

熱伝導率・熱拡散率の同時測定のため  
の非定常細線加熱法の高精度化  
と液体炭化水素類の測定

平成16年度

渡邊英雄

目次	.....	i
記号	.....	iv
<b>第 1 章</b>	<b>序論</b> .....	1
1.1	熱物性値の標準値の必要性 .....	1
1.2	熱物性値の信頼性 .....	1
1.3	研究の目的と意義 .....	3
1.4	本論文の構成と概要 .....	4
<b>第 2 章</b>	<b>液体の熱伝導率及び熱拡散率の測定技術の進展とその展望</b> .....	6
2.1	熱伝導現象のモデル化 .....	6
2.1.1	熱伝導率・熱拡散率・熱容量の定義 .....	6
2.1.2	熱・運動量・物質等の物理量の輸送現象 .....	7
2.2	熱伝導現象の電気理論によるモデル化とその応用 .....	7
2.2.1	熱伝導と電気伝導との類似性 .....	8
2.2.2	熱源としての熱流源及び温度源の等価回路 .....	9
2.2.3	一次元伝熱モデルの伝送回路網による表現 .....	10
2.2.4	4 端子回路網による表現 .....	11
2.3	熱伝導率・熱拡散率の測定方法 .....	12
2.3.1	測定法の分類 .....	12
2.3.2	定常法による熱伝導率の測定 .....	12
2.3.3	非定常法による熱伝導率の測定 .....	16
2.4	非定常細線加熱法 .....	17
2.4.1	測定原理 .....	17
2.4.2	理想モデルへの補正 .....	19
2.5	非定常細線加熱法の技術的進展 .....	23
2.5.1	測定技術の概要と変遷 .....	23
2.5.2	加熱細線の支持方法 .....	23
2.5.3	測定セル .....	24
2.5.4	細線中で発生する熱流の時間的一定性 .....	26
2.5.5	ブリッジ回路 .....	27
2.5.6	データ取得システム .....	27
2.5.7	熱拡散率の測定 .....	29
2.6	非定常細線加熱法による測定技術の課題 .....	29
<b>第 3 章</b>	<b>非定常細線加熱法による熱伝導率及び熱拡散率の高精度同時測定技術の確立</b> .....	31
3.1	非定常細線加熱法のモデル化 .....	31
3.2	細線で発生する熱流束の温度依存性 .....	32
3.3	細線の熱物性値による影響 .....	34
3.4	データのサンプリング時刻に関する補正 .....	36

3.5	電圧端子のリード線から流失する熱流の影響	38
3.6	容器壁の影響	40
3.7	媒質中の熱放射の問題	41
3.8	熱伝導率及び熱拡散率の測定値に対応させる温度	45
3.8.1	非線形熱伝導方程式の解析	46
3.8.2	測定値に対応させる温度 $T_\lambda$ 及び $T_\kappa$ の誘導	47
3.8.3	対応温度 $T_\lambda$ , $T_\kappa$ の吟味	50
3.9	ブリッジ出力電圧と温度上昇の非線形性	50
3.10	Deming の最小二乗法による取得データの回帰分析	51
<b>第4章</b>	<b>新しい測定技術の実験的検証</b>	<b>52</b>
4.1	3端子細線抵抗セルによる測定システム	52
4.1.1	3端子細線抵抗セル	52
4.1.2	測定ブリッジ	53
4.1.3	実験的確認	54
4.2	4端子細線抵抗セル及びダブルブリッジによる測定システム – その1 –	56
4.2.1	4端子細線抵抗セル	57
4.2.2	測定ブリッジ及びシステム	59
4.2.3	測定システムの整合性の検証	61
4.2.4	Toluene 及び <i>n</i> -Heptane に対する絶対測定	67
4.2.5	基準温度 25 °C での測定結果の比較	68
4.3	4端子細線抵抗セル及びダブルブリッジによる測定システム – その2 –	75
4.3.1	4端子細線抵抗セル	75
4.3.2	測定ブリッジ及びシステム	76
4.3.3	システムの健全性確認のための測定	78
4.3.4	その他の測定システムにおける確認事項	80
4.3.5	<i>n</i> -Heptane, <i>n</i> -Pentane 及び <i>iso</i> -Pentane の測定結果によるシステムの検証	81
4.4	測定の不確かさの検討	89
4.4.1	熱伝導率の不確かさ評価	89
4.4.2	熱拡散率の不確かさ評価	92
<b>第5章</b>	<b>液体炭化水素の熱伝導率及び熱拡散率の同時測定</b>	<b>93</b>
5.1	本研究で測定した物質	93
5.2	測定結果	95
5.2.1	<i>n</i> -Alkane 及び Toluene の測定結果	95
5.2.2	Alkane の異性体の測定測定	101
5.2.3	Alkene, Cycloalkene, Cycloalkane 及び芳香族炭化水素の測定結果	110
5.3	熱伝導率の文献値との比較	135
5.4	基準温度 25 °C での測定値と温度依存性	139
5.4.1	Alkane の測定結果に対する検討	139
5.4.2	Alkene, Cycloalkane, Cycloalkene, Cycloalkadiene, 芳香族及び代表的重水素置換炭化水素の測定結果	143

5.5	他の物性値との関係性	144
5.5.1	沸点, 密度及びモル密度との関係	144
5.5.2	音速との関係性	150
5.6	重水素置換体の物性	151
5.7	測定結果の信頼性とその評価	152
5.7.1	熱伝導率標準物質による本測定値の評価	152
5.7.2	測定物質の熱伝導率・熱拡散率・熱容量による本測定結果の信頼性の検討	154
5.7.3	本論文で提案した測定技術により得られた測定結果の信頼性	155
<b>第6章</b>	<b>結論</b>	<b>157</b>
	<b>謝辞</b>	<b>162</b>
	<b>参考文献</b>	<b>163</b>
<b>付録1</b>	<b>4端子回路網理論の熱物性値測定法への適用</b>	<b>171</b>
A1.1	フラッシュ加熱法による熱拡散率の測定	171
A1.1.1	平行平板モデル	171
A1.1.2	3層モデルに対する近似的解析	174
A1.1.3	加熱パルスに時間幅がある場合の補正	176
A1.2	同心円筒系モデルへの適用	178
A1.2.1	同軸二重円筒における径方向への熱伝導の解析	178
A1.2.2	円筒の内部又は外部が物質で満たされている場合の解析	182
A1.2.3	絶縁被覆細線を用いた非定常細線加熱法	184
<b>付録2</b>	<b>温度ステップ非定常細線加熱法</b>	<b>188</b>
A2.1	温度ステップ応答関数の誘導	188
A2.2	測定方法及び予備実験結果	189
A2.3	温度ステップ法の特徴	189
<b>付録3</b>	<b>対数関数の逆ラプラス変換</b>	<b>190</b>
<b>付録4</b>	<b>非定常細線加熱法に用いたデータ採取及び解析 Basic プログラム</b>	<b>192</b>
	<b>参考論文等一覧</b>	<b>196</b>

## 記号

$a$	: 細線の半径, 円柱の半径	m
$A$	: 非定常細線加熱法一般化モデルにおける帰還の1次係数	$K^{-1}$
$A_e$	: 面積	$m^2$
$A_E$	: 有機液体の熱拡散率を推算する式の係数	—
$A(x,y,z,t)$	: 領域 $P(x,y,z)dV$ における熱流の発生または吸収密度	$W \cdot m^{-3}$
$b$	: 細線抵抗測定セルの容器壁 ( フレーム ) の内半径	m
$B$	: 非定常細線加熱法一般化モデルにおける帰還の2次係数	$K^{-2}$
$B_r$	: 従来理論で使われた放射補正項: $B_r = 16K_r n^2 \sigma_B T_0^3 / c_p \rho$	$s^{-1}$
$c$	: 濃度, 粒子密度	$m^{-3}$
$c_n$	: 屈折率 $n$ の媒質中の光速度	$m \cdot s^{-1}$
$c_p$	: 定圧比熱容量, 定圧質量熱容量	$kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
$c_p \rho$	: 定圧体積熱容量	$J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$
$C$	: 数学的定数, $C = \exp(\gamma) \approx 1.708107$ ; $\gamma$ はオイラー数	無次元
$C$	: 単位長さ当たりの電気容量	$F \cdot m^{-1}$
$C_{rad}$	: 放射成分に対応する体積熱容量	$J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$
$C_i$	: 回帰パラメータ, ( または比例係数 )	—
$C_{m,p}$	: 定圧モル熱容量	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$d$	: 間隙距離	m
$d(*)$	: ある物理量(*)の微小量 ( 例: $dQ, dU$ )	—
$D_F$	: Fick の法則で表される拡散現象の拡散係数	$m^2 \cdot s^{-1}$
$D$	: 系の大きさを規定する代表寸法	m
$E$	: 内部エネルギー密度	$J \cdot m^{-3}$
$E_1(\xi)$	: 指数 ( exponential ) 関数	—
$f$	: 周波数 = $\omega / 2\pi$	Hz
$g$	: 重力の加速度	$m \cdot s^{-2}$
$g_h$	: 単位長さ当たりの(熱的)漏洩コンダクタンス	$W \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$
$G$	: 線路の単位長さ当たりの(電気)漏洩コンダクタンス	$S \cdot m^{-1}$
$h, h_i$	: 熱伝達係数(熱伝達率), (i) で指定する対象物の熱伝達係数	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
$\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$	: $x, y, z$ 座標に対する単位ベクトル	—
$I_n(\xi)$	: $n$ 次の第一種変形ベッセル関数	—
$J_i$	: 指定した物理量の種類(i)についての流束密度	—
$J_n(\xi)$	: $n$ 次の第一種ベッセル関数	—
$k$	: 試料と細線の体積熱容量比 = $(c_p \rho)_S / (c_p \rho)_W$	無次元

$k_f$	: 熱拡散率の測定値に対する補正係数	無次元
$k_i$	: (i) で特定した事象に対する一般化した拡散現象の拡散係数	$m^2 \cdot s^{-1}$
$k_p$	: 合成不確かさを定義する時の包含係数	無次元
$k_r$	: $= a/b$ (付録 A1.2.3 参照)	無次元
$K_n(\xi)$	: $n$ 次の第二種変形ベッセル関数	—
$K, K_0, K_i$	: 装置定数	—
$K_r$	: 放射 (光量子) の媒質中での (平均) 吸収係数	$m^{-1}$
$K_v$	: 体積弾性係数	Pa
$l$	: 一般的な距離・長さ・厚さを与える記号	m
$\tilde{l}$	: 熱輸送担体の平均自由行程	m
$L$	: 線路の単位長さ当たりのインダクタンス	$H \cdot m^{-1}$
$L_e$	: 細線の有効長さ, 円筒の有効長さ	m
$m, m_i$	: 質量, (i) で指定するものの質量	kg
$M, M'$	: $M^2 = 2h/a\lambda_w, M'^2 = 2h'/a'\lambda_w$	$m^{-1}$
$M_r$	: モル質量	$kg \cdot mol^{-1}$
$n$	: 数係数の下付添字としての順序数 (例 $A_n, B_n$ )	無次元
$n_r$	: 媒質の屈折率	無次元
$N$	: $N^2 = Q_0/\pi a^2 \lambda_w$	$K \cdot m^{-2}$
$q_x$	: 物質 (x) に対応する熱伝導解析で用いる複素変数 $= \sqrt{s/\kappa_x}$	m
$q(r, t), Q$	: 熱流密度	$W \cdot m^{-2}$
$q(t), Q_0$	: 細線の加熱率 (単位長さあたりに与えるパワー)	$W \cdot m^{-1}$
$r, (r_i)$	: 円筒座標の半径, (容器円筒の有効半径 $i=1, 2$ )	m
$R$	: 線路の単位長さ当たりの抵抗	$\Omega \cdot m^{-1}$
$R_i, r_i$	: 添字記号 (i) で示した電気抵抗	$\Omega$
$R_m$	: モル気体定数	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$s$	: 時間微分の演算子: $d/dt = j\omega$ ( $j^2 = -1$ )	$s^{-1}$
$t$	: 時間, 時刻	s
$T$	: 熱力学温度	K
$\tilde{u}$	: 熱輸送担体の (実効的な) 伝播速度	$m \cdot s^{-1}$
$U$	: 流体の流れの (平均) 速度	$m \cdot s^{-1}$
$U_T$ or $U_Q$	: 温度波または熱流波の境界面での反射係数	無次元
$V$	: 電圧, 電位	V
$w_i$	: コンポーネント $i$ を示す座標軸又は変数に与える重み	—
$\tilde{X}(s)$	: 時間の関数で表される物理量 $X(t)$ のラプラス変換	—
$Y_n(\xi)$	$n$ 次の第二種ベッセル関数	—

$Z$	: 特性インピーダンス	$\Omega$
$Z_h$	: 熱特性インピーダンス	$m^2 \cdot K \cdot W^{-1}$
$\alpha_p$	: 気体の等圧熱膨張率	$K^{-1}$
$\alpha_T$	: 加熱細線抵抗の温度 1 次係数	$K^{-1}$
$\beta_T$	: 加熱細線抵抗の温度 2 次係数	$K^{-2}$
$\gamma_T$	: 加熱細線抵抗の温度 3 次係数	$K^{-3}$
$\Gamma$	: (熱伝達又は電気信号伝送に対する) 伝播定数	$m^{-1}$
$\delta, \Delta$	: 微小量, 変動量を定義する演算子 (例: $\delta Q, \Delta T$ )	無次元
$\delta$	: 無次元の (相対的な) 微小量	無次元
$\varepsilon_r$	: 放射率	無次元
$\Delta g$	: 温度差, 温度上昇	$^{\circ}C$
$\Delta \theta$	: 基準温度 ( $25^{\circ}C$ ) からの差, $\Delta \theta / ^{\circ}C = g / ^{\circ}C - 25$	$^{\circ}C$
$\Delta T$	: 温度差, 温度上昇	$K$
$\Delta T_m$	: $= (1/2) \{ \Delta T(t_i) + \Delta T(t_f) \}$ ; $t_i, t_f$ : 最初及び最後のデータ取得時刻	$K$
$\kappa, (\kappa_x)$	: 熱拡散率, (物質 x の熱拡散率)	$m^2 \cdot s^{-1}$
$\kappa_e$	: 導電率 $= 1/\rho_e$	$S \cdot m^{-1}$
$\eta$	: 粘度, 粘性率	$Pa \cdot s$
$\theta$	: 4 端子伝送回路の映像伝播定数	$N_p$ (無次元)
$g$	: セルシウス温度: $g / ^{\circ}C = T / K - 273.15$	$^{\circ}C$
$\lambda, (\lambda_x)$	: 熱伝導率, (物質 x の熱伝導率)	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
$\Lambda$	: 物質 x に対応する熱伝導解析で用いる複素変数 $= q_x \lambda_x$	$J \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
$\nu$	: 動粘度 $= \eta / \rho$	$m^2 \cdot s^{-1}$
$\rho$	: 密度	$kg \cdot m^{-3}$
$\rho_e$	: (電気)抵抗率, $= 1/\kappa_e$	$\Omega \cdot m$
$\rho/M_r$	: モル密度	$mol \cdot m^{-3}$
$\sigma_i$	: 対象とする項目(i)に対する標準偏差, 標準不確かさ	—
$\sigma_B$	: シュテファン・ボルツマン定数	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$
$\tau$	: 熱輸送担体の平均自由時間 $= \tilde{l} / \tilde{u}$	$s$
$\tau_D$	: 遅れ時間	$s$
$\phi$	: $c_p \rho$ の温度係数	$K^{-1}$
$\Phi$	: ある物理量に対するポテンシャル関数	—
$\chi$	: $\lambda$ の温度係数	$K^{-1}$
$\omega$	: 角周波数 $= 2\pi f$	$rad \cdot s^{-1}$
$\nabla$	: 勾配を与える数学演算子 $= \mathbf{i}(\partial/\partial x) + \mathbf{j}(\partial/\partial y) + \mathbf{k}(\partial/\partial z)$	無次元

# 第 1 章 序論

## 1.1 熱物性値の標準値の必要性

流体の熱物性値に関する情報は、エネルギープラントにおける熱媒体や熱機関の作業物質の性質、物質（材料）の合成プラントの設計・開発、数値実験や類似物質についての物性値の推算を行うための条件設定などに不可欠であり、工学的見地からも純学術の見地からも重要な物性情報である。しかし今日の“情報洪水”といわれる膨大な情報の中から、目的に合った信頼できる熱物性値情報を手早く入手することは困難な作業である。この作業を実施するためには選定・評価し品質の保証された値を必要に応じて容易に利用可能な形であらかじめ準備しておくことが合理的かつ重要である。

熱物性値は熱力学の基本因子である温度と圧力に関する物性値の総称であり、密度( $\rho$ )、定圧(比又はモル)熱容量( $c_p$  又は  $C_{m,p}$ )、音速、熱膨張率、屈折率、誘電率のような平衡状態における性質を表す物性値と、熱伝導率( $\lambda$ )/熱拡散率( $\kappa$ )、粘度( $\eta$ )/動粘度( $\nu$ )、導電率、拡散係数のような非平衡状態の性質を表す物性値がある。非平衡状態の性質を表す輸送定数(非平衡定数)には、 $\kappa = \lambda/c_p\rho$  及び  $\nu = \eta/\rho$  の類似の関係が成立する。また熱、運動量、物質の輸送現象を無次元化して、すべての事象の時間的・空間的スケールに無関係に解析を行うために無次元パラメータ(特性数)が導入される。この無次元パラメータには、運動量輸送に対する Reynolds 数( $Re=UD/\nu$ )、熱輸送に対する Fourier 数( $Fo=\kappa t/D^2$ )、Péclet 数( $Pe=UD/\kappa$ )、熱輸送と運動量輸送が共存する事象に対する Prandtl 数( $Pr=\eta c_p/\lambda=\nu/\kappa$ )などがあり、その計算には熱伝導率/熱拡散率及び粘度/動粘度の値が必要となる。ここで、 $U$  はその系における流体の運動を特徴づける代表速度、 $D$  はその系の代表長さ、 $t$  は系の時間的スケールを特徴づける時間である。

## 1.2 熱物性値の信頼性

輸送定数のうち熱伝導率の測定は物性値測定の中で最も困難なものの1つとして考えられており、信頼できる物性値が確保されている物質は多くない。熱拡散率と熱伝導率は既述したように単位体積あたりの定圧熱容量と1つの関係式で結ばれている。流体の場合、熱伝導率の測定が困難な特殊な条件下で熱拡散率を測定することはあるが、熱伝導率を単独に測定する場合一般的である。それ故、流体の場合は熱拡散率よりも熱伝導率を代表的な熱物性値として示す場合が多い。

熱伝導率に代表される物性値の信頼性は、その測定手段と装置そのものの信頼性に大きく左右される。現在知られる熱伝導率の値は、旧来の測定手法により旧ソ連で精力的に測定された



ものが圧倒的に多く、その測定手段・装置の詳細も明らかにされていないのが通例である。近年電子技術の発展に伴ってより精密な測定機器と測定手段が開発され、徐々に信頼出来る物性値情報が増えてきている。しかし、実際には工学的に必要な多くの物質に対して信頼できる物性値を供給することは困難である。物質の種類が多種多様であることに加え、新しく開発される物質すべてに必要なとされる物性値を測定することは現実的でない。

熱物性値を収録している国内における代表的なハンドブック[1,2,3]に示される物質の種類は限られており、その熱伝導率の値も古い原典に由来し、それらの数値をそのまま示していることが多く、その不確かさも明示されていない。このために特定の物質を標準物質として選定し、適正な不確かさの幅を明示した熱物性値を定める必要がある。類似の物質の値を推定するのに役立つと考えられる基本的な物質に対して熱伝導率の値を測定し、さらに厳選された物質を標準物質とし、その熱伝導率の値を最高水準に信頼出来る標準値として供給することが重要となる。標準物質としては高純度の試料が容易にかつ安価で入手でき、化学的に安定で毒性が少なく、これまでに豊富な測定例が存在することが必要である。この標準物質の役割は、相対測定による測定機器の校正、絶対測定を行う測定機器の健全性の確認あるいは、実験結果の信頼性の追試などである。科学技術データ委員会(CODATA)や国際純正・応用化学連合(IUPAC)では、いくつかの標準物質を選定し不確かさ(uncertainty)を評価した熱伝導率の標準値(推奨値)の設定と見直しを恒常的に行っている[4,5]。この標準値は測定装置の健全性の確認や相対的な測定装置の校正\*(装置定数の決定)などに用いられる。[\* : JIS Z8103-(2000年版)「計測用語」によれば、「校正」は標準と計測器が表す値の関係を確定することとされ、目盛があることを前提として計測器に直接に値付け(新たらしく目盛を付け)ることは意味していない。一方においてこの値付け(目盛定め)についての行為に関して、用語として慣用的に「較正」が使われることがあるが、上記 JIS ではこの文字(用語)は用いないことが明記されている。しかし本研究では広い概念をとって、「目盛定め」を含めて「校正」と称することとする]

近年、熱伝導率に関して不確かさの幅が 0.1% ~ 0.2% という高い精度の測定が強調された報告も多く見られる。しかし同じ物質に対する測定値で、それぞれに見積った不確かさの幅を加えても、互いに重なり合わない場合がめずらしくない。このように高精度を主張する測定にも、測定者が検知しえない測定の偏りが含まれていることが多くの場合存在する。最高水準に信頼できる標準値としての熱伝導率を得るために、測定の偏りとばらつきの双方を小さくすることが重要である。測定手法を増幅器の特性に例えるなら、ばらつきを小さくすることは、信号/雑音比(SN比)を向上させることに相当し、偏りが小さいということは歪みの小さい測定結果を得ることに対応する。多く場合、ばらつきが小さければ高品質の測定が達成できたと結論する実験研究者が少なくない。また実験研究者の中には、自己の測定結果が、過去の文献値や

標準物質に与えられた値に近い結果が得られたという事実にも基づいて、その測定結果の信頼性や不確かさを評価することが行われたりもする。ばらつきの小さい測定を行うことは、近年の電子機器の飛躍的發展により、今日では比較的容易に達成できる。しかし偏りを小さくするためには、測定装置が実現している条件と測定理論に従った理想条件との差異に注目し、その違いに細心の注意を払って物理的・数学的モデルを吟味し、偏りの原因を与える要素に対して適切な補正を加えるか、あるいは、あらかじめ測定理論の中にそれらの項目を繰り込んだモデルを設定することが重要となる。これらのすべてを評価して、自己完結型の絶対測定が行われることになる。

信頼性の高い数値データの必要な例として、熱伝導率推算式の妥当性の検証をあげることができる。熱伝導率のある推算式の適用例で、Ethanol の 30 °C における推算値  $\lambda = 0.1651 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  は、測定による最確値  $\lambda = 0.1650 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  に良く一致し、また別の形式による推算式では *n*-Octadecane の 40 °C における推算値  $\lambda = 3.63 \times 10^{-4} \text{ cal}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} (= 0.1520 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$  が、実測値  $\lambda = 3.64 \times 10^{-4} \text{ cal}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} (= 0.1524 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$  に整合するとし、それらの推算式の妥当性を主張するような報告例が見うけられた [6]。このような場合に信頼できる標準値が必要となる。ちなみにこの推算結果とそれ以前の測定技術により得られた測定結果が非常に良い一致を見せている。この文献値が公表された 1962 年当時の測定技術をひいき目に評価したとしてもこの一致は偶然のように思われ、時として研究者が先例の数値情報に強く影響される 1 つの例と考えられる。

### 1.3 研究の目的と意義

物質の熱物性値の代表である熱伝導率と熱拡散率の測定方法は同じ範疇で論議されることが多い。熱伝導率の測定には熱エネルギーの流れの大きさ（熱流束）と温度変化の大きさ（温度差）を測定する必要がある。一方の熱拡散率は温度やエネルギーを含まない量であり、物質中の温度分布の不均衡が一様な平衡状態に戻る速さの指標を示す物性値である。

熱伝導率の測定方法として定常法がこれまで正攻法として使われてきたが、近年の電子技術の飛躍的發展に伴い、従来、簡易測定法の 1 つと見なされていた非定常法が詳しく検討されるようになり、今日では流体の熱伝導率測定法として非定常細線加熱法が使われるようになってきている。この測定技術が採用されるようになって以来、それ以前に得られていた測定値のばらつきの大きさは格段に小さくなり、その絶対値も確からしいと思われる値に向かって近づく傾向を示している。図 1.1 は Toluene の 20 °C , 101.325 kPa における熱伝導率の測定結果を歴史的に示したものであり、この傾向をよく示している。なおこの図は文献 [7] の図に最近のデータを

加えたものである。

非定常細線加熱法の最大特長は、一組の測定データから、熱伝導率と熱拡散率が同時に求まることである。さらにこの2つの物性値が分かればその比から熱容量が求まる。ところが、この方法に対しては、熱伝導率の測定のみには注意が払われ熱拡散率については、測定の健全性を見る目安に過ぎないとされてきた。しかしこの測定技術を熱伝導率・熱拡散率の同時測定技術として追求する価値が非常に高い。

したがって、本研究の目的は、

測定条件を常温常圧状態付近に限定し、

熱伝導率の測定技術としてのみに重きをおかれてきた非定常細線加熱法を熱拡散率の測定に対しても評価に耐える同時測定技術として発展させること、

熱伝導率に対する標準物質としての Toluene, *n*-Heptane, 及び Benzene を始めとして、できるだけ多くの有機液体物質（炭化水素）を測定対象物質として取り上げ、測定を行い、評価に耐え得る熱物性データの蓄積に寄与すること、

さらに同一の手法・測定者により多くの物質に対して系統的に得られる測定結果の提示によって、熱物性値が未知の物質に対する熱伝導率・熱拡散率・熱容量の推算技術を始めとして包括的な熱物性理論の発展に寄与することである。

## 1.4 本論文の構成と概要

本論文は、以上の目的に従って全体6章をもって構成する。

本章（序論）に次いで、第2章では流体の熱伝導率と熱拡散率の測定技術の系譜について述べる。熱伝達現象のモデル化と熱伝導率・熱拡散率・熱容量の定義を示し、熱・物質・運動量輸送現象を対比して示し、熱伝導と電気伝導の相似性をもとにその理論を適用した熱伝導率・熱拡散率の測定方法についての提案と紹介を行い、流体の熱伝導率と熱拡散率の測定技術の紹介、非定常細線加熱法の歴史とその展開、非定常細線加熱法をさらに発展させるための課題について概説する。

第3章では本論文の中核として、非定常細線加熱法を熱流と細線温度上昇の間の伝達応答シ

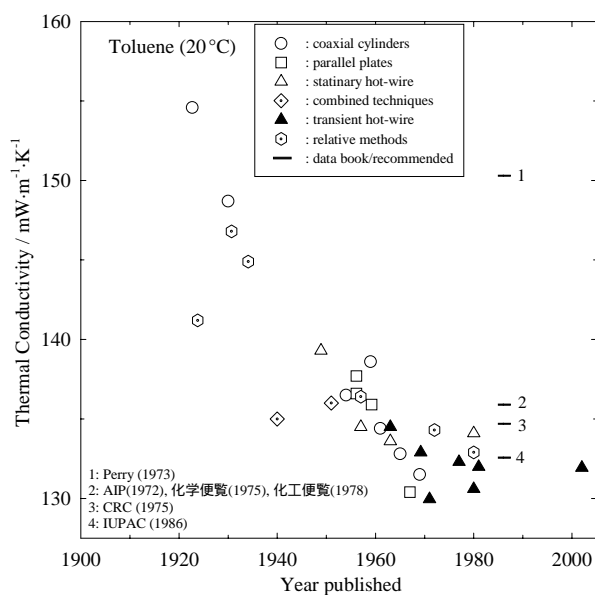


図1.1 Toluene の熱伝導率(20°C, 101.325kPa)の推奨値及び代表的測定値の推移。文献[7]の図にデータを追加。

システムで表現し、理想測定条件と実験モデルの相違についてより詳しく検討した結果に基づき、非定常細線加熱法を用いた熱伝導率及び熱拡散率の高精度同時測定技術化について詳細に説明する。

第4章では測定システムを実験的に確認するために、段階的に3つの種類の測定セル及びシステムを用いて Toluene, *n*-Heptane, *n*-Pentane, iso-Pentane について順次行った実験結果と熱伝導率と熱拡散率の同時測定技術の評価について述べる。

第5章では、前章で述べる測定技術を合計53種類の炭化水素液体に適用し、常温付近、大気圧または飽和蒸気圧において測定した熱伝導率、熱拡散率、及びこれらから得られた定圧熱容量の値を示し、前章及び本章で行ったすべての測定結果について信頼性と評価の検討を行う。また熱伝導率の標準物質である Toluene, *n*-Heptane 及び Benzene の熱伝導率に関して IUPAC 推奨値と測定結果の整合性を検討する。

第6章では本論文の総括を行う。

## 第2章 液体の熱伝導率及び熱拡散率の測定技術の進展とその展望

### 2.1 熱伝導現象のモデル化

#### 2.1.1 熱伝導率・熱拡散率・熱容量の定義

物質の熱的な状態を記述する最も基本的な物理量は温度であり、熱が1つの物体から他の物体（又は物体の部分から他の部分）へ移動する傾向の強さを示す尺度として温度が導入された。この概念は物質が熱い冷たいという人間の感覚的概念から出発したものであったが、温度はこの感覚的要素を排除して客観的に計量化した物理量である。

一般的な概念による熱エネルギー移動のメカニズムは、伝導熱伝達、対流熱伝達、放射熱伝達の3つの形態に分類されている。物質中に対流や熱放射による熱輸送が無視できる場合を想定し、均質な物質（媒質）中に温度の不均一分布が存在したとき、物質全体の温度が均一（熱平衡状態）になるように、Fourierの法則に従って温度の勾配 $\nabla T$ に沿って熱エネルギーの流れとして単位面積あたりの熱流束（熱流束密度） $q$ が発生する。

$$\mathbf{q}(\mathbf{r}, t) = -\lambda \nabla T \quad (2-1)$$

この式の比例定数 $\lambda$ が熱伝導率である。温度 $T$ は一種のポテンシャルと見なすことができ、熱流束密度 $q(\mathbf{r}, t)$ はベクトル量（太字で表記）となる（ $\mathbf{r} = i\mathbf{x} + j\mathbf{y} + k\mathbf{z}$ ）。物質中のある領域 $P(x, y, z)$ に単位時間・単位体積当たり $A(x, y, z, t)$ の発熱又は吸熱があった場合（発熱の場合 $A$ は正の値、吸熱の場合は負の値）、次のエネルギー保存の式が成立する。

$$\partial E / \partial t = -\nabla \cdot \mathbf{q} + A(x, y, z, t) \quad (2-2)$$

ここで、 $E$ は物質の単位体積の内部エネルギーで、物質の定圧比熱容量 $c_p$ 及び密度 $\rho$ を用いて、

$$E = c_p \rho T \quad (2-3)$$

となる。常圧液体を対象としてその熱伝導現象を考えたとき、物質の単位体積のエンタルピーと内部エネルギーはほぼ同じように変化するので、どちらを対象としても大きな差は生じない。また本研究では、密度と比熱容量の積に等しい単位体積当たりの定圧熱容量 $c_p \rho$ を便宜的に定圧体積熱容量と称する場合がある。

上に示した熱物性値 $\lambda$ 、 $c_p$ 及び $\rho$ が温度に依存しない定数とした場合、上式を組み合わせ、熱の拡散方程式（非定常熱伝導方程式）が導かれる。

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T + A(x, y, z, t) \quad (2-4)$$

ここで、熱拡散率 $\kappa$ は、

$$\kappa = \lambda / (c_p \rho) \quad (2-5)$$

として定義される。このように基本的な熱物性値である熱伝導率、熱拡散率、定圧(体積)熱容量は1つの関係式(2-5)で結ばれており、いずれか2つが定まれば残りの1つも計算できる。

### 2.1.2 熱・運動量・物質等の輸送現象

物質中における熱、物質濃度、運動量等の物理量の輸送(拡散)現象には相似性がある。物質中にある種のポテンシャル勾配が存在すると、その勾配を打ち消そうとする輸送現象(緩和現象)に伴うそれぞれの物理量の流束が生じる。流体の流速 $U$ に $x$ 軸に対する勾配があると、

$$J_v = -\eta (dU/dx) \quad (2-6)$$

で表されるNewtonの粘性法則が成立する。このとき $yz$ 平面に沿った流れに対する速度成分の $x$ 軸方向の速度勾配 $dU/dx$ がポテンシャル勾配に相当し、 $yz$ 平面に沿った運動量が流体の粘性に従って $x$ 方向に輸送される。この $\eta$ を粘度または粘性率と称している。

同様に、物質中に温度勾配 $dT/dx$ が存在すると、

$$J_h = -\lambda (dT/dx) \quad (2-7)$$

で表される、Fourierの熱伝導法則に従って $x$ 軸方向に熱流が生じる。

媒質中对象とする特定の物質・粒子の濃度やフガシティーなどの化学ポテンシャル勾配 $dc/dx$ が存在すると、

$$J_m = -D_F (dc/dx) \quad (2-8)$$

で表されるFickの拡散法則に従って $x$ 軸方向に質量輸送現象が生じる。この $D_F$ は拡散係数と呼ばれる。

さらに、導電性媒質中に電位勾配(電界の強さ) $dV/dx$ が存在すると、

$$J_e = -\kappa_e (dV/dx) \quad (2-9)$$

で表されるOhmの法則に従って、 $x$ 軸方向に電流密度が生じる。このときの $\kappa_e$ は媒質の導電率で、その逆数は抵抗率 $\rho_e (=1/\kappa_e)$ となる。

## 2.2 熱伝導現象の電気理論によるモデル化とその応用

### 2.2.1 熱伝導と電気伝導との相似性

媒質中の電気伝導現象と熱伝導現象の相似性があることから、これまでも電気伝導現象に使われる理論的記述と同様な取扱いが行われてきた（[8]の§ 2, [9]）。媒質中における非定常の熱伝導現象と電気

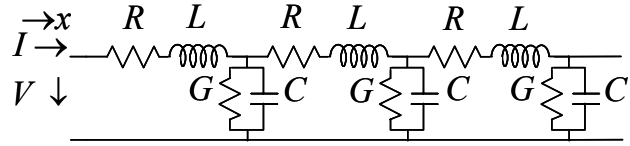


図 2.1 電気信号の伝送線路等価回路

伝導現象を表 2.1 に示すように対比させると、熱伝導現象の理解を容易にし、熱物性値の測定手法を類推・具体化するのに有益と考えられるので簡単に説明する。

電気伝導現象の最も基礎的な法則は、式 (2-9) で示される直流現象すなわち時間に依存しない定常状態における Ohm の法則である。熱伝導現象での基礎方程式である式 (2-7) の Fourier の法則も正しくはこの Ohm の法則と同様に定常状態でのみで成立する。

伝送線路を伝わる電氣的信号（電圧・電流）を記述する基礎方程式は以下のように表現でき、

$$-\frac{\partial V}{\partial x} = RI + L \frac{\partial I}{\partial t} \quad (2-10a)$$

$$-\frac{\partial I}{\partial x} = GV + C \frac{\partial V}{\partial t} \quad (2-10b)$$

これを表す等価回路は図 2.1 のようになる。時間に関する微分演算子を  $s \equiv \partial/\partial t$  と置いて、伝送線路の性質を表す特性パラメータとして、特性インピーダンス  $Z$  及び伝播定数  $\Gamma$  は、

$$Z = \sqrt{(R + sL)/(G + sC)} \quad (2-11a)$$

$$\Gamma = \sqrt{(R + sL) \cdot (G + sC)} \quad (2-11b)$$

で定義される。一次元の熱伝導方程式は、表 2.1 の対応関係に従って、電気信号の伝送方程式

表 2.1 一次元モデルで考えた電気系と熱伝導系の物理量の対応関係

Electric conduction		Thermal conduction	
Voltage (V)	: $V$ ↔	Temperature variation	: $\Delta T$
Current (A)	: $I$ ↔	Heat flux	: $q$
Resistance ( $\Omega/m$ )	: $R$ ↔	Thermal resistivity	: $1/\lambda$
Inductance (H/m)	: $L$ ↔	Thermal relaxation	: $\tau/\lambda$
Leakage conductance (S/m)	: $G$ ↔	Leakage heat conductance	: $g_h$
Capacitance (F/m)	: $C$ ↔	Heat capacity	: $c_p \rho$

と同じ形式で表現でき、

$$-\frac{\partial \Delta T}{\partial x} = \frac{1}{\lambda} q + \frac{\tau}{\lambda} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2-12a)$$

$$-\frac{\partial q}{\partial x} = g_h \Delta T + c_p \rho \frac{\partial \Delta T}{\partial t} \quad (2-12b)$$

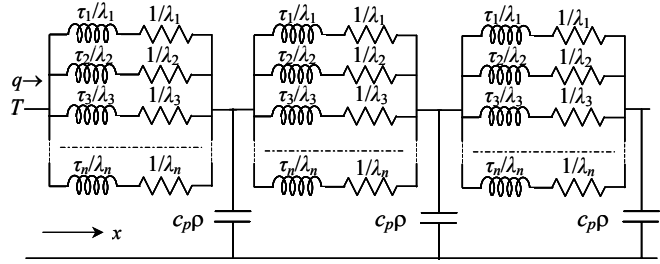


図 2.2 一般化した熱伝導現象を表す等価回路

のよう対応する。熱伝導現象では熱エネルギーの輸送をする担体粒子（分子、音響量子、電子等）はそれらの平均自由時間（mean free time:  $\tau = \tilde{l}/\tilde{u}$ 、 $\tilde{u}$  は担体粒子の伝播速度； $\tilde{l}$  は担体粒子の平均自由行程）だけエネルギーを伝達するための時間を必要とする。つまり電気現象における信号伝達の遅れを与えるリアクタンス成分に相当する、粒子の有限な伝播速度でエネルギーを伝達するための慣性項（遅れ時間）の追加が必要となり、この項を $\tau/\lambda$ で与える。式 (2-12a) は非 Fourier の熱伝導方程式と呼ばれる。式 (2-12b) の漏洩熱コンダクタンス  $g_h$  は通常の場合に考慮しないが、2.2.3 項に示すように特別な条件がある場合には導入する必要が生ずる。図 2.2 はより一般的な熱伝導機構を説明している。図で示した  $1/\lambda_n$ 、 $\tau_n/\lambda_n$  の添字  $n$  は、 $n$  番目の種類の熱エネルギー輸送担体による熱伝達の寄与を表しており、熱伝導現象は多くの熱伝達機構の複合現象として現れる。例えば音響量子のみが熱輸送担体であっても、 $n$  を周波数成分と考えれば良い[9]。

伝導現象における媒質の熱特性を表す特性パラメータは、平均自由時間 $\tau$  及び漏洩熱コンダクタンス  $g_h$  を考慮しない通常の場合、伝送回路網理論に対応して、

$$Z_h = 1/\sqrt{sc_p \rho \lambda} \quad (2-13a)$$

$$\Gamma = \sqrt{s(c_p \rho / \lambda)} = \sqrt{s/\kappa} \quad (2-13b)$$

である。熱的特性インピーダンス  $Z_h$  に含まれる  $\sqrt{c_p \rho \lambda}$  は媒質の熱浸透率（thermal effusivity）と呼ばれ、非定常熱伝導現象でのその場における温度変化と熱流の時間的変化の関係を定めるパラメータを意味する。このように物質・媒質の熱伝導特性を示す物性値には、熱伝導率、熱拡散率、熱浸透率及びそれらを仲介する熱容量があり、これらのうちの2つが決まれば残りは計算で求まる。熱伝導現象の電気伝導系との類似性と熱物性値測定への応用については付録 1 に述べる。

## 2.2.2 熱源としての熱流源及び温度源の等価回路

熱伝導と電気伝導現象には対応関係があるので、非定常法又は周期加熱法により熱物性値の



測定を行うような場合に、電気系においては駆動源として電圧源と電流源の2つがあるのと同様に、熱伝導系では熱源として温度源と熱流源による2つの表現が可能となる。理想的な電源は内部インピーダンスが零の電圧源又は内部インピーダンス

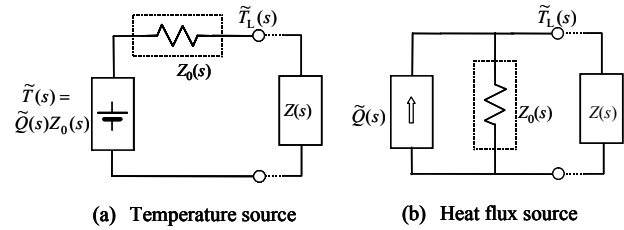


図 2.3 熱源に対する温度源と熱流源による表現

が無限大の電流源として表現できるが、現実の電源は内部に有限の大きさの内部インピーダンスをもった電圧源又は電流源であり、この電源は電圧源と電流源の2通りの全く等価な回路で表すことが可能である。したがって熱伝導系においても熱源を図 2.3 で示すように、内部に熱インピーダンス  $Z_0(s)$  をもつ熱源は、温度源と熱流源の2つの表現が可能となる[10,11]。電気系では回路素子のインピーダンスを比較的自由に調整し、ほぼ理想的な電圧源、電流源を実現することができるが、熱物性値の測定を行う熱伝達系では、熱源自体の熱物性値が不可避免的に測定の理論式に入り込んでくることである。

付録 1 (A1.1.1 項) で述べるようにフラッシュ平面加熱のような場合、測定試料の表面を  $\tilde{Q}(s)$  で表される熱流関数 (インパルス入力なら  $\tilde{Q}(s)=Q_0$ , ステップ入力なら  $\tilde{Q}(s)=Q_0/s$ ) で加熱するとき、内部熱インピーダンスは  $Z_0(s)=1/h$  と表される。 $h$  は表面から放射及び対流等により熱が逃げていく熱コンダクタンスを表しており、表面の熱伝達係数に等しい。また後述 (2.4 節) の非定常細線加熱法では金属細線の熱容量 ( $C=\pi a^2 c_p \rho$ ,  $a$ : 細線半径) が熱源の熱インピーダンス  $Z_0(s)=1/sC$  と等価になる。

