

温度波法による熱拡散率・熱伝導率の測定 (1.1)

アイフェイズ 橋本寿正, 東京工業大学 森川淳子

1. 熱伝導の実用的評価

材料の熱伝導性は基本的なもので全ての分野で重要であるが、熱伝導率を知れば伝熱解析ができると言うほど単純でもない。現実的な熱移動には熱容量も関係するし、大きさなど形状が重要な因子となる。たとえば实际的に断熱性能といった機能を向上させるには、(1) 低熱伝導率の材料を用いる、(2) 厚くするという二方向から達成できる。機能を考えるなら、常にこの物性と形状の両面から考える必要がある。断熱には必ずしも低熱伝導率材料が必須とは限らないのである。断熱したければ第一に厚さを増やせばいいのである。熱伝導率を(定圧比熱 x 密度)で割ったものを熱拡散率という。代表的な形状である平板について、厚さの二乗を熱拡散率で割ったものを熱拡散時定数と呼び、これは物質厚さと熱拡散率を加味した断熱(放熱)性能を示す実用値である。小さな試料でかつ短時間でこの熱拡散時定数を得る方法が、温度波熱分析法(TWA法)である。

温度波測定法では実際の熱移動を観測する(実は温度変化であることに注意)ので、物性を直接観測しているわけではない。温度波法で測定される量は、温度波の振幅変化と位相遅れである。このうち位相遅れからは熱拡散時定数が求まり、厚さがわかれば熱拡散率の寄与分が分離できる。温度波法のメリットとして、測定対象の熱物性と厚みと熱拡散率の二つの因子に応じて周波数を変化させて最適条件を決定できる点にある。最適条件とは試料によらず比較可能な同一条件で測定できるということである。周波数を変化させることで、熱伝導のよい材料や薄い試料への適用が可能であり、高分子では1ミクロンオーダーまで測定できる。また交流では高感度なロックイン増幅法を用いるので、微弱なシグナルで扱えるので弱い刺激でよく、試料へのダメージも少なく、線型性の確保も容易である。さらに小さな電極になった結果、サイズ1mm以下の大きさまで測定可能であり、温度制御の容易さにつながり、全体の省エネルギー、さらに測定時間の短縮になる。多数の測定データが短時間でえられると、統計学的な熱解析を可能にする点の特筆すべき点でもある。本稿では、この温度波法の説明を中心に熱解析の留意点について解説する。

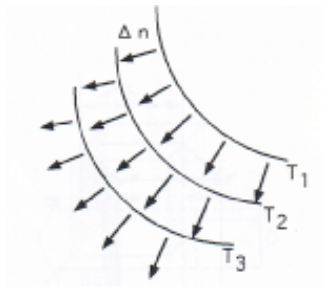
2. 熱流束とフーリエ法則

従来の熱分析は、熱容量測定をベースにするので、試料の内部が一定温度の平衡に達しているが前提となっている。(熱流が定常状態になっていることではないので熱伝導は無視する)。そのために、実際の測定に際しては、昇温速度をできるだけ小さくすること、試料量を減らすことなどの制限が不可避である。しかしながら、実際は一定昇温速度で測定するために、外部から熱エネルギー導入をするので、熱分析と熱伝導問題とは表裏の関係にある。

熱伝導現象とは、ある部分の熱エネルギーを他の部分に伝達する現象である。物質中に、熱エネルギー

が伝搬されてくると、比熱に応じて温度が上昇する。一般に物質中の温度は、時間と場所の関数となる。物質内の温度分布を温度場というが、ある場所の温度が時間とともに変化する状況を非定常状態、一定なら定常状態と呼ぶのが一般的である。ただし、交流的に一定周期で同じ状態が繰り返される場合も定常状態である。

物質内の温度の等しい点を集めてつくる面を等温面といい、同一の場所が2つの異なった温度とはなれないから、等温面はループになるか、試料の外周で終りとなる。ある等温面において、もっとも温度勾配が大きい方向の単位ベクトルを Δn とすると、等温面に直角の方向になる (図)。この等温面に垂直な単位



距離での温度差を ΔT とする。温度勾配は、 $\Delta T / \Delta n$ で表され、 Δn を 0 へ外挿とした値が $\text{grad } T$ と定義される。温度はスカラーであるが、温度勾配は方向があるのでベクトルになる。

さて、熱力学の第二法則によると、熱エネルギーは温度場の中を高温から低温へ不可逆的に流れる。このときの輸送される量を熱流 Q (または伝熱量) という。さらに単位時間当たり、単位面積当りの熱流を熱流束 q と呼ぶと、

