成され、近赤外光を透過する材料であることから、ふく射伝熱の影響を否定できない。このレーザ強度依存性のゼロ外挿は、温度上昇させない時の熱拡散率を求める手法であるので、温度上昇によって生じるふく射の影響を相殺させる効果も期待できると考えることができる。

4.3 熱拡散率の配合比率依存性の検討

レーザフラッシュ法による熱拡散率測定が、シリカナノ粒子／ガラス繊維複合断熱材の評価に有効であり、測定の不確かさと材料の不均質性の区別も可能であることが示された。そこで、この方法により、シリカナノ粒子の親水性および疎水性の配合比率を変化させた試料の熱拡散率を測定した。得られた結果を Fig. 5 に示す。4.2 で熱拡散率測定の不確かさを約 5% と試算できたことから、エラーバーを $\pm 5\%$ で表示した。この測定の不確かさを基準に、本研究における材料の不均質性と親水性・疎水性の配合比率に対する変化の有無を以下に議論する。

Fig. 5 では同じ組成に複数のデータがあるが、これらは同じ板から切り出した複数個の試料または同じ組成で異なる時期に作製した板から切り出した試料の測定結果である。同じ組成の試料間の測定結果を比較すると、熱拡散率測定の不確かさ約 5% に対してデータのばらつきは有意であり、同じ板および作製時期が異なる板から切り出した試料間のばらつきが無視できないことを示している。4.2 において、親水性シリカナノ粒子 100% の試料 A では、材料の不均質性に起因するばらつきが約 8% であることを示した。Fig. 5 から試料 B～試料 E も試料 A と同程度のばらつきがあることが読み取れる。これらを総合的に考え、本研究では熱拡散率の測定の不確かさが 5% であり、各組成における作製の再現性および不均質性を含めた熱拡散率のばらつきが 8% であることから、これらを合成すると各配合比率では熱拡散率の不確かさは 10% といえる。

次に、試料 B～試料 E の測定結果を比較する。試料 B～試料 E の測定結果は、これらの平均値の $\pm 7\%$ の範囲で一致していた。不均質性に起因する試料内のばらつき約

8% と同等またはそれよりも小さいばらつきの範囲に入っており、試料 B～試料 E の熱拡散率は親水性・疎水性シリカナノ粒子の配合比率に依らず一定であるといえる。さらに、試料 B～試料 E の熱拡散率を試料 A の熱拡散率と比較すると、約 15% 低い値であった。この 15% の差は、各配合比率における熱拡散率の不確かさ 10% よりも大きい差であるため、親水性の一部を疎水性に置換した効果を示唆していると判断できる。このように、適切に熱損失補正を行って得た測定結果は、不確かさやばらつきを定量的に求めて変化の優位性の有無を議論することが可能である。

4.4 熱拡散率の測定結果から推測される複合断熱材の熱伝導性

以前の報告[8]の熱伝導率の値は、Fig. 5 の熱拡散率と、別途測定した比熱容量[17]、密度の積で算出されたものである。比熱容量は親水性・疎水性の配合比率に応じた変化はほとんどない。また密度も Table 1 に示すように配合比率に対する変化は少なく、そのばらつきは加圧成形時の条件に起因するものと推測している。一方、熱拡散率は親水性・疎水性の配合比率に対する変化を示しており、それは熱伝導率にも反映されている。この断熱材の内部では、ガラス繊維はシリカナノ粒子で覆われた構造となっている。親水性のみの場合は、ガラス繊維表面のシリカナノ粒子層は厚いが、疎水性を混合した場合はシリカナノ粒子層が薄くなるのが観察され、親水基と疎水基の違いでシリカナノ粒子同士の結合が異なることが指摘されている[7]。セラミックスの熱伝導は、室温付近ではフォノンによる伝導が支配的である。フォノンが粒界や界面、欠陥などで散乱されることで、熱伝導は低下する。よって、疎水性シリカナノ粒子によりシリカナノ粒子間の結合が弱くなると、熱伝導性は悪くなることが予想される。本研究の結果はこの予想と同じ傾向であり、疎水性シリカナノ粒子を入れることによって熱拡散率が低下した現象はシリカナノ粒子間の結合が弱くなってフォノンの散乱源となる粒界や界面、欠陥が増加したためと推測する。