### 2.2.3 一次元伝熱モデルの伝送回路網による表現

現実的な問題として、図 2.4 に示すように熱伝導率  $\lambda_0$ 、体積熱容量  $(c_p \rho)_0$  をもつ半径  $a$  の円筒状物体が、左右の端面及び側面から熱を周囲に失いながら、軸方向 ( $x$  軸) に熱が伝わる一次元モデルを考える[10]。近似的に半径方向における温度分布はないものと見なす。式 (2-12a) 及び (2-12b) に対応して、熱流束密度は  $q=Q/\pi a^2$ 、円筒側面から周囲媒質への熱伝達率を  $h_0$  とすると、

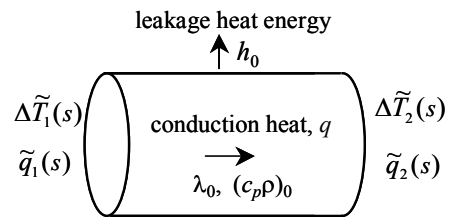


図 2.4 円筒を例とした一次元伝熱モデル

$$-\frac{\partial \Delta T}{\partial x} = \frac{1}{\pi a^2 \lambda_0} Q \quad (2-14)$$

$$-\frac{\partial Q}{\partial x} = 2\pi a h_0 \Delta T + \pi a^2 (c_p \rho)_0 \frac{\partial \Delta T}{\partial t} \quad (2-15)$$

上式から、式 (2-13a) 及び (2-13b) に対応する伝送パラメータ（熱的特性インピーダンス及び熱伝播定数）は、

$$Z_h = \frac{1}{\lambda_0 \sqrt{(s/\kappa_0) + (2h_0/a\lambda_0)}} \quad (2-16)$$

$$\Gamma = \sqrt{\frac{s}{\kappa_0} + \frac{2h_0}{a\lambda_0}} \quad (2-17)$$

となる。ここで、 $\kappa_0 = \lambda_0/(c_p \rho)_0$  で円筒材料の固有の熱拡散率を示す。熱エネルギーが円筒側面から放射のみによって消散する場合は、

$$h_0 = 4\varepsilon_r n^2 \sigma_B T_0^3 \quad (2-18)$$

となる。ここで、 $\varepsilon_r$  は円筒側面の放射率、 $n$  は円筒を取り囲む（周囲）媒質の屈折率、 $T_0$  は周囲の温度（初期平衡温度、単位は K）である。

#### 2.2.4 4 端子回路網による表現

通信工学（伝送工学）で使われる一般的な表現として図 2.5 に示す入力端子 1 と出力端子 2 とする 4 端子回路網は、それぞれの端子から回路側を見た影像インピーダンス  $Z_{01}(s)$ 、 $Z_{02}(s)$  及び回路の伝播位相定数  $\theta$  を用いて、入力側 1 及び出力側 2 の温度と熱流の関係を次の回路行列によって与えることができる。

$$\begin{pmatrix} \Delta \tilde{T}_1 \\ \tilde{Q}_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1 & B \\ C & A_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta \tilde{T}_2 \\ \tilde{Q}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{Z_{01}/Z_{02}} \cosh \theta & \sqrt{Z_{01} \cdot Z_{02}} \sinh \theta \\ \sinh \theta / \sqrt{Z_{01} \cdot Z_{02}} & \sqrt{Z_{02}/Z_{01}} \cosh \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta \tilde{T}_2 \\ \tilde{Q}_2 \end{pmatrix} \quad (2-19)$$

2.2.3 項に示した円筒の場合は 4 端子回路で入力側と出力側が対称であるので、2 つの影像インピーダンスは式 (2-16) で示した特性インピーダンスに等しく、 $Z_{01}=Z_{02}=Z_h$  となる。

$$\begin{pmatrix} \Delta \tilde{T}_1 \\ \tilde{Q}_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cosh \theta & \sinh \theta / \sqrt{s C_0' \lambda_0} \\ \sqrt{s C_0' \lambda_0} \sinh \theta & \cosh \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta \tilde{T}_2 \\ \tilde{Q}_2 \end{pmatrix} \quad (2-20)$$

またこの円筒端面の 1 側を入力側として熱流源  $\tilde{Q}(s)$  によって非定常加熱を行うとしたとき、その等価 4 端子回路は図 2.6 に示すことができる。熱源は温度源による表現として、図 2.3 に従って、 $\tilde{Q}(s)/h_1$  とその温度源の内部インピーダンス（加熱表面から外界への熱伝達係数を  $h_1$  とする） $1/h_1$  の直列結合により表現できる。また円筒端面の 2 側はその表面から熱が熱伝達係数  $h_2$  で逃散することを意味する熱伝達抵抗  $1/h_2$  で終端されている。円筒の長さ（又は厚さ）を  $l$

とすると、円筒両端面間の熱伝導に関する位相定数は、 $\theta = \Gamma l$  となる。具体的な例として、熱物性測定として用いられるフラッシュ加熱法による固体の熱拡散率測定の理論的モデルを伝送回路表現で解析し、2枚の壁で融体等の試料を挿んだ3層モデルへの発展、さらに同軸円筒モデルによる、非定常細線加熱法において細線を絶縁被覆した場合や中空円筒の内部に試料を充填した場合の外円周から加熱して内部に熱を伝える場合の温度応答についての理論的解析等を付録1（A1.2節）に示す。

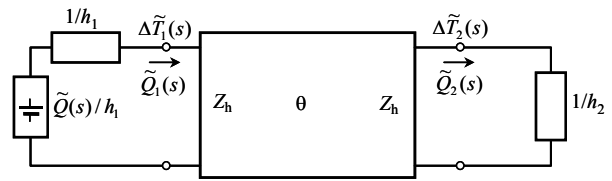


図 2.5 平行平板モデルに対する4端子伝熱回路

## 2.3 熱伝導率・熱拡散率の測定方法

### 2.3.1 測定法の分類

測定の方法は大きく分けて、測定する試料中に存在する温度分布が定常的か非定常的かによって分類される。定常法は Fourier の法則を表す式 (2-1) [すなわち式 (2-7)] を基本にして、放熱体から受熱体に定常的な熱流を与え熱流束密度の大きさ  $q$  と放熱体と受熱体間の温度差  $\Delta T$  の比をもとに測定する。一方、非定常法では熱拡散方程式 (2-4) が測定の基本となる。流体と固体の測定法は基本的に共通であるが、流体の場合は温度分布すなわち密度分布がある場合に対流による熱伝達が生ずる。対流の影響を無視できるような測定を行うためには、

- (a) 対流の発生以前、又はその影響の現れない程度の短時間に測定を終了する。
- (b) 対流が発生しにくいように、温度上昇を小さく、そして試料層を薄くする。
- (c) 無重力下で測定する。

などが対策として考えられる。また高温での測定では、試料の種類によっては放射熱伝達の検討が必要な場合がある。いずれの測定法においてもあらゆる補正要因を考慮し、測定の実際のモデルと原理式をできる限り一致させることが重要な課題である。

最近では電子技術の進歩で、比較的簡単に非定常な温度や熱流の信号を観測することができるので、高精度測定から簡易測定まで非定常法が用いられることが多くなっている。

### 2.3.2 定常法による熱伝導率の測定

この方法では、伝達される熱流と測定システムの温度分布が定常状態で、各部分の熱流及び温度が時間に依存しない。測定方法としては、平面一次元モデル（平行平板法）、軸対称モデル（同軸円筒法）、点球対称モデル（同心球法）に大別され、測定の基準式は次式で与えられ

る[10]。

$$\lambda = K \frac{Q}{\Delta T} \quad (2-21)$$

ここで、 $Q$  は放熱体から受熱体に伝わる熱流束、 $\Delta T$  は放熱体と受熱体の温度差であり、 $K/\lambda$  をこの測定系の測定試料による熱抵抗と呼ぶ。装置定数  $K$  を若干の補正項と共に測定系の幾何学的条件のみから誘導した測定の場合は「絶対測定法」、熱伝導率が既知の物質（標準物質）で  $K$  を決定して用いる場合は「相対（又は比較）測定法」と称する。いま発熱体に熱流束  $Q$  を与えているとする。

$$Q = Q_0 + Q_p \quad (2-22)$$

$Q_0$  は測定試料中を通過する熱流束、 $Q_p$  は試料以外のヒータ、温度差測定用リード線、放熱体と受熱体を隔てるスペーサ等を伝わって流れる漏洩熱流束である。幾何学的に求まる純粋の装置定数を  $K_0$  とし、熱伝導率  $\lambda_s$  の標準物質でこの装置を校正する場合、

$$\lambda_s = K \frac{Q}{\Delta T}, \quad \lambda_s = K_0 \frac{Q_0}{\Delta T} \quad (2-23)$$

となり、

$$K = K_0 \frac{Q_0}{Q_0 + Q_p} \cong K_0 \left( 1 - \frac{Q_p}{Q_0} \right) \quad (2-24)$$

が導かれる。 $Q_p/Q_0$  が  $\lambda_s$  や温度差  $\Delta T$  に依存しないことが望ましいが、実際にはそれらに依存するので、装置を校正するためには  $\lambda_s$  が異なった幾つかの標準物質が必要となる。いずれにおいても定常法では温度分布が定常状態に達するまで長い時間を要し、またその状態で対流の発生条件を完全に除去することが困難である。

平行平板法に対しての装置定数は、

$$K_0 = \frac{d}{A_e} \quad (2-25)$$

となり、 $A_e$  は相対する放熱体と受熱体の面積、 $d$  は放熱体と受熱体の間隙距離である。最近では流体に対する測定法としてあまり用いられ

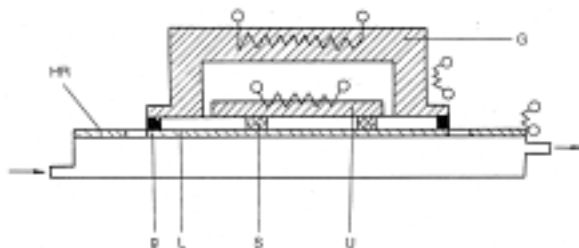


図 2.6 平行平板法による Challoner らの熱伝導率測定セル[12]

ていないが、最も基本的な方法であり[12,13]、一例として Challoner らの装置[12]を図 2.6 に示す。形は円盤状をしており、U は発熱プレートで、U と同じ温度に制御されたガードプレート G で囲まれている。受熱プレート L は、面に沿って熱が放射状に流失するのを防ぐためにガードリング HR で囲まれており、温度は冷却水 (coolant) に等しくなるように保たれている。S は液体試料の厚さ (2 mm 又は 3 mm) を決めるスペーサ (直径が 2 mm の石英製で 3 個) で、g は試料を閉じこめるガスケットである。温度差は U と L の表面に設置した熱電対で測定している。彼らは水、重水を含めた 7 種類の液体の熱伝導率を 2 °C ~ 82 °C、常圧で測定し、±1 % の不確かさで測定出来るとしている。

同軸二重円筒法に対しては、

$$K_0 = \frac{1}{2\pi L_e} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \quad (2-26)$$

となる。ここで、 $r_1$ ,  $r_2$  はそれぞれ、放熱 (熱源) 側円筒の外半径、受熱側円筒の内半径、 $L_e$  は円筒の有効長さで、試料は 2 つの円筒の間に充填される。この方法は熱源である内側円筒表面から放出した熱流の大部分が試料中を通過するように設計できるので、熱流の算出に有利であるが、円筒の上下端面からの損失熱流を防ぐのに、多くの場合、断熱材によるカバー、又はガードヒータを付加する工夫がされる。

図 2.7 はこの方法の代表例としての高圧力下での気体及び液体の熱伝導率測定に Le Neindre らのグループが開発した測定セルである[14]。装置の放熱体、受熱体内は銀で作られており、シリンダ間の間隙は対流の発生を押さえるために小さくすることが望ましく、この例では、 $2r_1 = 19.6 \text{ mm}$ ,  $2r_2 = 20 \text{ mm}$ , ( $r_2 - r_1 = 0.2 \text{ mm}$ ) 及びその有効長さ  $L_e$  は 200 mm となっている。この装置の特徴は上下にガードヒータ (又は断熱壁) が無いことである。測定に不可欠な内外シリンダの半径に対する  $\ln(r_2/r_1) \approx (r_2 - r_1)/r_1$  の値と円筒上下端部の影響量を幾何学的に求めることは困難であるので、装置定数  $K_0$  は、定常状態にある温度分布が電磁気学におけるコンデンサ内の電界分布と同等な式で記述できることを利用して、内外円筒間空隙の電気容量を求めて決定している。この場合においても内側円筒と外側円筒を隔てるノックピンや熱電対、ヒータ等のリード線から

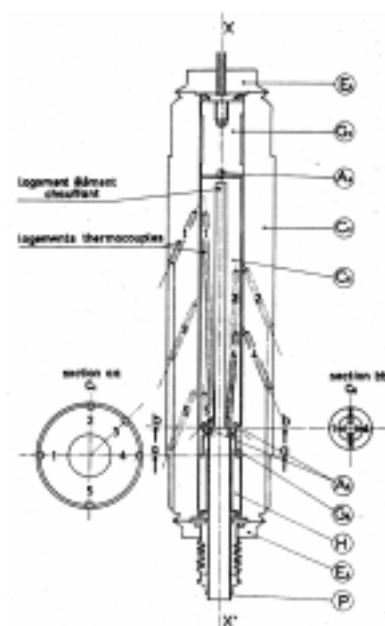


図 2.7 LeNeindre らが開発した同軸二重円筒法セル[14]

の漏洩熱流を補正する必要がある。内側円筒表面と外筒の内部表面の温度差は熱電対 1 ~ 5 を直列に配置し、サーモパイルを形成し、円筒表面の広い範囲の平均温度を測定している。測定セル下部のペローズ様部分はセル全体が高圧力下にさらされたとき、応力ひずみによる内、外筒の相対位置関係が変わらないようにするためのものである。ここでも測定された試料の見掛けの熱伝導率 $\lambda_{ap}$ と真の熱伝導率 $\lambda$ は一致しない。すなわち漏洩熱流による並列成分の熱伝導率 $\lambda_p$ を導入すると、 $\lambda_{ap}=\lambda+\lambda_p$ となる。 $\lambda_p$ は装置ごとに異なり、またそれは試料の $\lambda$ 自体にも依存するので、あらかじめ複数の熱伝導率が既知の物質（不活性ガス）により漏洩成分 $\lambda_p$ を求めておく必要がある。この装置による測定の確かさは同軸円筒法の中では最高のものと見なされており、不確かさは1%程度とされている。

この方法の変形として、定常細線加熱法と呼ばれる測定方法があるが、原理は式 (2-26) と同じであり、 $r_1$ を 100  $\mu\text{m}$  程度に小さくし、 $r_2$ を数 mm とした場合に相当する[15]。この測定精度は  $\ln(r_2/r_1)$ の決定精度に依存するが、それ以上に対流による熱伝達の影響が大きく、対流が生じにくい粘度の大きな液体以外には正確な測定が期待できず、水や Toluene 等の標準物質により測定セルを校正して測定する場合が多い。

同心球殻法については、

$$K_0 = \frac{r_2 - r_1}{4\pi r_1 r_2} \quad (2-27)$$

で与えられる。ここで、 $r_1$ ,  $r_2$  はそれぞれ内球（放熱体）の半径、外球（受熱体）の内半径である。Schrock らは図 2.8 に示す装置により測定を行った[16]。この方法での漏洩熱流は内、外球間のスペーサピン、ヒータ及び温度測定用のリード線によるだけであるので、理屈の上で高精度が期待できるが、幾何学的に正確な装置の製作が困難であり、さらに対流やスペーサからの漏洩熱流の評価が困難とされ、この方法の採用・発展は行われていないのが現状である。この装置によって、比較的粘度の高い液体（水、Toluene）に対し2%の不確かさで測定が行われたとしている。

Leidenfrost は同軸二重円筒法と同心球殻法を折衷した方法として図 2.9 に示す同心円筒の上下に同心の半球を組み合わせ上下両端の補正が理論的に十分小さく

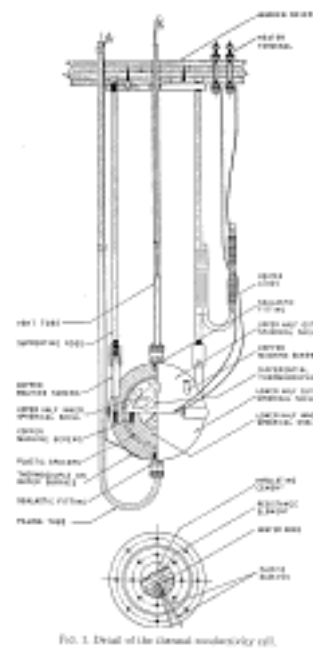


図 2.8 Schrock らの同心球殻法セル[16]

できるとする装置を製作している[17]。上述した Le Neindre らの装置は装置定数を真空中の静電容量で求めるのに対して、この方法は幾何学的寸法から求める点が異なっているが、事実上は同じ方法と考えることができる。この装置により、 $-180^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$  の範囲、50 MPa までの圧力で液体 (Toluene)、気体 (Ar,  $\text{CO}_2$ ) の熱伝導率を 0.1 % の不確かさで測定できたとしている。

### 2.3.3 非定常法による熱伝導率の測定

非定常法は、熱の与え方としてインパルス的に、ステップ的に、あるいは周期的又は任意波形的に熱エネルギーを発熱体又は測定試料の特定の部分に加え、加熱部分又は別の測定部分の温度応答を測定し、理論的に導かれた温度の応答式に回帰して熱伝導率を求める方法である。代表例として流体の熱伝導率の測定技術としての非定常細線加熱法、固体試料材料の測定に主に用いられる平板ステップ加熱法[18]及びインパルス加熱法[19]の液体 (融体) への適用がある。インパルス応答法とステップ応答法は本来的に同等のもので、インパルス応答式  $g(t)$  を以下のように積分したものがステップ応答式  $F(t)$  に等しい。

$$F(t) = \int_0^t g(t') dt' \quad (2-28)$$

インパルス応答法は理論上の時間幅が零となる瞬間的に大きなエネルギー密度のパルスが必要となる。実際にはこのようなパルスの時間幅が無視できる程度に小さくすることは困難で、現実には有限な幅のパルスが使われ、有限幅に伴う補正が必要となる (付録 A1.1.3)。ステップ応答では  $t = 0$  より一定加熱を行うので小さな熱流による駆動であっても十分に測定可能な応答信号が得られる。

ランプ加熱法 (駆動部分への熱エネルギーの加え方又はその温度変化を  $t = 0$  から、時間に比例した  $Q(t) = C_1 \cdot t$  として与える) による測定法もあるが[20]、その応答式はステップ応答式をさらに  $t = 0$  から  $t = t$  まで時間積分したものに等しい。

非定常法は時間を変数とした応答関数を利用するものであるが、周期加熱法では周波数 ( $f = \omega / 2\pi$ ) を変数とした伝達関数 (インパルス応答関数  $g(t)$  のラプラス変換に等しい) を用い

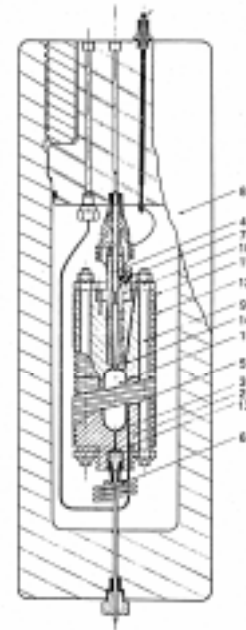


図 2.9 Leidenfrost の同軸円筒  
同心球殻併用法セル[17]

る。加熱点における周期熱源の角周波数 $\omega$  ( $s=j\omega$ ,  $s$  は時間微分演算子:  $\partial/\partial t$ ) を変えながら、指定した角周波数 $\omega$  毎に応答振幅と位相差を測定し、必要とする応答速さに従って決まる周波数の範囲のデータを取得する。しかしこの方法は、一定振幅で交流加熱したときの応答として定常的な交流温度場が形成されるまで待つ必要があり、本来は定常法的一种と考えるべきである。流体の場合特殊な場合を除いて対流の影響が大きく現れるので多く用いられない。任意波形加熱法は周期加熱法と本質的に同等のもので、固体試料に対して適用されている例がある[21]。この方法は加熱入力波形と観測波形の相関関数を測定する。この関数は上記のインパルス応答関数に等しい。

非定常法は主に熱拡散率の測定に適用するために開発された技術が多いが、特別に非定常細線加熱法による流体(液体)の熱伝導率測定技術は、高い正確さと精密さを兼ね備えた手法として、研究が重ねられてきた[22,23]。近年では電子技術の発展に伴って、流体の熱伝導率測定ではこの非定常細線加熱法によるのが普通になっている。またこの手法を細線から細い帯状の発熱体に変更した非定常ホットストリップ加熱法により固体材料の熱伝導率測定にも適用されている[24]。

## 2.4 非定常細線加熱法

### 2.4.1 測定原理

流体の熱伝導率測定法のうち、非定常細線加熱法は今日最も信頼できる測定技術として評価されている。この方法は Stalhane ら[25]が粉体の熱伝導率の測定(1931)に用いたのが始まりと伝えられているが、長らく精度の高い測定に適さない簡易測定法と見なされてきた。しかし近年、電子機器の飛躍的進展に伴いこの測定方法が見直され、最近では流体の熱伝導率測定方法といえば非定常細線加熱法が第一義的に取り上げられる状況となっている。

この方法はその最大の利点として一組の測定データから熱伝導率に加えて熱拡散率も同時に測定できることである。しかし熱拡散率についての測定値は信頼性に欠けるものとみなされ、熱拡散率の値の目安を得る程度のもので、高精度を目指した同時測定については注目されて来なかった。しかし3章で詳述するように、注意深く測定系を構成すれば、熱拡散率についても2%より良い再現性で測定が可能であることが明らかになっている[26,27]。2つの物性値熱伝導率 $\lambda$ と熱拡散率 $\kappa$ が同時に測定できれば、 $c_p\rho=\lambda/\kappa$ の関係及び試料の密度 $\rho$ から定圧比熱容量 $c_p$ が求まり極めて有用な手法となる。

以下にその基本原理について述べる。非定常細線加熱法は測定試料中に熱源ヒータと抵抗温度計を兼ねる金属細線(通常は直径10 $\mu\text{m}$ ~30 $\mu\text{m}$ の白金線)を鉛直に配置し、熱平衡状態か



らステップ関数的に通電加熱し、熱エネルギーを細線表面から放射状に試料中に伝導させる。通常の場合、測定試料中にある長さの細線を張り、これをブリッジ回路の適当な辺抵抗として回路を構成する。まず初期条件としてブリッジを平衡させ、ある時刻からブリッジを電流源又は電圧源で駆動すると、細線に流れる電流によるジュール熱によって熱平衡が破れ、細線の温度が細線を取り巻く試料の熱物性値を反映しながら上昇していく。この温度上昇による細線抵抗の変化により、ブリッジの平衡が破れてブリッジの出力電圧が時間の関数として現れる。この電圧を適当なサンプリング条件で測定し、これから細線の温度上昇を計算する。

非定常細線加熱法による測定の基本的理論は以下のように要約される（[8]の§.13, [23]）。式 (2-4) を出発点として、熱源としての細線の太さが無限に細く、したがってその熱容量も無視でき、無限に長い理想的なモデルを考える。細線の単位長さあたりに与える熱流束  $Q$  で加熱開始後、時刻  $t$  における細線から距離  $r$  の温度を  $T(r, t)$  とし、初期（平衡）温度  $T_0$  からの温度上昇  $\Delta T(r, t)$  を次式で定義する。

$$\Delta T(r, t) = T(r, t) - T_0 \quad (2-29)$$

境界条件として、

$$\Delta T(r, t) = 0 \quad \text{for } t \leq 0, \text{ any } r \quad (2-30)$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} \Delta T(r, t) = 0 \quad \text{for } t > 0 \quad (2-31)$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} r \frac{\partial \Delta T(r, t)}{\partial r} = -\frac{Q}{2\pi\lambda} = \text{constant} \quad \text{for } t > 0 \quad (2-32)$$

を用いて、式 (2-4) の理想解は次のように与えられる。

$$\Delta T_{\text{id}} = -\frac{Q}{4\pi\lambda} E_1\left(\frac{r^2}{4\kappa t}\right) \quad (2-33)$$

ここで  $E_1(\xi)$  は式 (2-34) で表現される指数関数である。

$$E_1(\xi) = \int_{\xi}^{\infty} \frac{e^{-y}}{y} dy = -\gamma - \ln(\xi) + O(\xi^2) \quad (2-34)$$

ここで  $\gamma = 0.5772157\dots$  (Euler 数) である。細線の半径を  $a$  として式 (2-34) に  $r = a$  を代入する、非定常細線加熱法の温度応答式は、 $4\kappa t/a^2 \gg 1$  のとき、

$$\Delta T_{id}(a, t) = \frac{Q}{4\pi\lambda} \left[ \ln\left(\frac{4\kappa t}{a^2 C}\right) + \frac{a^2}{4\kappa t} + \dots \right] \quad (2-35)$$

となる。ここで  $C = \exp(\gamma)$  である。上式の右辺の第2項以降が充分小さく無視できるときには、図 2-10 の直線部分に相当する

$$\Delta T_{id}(a, t) = \frac{Q}{4\pi\lambda} \ln\left(\frac{4\kappa t}{a^2 C}\right) \quad (2-36)$$

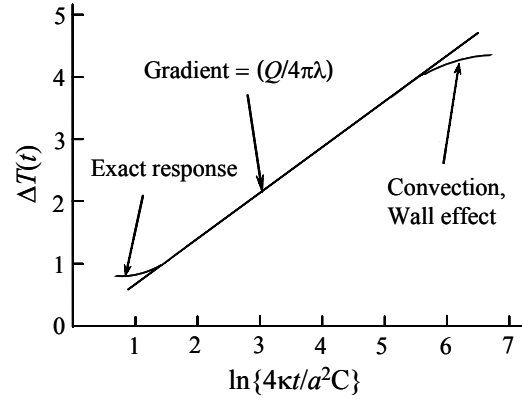


図 2.10 非定常細線加熱法温度応答

が得られる。この式が非定常細線加熱法による測定技術の基本式である。式 (2-36) より、細線の温度上昇  $\Delta T_{id}$  と  $\ln(t/s)$  は直線関係をなし、その勾配  $Q/4\pi\lambda$  から熱伝導率  $\lambda$  が求まる。さらに  $t/s = 1$  (すなわち  $\ln(t/s) = 0$ ) における値から、

$$\kappa = \left( \frac{a^2 C}{4 \times 1s} \right) \exp\left\{ \frac{\Delta T_{id}(t=1s)}{(Q/4\pi\lambda)} \right\} \quad (2-37)$$

によって熱拡散率  $\kappa$  が求まる。実際には式 (2-36) は近似式であり、有限の太さの細線を用いた非定常加熱測定技術では、正確な熱伝導率の測定を行うために、様々な要因による偏りを補正する必要がある。

#### 2.4.2 理想モデルへの補正

実際の装置では、温度上昇の測定は、加熱源ヒータを兼ねる金属（一般に白金）細線の抵抗変化によって測定する。理想モデルでは瞬時値として細線の温度上昇は  $\Delta T_{id}$  となるべきであるが、実際の温度上昇は様々な要因により偏りをもった  $\Delta T_w$  として測定される。この偏りの要因となる幾つかの項を補正項  $\delta T_i$  と表したとき、この各補正項について、Hearly ら [23] の報告に基づいて以下のように説明する。

理想的な温度応答  $\Delta T_{id}$  と観測される温度  $\Delta T_w$  の関係を、

$$\Delta T_{id} = \Delta T_w + \sum_i \delta T_i \quad (2-38)$$

で与えるものとする。また測定を平衡状態  $(T_0, \rho_0)$  から開始したとき、測定された熱伝導率の値に対応する状態の温度及び密度  $(T_r, \rho_r)$  は同様に次式で与えられる。

$$T_r = T_0 + \Delta T_r = T_0 + \sum_j \delta T_j^* \quad (2-39)$$

$$\rho_r = \rho(T_r, p_0) \quad (2-40)$$

式 (2-38) における補正項 $\delta T_i$ として考えられる影響量を以下に一覧する。

$\delta T_i$  について

(a) 細線の熱物性値,  $\delta T_1$  [8,23]

$$\delta T_1 = +a^2 \frac{[(c_p \rho)_w - (c_p \rho)_s]}{2\lambda t} \Delta T - \frac{q}{4\pi\lambda} \cdot \frac{a^2}{4\kappa t} \cdot [2 - \kappa / \kappa_w] \quad (2-41)$$

ここで下付添字の W は細線, S は測定試料を意味する。

(b) 容器の壁による影響,  $\delta T_2$  [23,28]

$$\delta T_2 = -\frac{q}{4\pi\lambda} \left\{ \ln\left(\frac{4\kappa t}{b^2 C}\right) + \sum_{v=1}^{\infty} \exp(-g_v^2 \kappa t / b^2) \cdot [\pi Y_0(g_v)]^2 \right\} \quad (2-42)$$

ここで,  $b$  は円柱形試料容器の内半径で,  $J_0, Y_0$  は Bessel 関数,  $g_v$  は  $J_0(g_v) = 0$  の  $v$  番目の根である。この補正項は熱拡散率が液体に比べ桁違いに大きい気体試料で顕著となる。式 (2-42) は, 容器の壁の温度が変化しない場合, すなわち, 壁の熱伝導率 $\lambda$ が無有限大における場合に正しいが, 壁の熱浸透率 $\sqrt{c_p \rho \lambda}$ が有限あるいは小さい一般の場合には 3.6 節に示すように修正が必要となる [26]。

(c) 熱エネルギー投入による気密容器中の試料に働く圧縮力,  $\delta T_3$  [23,29]

$$\delta T_3 = -\frac{QL_e R_m}{\rho c_p c_v V} t \quad (2-43)$$

ここで,  $L_e$  は円筒状の試料容器の軸方向長さ,  $V = \pi b^2 L_e$  はセルの内容積,  $c_p$  は定圧比熱容量,  $c_v$  は定積比熱容量,  $R_m$  はモル気体定数である。この補正項は気体試料の場合に考慮すべき大きさとなるが, 液体では無視できる程度に小さい。

(d) 対流・粘性流による熱の散逸,  $\delta T_4$  [23,29]

$$\delta T_4 = \left(\frac{Q}{4\pi\lambda}\right)^2 \frac{Pr \cdot g^2 t^2 \alpha_p^2}{2T_0^2 c_p} \quad (2-44)$$

ここで,  $Pr (=v/\kappa)$  は試料の Prandtl 数,  $g$  は重力の加速度,  $\alpha_p$  は試料の等圧熱膨張率である。

(e) 熱放射に関する補正,  $\delta T_5$  [23]

$$\delta T_5 = +8\pi a n_r^2 \epsilon_r \sigma_B T_0^3 \Delta T^2 / Q \quad (2-45)$$

ここで,  $\sigma_B$  は Stefan-Boltzmann 定数,  $n_r$  は試料の屈折率,  $\epsilon_r$  は細線表面の放射率である。ただし, この補正式は測定試料が熱放射に対して透明としたときの補正式である。しかし試料が放射に対して半透明 (灰色) の場合における放射熱流束の問題は, 現象が複雑で多くの研究者により解析的あるいは数値解析的に検討されている [30~34]。このうち Saito [33] は具体的なモデルに従って数値解析により検討を行っているが, 特定のモデルのみに有効で一般の場合に適用できない。その他の残りの研究では, 3.7 節に述べるように結果的に誤ったモデルに基づく解析が行われている (例えば [34])。実際の常温領域における液体の熱伝導率測定ではこの熱放射による熱伝達の寄与分は小さいとされ [30], 熱放射による熱流束が無視できない高温領域でようやく問題となる。半透明な (放射に対して灰色) 試料中での熱放射の解釈については 3.7 節に述べるように検討の余地がある [27]。

(f) Knudsen 効果による補正,  $\delta T_6$  [35]

$$\delta T_6 = \frac{Q}{2\pi\lambda} \frac{\tilde{l}}{a} \frac{\Delta T}{T_0} \quad (2-46)$$

ここで,  $\tilde{l}$  はエネルギー輸送担体 (気体分子) の平均自由行程である。この補正項は気体のような密度の小さい物質中で, エネルギー輸送を担う粒子の平均自由行程が細線の直径と同程度あるいはそれ以上になると, 細線と粒子の間で衝突による運動エネルギーの交換が阻害され, 流体と細線の間で温度の不連続が生じる。これは希薄流体中の分子運動で論じられる Knudsen 効果から生じ, アコモデーション (accommodation) 効果とも称せられる。導電性以外の液体では通常の場合, エネルギー輸送を担う粒子は音響量子 (フォノン) であると考えられ, 音響量子の平均自由行程は細線直径に比べ充分短く無視できる。

(g) その他

細線の加熱中に起こる熱膨張による張力の時間的変化と電気抵抗変化の影響が理論的に検討されているが [36], 一般のモデルに対する補正項として適用が困難である。この項は経験上小さいものと見なされ, 後述 (2.5 節) するように, 細線をセルの支持枠に取り付ける場合にこの影響を小さくするための個別の工夫がされている。

式 (2-39) における補正項  $\delta T_j^*$  として考えられる影響量を以下に示す。

(h) 細線の熱物性値（熱伝導率）の影響,  $\delta T_1^*$  [23]

$$\delta T_1^* = -\frac{Q}{8\pi\lambda_w} \quad (2-47)$$

ここで,  $\lambda_w$  は細線の熱伝導率で, 細線を加熱する際に細線の各部分で生ずるジュール熱はすべて細線表面から測定試料中に伝達され, 細線の半径方向に温度降下が生ずる。細線の電気抵抗の変化として温度測定したときの細線温度上昇の平均降下量である。

(i) 測定試料の熱物性値の温度依存性,  $\delta T_2^*$  [22,23]

$$\delta T_2^* = +\frac{1}{2}[\Delta T(t_i) + \Delta T(t_f)] - (\chi - \phi) \left( \frac{Q}{4\pi\lambda} \right) \ln 4 \quad (2-48)$$

ここで,  $\chi$  及び  $\phi$  は測定試料の  $\lambda$  及び  $c_p\rho$  の温度係数である。

$$\lambda = \lambda_0(1 + \chi\Delta T), \quad (2-49)$$

$$c_p\rho = (c_p\rho)_0(1 + \phi\Delta T) \quad (2-50)$$

また,  $\Delta T(t_i)$  及び  $\Delta T(t_f)$  は細線加熱開始後の最初の観測時刻  $t=t_i$  で採取された細線の温度上昇及び最終観測時刻  $t=t_f$  で採取された最後の温度上昇である。非定常細線加熱法では, 細線の温度上昇を測定して熱物性値を測定するので, 測定された物性値をどの温度に割り当てるかが重要となる。上記の温度補正值は熱伝導率の値に適用するもので, 熱拡散率の測定値に割り当てる温度補正は後述 (3.8 節) するように, この補正とは異なったものになる [27]。

さらに, 非定常細線加熱法の実験で, 時刻の関数として細線の温度上昇を測定する際, データを採取する時刻を等間隔で行う手法が一般的に用いられる。このとき, 変数を  $x_i = \ln(t_i/s)$ ,  $y_i = \Delta T(t_i)/K$  と変換して, 組データ  $(x_i, y_i)$  を直線回帰した場合に,  $xy$  平面における観測データの分布の重心が,  $t-\Delta T$  平面で表したときの分布と異なり, 求められた熱伝導率に割り当てるべき温度が僅かに偏る問題について解析が行われた [37]。これによって式 (2-48) に代わり,  $\Delta T_f$  として寄与する補正項は,

$$\delta T_3^* = +\frac{1}{2}[\Delta T(t_m) + \Delta T(t_n)] - (\chi - \phi) \left( \frac{Q}{4\pi\lambda} \right) \ln 4 \quad (2-51)$$

となる。ここで,  $t_m, t_n$  は,  $t_i, t_f$  に代わって用いられる修正された時刻で, 測定条件 (細線直径, 細線加熱条件, データ取得の開始及び終了時刻の選択) に依存する。 $\delta T_2^*$  と  $\delta T_3^*$  の差は一般に

小さく、通常の場合、熱伝導率の測定値に与える影響の大きさ、 $\delta\lambda/\lambda = (d\lambda/dT)(\delta T_2^* - \delta T_3^*)/\lambda$ は無視できる。しかし特殊な条件が重さなるとこの温度差が $(\delta T_2^* - \delta T_3^*) \cong 1 \text{ K}$ に達するとされ、このときの影響は、 $\delta\lambda/\lambda \cong 0.3 \%$ と見積もられている[37]。

しかしながら上記の問題は、採取されたデータを一般化された非線形関数への重み付き最小二乗法（例えば Deming の最小二乗法[38]）による回帰分析を行うことによりこの問題は自動的に解消できる。

## 2.5 非定常細線加熱法の技術的進展

### 2.5.1 測定技術の概要と変遷

物質の熱伝導率測定技術として導入された非定常細線加熱法は長らく簡易測定法の一つとして扱われてきた。最初に適用されたのは既述したように 1931 年の Stalhane ら[25]による粉体の熱伝導率測定とされており、ステップ加熱された細線の温度が経験式として、

$$\Delta T(t) = \frac{K_1 Q}{\lambda} \left( \ln \frac{t}{a^2} + K_2 \right) \quad (2-52)$$

が成立し、 $K_1$ 、 $K_2$ は熱伝導率が既知の液体物質によって決定された。この式はグリーン関数的に与える無限に細い線熱源がある場合の解析結果の式（2-36）に一致する。液体の熱伝導率絶対測定としてこの方法が理論的に検討されたのは、1938 年の Pfriem によるとされる[39]。当時の電子技術は今日のように進展していなかったため、早い現象を迅速かつ精密に測定する手段に乏しく、細線の温度変化に対応した電圧信号をガルバノメータやアナログ記録計の偏向出力として測定していた。特殊な測定法として Lamm（1960）は細線周りの温度勾配の時間変化を光学的（シュリーレン）手法により観測し熱伝導率の測定を行った[40]。

非定常細線加熱法の流体の熱伝導率高精度測定へのその後の適用には、Horrocks・McLaughlin（1963）[41]、Pittman（1968）[42]、Haarman（1969）[43]等の研究が先駆けとなっている。2.4.2 項で述べた理論的検討に加え、これらの研究を足場として発展した測定技術の工夫・改良点について、以下に概説する。

### 2.5.2 加熱細線の支持方法

非定常細線加熱法では発熱と温度検出を兼ねる細線には一般に白金で太さが直径  $7 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$  のものが多く用いられる。その測定技術上で最も重要なことは、細線を試料中に一定張力で支持すること、細線が無限の長さをもっているのと同等の条件を得ることである。

このうち、細線の支持方法の重要性は次のような理由による。細線加熱中に細線の温度をそ

の電気抵抗の変化として測定する。したがって加熱中は細線の抵抗と温度の関係が一義的に一定でなければならない。通常この抵抗と温度の関係（細線の抵抗-温度校正式）は準静的に細線を設定したセル全体の温度を変えながら抵抗変化を測定する。一方、非定常細線加熱実験では、加熱開始直前の平衡温度から、細線の温度上昇が始まる。このとき細線を支持するフレームはもとの平衡温度のまま維持される。このため細線は熱膨張により細線の張力に変化が生じ、実際の抵抗と校正式で与えられる値との間で食い違いが発生する。そのために加熱中に張力の変化が小さくなるような工夫が必要である。Johns ら（1983）[36]は細線の温度上昇と張力の変化を解析しているが、現象が複雑なために測定セルの形状・材料等に依存し、実際の実験上の補正・不確かさ評価には役立っていない。

これまで細線の保持法として図 2.11 に示すように、種々の方法が試みられてきた。最も基本的なものとして、de Groot ら[35]、Nieto de Castro ら[44]により採用された同図(a)に示された両端をフレームに直接固定したものである。この支持法は細線の熱膨張による張力の変化の影響を直接受ける。この影響を避けるために Kestin ら[45]や Assael ら[46]は同図(b)のように熱膨張の弛みを吸収する金線のコイル状のばねを細線下部に設定した。また Horrocks ら[41]、Haran ら[47]は同図(c)のようにこのばねを細線の上部に付け変えた。このコイル状のばねを介して細線に一定張力を与える方法は、ある時刻からステップ状に流される電流に起因してコイルが発生する磁気力によるばね自体の伸びが原因となって、スプリングの復元力との間の相互作用で振動電圧（電流）が生じるとされている。そこで Menashe ら[48]は同図(d)のように白金の重りを吊り下げて張力を与える方法を採用した。さらに Maitland ら[49]はこの重りとばねを併用した方法として同図(e)のような支持法を導入した。現時点ではこの方法が最良の方法と見なされている。これらの方法はどれも加熱開始後の細線の張力をできる限り変えないため

に取られた対処法であるが、液体試料を測定する場合にはばねの共振は試料の粘性効果により押さえられ無視しうると考えられるが、気体試料を測定する場合には共振効果や実験装置を設置してある建物の振動が問題とされる。

### 2.5.3 測定セル

非定常細線加熱法で重要なことは、細線が無限に長いことが条件であるが、現実の問題として図 2.11 の細線の支持法が示

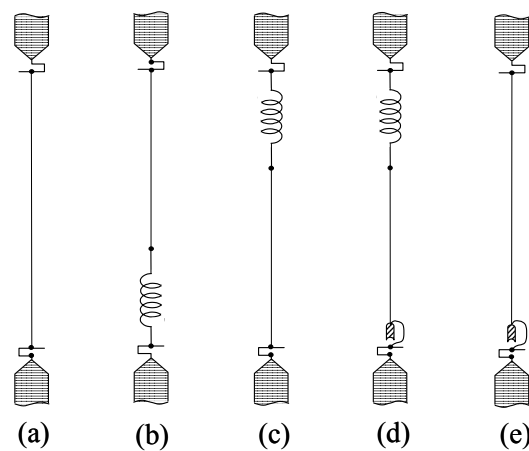


図 2.11 細線の支持方法

すように細線の長さは有限である。そのため細線中に発生させた熱流束が周囲の試料中に放射状ではなく、端子（支持部分）近傍では、細線を伝わって軸方向に漏洩する。この漏洩熱流が測定に及ぼす影響を逃れるために2通りの方法が採用される。