Q, q はベクトルでその方向は、ともに熱が伝わる方向に一致し、温度勾配とは逆向きベクトルである。定常状態を仮定した一次元の熱流束は、温度勾配 dT/dx に比例するとした、フーリエの法則は次式のような表現となる。

$$q = -\lambda \cdot \text{grad} T$$

この比例定数 λ が熱伝導率である。熱は温度場を下るのでマイナスがつく。従って、熱伝導率は物質中の熱エネルギーの拡散のしやすさに相当するとも言える。一般には、現実的な要求から一次元の熱流・温度勾配を仮定して解を求めることから、スカラー量として取り扱われることが多いが、熱伝導率は本質的にベクトルとベクトルを結びつけるテンソル量である。すなわち方向性が存在する。

フーリエの法則を、具体的に厚さ d 、断面積 A の板に一定の熱量 Q が x 方向に流れている系として仮定すると、次式が成り立つ。

$$Q = -\lambda \cdot A \left(\frac{dT}{dx} \right)$$

この式は簡素であるが、立派な微分方程式で、これを積分して

$$T = -\left(\frac{Q}{\lambda A} \right) x + \text{const.}$$

が得られる、

ここで初期条件として平板両面に温度を与え、 $x = 0$ で $T = T_1$ また試料の厚さ d の位置で $T = T_2$ とすれば、積分定数が決まり以下のようなになる。

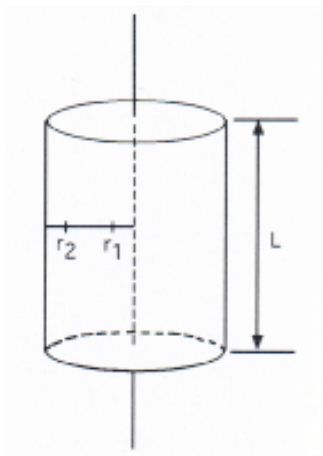
$$T_2 - T_1 = -\left(\frac{Q}{\lambda A} \right) d$$

よって平板試料の熱伝導率は、次式で決定される。

$$\lambda = \frac{Q \cdot d}{A \cdot (T_1 - T_2)}$$

したがって、ある物質・材料の熱伝導率を知るには2点の温度 T_1 , T_2 を正確に読みとり、その二点間を流れる定常熱流を知る必要がある。

次にもう一つの代表的形状である円筒型試料を考える。図のように中心に線ヒーターが挿入された長さ L の円筒で半径方向に熱流 Q がある場合、熱源からの距離 r を用いて次式が成立する。



$$Q = -\lambda \cdot 2\pi \cdot L \cdot \left(\frac{dT}{dr} \right)$$

試料中の2点 r_1 と r_2 の温度を T_1 , T_2 とすれば

$$\lambda = Q \cdot \frac{\ln(r_2/r_1)}{2\pi L(T_1 - T_2)}$$

この円筒型の場合も熱量 Q と二点における温度が求まれば、熱伝導率を決定できる。ただし、距離 r は無限であることを仮定しているので、実際の使用の半径は、悩ましいことになる。

いずれの方法でも熱流を測定できないので、値のわかった標準試料での温度測定から求めることになる。

3. 熱拡散方程式

物質中の温度と熱の関係を一般的に拡大表現したものが熱伝導方程式・熱拡散方程式と呼ばれ、以下のように導出される。熱流は一次元で仮定しているので、数学的には断面積0であるが、本稿では物質が存在するので断面積を1として考えることもあり、単位に注意すること。

物質内で熱の発生がない場合、熱量は保存されるので、物質内の微小体積 v の熱量変化は、その表面を通過する熱量に等しい。このことから、単位時間での熱量変化（熱流束 q ）は、

$$\int_v \frac{\partial q}{\partial t} dv = - \int_s q \cdot ds$$

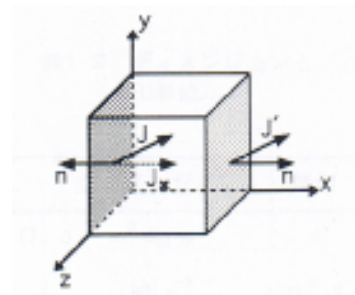
この式の右辺にガウスの発散定理を適用して体積積分とし、微小体積でも式が成立することを考慮して、次式のように書き直すことができる。

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -\text{div} q$$

この式をフーリエ式へ代入して書き換えると、

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \nabla^2 \lambda T$$

となるが、熱伝導率は位置の関数ではないとすれば、微分の外に出すことができ、次式が得られる。



$$\frac{\partial q}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T$$

これが熱伝導方程式とよばれるもので、熱流束が温度勾配に比例すること、熱伝導率は位置や時間によらないこと、物質内で吸発熱がないなどの条件が暗黙のうちに含まれている。つまり均一系のみで成立する、