この推測は定性的であるので、定量性の検討や熱拡散率低下の機構説明が今後の課題である。また、このような複合断熱材は低熱伝導であることが期待できる材料である。今回はシリカを用いたが、ナノ粒子の材質を変えた新しい複合断熱材の熱伝導特性は興味深く、本研究で有効性を確認したレーザフラッシュ法を活用して評価を行っていききたい。

5. 結 言

(1) シリカナノ粒子／ガラス繊維複合断熱材の熱拡散率測定を、レーザフラッシュ法を用いて実施した。観測された温度上昇曲線に熱損失を考慮した近似解を適合させる方法と冷却の時定数や割合から補正係数を求めて適用する熱損失補正方法を試行し、その適用性を詳細に検討した。その結果から、このような複合断熱材はフラッシュ法による測定が可能であること、その際は熱損失補

正が必須であること、熱損失補正の方法として本研究で試行した方法が有効であることを確認した。

(2) 適用可能であることが示されたレーザーフラッシュ法を用いて、親水性シリカナノ粒子と疎水性シリカナノ粒子の配合比率を変化させた試料の熱拡散率の測定を実施した。測定結果は、親水性シリカナノ粒子の一部を疎水性シリカナノ粒子にすることにより熱拡散率が低下する傾向であることを示した。この傾向は、レーザーフラッ

シュ法を複合断熱材に適用した場合の測定の不確かさを基準に、材料の不均質性に起因するばらつきと結果の優位性を検討した上で、有意であることが示された。

〔謝辞〕本研究は、大阪大学接合科学研究所「接合科学共同利用・共同研究拠点」共同研究員制度によって実施されたものであり、ここに記して謝意を表する。

Nomenclature

α : thermal diffusivity	[m ² /s]	τ : heat diffusion time	[s]
d : specimen thickness	[m]	$t_{1/2}$: half-rise time	[s]

References

- [1] JIS A1412-1:2016, Test method for thermal resistance and related properties of thermal insulations -- Part 1: Guarded hot plate apparatus.
- [2] JIS A1412-1:1999, Test method for thermal resistance and related properties of thermal insulations -- Part 2: Heat flow meter apparatus.
- [3] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott, J. Appl. Phys. 32 (1961) 1679–2684.
- [4] M. Golombok, L. C. Shirvill, J. Appl. Phys. 63 (1988) 1971–1976.
- [5] W. Chi, S. Sampath, H. Wang, J. Thermal Spray Technology 15 (2006) 773–778.
- [6] T. W. Lian, A. Kondo, T. Kozawa, T. Ohmura, W. H. Tuan, M. Naito, Ceramics International 41 (2015) 9966–9971.
- [7] M. Akoshima, H. Abe, A. Kondo, T. Ohmura, M. Naito, Proc. 39th Jpn. Symp. Thermophys. Prop. (2018) E145.
- [8] T. W. Lian, A. Kondo, T. Kozawa, M. Akoshima, H. Abe, T. Ohmura, W. H. Tuan, M. Naito, Journal of Asian Ceramic Societies 5 (2017) 118–122.
- [9] T. W. Lian, A. Kondo, M. Akoshima, H. Abe, T. Ohmura, W. H. Tuan, M. Naito, Advanced Powder Technology 27 (2016) 882–885.
- [10] R. Cowan, J. Appl. Phys. 34 (1963) 926–927.
- [11] D. A. Watt, Brit. J. Appl. Phys. 17 (1966) 231–240.
- [12] J. A. Cape, G. W. Lehman, J. Appl. Phys. 34 (1963) 1909–1913.
- [13] D. Josell, J. Warren, A. Cezairliyan, J. Appl. Phys. 78 (1995) 6867–6869.
- [14] JIS R1611:2010, Measurement methods of thermal diffusivity, specific heat capacity, and thermal conductivity for fine ceramics by flash method.
- [15] M. Akoshima, B. Hay, M. Neda, M. Grelard, Int. J. Thermophys. 34 (2013) 778–791.
- [16] T. Ohmura, M. Tsuboi, The thermal conductivity test by a cyclic heat method, Netsu Bussei 13 (1999) 264–270 (in Japanese).
- [17] H. Abe, M. Akoshima, T.-W. Lian, A. Kondo, M. Naito, J. Soc. Powder Technol., Japan 55 (2018) 147–152 (in Japanese).
- [18] ISO/IEC Guide 98-3:2008, Uncertainty of measurement -- Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995).