1つ目は出来るだけ長い細線を用い長さ方向に加熱条件が一樣と見なせる中央部の抵抗変化をその部分の電圧降下として測定する。このために加熱細線に、それより細い線による電圧端子（ポテンシャルリード）を設定して4端子抵抗体として機能させる方法である[26,41,50]。図 2.12 はその一例で、⑥が直径 15  $\mu\text{m}$  電圧端子間の長さ 80 mm の加熱細線、⑦と⑫が電圧端子（電圧端子線の直径は記述されていないが加熱細線と同じ 15  $\mu\text{m}$  とと思われる）となっている[50]。この方法についても詳しく検討すれば、電圧端子を伝わって熱流が漏洩するのでその目的の測定の不確かさに応じてその見積及び補正が必要となる[22,26]。

一方において、今日では広く使われているものとして、図 2.13 に示すように細線を短い細線抵抗  $R_S$  と長い細線抵抗  $R_L$  の2つに分離し、それぞれが長さの違いを除き同じ条件になるように端子に固定して、それらに共通の電流が流れるようにブリッジを設定し、長さ  $L$  及び  $S$  の差として計算する抵抗値の差  $R_L - R_S$  の抵抗変化を測定する方法である（例えば[48]）。この方法の重要な点は、2つの細線抵抗が長さだけに依存し、太さが一樣であり、共に等しい張力で支持され、同じ電気的性質をもつことである。

上記の2つの方法でどちらに優位性があるかについての論議は難しいが、4端子抵抗を用いた場合は、細線の太さが長さ方向に極端な変動がないとして、長さ方向の温度分布の変化は、測定上大きな影響を与えないと考えられる点で、電圧端子間（有効加熱部分）の抵抗値の平均値又は積分値を測定値として得ることになる。このとき細線の太さが長さ方向に僅かな変化があるような場合でも、それは熱伝導率の決定精度に大きく影響しないと推定できる。さらに加熱細線を固定する両端の端子における固定状態の違いも、その部分はブリッジの中で辺抵抗と

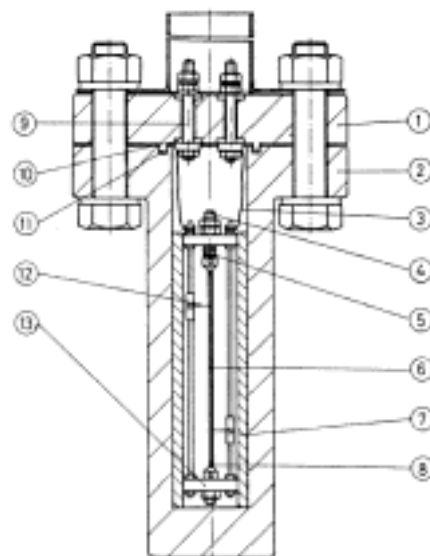


図 2.12 Nagasaka らの 4 端子細線抵抗セル[50]

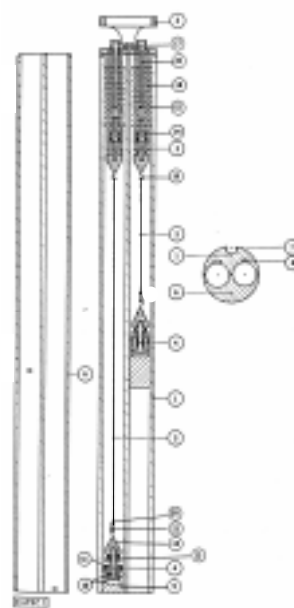


図 2.13 Menashe らの  $R_L - R_S$  式細線抵抗セル[48]



してでなく電流導入部の抵抗の一部分として機能するので、測定に大きな偏りを与えないものと見なしても良い。この方法における問題は、直径が  $10\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$  のような細線にそれよりもさらに細い電圧端子線を強固に電氣的に接着させることが困難な点である。

他方、細線抵抗  $R_L, R_S$  を用いる方法では、それぞれの端子への半田等による接着状況を揃える必要があり、さらにそれらの太さと張力を同じにすることが重要で、細線に僅かであってもテーパや太さに不均一がある場合には、測定情報が  $R_L-R_S$  によってもたらされるので、この不均一の影響をまともに受けることになる。この問題について Kestin らは詳しく検討しているが取扱いが個々のセルに特有な問題となり複雑である[51]。ここで経験として述べられているのは、直径が  $5\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$  の細線で、 $15\ \text{cm}$  異なった2つの位置での太さの違いは、大きい場合に4%に達する可能性があるとされている。したがって2本の細線抵抗を作成する場合には、直径の近い細線を注意深く観察して最適な組み合わせになるよう最善の努力が必要である。しかし多くの場合に厳密に調べることは困難な作業であり、細線抵抗  $R_L, R_S$  の電氣的性質や幾何学的寸法、張力等の違いを詳しく測定することが必要であるにもかかわらず、行われないうままにその長さの差  $L-S$  のみによって測定量に結びつけられることが一般に行われている。

#### 2.5.4 細線中で発生する熱流の時間的一定性

非定常細線加熱法の前条件は、ある時刻から細線中に電氣的に一定熱流が供給されることである。この熱流は細線から放射状に測定試料中に流出される。細線中で発生する熱流の強さ  $Q$  は、その抵抗  $R$ 、電流を  $I$  として、 $Q = I^2 R/L_e$  であり、温度上昇は細線の抵抗変化から測定する。非定常細線加熱法における測定感度の大きい測定はこの細線抵抗の温度係数が大きいことである。しかしこの温度係数が大きいと、細線の抵抗が温度と共に時々刻々変化し、ブリッジの駆動電圧（電圧源又は電流源の出力設定値）が一定であっても、 $I$  及び  $R$  が変化し  $Q$  が一定でなくなる。この変化についての理論的な見積もりについて検討が加えられた[26,51]。Kestin らは加熱実験中の  $Q$  の変化は、多くて0.3%程度であり、熱伝導率の測定値に与える影響もその程度であると判断して、測定値に対してその変化に見合った不確かさで測定する場合には無視しようとしている。また Roder [52] は図 2.14 に示すブリッジを用いた測定実験で、単位長さあたりの細線で発生する熱流  $Q(t)$  は、

$$Q(t) = I^2(t) \cdot (R_L + R_S) / (L + S) = \{V / [R_3(t) + R_4(t)]\}^2 (R_L + R_S) / (L + S) \quad (2-53)$$

で与えられ ( $R_3 = R_{3, \text{ballast}} + R_L$ ,  $R_4 = R_{4, \text{ballast}} + R_L$ )、特徴的な例として、長い細線抵抗  $R_L$  の温度が、加熱によって  $3\ \text{K}$  上昇し  $30\ \Omega$  から  $31\ \Omega$  ( $\delta R_L / R_L \approx 3.3\%$ ) に変化すると、電流が  $0.7\%$  小さくなり、 $Q(t)$  は  $t = 0\ \text{ms}$  から  $t = 750\ \text{ms}$  の間に計算上  $2.6\%$  増加する。この変化によって、実際に測

定される細線の温度上昇 $\Delta T(t_i)_{\text{raw}}$ を、 $t=t_a=(t_i+t_f)/2$ における熱流 $Q(t_a)$ によって、式(2-54)による細線の温度上昇 $\Delta T(t_i)_{\text{corr}}$ に補正するとしている。

$$\Delta T(t_i)_{\text{corr}} = \Delta T(t_i)_{\text{raw}} Q(t_i) / Q(t_a) \quad (2-54)$$

上式は現象論的に導入されたものでその妥当性は検証されていない。

Kestinらの報告[49]では $Q(t)$ の変化の大きさが小さいのでその変化に見合った不確かさを問題にしなければ無視できるとしているが、この変化は時間の関数として一方向の変化として現れるので、 $\Delta T(t)$ の時間に対する微分値から誘導される熱伝導率は、 $Q$ の変化量以上の影響をもたらす。この効果を加味した理論的応答式・影響の大きさ・補正方法は3.2節及び4.2.3項に述べる[26]。

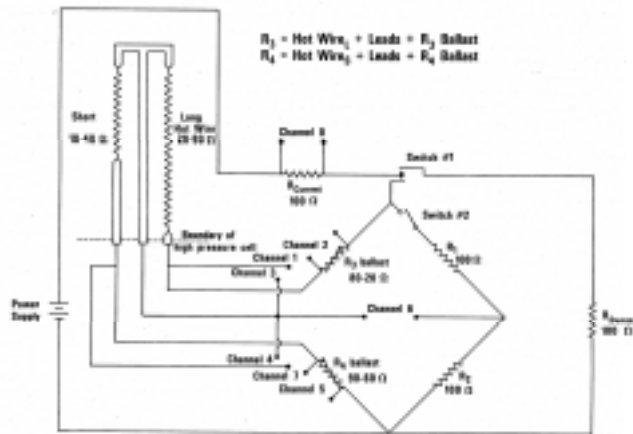


図 2.14 代表的な Wheatstone ブリッジ回路[52]

### 2.5.5 ブリッジ回路

細線の温度上昇を測定する電気回路として、初期の段階では図 2.15 に示すように電位差計を用いることも行われたが[22,41]、今日ではブリッジ回路による方法が通例で、4端子細線抵抗法の場合は、次章(3章)で示すダブルブリッジが用いられる(4.2.2項)[26,50]。 $R_L$ と $R_S$ の2つの細線抵抗を用いた測定系では、例に示した図 2.14 のような Wheatstone ブリッジ回路が用いられている[52]。

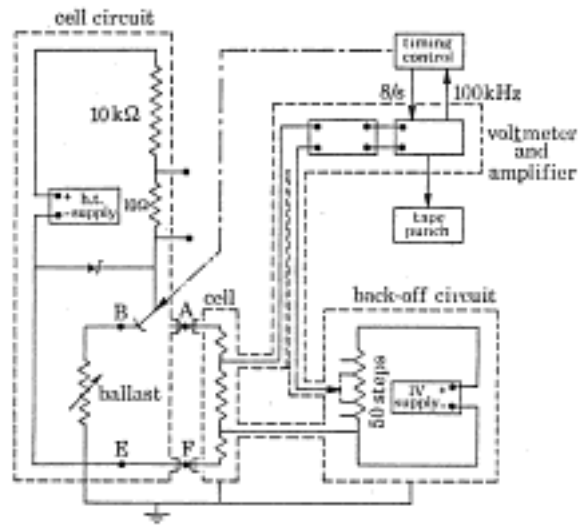


図 2.15 電位差計を用いた測定回路[22]

### 2.5.6 データ取得システム

非定常細線加熱法では時間の関数として細線の温度を測定するために、通常の場合電位差計やブリッジからの偏向電圧が時間変化する瞬時値を短時間( $\approx 1$  s)にその測定時刻の値とともに多数個測定する必要がある。

今日では電子機器技術の発展により、高速度測定が可能なデジタル電圧計を用いて高分解能での測定が容易に達成できる。最も一般的な手法として、まず細線に温度上昇が無視できる程

度の微弱電流を流して可変抵抗によりブリッジの平衡条件を見つけ、ある時刻からブリッジを電圧源又は電流源の駆動によりステップ状加熱を開始する。そのときのブリッジの偏向電圧を通常は積分型のデジタル電圧計で一定時間（一定サンプリング間隔）毎にデータを取得する。

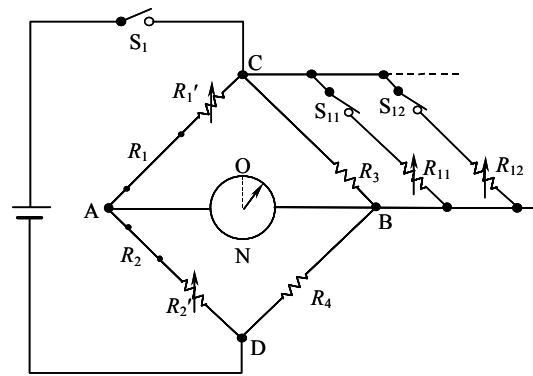


図 2.16 ブリッジ平衡時刻読取り型回路[35]

非定常細線加熱法が流体の熱伝導率測定法として使われ始めた段階では、電圧の瞬時値を高分解能（必要に応じた有効桁数）で測定することは困難な状況であった。この困難さを克服する方法として考案されたのは、偏向電圧を測定する代わりにブリッジの平衡条件を次々に変更し、それぞれにあらかじめ設定したブリッジの平衡点に達する時刻を測定する方法である。その基本的なブリッジ回路を図 2.16 に示す[35]。

長短の細線抵抗  $R_L$ ,  $R_S$  をホイートストンブリッジの AD 辺の抵抗  $R_2$  及び AC 辺の抵抗  $R_1$  の一部としてそれぞれ配置する。BC 辺には  $R_3$  に並列に辺抵抗として抵抗  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $\dots$ ,  $R_{1n}$  を配置し、スイッチ  $S_{11}$ ,  $S_{12}$ ,  $\dots$ ,  $S_{1n}$  を順に投入することによって、あらかじめ設定してある温度上昇に相当する細線抵抗の上昇に対応したブリッジの平衡条件を与えるために切り替えていく。実験は最初に  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  で平衡条件 ( $R_1 R_4 = R_2 R_3$ ) を確保し、その後  $R_3$  を僅かに大きく設定して平衡条件をずらして、スイッチ  $S_1$  を投入することで実験が  $t = 0$  でスタートする。このときブリッジの偏向電圧は図 2.17 のように示される。細線の温度上昇によってブリッジが最初の平衡点に達する時刻  $t_1$  で、この  $t_1$  を読みとり、同時に  $S_{11}$  の投入により平衡状態をこわし、ブリッジが再び平衡に達する時刻  $t_2$  で  $S_{12}$  の投入を行い、これを繰り返して測定変数 ( $t_1, t_2, \dots, t_n$ ) を得ること

で実験は達成される。この測定法の最大の特長は非定常現象での瞬時値が得られることである。測定に必要なことは、 $t = 0$  での温度  $T_0$  を基準にして、 $t = t_i$  での  $T_i = T_0 + \Delta T_i$  を設定しておくことである。この手法で測定点（平衡点）の数を増やすことは、ブリッジ回路を複雑にし、 $\Delta T_i$  の設定の確かさを確保するのに難点がある。

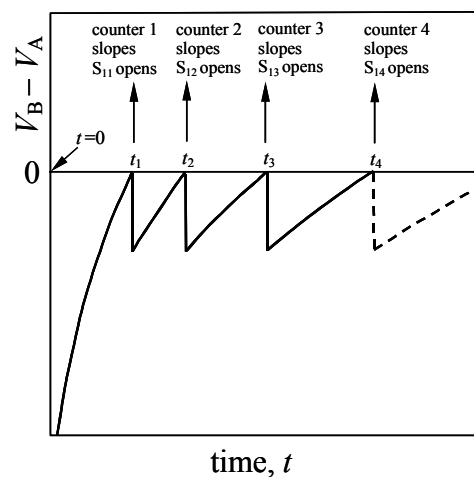


図 2.17 ブリッジの偏向電圧信号 ( $V_B - V_A$ ) [35]

この辺抵抗を順次変化させる方法に代わって、Wakeham ら[53] が採用した方法

は、図 2.18 に示すようにあらかじめ設定した電圧をバイアス値として順次与え、ブリッジの平衡点を变化させる方法である。この図で  $R_L$  及び  $R_S$  は長短の細線抵抗、 $R_1, R_2, R_6$  はダイヤル式可変抵抗、 $R_3, R_4, R_5$  は固定抵抗、 $R_7$  はダミー抵抗である。ブリッジの平衡点をずらせるバイアス電圧  $V_E$  はブリッジ駆動電圧  $V_0$  を基準としてコンピュータにより制御された値をとる。このコンピュータ制御型ホイーストンブリッジによる方法で、1 秒間に 1024 組のデータ ( $\Delta T_i, t_i$ ) を取得できるシステムが報告されている [54]。

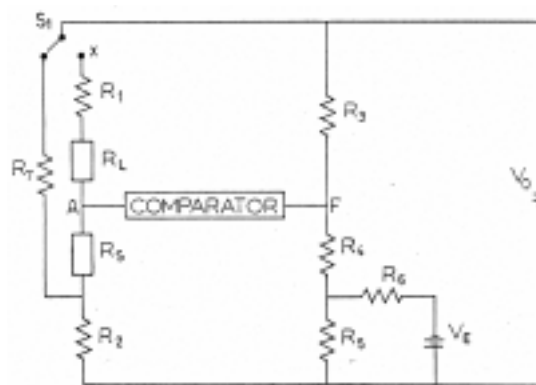


図 2.18 電氣的に平衡点を替える改良型ブリッジ[53]

### 2.5.7 熱拡散率の測定

非定常細線加熱法の特長は、原理的に 1 回の測定実験で、熱伝導率と熱拡散率が同時に測定できることである。しかし熱伝導率の測定精度に比べ熱拡散率の測定精度は悪くなり信頼できる値が得られないとされている。とくに気体は単位体積あたりの熱容量が液体より非常に小さいので加熱細線の熱容量の影響が大きく、またその熱拡散率が液体に比べ 100 倍程度大きいので測定は困難である。一方において液体の熱伝導率と熱拡散率の同時測定については多くの研究者によって取り組まれてきた。例えば Nagasaka と Nagashima [55] は常温常圧領域で液体トルエンの熱伝導率を不確かさ 0.5% で、熱拡散率を 5% の不確かさで同時に測定した。Knibbe ら [56] は熱伝導率と熱拡散率を同時測定し、双方に対して平均値が 1% 以内で参照値に合致したと述べている。後者の報告は測定システム、解析方法を検討すると疑問が残る。Nieto de Castro ら [29] は非定常細線加熱法による熱伝導率と熱拡散率の同時測定に関して、彼らが過去に用いた測定セルによる測定結果の不確かさを再評価した。それによると、熱拡散率の測定値に対する総合的な不確かさはセル毎に異なり、測定の不確かさは概ね 7~9% である。到達可能な測定の精密さ（すなわち再現性）は  $\pm 3\%$  程度であるものの、絶対値に関してはこの不確かさより小さな不確かさで測定を行うことは信頼性に欠けると評価した。このように、非定常細線加熱法による熱伝導率と熱拡散率の同時測定技術は研究者により評価が定まっておらず、より厳密な検討が必要である。

## 2.6 非定常細線加熱法による測定技術の課題

前節（2.5 節）で述べたように、非定常細線加熱法は電子技術の発展と共に飛躍的發展を遂

げ、多くの研究者により理論的検討・技術的改善が図られ、今日では最も正確な測定が可能な技術としての地位が与えられている。しかしながらこの方法に基づいた測定実験に関する報告の中には測定技術・データの確かさに対し過大な評価がなされている場合が少なくない。たとえば1%より小さな、例えば0.2%程度の不確かさをもつ熱伝導率の測定値がごく普通に報告されている。

近年の電子技術の発展により微弱な電気信号を安定・迅速に測定でき、パーソナル・コンピュータにより容易にデータの解析が可能になっており、見かけ上ばらつきの小さな測定値が容易に得られる場合が多い。しかしこの安定で高分解能をもった測定技術が必ずしも正確な測定を意味することにはならない。

測定に関する正確さと高分解能の達成は非常に重要な課題であるが、この2つは同一ではなくその峻別が必要である。例えば同じ物質に対する異なった研究者と測定装置による測定結果で、それぞれに主張する不確かさの幅でそれらの測定値が重なり合わない場合が多く存在する。偏りの小さい正確な値を得るための測定技術の確立には細心の注意が必要であり、これまでに行われた測定技術に関する研究結果だけでは充分とはいえず、さらに熱伝導率と熱拡散率の同時測定技術として完成させるために、それらの見直しを含めさらに厳密な検討が必要である。

本論文では以下の章において、非定常細線加熱法を実際の物理的実験モデルに沿った表現を試み、2.5節に述べたこれまでに行われた研究結果についての再吟味および新たに加えるべき課題について以下の諸項目について理論的・実験的に検討を加える。①測定技術の伝達応答系による表現、②細線中の発生熱流束の温度依存性を帰還回路が付加した伝達応答系で表現、③細線の熱物性値による影響の再吟味、④過渡応答信号の採取時刻、⑤4端子細線抵抗センサーの電圧端子の影響、⑥容器壁の熱物性値の影響、⑦試料のそれ自体による放射・吸収について、⑧熱伝導率・熱拡散率の測定値に対応させる温度、⑨測定ブリッジの出力電圧と細線温度の非線形性。

以上の検討課題が達成され、熱伝導率 $\lambda$ と熱拡散率 $\kappa$ の高精度な同時測定が可能となれば、その比 $\lambda/\kappa$ と試料の密度 $\rho$ から定圧比熱容量 $c_p$ が求まる。さらにその試料が純物質であるならばそのモル質量 $M_r$ を介して等圧モル熱容量 $C_{m,p} = c_p M_r$ が決定でき、非定常細線加熱法は測定の確かさを検証できる自己完結性をもった熱物性値測定技術となる。

# 第3章 非定常細線加熱法による熱伝導率及び熱拡散率の高精度同時測定技術の確立

## 3.1 非定常細線加熱法のモデル化

非定常細線加熱法は、測定試料中に張られた細線の温度と細線表面から試料中に放出される熱流の関係が、測定試料の熱物性値（熱伝導率・熱拡散率・熱容量）を含んだ理論式に従うことを利用

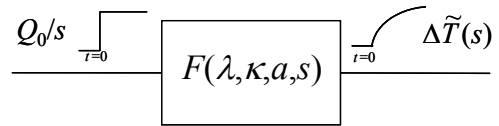


図 3.1 非定常細線加熱法の基本モデル

している。本論 2.4.1 項で述べた測定の理想モデルは、細線の直径をゼロとした Green 関数による線熱源を仮定しているが、実際には細線の直径を有限とした測定モデルを考慮する必要がある。このために 2.4.2 項に示したように多くの研究者により、実際の測定条件を理想モデルに置き換えるための各種の補正技術や理想モデルからのずれによる測定の不確かさや偏りについての検討が行われてきた。

一般論として、非定常細線加熱法のように熱流束と温度の関係を記述することは、電気回路と熱伝導現象の対応関係に従って、付録 1 に示したように温度変動と熱流変動の関係を与える熱インピーダンス（又は熱アドミタンス）を求めることと同等である。この測定対象の熱伝導率 $\lambda$ と熱拡散率 $\kappa$ を含んだ伝達関数（インピーダンス） $F(s, \lambda, \kappa, a)$ は以下のよう導かれる（[57] 又は[8]の§13.5 ~ §13.7；付録 1 の式（AI-60）参照）。

$$F(\lambda, a\sqrt{s/\kappa}) = \frac{1}{2\pi\lambda} \frac{K_0(a\sqrt{s/\kappa})}{a\sqrt{s/\kappa} K_1(a\sqrt{s/\kappa})} \quad (3-1)$$

ここで、 $K_n(\xi)$ は  $n$  次の変形 Bessel 関数で、 $a$  は細線の半径、 $s$  は時間に関する微分を表す複素変数（ $\equiv d/dt$ ； $s=j\omega$ ）を示す。ただし、ここで示した伝達関数  $F(s, \lambda, \kappa, a)$  は細線の熱伝導率が無限大で、その熱容量がゼロという理想条件を仮定した場合である。非定常細線加熱法は図 3.1 に示すように、この伝達関数式(3-1)に熱流束のステップ関数  $Q_0/s$  を作用させ、その温度応答  $\Delta\tilde{T}(s)$  の逆ラプラス変換式を温度応答関数  $\Delta T(t)$  として求めることである。

$$\Delta\tilde{T}(s) = F(\lambda, a\sqrt{s/\kappa}) \cdot Q_0/s \quad (3-2)$$

非定常細線加熱法を熱流ステップ入力により温度応答を与える 1 つの伝達システムと表現するとき、これと逆の関係の伝達システムが考えられる。すなわちある時刻から恣意的に細線の温度を初期状態から一定値の変化（上昇） $\Delta T_0$  を与え、それ以降同じ温度を維

持するように、細線中で発生させる熱流をコントロールして、その熱流を応答関数として測定する方法である[58]。このときの伝達関数（アドミタンス）は、温度ステップ非定常細線加熱法として模式的に図 3.2 のように示すことができ、伝達関数  $G$  は、

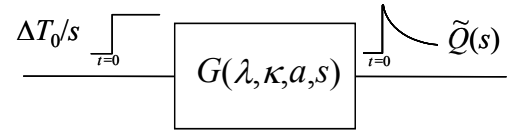


図 3.2 温度ステップ細線加熱法のモデル

$$G(\lambda, a\sqrt{s/\kappa}) = 2\pi\lambda \frac{a\sqrt{s/\kappa} K_1(a\sqrt{s/\kappa})}{K_0(a\sqrt{s/\kappa})} \quad (3-3)$$

で与えられ、このときの熱流応答は、

$$\tilde{Q}(s) = G(\lambda, a\sqrt{s/\kappa}) \cdot \Delta T_0 / s \quad (3-4)$$

となる。式(3-1)及び(3-3)から分かるように、 $F$ と $G$ は逆数の関係にあり、 $F$ が熱インピーダンス、 $G$ が熱アドミタンスとなる。

熱流ステップと温度ステップの2つ伝達システムに類似したものとして、流体の流速を測定する定熱流型熱線流速計と定温度型熱線流速計の2つの熱線流速計がある。このうち、定熱流型は細線に供給する熱流を一定にして細線の温度変化を測定する方式で、定温度型は加熱した細線の温度を一定になるように制御して、細線に加える熱流の大きさを測定する方式である。このうち定温度型の熱線流速計は電子技術の進展により、応答が早く細線の熱物性値にも依存しないという長所を有しており、今日では定熱流型よりも優れた方法として位置づけられている。このような対比でみると、定熱流型に対応して熱物性測定方法についても定温度型(温度ステップ非定常細線加熱法)による測定技術が期待できる(付録2参照)。

### 3.2 細線で発生する熱流束の温度依存性

非定常細線加熱法の最大の特徴は、細線自体が熱源となり、その抵抗の変化を利用して温度検出器を兼ねることである。実際の測定ではこの細線抵抗素子をブリッジに配置し、細線の温度上昇をブリッジの偏向電圧として測定する。したがって細線中で発生する熱流束(ジュール熱)は本来一定であるべきであるが、温度上昇(経過時間)とともに細線抵抗の変化に従って、

$$Q(t) = Q_0 [1 + A \cdot \Delta T(t) + B \cdot \Delta T^2(t) + \dots] \quad (3-5)$$

のように変化する。後述の応答式の誘導を行うために必要となる時間の関数  $Q(t)$  のラプラス変換の形式  $\tilde{Q}(s)$  は以下のように表される [26]。

$$\tilde{Q}(s) = Q_0[1/s + A \cdot \Delta\tilde{T}(s) + B \cdot \Delta\tilde{T}(s) \otimes \Delta\tilde{T}(s) + \dots] \quad (3-6)$$

ここで、記号  $\otimes$  は式 (3-7) で定義される畳み込み積分 (コンボリューション) を意味する演算記号で、 $\Delta T^2(t)$  のラプラス変換が  $\Delta\tilde{T}(s) \otimes \Delta\tilde{T}(s)$  である。

$$\varphi(s) \otimes \phi(s) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(s') \cdot \phi(s-s') ds' \quad (3-7)$$

式 (3-6) の  $A, B$  は、細線の抵抗温度係数の他、測定ブリッジ回路の構成、駆動電源の種類 (電圧源であるか電流源であるか) によって決まるシステムの帰還係数である。

この細線中で発生するジュール熱が温度上昇と共に変化することによる熱伝導率の測定値に及ぼす影響は、2.5.4 項で述べたように他の研究者により考察されているが、この影響に対する解析的な検討は行われていない。Kestin らは測定中に  $Q(t)$  の変化する割合を見積もることにより、測定値への影響を推量している [51]。また Roder は現象論的に  $Q(t)$  の変化に対応して測定される温度上昇  $\Delta T(t)$  を見積もり、修正する方法を採用している [52]。

理想的な非定常細線加熱法は図 3.1 に示すような伝達応答システムで表されるが、実際の測定モデルでは、系の熱流束入力に応答出力の温度に影響されるので、図 3.3 で示すような帰還ループのある応答システムで表すことが必要となる [26]。すなわちこのときの伝達応答式は次の式で表される。

$$\Delta\tilde{T}(s) = \frac{F(\lambda, a\sqrt{s/\kappa})}{1 - \beta(s) \cdot F(\lambda, a\sqrt{s/\kappa})} \left( \frac{Q_0}{s} \right) \quad (3-8)$$

非定常細線加熱法では時間を変数とする温度応答式  $\Delta T(t)$  が必要で、式 (3-8) を逆ラプラス変換することにより求めるが、 $\beta(s)$  は式 (3-6) から理解されるように非線形となっているので、この演算はフィードバック効果を逐次的に式 (3-8) に展開し、Ritchie ら [59] の演算手法に基づいて実際の演算を行うと、以下のように導かれる ([26] 又は、付録 3 を参照)。

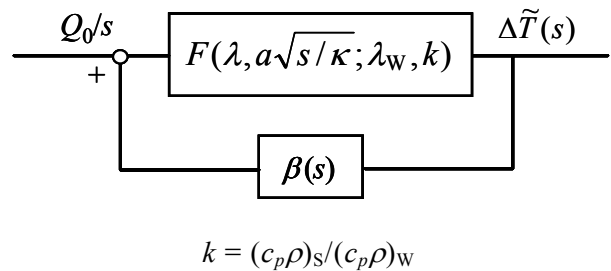


図3.3 現実の非定常細線加熱法のモデル。  
 $F(s)$ は理想の伝達関数、 $\beta(s)$ は帰還成分の伝達関数



$$\begin{aligned}
\Delta T(t) = & \left( \frac{Q_0}{4\pi\lambda} \right) \left\{ \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C} + \frac{a^2}{2\kappa t} \left( \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C} + 1 \right) + O \left[ \left( \frac{a^2}{4\kappa t} \right)^2 \right] \right\} \\
& + A \cdot \left( \frac{Q_0}{4\kappa t} \right)^2 \left\{ \left( \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C} \right) + \frac{a^2}{\kappa t} \left( \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C} + 1 \right) - \frac{\pi^2}{6} + O \left[ \left( \frac{a^2}{4\kappa t} \right)^2 \right] \right\} \\
& + A^2 \cdot \left( \frac{Q_0}{4\pi\lambda} \right)^3 \left\{ \left( \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C} \right)^3 - \frac{\pi^2}{2} \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C} + 2\zeta(3) + O \left[ \left( \frac{a^2}{4\kappa t} \right) \right] \right\} \\
& + B \cdot \left( \frac{Q_0}{4\pi\lambda} \right)^3 \left\{ \left( \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C} \right)^3 - \frac{\pi^2}{3} \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C} + 2\zeta(3) + O \left[ \left( \frac{a^2}{4\kappa t} \right) \right] \right\} \quad (3-9)
\end{aligned}$$

ここで、 $\zeta(3) (\cong 1.20205)$  は、 $n=3$  における Riemann zeta 関数である。この式は、細線の熱伝導率が無限大、熱容量がゼロのときの応答式である。

### 3.3 細線の熱物性値による影響

前節で述べたのは細線の熱物性値を無視した(熱伝導率を無限大,熱容量をゼロとした)場合であるが、現実の細線は有限の熱物性値をもっているため測定に影響を及ぼす。すなわち非定常細線加熱法では細線の温度上昇を測定するが、細線中に発生したジュール熱がすべて測定試料中に流出せず、その一部が細線中に顕熱として保存される。さらに実験的に測定する細線の温度は、細線の断面上に生じている同心円状の温度分布の平均値であり、試料と接している細線表面の温度とは僅かに異なっている。これらの問題は細線の熱容量に比べ大幅に小さい熱容量の気体等の試料で大きく現れる。これらの影響を考慮した温度応答式はこれまでも多くの研究者によって解析されてきた[23]。ここでは、この影響の程度をこれまでに示されているものより高次の項まで検討する。

式(3-1)で与えられる細線の熱物性値を考慮しない伝達関数  $F(\lambda, a\sqrt{s/\kappa})$  は次の伝達関数  $F(\lambda, a\sqrt{s/\kappa}; \lambda_w, k)$  で置き換える ([8]の§13.7; [27])

$$F(\lambda, a\sqrt{s/\kappa}; \lambda_w, k) = \frac{1}{2\pi\lambda} \frac{K_0(a\sqrt{s/\kappa})}{(1/2k)(a\sqrt{s/\kappa})^2 + a\sqrt{s/\kappa}K_1(a\sqrt{s/\kappa})} \quad (3-10)$$

ここで、 $k=(c_p\rho)_s/(c_p\rho)_w$  (試料と細線の体積熱容量の比)である。

この式によるステップ応答、

$$\Delta \tilde{T}(s) = Q_0 F(\lambda, a\sqrt{s/\kappa}; \lambda_w, k) / s, \quad (3-11)$$

の逆ラプラス変換を行うために、 $a\sqrt{s/\kappa}$  の小さい領域 (Fourier 数  $4\kappa t/a^2 C \ll 1$ ) で級数展開

を行う（[60]の数学公式）。細線の熱伝導率 $\lambda_w$ の影響は、時間関数としての温度応答式に補正項として導入する。

式（3-11）の分子及び分母について、 $(q_x a)^4$ に比例する項までを有効として、

$$K_0(q_x a) = -YL - (1/4)(q_x a)^2(YL - 1) - (1/128)(q_x a)^4(2YL - 3) \dots \quad (3-12a)$$

$$(q_x a)K_1(q_x a) = 1 + (1/4)(q_x a)^2(2YL - 1) + (1/64)(q_x a)^4(4YL - 5) \dots \quad (3-12b)$$

と近似できる。ここで、 $q_x = \sqrt{s/\kappa}$ 、 $YL = \ln[(1/2)q_x a C]$ である。この2つの展開式を用いて式（3-11）は近似式として、

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{T}(s) = & \frac{1}{2\pi\lambda} \cdot \frac{Q_0}{s} \left[ -YL + \frac{1}{2}(q_x a)^2 \left\{ \left(1 - \frac{1}{k}\right) YL^2 - YL + \frac{1}{2} \right\} \right. \\ & \left. - \frac{1}{4}(q_x a)^4 \left\{ \left(1 - \frac{1}{k}\right)^2 YL^3 - \left(\frac{7}{4} - \frac{2}{k}\right) YL^2 + \left(\frac{11}{8} - \frac{1}{k}\right) YL - \frac{11}{32} \right\} \dots \right] \end{aligned} \quad (3-13)$$

となり、この式の逆ラプラス変換は以下のように導かれる（[26]又は、付録3を参照）。

$$\begin{aligned} \Delta T(t) = & \left( \frac{Q_0}{4\pi\lambda} \right) \left\{ \left( \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C} \right) + 2 \left( \frac{a^2}{4\kappa t} \right) \left[ \left(1 - \frac{1}{k}\right) \left( \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C} \right) + 1 \right] - \frac{a^2}{4\kappa_w t} + \frac{\lambda}{2\lambda_w} \right. \\ & - \left( \frac{a^2}{4\kappa t} \right)^2 \left[ 3 \left(1 - \frac{1}{k}\right)^2 \left( \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C} \right)^2 + \left(1 + \frac{4}{k} - \frac{6}{k^2}\right) \left( \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C} \right) \right. \\ & \left. \left. - \left( \frac{\pi^2}{2} + \frac{3}{2} \right) + \frac{\pi^2 + 4}{k} - \frac{\pi^2}{2k^2} \right] + O \left[ \frac{a^2}{4\kappa t} \right]^3 \right\} \end{aligned} \quad (3-14)$$

これまでの検討結果に基づいて、式（3-14）には、細線の熱伝導率 $\lambda_w$ の影響を $(\lambda/\lambda_w)$ の項として付加してある。細線の熱物性値の影響を $(a^2/4\kappa t)^2$ の項までを考慮した応答式は、Taxisらによって別の方法による解析が行われているが、細かな点で誤りが認められる[61]。すなわち、式（3-14）の $[1 + (4/k) - (6/k^2)]$ は $[1 - (8/k) + (6/k^2)]$ として表示され、括弧内の定数項 $-[(\pi^2/2) + (3/2)] + [(\pi^2 + 4)/k] - (\pi^2/2k^2)$ が省略されている。この式の $(a^2/4\kappa t)$ までの項は Hearnlyら[23]の解析に一致している。この $(a^2/4\kappa t)^2$ に比例した項は、通常の液体試料の場合大きな影響を示さない。具体的な例として、後述の液体に対する実験条件（4.4節参照）の場合、この高次の項まで考慮した解析結果は、それを導入しない場合に比べ $\lambda$ の測定値を0.05%大きく計算する。

以上の結果から本研究における非定常細線加熱法による温度応答式は、（3-9）式の

$(Q_0/4\pi\lambda)$ に比例した項を式(3-14)で置き換えて、以下ようになる。

$$\begin{aligned}
 \Delta T(t) = & \left( \frac{Q_0}{4\pi\lambda} \right) \left\{ \left( \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C} \right) + 2 \left( \frac{a^2}{4\kappa t} \right) \left[ \left( 1 - \frac{1}{k} \right) \left( \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C} \right) + 1 \right] - \frac{a^2}{4\kappa_w t} + \frac{\lambda}{2\lambda_w} \right. \\
 & - \left( \frac{a^2}{4\kappa t} \right)^2 \left[ 3 \left( 1 - \frac{1}{k} \right)^2 \left( \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C} \right)^2 + \left( 1 + \frac{4}{k} - \frac{6}{k^2} \right) \left( \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C} \right) \right. \\
 & \left. \left. - \left( \frac{\pi^2}{2} + \frac{3}{2} \right) + \frac{\pi^2 + 4}{k} - \frac{\pi^2}{2k^2} \right] + O \left[ \left( \frac{a^2}{4\kappa t} \right)^3 \right] \right\} \\
 & + A \cdot \left( \frac{Q_0}{4\pi\lambda} \right)^2 \left\{ \left( \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C} \right) + \frac{a^2}{\kappa t} \left( \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C} + 1 \right) - \frac{\pi^2}{6} + O \left[ \left( \frac{a^2}{4\kappa t} \right)^2 \right] \right\} \\
 & + A^2 \cdot \left( \frac{Q_0}{4\pi\lambda} \right)^3 \left\{ \left( \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C} \right)^3 - \frac{\pi^2}{2} \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C} + 2\zeta(3) + O \left[ \left( \frac{a^2}{4\kappa t} \right) \right] \right\} \\
 & + B \cdot \left( \frac{Q_0}{4\pi\lambda} \right)^3 \left\{ \left( \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C} \right)^3 - \frac{\pi^2}{3} \ln \frac{4\kappa t}{a^2 C} + 2\zeta(3) + O \left[ \left( \frac{a^2}{4\kappa t} \right) \right] \right\} \quad (3-15)
 \end{aligned}$$

### 3.4 データのサンプリング時刻に関する補正

非定常細線加熱法では、細線の温度上昇の瞬時値を順次測定する必要がある。この瞬時値を測定する方法として2.5.6項で述べたようにブリッジが平衡に達する時刻を順次測定するという工夫がされたが、現在では微弱電圧を高感度に高速度で測定する際に積分型のデジタル電圧計が使われることが普通である。しかしこの場合、一点の測定信号は信号の積分時間( $t_1$ )の平均値として測定されるので、その積分中に信号の大きさが変化してしまい、測定した値を測定中のどの時刻に割り当てるか問題となる。

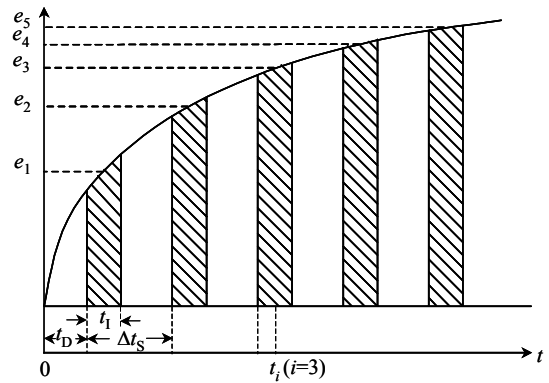


図 3.4 データ採取の時系列

非定常細線加熱法では、幸いなことに得られる電圧信号は、ほぼ温度上昇に比例した量として理論式に従って変化するので、測定値をどの時刻に割り当てるかが可能となる。いま図3.4が測定される電圧信号だとした場合、 $i$ 番目の測定データは $t'_i$ の前後、 $t'_i - 0.5t_1$ 、 $t'_i + 0.5t_1$ の間の積分値となる。したがって、信号が式(3-14)の $(a^2/4\kappa t)$ にまでの項 $[f(t, \lambda, \kappa; \lambda_w, \kappa_w, k)]$ に従うとすると、修正された $t_i$ は次式で与えられる[26]。

$$t_1 \cdot f(t_i, \lambda, \kappa; \lambda_W, \kappa_W, k) = \int_{t_i' - 0.5t_1}^{t_i' + 0.5t_1} f(t', \lambda, \kappa; \lambda_W, \kappa_W, k) dt' \quad (3-16a)$$

及び,

$$t_i' = t_D + 0.5t_1 + i \cdot \Delta t_S \quad (3-16b)$$

ここで,  $\Delta t_S$  はサンプリング間隔,  $t_D$  は細線加熱開始後の最初に取得する時刻を設定するための遅れ時間である。

具体的に  $t_i$  を計算すると,

$$t_i/s = \exp\left\{\frac{1}{t_1} X(t_i') - \frac{a^2(k'+1)}{2\kappa t_i'}\right\} \cdot \left(\frac{a^2 C}{4\kappa t_i'}\right)^{(k'a^2/2\kappa t_i')}$$

$$X(t_i') = \{t_a[\ln(t_a/s) - 1] - t_b[\ln(t_b/s) - 1]\} + \ln\left(\frac{t_a}{t_b}\right) \cdot \left(\frac{k'a^2}{4\kappa} \cdot \ln \frac{16\kappa^2 t_a t_b}{a^4 C^2} + \frac{a^2(k'+1)}{2\kappa}\right)$$

$$t_a = t_i' + 0.5t_1, \quad t_b = t_i' - 0.5t_1 \quad (3-17a)$$

となる。ただし,  $k' = (k-1)/k$  である。もし簡易的に  $f(t) \approx \ln(4\kappa t/a^2 C)$  とするなら,

$$t_i/s = \exp\{(t_a/t_1)[\ln(t_a/s) - 1] - (t_b/t_1)[\ln(t_b/s) - 1]\} \quad (3-17b)$$