試料の一つの面に加熱されたとき、境界で与えられた温度は物質中を伝わっていくので、あたかも示強変数である温度が拡散していくように見える。物質内の温度分布を表す一般方程式を、熱拡散方程式と呼ぶ。熱拡散方程式は、熱伝導方程式の熱量を温度に変換することにより得られる。単位体積当たりの熱量 Q と温度の間には単位体積の比熱容量 C (体積あたりの比熱) を介して次の関係となる。

$$Q = C \cdot T$$

したがって熱伝導方程式は、

$$\frac{\partial CT}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T$$

となり、比熱容量もまた位置や時間で変化しないものとして取り扱えば、微分の外に出すことができ、次式が得られる。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T$$

これを熱拡散方程式と呼ぶ。 α が熱拡散率で、 $\alpha = \lambda / C$ と定義する。温度が温度勾配で拡散するので温度伝導率と呼ばれることもある。また、熱伝導率と同様に物質によって決まる物質定数である。

熱伝導現象は物体間ならびに物体内の熱平衡の状態を達成するための運動論的過程であるから本質に不可逆過程である。熱伝導率というのは、熱エネルギーが温度勾配によって伝わる速さを決定する係数のことで、熱拡散率とは温度が温度勾配のなかを伝わる速さを決定する係数である。特に熱拡散率は、濃度が濃度勾配のなかを拡散していく物質拡散や運動粘性率と全く同様な現象論で説明され、数学的にも同じ形式で記述でき、かつ拡散係数のディメンジョンも m^2s^{-1} と全く同じである。拡散方程式は、左右の関数が同じなので、解析的に解くことができる。これらの3つの現象は拡散現象あるいは輸送現象として、まとめて論じられる教科書も多数ある。

4. 物性値と機能値

しばしば物性値と測定できる値(機能値)が混同されているので、ここで整理しておく。物性値とは、ある物質に固有の値であり、試料片の大きさ、重さ、形状に依存しない量である。一種の概念量であり、加成性はない。 $\lambda = \lambda_1 + \lambda_2$ などは表現できない。しばしば解説書などで出現するが、厚さを1として割った熱コンダクタンスの意味で使われる。また直接は測定できないので、示強量と示量量の二つの測定が必要である。

基本的な熱物性を表1に示す. 熱伝導率 λ と体積当たりの比熱容量 C を基本として, 熱拡散率 $\alpha = \lambda / C$, 熱浸透率 $e = C \cdot \sqrt{\alpha}$ などが定義される. α が温度の拡散速度に相当し, e は熱の吸収能力を表す量となる. 材料形状に依存しない物性値はデータベース化が可能である.

・熱伝導率 $\lambda = -J / (dT/dX)$	$J \cdot m^{-1} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1}$ (W/m・K)
・熱拡散率 $\alpha = \lambda / C$	$m^2 \cdot s^{-1}$
・体積当たりの比熱 $C = C_p \cdot \rho$	$J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$
・定圧比熱 $C_p = (\partial H / \partial T)_p$	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
・密度 ρ	$kg \cdot m^{-3}$
・熱浸透率 $e = C \cdot \sqrt{\alpha} = \sqrt{\lambda \cdot C} = \lambda / \sqrt{\alpha}$	$J \cdot m^{-2} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1/2}$

一方, 機能値とは実際に測定できる値, あるいは実用上機能を発揮させるための実際的な特性値である. 物質の種類は問わないが, 大きさや厚さが関係するので, データベース化は測定条件を規定しないと意味をなさない. 試験片の大きさ測定条件を規定した機能値(実測値)として標準化されるのは, 実用上機能を規定したいという要求からである. 熱関連機能値としては, 熱抵抗 R , 熱インピーダンス Z , 均一化時間 τ , 熱拡散長 μ (その逆数 k)がある. いずれも測定される量であり, 長さ, 時間, 周波数などの変数と物性値の組み合わせになっている. つまり $R = d / \lambda$, $k = \sqrt{(\omega / \alpha)}$ などである.

機能値は通常, 加成性が成り立つ. 熱を通す材料でも厚くすると熱抵抗が増加して断熱効果が現れるというように, 実際の使用状況を反映する量になっている. 熱関連の機能値を次表に示す.

・長さ d, x	m
・角周波数 ω	$rad \cdot s^{-1}$
・位相遅れ $\Delta\theta$	rad
・熱抵抗 $R = d / \lambda$	$J^{-1} \cdot m^2 \cdot K \cdot s$
・熱インピーダンス	$J^{-1} \cdot m^2 \cdot K \cdot s$
・体積熱容量 $C^* = C \cdot d$	$J \cdot K^{-1} \cdot m^{-2}$
温度抵抗 $R_T = d / \sqrt{\alpha}$	$s^{1/2}$

本来の定義によれば, 熱伝導率や熱拡散率の値は物質固有の定数で, 試験片の厚さには依存しないはずである. 実用材料など複雑な系での熱移動現象では, 均一系ではないので, 熱伝導率がしばしば試験の厚さに依存する. したがってある特定の厚さの試料で見かけの熱伝導率を求めていることになる. そこで, 見かけの熱伝導率を試験片の厚さで割った値を熱コンダクタンスその逆数を熱抵抗と定義し, 現実の材料の熱伝導性を評価する指標とする. 熱コンダクタンスの単位は, SI 単位系で $W/m^2 \cdot K$ で熱伝導率と異なる

点に注意したい。熱抵抗も、材料ないし物質の内部の伝熱を考察するときの機能値である。加成性があるので、界面抵抗や多層系の各層を直列結合で評価検討することができる。同様に熱拡散率を厚みで割った値の逆数を温度抵抗と呼び、これも加成性がある。温度抵抗を二乗したものは時間の次数を持ち、温度拡散時定数 τ とする。すなわち、 $\tau = d^2/\alpha$ 、という関係にあるので、ある材料の厚さが決まると周波数には依存しない固有値になる。

実際の熱移動現象において、たとえば板状試料を通過する熱移動を考えると、試料内部の熱コンダクタンス、高温側の表面での熱伝達、低温側の表面での熱伝達という三過程を考慮する必要がある。この三つの過程による伝熱を実用上の目安として熱貫流 (heat transmission) というなど、物性評価とは別に、実用材料評価用語がいくつか用いられているので、単位に留意して用いることが重要である。

実際に求められる熱伝導率は、物質、物質の微組織、密度、温度、湿度などによって異なる値を示す。高分子などの複雑な系で正しい値を確定するのは難しいが、材料設計する上で実用上は重要なパラメータであり、実測によって実験的に求める必要がある。

5. 熱の四定数

さて、熱エネルギーの実態は、電子、原子、分子および双極子の振動エネルギーである。熱伝導率と熱拡散率はどういう関係にあるのだろうか。熱エネルギーが与えられたときの均一化過程が熱伝導である。熱伝導率が物質の本質的な物性値として注目されてきた。しかし、実際的には熱エネルギーの測定は不可能で、温度測定から換算することになる。熱移動すなわち物質内の温度分布を知るには、熱拡散方程式を解く必要がある。例えば冷却過程の解析など温度の測定だけなので、熱拡散率が計算に用いられからである。温度と熱エネルギーの変換は通常以下の関係を用いる。

さて、物質の熱伝導性を評価するには、定圧比熱容量 C_p 、熱伝導率 λ 、熱拡散率 α 及び密度 ρ の4つの定数が必要である。これらは、

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho$$

で関係づけられ、熱の四定数とよばれる。ここで $C_p \cdot \rho$ (以下 C とする) は、体積当たりの熱容量を示す。熱力学でいう体積比熱 C_v ではないことに注意。体積当たりとするのは、 λ や α は重さではなく距離によって定まる値なためである。

材料によってこの3つの固有物性値は異なる。表は、サファイア、アルミ、水、空気、ポリエチレン、ポリスチレンの C 、 λ 、 α を示す。 λ や α の物質による変化に対し、 C は $1.5 \sim 3 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 程度で、物質によらずほぼ一定値であるのは興味深い。つまり、材料の熱容量は、その大きさでほとんど決定され、物質の種類による影響はあまり無いのである。とはいうものの高分子物質の凝集状態によって、比熱容量も異なり、構造物性研究の方法論としての重要な役割を担っている。

一方、熱伝導率と熱拡散率は、物質によって3~4桁も違ってくる。体積比熱がほぼ同じであるから、高分子のような固体や液体での熱の伝えやすさは、熱伝導率でも熱拡散率でもほぼ同じ評価になることを

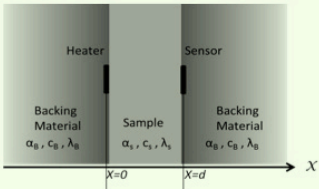
示している．しかし，熱伝導率にしても熱拡散率にしても，物質による差異の少ない物性値で，ほかの物性，例えば導電率が 30 桁以上の変化となることを考えれば，導体や絶縁体に匹敵する材料がとぼしく，熱流の制御幅が狭いため，熱伝導率測定がむずかしい理由の一つに数えられる．

	$\alpha/10^{-7}\text{m}^2\text{s}^{-1}$	$\lambda/\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	$C/\text{J cm}^{-3}\text{K}^{-1}$
サファイア	128	25	2.83
アルミニウム	836	203	2.43
水	1.42	0.59	4.17
空気	219	0.026	0.0012
ポリエチレン	4.25	0.3-0.5	1.78
ポリスチレン	1.17	0.14-0.18	1.4