となる。式(3-17a)で示すように, 時刻修正に試料の熱拡散率 $\kappa$ 及び体積熱容量の比 $k$ が必要となっているが, 適当な近似値を使えば十分である。厳密な補正が必要であれば, まず式(3-17b)で時刻修正を行って暫定値として $\kappa$ 及び $k$ を求め, 新たに式(3-17a)で修正すればよい。

本研究においては, 以上に述べた手法に基づいて, 積分型のデジタル電圧計を用いて観測する場合のデータに与える時刻を修正する方法を採用した。これと異なった方法が, McLaughlinらにより検討されている[22]。McLaughlinらの方法は時刻の修正を行うのではなく, 取得した個々の細線の温度上昇データ $\Delta T(t_i)$ を $\Delta T(t_i) + \delta T(t_i)$ のように補正する方法である。この方法も基本的に時刻修正の結果と同じ効果を得ることが期待できるが, 本研究において採用した時刻補正を行う方法は, 測定システムの構成(ブリッジの回路や細線抵抗の温度係数等)に関係なくすべてのシステムに共通のアルゴリズムを適用できるという優位性が備わっている。ただし, 測定が目的どおりなされるために, サンプリング間隔 $\Delta t_S$ と積分時間 $t_1$ の比が計測器の許容する値より大きくなるよう選択する必要がある。後述するように本研究では $\Delta t_S = 50$  ms (あるいは60 ms),  $t_1 = 20$  ms に選んである(4.2節参照)。

### 3.5 電圧端子のリード線から流出する熱流の影響

本研究では，初期の研究段階では長短の加熱細線方式を採用したが，その後4端子抵抗方式に変更した。細線による4端子抵抗法はセルの作成に困難さがあるが，セルの構造に起因する不確かさを小さくできる利点がある。しかし，2.5.3項で述べたように4端子抵抗法では，電圧端子部分から流出する熱流束の大きさを見積もる必要がある[26]。この電圧端子の部分的模式的に図3.5に示す。結節点Oを $x = y = z = 0$ として，加熱細線方向を $z$ ，電流端子方向を $y$ ，電圧端子のリード細線方向を $x$ として，それぞれの結節点からの距離にとる。それぞれの軸上で，加熱細線，電流端子リード及び電圧端子リードの温度を $T_W(z)$ ， $T_E(y)$ ， $T_P(x)$ として，熱伝導方程式は次のように表される（[8]の§4，[22]）。

$$d^2 T_W(z)/dz^2 - M^2 T_W(z) - N^2 = 0 \quad (3-18)$$

$$d^2 T_E(y)/dy^2 - M^2 T_E(y) - N^2 = 0 \quad (3-19)$$

$$d^2 T_P(x)/dx^2 - M^2 T_P(x) = 0 \quad (3-20)$$

ここで，

$$M^2 = 2h/a\lambda_w \quad (3-21)$$

$$M'^2 = 2h'/a'\lambda_w \quad (3-22)$$

$$N^2 = Q_0/\pi a^2 \lambda_w \quad (3-23)$$

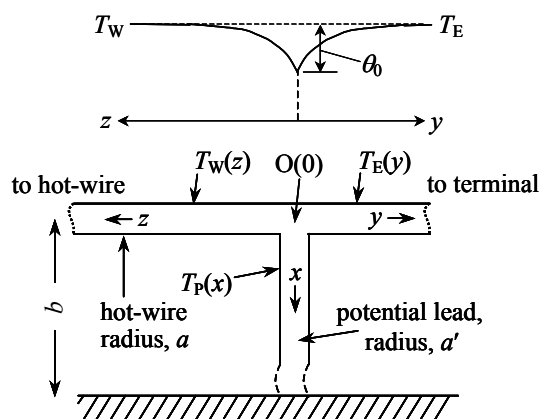


図 3.5 電圧端子での熱収支の模式図

で与えられ， $a$  及び  $a'$  は加熱細線及び電圧端子リード線の半径。 $h$  及び  $h'$  は，それぞれ加熱細線及び電圧端子リード線の試料に対する接触熱伝達係数である。また $\lambda_w$  は加熱細線及び電圧端子リード線の熱伝導率， $\lambda$  は試料の熱伝導率である。この  $h$  及び  $h'$  は，近似式として，

$$h \cong (2\lambda/a)/\ln(4kt/a^2C) \quad (3-24)$$

$$h' \cong (2\lambda/a')/\ln(b^*/a') \quad (3-25)$$

で与えられる[22]。ここで， $b^*$  は系の代表寸法を意味しており，便宜的に細線から容器壁までの距離  $b$  を採用する。結節点での境界条件として， $T_W(0) = T_E(0) = T_P(0)$ ，及び

$$(\pi a^2)(dT_W/dz + dT_E/dy)_{y=z=0} = (\pi a'^2)(dT_P/dx)_{x=0} \quad (3-26)$$

を用いて，

$$T_W(z) = \Delta T(\infty) - \theta_0 e^{-Mz} \quad (3-27a)$$

$$T_E(y) = \Delta T(\infty) - \theta_0 e^{-My} \quad (3-27b)$$

$$T_P(x) = [\Delta T(\infty) - \theta_0] e^{-M'x} \quad (3-27c)$$

が得られる。ここで  $\Delta T(\infty) \cong (Q_0/4\pi\lambda)\ln(4\kappa t/a^2C)$  は結節点から充分離れた部分の細線温度上昇であり、電圧端子の影響によって生じる加熱細線温度のへこみの深さは、

$$\theta_0 = \Delta T(\infty) / [1 + 2(a/a') / (M/M')] \quad (3-28)$$

で与えられる。したがって非定常細線加熱法で測定する電圧端子間（電圧端子間の有効長さは  $L_e$ ）の平均温度は、 $\Delta T(t) = \Delta T(\infty)$  に比べ次式に示す  $\delta T_P$  だけ低く測定されることになる。

$$\delta T_P = 2 \int_0^\infty \theta_0 e^{-Mz} dz / L_e = 2\theta_0 / L_e M \quad (3-29)$$

それ故、温度測定の相対誤差（偏り）は、

$$\begin{aligned} \frac{\delta T_P}{\Delta T(t)} &\cong \frac{2}{L_e M \cdot [1 + 2(a/a')^2 \cdot (M/M')]} \\ &= \frac{a}{L_e} \left( \frac{\lambda_w}{\lambda} \right)^{1/2} \times \frac{[\ln(4\kappa t/a^2C)]^{1/2}}{1 + 4(a/a')[\ln(b^*/a')/\ln(4\kappa t/a^2C)]^{1/2}} \end{aligned} \quad (3-30)$$

となる[26]。この細線温度の電圧端子部におけるへこみによって細線の有効範囲の抵抗値が変化するが、それによる細線中に発生するジュール熱の変化は無視できる。

具体的な例として、 $\kappa = 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $(\lambda_w/\lambda) = 500$ ,  $a = 10 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $a' = 7.5 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $L_e = 150 \text{ mm}$ ,  $t_i = 0.03 \text{ s}$ ,  $t_f = 1 \text{ s}$ ,  $b = 5 \text{ mm}$  とすると、

$$\frac{\delta \lambda}{\lambda} = \frac{\delta T_P(t_f) - \delta T_P(t_i)}{\Delta T(t_f) - \Delta T(t_i)} \cong 0.1\% \quad (3-31)$$

となる。この効果は熱伝導率の測定値を、0.1%だけ系統的に大きく計算することを意味する。顕微鏡の観察をによると、実際のセルでは、電気的なスポット溶接によって結合されているので、電圧端子の分岐部分の接触面積は、模式的に示した図 3.5 のような完全な溶着状態になっていない。実際の接触面積は細線の断面積に比べて小さく、この溶着部分の

熱抵抗は想定したモデルに比べ大きくなると見なされ、式(3-31)で計算した影響より小さめに作用すると考えられる。また加熱細線の熱伝達係数を時間  $t$  に依存しない量として  $h = (2\lambda/a')/\ln(b/a)$  を仮定すると、この影響は、0.04%となる。これらの理由から、実際の影響の大きさを、計算上の0.1%の80%と仮定して0.08%と見積もった。上記のモデルで示した測定セルによる熱伝導率の測定値の場合には補正值として0.9992を乗ずる。

### 3.6 容器壁の影響

本論文2.4.2項(b)に述べた容器壁の影響について、従来から行われてきたほとんどすべての研究では、容器壁の温度が変化しないという条件で求められた Fischer による補正式[28]をそのまま踏襲していた。この条件は壁の熱伝導率  $\lambda$  (あるいは熱浸透率  $\sqrt{c_p\rho\lambda}$ ) が無限大のときを意味する。これは細線からの温度波が放射状に伝わり、壁に達したあと反射率が-1で跳ね返ることを意味している。このときの測定した細線温度上昇  $\Delta T(t)$  に加える補正量は本論文2.4.2項(b)の式(2-49)で計算される  $\delta T_2$  である。

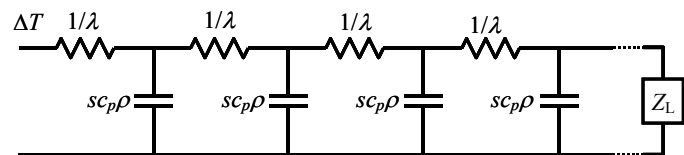


図 3.6 1次元の熱伝導現象を表す模式図

非定常熱伝導現象を一般的に捉える場合、壁の温度が変化しないという上記の前提は正しくない。すなわち、2.2.1項で述べたように、非定常伝熱現象と電気伝導現象の対応関係があり、細線から発した温度波あるいは熱流波は、壁に到達したあと試料流体と壁の熱物性値から計算される波の反射率に従い、一部は壁を透過し、残りが反射される。この現象を図3.6に従って1次元モデルで説明すると、測定試料の熱伝導率の逆数  $1/\lambda$  が直列インピーダンス  $Z$ 、体積熱容量に  $s$  を乗じた  $s(c_p\rho)_s$  が並列アドミタンス  $Y$  に相当する。このとき熱伝導に関する特性インピーダンス  $\sqrt{Z/Y}$  は、 $1/\sqrt{s(c_p\rho\lambda)_s}$  であり、終端の  $Z_L$  は容器壁の熱特性インピーダンス  $1/\sqrt{s(c_p\rho\lambda)_c}$  となる。このとき試料側からみた容器壁での温度波反射係数  $U_T$  及び熱流波反射係数  $U_Q$  は、

$$U_T = \frac{\sqrt{(c_p\rho\lambda)_s} - \sqrt{(c\rho\lambda)_c}}{\sqrt{(c_p\rho\lambda)_s} + \sqrt{(c\rho\lambda)_c}}, \quad U_Q = -\frac{\sqrt{(c_p\rho\lambda)_s} - \sqrt{(c\rho\lambda)_c}}{\sqrt{(c_p\rho\lambda)_s} + \sqrt{(c\rho\lambda)_c}} \quad (3-32)$$

と定義される。ここで、下付添字の S 及び C は試料及び容器壁を示す。Fischer の補正式はこの伝送回路で終端が短絡 ( $Z_L = 0$ ) されていることに相当し、もし壁が充分大きな断熱性

をもっている場合は終端開放 ( $Z_L \rightarrow \infty$ ) を意味する。このことは2つの物質が完全に接しているとき、それらの熱特性インピーダンスが等しいときは、境界で熱的な流れが乱されないことを意味しており、電気回路に例えてインピーダンスの整合が図られていることを示し、片側の媒質（試料）から見ると境界（容器壁）が無く媒質が無限に広がっていることと同等である。

一般には波の反射の概念は多重反射を考えなければならないが、非定常細線加熱法のような過渡現象で短時間に終了する測定を想定している場合は、1回の反射だけで近似しても十分と見なされる。したがってこの場合の容器壁の影響は、式(2-49)の $\delta T_2$ に熱流波の反射係数  $U_Q$  を乗じれば良い。容器壁と試料の熱浸透率の組み合わせによって（例えば、高分子材料による壁と測定試料として液体金属や水溶液）、 $U_Q$  は正負の符号が逆になる場合があり Fischer の式による補正が逆の効果を生む可能性があることに注意すべきである。

### 3.7 媒質中の熱放射の問題

非定常細線加熱法による熱物性値の測定において、熱放射を吸収する媒質（試料）中での媒質自体が放射・吸収することによって伝達される放射エネルギーの問題は様々に検討されてきた[30~34]。これらはいずれも複雑で、具体的な補正法としての一般性と明瞭性に欠けていると思われる。例えば、Saito[33]は1つのモデルに従って数値計算を行っているが、補正手法としては一般的適用性に欠ける。

これらの検討の妥当性を含め、より一般論として媒質自体が発射・吸収する放射伝達メカニズムと通常の熱伝導メカニズムの区別についても吟味する必要がある。

熱放射の問題を細線加熱法に導入した Nieto de Castro ら[31]及び Yu ら[34]は円筒座標系による基礎方程式の表現で、

$$c_p \rho \frac{\partial \Delta T}{\partial t} = \lambda \left( \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Delta T}{\partial r} \right) - 16 K_r n_r^2 \sigma_B T_0^3 \Delta T \quad (3-33)$$

を出発点としている。ここで、 $K_r$  は媒質（試料）の放射の吸収係数（SI単位は  $m^{-1}$  で与える）、 $n_r$  は放射光子に対する屈折率、 $\sigma_B$  は Stefan-Boltzmann 定数、 $T_0$  は系の初期（背景）温度である ( $T = T_0 + \Delta T$ )。

熱伝達現象が本研究の 2.2.1 項で述べた電気回路との対応関係により伝送回路として表した1次元熱伝導方程式 [(2-15a), (2-15b)] に従うとすると、式(3-33)を導く前提は、本研究に置いて考えると、



$$-\frac{\partial \Delta T}{\partial x} = \frac{1}{\lambda} q \quad (3-34a)$$

$$-\frac{\partial q}{\partial x} = 16K_r n_r^2 \sigma_B T_0^3 \Delta T + c_p \rho \frac{\partial \Delta T}{\partial t} \quad (3-34b)$$

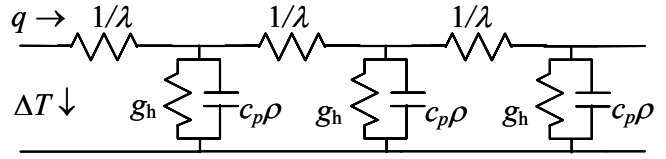


図3.7 Nieto de Castro ら [31] 及び Yu ら [34] による放射熱伝達に対する不適切な解釈と表現に相当する等価回路。

を出発点として円筒座標系に書き直して得られた結論に相当する（但し、式(2-15a)で、 $\tau/\lambda=0$ ) [31]。これを模式的に示すと図 3.7 の様に表現できる。この図で  $g_h = 16K_r n_r^2 \sigma_B T_0^3$  は漏洩熱コンダクタンスを意味し、放射による熱流束が熱として系に蓄えられることなく消散して無くなることを意味している（2.2.3 項参照）。外部から放射エネルギーが持ち込まれない系（媒質中）では、温度分布が存在する場合に熱伝導や媒質自体による放射・吸収に起因する放射熱伝達（対流を無視する）によって熱緩和が生じ平衡状態へ近づこうとする。媒質の高温部分が発した放射エネルギーは低温部分が見合って放射したエネルギーとの差し引きとして低温部分に吸収される。したがって図 3.7 に示すような系では放射エネルギーが媒質中に蓄えられずに系から消散してしまうというモデルになっており物理現象として正しくない。閉じられた系の中では放射による熱流束も当然のこととして、その場の温度勾配  $\partial \Delta T / \partial x$  に比例して存在するのが妥当であり、式(3-34b)で示す  $\Delta T$  に比例するという解釈は現象を正しく説明していない。この不適切な解釈に基づいて導かれた熱放射成分を熱伝導から除外するために細線の温度上昇の観測値に加える補正量は次式で与えられている [31]。

$$\delta T_{\text{rad}} = (B_r t Q_0 / 4\pi \lambda) [(a^2 / 4\kappa t) \ln(4\kappa t / a^2 C) - 1 + (a^2 / 4\kappa t)] \quad (3-34c)$$

$$B_r = 16K_r n_r^2 \sigma_B T_0^3 / c_p \rho \quad (3-34d)$$

以上のことを踏まえ放射熱伝達のメカニズムを基本に戻って吟味する。熱伝達の基本として気体運動論で熱輸送現象を理解すると、熱輸送担体として機能する粒子の平均速度を  $\tilde{u}$ 、その平均自由行程を  $\tilde{l}$  とすると、熱伝導率  $\lambda$ 、熱拡散率  $\kappa$  は次式によって表される [6]。

$$\lambda = (1/3) \tilde{u} \tilde{l} (c_p \rho) \quad (3-35a)$$

$$\kappa = \lambda / (c_p \rho) = (1/3) \tilde{u} \tilde{l} \quad (3-35b)$$

閉じられた系の中で黒体放射による光量子（フォトン）成分の体積熱容量  $C_{\text{rad}}$  は、次式で

定義される[62]。

$$C_{\text{rad}} = 16 \varepsilon_r n_r^2 \sigma_B T_0^3 / c_n \quad (3-36)$$

ここで、 $c_n$  は屈折率  $n_r$  の媒質での光速、 $\varepsilon_r$  は媒質中に適当にとった体積素分  $dV$  の表面からの実効放射率である（式(3-34b)には $\varepsilon_r$ は明示されておらず $\varepsilon_r=1$ と見なされる）。放射に関する Kirchhoff の法則により、放射率と吸収率は等しい。つまり熱放射を吸収しない物質はそれ自体からの熱放射もない。この媒質の実効放射率  $\varepsilon_r$  はその放射の吸収係数  $K_r$  に依存する。系の代表寸法として  $D$  を与えると、

$$\varepsilon_r = 1 - e^{-K_r D} \quad (\text{for } K_r D \rightarrow 0, \varepsilon_r \rightarrow K_r D) \quad (3-37)$$

となる[1]。この式での  $K_r D$  は光学的厚さを意味しており、非定常細線加熱法においては、この代表寸法  $D$  として細線の直径  $2a$  を与えるのが妥当と考えられる。

吸収係数の逆数 ( $1/K_r$ ) は式(3-35)の中で放射光子の平均自由行程  $\tilde{l}$  と同じものと考えべきで、その伝播速度  $\tilde{u}$  は光速  $c_n$  となり、 $\Delta T = T_0$  の条件の下で、放射成分の熱伝導率  $\lambda_{\text{rad}}$  が定義できる。

$$\lambda_{\text{rad}} = h_{\text{rad}} / K_r = (16/3) \varepsilon_r n_r^2 \sigma_B T_0^3 / K_r \quad (3-38)$$

ここで、 $h_{\text{rad}}$  は媒質中での放射成分の熱伝達係数を意味する。

この場合のモデルは図 3.7 に代わって図 3.8 のように 1 次元の伝送回路で表すことができる。ここで並列アドミタンスとして入るべき体積熱容量  $C$  は、 $c_p \rho + C_{\text{rad}}$  となるが、 $C_{\text{rad}} \ll c_p \rho$  であるので  $c_p \rho$  で置き換えることができる。図 3.8 に対応する伝送方程式は、式(3-34)に対比して、

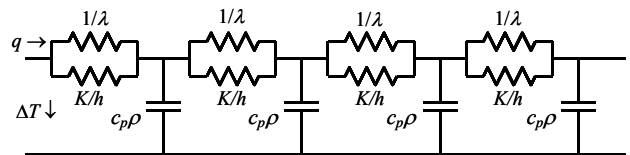


図 3.8 本研究による放射熱伝達を表すモデルに対応する等価回路

$$-\frac{\partial \Delta T}{\partial x} = \frac{1}{\lambda_{\text{cond}}} q_{\text{cond}} \quad (3-39a)$$

$$-\frac{\partial \Delta T}{\partial x} = \frac{1}{\lambda_{\text{rad}}} q_{\text{rad}} \quad (3-39b)$$

$$-\frac{\partial (q_{\text{cond}} + q_{\text{rad}})}{\partial x} = c_p \rho \frac{\partial \Delta T}{\partial t} \quad (3-39c)$$

となる。媒質（試料）中のそれ自体による光子の放射・吸収を伴う実効熱伝導率として、 $\lambda = \lambda_{\text{cond}} + \lambda_{\text{rad}}$  が与えられ、そのときの実効熱流束は  $q = q_{\text{cond}} + q_{\text{rad}}$  となる。この解析結果は Poltz ら [63,64] により異なった観点から導かれた平行平板で挿んだ液体の熱伝導率の測定における液体中の放射成分に関する考察の結果に一致している。

放射伝達でのエネルギーの輸送担体は粒子としての光量子であり、一方において通常の熱伝導における輸送担体は分子や電子等の粒子、さらに非導電性物質の主なる輸送担体は音響量子（フォノン）である。したがって同じ波動である音響量子と光量子を区別して、音響量子による熱輸送は熱伝導であり、光量子による熱輸送は非熱伝導現象と区別する特別な意味は無いと考えられる。以上の考察から本研究における結論は、閉じられた領域の中での媒質自体が放出・吸収することにより生ずる光量子による熱輸送も音響量子が担う熱伝導機構と同等の機能を果たすものと解釈する。

極限の場合として、 $K_r D \rightarrow 0$ （代表寸法  $D$  の系を対象として放射に対してほぼ透明）とすると、 $\lambda_{\text{rad}} \rightarrow (16/3) D n_r^2 \sigma_B T_0^3$  となる。具体的な例として  $T_B = 298.15 \text{ K}$ ,  $D = 2a = 15 \text{ }\mu\text{m}$  のとき、 $\lambda_{\text{rad}} \rightarrow 1.20 \times 10^{-4} n_r^2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  と計算される。この場合については、式 (3-39b) に対応した境界（細線表面）から供給される温度勾配又は周囲温度との差に比例した放射エネルギーの流れが存在することになる。しかしこのエネルギーは媒質中に吸収されないので、熱伝導とは別の解釈が必要となる。

一方において、本論 2.4.2 項 (e) で示されている熱放射に対する論議で、透明な試料中に細線表面から発する熱放射が存在する非定常細線加熱法の模式図を提示する。この場合、図 2.3b を書き換えて図 3.9 のようになる。すなわち、 $F(s)$  は式 (3-1) に示される非定常細線加熱法に対するインピーダンスであり、 $Q_0/s$  は細線に投入するステップ熱流関数、 $h_r \approx 8\pi n_r^2 \epsilon_r \sigma_B T_0^3$ （細線表面の単位長さあたりの熱伝達係数 [23]）である。このモデルでは強制熱流源に  $F(s)$  と  $1/h_r$  の独立した 2 つのインピーダンスが並列に負荷された形となる。このとき細線温度上昇は、

$$\Delta \tilde{T}(s) = \frac{Q_0}{s} \cdot \frac{F(s)}{1 + h_r \cdot F(s)} \approx \frac{Q_0}{s} \{F(s) - h_r \cdot F^2(s)\} \quad (3-40)$$

で与えられる。実際の白金表面の常温付近での放射率  $\epsilon_r$  は小さく（ $\epsilon_r \approx 0.05$  : [65]）、細線表面からの放射は十分小さい。さらに後述するように光子の平均自由行程（ $1/K_r$ ）が細線直径  $D$  より十分大きい場合には、細線表面と媒質の間に放射エネルギーの交換は

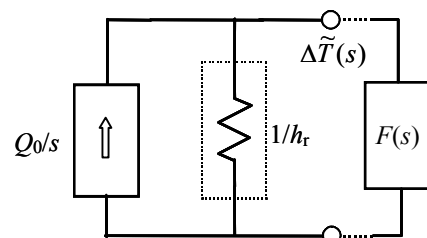


図 3.9 細線表面からの熱放射があり、放射に対し透明な試料の場合の非定常細線加熱法の模式図

行われないと考えられる。

また、 $K_r D \rightarrow \infty$  (放射に対して完全に不透明) のときは、 $\lambda_{\text{rad}}/W \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \rightarrow 0$  となり、熱伝導率の放射成分は存在しない。

一般的には式 (3-38) で与えられる放射熱伝導率は小さい。実際の計算例として、*n*-Heptane に対し  $\lambda_{\text{rad}} \approx 2.3 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ( $T_0=298.15 \text{ K}$ ,  $K_r \approx 1000 \text{ m}^{-1}$ ,  $n_r \approx 1.4$  [30]), Toluene に対し  $\lambda_{\text{rad}} \approx 2.6 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ( $T_0=298.15 \text{ K}$ ,  $K_r \approx 4630 \text{ m}^{-1}$ ,  $n_r \approx 1.5$  [31]) となる。

以上の考察を踏まえ、注意すべきこととして粒子密度が小さくなり粒子の平均自由行程が大きくなったときに異なった物質との境界面で現れる Knudsen 効果、あるいは低温領域で現れる音響量子の平均自由行程 (音響量子の吸収係数の逆数) が大きくなったときに顕在化する Kapitza 効果と同じような現象が発生することである。すなわち光子の平均自由行程 ( $1/K_r$ ) が大きくなり、細線の直径同等又はそれ以上になれば、この現象は細線表面と光子の間の放射エネルギー交換が阻害され、実質的に細線表面 (近傍) からの放射エネルギーの放出に対し熱抵抗として作用し、この熱抵抗の大きさを表す指標としての放射成分に対する Knudsen 数として ( $1/K_r D$ ) が定義できる。しかし熱エネルギーの輸送担体が一種類であるときはこれらの効果により、境界面で温度の跳び現象が生ずるが、液体のように熱伝導のメカニズムが幾つか複合している場合には温度の跳び現象は生じない。

さらに室温領域で黒体放射として放出される光子の波長は細線加熱法で用いられる細線の直径と同じオーダーとなる。Planck の放射法則で表される最大エネルギーをもつ放射の (真空中の) 波長  $\lambda_{\text{max}}$  は Wien の変位則により、温度  $T_0$  において、 $\lambda_{\text{max}} T_0 = 2898 \mu\text{m} \cdot \text{K}$  で与えられる ( $T_0 = 298.15 \text{ K}$  で  $\lambda_{\text{max}} = 9.72 \mu\text{m}$ )。直径が  $10 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$  の細線の表面から、それと同程度の波長の電磁波が黒体放射として発射されることは一般に考えにくいことであり、このような状況での電磁波の放射は特定の波長に対する選択的な (量子化された) 現象が起こるはずであり、アンテナ理論やマイクロキャビティ理論で取り扱う領域であると考えられる。

本研究の放射の影響についての結論は室温付近で細線加熱法により熱伝導率・熱拡散率の測定を行う場合には上述した理由により、外部から放射エネルギーが注入されない閉じられた系で、媒質自体が放射し吸収しながら熱を伝えていく熱伝達機構は通常の熱伝導機構の 1 つと見なすことができるので、本論文ではこの放射に関する補正を行わない。

### 3.8 熱伝導率及び熱拡散率の測定値に対応させる温度

非定常細線加熱法では、初期状態の温度から出発して細線の温度上昇を応答として測定

し、目的の熱伝導率と熱拡散率を求める。もしこれらの熱物性値が温度に依存しないのであれば、その応答式は式(3-15)に従い、測定結果の熱伝導率及び熱拡散率は温度に無関係な一定の物性値となる。つまり測定開始の初期温度が  $T_0$  であっても測定結果は  $T_0$  に関係しない。しかしながら一般にこれらの物性値は温度や圧力等の状態変数に依存するので、測定された値をどの状態に対応させるか検討する必要がある。

これまでに行われた研究によれば、本論文 2.4.2 項(i)に述べたように、細線の初期温度  $T_0$  からの温度上昇  $\Delta T(t)$  を時間の経過と共に 1 組のデータ  $\{t_i, \Delta T(t_i)\}$  として採取したとき、最初と最後に取得した温度上昇データを、 $\Delta T(t_i), \Delta T(t_f)$  とすると、熱伝導率  $\lambda$  に対応させる温度は、微小量  $(\chi-\phi)(Q/4\pi\lambda)\ln 4$  を省略して、

$$T_m = T_0 + (1/2)\{\Delta T(t_i) + \Delta T(t_f)\} = T_0 + \Delta T_m \quad (3-41)$$

とされている[23]。一方で熱拡散率  $\kappa$  の測定値に対応させる温度は検討されておらず、これまでの研究では初期温度  $T_0$  を対応させてきた[29]。しかし測定される熱拡散率は、明らかに熱伝導率以上に温度上昇の大きさ、つまり投入熱流束  $Q_0$  に依存して変化する[26]。このことは熱拡散率の測定値に  $T_0$  を対応させることが適切でないことを示している。そこで本節では、より詳細に熱伝導率及び熱拡散率の測定値に対応させる温度  $T_\lambda$ 、及び  $T_\kappa$  の検討を行う。

### 3.8.1 非線形熱伝導方程式の解析

熱伝導率  $\lambda$ 、定圧比熱容量  $c_p$  及び密度  $\rho$  が温度に依存しないとすると、Fourier の非定常線形熱伝導方程式は、

$$c_p \rho \partial T / \partial t = \lambda \nabla^2 T \quad (3-42)$$

となるが、実際にはこれら熱物性値は温度の依存性がある。ここでは、 $\lambda, c_p \rho, \kappa$  を以下のように表す。

$$\lambda = \lambda_0(1 + \chi \Delta T) \quad (3-43a)$$

$$c_p \rho = (c_p \rho)_0(1 + \phi \Delta T) \quad (3-43b)$$

$$\kappa = \lambda / c_p \rho = \kappa_0[1 + (\chi - \phi) \Delta T] \quad (3-43c)$$

ここで、下付添字(0)は  $T = T_0$  での値を示し、 $\chi, \phi$  は  $T = T_0$  における  $\lambda, c_p \rho$  の温度係数で、 $\Delta T$  は  $T_0$  からの温度上昇(すなわち、 $T = T_0 + \Delta T$ )を表す。したがって非線形熱伝導方程式として、(3-42)式は次のように修正される。

$$\partial(c_p\rho T)/\partial t = \nabla \cdot \{ \kappa \nabla (c_p\rho T) \} \quad (3-44)$$

ちなみに，この非線形方程式を  $c_p$  及び  $\rho$  が一定値をとるものとして，

$$c_p\rho\partial T/\partial t = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \quad (3-45)$$

を解析の出発点としている場合が多数を占めているが，本来の非定常熱伝導方程式は熱エネルギー密度に対する拡散方程式であるので，厳密な意味で解析の出発点となる方程式は式(3-45)より式(3-44)が正当である。式(3-44)に式(3-43a, -43b, -43c)を代入し整理すると，温度上昇  $\Delta T$  に対する方程式として，

$$(c_p\rho)_0(1+2\phi\Delta T)\frac{\partial\Delta T}{\partial t} = \lambda_0[1+(\chi+\phi)\Delta T]\nabla^2(\Delta T) + \lambda_0(\chi+\phi)\left(\frac{\partial\Delta T}{\partial r}\right)^2 \quad (3-46)$$

となる。この式をもとに McLaughlin と Pittman [22] の解析に従って，円筒座標系で， $r=0$  に単位長さあたり  $Q_0$  の無限に細い線状ステップ加熱があったとき， $\chi, \phi$  を考慮した非定常細線加熱法に用いる応答式の第 1 次近似式は，大きな Fourier 数 ( $4\kappa_0 t/r^2 C \gg 1$ ) の領域で，

$$\Delta T(t) \approx \frac{Q_0}{4\pi\lambda_0} \left( \ln \frac{4\kappa_0 t}{r^2 C} \right) - (\chi + \phi) \left( \frac{1}{2} \right) \left( \frac{Q_0}{4\pi\lambda_0} \right)^2 \left( \ln \frac{4\kappa_0 t}{r^2 C} \right)^2 + (\chi - \phi) \left( \frac{Q_0}{4\pi\lambda_0} \right)^2 \ln 4 \quad (3-47)$$

が導かれる。この時， $\chi, \phi$  が既知として測定した一組のデータ  $\{ t_i, \Delta T(t_i) \}$  を上式に回帰分析すると， $T=T_0$  における  $\lambda_0, \kappa_0$  を求めることができる。このように測定実験で得られる細線の温度  $\Delta T(t)$  は正規には，この式(3-47)に従うのであるが，通常の解析ではこのデータを， $\Delta T(t) = (Q_0/4\pi\lambda) \ln(4\kappa t/a^2 C)$  が温度上昇を正確に反映している式であると見なし  $\lambda, \kappa$  を求める。ここで，熱源の温度を細線温度に指定するために，式(3-47)で  $r=a$  と置き換える。このようにして求めた測定値を  $\lambda_m, \kappa_m$  とすると，

$$\Delta T_{\text{ideal}}(t) = (Q_0/4\pi\lambda_m) \ln(4\kappa_m t/a^2 C) \quad (3-48)$$

となり， $t=t_i, t=t_f$  でのそれぞれの温度上昇  $\Delta T(t_i), \Delta T(t_f)$  を式(3-48)に代入することで測定値としての  $\lambda_m, \kappa_m$  との関係が連立方程式の解として求めることができる。

### 3.8.2 測定値に対応させる温度 $T_\lambda$ 及び $T_\kappa$ の誘導

測定値としての  $\lambda_m, \kappa_m$  を求める前提となる連立方程式は，式(3-48)をもとに以下の 2 式が成立する。

$$\Delta T(t_i) = (Q_0/4\pi\lambda_m) \ln(4\kappa_m t_i/a^2 C) \quad (3-49a)$$

$$\Delta T(t_f) = (Q_0/4\pi\lambda_m) \ln(4\kappa_m t_f/a^2 C) \quad (3-49b)$$

まず  $T_\lambda$  を求めるために，上式で  $\lambda_m$  を未知数として，

$$\frac{Q_0}{4\pi\lambda_m} = \frac{\Delta T(t_f) - \Delta T(t_i)}{\ln(t_f/t_i)} \quad (3-50)$$

となる。これに式 (3-47) で与える  $\Delta T(t_i)$ ,  $\Delta T(t_f)$  を代入すと，

$$\frac{Q_0}{4\pi\lambda_m} = \frac{Q_0}{4\pi\lambda_0} \left\{ 1 - (\chi + \phi) \frac{1}{2} [\Delta T(t_i) + \Delta T(t_f)] \right\} = \frac{Q_0}{4\pi\lambda_0} \{ 1 - (\chi + \phi) \Delta T_m \} \quad (3-51)$$

が得られ，すなわち次式が導かれる。

$$\lambda_m = \lambda_0 \{ 1 + (\chi + \phi) \Delta T_m \} \quad (3-52)$$

このとき， $\lambda_m$  に与える温度修正値  $T_\lambda = T_0 + \Delta T_\lambda$  は理論的に次式に従う。

$$\lambda_m = \lambda_0 (1 + \chi \Delta T_\lambda) \quad (3-53)$$

式 (3-52) と式 (3-53) を比較し，式 (3-47) のバイアス分  $(\chi - \phi)(Q_0/4\pi\lambda)^2 \ln 4$  を考慮して，

$$T_\lambda = T_0 + \Delta T_\lambda = T_0 + \{ 1 + (\chi/\phi) \} \Delta T_m - (\chi - \phi)(Q_0/4\pi\lambda)^2 \ln 4 \quad (3-54)$$

が帰結される。この結果は本論文 2.4.2 項 (i) の式 (2-55) に対応しているが，上記の結果は  $\Delta T_\lambda$  が  $\Delta T_m$  より  $(\chi/\phi)\Delta T_m$  だけ大きくなっている。この意味は，熱容量（すなわち熱拡散率）の温度依存性が熱伝導率の測定に影響を与えることを意味している。

同様にして， $T_\kappa$  に対しては，上式で  $\kappa_m$  を未知数として，

$$\ln \frac{4\kappa_m \cdot s}{a^2 C} = \frac{\Delta T(t_i) \ln(t_f/s) - \Delta T(t_f) \ln(t_i/s)}{\Delta T(t_f) - \Delta T(t_i)} \quad (3-55)$$

となる。同様の解析により，

$$\ln \frac{4\kappa_m \cdot s}{a^2 C} \approx \frac{\lambda_m}{\lambda_0} \left\{ \left( \ln \frac{4\kappa_0 \cdot s}{a^2 C} \right) - \frac{1}{2} (\chi + \phi) \left( \frac{Q_0}{4\pi\lambda_0} \right) \left[ \left( \ln \frac{4\kappa_0 \cdot s}{a^2 C} \right)^2 - \ln(t_i/s) \ln(t_f/s) \right] + (\chi - \phi) \left( \frac{Q_0}{4\pi\lambda_0} \right) \ln 4 \right\}$$

$$= \left( \ln \frac{4\kappa_0 \cdot s}{a^2 C} \right) + \frac{1}{2} (\chi + \phi) \Delta T(t_i) \Delta T(t_f) \left( \frac{Q_0}{4\pi\lambda_0} \right)^{-1} + (\chi - \phi) \left( \frac{Q_0}{4\pi\lambda_0} \right) \ln 4 \quad (3-56)$$

が得られる。ただし式 (3-49) より次の式が成立している。

$$\Delta T(t_i) \Delta T(t_f) = \Delta T_m^2 - \left[ (1/2) (Q_0 / 4\pi\lambda_0) (\ln t_f / t_i) \right]^2 \quad (3-57)$$

これより，

$$\begin{aligned} \kappa_m \approx \kappa_0 \{ & 1 + (\chi + \phi) \Delta T_m \ln(4\kappa_0 \cdot s / a^2 C) - (1/2) (\chi + \phi) (Q_0 / 4\pi\lambda_0) [\ln(4\kappa_0 \cdot s / a^2 C)] \\ & - (\ln t_i / s) (\ln t_f / s)] + (\chi - \phi) (Q_0 / 4\pi\lambda_0) \ln 4 \} \end{aligned} \quad (3-58)$$

または，これと等価な表現として，

$$\begin{aligned} \kappa_m \approx \kappa_0 \{ & 1 + (1/2) (\chi + \phi) [(Q_0 / 4\pi\lambda_0)^{-1} \Delta T_m^2 \\ & - (1/4) (Q_0 / 4\pi\lambda_0) (\ln t_f / t_i)^2 + (\chi - \phi) (Q_0 / 4\pi\lambda_0) \ln 4 \} \end{aligned} \quad (3-59)$$

となる。同様にして  $T_\kappa = T_0 + \Delta T_\kappa$  は，

$$\kappa_m = \kappa_0 [1 + (\chi - \phi) \Delta T_\kappa] \quad (3-60)$$

であるから，

$$\begin{aligned} T_\kappa \approx T_0 + [ & (\chi + \phi) / (\chi - \phi) ] \{ \Delta T_m \ln(4\kappa_0 \cdot s / a^2 C) - (1/2) (Q_0 / 4\pi\lambda_0) [(\ln(4\kappa_0 \cdot s / a^2 C))^2 \\ & - (\ln t_i / s) (\ln t_f / s)] \} + (Q_0 / 4\pi\lambda_0) \ln 4 \end{aligned} \quad (3-61)$$

または等価な表現として，

$$T_\kappa \approx T_0 + [(\chi + \phi) / (\chi - \phi)] [(1/2) (Q_0 / 4\pi\lambda_0)^{-1} \Delta T_m^2 - (1/8) (Q_0 / 4\pi\lambda_0) (\ln t_f / t_i)^2] + (Q_0 / 4\pi\lambda_0) \ln 4 \quad (3-62)$$

が得られる。

本研究で求めた測定値に対応させる温度  $T_\lambda$ ,  $T_\kappa$  についての解析方法 [27,66] とは別途に，熱伝導率・熱拡散率の同時測定について，Sun らは熱拡散率の測定値に影響する項目について言及している [67]。この論文の中でブリッジの初期平衡状態の不十分さ及び測定物質の温度依存性に起因する影響について述べているが，その結論として熱拡散率  $\kappa$  に与える温度  $\Delta T$  を  $\Delta T(1 + \chi \Delta T)$  で置き換え，そのときの時刻  $t$  (実際上  $t = 1$  s としている) で， $\Delta T = (Q_0 / 4\pi\lambda) \ln(4\kappa t / a^2 C)$  を用いて計算すると，より確かな熱拡散率を求めることができるとして



いる。しかし本論文による  $T_\lambda, T_\kappa$  の導入がより明解な結論を与えている。

### 3.8.3 対応温度 $T_\lambda, T_\kappa$ の吟味

熱伝導率の測定値に対応させる温度  $T_\lambda = T_0 + \Delta T_\lambda$  は、従来から使われている  $T_m = T_0 + \Delta T_m$  に比べ  $(\phi/\chi)\Delta T_m$  だけ異なる。これは熱伝導率の測定値に対応させる温度は体積熱容量 ( $c_p\rho$ ) の温度依存性  $\phi$  の影響を受けることを意味している。実際の液体試料では概ね  $(\phi/\chi) \approx 1$  と思われるので、この付加的な修正項は大きな影響を生じず、実質的に  $T_m$  を代用しても良いと考えられる。 $\chi=0$  の場合、式 (3-54) で  $\Delta T_\lambda = \infty$  となるが、このときは、熱伝導率が温度に影響されないという意味であるから、対応温度を求めること自体意味をなさない。

熱拡散率の測定値に対応させる温度  $T_\kappa = T_0 + \Delta T_\kappa$  は、慣用的に割り当てていた  $T_0$  とは大きく異なる。 $\Delta T_\lambda$  と  $\Delta T_\kappa$  の関係は、後述する測定の不確かさ解析から (4.4 節) 、

$$(\delta\kappa/\kappa) \approx (\delta\lambda/\lambda) \cdot \ln(4\kappa s/a^2 C) \quad (3-63)$$