6．熱拡散方程式を解く

温度波熱分析法は，下図に示したように熱源 $x = 0$ ，試料，センサー $x = d$ ，外界の順に配置されている系を考える．理論上は，ヒーターからの温度波が拡散して x 方向への一次元性が成り立つことを前提に、熱拡散方程式を解くことになる．交流的な温度を与えた時の試料裏面の温度変化は バッキングマテリアルの影響で複雑なものになるが， $k d \gg 1$ の条件でとくと以下のようなになる．

x=0で正弦波 $\exp(i \omega t)$ を与えたとき



$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \cdot \nabla^2 \cdot T$$

1次元化する

$$\frac{dT}{dt} = \alpha \cdot \frac{d^2 T}{dx^2}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \cdot T$$

kd≫1の場合

$$T(d, t) = \frac{\sqrt{2} j_0 \lambda k \exp(-kd)}{(\lambda_s k_s + \lambda_B k_B)^2} \exp \left\{ i \left(\omega t - kd - \frac{\pi}{4} \right) \right\}$$

$$\Delta \theta = - \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_s}} d - \frac{\pi}{4}$$

試料と無限厚さをもつバッキング材（サンプルの両側に接する材料を言う）の 2 層，つまりヒーター後方への拡散を省いて，半無限条件で解く場合もあるがほぼ同様の結果である．ただし，バッキング材料が測定対象と同じか，十分に高い周波数で測定する場合は以下の様に近似できる．

もっとも代表的である余弦波を試料表面に与えたとき，裏面の温度は，以下の様な単減衰の関係になる．

$$T = A e^{-kx} \cos(\omega t - kx - \varepsilon)$$

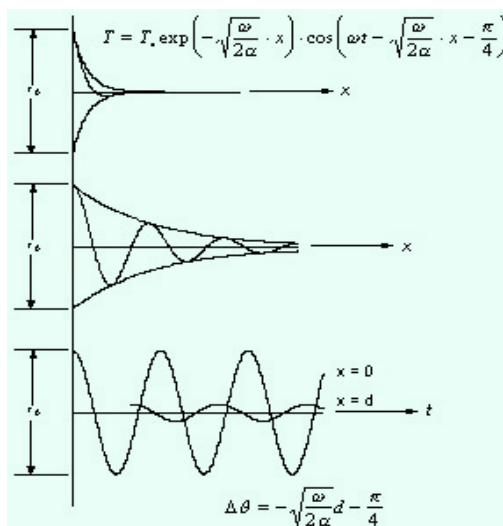
ここで減衰係数 k は $k = \left(\frac{\omega}{2\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}$ である。 $kd=1$ おいて温度波の振幅は、 $1/e$ 倍（約 0.37）に減衰する

ことになる。この時の逆数 $\mu = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}}$ は、熱拡散長と呼ばれ、ある特定材料の温度変動の影響が及ぶ深

度の目安となる。

いま試料とバック材が同じ材料として考えると、 A （下図では T_0 ）は温度波の初期振幅で、センサー感度、入力強度等いろいろな因子が含まれる定数、 $\exp(-kx)$ が減衰の形式を現している。出発位置では $x = 0$ なので、 $\exp(0)=1$ であるので 1 から 0 までの関数となる。ちなみに温度波一周周期まわると $\exp(-2\pi)$ なので、振幅は入力約 0.2% まで減衰する。下図の上二つは横軸が距離、真ん中は波を強調したもの、下が $x = 0$ と $x = d$ における温度の時間変化を下図に示す。 d 地点では減衰するとともに位相も遅れている。位相は、 $\Delta\theta = -\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} \cdot d - \frac{\pi}{4}$ と

シンプルになる。すなわち $\Delta\theta$ を $\sqrt{\omega}$ の関数として測定すれば 熱拡散率 α が求まることになる。



ところで、ヒーターからの交流シグナルは試料を通過してバック材内で無限減衰し消滅する。ここで注意したいのは、室温（環境温度）が一定であれば方程式に反映されず、与えた一定の周波数をもつ熱波（温度波）のみが定常になった状態での解が得られる点である。従って非定常法ではなく、交流定常法という分類になる。また、絶対温度は常に正であるが、交流解析では平均温度（室温でもよい）からのずれを変調温度とするので、一周で積分がゼロになるように計算される。この y 軸は温度に相当するが、全体の面積を測定して温度換算するために正確さは飛躍的に向上する。

位相差 $\Delta\theta$ 測定は、センサーに到着したシグナルに、ヒーターに与えた温度波と同相、および90度進んだ逆相波を、それぞれ掛け合わせてかけて積分し、比を取って角度に変換するいわゆる離散フーリエ法を用いる。

7. $k d$ （規格化された熱的な厚さ）

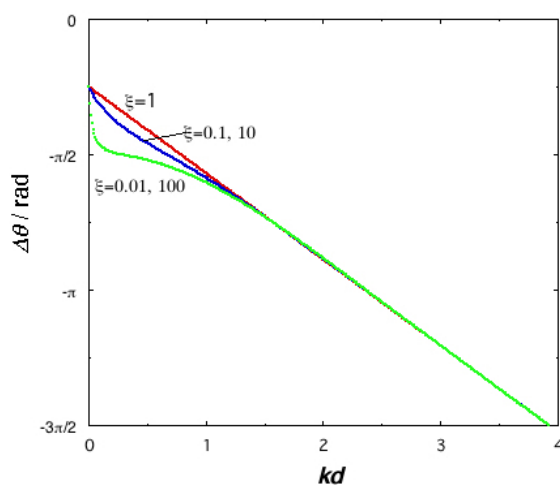
実際の測定系はもっと複雑すぎて解析解はかなり面倒である。ここで kd を判断基準にして測定条件を決めることになる。温度波を用いる測定法においては、試料内の温度波の熱拡散長 μ または k と試料の厚さ d との関係 kd が常に重要である。これは熱拡散率、厚さ、周波数の三つで構成されるが、全ての材料は有限な厚さがあるので、 $kd=1$ は必ず存在する。この kd は規格化された熱的な厚さということになる。 k は一種のシフトファクターに相当する。

例えば、 $kd \gg 1$ という条件は、試料が厚いか、熱拡散率が小さいか、または周波数が高いことを意味し、熱的に厚い状態とは断熱的方向であることを意味する。反対に $kd \ll 1$ の条件下では、試料内を伝搬する温度波の減衰がほとんどなく、試料内の温度は厚さ方向に均一とみなせる条件となる。このような近似を、試料は熱的に十分薄いという。

外部から熱が供給される熱分析では、試料内の温度分布を常に考慮する場合は、この熱拡散長と厚さの關係に留意する必要がある。DSC, AC カロリメトリー、温度変調 DSC では、熱的に薄い条件（後者）を適用し、一方、位相型の温度波熱分析法、レーザーフラッシュ法など熱拡散率測定法では熱的に厚い条件（前者）が重要である。

下図は kd でプロットした位相の変化の計算図である。切片を $-\pi/4$ としてある。 ξ は測定試料とバックキング物質の熱拡散率比を意味している。両者が同じ物質なら直線になるが、異なる場合はその程度に応じて低周波数側では直線から外れている。これは $kd \ll 1$ では、直線から大きくずれて、バックキング材の影響を強く受けることを示していることに他ならない。反対に $kd \gg 1$ では、いずれの環境でも位相は直線になることに着目したのが温度波法である。

図から明らかなように、 $kd=1$ では周囲の影響がまだまだ大きく、およそ $kd=2.5$ 以上になるとバックキング材の影響が無視できるようになる。一方振幅は周波数に対し指数関数的に減衰するので測定できる上限が自ずと決まってしまう。適切な位相範囲 $\Delta\theta$ というと、 π から $5/4\pi$ あたりが目安になる。

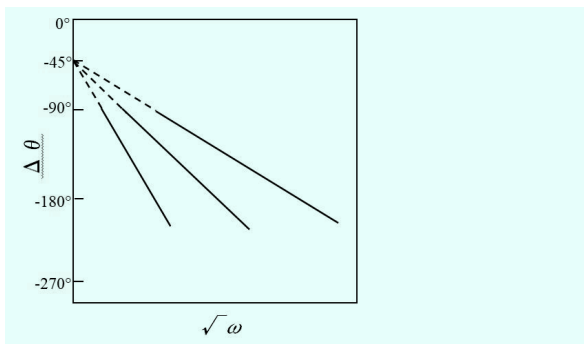


8. 実際の測定では

交流温度を測定する立場からは、熱拡散長と試料厚さがほぼ一致する周波数あたりが最適となる。すなわち試料厚が薄くなると、表裏の温度差が区別できなくなり、反対に厚すぎると信号が観測できなくなる。多くの材料に対応させるためには、 $k d = 1$ 程度になる条件を知る必要があるが、厚さが決まってしまうと周波数だけで、条件を満たす必要がある。熱拡散率が4-5桁の範囲にあるので、当然周波数もひろくする必要があり、応答の早いセンサーとヒーターが必須である。センサー類の応答の速度は熱容量と熱抵抗で決まるので、熱容量をさげることが実際上の問題となる。ちなみに市販の熱電対は、細いものでも、10数 Hz にしか応答性がないので、薄膜測定には不向きである。

理論的要請の他に、ヒーターやセンサーは、通常電気伝導体＝熱の良導体であり、熱容量を持っている上、リード線への熱リークも無視できない。加えて試料内の不規則な二次元的な拡散も起こり、サンプルとセンサーと試料間の接触熱抵抗も考えなくてはならない。さらにパッキング材を取り巻く外気との放熱関係も単純ではない。最終的には装置ハウジングと空気の熱伝達問題に行き着いてしまう。これらは低周波数側で起こる。