の関係が導かれる。仮に  $\phi \approx 0$  の場合を考えて、 $\lambda, \kappa$  の不確かさがすべて特定する温度の曖昧さからくるものと見なせば [式 (3-53) 及び (3-60) を参照]、 $(\delta\lambda/\lambda) \rightarrow \chi\Delta T_\lambda$  及び  $(\delta\kappa/\kappa) \rightarrow \chi\Delta T_\kappa$  であるから、

$$\Delta T_\kappa \approx \Delta T_\lambda \cdot \ln(4\kappa s/a^2 C) = \Delta T_m \cdot \ln(4\kappa s/a^2 C) \quad (3-64)$$

が導かれる。経験的に用いた測定システムの場合、 $(Q_0/4\pi\lambda_0) \approx (0.15 \sim 0.4)$ 、 $\ln(4\kappa_0 s/a^2 C) \approx (7.5 \sim 8.0)$ 、 $t_i = 0.029$  s、 $t_f = 0.98$  s であるが、式 (3-62) の振舞いは上式の  $\Delta T_\kappa$  と  $\Delta T_m$  の関係に整合している。

## 3.9 ブリッジ出力電圧と温度上昇の非線形性

非定常細線加熱法における測定実験では、通常の場合、細線抵抗素子をブリッジ回路の辺抵抗として配置するが、そのときの細線の温度上昇  $\Delta T(t_i)$  をブリッジの偏向電圧  $e(t_i)$  として測定し、回路方程式から求まる細線抵抗変化の式  $\delta R(t_i)/R$  によって  $\Delta T(t_i)$  を計算する。

$$\delta R(t_i)/R(t=0s) = \tilde{X} \cdot e(t_i) / \{1 + \tilde{Y} \cdot e(t_i)\} \quad (3-65)$$

この式で  $\tilde{X}, \tilde{Y}$  はブリッジの構成によって決まる定数である。しかし多くの測定例では、 $\tilde{Y} = 0$  として  $\Delta T(t_i) \propto e(t_i)$  により計算している。しかも細線抵抗の温度係数をブリッジ平衡点 ( $T = T_0$ ) での値に固定し、 $\Delta T(t_i) \propto (1/R)(dR/dT)_{T(t=0s)}$  として計算している場合が多い。厳密な計算のためには、温度上昇  $\Delta T(t_i) = T(t_i) - T(t=0s)$  は個々の温度 (すなわち時刻) における

$\delta R(t_i)/R(t=0\text{ s})$ と細線抵抗の校正曲線

$$R(\vartheta) = R(0^\circ\text{C})(1 + \alpha_T \vartheta + \beta_T \vartheta^2 + \gamma_T \vartheta^3 \dots), \quad (3-66)$$

から個別に求めることが必要である。ここで  $\vartheta/^\circ\text{C} = T/\text{K} - 273.15$  である。

### 3.10 Deming の最小二乗法による取得データの回帰分析

非定常細線加熱法で測定した細線の温度応答信号  $\Delta T(t)$  は式 (3-15) に従う。正確な測定を行うためには、取得した一組のデータ  $\{t_i, \Delta T(t_i)\}$  をこの式に数理統計学的方法を用いて回帰分析を行い、目的とする回帰パラメータとして熱伝導率と熱拡散率を求めることが重要である。しかし通常に行われているのは、データ  $\{t_i, \Delta T(t_i)\}$  を、理想モデルの応答式  $\Delta T(t_i) = (Q_0/4\pi\lambda)\ln(4\kappa t_i/a^2 C)$  に回帰分析を行い、しかもそのときに、変数を  $Y_i = \Delta T(t_i)/K$ ,  $X_i = \ln(t_i/s)$  と置き換え、直線  $y = C_1 x + C_2$  [  $C_1 = Q_0/4\pi\lambda$ ,  $C_2 = (Q_0/4\pi\lambda)\ln(4\kappa \cdot s/a^2 C)$  ] に当てはめ、 $C_1$ ,  $C_2$  を回帰パラメータとして求めている。

このように、元の式が非線形である場合に変数を変換して直線回帰に置き換えて計算を行うことは、元の個々のデータがもっていた重み（個々のデータの貢献度）を変化させてしまい、数理統計学的に誤った結果を導く。もしこのように変数変換を行う場合には、個々のデータに変数の変換により変化するデータの重みを新たに定義し与える必要がある。

一般に取得したデータを目的の関数に最小二乗法（method of least squares）を用いて相関することは、すべての変数に不確かさ（誤差）があるとして、残差平方和、

$$S = \sum w_i v_i^2 = \sum (w_{x_i} v_{x_i}^2 + w_{y_i} v_{y_i}^2) \quad (3-67)$$

を最小にすることである。ここで、 $w_i$ ：測定値の重み、 $v_{x_i}$ ： $X_i$  の残差、 $v_{y_i}$ ： $Y_i$  の残差である。

本研究では、一般的な重み付き最小二乗法として、Deming の方法を採用し、非線形の応答式 (3-15) への回帰分析法に従うこととした [38,68,69]。この解析法を採用することにより、本論文 2.4.2 項(i)で言及した、等間隔時刻  $t_i$  でデータのサンプリングを行い、 $X_i = \ln(t_i/s)$  と変数変換したときに解析で得られる測定値に対応させる温度に偏りを生じさせる問題が起らない。

## 第4章 新しい測定技術の実験的検証

### 4.1 3端子細線抵抗セルによる測定システム

液体の熱伝導率と熱拡散率の高品質・高精度な測定技術として非定常細線加熱法を取り上げ、本論文3章でこの測定技術の問題点とその影響について述べ、技術の改善を行うための補正方法等を提案し、測定技術として確立した。この新しい測定技術を実験的に検証するため、第1段階として、細線抵抗センサーとして長短2本の細線抵抗 ( $R_L$  及び  $R_S$ ) を用い、測定ブリッジとして Wheatstone ブリッジを用いた測定システムを設定した [57,70]。

#### 4.1.1 3端子細線抵抗セル

本測定システムで用いた測定セルを図 4.1 に示す。従来の方法 (2.5.3 項参照) では多くの場合  $R_L$  と  $R_S$  を独立した細線により設定しているが、この実験では長さ約 190 mm の細線の途中にポテンシャル端子を設け、1本の細線を  $R_L$  と  $R_S$  の2つの抵抗に分けている。これは従来の方式のセル (図 2.14) に比べ構造が単純であり、 $R_L$  と  $R_S$  の細線の張力を同一にすることができ、 $R_L$  と  $R_S$  の張力の違いにより、測定結果に持ち込まれる偏りや不確かさの増加を避ける利点がある。このセルの細線には抗張力の大きな、直径  $20\ \mu\text{m}$  (公称値) のタングステン線を使用した。タングステンの抵抗温度係数は比較的大きく ( $\sim 3 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}$ )、センサーとして問題はない。しかし通常の半田による接着が困難なため、最初にタングステン線表面に、電気メッキの方法で適当な厚さの銅の被膜を作成し、その後に両端の電流端子部分とポテンシャル端子の部分だけを残し他の部分の銅を薬品で除去した。細線抵抗を張るフレームは硬質ガラスで作っており、細線を電流端子に半田を用いて接着してある。その内の下部の端子は適度のばねを介して細線の弛みが生じるのを防いでいる。細線抵抗は図に示すように  $R_S$  と  $R_L$  の間を中継端子とした

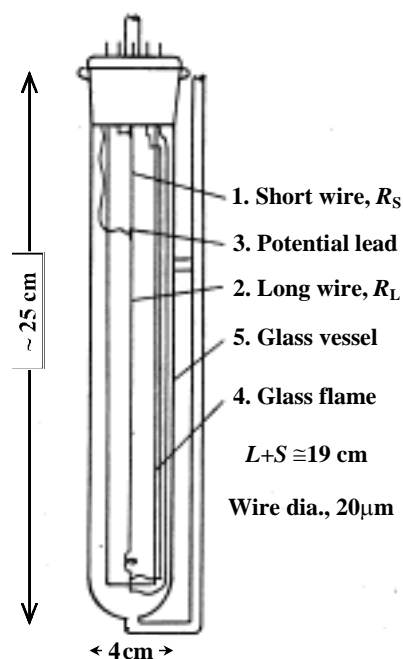


図 4.1 3端子細線抵抗セル

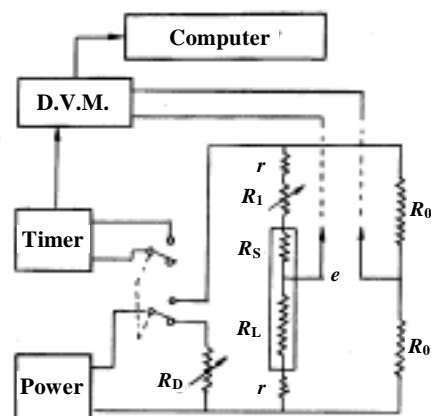


図 4.2 Wheatstone ブリッジ回路

3端子抵抗体を形成し、それぞれ細線の有効長さは、 $R_S$ に対し $S = (29.33 \pm 0.04)$  mm、 $R_L$ に対し $L = (155.54 \pm 0.04)$  mmである。またその抵抗値は20°Cにおいて、 $R_L + R_S \approx 47 \Omega$ となっている。

#### 4.1.2 測定ブリッジ

本測定システムに用いたブリッジは図4.2に示すWheatstoneブリッジで、辺抵抗は $R_0 = 100 \Omega$ に設定してある。ブリッジの平衡条件、

$$(R_1 + R_S + r)R_0 = (R_L + r)R_0 \quad (4-1)$$

において、 $r$ はブリッジボックスから細線セルまでのリード線抵抗で、 $R_1$ はブリッジの平衡をとるための最小量 $1 \text{ m}\Omega$ のダイヤル可変抵抗器(YEW-2793-01)である。この測定システムで測定実験を行ったとき、 $R_L$ と $R_S$ の抵抗-温度関係式が、

$$\delta R_W / R_W(0^\circ\text{C}) = \delta R_L / R_L(0^\circ\text{C}) = \delta R_S / R_S(0^\circ\text{C}) = 1 + \alpha_T \vartheta + \beta_T \vartheta^2 + \gamma_T \vartheta^3 \dots \quad (4-2)$$

のように等しいと見なして、細線の温度上昇 $\Delta T (= T - T_0)$ による抵抗変化率は次式で与えられる。ただし、ここで $\vartheta / ^\circ\text{C} = T / \text{K} - 273.15$ である。

$$\delta(\Delta T) = \frac{R_W(T) - R_W(T_0)}{R_W(T_0)} = \frac{R_T(T_0)v}{\{R_L(T_0) - R_S(T_0)\} - R_W(T_0)v} \quad (4-3)$$

ここで、図4.2で駆動電源を定電圧源(電圧 $V_0$ )又は定電流源(電流 $I_0$ )とした場合、

$$\text{定電圧源の場合: } \begin{cases} R_T(T_0) = 2\{R_L(T_0) + r\} \\ R_W(T_0) = R_L(T_0) + R_S(T_0) \\ v = e / V_0 \end{cases} \quad (4-4a)$$

$$\text{定電流源の場合: } \begin{cases} R_T(T_0) = 2\{R_L(T_0) + R_0 + r\} \\ R_W(T_0) = R_L(T_0) + R_S(T_0) \\ v = e / I_0 R_0 \end{cases} \quad (4-4b)$$

である。ここで、 $e$ はブリッジの出力電圧である。

このとき細線で発生する熱流束の強さ(ジュール熱)は、

$$Q(t) = Q_0 \left\{ 1 + \left( 1 - 2 \frac{R_W}{R_T} \right) \delta(\Delta T) + \left( \frac{R_W}{R_T} \right) \left( 3 \frac{R_W}{R_T} - 2 \right) \delta^2(\Delta T) + \dots \right\}$$

$$= Q_0[1+A\cdot\Delta T(t)+B\cdot\Delta T^2(t)+...] \quad (4-5)$$

となる。式 (4-2) 及び (4-3) から  $\Delta T(t)$  を, 式 (4-2) 及び (4-5) から  $A, B$  をそれぞれ求める。

#### 4.1.3 実験的確認

式 (4-2) に示す細線の抵抗温度関係式を最初に求めておく必要がある。ブリッジの抵抗値は可変抵抗  $R_1$  を除いてあらかじめ決めてあり,  $R_L, R_S$  の値はセルを設置する液体恒温槽の温度測定によって計算により求める。この測定システムの健全性の確認として, 熱伝導率の標準物質として推奨されている Toluene について測定を行った [57,70]。ブリッジを駆動する電源は定電圧源を用いた。データ採取の条件は,  $t_D = 0.01$  s,  $t_1 = 0.02$  s,  $\Delta t_S = 0.05$  s,  $N = 20$  個である。表 4.1 は 1 つの測定結果に対する解析シートを示している。取得データ  $\{t_i, \Delta T(t_i)\}$  を Deming の最小二乗法により回帰分析して,  $T_m = T_0 + (1/2)\{\Delta T_i + \Delta T_f\} = 295.017$  K (=21.867 °C) において,  $\lambda = (0.13109 \pm 5) \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $\kappa = (8.369 \pm 10) \times 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  が得られている。

表 4.1 3 端子細線抵抗セルによる Toluene の測定データ及びその解析結果の例

index $i$	$t_i/s$	$\Delta T_m(i)/K$	$\Delta T_C(i)/K$	$[\Delta T_m(i) - \Delta T_C(i)]/K$
1	0.019407	0.99732	0.99696	0.00036
2	0.069969	1.36726	1.36782	-0.00057
3	0.120064	1.52167	1.52200	-0.00032
4	0.170103	1.62109	1.62105	0.00001
5	0.220125	1.69463	1.69418	0.00045
6	0.270139	1.75233	1.75218	0.00016
7	0.320148	1.80050	1.80024	0.00027
8	0.370155	1.84127	1.84128	-0.00001
9	0.420161	1.87720	1.87709	0.00011
10	0.470165	1.90906	1.90885	0.00021
11	0.520168	1.93778	1.93739	0.00039
12	0.570171	1.96334	1.96330	0.00004
13	0.620173	1.98678	1.98702	-0.00024
14	0.670175	2.00890	2.00890	0.00001
15	0.720177	2.02899	2.02919	-0.00020
16	0.770178	2.04826	2.04812	0.00014
17	0.820180	2.06569	2.06586	-0.00017
18	0.870181	2.08273	2.08254	0.00019
19	0.920182	2.09792	2.09829	-0.00037
20	0.970183	2.11292	2.11320	-0.00028

Analyzed Values:  $\lambda = (0.13109 \pm 5) \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $\kappa = (8.369 \pm 10) \times 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ .

Condition of Experiment:  $\vartheta_0 = 20.3115$  °C;  $\vartheta_m = \vartheta_0 + \Delta\vartheta_m = 21.867$  °C;  $A = -5.70 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ;  $B = -1.742 \times 10^{-4} \text{ K}^{-2}$ ; Supplied Voltage,  $V = 3.383$  V; Current (wire),  $I_w = 42.91$  mA;  $Q_0 = 0.464$  W/m; Initial Values calculated by  $\Delta T = (Q_0/4\pi\lambda)\ln(4\kappa t/a^2 C)$ , ( $\lambda_i = 0.12985 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $\kappa_i = 4.351 \times 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ).

表 4.2 3 端子細線抵抗セルによる Toluene の測定結果

$\vartheta_m / ^\circ\text{C}$	$\lambda / \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\kappa / 10^{-8} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
10.428	0.13617(14)	9.90(07)	0.076
10.577	0.13593(07)	9.33(03)	0.103
10.870	0.13626(21)	9.87(10)	0.153
11.240	0.13572(05)	9.10(02)	0.222
20.737	0.13232(12)	8.95(05)	0.076
20.959	0.13250(11)	8.97(05)	0.103
20.886	0.13198(09)	8.62(04)	0.104
21.197	0.13226(10)	9.00(05)	0.158
21.337	0.13156(05)	8.22(02)	0.186
21.557	0.13157(05)	8.39(02)	0.226
21.557	0.13145(05)	8.34(02)	0.226
21.867	0.13109(03)	8.37(01)	0.282
22.277	0.13119(02)	8.77(01)	0.319
23.722	0.13079(16)	8.85(07)	0.076
23.947	0.13074(08)	9.64(04)	0.102
23.867	0.13016(09)	8.27(04)	0.103
24.192	0.13046(07)	9.22(03)	0.159
24.741	0.13047(05)	9.25(02)	0.228
24.584	0.13032(09)	9.16(09)	0.229
24.990	0.12986(04)	8.97(04)	0.303
25.758	0.13086(18)	9.99(09)	0.075
25.798	0.12983(20)	8.42(09)	0.076
25.923	0.13051(12)	9.28(06)	0.106
26.196	0.12980(11)	9.09(05)	0.155
26.754	0.12951(04)	9.11(02)	0.227
27.022	0.12943(09)	8.82(04)	0.305

The numbers in parentheses following the values are the numerical values of the standard uncertainties, where,  $\vartheta_m = \vartheta_0 + (1/2) \{ \Delta\vartheta(t_i) + \Delta\vartheta(t_f) \}$  [ $\vartheta_0$ , Bath Temperature;  $t_i, t_f$ : Initial & Final time of Data acquisition of  $\Delta T(t)/\text{K}$  ( $=\Delta\vartheta(t)/^\circ\text{C}$ )]

る。この熱伝導率の値は、4.2 節で述べる実験システムで測定した Toluene に対する回帰式 (4-20a) からの計算値  $\lambda = 0.13140 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (21.867 °C) と非常に近く、その差は 0.2 % である。

Deming の方法による回帰分析では、繰返し演算を行うので回帰パラメータの初期値が必要となる。このため最初に、近似式  $\Delta T(t) = (Q_0/4\pi\lambda)\ln(4\kappa t/a^2C)$  をもとに回帰分析を行った。このデータの場合、得られた初期値は  $\lambda_i = 0.1298 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $\kappa_i = 4.35 \times 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  であった。この Wheatstone ブリッジによる実験システムでは、細線で発生する熱流束の温度依存性を与える項は、式 (4-5) の  $\delta(\Delta T)$  に比例する係数が  $(1-2R_W/R_T) \approx R_S/R_L \approx S/L$  であるので、 $A = -5.7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ,  $B = -1.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-2}$  と小さく、これによる補正は  $A$  の効果が 0.2 %,  $B$  の補正項が 0.02 % である。しかし 4.2 節で述べるようにブリッジの構成の違いによりこの影響は大

きくなり、特に電源が定電流源の場合には顕著な影響を与えるので重要な補正項目となる。

この実験で得られた熱伝導率の測定結果を表 4.2 に示す。測定値への割り付け温度としてここでは、 $T_m = T_0 + (1/2)\{\Delta T_i + \Delta T_f\}$ を与えてある。測定した熱伝導率の値と幾つかの参照値(回帰式) [50,71~73]とを図 4.3 に示した。

本研究で得られた熱伝導率の値は Hase ら [73], Nagasaka ら [50] の

直線回帰式に 10 °C での値を除いて、室温付近で良い一致を示している。熱拡散率の測定については、高精度で行うためには、3.4.4 項で述べるようにブリッジの初期平衡条件の達成が重要である。本実験システムのブリッジの構成は、 $(R_L - R_S)$  に対する可変部分を可変抵抗  $R_1$  で直接打ち消す方法であり、本実験では相対的な  $\delta R / (R_L - R_S)$  の分解能とブリッジの平衡条件を検出時の出力をナルデテクタ (Leeds & Northrup 9838) で感度良く検出できなかった。再現性の良い安定な測定を行うためにはこの平衡条件の検出感度を向上する必要があるので、本項で述べた測定システムを用いた測定においては、熱拡散率についての再現性と測定の正確さを深く追求しなかった。

従来の研究者による測定セルは多くの場合  $R_S$  と  $R_L$  を独立した細線として製作している。しかし研究の第 1 段階として実験システムで導入した 1 本の細線を途中で  $R_S$  と  $R_L$  に分離するセルの方式による実験によっても、測定結果が示すように細線の太さが一様である限り優れた方法と見なすことができる。このシステムで得られた熱伝導率の測定値はほぼ 1% の不確かさで測定が達成したものと判断できる。

#### 4.2 4 端子細線抵抗セル及びダブルブリッジによる測定システム—その 1—

熱伝導率・熱拡散率の高安定・高分解能の同時測定を達成するためには、前項の実験に用いた 3 端子抵抗セルを用いたブリッジ系では、重要な測定の初期条件を与えるブリッジ平衡条件の検出感度の不足、さらに 2.5.3 項で述べた  $R_L$ ,  $R_S$  抵抗方式の短所を克服する必要がある。このために新たに 4 端子細線抵抗セルの導入による新たな測定システムを設定

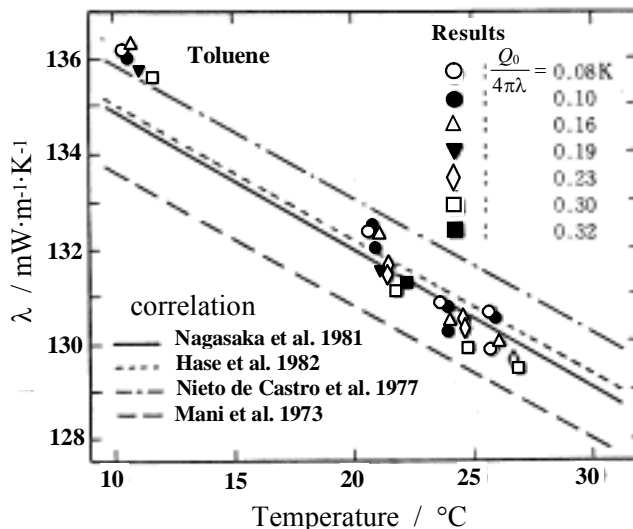


図4.3 3 端子細線抵抗セルによる Toluene の測定値及びその参考値[50,71~73]

した。4端子細線抵抗素子を設定するために回路構成の変更が必要であり以下に述べるダブルブリッジを用いたシステムに変更した[26,74]。

#### 4.2.1 4端子細線抵抗セル

図 4.4 はガラス製容器に設定した4端子細線抵抗の主要部分を示したもので、細線支持枠をステンレス製のものと加工性セラミックスのものとの2つのセル（名称はそれぞれセル AD，セル CF）を製作した。細線は白金でその直径は公称値 20  $\mu\text{m}$  である。細線の支持法はこれまでに様々な方法が検討されているが、ここでは、両端に直径が 0.2 mm の銀線で作成したコイル状のばねで、弛まない程度に張力を与えている。電流端子（ばね）を枠に固定するねじは、硬質テフロン製で枠の上下で互いに逆ねじになっており、細線の弛みを防ぐための長さの調節に対して細線が捻れないよう

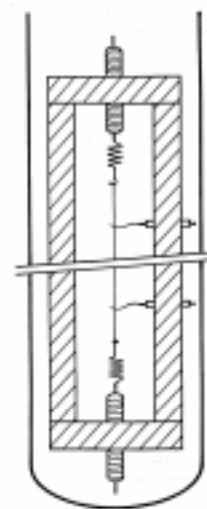


図 4.4 4端子細線抵抗セル—その1—

にしてある。なお実験に際して、コイルに過渡的なステップ電流が流れることによって生じるとされる、コイルのばね的性質と電磁氣的相互作用が原因となる振動等や細線の弦振動などの影響は、液体試料の場合に無視しうるものと考え、本実験研究では特別な検討を行っていない。

4端子細線抵抗では細線の途中に電圧端子を溶接する必要がある。ここではコンデンサに蓄えた電気エネルギーを用いてスポット溶接を行った。図 4.5 はその方法の模式図を表している。このセルでは、細線直径が 20  $\mu\text{m}$  で、電圧端子線は 15  $\mu\text{m}$  の白金線を用いている。この溶接作業は顕微鏡のもとで、特別に製作した微動装置に取り付けたタングステンを研磨したエッジで、2本の細線を交差させて挟み、スイッチの切り替えでコンデンサ ( $C = 50 \mu\text{F}$ ) に蓄えた電荷を放電させる原理的に簡単な方法である。しかしこの作業は最適条件の電荷量（コンデンサと電圧の組み合わせ）を設定することが難しく、顕微鏡による観察の下に試行錯誤的に溶接作業を行った。

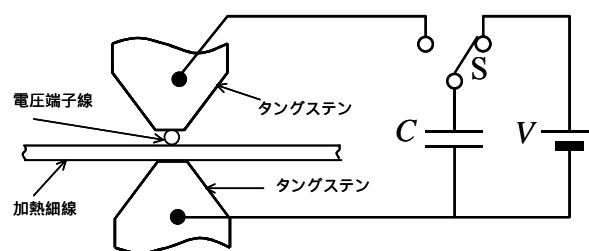


図 4.5 細線のスポット溶接の模式図



細線の電圧端子間の長さ  $L_e$  と電流端子部分及び電圧端子部分の有効長さは、He-Ne レーザの標準波長で校正された読み取り感度  $1\ \mu\text{m}$  のマグネスケール（商品名：Magnescale）を用いて測定を行った。電圧端子間の長さの不確かさは  $\delta L_e/L_e < 0.02\%$  と見積もられる。加熱細線の有効直径  $2a$  は、細線のサンプルを用いて、 $\Delta m_s = \pi a^2 \cdot \Delta l \cdot \rho_{Pt}$  から求めた。ここで、 $\Delta m_s = (2.006 \pm 0.002)\ \text{mg}$ 、 $\Delta l = (298.5 \pm 1.0)\ \text{mm}$ 、 $\rho_{Pt} = 2.145 \times 10^4\ \text{kg/m}^3$ （文献値[3]）として、 $2a = 19.973\ \mu\text{m}$  が得られた。この値の標準不確かさ（包含係数  $k_p = 1$ ）は  $0.2\%$  と見積もられる。これらを合わせて、セルの仕様を表 4.3 に示す。

表 4.3 4 端子細線抵抗セル—その 1—の仕様

	AD cell	CF cell
Length between potential leads, $L_e/\text{mm}$	151.12	132.61
Diameter of wire, $2a/\mu\text{m}$	19.973	19.973
Diameter of potential leads, $2a'/\mu\text{m}$ (nominal)	15	15
Resistance per unit length ( $0^\circ\text{C}$ )/ $\Omega \cdot \text{m}^{-1}$	329.36	328.90
Distance from wire to wall, $b/\text{mm}$	$\approx 5$	$\approx 5$
Frame	Stainless steel	Macor and Teflon

非定常細線測定法で重要な要素は細線の熱流束  $Q_0$  の計算と温度の測定素子となる部分の抵抗—温度の関係を表す校正式を精度良く求めることである。この式の決定は Toluene を満した測定セルを恒温液槽に設置し、細線温度を代用する温度として、セル容器の近傍に設置した  $25\ \Omega$  白金カプセル型抵抗温度計（Chino R800-1）を基準に、自動ブリッジ（ASL F18）により  $-0.5\ ^\circ\text{C} \sim 45\ ^\circ\text{C}$  の範囲で行った。セル AD 及び CF に対する校正式は以下のようを得られた。

$$R_{AD}/\Omega = 49.78682[1+(3.74533 \pm 0.00069) \times 10^{-3}(T/\text{K}-273.15) - 7.148 \times 10^{-3}(T/\text{K}-273.15)^2 + 1.37 \times 10^{-9}(T/\text{K}-273.15)^3] \quad (4-6)$$

$$R_{CF}/\Omega = 43.61454[1+(3.74424 \pm 0.00157) \times 10^{-3}(T/\text{K}-273.15) - 6.516 \times 10^{-3}(T/\text{K}-273.15)^2 + 1.58 \times 10^{-9}(T/\text{K}-273.15)^3] \quad (4-7)$$

ここで、両式の当てはめの標準不確かさは、 $R_{AD}$  に対し  $\sigma_{AD} = 0.07\ \text{m}\Omega$ 、 $R_{CF}$  に対し  $\sigma_{CF} = 0.18\ \text{m}\Omega$  である。

この校正式をもとに細線の直径測定の整合性を確かめた。計算により、AD セル細線の単位長さ当たりの抵抗値は  $20\ ^\circ\text{C}$  で  $353.94\ \Omega/\text{m}$ 、CF セルについては  $353.45\ \Omega/\text{m}$  となる。一方白金の抵抗率は、関係式  $\rho_{Pt}(\text{electrical}) = \pi a^2 \cdot (R_W/L_e)$  を用いて、AD セルに対し  $11.09 \times 10^{-8}$

$\Omega \cdot m$ , CFセルに対し  $11.08 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$  となる。これは文献[3]に掲載された純粋の白金に対する参照値  $10.6 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$  ( $20^\circ C$ ) に整合している。通常の場合、金属の抵抗率は経歴としての汚染や歪みにより純粋のものより大きくなる傾向にある。したがってこの計算結果から分かるように上記に求めた細線の直径  $2a$  は実際の値に整合しているものと思われる。

#### 4.2.2 測定ブリッジ及びシステム

前節で述べた図 4.2 に示す構成での Wheatstone ブリッジでは、測定の初期条件となるブリッジの平衡条件を正確に確保することに難点があった。そこで新たに 4 端子細線抵抗をブリッジの辺に配置するため図 4.6 に示すようなダブルブリッジを構成した。このブリッジでは可変抵抗  $R_a$  を幾つかの安定な固定抵抗への切り替えと図 4.2 で使用した可変抵抗  $R_1$  と同じものを  $R_a$  の一部分として設定してある。これにより図 4.2 の配置に比べ、

ブリッジの平衡条件を得るための可変抵抗の分解能が大幅に改善された。大まかな計算で、 $R_a$  の  $1 m\Omega$  の変化は加熱細線の温度の  $0.2 mK$  の変化に相当する。またブリッジは切り替えにより、定電圧源及び定電流源の双方で駆動できるようにしてある。

定電圧源による駆動では電源に直列抵抗  $R_s$  を配置しているが、これはリード線抵抗や電源の内部抵抗の不確かさを小さくするために意図的に、内部抵抗及び配線リード線抵抗より大きな定まった値の抵抗 ( $R_s = 100 \Omega$ ) を挿入してある。また並列抵抗  $R_M$  は電源の負荷がダミー抵抗  $R_D$  からブリッジへのスイッチの切り替えによる一瞬の回路の無負荷状態に起因する電圧変化の発生を緩和するためあらかじめ負荷 ( $R_M = 50 \Omega$ ) を与えてある。

定電流源による駆動においても、ブリッジの負荷が  $R_D$  からブリッジに切り替わる瞬時の負荷抵抗無限大になる不具合を避けるために、あらかじめ負荷抵抗として  $R_M = 1000 \Omega$  を挿入してある。

ブリッジの各辺は、 $R_c \cong 1000 \Omega$ ,  $R_0 \cong 48.82 \Omega$  で、 $R_b \cong 5.48 \Omega$ ,  $R_d \cong 5.33 \Omega$ ,  $R_g \cong 0.542 \Omega$  であらかじめ詳しく測定してあり、可変抵抗器 (YEW-2793-01) を改造した抵抗ボックスの中にこれらの抵抗を組み込んである。細線抵抗は、 $R_W$  が電圧端子間 (有効部分) の抵抗、 $r_{W1}$  及び  $r_{W2}$  が両端にある電流端子と電圧端子間の抵抗、 $r_{P1}$  及び  $r_{P2}$  が電圧端子のリード部

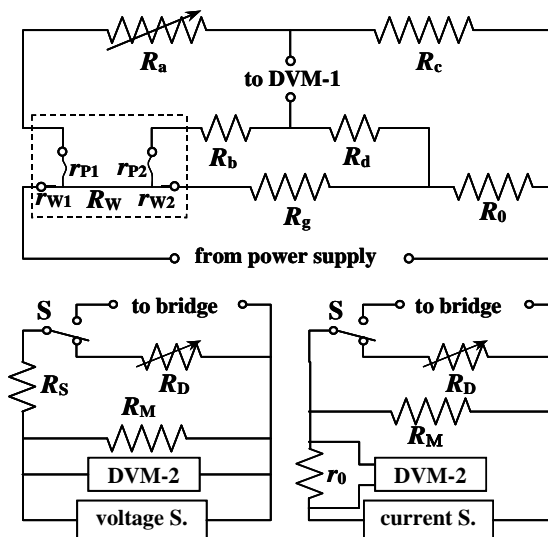


図 4.6 4 端子細線抵抗用のダブルブリッジ

分の抵抗である。このブリッジの平衡条件は、式 (4-1) に代わって、

$$\frac{R_W R_c - R_0 R_a}{R_a R_d - R_b R_c} = \frac{R_g}{R_b + R_d + R_g} \quad (4-8)$$

となり、別の表現によると、

$$\frac{R_a}{R_c} = \frac{R_W + k_B R_b}{R_0 + k_B R_d}, \quad k_B = \frac{R_g}{R_g + R_b + R_d} \quad (4-9)$$

となる。式 (4-9) の意味は、図 4.6 に示すダブルブリッジは、辺抵抗 ( $R_W + k_B R_b$ ) 及び ( $R_0 + k_B R_d$ ) で置き換えた Wheatstone ブリッジに等価であることを示している。ただしこの式で、 $R_b$  には  $r_{p2}$  を含み、 $R_g$  には  $r_{w2}$  を含むように与えている。 $r_{w1}$  及び  $r_{w2}$  の値は、式 (4-6) 及び (4-7) から計算した  $R_W$  の値と各部分の細線の長さを比例配分して与え、その温度上昇も  $R_W$  と同じ条件で (時間の関数として) 変化するとして計算する。 $r_{p1}$  及び  $r_{p2}$  の値は室温であらかじめ測定してあり、より正確に求めるためには白金の抵抗の温度依存性により補正する。また以下の諸式で必要な  $R_a$  の値は、平衡条件の式 (4-9) より求める。

式 (4-3) に対応して、このブリッジにおける細線の温度上昇による抵抗変化率は、

$$\begin{aligned} \delta(\Delta T) &= \frac{R_W(T) - R_W(T_0)}{R_W(T_0)} \\ &= \frac{v \cdot \{Z_0 \cdot (R_a + R_c) + R_S \cdot (R_a + R_c + Z_0)\} / \{R_W(T_0) \cdot (R_a + R_c + R_S)\}}{R_c / (R_a + R_c + R_S) - v} \quad (\text{定電圧源}) \quad (4-10) \end{aligned}$$

$$= \frac{v \cdot \{Z_0 \cdot (R_a + R_c) + (R_M + R_S) \cdot (R_a + R_c + Z_0)\} / \{R_W(T_0) \cdot (R_a + R_c + R_M + R_S)\}}{R_c / \{(R_a + R_c + R_M + R_S)\} - v} \quad (\text{定電流源}) \quad (4-11)$$

で与えられる。ここで、

$$Z_0 = R_W(T_0) + R_0 + k_B(R_b + R_d) \quad (4-12)$$

は、細線から抵抗  $R_0$  への経路の  $T = T_0$  における実効抵抗である。また、図 4.6 で示す駆動電源として、定電圧電源 (電圧  $V_0$ ) 又は定電流源 (電流  $I_0$ ) を選んだ場合の規格 (無次元) 化した出力電圧は、

$$v = e/V_0 \quad : (\text{定電圧源}) \quad (4-13)$$

$$v = e/I_0 R_M : (\text{定電流源}) \quad (4-14)$$

となる。また式 (4-11) の  $R_S$  は、4 端子細線抵抗の電流端子部分の細線抵抗  $r_{W1}$  に相当する。その他の抵抗  $r_{P2}$  は  $R_b$  に、 $r_{W2}$  は  $R_g$  にそれぞれ含まれる。

実験開始時点 ( $\Delta T = 0$ ) での細線中に発生する熱流束  $Q_0$  は、

$$Q_0 = \left\{ \frac{R_a + R_c}{(R_a + R_c) \cdot R_S + Z_0(R_a + R_c)} \right\}^2 R_W(T_0) \cdot V_0^2 \quad : (\text{定電圧源}) \quad (4-15)$$

$$Q_0 = \left\{ \frac{(R_a + R_c) \cdot R_M}{(R_a + R_c)(R_S + R_M) + Z_0(R_a + R_c)} \right\}^2 R_W(T_0) \cdot I_0^2 \quad : (\text{定電流源}) \quad (4-16)$$

となる。細線で発生する熱流の温度 (時間) 依存式は、式 (4-5) と同じ形式で、

$$Q(t) = Q_0 \{ 1 + (1 - 2X_Q) \cdot \delta(\Delta T) + X_Q \cdot (3X_Q - 2) \cdot \delta^2(\Delta T) + \dots \} \quad (4-17)$$

となり、ここで、

$$X_Q = \frac{(R_a + R_c + R_S) \cdot R_W}{\{Z_0 + R_a + R_c\} \cdot R_S + Z_0 \cdot (R_a + R_c)} \quad : (\text{定電圧源}) \quad (4-18)$$

$$X_Q = \frac{(R_a + R_c + R_S + R_M) \cdot R_W}{(Z_0 + R_a + R_c)(R_S + R_M) + Z_0 \cdot (R_a + R_c)} \quad : (\text{定電流源}) \quad (4-19)$$

であり、完全な定電流源 ( $R_M \rightarrow \infty$ ) として駆動すれば、式 (4-19) は、 $X_Q \rightarrow R_W / (Z_0 + R_a + R_c)$  となり、 $Q(t)$  は大きな温度 (時間) 依存性が現れる。

#### 4.2.3 測定システムの整合性の検証

図 4.6 で示したシステムで実験手順を説明する。通常の場合、駆動電源として定電圧源を用いた。ブリッジの出力電圧は最小読み取り値 100 nV のデジタル電圧計 DVM-1 (ADVANTEST : TR6861) によって測定する。ブリッジに加える電圧又は電流の値は、DVM-2 (HP-3456A) で測定する。初期平衡条件の恒温槽の温度  $T_0$  は白金抵抗温度計で校正された水晶温度計 (HP-2804A) を用いて読み取り限度 0.1 mK で測定する。1 回の測定では時系列データの個数を通常の場合 20 個として、DVM-1 の内部メモリに蓄える。データの DVM-1 からのコンピュータへの取り込み、電源電圧・電流および温度の測定や取り込んだデータから熱伝導率・熱拡散率を得る一連の作業はコンピュータにより GP-IB 制御を組み込んだ N88-Basic プログラムによって行った。Deming の最小二乗法を含めたプログ

ラムのリストを資料として本論文に添付した。本項における実験結果の解析は、3.8 節で述べた $\lambda$ 及び $\kappa$ への割り付け温度 $T_\lambda$ 及び $T_\kappa$ の採用は行っておらず、 $T_m$ 及び $T_0$ を用いている。

このシステムでは図 4.6 において、まず水銀リードリレーS をブリッジ側に切り替え、細線に 0.3 mA 程度の微弱電流を正負に手で切り替えながら  $R_a$  を変化させて平衡状態を見つけ、その後 S をダミー抵抗  $R_D$  側に切り替えて電源の電圧又は電流を所定の値に設定する。実験開始はまずプログラムをスタートさせ、準備完了後に手で S を投入し、電源をダミー抵抗からブリッジ側に切り替える、このスイッチ S は 2 回路になっており、スイッチ投入信号の 1 つは DVM-1 にデータ採取開始信号となり、他方が電源からブリッジへの電力供給回路となる。

(a) 定電流源駆動による測定

図 4.6 に示す定電流電源を用いた測定の回路構成で、 $R_M$  及び  $R_a+R_c$  が充分大きければ、細線抵抗  $R_w$  を流れる電流は一定値となる。しかし前述したようにスイッチ切り替えの急激な負荷インピーダンス変化による電源出力の過渡的な変動を緩和するために  $R_M = 1000 \Omega$  と設定した。測定システムの性能の確認として Toluene を試料として実験した解析結果を表 4.4 に示す。

この例では、 $t_D = 0.02 \text{ s} + t_{D0}$  ( $t_{D0} = 0.00022 \text{ s}$ )、 $t_I = 0.02 \text{ s}$ 、 $\Delta t_S = 0.06 \text{ s}$ 、 $N = 20$  個として実験を行った (図 3.4 参照)。ここで  $t_{D0}$  は DVM-1 の取り扱い説明書 (仕様) に示されているデータ採取を開始するトリガが加えられた直後から実際にデータを取り込み始める時間遅れの値を採用した。この設定条件で、 $t_D$  に  $100 \mu\text{s}$  の偏り又はばらつきがあるとすると、熱拡散率の測定値に約 1% の影響を与える。(後述の 4.4.2 項を参照)。定電流源から供給された電流は 71.11 mA、そのうち細線に流れる電

流は 61.32 mA で、細線に加える熱流束は  $Q_0 = 1.33345 \text{ W/m}$  となる。この設定で熱流束  $Q(t)$  の温度 (時間) 依存性を与える係数は、 $A = 2.98 \times 10^{-3} / \text{K}$ 、 $B = -1.967 \times 10^{-6} / \text{K}^2$  となる。このときの測定結果と回帰式との差を示したのが図 4.7 で、この回帰分析から得られた測定値は、 $\lambda = (0.13079 \pm 0.004) \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (電圧端子からの熱流出に対する補正 0.08 % を施した結果: 3.5 節参照) 及び  $\kappa = (9.03 \pm 0.02) \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

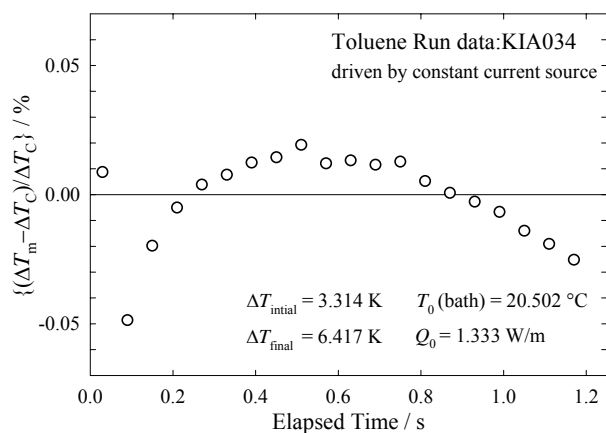


図4.7 定電流源駆動による Toluene の測定: 細線温度上昇 $\Delta T$  の回帰式からの相対偏差

表 4.4 定電流源により駆動された Toluene の測定データとその解析結果の例

index	$t_i$ /s	$\Delta T_i$ /K	$\Delta T_{Ci}$ /K	$(\Delta T_i - \Delta T_{Ci})$ /K
1.	0.02972	3.31382	3.31353	0.00029
2.	0.09011	4.25449	4.25656	-0.00207
3.	0.15019	4.68711	4.68804	-0.00093
4.	0.21022	4.97131	4.97157	-0.00025
5.	0.27024	5.18337	5.18317	0.00020
6.	0.33025	5.35250	5.35210	0.00041
7.	0.39026	5.49340	5.49272	0.00068
8.	0.45026	5.61400	5.61319	0.00081
9.	0.51027	5.71967	5.71857	0.00110
10.	0.57027	5.81293	5.81224	0.00070
11.	0.63027	5.89731	5.89653	0.00078
12.	0.69028	5.97386	5.97317	0.00069
13.	0.75028	6.04419	6.04342	0.00077
14.	0.81028	6.10860	6.10828	0.00032
15.	0.87028	6.16855	6.16851	0.00004
16.	0.93028	6.22456	6.22473	-0.00017
17.	0.99028	6.27703	6.27745	-0.00042
18.	1.05028	6.32618	6.32707	-0.00089
19.	1.11028	6.37272	6.37394	-0.00122
20.	1.17029	6.41673	6.41835	-0.00162

Cf.:  $t_i$ , Elapsed time;  $\Delta T_i$ , Measured temperature rise of wire at the time  $t_i$ ;  $\Delta T_{Ci}$ , Regression value of  $\Delta T$  at the time  $t_i$

Analyzed values:  $\lambda = 0.13089(4)$  W/(m·K) and  $\kappa = 9.032(21) \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s, where the numbers in parentheses following the values are the numerical values of the standard uncertainties in regression referred to in corresponding last digits.