温度波の振幅は、測定系の条件のほかに環境の影響を受けやすいが、温度波の位相変化のみに注目してみるとほとんど影響を受けない。実際の測定では、周波数の平方根に対して位相遅れを求める適当な周波数以上高周波数側では直線関係になることを利用する。



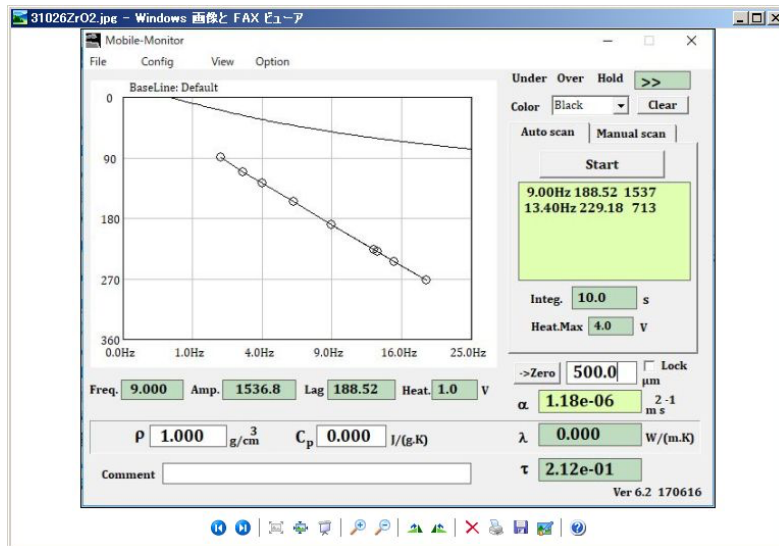
この関係は前項で述べたように理論的に以下の簡単な式で表現される。位相は測定二点間の波の移動時間を計っているのだから、熱量（絶対温度）に関係しないのである。

$$\Delta \theta = - \sqrt{\omega} \cdot d / \sqrt{2\alpha} - \pi / 4$$

$\sqrt{\omega}$ に対して $\Delta \theta$ をプロットすることは、 $k d$ に対してのプロットと同じ意味で、厚さと熱拡散率が定数になり、直線の傾きとして現れている。 $k d$ でのプロットから縮退がとけて、材料による特性が傾きに表れたということができる。

この傾きは、先の拡散時間 τ の平方根に一致する。 $\sqrt{\tau}$ は熱拡散率 α と厚さ d をもつ材料の機能値であり、加算性がある。すなわち、二種の試料を貼り合わせるとそれぞれの $\sqrt{\tau}$ をたして全体の値となる。逆に、試料なしの位相変化を測定してベースラインとして、測定対象の測定結果から差し引けば、界面、センサーなどの影響を排除することができる。

端的に言えば、温度波法の市販装置であるアイフェイズ・モバイルは、測定サンプルフィルム以外の固定された部分の $\sqrt{\tau}$ 分を装置定数として、ベースライン処理できることになる。上記のすべての装置的な問題ばかりでなく、試料とセンサーとの間にある接触抵抗、さらに言うところ接触抵抗を意識的に増やしたこともなる保護膜（特に制限はないので金属でもよい）の分も、上記の傾きを求めておけば差し引け、かつ厚みゼロ点を固定部分に設定すれば、試料部分のみの厚み測定もできる。



図は測定時のプログラムの表示画面である。まず広い周波数範囲でベースラインを測定しておく。広範囲では直線関係にないが、実測は狭い範囲であり十分に直線と見なすことができる。（上図に示した実線部分）、その上で試料を挟み込んで周波数と位相の傾きを測定しベースライン分を除いて試料部分のみの位相変化で決定できる。図中のプロットはジルコニア焼結体の測定例である。計算に使用するのは、 $190-230^{\circ}$ 辺りで、 $k \cdot d$ で言うところ2.5-4 程度であり、(2) 式が成立するには十分な高周波数であることがわかる。測定は、周波数と位相遅れの傾き（この傾きの2乗は均一化時間 τ と呼ぶ）は、加成性が成り立つので厚さが2倍になると傾きも2倍になる。

結論するとアイフェイズ・モバイルでは、傾きの加成性を利用して、ベースライン成分を取り除くことで測定対象だけの傾きを求め、試料の熱拡散時定数を求めていることになる。この時間が短いほど裏面に熱が伝わりやすいことを意味する。 τ は d^2/α なので、厚さが2倍になると τ は4倍になる。厚みを独立して求めることが出来れば、熱拡散率 α が算定できることは言うまでもない。さらに熱拡散率は体積比熱（ $C = C_p \cdot \rho$ ）と熱伝導率の比であるから、また C_p と密度 ρ が判っていれば熱伝導率へ換算できる。