Initial values:  $\lambda_i = 0.12527$  W/(m·K) and  $\kappa_i = 7.430 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s

$A = 2.981 \times 10^{-3}$  /K,  $B = -1.967 \times 10^{-6}$  /K<sup>2</sup>,  $Q_0 = 1.33345$  W/m

$I_S$  (supplied to bridge) = 71.11 mA,  $I_W$  (hot-wire) = 61.32 mA

$T_0$  (bath) = 293.652 K (=20.502 °C),  $T_m = 298.517$  K (=25.367 °C)

(参照温度は $\kappa$ に対し $\vartheta_0 = 20.502$  °C,  $\lambda$ に対し $\vartheta_m = 25.367$  °C) である。もし同じデータを用いて、 $\Delta T = (Q_0/4\pi\lambda) \ln(4\kappa t/a^2 C)$  に回帰分析を行うと、 $\lambda = 0.1253$  W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>,  $\kappa = 7.43 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> が得られる。これは $\lambda$ に対し4.5%,  $\kappa$ に対し21.5%と大きく異なっている。また一方において細線加熱率  $Q(t)$  のフィードバック効果を見捨て、係数を  $A=B=0$  とし、解析すると、 $\lambda = 0.12669$  W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>,  $\kappa = 8.08 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> が得られる。このことは、 $\lambda$ に対して3.3%,  $\kappa$ に対して11.8%の大きな差をもった値として計算されることを示している。

この測定システムに定電圧電源を適用した場合の測定結果(本項(b)参照)によると、結果をまとめた回帰式(4-20a)による値は $\vartheta_m = 25.367$  °Cにおいて $\lambda = 0.13076$  W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, 回帰式(4-20b)による値は $\vartheta_0 = 20.502$  °Cにおいて $\kappa = 9.11 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> となる。定電流源駆動により測定した値は上記の計算結果に対し、 $\lambda$ は0.02%,  $\kappa$ は0.9%の差となり定電流源

駆動による結果と定電圧源駆動による結果は一致していると見なすことが出来る。

通常の場合、20  $\mu\text{m}$  の細線に対し、電流値  $I_W=61.32 \text{ mA}$  は大き過ぎる電流と考えられるが、このときの  $A$  及び  $B$  による補正効果は顕著に現れ注目すべき結果となっている。以上から得られる結論として、3.3 節で述べた実際の実験条件を組み入れた測定方程式 (3-15) を用いることは、不確かさ (偏り) の小さな測定を目指す上で非常に重要である。またある種の非定常細線加熱法による測定で、直接に一定電流を細線に流し、その温度を加熱細線に接触させた熱電対を用いて、あるいは端子間の電圧降下を直接測定し、細線の抵抗値の変化を温度の変化として測定が行われているが、このような実験システムでは特に大きな補正が必要になる。

#### (b) 定電圧源駆動による測定

図 4.6 で示す回路で  $R_S = 0$  とすれば、ブリッジに対して理想的な定電圧電源駆動による測定となる。しかし、4.2.2 項で述べたように  $R_S = 100 \Omega$  に設定してあり、さらに負荷をダミー抵抗  $R_D$  からブリッジに切り替える過渡時間で無負荷になることによる電圧出力への影響を軽減するために常時負荷として  $R_M = 30 \Omega$  を設定してある。

表4.5 定電圧電源駆動による Toluene の測定結果：各種偏り要因を無視した回帰分析により得られた値。括弧で示された数値の末尾の値は最終桁に対応する回帰の標準不確かさ

	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
Fully corrected	0.13132(3)	8.99(1)
Values from $\Delta T = (Q_0/4\pi\lambda)\ln(4\kappa t/a^2C)$	0.12808	7.83
Values putting $A = B = 0$	0.12988(2)	8.67(1)
Without correcting for timing (cf.§ 3.3.3)	0.13105(8)	8.86(4)
Values putting $\tilde{Y} = 0$ in eq.(3-65)	0.13213(3)	9.17(2)
Without correction for $\Delta T(t)$ of $r_{W1}$ and $r_{W2}$	0.13123(3)	9.00(1)
Using fixed value $(1/R)(dR/dT)_{T=T_0}$ when converting $\delta R/R$ to $\Delta T$	0.13147(3)	9.02(1)

Condition of Experiment;  $\vartheta_0 = 20.3115 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\vartheta_m = \vartheta_0 + \Delta\vartheta_m = 21.867 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $A = 1.64 \times 10^4 \text{ K}^{-1}$ ;  $B = -4.07 \times 10^{-6} \text{ K}^{-2}$ ;  $V = 10.5646$ ;  $I_W = 49.18 \text{ m}$ ;  $Q_0 = 0.858 \text{ W/m}$   
The numbers in parenthese following the values of  $\lambda$  and  $\kappa$  are the numerical values of the standard uncertainties in regression referred to in corresponding last digits.

この回路構成での実験のデータ採取条件を  $t_D = 0.02 \text{ s} + t_{D0}$ ,  $t_1 = 0.02 \text{ s}$ ,  $\Delta t_S = 0.05 \text{ s}$ ,  $N = 20$  個として実験を行った。この条件で行った実験結果は定電流源駆動で行ったものとほぼ同様であった。表 4.5 にその代表的な測定結果について、これまでに述べた各種の補正項の影響の大きさを示す。この例では  $A = 1.64 \times 10^4 \text{ K}^{-1}$ ,  $B = -4.07 \times 10^{-6} \text{ K}^{-2}$ ,  $T_0 = 293.65 \text{ K}$  ( $\vartheta_0 = 20.500 \text{ }^\circ\text{C}$ ),  $T_m = 296.692 \text{ K}$  ( $\vartheta_m = 23.542 \text{ }^\circ\text{C}$ ),  $V = 10.5646 \text{ V}$ ,  $I_W = 49.18 \text{ mA}$ ,  $Q_0 = 0.858 \text{ W/m}$  である。この表に示した数値に付随した括弧内の数値は、該当する量の最終桁に対する回

帰分析値の標準不確かさを示している。この測定における最終結果は、 $\lambda = 0.13132 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  及び  $\kappa = 9.03 \times 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  である。同じ採取データを  $\Delta T = (Q_0/4\pi\lambda)\ln(4\kappa t/a^2C)$  に回帰して得られた値は、 $\lambda = 0.12808 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  及び  $\kappa = 8.67 \times 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  であり、最終値に比べ  $\lambda$  について 2.5 %、 $\kappa$  について 15 % それぞれ異なっている。その他いずれの補正も熱伝導率及び熱拡散率の測定結果に系統的な差を与える。時刻補正に関して、この測定では、 $t_D = 0.02 \text{ s}$  であるので、最初のデータは  $t = 0.02 \text{ s}$  から  $0.04 \text{ s}$  の間の積分値となる。この補正を行わない場合には  $\lambda = 0.13105 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  となり最終結果より 0.21 % 小さい値となる。また条件として  $t_D = 0.01 \text{ s}$  とした実験ではこの値は 0.45 % となる。ブリッジの出力  $v$  と細線の抵抗変化率  $\delta R/R(T_0)$  の非線形関係を見捨て、式 (3-62) で  $\tilde{Y} = 0$  とすると、 $\lambda = 0.13213 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  となり 0.6 % 大きい値となる。 $\delta R/R(T_0)$  から  $\Delta T(t)$  に変換する際に、細線抵抗の温度係数を  $T = T_0$  における値  $(1/R)(dR/dT)$  に固定して得られる値は、 $0.13147 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  となり、0.11 % 大きく計算される。また細線の電流端子部分の抵抗  $r_{W1}$  及び  $r_{W2}$  を  $T = T_0$  での値に固定して解析すると、 $r_{W1}$  及び  $r_{W2}$  を  $\Delta T(t)$  に等しい温度として逐次計算して得られた結果より 0.07 % 小さくなる。

図 4.8 は定電圧電源駆動による測定例で、測定値と回帰式による計算値の相対偏差を示している。この例では回帰分析により、 $\vartheta_m = 45.009 \text{ }^\circ\text{C}$  及び  $\vartheta_0 = 42.052 \text{ }^\circ\text{C}$  において、 $\lambda = 0.13105(4) \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、 $\kappa = 8.49(2) \times 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  が得られている。ただし、数値末尾の括弧内の値は、回帰分析における最終桁に相当する標準不確かさを示している。図 4.7 及び 4.8 が共通的に示している偏差の形は、回帰に用いる応答関数式 (3-15) が実際の応答とは異なっていることを示している。この原因としては種々の補正項に示されている要因とその複合された要因が考えられるが、その内で最も大きな要因としては、式 (3-15) が熱伝導率及び熱拡散率を温度に依存しないと見な

した式であり、実際には 3.8 節で示したように温度の影響を受けることである。

実験はセル AD 及び CF によって行ったが、4 端子細線抵抗のブリッジの上での配置の違いにより測定値に偏りが生じる可能性がある。これを確認するためにそれぞれのセルについて調べた。以下において、セル AD に対する測定結果をセット A 及び D、セル CF に対する結果をセット C 及び F と表示する。セット A と

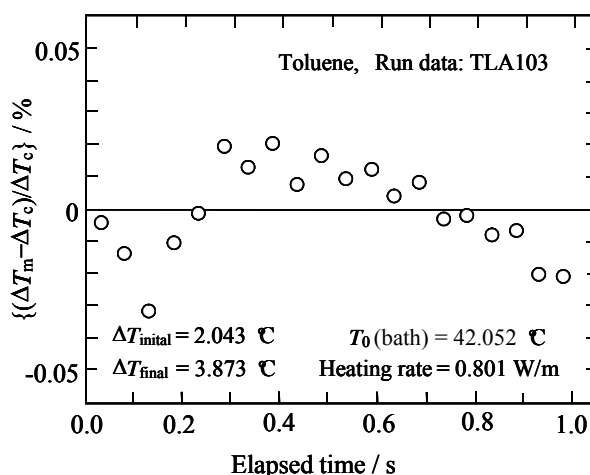


図4.8 定電圧源駆動による Toluene の測定：細線温度上昇  $\Delta T$  の回帰式からの相対偏差



表した結果は、セル AD の 4 端子細線抵抗をブリッジに設定するときの姿勢すなわち、 $r_{w1}$  (セルの上側) を図 4.6 で左に配置し、 $r_{w2}$  (セルの下側) を右に配置した状態 (正常モード) で、セット D はブリッジ上で抵抗の左右を入れ替える配置 (反転モード) になるようにした測定結果であり、セル CF に対するセット C 及び F についても同じ意味である。図 4.9 に示すのは、1 つの平衡温度 ( $T_0 = 42.054^\circ\text{C}$ ) で 3 つの熱流束  $Q_0$  に対する、それぞれセルの設定の違いでの熱伝導率の測定結果である。ただし、 $\Delta T_m = (1/2)\{\Delta T(t_i) + \Delta T(t_f)\}$  の値は  $Q_0$  の値に比例するので、この図では  $Q_0$  の代わりに、 $T_m = T_0 + \Delta T_m$  を横軸にとっている。実線で示した直線は後述する Toluene の  $0^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$  での測定結果から導かれた直線回帰式 (4-20a) の値である。この図で分かることは、セル AD の場合に対して、セット A と D の値は、小さな  $Q_0$  すなわち小さな  $\Delta T_m$  に対して若干の有意な差が認められるが、大きな  $Q_0$  すなわち大きな  $\Delta T_m$  に対してはその差は小さい。セル CF ではセット C と F の間に有意な差が認められるがその平均値は直線回帰式に近い。このように各モードでの測定は再現性に優れているが若干の姿勢差が存在する。これは 4 端子細線抵抗セルの製作に精密さが必要であることを示している。

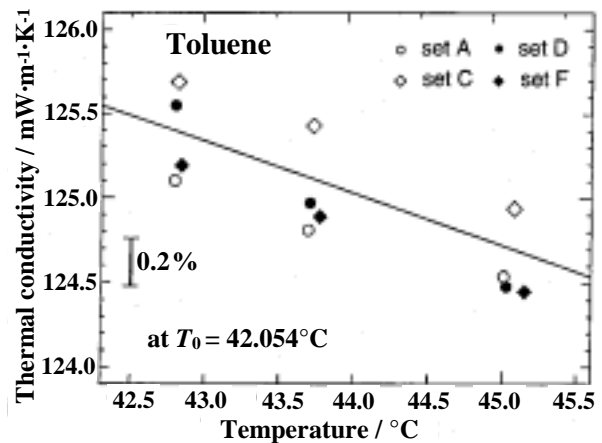


図4.9 熱伝導率の測定値(Toluene)と投入熱流に依存する  $T_m = T_0 + (1/2)\{\Delta T_i + \Delta T_f\}$  との対応関係。実線は式 (4-20a) による計算値

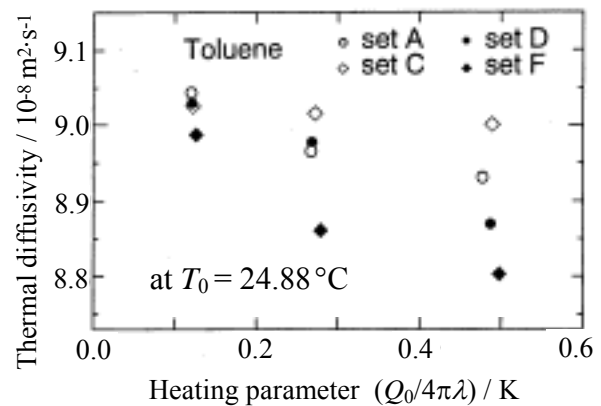


図4.10 熱拡散率の  $T_0 = 24.88^\circ\text{C}$  における測定値 (Toluene) と細線加熱パラメータ ( $Q_0/4\pi\lambda$ ) との対応関係

非定常細線加熱法による熱拡散率の測定値には、従来行われていた方法に従って温度  $T_0$  を対応させた [29]。しかし恒温槽を温度  $T_0 = 24.88^\circ\text{C}$  に設定した実験結果は図 4.10 で示されるように一定値を示さなかった。傾向として  $Q_0$  を  $4\pi\lambda$  で規格化した細線加熱パラメータ ( $Q_0/4\pi\lambda$ ) の増加と共に直線的に測定値が小さくなり、この ( $Q_0/4\pi\lambda$ ) 依存性は熱伝導率の温度依存性より大きい。したがって、3.8 節に述べたように熱拡散率の測定値に割り当てる温度は  $T_0$  でなく別の温度を割り当てる必要があり、4.3 節以降に示す熱伝導率及び熱拡散率の測定結果の解析に対しては理論的に導いた式 (3-54) 及び式 (3-61) による温度  $T_\lambda$  及び  $T_\kappa$  を適用する。

#### 4.2.4 Toluene と *n*-Heptane に対する絶対測定

液体の熱伝導率に関する標準物質として水と Toluene が第 1 次標準, *n*-Heptane が第 2 次標準としてそれぞれ IUPAC から推奨されている [5]。また *n*-Heptane の熱容量は国際カロリメトリ会議 (USA, 1949) により標準物質として認知されているので [3,75], 熱伝導率と熱拡散率の同時測定技術の確かさと測定値の確かさを検証するために Toluene と *n*-Heptane を測定試料として選んだ。

測定は図 4.6 に示したダブルブリッジを駆動する定電圧源駆動の回路で  $R_S = 100 \Omega$ ,  $R_M = 30 \Omega$  とし, データの採取条件としては,  $t_D = 0.02 \text{ s} + t_{D0}$ ,  $\Delta t_S = 0.05 \text{ s}$ ,  $t_1 = 0.02 \text{ s}$  に設定し, 大気圧又は飽和圧力のもと, 温度  $0^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$  の範囲で測定を行った。このときに用いた 2 つの試料は, 共に吸光分析用特級試薬 (キシダ化学) (純度 99% の表示値) で, Toluene については残留水分が 0.03 % 以下とされ, *n*-Heptane については残留水分等の表示がなかった。熱伝導率・熱拡散率の値に特に大きく影響を与える不純物は水分と考えられるので, 測定セルに充填する前にモレキュラーシーブ (3A 1/16) で試料の脱水を行った。測定は 1 つの設定温度  $T_0$  に対し, 3 種類の加熱条件で, セル AD 及び CF について, 4.2.3 項 (b) で述べたようにそれぞれに対し正常モード, 反転モードで行った。その測定結果を表 4.6 及び 4.7 に示す。データの区別はセルのセッティングの違いを示す A 又は D 及び C 又は F で区別してある。

測定結果の平均値としてこれらのデータに基づいた直線回帰式は以下のように求められた。ただし, ここでは熱伝導率  $\lambda$  に対し, 温度  $\vartheta_m$  を対応させ, 熱拡散率  $\kappa$  に対しては  $\vartheta_0$  を対応させてある。3.8 節で述べた割り付け温度  $\vartheta_\lambda / ^\circ\text{C} = T_\lambda / \text{K} - 273.15$  及び  $\vartheta_\kappa / ^\circ\text{C} = T_\kappa / \text{K} - 273.15$  を用いた場合に比べ,  $\lambda$  に対しての差は無視できる程度であるが,  $\kappa$  に対しては測定物質の温度係数に依存するが, ほぼ 1 % 程度の差が生じる (4.3 節参照)。

##### Toluene

$$\lambda / \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0.13855(08) - 3.070(27) \times 10^{-4} (\vartheta / ^\circ\text{C}) \quad (4-20a)$$

$$\sigma_{\bar{\lambda}} / \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cong \{(4 \times 10^{-5})^2 + (2.7 \times 10^{-6} \Delta\vartheta / ^\circ\text{C})^2\}^{1/2} \quad (4-20a')$$

$$\kappa / 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 9.730(28) - 0.0303(10) \times 10^{-4} (\vartheta / ^\circ\text{C}) \quad (4-20b)$$

$$\sigma_{\bar{\kappa}} / 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cong \{(0.014)^2 + (0.00010 \Delta\vartheta / ^\circ\text{C})^2\}^{1/2} \quad (4-20b')$$

##### *n*-Heptane

$$\lambda / \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0.129\,09(10) - 3.029(36) \times 10^{-4} (g/^{\circ}\text{C}) \quad (4-21a)$$

$$\sigma_{\lambda} / \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cong \{(4 \times 10^{-5})^2 + (3.6 \times 10^{-6} \Delta\theta / ^{\circ}\text{C})^2\}^{1/2} \quad (4-21a')$$

$$\kappa / 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 8.422(28) - 0.0174(10) \times 10^{-4} (g/^{\circ}\text{C}) \quad (4-21b)$$

$$\sigma_{\kappa} / 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cong \{(0.014)^2 + (0.00010 \Delta\theta / ^{\circ}\text{C})^2\}^{1/2} \quad (4-21b')$$

ここで、 $\sigma_{\lambda}$ 及び $\sigma_{\kappa}$ は回帰式で計算した $\lambda$ 及び $\kappa$ に対する値（すなわち平均値）の標準不確かさを示す。ここで $N$ をデータ数として、 $\sigma_{\lambda} = \sigma_{\lambda} / \sqrt{N}$ ,及び $\sigma_{\kappa} = \sigma_{\kappa} / \sqrt{N}$ で与えられる。ただし $\Delta\theta / ^{\circ}\text{C} = g / ^{\circ}\text{C} - 25 = T / \text{K} - 298.15$ である（不確かさ解析についてはISO Guide:GUM[76]参照）。

図 4.11 及び 4.13 は表 4.7 及び 4.8 に示した Toluene 及び *n*-Heptane の熱伝導率の測定値に対する回帰式 (4-20a) 及び (4-21a) からの相対偏差を IUPAC の推奨値[5]及びこれまでに報告された測定値（回帰式）と共に示している[50,77,78]。Toluene の熱伝導率については、式 (4-20a) は IUPAC の推奨式に非常に近い。また温度係数は若干異なるが、その他の表示式もそれぞれの不確かさの範囲で整合していると考えられる。さらに本実験での Toluene の測定に関して言及すると、表 4.6 の測定データは、2つの異なった時期に異なったロットの試料について得た測定であり、これら値の分布は2つのグループに分かれ、その間に平均として 0.5 % の有意な差が見受けられる。*n*-ヘプタンの熱伝導率は、IUPAC 推奨値と約 1 % の差があるが、Nagasaki・Nagashima の結果[50]とは良い一致が見られる。また図 4.12 及び 4.14 は熱拡散率について同様の表示をしているが、熱拡散率には信頼性の高い参照すべき文献値が不足しており本測定値のみを示した。

さらに参考として示した図 4.15 は IUPAC 推奨値の基礎になった Toluene の測定値[31,42,50,72]及び本結果を IUPAC 推奨値からの相対偏差として示している。IUPAC 推奨値を含め参照値として示した値は、温度目盛 IPTS-68 によって表されており、本測定は ITS-90 に基づいている。もし参照値を ITS-90 による値に変換すれば、この実験温度範囲で測定値は約 0.03 % だけ大きな値となるが、この量は小さいので無視した。

#### 4.2.5 基準温度 25 °C での測定結果の比較

物理化学では物性値や標準状態に対する基準温度として 25 °C (=298.15 K) が使われる。表 4.8 は回帰式から求めた熱伝導率 $\lambda$ 、熱拡散率 $\kappa$ 及び密度 $\rho$ を介して $\kappa = \lambda / c_p \rho$ によって計算した定圧比熱容量  $c_p$  の値、及びそれらの温度係数を適当と思われる文献値[3,5,79~81]と共に示している。ここで用いた密度は 25 °C において、ピクノメータ法により筆者が測

表4.6 システム-その1-で得られた Toluene の測定結果。A,D,C,F はブリッジでのセルの配置の違い。 $\vartheta_0/^\circ\text{C}$  は恒温槽の設定温度でここでは熱拡散率に割り当てる。 $\vartheta_m/^\circ\text{C}$  は $(\vartheta_0/^\circ\text{C})+(1/2)\{\Delta T(t_i)+\Delta T(t_f)\}/\text{K}$  で定義した温度でここでは熱伝導率に割り当てる。

Setting	$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_m/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
A	21.732	22.176	0.13215	9.212	0.0761
A	21.732	22.427	0.13189	9.159	0.1191
A	21.732	23.274	0.13151	9.074	0.2642
A	21.732	24.742	0.13112	8.995	0.5153
D	21.732	22.178	0.13202	9.132	0.0764
D	21.732	22.426	0.13198	9.155	0.1188
D	21.732	23.272	0.13154	9.054	0.2639
D	21.732	24.755	0.13106	8.932	0.5178
C	21.732	22.187	0.13221	9.061	0.0781
C	21.732	22.422	0.13182	8.976	0.1186
C	21.732	23.269	0.13180	9.088	0.2678
C	21.732	24.812	0.13144	9.063	0.5261
F	21.732	22.203	0.13185	9.194	0.0806
F	21.732	22.458	0.13186	9.288	0.1239
F	21.732	23.351	0.13138	9.118	0.2770
F	21.732	24.884	0.13091	9.019	0.5386
C	21.732	22.423	0.13195	9.254	0.1181
C	21.732	23.273	0.13171	9.205	0.2632
C	21.732	24.765	0.13128	9.113	0.5179
F	21.732	22.457	0.13183	9.204	0.1239
F	21.732	23.336	0.13139	9.149	0.2744
F	21.732	24.880	0.13093	9.085	0.5375
A	2.406	2.826	0.13779	9.746	0.0712
A	2.406	3.053	0.13773	9.701	0.1097
A	2.406	3.845	0.13742	9.660	0.2437
A	2.406	5.233	0.13690	9.517	0.4789
A	2.406	3.045	0.13770	9.719	0.1082
C	2.406	3.056	0.13791	9.690	0.1102
C	2.405	3.875	0.13743	9.663	0.2488
C	2.407	5.292	0.13701	9.555	0.4882
D	2.406	3.061	0.13777	9.707	0.1109
D	2.406	3.861	0.13743	9.621	0.2466
D	2.406	5.260	0.13699	9.535	0.4831
F	2.405	3.087	0.13749	9.696	0.1155
F	2.405	3.914	0.13710	9.631	0.2556
F	2.405	5.366	0.13670	9.581	0.5003
C	2.405	3.045	0.13787	9.771	0.1083
C	2.405	3.851	0.13734	9.660	0.2449
C	2.405	5.252	0.13685	9.498	0.4823
F	2.405	3.079	0.13748	9.756	0.1141
F	2.405	3.900	0.13709	9.654	0.2533
F	2.405	5.326	0.13674	9.448	0.4953
A	40.309	41.042	0.12575	8.675	0.1266

表 4.6 の続き

Setting	$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_m/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
D	40.310	41.062	0.12582	8.728	0.1298
A	40.309	41.954	0.12544	8.643	0.2842
D	40.310	41.951	0.12541	8.640	0.2835
A	40.309	43.526	0.12495	8.537	0.5557
D	40.311	43.545	0.12488	8.519	0.5589
C	40.310	41.050	0.12642	8.608	0.1283
F	40.310	41.067	0.12615	8.367	0.1318
C	40.310	41.948	0.12617	8.292	0.2856
F	40.311	41.994	0.12573	8.290	0.2936
C	40.310	43.533	0.12581	8.197	0.5619
F	40.311	43.635	0.12544	8.284	0.5783
C	40.313	43.563	0.12577	8.381	0.5643
F	40.313	43.630	0.12552	8.342	0.5761
C	40.313	41.053	0.12667	8.717	0.1281
F	40.311	41.059	0.12560	8.417	0.1303
C	40.314	41.949	0.12597	8.213	0.2853
F	40.312	41.990	0.12515	8.209	0.2932
C	40.314	43.491	0.12601	8.318	0.5523
F	40.312	43.622	0.12465	8.130	0.5775
A	24.882	25.580	0.13006	9.044	0.1198
D	24.883	25.588	0.13008	9.030	0.1209
A	24.882	26.439	0.12972	8.965	0.2673
D	24.883	26.448	0.12974	8.977	0.2685
A	24.883	27.664	0.12938	8.931	0.4769
D	24.884	27.682	0.12928	8.870	0.4803
C	24.883	25.591	0.13039	9.026	0.1216
F	24.884	25.618	0.12996	8.987	0.1261
C	24.883	26.469	0.13009	9.016	0.2719
F	24.884	26.507	0.12959	8.861	0.2790
C	24.883	27.745	0.12981	9.001	0.4898
F	24.883	27.787	0.12916	8.803	0.4987
A	42.052	42.791	0.12510	8.514	0.1282
D	42.053	42.796	0.12555	8.765	0.1282
A	42.052	43.695	0.12481	8.496	0.2846
D	42.053	43.705	0.12497	8.594	0.2857
A	42.052	45.009	0.12454	8.488	0.5116
D	42.053	45.027	0.12448	8.454	0.5148
C	42.053	42.815	0.12569	8.606	0.1320
F	42.053	42.836	0.12519	8.578	0.1357
C	42.052	43.724	0.12543	8.590	0.2828
F	42.053	43.772	0.12489	8.577	0.2974
C	42.053	45.079	0.12494	8.566	0.5225
F	42.053	45.150	0.12445	8.438	0.5360

表4.7 システム-その1-で得られた *n*-Heptane の測定結果。A,D,C,F はブリッジでのセルの配置の違い。 $\vartheta_0/^\circ\text{C}$  は恒温槽の設定温度でここでは熱拡散率に割り当てる。 $\vartheta_m/^\circ\text{C}$  は $(\vartheta_0/^\circ\text{C})+(1/2)\{\Delta T(t_i)+\Delta T(t_f)\}/\text{K}$  で定義した温度でここでは熱伝導率に割り当てる。

Setting	$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_m/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
A	22.342	22.520	0.12252	8.215	0.0312
A	22.342	22.950	0.12191	8.211	0.1064
A	22.342	24.412	0.12111	7.898	0.3627
A	22.342	25.545	0.12052	7.824	0.3711
D	22.340	24.428	0.12060	7.857	0.3662
D	22.339	25.555	0.12024	7.811	0.5639
C	22.339	23.102	0.12191	8.098	0.1338
C	22.339	24.000	0.12164	8.028	0.2905
C	22.339	25.607	0.12108	7.949	0.5718
C	22.340	22.810	0.12189	7.986	0.0829
F	22.340	22.834	0.12163	8.013	0.0870
F	22.341	24.050	0.12210	7.988	0.2991
F	22.341	25.659	0.12146	7.894	0.5811
F	22.341	22.955	0.12257	8.048	0.1078
C	22.341	22.937	0.12322	8.052	0.1046
C	22.341	23.221	0.12315	8.074	0.1538
C	22.341	23.979	0.12287	8.050	0.2863
C	22.341	25.551	0.12237	7.971	0.5612
A	22.342	23.233	0.12167	7.979	0.1563
A	22.342	25.536	0.12069	7.834	0.5611
D	22.342	23.971	0.12138	7.931	0.2858
D	22.342	25.535	0.12070	7.766	0.5611
D	22.342	23.218	0.12171	7.955	0.1536
A	-0.132	0.571	0.12871	8.381	0.1237
A	-0.132	1.343	0.12833	8.353	0.2592
A	-0.132	2.773	0.12778	8.280	0.5113
A	-0.133	0.303	0.12876	8.361	0.0779
D	-0.133	0.541	0.12879	8.438	0.1186
D	-0.133	1.350	0.12845	8.333	0.2608
D	-0.133	2.777	0.12784	8.211	0.5123
D	-0.133	0.311	0.12887	8.340	0.0784
C	-0.133	0.314	0.12980	8.645	0.0779
C	-0.133	0.546	0.12951	8.525	0.1186
C	-0.133	1.362	0.12914	8.474	0.2607
C	-0.133	2.809	0.12867	8.411	0.5127
F	-0.134	0.310	0.12910	8.571	0.0771
F	-0.133	0.569	0.12892	8.524	0.1228
F	-0.134	1.407	0.12852	8.483	0.2687
F	-0.134	2.910	0.12787	8.353	0.5308
F	-0.134	1.601	0.12872	8.578	0.2689
A	12.542	12.996	0.12511	8.265	0.0795
A	12.542	13.243	0.12484	8.212	0.1224
A	12.542	14.108	0.12451	8.186	0.2729
A	12.542	15.626	0.12386	8.070	0.5384

表 4.7 の続き

Setting	$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_m/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
D	12.543	12.995	0.12513	8.250	0.0789
D	12.543	13.259	0.12504	8.282	0.0796
D	12.543	14.116	0.12460	8.173	0.2740
D	12.543	15.636	0.12393	8.019	0.5400
C	12.542	12.995	0.12622	8.409	0.0788
C	12.542	13.239	0.12604	8.334	0.1212
C	12.543	14.113	0.12568	8.264	0.1729
C	12.542	15.636	0.12515	8.173	0.5392
F	12.543	13.026	0.12575	8.451	0.0842
F	12.543	13.270	0.12542	8.352	0.1269
F	12.543	14.172	0.12498	8.270	0.2840
F	12.543	15.753	0.12428	8.126	0.5596
A	35.378	35.884	0.11799	7.867	0.0890
A	35.379	36.143	0.11770	7.774	0.1352
A	35.379	37.081	0.11728	7.695	0.3006
A	35.379	38.728	0.11661	7.552	0.5923
D	35.380	35.868	0.11809	7.741	0.0863
D	35.380	36.142	0.11790	7.726	0.1350
D	35.380	37.084	0.11740	7.614	0.3010
D	35.380	38.739	0.11673	7.499	0.5938
C	35.380	35.876	0.11895	7.915	0.0876
C	35.380	36.157	0.11873	7.967	0.1374
C	35.380	37.094	0.11858	8.011	0.3027
C	35.380	38.772	0.11823	7.948	0.5984
F	35.381	35.884	0.11820	7.834	0.0889
F	35.381	36.175	0.11843	8.114	0.1404
F	35.381	37.156	0.11851	8.176	0.3122
F	35.381	38.866	0.11833	8.161	0.6113
A	27.004	27.477	0.12040	7.959	0.0826
A	27.005	27.740	0.12038	7.956	0.1289
A	27.005	28.657	0.11995	7.901	0.2899
A	27.005	30.257	0.11928	7.771	0.5717
D	27.006	27.475	0.12050	7.875	0.0825
D	27.006	27.755	0.12047	7.940	0.1315
D	27.006	28.662	0.11999	7.851	0.2911
D	27.007	30.268	0.11933	7.718	0.5735
C	27.005	27.504	0.12076	7.981	0.0876
C	27.006	27.752	0.12090	8.074	0.1303
C	27.005	28.689	0.12069	8.084	0.2947
C	27.006	30.313	0.12028	8.072	0.5782
F	27.007	27.510	0.12043	7.933	0.0885
F	27.007	27.782	0.12108	8.297	0.1354
F	27.007	28.737	0.12002	8.002	0.3030
F	27.006	30.401	0.11988	8.038	0.5928
A	44.269	44.780	0.11543	7.750	0.0903

表 4.7 の続き

Setting	$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_m/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
A	44.270	45.069	0.11507	7.563	0.1418
A	44.270	46.025	0.11465	7.505	0.3110
A	44.270	47.721	0.11401	7.395	0.6128
D	44.276	44.796	0.11541	7.683	0.0917
D	44.277	45.060	0.11521	7.568	0.1388
D	44.276	46.035	0.11472	7.475	0.3115
D	44.276	47.739	0.11404	7.329	0.6148
C	44.270	44.782	0.11636	7.848	0.0903
C	44.270	45.063	0.11592	7.678	0.1400
C	44.271	46.060	0.11554	7.669	0.3154
C	44.276	47.788	0.11517	7.638	0.6191
F	44.276	44.795	0.11573	7.667	0.0915
F	44.276	45.098	0.11558	7.725	0.1453
F	44.276	46.114	0.11595	7.981	0.3219
F	44.276	47.888	0.11511	7.781	0.6346
F	44.276	47.888	0.11498	7.716	0.6353

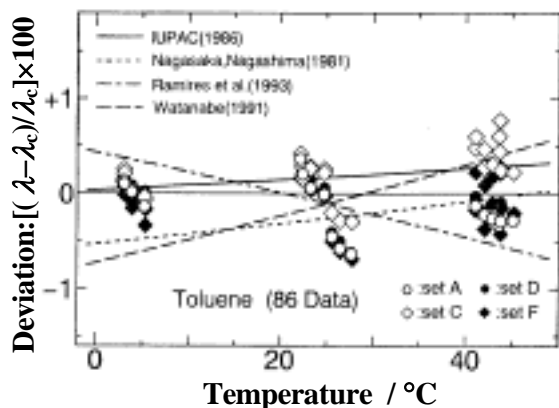


図4.11 Toluene の熱伝導率：回帰式から測定値及び文献値[5,50,77,78]の偏差

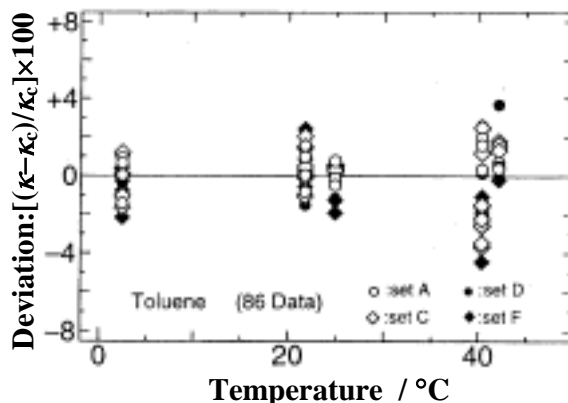


図4.12 Toluene の熱拡散率：回帰式から測定値の偏差(測定値には  $T_0$  を割り付け)

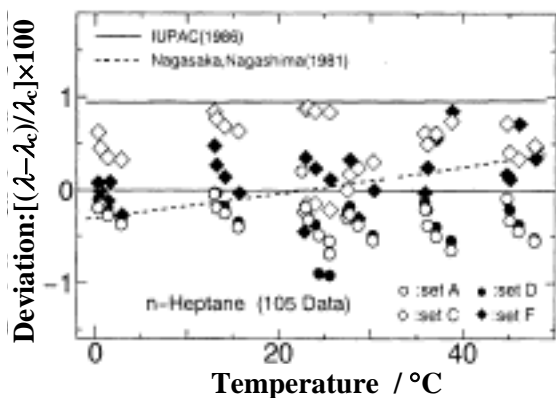


図4.13 *n*-Heptane の熱伝導率：回帰式から測定値及びその他の参考結果[5,50]の偏差

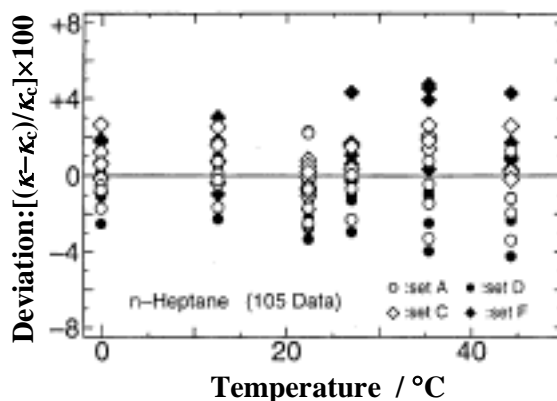


図4.14 *n*-Heptane の熱拡散率：回帰式から測定値の偏差(測定値には  $T_0$  を割り付け)



定した値である。本実験で得られた結果は、熱伝導率及び熱拡散率の温度係数を含め他の文献に示された値と整合しており、また測定セルを含め同じシステムでこの測定に先立って得られた値  $\lambda = 0.13074 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [78] とも有意な差は認められず測定システムの安定性も確保されている。

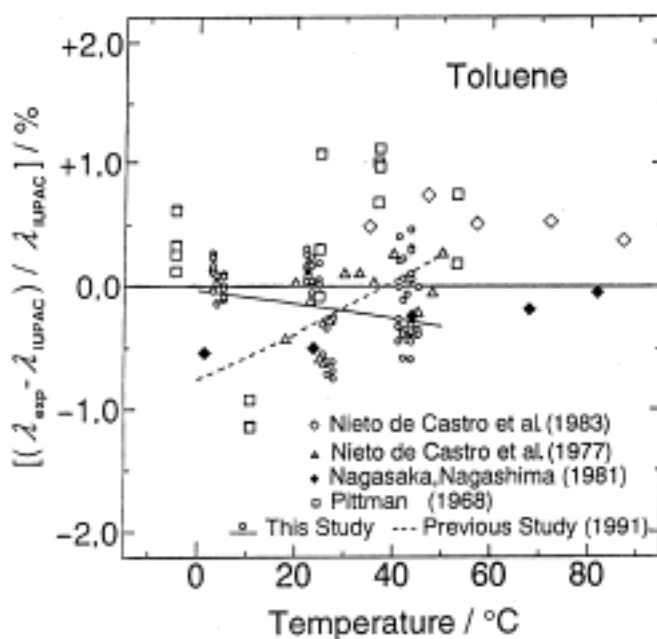


図4.15 Toluene に対する IUPAC 推奨式[5]を基準にした、その基礎データ[31,42,50,72]、本実験値及び既報実験値[78]のIUPAC推奨式からの相対偏差

表 4.8 Toluene 及び *n*-Heptane の基準温度 298.15 K (=25°C) での測定結果の参照値との比較

Toluene		
Present results		
$\lambda / \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		0.130 88
$\kappa / 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$		8.972
$\rho / 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$		0.862 2
$c_p / \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		1.692
$(1/\lambda)(d\lambda/dT) / \text{K}$		$-2.35\times 10^{-3}$
Other data to be compared (with the same units)		
IUPAC value [5]	$\lambda =$	0.131 1
Revised IUPAC value [79]	$\lambda =$	0.130 88
IUPAC value [5]	$(1/\lambda)(d\lambda/dT) =$	$-2.287\times 10^{-3}$
Revised IUPAC value [79]	$(1/\lambda)(d\lambda/dT) =$	$-2.31\times 10^{-3}$
TPRC data [80]	$c_p =$	1.718
Kagaku Binran [3]	$c_p =$	1.76
TPRC data [80]	$(1/c_p)(dc_p/dT) =$	$1.885\times 10^{-3}$
Phys. Sci. Data [81]	$\rho =$	0.862 3
Phys. Sci. Data [81]	$(1/\rho)(d\rho/dT) =$	$-1.096\times 10^{-3}$
Derived value	$(1/\kappa)(d\kappa/dT) =$	$-3.14\times 10^{-3}$ *

表 8 の続き

<i>n</i> -Heptane		
Present results		
$\lambda / \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		0.121 52
$\kappa / 10^{-8} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$		7.988
$\rho / 10^3 \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		0.679 7
$c_p / \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		2.238
$(1/\lambda)(d\lambda/dT) / \text{K}$		$-2.49\times 10^{-3}$
Other data to be compared (with the same units)		
IUPAC value [5]	$\lambda =$	0.122 8
IUPAC value [5]	$(1/\lambda)(d\lambda/dT) =$	$-2.447\times 10^{-3}$
TPRC data [80]	$c_p =$	2.245
<i>Kagaku Binran</i> [3]	$c_p =$	2.242 9
TPRC data [80]	$(1/c_p)(dc_p/dT) =$	$1.620\times 10^{-3}$
<i>Phys. Sci. Data</i> [81]	$\rho =$	0.679 5
<i>Phys. Sci. Data</i> [81]	$(1/\rho)(d\rho/dT) =$	$-1.259\times 10^{-3}$
Derived value	$(1/\kappa)(d\kappa/dT) =$	$-2.85\times 10^{-3}$ *
* : Calculated values by the temperature dependences of the molar heat capacity [80] and density [81] in literatures, and the present results $(1/\lambda)(d\lambda/dT)$ .		

### 4.3 4 端子細線抵抗セル及びダブルブリッジによる測定システムーその 2ー

前項で行った実験の結果、常温常圧における液体の熱伝導率及び熱拡散率の高精度な同時測定技術の確立に 1 つの見通しが得られた。それ故この技術をさらに安定で不確かさを小さくした熱伝導率及び熱拡散率の同時測定手段として発展させ、多くの種類の物質に適用し熱伝導率及び熱拡散率の標準値として活用される熱物性値標準への寄与を果たす目的として研究を遂行した。前項のシステムでは、測定のスウィッチ操作、プログラムの選択等を含め測定者のマニュアル操作によって行っていた。さらに図 4.4 に示した測定セルは約  $100 \text{cm}^3$  程度の試料を必要とし、希少な試料の測定には難点がある。また恒温槽の設定温度も  $0^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$  と限られており、より広い温度範囲での測定が望ましく、セルの形状を小さくすることで、恒温槽中での測定セルの周囲温度の分布を小さくすることにも役立つ。そのためこれらを考慮してより効率と測定精度の測定システムの構築を図った。

#### 4.3.1 4 端子細線抵抗セル

図 4.16 に示す新しい測定セルは、基本的に図 4.4 に示したものと変わらないが、測定試料をできる限り少なく設定できるように全体を小さくした。細線の支持枠・スペーサ・壁を兼ねる部分は加工性セラミックス（商品名：マコール）で作成し、支持枠を受け止める上下の円盤は硬質のフロン樹脂を用いている。セルは AC 及び BD と名付けたともに同じ

形状・大きさのものを2個作成した。細線の直径が公称値  $15\ \mu\text{m}$  の白金線で、電圧端子リードは同じ白金で直径  $10\ \mu\text{m}$  である。細線の長さが短くなると抵抗値の減少と共に測定感度が低下する。それを補償するために細線の直径を  $20\ \mu\text{m}$  から  $15\ \mu\text{m}$  へ変更し抵抗の増加を図った。この実験で用いた測定セルの仕様は表 4.9 に示した。加熱細線の全体長さは  $L_T \approx 112\ \text{mm}$  で、有効な電圧端子間の長  $L_E \approx 105\ \text{mm}$  である。このセルでは細線の弛みを吸収するため旧セルと同様  $0.2\ \text{mm}$  径の銀線で作成したばねを上部の端子のみに設定した。細線の直径  $2a$  は旧セルと同様、関係式  $\Delta m_S = \pi a^2 \Delta l \rho_{Pt}$  によって決定した（記号について 4.2.1 項参照）。表 4.9 には細線の校正係数 ( $\alpha_T, \beta_T, \gamma_T$ ) [式 (3-63) を参照] も合わせて示してある。このセルの細線を囲む壁は内径約  $6\ \text{mm}$  の円筒形をしている。この細線をガラス容器に収めた後のデッドスペースを硬質フロン樹脂の充填によってできる限り少なくした。これによって、この測定セルにより旧セルで必要であった約  $100\ \text{cm}^3$  の試料の体積を  $20\ \text{cm}^3$  程度に小さくすることができた。

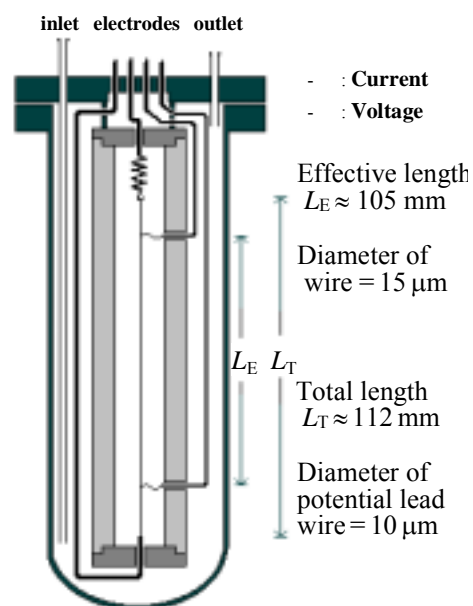


図 4.16 4 端子細線抵抗セル

表 4.9 4 端子細線抵抗セル—その 2—の仕様

Characteristic	Cell	
	AC	BD
Length between potential leads / mm	106.0676	105.6814
Diameter of wire / $\mu\text{m}$	15.253	15.0253
Nominal diameter of potential lead / $\mu\text{m}$	10	10
Approximate distance from wire to wall / mm	3	3
$R_0 (0\ \text{°C}) / \Omega$	58.2166	56.8718
$\alpha_T / (10^{-3}\ \text{K}^{-1})$	3.89429	3.97151
$\beta_T / (10^{-6}\ \text{K}^{-2})$	-6.05894	-6.62401
$\gamma_T / (10^{-10}\ \text{K}^{-3})$	3.29676	7.61703

#### 4.3.2 測定ブリッジ及びシステム

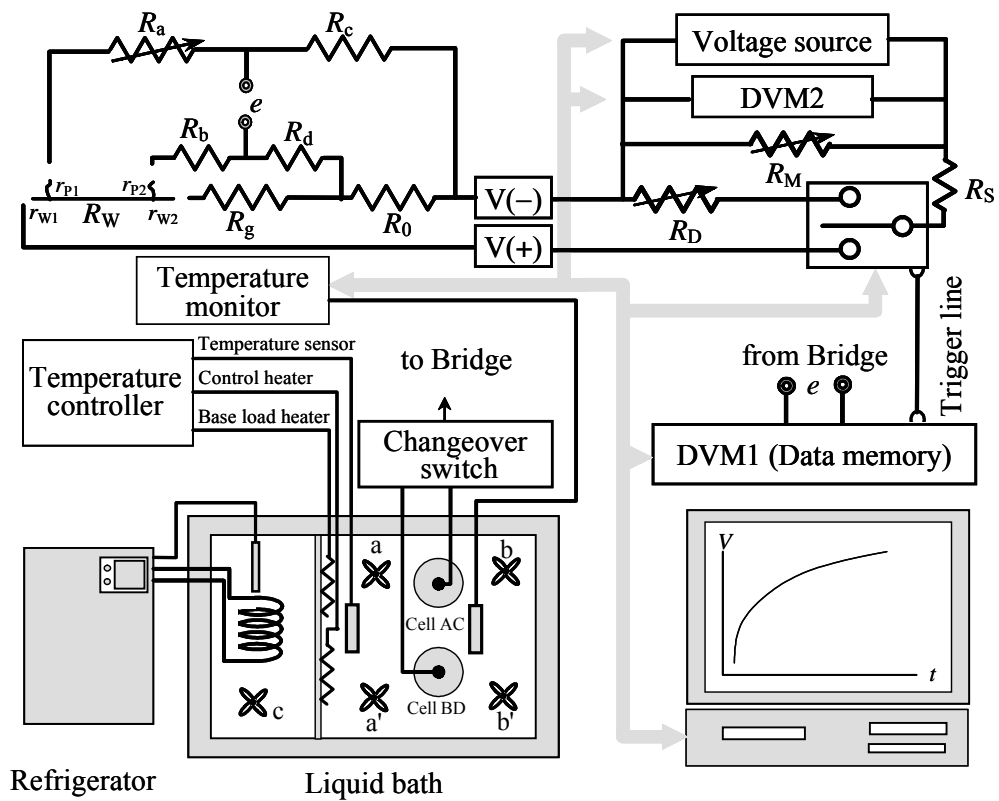


図 4.17 測定システム—その 2—

(a) 測定ブリッジ

ブリッジ本体は図 4.6 に示したものと同一であるが、内部に設定した抵抗  $R_b$ ,  $R_d$ ,  $R_g$ ,  $R_l$  をインダクタンス成分が無視できる温度係数の小さい薄膜金属製の抵抗に変更した。この実験システムの全体を図 4.17 に示す[27]。このシステムでの駆動電源は常に定電圧電源を用いた。

(b) 液体恒温槽

測定温度範囲の拡張と温度安定性を向上させるため、新たにエタノールを媒体とした液体恒温槽を製作した。2 つ製作したセルは、図 4.17 に示す位置に直径 6 cm の円筒状銅ブロックを削り抜いて作った鞘状のホルダー内に挿入してセル周りの温度分布を小さくすることを心がけ、1 つの温度設定でセル AC 及び BD を同じ条件になるようにし、セルの選択は手動によるスイッチの切り替えにより測定が交互に行えるように設置した。温度  $\theta_0$  は約  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  から  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  の範囲でコントロールできるように設定してある。エチルアルコールを温度媒体とした液槽部分は冷却槽部分と恒温槽部分からなっているが、本来は1つの槽で、1 : 2 の割合でアルミニウムの板で冷却槽部分と恒温槽部分に仕切っている。冷却槽側は冷却素子と攪拌器 c が設置されている。冷却器は恒温槽設定温度が室温以下の場合に

On-Off 制御により運転し、室温以上の場合には冷却器の運転は止めて壁への熱伝導により冷却を行う。液槽を仕切るアルミ板の恒温液槽側に 2 回路のヒータ（600 W）が設置してあり、一方がベースロード用ヒータ、他方は PDI 制御用のヒータである。また恒温液槽側には攪拌用の 4 枚羽根プロペラが 1 本のシャフトに 8 個ずつ配置したものを 4 ヶ所設置してあり、その内の片側の 2 本（a, a'）と他方の 2 本（b, b'）はプロペラの角度が互いに逆になっており、強制対流を起こしやすくして一様な温度分布の達成を図った。

#### (c) 制御及び解析プログラム

4.2 節で述べたものと同じデータ採取・解析・制御システムを市販ソフト LabVIEW の上に設定した（4.3.3 項参照）。先のシステムでは、DVM-1 に伝わるデータ取得開始信号と駆動電源がダミー抵抗からブリッジへ切り替わる時刻のトリガ信号を 2 回路のリレーの開閉により得ていたが、2 つの接点の切換わる時刻差に微少な差とばらつきがあった。改良したシステムではブリッジに負荷電流が流れたときの参照信号をデータ採取開始信号に用いることによりこの時刻のばらつきと系統的な差が無視できるように改良した。また手動で順を追って行っていたスイッチ及びコンピュータ操作を全て設定したシーケンスに従い自動的に行うことにした。

#### (d) システムの健全性確認に用いた測定試料

測定に用いた試料は *n*-Heptane, *n*-Pentane 及び *iso*-Pentane の 3 種類である。*n*-Heptane は標準物質として信頼性のある比熱容量（モル熱容量及び密度）の値が得られるのでシステムの確認に好都合であり、*n*-Pentane と *iso*-Pentane は普通に得られる常温で液体となるアルカンの中で最も小さな分子であるので、互いの異性体効果に対する熱物性値（熱伝導率及び熱拡散率）に大きな差が期待できる。この 3 つの試料ともに 4.2.4 項で述べたのと同じくモレキュラシーブで脱水を行った。*n*-Heptane 試料は吸光分析用特級試薬（同仁化学）であり、その純度は 99 % 以上、*n*-Pentane 及び *iso*-Pentane 試料は特級試薬（和光純薬）であり、その純度は 99 % 及び 98 % である。

#### 4.3.3 システムの健全性確認のための測定

測定条件は LabVIEW の画面上から容易に選ぶことができる。図 4.18 は *iso*-Pentane の測定に対する解析画面である。データ採取条件は 4.2.3 項と同じで、画面上で示す積分時間： $t_i = 1 \text{ plc}$ （=20 ms）、サンプリング間隔： $\Delta t_s = 50 \text{ ms}$ 、遅れ時間： $t_D = 20 \text{ ms}$ 、データ個数： $N = 20$  となっている。したがって、採取データに対応する時刻は  $t_i \approx 0.03 \text{ s}$ 、 $t_f \approx 0.98 \text{ s}$  となる。恒温槽の設定温度は  $\vartheta_0 = -16.9707 \text{ }^\circ\text{C}$  で、 $\vartheta_m = \vartheta_0 + \Delta \vartheta_m = -15.4185 \text{ }^\circ\text{C}$  となる。また回路帰還係

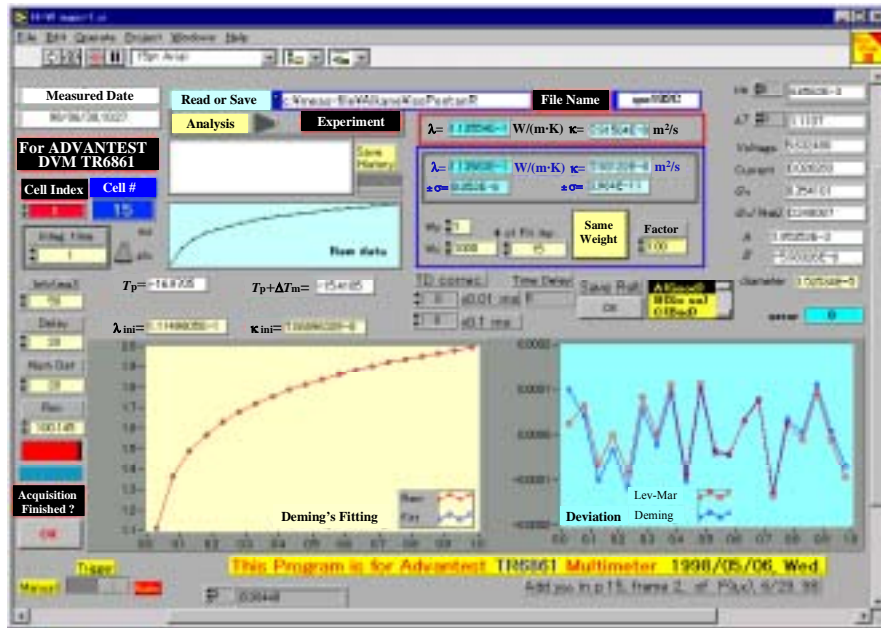


図4.18 LabVIEW による測定データ (iso-Pentane) の解析例。測定条件 :  $\vartheta_0 = -16.9705$  °C,  $\vartheta_m = -15.4185$  °C,  $Q_0 = 0.354$  W/m,  $A = 1.954 \times 10^{-3} / \text{K}^{-1}$ ,  $B = -5.933 \times 10^{-6} / \text{K}^{-2}$ ,  $N(\text{Data}) = 20$ ,  $t_i \approx 0.03\text{s}$ ,  $t_f \approx 0.98\text{s}$

数は,  $A = 1.954 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ ,  $B = -5.933 \times 10^{-6} \text{K}^{-2}$  となり,  $Q_0 = 0.3541$  W/m である。Deming の最小二乗法に必要な初期値として  $\Delta T = (Q_0 / 4\pi\lambda) \cdot \ln(4\kappa t / a^2 C)$  から得られた値は,  $\lambda_{\text{ini}} = 0.11150$   $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\kappa_{\text{ini}} = 7.069 \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  となる。左下のグラフは縦軸に細線の温度上昇  $\Delta T(t_i) / \text{K}$  の測定値と Deming の最小二乗法による回帰値を示し, 横軸がそのデータ採取時刻  $t_i$  を示している。式 (3-15) に回帰分析して得られた結果は画面の右上に表示されている。また右下のグラフにはそのときの回帰式からの偏差  $(\Delta T_m - \Delta T_C) / \text{K}$  を示している。

回帰分析による結果の数値は 2 通り示されていて, 上欄に示された値は LabVIEW に組み込まれた非線形関数への回帰分析法 (Levenberg-Marquardt のアルゴリズム) によるもので, 下欄は Deming の最小二乗法による値である。これらの値には重要な差はないものとして, 本研究では従来からの Deming の解析法による値を正規のものとして採用する。このようにして得られた測定値は, 3.8 節で導入した測定値に割り当てる温度  $\vartheta_\lambda = -15.639$  °C で  $\lambda = (0.1132583 \pm 0.000008) \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 及び  $\vartheta_\kappa = -13.483$  °C で  $\kappa = (7.931 \pm 0.004) \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  が得られる (後述するように, 最終的な測定値として得るのは,  $k_f = 1.00765$  を乗じた  $\kappa = 7.992 \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  である)。また  $\vartheta_\lambda$  及び  $\vartheta_\kappa$  を得るためには,  $\lambda$  と  $\kappa$  の温度係数  $\chi$  及び  $(\chi - \phi)$  が必要であるが, 最初に仮の値  $\chi_0$  及び  $\phi_0$  を与えて計算するか, 又は従来の方法と同じく  $T_m$  及び  $T_0$  を用いた解析により求めた  $\chi_0$  及び  $(\chi_0 - \phi_0)$  とを用いて再計算することで最終値の  $\chi$  及び  $(\chi - \phi)$  が得られる。上記の測定値  $\lambda$  及び  $\kappa$  に  $\pm$  で示された数値は非常に小さい値を示しているが, 回帰分析で得られる回帰値の標準不確かさを示しているのであって, この小さな値

は測定値そのものの標準不確かさを表していない。回帰分析により計算される熱拡散率と熱伝導率の相対的な標準不確かさは、 $\delta\kappa/\kappa \approx (\delta\lambda/\lambda)\ln(4\kappa s/a^2C)$  (ここで  $\ln(4\kappa s/a^2C) \approx 7.5 \sim 8$ ) の関係がある (4.4.2 項：式 (4-27) 参照)。この関係式はこの回帰分析結果の相対不確かさの比に整合している。図 4.19 はこの測定結果について、正規に求められた回帰式の値  $\Delta T_C(t_i)$  からの測定値

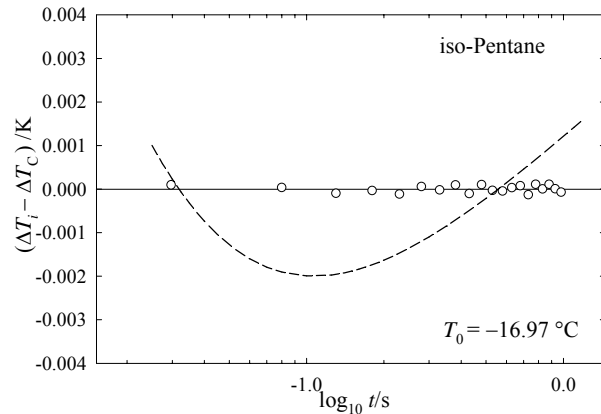


図4.19 同一の測定データ (o) による簡易回帰式の値 (-----) と正規の回帰式による値 (ベースライン) の差

$\Delta T_m(t_i)$  の偏差  $[\Delta T_m(t_i) - \Delta T_C(t_i)]$  を (o), 及び簡便式  $\Delta T_{\text{simple}} = (Q_0/4\pi\lambda_{\text{ini}})\ln(4\kappa_{\text{ini}}t/a^2C)$  による計算値の偏差  $[\Delta T_{\text{simple}}(t_i) - \Delta T_C(t_i)]$  を (-----) によって表している。このように  $\lambda_{\text{ini}}$  及び  $\kappa_{\text{ini}}$  を用いて計算した  $\Delta T_{\text{simple}}$  の偏差が最大約 2 mK 程度と小さく、一見して良好な回帰分析がなされているように見えるが、得られる測定値として  $\lambda_{\text{ini}}$  及び  $\kappa_{\text{ini}}$  の値は正規の結果から、それぞれ 1.9 % 及び 12 % 異なっている。このように物理的な現象を正しく反映しない応答式を用いて回帰分析を行い、たとえ偏差の小さな良い分析結果が得られたとしても正しい測定が行われていないことを示している。

#### 4.3.4 その他の測定システムにおける確認事項

##### (a) 細線 4 端子抵抗の支持枠の材質

非定常細線加熱法では、細線を支持するスペーサ (フレーム) の材質の選定に注意する必要があるとされている。1 つの例として、硬質フロン樹脂 (ネオフロン) により作られた測定セルを取り上げる。この細線 4 端子抵抗の形状・寸法は表 4.9 とほぼ同じで、フレームの材料のみが異なっている。図 4.20 ではこのセルで測定した Toluene の測定値とその回帰曲線を示している。Toluene の熱伝導率は本来、この温度範囲でほぼ温度に対し直線で表されるはずであるが、この図で示すように明らかに上に凸な曲線になっており、適切な測定が行われなかったことを示している。この測定ではデータ A 及び C の違いは図の上では違いが分からない程度に良い再現性とばらつきの小さな測定が行われているが、正確な測定を行うにはフレーム材質の熱的性質を考慮する必要がある。フロン樹脂の熱膨張率はセラミックや金属に比べ大幅に大きく、ここでの細線とフレームの熱膨張率の違いより、細線に加わる張力が温度とともに大きく変化し、あらかじめ行った細線の抵抗-温度関係式の校正と実際に非定常加熱実験が行われたときに機能する関係式が違ってしまふことに

原因があると見なされる。したがって細線の熱膨張率を考慮してフレームの材質を選ぶことが重要となる。

(b) 細線の熱容量に関する高次項がもたらす効果

本論文 3.3 節において、非定常細線加熱法の温度応答式に対する細線の熱容量による影響に関して、 $(a^2/4\kappa t)^2$  に比例する項までを含めた式を導いた。一般にこの高次の影響は体積あたりの熱容量が細線のそれに比べ大幅に小さい状態での液体や気体の測定で問題が大きくなるが、通常の液体では、データ採取条件が、 $t_i \approx 0.03$  s,  $t_f \approx 1$  s,  $a \approx 7.5$   $\mu\text{m}$ ,  $k = c_p \rho / (c_p \rho)_w \approx 0.5$ , 及び  $t = t_i$  において  $(a^2/4\kappa t_i) \approx 210$ ,  $\kappa \approx 10^{-7}$   $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  のとき、 $(a^2/4\kappa t)^2$  に比例した項までを考慮して得られた結果は、それを無視して  $(a^2/4\kappa t)$  までの項を考慮した場合に比べ  $\lambda$  の値が 0.05 % だけ大きい値となる。

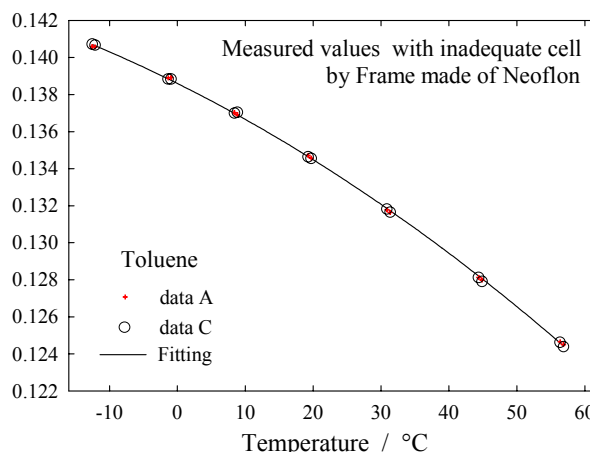


図4.20 フッ素樹脂フレームを用いた不適切と見なされる細線抵抗セルによる測定

#### 4.3.5 *n*-Heptane, *n*-Pentane 及び *iso*-Pentane の測定結果によるシステムの検証

熱伝導率及び熱拡散率の同時測定測定技術の高精度化を図るために必要と考えられる問題点について、3章で行った検討結果を実際の測定技術に反映し、その正当性を確認するため、本章では新たな測定システムの構築と段階的な改善を図った。4.3 節で述べた測定システムを本研究の正規のものとして特定し、その信頼性保証を検証するために、*n*-Heptane, *n*-Pentane 及び *iso*-Pentane の測定を行った。

(a) 熱拡散率の測定値に対する補正係数  $k_f$  の導入

図 4.21 は *n*-Heptane の熱伝導率と熱拡散率の測定結果に対するその直線回帰式からの相対偏差を示している。熱伝導率の測定結果は良好である。しかし熱拡散率の結果は、それぞれのデータの組み (セット A, B, C, D) の中では、ほぼ 1 % 以下のばらつきに収まっているが、それぞれの間に有意な差が認められた。後述するように熱拡散率の測定で重要な不確かさ要因となるのは、細線の直径の長さ方向での一様性及び平均値に対する曖昧さが最大のものであり、その他に特定できないセルの構造上にある何らかの非対称性による要因が重なったものとなっている。したがって非定常細線加熱法による熱拡散率の測定に限って測定値に対する補正係数  $k_f$  の導入を行うこととした。図 4.21 の熱拡散率の値はこの  $k_f$



により補正してある。ここで用いた 15  $\mu\text{m}$  のように小さな直径の値を一様性も含め 1 %よりも小さな不確かさで測定することは一般に困難であり、 $k_f$  の導入には意味があると考ええる。

*n*-Heptane の熱容量の値は標準値として位置づけられているので、 $T=298.15\text{K}$ 、 $p=101.325\text{kPa}$  における、 $c_p=2.2429\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ( $C_{m,p}=224.74\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  [3]、 $M_r=0.10020\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )、 $\rho=679.46\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

[81]、及び測定結果から得た $\lambda$ （この測定で得られた回帰式による計算値  $\lambda_{298.15\text{K}}=0.12069\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）を用いて、 $\kappa=(\lambda/c_p\rho)_{298.15\text{K}}=7.919\times 10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  から測定セルの補正値を求める。このようにして得られた補正係数を表 4.10 に示す。補正は任意の温度における熱拡散率の測定値にこの  $k_f$  を乗じることにより行う。補正の大きさはセル AC に対し約+0.7%，セル BD に対して約-1.0%であり、これはセル AC に対し細線の直径 (15  $\mu\text{m}$ ) を+0.35%，セル BD に対して-0.5%の補正を行ったのと同様である。

表 4.10 測定セル—その 2—による熱拡散率の測定値に対する補正係数

Set	A	B	C	D
$k_f$	1.005 61	0.989 17	1.007 65	0.991 81

(b) 測定結果へ対応させる温度  $T_\lambda$  及び  $T_\kappa$  の適用

図 4.22 から 4.24 は 3 種類の試料に対する測定値とそれらの直線回帰式を示す。 $\lambda$  の測定値に対応させる温度として、従来から用いていた  $T_m$  と新しく定義した  $T_\lambda$  を適用した場合には結果に与える差は充分小さく、図上でその差が明瞭に現れないので図では区別していない。一方、 $\kappa$  に対しては、従来からの研究で用いられていた測定値に割り当てている  $T_0$  と新たらしく定義した  $T_\kappa$  を適用した場合にはその差は明瞭に現れ、 $T_0$  を参照した場合には小さな符号 (●○▼▽, —) で、 $T_\kappa$  を参照した場合には大きな符号 (●○▼▽, —) でそれぞれ示してある。この差は物質の温度係数  $\chi$  および  $\phi$  の値によって変化するが、この図の場合約 1% 程度の差となって現れている。この図から分かるように、 $\kappa$  に対する  $T_\kappa$  を参照した場合には、熱拡散率の測定値は回帰直線の勾配に沿って整然と並び、この割り付け温度の導入による測定結果は熱物性値の温度係数  $\chi$ 、 $\phi$  を考慮した理論の正当性を明瞭に説

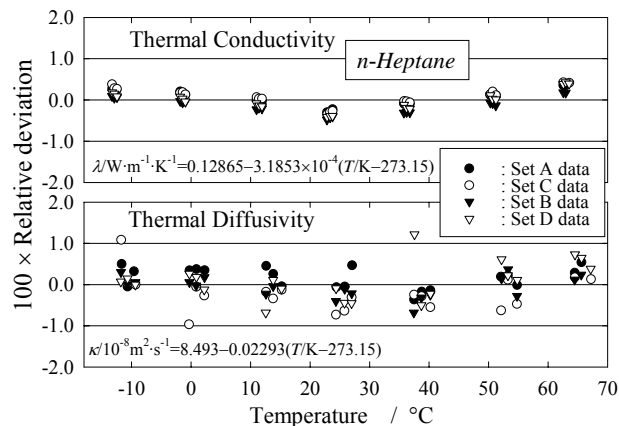
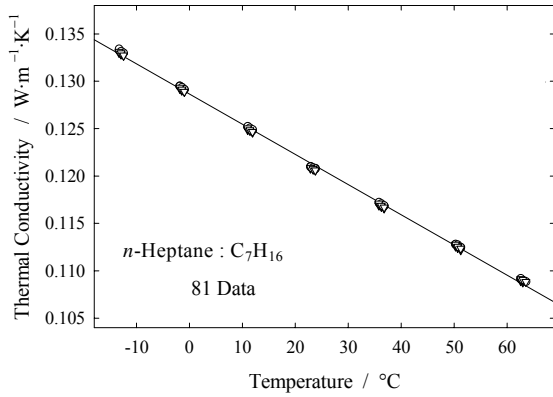
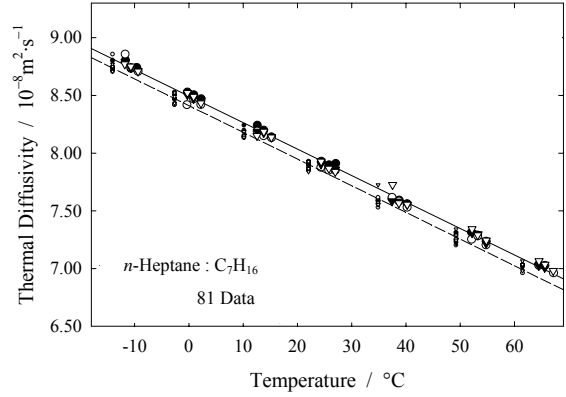


図4.21 *n*-Heptane の測定値の回帰式からの相対偏差。(熱拡散率は補正係数  $k_f$  により修正されている)

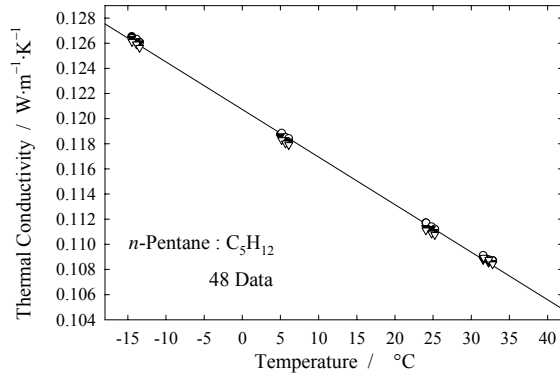


(a) 熱伝導率

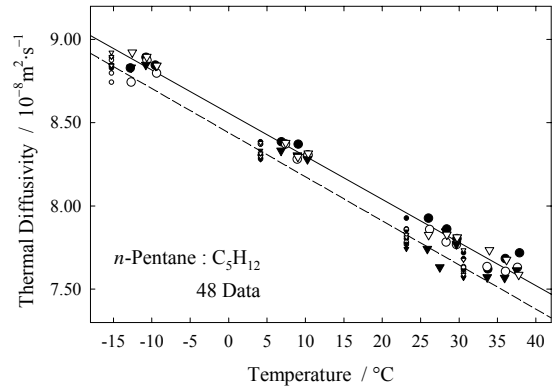


(b) 熱拡散率

図4.22 *n*-Heptane の測定結果(記号は●:セットA, ▼:セットB, ○:セットC, ▽:セットD)。熱拡散率について、大きい記号は温度  $T_\kappa$  に割付け(その回帰線:—), 小さい記号は  $T_0$  に割付け(その回帰線:----) たそれぞれの値。

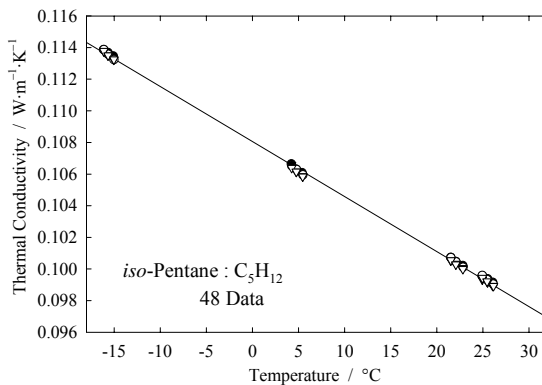


(a) 熱伝導率

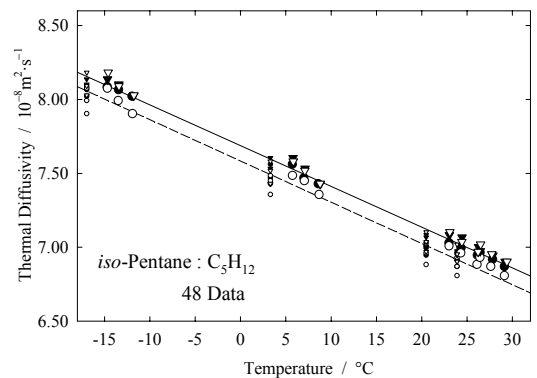


(b) 熱伝導率

図4.23 *n*-Pentane の測定結果(記号は●:セットA, ▼:セットB, ○:セットC, ▽:セットD)。熱拡散率について、大きい記号は温度  $T_\kappa$  に割付け(その回帰線:—), 小さい記号は  $T_0$  に割付け(その回帰線:----) たそれぞれの値。



(a) 熱伝導率



(b) 熱拡散率

図4.24 図 4.24 *iso*-Pentane の測定結果(記号は●:セットA, ▼:セットB, ○:セットC, ▽:セットD)。熱拡散率について、大きい記号は温度  $T_\kappa$  に割付け(その回帰線:—), 小さい記号は  $T_0$  に割付け(その回帰線:----) たそれぞれの値。

明している。

この図で示す  $T_\lambda$  及び  $T_\kappa$  を適用して得られた回帰式は以下のように与えられ ( $\theta/^\circ\text{C} = T/\text{K} - 273.15$ ), その測定値の一覧を表 4.11 から 4.13 に示す。

*n*-Heptane (81 データ) :

$$\lambda / \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 0.128\ 65(4) - 3.185(12) \times 10^{-4}(\theta/^\circ\text{C}), \quad (4-22a)$$

$$\kappa / 10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1} = 8.493(5) - 0.0229(1)(\theta/^\circ\text{C}). \quad (4-22b)$$

*n*-Pentane (48 データ) :

$$\lambda / \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 0.120\ 73(5) - 3.785(21) \times 10^{-4}(\theta/^\circ\text{C}), \quad (4-23a)$$

$$\kappa / 10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1} = 8.557(15) - 0.0259(4)(\theta/^\circ\text{C}). \quad (4-23b)$$

iso-Pentane (48 データ) :

$$\lambda / \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 0.108\ 06(2) - 3.479(12) \times 10^{-4}(\theta/^\circ\text{C}), \quad (4-24a)$$

$$\kappa / 10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1} = 7.699(8) - 0.0277(4)(\theta/^\circ\text{C}). \quad (4-24b)$$

ここで、数値の後に示す括弧内の数値は回帰パラメータの標準不確かさを表す。

表 4.14 は、上式で求めた  $25^\circ\text{C}$  における計算結果を示している。この表で *n*-Heptane の熱伝導率の値  $0.12069\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  は、式(4-21a)による計算値  $0.12152\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  と比べ  $0.69\%$  異なり、また本システムを用いて他の時期に異なった試料 (ロット) について得られた測定値  $0.12078\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (5.2 節参照) とは非常に良い一致を示している。互いに異性体関係にある *n*-Pentane と iso-Pentane の測定値に関して、熱伝導率  $\lambda$  と熱拡散率  $\kappa$  は大きく異なっているにもかかわらず、その比である体積熱容量  $c_p\rho = \lambda/\kappa$  の値は  $0.9\%$  の差で一致している。またこれらの密度の値及びモル質量を用いて計算したモル熱容量  $C_{m,p}$  は、*n*-Pentane について  $-5.0\%$ 、iso-Pentane について  $+1.1\%$  それぞれ文献値 [3] と異なっているが、*n*-Heptane の測定結果と照らし合わせ、本実験により得られた  $C_{m,p}$  の値の方に正当性があるものと考えている。

表4.11 測定値システム—その2—で得られた*n*-Heptaneの測定結果。DataにあるA,C,B,Dはブリッジにおけるセルの配置の違い。 $\vartheta_0$ は恒温槽の設定温度でここでは熱拡散率に割り当てる。 $\vartheta_m$ は $\vartheta_m/^{\circ}\text{C}=\vartheta_0/^{\circ}\text{C}+(1/2)\{\Delta T(t_i)+\Delta T(t_f)\}/\text{K}$ で定義した温度、 $\vartheta_\lambda$ 及び $\vartheta_\kappa$ は式(3-54)及び(3-60)で定義した熱伝導率及び熱拡散率に割り当てる温度

Data	$\vartheta_0/^{\circ}\text{C}$	$\vartheta_m/^{\circ}\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^{\circ}\text{C}$	$\vartheta_\kappa/^{\circ}\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\kappa/10^{-8}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
001A	22.045	22.967	22.875	24.420	0.12100	7.928	0.1476
001C	22.046	22.950	22.853	24.343	0.12095	7.877	0.1450
001B	22.046	22.939	22.849	24.345	0.12079	7.903	0.1429
001D	22.046	22.942	22.854	24.365	0.12087	7.927	0.1433
002A	22.047	23.523	23.371	25.829	0.12084	7.897	0.2364
002C	22.045	23.520	23.359	25.778	0.12085	7.852	0.2366
002B	22.046	23.510	23.361	25.813	0.12069	7.893	0.2341
002D	22.045	23.517	23.361	25.799	0.12073	7.867	0.2353
003A	22.046	23.995	23.799	27.067	0.12079	7.909	0.3120
003C	22.046	23.995	23.783	26.986	0.12075	7.850	0.3124
003B	22.046	23.985	23.779	26.998	0.12058	7.857	0.3099
003D	22.045	23.987	23.776	26.976	0.12060	7.839	0.3106
101A	-14.072	-13.174	-13.255	-11.676	0.13323	8.805	0.1415
101C	-14.072	-13.207	-13.281	-11.741	0.13339	8.858	0.1361
101B	-14.071	-13.216	-13.293	-11.786	0.13301	8.790	0.1344
101D	-14.072	-13.220	-13.300	-11.810	0.13312	8.770	0.1340
102A	-14.069	-12.777	-12.904	-10.673	0.13309	8.734	0.2036
102C	-14.073	-12.784	-12.910	-10.682	0.13314	8.741	0.2032
102B	-14.072	-12.799	-12.920	-10.700	0.13283	8.739	0.2001
102D	-14.072	-12.796	-12.918	-10.692	0.13296	8.751	0.2005
103A	-14.071	-12.374	-12.537	-9.591	0.13296	8.741	0.2671
103C	-14.073	-12.264	-12.446	-9.337	0.13297	8.707	0.2850
103B	-14.072	-12.292	-12.466	-9.376	0.13271	8.713	0.2795
103D	-14.072	-12.288	-12.464	-9.375	0.13273	8.708	0.2803
201A	-2.641	-1.739	-1.824	-0.264	0.12950	8.529	0.1428
201C	-2.641	-1.746	-1.843	-0.347	0.12946	8.419	0.1421
201B	-2.642	-1.747	-1.832	-0.282	0.12920	8.505	0.1413
201D	-2.641	-1.749	-1.833	-0.284	0.12933	8.522	0.1409
202A	-2.641	-1.295	-1.424	0.897	0.12930	8.505	0.2130
202C	-2.639	-1.288	-1.424	0.876	0.12934	8.469	0.2139
202B	-2.641	-1.306	-1.437	0.860	0.12903	8.471	0.2108
202D	-2.639	-1.304	-1.433	0.871	0.12914	8.489	0.2109
203A	-2.641	-0.765	-0.950	2.265	0.12911	8.471	0.2968
203C	-2.642	-0.763	-0.960	2.208	0.12912	8.420	0.2976
203B	-2.640	-0.774	-0.958	2.251	0.12890	8.457	0.2945
203D	-2.640	-0.776	-0.966	2.213	0.12890	8.432	0.2944
301A	10.147	11.090	11.001	12.618	0.12516	8.241	0.1501
301C	10.149	11.098	11.001	12.596	0.12523	8.190	0.1512
301B	10.149	11.084	10.992	12.581	0.12486	8.186	0.1487
301D	10.148	11.084	10.985	12.550	0.12505	8.150	0.1490
302A	10.147	11.555	11.416	13.803	0.12501	8.198	0.2241
302C	10.148	11.567	11.416	13.781	0.12505	8.150	0.2260
302B	10.147	11.549	11.409	13.787	0.12478	8.174	0.2227