選択される周波数帯は例えば $k d = 3 \sim 4$ のように指定すれば、どのような試料でも同一の位相遅れでの測定になる。なお、周波数を大きくすると振幅が指数関数的に減少するためS/N比が低下することを勘案して適切な上限周波数数を決定する。

この τ による伝熱評価は、物性へ算定できない多層フィルムなどで威力を発揮する。厚さと熱拡散率（すなわち熱伝導率と体積あたりの比熱）の両方を直接反映するからである。中間層にアルミや発泡層があっても計測でき比較出来る各層の熱的な厚さの和を反映する。ただし、仮に全体の厚さが判って、 τ から換算しても、あくまで見かけの熱拡散率であり、相互比較には十分な注意を払う必要がある。

アイフェイズモバイルM3は、原則的に位相計測型で熱拡散時間 τ を求める機械である。実際は、 $\sqrt{\omega}$ に対して位相遅れを観測し、その傾きから $d/\sqrt{\alpha}$ を求める。この傾きは周波数によらず d と α が決まっているので一つの値しかない。この傾きを二乗したのが τ で、試料の表裏の熱の伝わる時間に相当する。この厚さ d の試料の熱伝導性を示す実用的な値である。

アイフェイズモバイルM10は、一方の振幅に注目し、温度ばかりでなく熱エネルギー（比熱）が関係するので熱伝導率を求めることが可能である点に着目したのがM10型装置で、熱容量の時間変化の影響が少ない低周波数かつ厚い試料で、熱伝導率（熱浸透率）を直接測定することを可能とした。ヒーターに相当するのが20mm角のペルチェ素子で、その中央の微少部分の温度変化を測定、横方向への熱逃げを制限するため周辺はガードヒータとして作用させている。測定は試料内で減衰させる必要があるため、1W程度以下の断熱材に限定されるが、液体・発泡体などでは入力刺激が小さいので対流や輻射の影響をおさえて測定が可能となっている。

9. 線形性と非線型性

熱物性測定法も一般に測定法と同様に、線形応答理論をベースにして測定と解析がなされる。その根幹は、刺激の前に応答がないこと（因果律）、刺激を一定倍率上昇させたら、応答も同一の倍率で増加する（線型性）、複数の刺激があったとき応答は各刺激に対する応答の和になる（加成性）を満足することにある。一見簡単なルールであるが、測定法を想定外の材料へ適用させると思わぬ非線形性が顕われる。線形性が破れるときの多くは刺激が強すぎる場合である。電気物性では高電圧域になるとオーム則を破れることが知られているし、光物性では光量を強くすると吸収に飽和現象が生じて、応答が減少するなど非線形性が現れる。従って線形応答を基礎としている場合は、物性値として評価する場合は、測定範囲に注意が必要である。線形が破れたものは全て非線形とよばれ、基本的解析理論が適用できず単なる評価値となる。しかし、この評価値が無価値ということはなく、特定の方法で得た材料特性（機能値）であって、物性値として換算することはできないとしても実用的には意味を持っている。社内規格などはその代表である。ISOやJISなどが重要になる理由でもある。

非線形性が表れる条件での測定では、通常の物性値に換算できない。熱物性の場合は、はっきりと認識できないことも多いが、熱伝導率を測定しているのに、対流や輻射と言った別の伝熱機構が同時に絡んでくるときが相当する。たとえば絶縁体を測定するのに応答が弱いために刺激としての温度差を大きくするときなどに現れやすい。言うまでもなく実際の冷却（または加熱）は伝導だけで支配されるわけではなく、対流や輻射も重要であるので、分離してそれぞれを線形応答で解析する必要はあろう。

熱物性測定も線形応答を前提としており、刺激の与え方で以下のような装置が市販されている。いずれも、測定法が要求する条件を整えれば、同じ値が得られる。

刺激応答	複素応答	インパルス応答	階段関数応答	温度差保持
一般名称	温度波法	フラッシュ法	熱線法 ホットディスク 法	定常比較法
試料厚	0.001- 2 mm	0.5-5 mm	数 mm 以上	10-100 mm
試料形状	0.2x0.5 mm 以上	10x10mm 前後	10mm 以上	300mm 角
測定時間	30-600 sec	10 min	30min 以上	1-5 hr
試料調製	特に不要	黒化处理等 サイズ調整必要	特に不要	装置によるサイズ 指定
試料条件	両面平坦（一面平坦） 薄膜フィルム 連続体可	両面平坦 コイン状	一方面平坦 液体は別装置で 可能	両面平坦 装置で 大きさに制限
特記事項	1W 以下の省エネ 刺激量極小	古くからの定番	装置・計測がシン プル	フーリエの式を直 接適用
温度可変	広範囲で可能	非接触なので高 温への展開可能	室温から高温ま で特注で可能	絶縁体では困難
操作性	オートマチック	表面処理が面倒	接触に工夫必要	挟み込む