表4.11の続き

Data	$g_0/^\circ\text{C}$	$g_m/^\circ\text{C}$	$g_\lambda/^\circ\text{C}$	$g_\kappa/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\kappa/10^{-8}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
302D	10.148	11.551	11.412	13.797	0.12484	8.186	0.2230
303A	10.147	12.122	11.914	15.218	0.12482	8.141	0.3146
303C	10.147	12.130	11.918	15.222	0.12489	8.134	0.3159
303B	10.148	12.104	11.903	15.202	0.12460	8.141	0.3109
303D	10.147	12.112	11.908	15.211	0.12466	8.136	0.3123
401A	34.864	35.897	35.784	37.459	0.11715	7.607	0.1667
401C	34.865	35.901	35.788	37.470	0.11722	7.615	0.1670
401B	34.864	35.883	35.770	37.424	0.11689	7.583	0.1640
401D	34.865	35.891	35.796	37.539	0.11711	7.725	0.1648
402A	34.865	36.410	36.239	38.745	0.11698	7.592	0.2492
402C	34.865	36.414	36.239	38.738	0.11706	7.584	0.2498
402B	34.864	36.390	36.222	38.707	0.11676	7.582	0.2455
402D	34.865	36.400	36.226	38.706	0.11688	7.568	0.2472
403A	34.865	37.006	36.763	40.211	0.11683	7.561	0.3453
403C	34.865	37.027	36.770	40.208	0.11686	7.530	0.3488
403B	34.865	36.999	36.759	40.215	0.11658	7.552	0.3435
403D	34.865	37.005	36.763	40.223	0.11669	7.554	0.3445
501A	49.227	50.369	50.242	52.070	0.11278	7.313	0.1854
501C	49.227	50.404	50.262	52.104	0.11279	7.253	0.1915
501B	49.227	50.403	50.274	52.170	0.11256	7.308	0.1907
501D	49.227	50.399	50.273	52.176	0.11276	7.342	0.1898
502A	49.227	50.843	50.659	53.230	0.11266	7.289	0.2624
502C	49.227	50.852	50.664	53.239	0.11274	7.281	0.2640
502B	49.227	50.843	50.665	53.271	0.11242	7.299	0.2617
502D	49.227	50.837	50.656	53.234	0.11254	7.289	0.2609
503A	49.227	51.497	51.224	54.787	0.11246	7.236	0.3688
503C	49.227	51.515	51.229	54.775	0.11246	7.203	0.3721
503B	49.227	51.492	51.219	54.783	0.11218	7.217	0.3672
503D	49.227	51.487	51.221	54.801	0.11235	7.245	0.3663
601A	61.480	62.704	62.560	64.472	0.10911	7.035	0.2000
601C	61.481	62.719	62.571	64.496	0.10918	7.027	0.2025
601B	61.481	62.698	62.554	64.463	0.10892	7.024	0.1984
601D	61.481	62.710	62.571	64.519	0.10914	7.065	0.2002
602A	61.481	63.170	62.971	65.610	0.10898	7.027	0.2759
603C	61.481	63.864	63.561	67.206	0.10885	6.961	0.3897
602B	61.482	63.153	62.955	65.569	0.10878	7.007	0.2726
604D	61.481	63.164	62.966	65.611	0.10906	7.034	0.2742
605D	61.481	63.821	63.532	67.154	0.10884	6.980	0.3815

表4.12 測定値測定値システム—その2—で得られた*n*-Pentaneの測定結果。DataにあるA,C,B,Dはブリッジでにおけるセルの配置の違い。 $\vartheta_0$ は恒温槽の設定温度でここでは熱拡散率に割り当てる。 $\vartheta_m$ は $\vartheta_m/^\circ\text{C}=\vartheta_0/^\circ\text{C}+(1/2)\{\Delta T(t_i)+\Delta T(t_f)\}/\text{K}$ で定義した温度、 $\vartheta_\lambda$ 及び $\vartheta_\kappa$ は式(3-54)及び(3-60)で定義した熱伝導率及び熱拡散率に割り当てる温度

Data	$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_m/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\kappa/10^{-8}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
001A	23.147	24.024	24.054	26.040	0.11171	7.926	0.1406
001C	23.147	24.081	24.104	26.171	0.11170	7.858	0.1501
001B	23.147	24.005	24.017	25.874	0.11131	7.742	0.1377
001D	23.147	24.033	24.056	26.029	0.11112	7.826	0.1419
002A	23.147	24.756	24.802	28.405	0.11135	7.860	0.2581
002C	23.147	24.761	24.791	28.311	0.11140	7.783	0.2593
002B	23.146	24.714	24.758	28.271	0.11124	7.847	0.2509
002D	23.146	24.753	24.799	28.404	0.11087	7.828	0.2572
003A	23.147	25.188	25.235	29.739	0.11118	7.803	0.3273
003C	23.147	25.185	25.222	29.666	0.11122	7.768	0.3272
003B	23.147	25.170	25.211	29.664	0.11099	7.770	0.3239
003D	23.147	25.167	25.224	29.749	0.11075	7.812	0.3233
101A	4.151	4.979	5.003	6.884	0.11875	8.385	0.1314
101C	4.152	5.142	5.169	7.407	0.11885	8.371	0.1573
101B	4.152	4.972	4.991	6.836	0.11861	8.332	0.1299
101D	4.153	5.137	5.169	7.428	0.11830	8.378	0.1559
102A	4.153	5.638	5.681	9.064	0.11849	8.371	0.2356
102C	4.152	5.634	5.662	8.949	0.11850	8.281	0.2355
102B	4.153	5.618	5.652	8.945	0.11831	8.303	0.2322
102D	4.152	5.631	5.667	9.000	0.11803	8.295	0.2344
103A	4.151	6.035	6.079	10.310	0.11829	8.306	0.2990
103C	4.152	6.048	6.090	10.333	0.11842	8.304	0.3011
103B	4.152	6.025	6.064	10.259	0.11821	8.281	0.2967
103D	4.152	6.033	6.085	10.362	0.11791	8.316	0.2978
201A	-15.261	-14.507	-14.494	-12.803	0.12654	8.828	0.1188
201C	-15.260	-14.468	-14.461	-12.687	0.12638	8.743	0.1231
201B	-15.260	-14.492	-14.477	-12.706	0.12636	8.832	0.1190
201D	-15.260	-14.466	-14.442	-12.559	0.12611	8.922	0.1228
202A	-15.259	-13.899	-13.864	-10.742	0.12629	8.893	0.2136
202C	-15.257	-13.872	-13.839	-10.611	0.12632	8.875	0.2146
202B	-15.260	-13.921	-13.891	-10.775	0.12617	8.848	0.2071
202D	-15.261	-13.906	-13.866	-10.660	0.12592	8.896	0.2094
203A	-15.261	-13.525	-13.486	-9.536	0.12609	8.845	0.2726
203C	-15.261	-13.485	-13.454	-9.381	0.12607	8.798	0.2752
203B	-15.260	-13.538	-13.499	-9.484	0.12601	8.842	0.2662
203D	-15.260	-13.505	-13.459	-9.339	0.12564	8.843	0.2713
301A	30.584	31.563	31.582	33.751	0.10906	7.621	0.1557
301C	30.584	31.532	31.551	33.656	0.10911	7.635	0.1507
301B	30.585	31.542	31.556	33.661	0.10877	7.572	0.1521
301D	30.585	31.577	31.611	33.954	0.10894	7.735	0.1548
302A	30.584	32.228	32.276	36.016	0.10878	7.683	0.2609
302C	30.585	32.270	32.303	36.048	0.10874	7.606	0.2678
302B	30.585	32.242	32.270	35.935	0.10855	7.568	0.2630
302D	30.585	32.250	32.297	36.174	0.10876	7.676	0.2597
303A	30.584	32.773	32.848	37.896	0.10871	7.718	0.3470
303C	30.585	32.732	32.782	37.599	0.10870	7.630	0.3410
303B	30.585	32.698	32.746	37.492	0.10852	7.613	0.3348
303D	30.585	32.764	32.807	37.770	0.10843	7.587	0.3406

表4.13 測定値測定値システム—その2—で得られたiso-Pentaneの測定結果。DataにあるA,C,B,Dはブリッジにおけるセルの配置の違い。 $\vartheta_0$ は恒温槽の設定温度でここでは熱拡散率に割り当てる。 $\vartheta_m$ は $\vartheta_m/^\circ\text{C}=\vartheta_0/^\circ\text{C}+(1/2)\{\Delta T(t_i)+\Delta T(t_f)\}/\text{K}$ で定義した温度、 $\vartheta_\lambda$ 及び $\vartheta_\kappa$ は式(3-54)及び(3-60)で定義した熱伝導率及び熱拡散率に割り当てる温度

Data	$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_m/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\kappa/10^{-8}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
001A	20.496	21.658	21.514	23.066	0.10073	7.029	0.1892
001C	20.496	21.681	21.534	23.094	0.10071	7.009	0.1939
001B	20.496	21.655	21.511	23.056	0.10054	7.083	0.1889
001D	20.496	21.676	21.529	23.101	0.10056	7.103	0.1923
002A	20.496	22.298	22.074	24.453	0.10047	6.995	0.2945
002C	20.496	22.309	22.084	24.474	0.10045	6.962	0.2966
002B	20.495	22.290	22.067	24.465	0.10033	7.067	0.2922
002D	20.495	22.300	22.076	24.481	0.10029	7.037	0.2941
003A	20.495	23.158	22.829	26.356	0.10022	6.946	0.4352
003C	20.495	23.192	22.859	26.420	0.10011	6.883	0.4414
003B	20.494	23.143	22.816	26.362	0.10006	7.003	0.4313
003D	20.495	23.153	22.824	26.375	0.10000	6.970	0.4331
101A	-16.972	-15.981	-16.122	-14.810	0.11387	8.086	0.1583
101C	-16.970	-15.970	-16.113	-14.790	0.11387	8.076	0.1598
101B	-16.971	-15.988	-16.128	-14.814	0.11376	8.137	0.1564
101D	-16.969	-15.969	-16.111	-14.772	0.11379	8.182	0.1592
102A	-16.970	-15.433	-15.652	-13.610	0.11369	8.066	0.2453
102C	-16.971	-15.419	-15.639	-13.584	0.11358	7.992	0.2481
102B	-16.970	-15.449	-15.665	-13.625	0.11351	8.102	0.2420
102D	-16.970	-15.439	-15.657	-13.606	0.11351	8.091	0.2438
103A	-16.966	-14.770	-15.081	-12.153	0.11346	8.022	0.3504
103C	-16.970	-14.687	-15.011	-11.980	0.11324	7.904	0.3650
103B	-16.970	-14.726	-15.044	-12.026	0.11324	8.025	0.3570
103D	-16.970	-14.705	-15.026	-11.981	0.11325	8.029	0.3605
201A	3.302	4.383	4.240	5.672	0.10664	7.562	0.1744
201C	3.305	4.412	4.266	5.729	0.10652	7.485	0.1791
201B	3.305	4.389	4.245	5.702	0.10658	7.605	0.1743
201D	3.305	4.408	4.263	5.737	0.10640	7.581	0.1777
202A	3.305	4.980	4.759	6.982	0.10631	7.470	0.2709
202C	3.304	5.008	4.783	7.040	0.10629	7.449	0.2755
202B	3.306	4.987	4.766	7.021	0.10616	7.533	0.2708
202D	3.307	4.990	4.768	7.023	0.10616	7.518	0.2713
203A	3.303	5.709	5.393	8.595	0.10609	7.429	0.3887
203C	3.305	5.802	5.474	8.787	0.10594	7.357	0.4041
203B	3.304	5.784	5.458	8.788	0.10587	7.428	0.3998
203D	3.305	5.781	5.456	8.778	0.10585	7.431	0.3993
301A	23.909	25.089	24.94	26.499	0.09957	6.964	0.1932
301C	23.909	25.091	24.946	26.500	0.09959	6.931	0.1936
301B	23.909	25.079	24.935	26.490	0.09934	6.974	0.1911
301D	23.910	25.087	24.943	26.509	0.09943	7.019	0.1922
302A	23.909	25.743	25.518	27.938	0.09937	6.918	0.3003
302C	23.909	25.681	25.464	27.795	0.09933	6.871	0.2906
302B	23.910	25.726	25.504	27.924	0.09916	6.945	0.2965
302D	23.910	25.671	25.455	27.800	0.09921	6.953	0.2876
303A	23.909	26.377	26.075	29.338	0.09915	6.869	0.4043
303C	23.909	26.428	26.119	29.438	0.09905	6.808	0.4131
303B	23.909	26.364	26.064	29.340	0.09894	6.902	0.4009
303D	23.909	26.455	26.144	29.542	0.09893	6.903	0.4157

表 4.14 基準状態 (298.15 K,  $p=101.325$  kPa) における測定値及びモル熱容量の文献値

	$\lambda$ W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\kappa$ 10 <sup>-8</sup> m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$c_p\rho$ MJ·m <sup>3</sup> ·K <sup>-1</sup>	$c_p$ kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$C_{p,m}$ J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\rho$ kg·m <sup>-3</sup>	$(d\lambda/dT)/\lambda$ 10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$(d\kappa/dT)/\kappa$ 10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$C_{p,m}(\text{ref})$ J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
<i>n</i> -Heptane	0.12069	7.921	1.524	2.243	224.7	679.46 <sup>a</sup>	-2.64	-2.90	224.74 <sup>b</sup>
<i>n</i> -Pentane	0.11127	7.910	1.407	2.264	163.4	621.30 <sup>a</sup>	-3.40	-3.27	171.50 <sup>b</sup>
iso-Pentane	0.09937	6.998	1.420	2.310	166.7	614.62 <sup>a</sup>	-3.50	-3.94	164.90 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>: TRC[82], <sup>b</sup>: Chemical Handbook[3]

#### 4.4 測定の不確かさの検討

これまでに、 $R_L$ ,  $R_S$  型の三端子細線抵抗セル、 $2a=20$   $\mu\text{m}$  及び  $2a=15$   $\mu\text{m}$  の 2 種類の細線 4 端子抵抗セルを製作し、それぞれの経過の中で非定常細線加熱法による熱伝導率及び熱拡散率の同時測定技術について検討してきた。ここでこれまでの結果を踏まえ測定の不確かさについての評価を行う。

本研究における非定常細線加熱法による実際の細線温度上昇の応答式として、式 (3-15) を導いた。この式には熱伝導率と熱拡散率の温度依存性が考慮されていないが、それに代わるものとして測定値に割り当てる参照温度  $T_a$  及び  $T_x$  を導入した。測定の不確かさを検討する場合、厳密な意味で式 (3-15) に基づくことが相応しいと考えられるが、いわゆる理想モデルの応答とされる以下の第 1 次近似式は測定の不確かさの検討には十分機能する。

$$\Delta T(t) = (Q_0/4\pi\lambda)\ln(t/s) + (Q_0/4\pi\lambda)\ln(4\kappa \cdot s/a^2 C) \quad (4-25)$$

この測定では 1 組の測定データから熱伝導率と熱拡散率の同時測定を行うので、厳密な意味で必然的に熱伝導率と熱拡散率の測定の不確かさは相互に依存する。しかし式 (4-25) を振り所として考えると、熱伝導率の測定結果は熱拡散率に依存しないで見掛け上、第 1 項の  $\Delta T(t) = (Q_0/4\pi\lambda)\ln(t/s) + \Delta T(t=1\text{ s})$  で求めることができることが分かる。つまり  $\Delta T(t_i)$  を縦軸のデータ、 $\ln(t_i/s)$  を横軸のデータとして、その直線回帰の勾配  $Q_0/4\pi\lambda$  によって求まる。しかしこれはあくまでこの式が大きな  $t$  の値のみで成立し、 $t=0$  で発散する近似式であることに原因する。つまり近似的に熱拡散率の不確かさは熱伝導率の測定に大きな影響を及ぼさない。通常の場合、測定はデジタル電圧計により周期的にデータを取得する。上式から分かるように時間  $t$  は対数関数に対する変数として現れるので、熱伝導率の測定に関していえば、 $\ln(t_{i+1}/t_i)$  又は  $\ln(t_i/t_{i-1})$  の形が重要で時刻の絶対的な正確さは重要でない。しかし熱拡散率の測定には時間の刻みの正確さが重要となる。

##### 4.4.1 熱伝導率の不確かさ評価

測定に用いる応答式 (3-15) はここで想定する熱伝導率及び熱拡散率の不確かさを十分



小さな値で測定をできる理論応答式と見なすことができる。したがって応答式の不十分さにより起こる不確かさは無視できる。式 (4-25) に基づいて、熱伝導率の相対不確かさ $\delta\lambda/\lambda$ に影響を与える項目について表すと以下ようになる。

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \frac{\delta Q_0}{Q_0} + \frac{\delta(dR_W/dT)}{dR_W/dT} + \frac{\delta(\Delta T_f - \Delta T_i)}{\Delta T_f - \Delta T_i} + \frac{\delta\tau_D \cdot (t_f - t_i)}{t_f \cdot t_i \cdot \ln(t_f/t_i)} + \delta(\chi \cdot \Delta T_m)_{\text{time-step}} + (\delta\lambda/\lambda)_{\text{rad}} + (\delta\lambda/\lambda)_{\text{pot}} + (\delta\lambda/\lambda)_{\text{wall}} \quad (4-26)$$

第1項としての細線に加える熱流束 $Q_0$ の決定に対する不確かさは、幾つかのコンポーネントに分かれる。まず細線の有効長さ $L_e$ は安定化レーザの干渉計測長機を用いて測定しており、 $\delta L_e/L_e$ は0.02%以下(タイプA)で、系統的な不確かさを与える。(不確かさの概念は、タイプAは統計的・実験的に得られる不確かさで、タイプBはそれ以外の手段で推定する不確かさを表し例えば文献・カタログ等により得る場合が想定される。ISO Guide [76]参照) 抵抗 $R_W(T_0)$ は、水晶温度計HP-2804Aを用いて温度 $T_0$ を測定し、式(3-63)から計算する。 $T_0$ の測定の不確かさは2 mK以下であり、この温度測定により起こる不確かさ $\delta R_W/R_W$ は無視できる。細線に流れる電流 $I_W$ はブリッジ回路を構成する抵抗と電源の電圧値(場合により電流値)によって計算する。電源電圧の測定の不確かさ $\delta V/V$ は0.05%(タイプB)と見積り、ばらつきとしての不確かさを与える。その他、ブリッジの平衡条件の検出、電流供給線の抵抗、室温の変動等様々な要因を反映した電流値の不確かさ $\delta I_W/I_W$ は約0.08%(タイプB)と見積もる。これによりこれらの要因の二乗和平方根として、 $\delta Q_0/Q_0 = \delta(R_W I_W^2/L)/(R_W I_W^2/L)$ は0.17%(タイプA)となり、ばらつきとしての不確かさを与える。

第2項について、細線の温度上昇 $\Delta T(t)$ の決定に関する不確かさは細線の抵抗-温度校正式(3-63)の温度に関する微分係数の不確かさ $\delta(dR_W/dT)/R_W$ により定まる。この値は校正式を決定するときの当てはめのばらつきと抵抗値の絶対値の不確かさに関係する。ここでは標準不確かさを0.05%(タイプA)と見積もる。この不確かさは各セルに対し偏りを与える不確かさとなる。

第3項の不確かさは、式(4-25)の細線加熱パラメータ $Q_0/4\pi\lambda$ 、つまり $d\Delta T/d\ln(t/s)$ のばらつきの大きさにより与えられるもので、回帰分析のばらつき $\delta(\Delta T_f - \Delta T_i)/(\Delta T_f - \Delta T_i)$ で与える。 $\delta(\Delta T_f - \Delta T_i)$ の大きさは正規の観測(応答)方程式(3-15)に当てはめたときのばらつきとして、実際には、ほとんど1 mKを越すことは無いが、最大値として、1 mKを与え、また $(\Delta T_f - \Delta T_i)$ については最小値として1 Kを与える。したがってこの不確かさは0.1%以下(タイプA)となり、ばらつきとしての不確かさを与える。

第4項の不確かさはデータ採取開始信号と加熱開始時刻の不一致 $\delta\tau_D$ により生じる不確

かさであり，4.2節で述べたシステムでは， $t_i=0.03\text{ s}$ ， $t_f=1\text{ s}$ であるとき $\delta\tau_D \approx 50\ \mu\text{s}$ として見積り，不確かさはランダム及び偏りとなる不確かさの複合として0.05%以下（タイプ A）であった。しかし4.3節で述べた改良したシステムではこの項は無視できる。

第5項はデータの採取を等時間間隔で行ったときに測定データ  $Y_i=\Delta T_i/K$  と  $X_i=\ln(t_i/s)$ を直線  $y = \alpha x + \beta$ に回帰したときに生じるデータの分布の偏りにより生じる補正項であるが[36]，本論文では非線形関数への重み付き最小二乗法を採用しているのでこの問題は生じない。

第6項の放射の影響については，本論文（3.7節）で考察したように，外部から熱放射エネルギーの供給の無い閉じられた系の中の現象として測定試料自体が放出・吸収によって行われる放射熱伝達による熱伝導機構は，電子，分子，音響量子等の熱輸送担体による通常の熱伝導機構の一部として解釈する。したがってこの成分の不確かさは考慮しない。ちなみに，放射成分の寄与率は常温度付近では本測定試料では0.1%以下程度と見積もられる。

第7項の4端子細線抵抗の電圧端子リードから流出する熱の影響については，4.2節及び4.3節に共通的に偏りとしての不確かさとして0.04%（タイプ B）と見積る。

第8項の壁の熱反射に関して，測定セル（容器）で細線から壁までの距離は  $b \approx 3\text{ mm}$  である。細線のステップ加熱により温度波が細線から放射状に伝播するが，その伝播距離はおおよそ  $\sqrt{\kappa t}$  ( $\cong 0.3\text{ mm}$  ;  $t=1\text{ s}$ ， $\kappa = 10^{-7}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ として) で与えられ，壁による熱反射による影響はこの実験条件で無視できる。

表4.15 測定の不確かさの評価。想定される各要因に由来する A 及び B タイプ不確かさのパーセントで表した寄与率。

Uncertainty component	Type	Uncertainty
<i>Thermal conductivity</i>		
Heat generation of wire $\delta Q_0/Q_0$	A	0.17
Resistance-temperature relationship of wire	A	0.05
Precision of fitting analysis	A	0.05
Uncertainty of difference of two trigger signals	B	negligible
Distribution in time steps for data acquisition	B	negligible
Radiation heat transfer (included in the heat conduction transfer)	B	————
Potential lead correction	B	0.04
Not correcting wall effect	B	negligible
Root-sum-square		0.19
<i>Thermal diffusivity</i>		
Uncertainty, $2(\delta a/a)$ , of wire-radius effectively determined by calibrating cell	B	0.3
Uncertainty due to heat capacity of standard substance ( <i>n</i> -heptane)	B	0.05
Initially remaining deflection of bridge $\delta(\Delta T)_B$	B	0.5
Induced from the value $[(\delta\lambda/\lambda)^* = 0.081\%]$	A	0.65
Root-sum-square		0.87

表 4.15 は以上に述べた項目の不確かさを一覧しており、熱伝導率の測定についての合成不確かさとして、各成分の二乗和の平方根をとると 0.19 % で与えられる。

#### 4.4.2 熱拡散率の不確かさ評価

式 (4-25) から熱拡散率の不確かさに影響する各項目は理論的に以下のように導かれる。

$$\delta\kappa/\kappa = 2(\delta a/a) + \delta(\Delta T_0)_B/(Q_0/4\pi\lambda) + (\delta\lambda/\lambda) \cdot \ln(4\kappa \cdot s/a^2C) + (\delta\kappa/\kappa)_{\text{ref}} \quad (4-27)$$

第 1 項の細線の実効的な直径の不確かさ  $2(\delta a/a)$  は正確には定まらない。細線材料（白金）の密度、適当な長さの質量から有効直径を求めた場合、この標準不確かさは理屈上 0.2 % 程度と見積もられたが（4.2.1 項を参照）、実際の熱拡散率の測定によると、測定セル及びそのブリッジ回路での設定の違いにより有意な差が認められた。*n*-Heptane の 298.15K 及び 101.325 kPa における体積熱容量  $(c_p\rho)_{\text{ref}}$  と測定した熱伝導率  $\lambda$  の値を基に  $\kappa_{\text{ref}} = \lambda/(c_p\rho)_{\text{ref}}$  を計算し、この値を基準とした熱拡散率の補正係数  $k_f$  の導入を行った（4.3.5 項 (a) 参照）。したがってこの係数の不確かさ  $\delta k_f/k_f$  は、 $2(\delta a/a) + (\delta\kappa/\kappa)_{\text{ref}}$  の和で置き換えることができる。第 4 項の  $(\delta\kappa/\kappa)_{\text{ref}}$  は校正に用いた *n*-Heptane に含まれる不純物の影響を示したもので、偏りを与える不確かさとして 0.05 %（タイプ B）より小さいと見なせる。また  $2(\delta a/a)$  は実質的に熱拡散率の測定値のグループ内でのばらつきで与えられるので、この  $k_f$  を決定する実験におけるグループデータ内のばらつきを 0.3 %（タイプ B）（図 4.21 参照）とする。この値は偏りを与える不確かさとして作用する。

第 2 項は初期設定の恒温槽の温度  $T_0$  におけるブリッジの平衡条件確保の不完全性から起因するもので、ブリッジの非平衡状態の偏差を  $(\Delta T_0)_B$  として温度の値として置き換えたものである。細線加熱パラメータ  $Q_0/4\pi\lambda$  は実験条件として様々に与えるが、この項のばらつきを与える不確かさとして 0.5 %（タイプ B）と見積もる。

第 3 項の不確かさは熱伝導率の測定の不確かさに影響されるものである。このうち熱伝導率の不確かさに影響する  $\delta Q_0/Q_0$  は熱拡散率の測定の不確かさに影響しない。そこでこの不確かさを除外した  $(\delta\lambda/\lambda)^*$  は 0.081 % となり、熱伝導率の測定値のばらつきに関係した不確かさはばらつきとして 0.65 %（タイプ A）（ $\ln(4\kappa \cdot s/a^2C) \approx 8$  と置いて）が得られる。

表 4-15 は熱伝導率と同様にして熱拡散率の合成不確かさは、各成分の二乗和の平方根として 0.87 % で与えられる。熱拡散率の測定の不確かさは大雑把にみて、熱伝導率の測定の不確かさに比べ、 $\ln(4\kappa \cdot s/a^2C)$  倍大きくなることは避けられない。したがって熱拡散率の測定の不確かさを向上するには、 $(\delta\lambda/\lambda)^*$  を十分に小さくすることが必要である。

## 第5章 液体炭化水素の熱伝導率及び熱拡散率の同時測定

### 5.1 本研究で測定した物質

前章までに述べた測定技術に基づいて構築した測定システムを、本章において様々な物質に適用し、その熱物性値の系統的な振る舞いを調べた。第1段階として有機液体の最も基本的な物質である鎖状炭化水素の *n*-Alkane に適用し、次いでそれらの各種異性体 (*iso*-Alkane) を測定、さらにこれらの炭化水素分子と同程度の炭素数をもった不飽和基のある Alkene、環状炭素数が  $n = 5 \sim 8$  の環状炭化水素及び芳香族炭化水素についての測定を行った。また同位体 (重水素) が熱輸送定数に対して与える効果を調べるために、基本的な物質である Benzene, Toluene 及び Cyclohexane の重水素置換体について測定を行った。

これらの測定結果は、分子構造、相対分子質量 (分子量) 及びそれらと密接に関係するモル密度や沸点等の変化に対する熱物性値の系統的な変化を検討する有用な情報であり、さらにこれらの結果から得られる熱物性値の合理的で系統的な変化を調べることで測定システムの確かさの裏付けが可能となる。

測定に使用した試料は供給事業者から入手したもので、本研究ではその内容分析及び特別な処理は行わなかった。したがって試料中の不純物の特定は出来ていない。ただ *n*-Alkane については、比較的多量の試料が容易に入手できるので、4章 (4.2.4 項) で述べたのと同様、モレキュラーシーブにより脱水処理を行った。残りの物質については、試料が一般に貴重かつ高価であり、少量の試料しか得られないので特別な処理を行わない状態で、試料に明示された純度をそのまま採用した。表 5.1 は測定を行った物質とその試料の一覧を示す。

表 5.1 測定を行った物質とその試料一覧

Name (alternative name)	CAS RN	Formula	Purity	Supplier/Lot or Comment
2-methylbutane ( <i>iso</i> -pentane)	78-78-4	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	>99 %	WPC/ special reagent
<i>n</i> -pentane	109-66-0	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	>98 %	WPC/ special reagent
2,2-dimethylbutane	75-83-2	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	97 %	WPC/ <0.01 % residual
2,3-dimethylbutane	79-29-8	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	98 %	WPC/ <0.01 % residual
2-methylpentane	107-83-5	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	99 %	WPC/ <0.01 % water
3-methylpentane	96-14-0	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	98 %	WPC/ <0.01 % residual
<i>n</i> -hexane	110-54-3	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	98 %	KCC/ spectro. sp. reagent
2,2,3-trimethylbutane	464-06-2	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	99 %	Al.C.Co./ 14308PU
2,2-dimethylpentane	590-35-2	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	98 %	WPC/ KSL3011
2,3-dimethylpentane	565-59-3	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	99 %	WPC/ ACG2765
2,4-dimethylpentane	108-08-7	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	97 %	TCI/ AV01
3,3-dimethylpentane	562-49-2	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	98 %	WPC/ ELJ4043
3-methylhexane	619-99-8	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	99 %	WPC/ KSL23062000

表 5.1 の続き

Name (alternative name)	CAS RN	Formula	Purity	Supplier/Lot or Comment
2-methylhexane	591-76-4	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	98 %	WPC/ ACG7389
3-ethylpentane	617-78-7	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	93 %	TCI/ E046
<i>n</i> -heptane	142-82-5	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	99 %	WPC/ spectro. sp. reagent
2,2,4-trimethylpentane (iso-octane)	540-84-1	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	99 %	Dojin-Do/ ZA263
2,3,4-trimethylpentane	565-75-3	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	99 %	Al.C.Co./ JR-2516AQ
2-methylheptane	592-27-8	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	99 %	Al.C.Co./ CI-03022B1
3-methylheptane	589-81-1	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	95 %	Lanc/ 00003331
<i>n</i> -octane	111-65-9	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	98 %	WPC/ special reagent
<i>n</i> -nonane	111-84-2	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	98 %	WPC/ special reagent
<i>n</i> -decane	124-18-5	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	99 %	WPC/ special reagent
1-pentene	109-67-1	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	98 %	TCI/ FGG01
1-hexene	592-41-6	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	98 %	WPC/ ACH6692
2,3-dimethyl-1-butene	563-78-0	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	98 %	WPC/ KSK5578
2,3-dimethyl-2-butene	563-79-1	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	98 %	AOU/ A014156801 <sup>a</sup>
1-heptene	592-76-7	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98 %	TCI/ FIF01
1-octene	111-66-0	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	99 %	AOU/ A014156301
cyclopentene	142-29-0	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	97 %	WPC/ ACR2120
cyclohexene	110-83-8	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	97 %	WPC/ ELP6186
cyclopentane	287-92-3	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	98 %	TCI/ FHJ01
cyclohexane	110-82-7	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	99.8 %	WPC/ TPF9454
cyclohexane- <i>d</i> <sub>12</sub>	1735-17-7	C <sub>6</sub> D <sub>12</sub>	99.5 %	Al.C.Co./ 99.5 %
methylcyclopentane	96-37-7	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	98 %	WPC/ ACM4380
cycloheptane	291-64-5	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	97 %	WPC/ ACL5336
cyclooctane	292-64-8	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	98 %	WPC/ SKE5436
benzene	71-43-2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	99 %	Dojin-Do/ EL115
benzene- <i>d</i> <sub>6</sub>	1076-43-3	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	99.6 %	WPC/ ACR7174
1,3-cyclohexadiene	592-57-4	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	97 %	Al.C.Co./ KU12404KU <sup>b</sup>
1,4-cyclohexadiene	628-41-1	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	97 %	Al.C.Co./ TU11510LU <sup>c</sup>
toluene	108-88-3	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	99 %	KCC/ spectro. sp. reagent
toluene- <i>d</i> <sub>8</sub>	2037-26-5	C <sub>7</sub> D <sub>8</sub>	98 %	SigAl.Jp./ 151998 <sup>d</sup>
bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene (norbornadiene)	121-46-0	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	98 %	Al.C.Co./ 04902CU <sup>e</sup>
ethylbenzene	100-41-4	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	98 %	WPC/ WTE4346
1,2-dimethylbenzene ( <i>o</i> -xylene)	95-47-6	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	98 %	WPC/ PAP4854
1,3-dimethylbenzene ( <i>m</i> -xylene)	108-38-3	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	98 %	WPC/ WTJ5486
1,4-dimethylbenzene ( <i>p</i> -xylene)	106-42-3	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	98 %	WPC/ PAR4422
<i>n</i> -propylbenzene	103-65-1	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	99 %	TCI/ FGG01
(1-methylethyl)-benzene (cumene)	98-82-8	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	99 %	TCI/ GK01
1,2,3-trimethylbenzene (hemimellitene)	526-73-8	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	>95 %	WPC/ WTP4537 <sup>f</sup>
1,2,4-trimethylbenzene (pseudocumene)	95-63-6	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	98 %	WPC/ PAL5310
1,3,5-trimethylbenzene (mesitylene)	108-67-8	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	97 %	WPC/ PAN5011

WPC, Wako Pure Chemical Industries Ltd.; Al.C.Co., Aldrich Chemical Co.; TCI, Tokyo Chemical Industries Ltd.; Dojin-Do, Dojin-Do Laboratories Jpn.; Lanc, Lancaster Co.; AOU, Acros Organic USA; SigAl.Jpn., Sigma Aldrich Japan.

<sup>a</sup> stabilized with 0.05 % 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-phenol (BHT, Butylated Hydroxytoluene);

<sup>b</sup> stabilized with 0.05 % BHT; <sup>c</sup> stabilized with ~0.1 % 1,4-hydroquinone (HQ), and containing ~3 % benzene;

<sup>d</sup> 99 % deuterium atom; <sup>e</sup> stabilized with 0.02 to 0.1 % BHT; <sup>f</sup> (better than 95 %) tested by W. P. C. for demand.

## 5.2 測定結果

### 5.2.1 *n*-Alkane 及び Toluene の測定結果

*n*-Alkane は最も基本的な炭化水素分子であり、4章で測定した *n*-Pentane (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>) に次いで、本項では炭素数  $n = 6 \sim 10$  の *n*-Hexane (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>), *n*-Heptane (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>), *n*-Octane (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>), *n*-Nonane (C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>), *n*-Decane (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>) についての測定結果、及びこのシステムの安定性を再確認するために行った Toluene の再測定の結果について合わせて示す。

本実験では恒温槽の設定を  $-18\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  とし、4.3節で述べたのと同じ手順に従って、AC 及び BD セルを用いて測定を行った。熱拡散率の測定値に乗ずる修正係数  $k_f$  は前項 (表 4.10 参照) と同じ値、

セット A データに対し、 $k_f = 1.00561$  ; セット C データに対し、 $k_f = 1.00765$

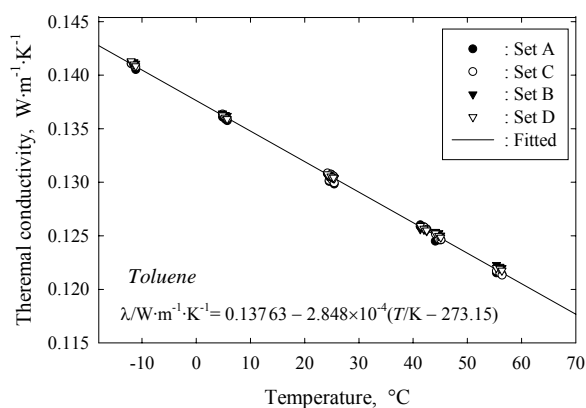
セット B データに対し、 $k_f = 0.98917$  ; セット D データに対し、 $k_f = 0.99181$

を適用した。

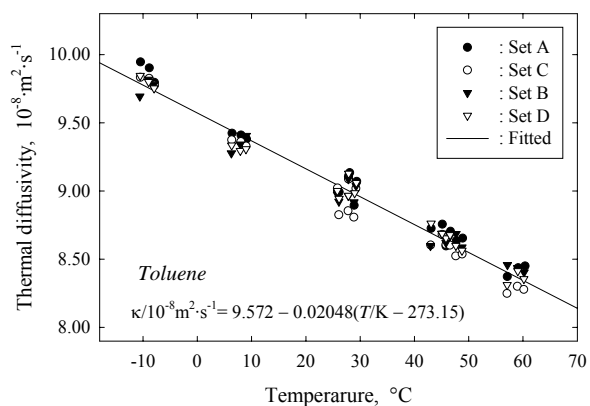
測定した Toluene に対するデータを表 5.2 及び図 5.1a, b に示し、また *n*-Alkane に対する測定結果を表 5.3 (*n*-Hexane), 表 5.4 (*n*-Heptane), 表 5.5 (*n*-Octane), 表 5.6 (*n*-Nonane), 表 5.7 (*n*-Decane) に下記の回帰式による計算値とともに一覧し、これらの結果を *n*-Pentane の結果 (4.3 節) と合わせて図 5.2a, b に示す。なおこれらのデータは実験の温度範囲で、温度に対して直線近似ができるものと見なして次式により回帰分析を行った。

$$\lambda / \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = \lambda_0 / \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + A (\text{g}/^{\circ}\text{C}) \quad (5-1)$$

$$\kappa / 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = \kappa_0 / 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} + B (\text{g}/^{\circ}\text{C}) \quad (5-2)$$



(a) 熱伝導率



(b) 熱拡散率

図 5.1 Toluene の測定結果とその回帰式の値。(熱拡散率の値は係数  $k_f$  で補正されている。)

表 5.2 Toluene の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
23.7469	24.5242	0.13039	0.13065	26.1041	8.921	9.037	0.1285
23.7466	25.0998	0.13033	0.13048	27.8786	8.979	9.001	0.2219
23.7459	25.4445	0.13015	0.13038	28.8986	8.901	8.980	0.2808
4.1031	4.8336	0.13628	0.13625	6.3412	9.352	9.442	0.1195
4.1017	5.3635	0.13607	0.13610	7.9793	9.352	9.409	0.2056
4.1027	5.7047	0.13595	0.13601	9.0283	9.355	9.387	0.2609
-12.7003	-11.9988	0.14117	0.14105	-10.5052	9.829	9.787	0.1120
-12.7000	-11.4903	0.14101	0.14090	-8.9081	9.836	9.754	0.1926
-12.7020	-11.1750	0.14080	0.14081	-7.9339	9.776	9.734	0.2443
43.2860	44.1179	0.12506	0.12507	45.8075	8.620	8.634	0.1374
43.2870	44.7266	0.12489	0.12489	47.6546	8.611	8.596	0.2375
43.2855	45.1036	0.12478	0.12478	48.7970	8.586	8.573	0.3003
54.5137	55.3734	0.12189	0.12186	57.0912	8.348	8.403	0.1438
54.5134	56.0031	0.12177	0.12168	59.0189	8.397	8.363	0.2465
54.5145	56.4019	0.12162	0.12157	60.2134	8.372	8.339	0.3130
23.4219	24.2032	0.13075	0.13074	25.8106	8.999	9.043	0.1279
23.4222	24.8566	0.13064	0.13055	27.8644	9.103	9.001	0.2313
23.4225	25.3241	0.13049	0.13042	29.2851	9.047	8.972	0.3083
40.5045	41.3312	0.12586	0.12586	43.0186	8.672	8.691	0.1361
40.5057	42.0064	0.12572	0.12567	45.0924	8.703	8.649	0.2455
40.5056	42.4986	0.12555	0.12553	46.5816	8.664	8.618	0.3271

Values are the mean of A, B, C, and D data, which are measured with the almost same magnitude of heating parameter ( $Q_0/4\pi\lambda$ ). Values of thermal diffusivity are corrected using correction factor  $k_f$ . Values of the column with subscript (c) are calculated with correlating formula (5-1) and (5-2).

表 5.3 *n*-Hexane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
24.4282	25.2944	0.11639	0.11657	27.2332	7.894	7.901	0.1442
24.4298	25.9215	0.11610	0.11636	29.2651	7.861	7.854	0.2481
24.4290	26.3200	0.11593	0.11623	30.5541	7.835	7.825	0.3147
6.2821	7.0869	0.12236	0.12267	8.9026	8.301	8.319	0.1331
6.2826	7.6644	0.12238	0.12247	10.7865	8.285	8.276	0.2283
6.2813	8.0387	0.12230	0.12235	12.0157	8.271	8.248	0.2900
-14.0773	-13.3403	0.12998	0.12950	-11.6625	8.786	8.788	0.1211
-14.0768	-12.8091	0.12970	0.12933	-9.9179	8.777	8.748	0.2079
-14.0775	-12.4664	0.12952	0.12921	-8.7906	8.770	8.723	0.2642
42.5886	43.5194	0.11031	0.11047	45.5820	7.465	7.482	0.1562
42.5884	44.1870	0.11010	0.11025	47.7358	7.469	7.433	0.2679
42.5891	44.6138	0.10994	0.11011	49.1033	7.431	7.402	0.3396
23.5154	24.3744	0.11673	0.11688	26.2978	7.835	7.922	0.1430
23.5152	25.0744	0.11640	0.11665	28.5697	7.815	7.870	0.2593
23.5159	25.5863	0.11625	0.11648	30.2302	7.807	7.832	0.3441
51.1794	52.1367	0.10767	0.10759	54.2520	7.257	7.285	0.1610
51.1813	52.9071	0.10737	0.10733	56.7203	7.213	7.228	0.2902
51.1812	53.4810	0.10719	0.10714	58.5649	7.179	7.186	0.3867
61.7126	62.7056	0.10444	0.10405	64.8878	7.045	7.042	0.1678
61.7129	63.5039	0.10415	0.10379	67.4425	7.024	6.984	0.3024
61.7132	64.0933	0.10391	0.10359	69.3256	6.977	6.941	0.4019

Values are the mean of A, B, C, and D data, which are measured with the almost same magnitude of heating parameter ( $Q_0/4\pi\lambda$ ). Values of thermal diffusivity are corrected using correction factor  $k_f$ . Values of the column with subscript (c) are calculated with correlating formula (5-1) and (5-2).

表 5.4 *n*-Heptane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
-12.2095	-11.4172	0.13236	0.13211	-9.6296	8.600	8.621	0.1204
-12.2107	-10.8607	0.13209	0.13194	-7.7996	8.614	8.586	0.2045
-12.2106	-10.4556	0.13199	0.13181	-6.4482	8.635	8.559	0.2645
3.3213	4.1515	0.12737	0.12727	6.0124	8.297	8.317	0.1268
3.3212	4.7629	0.12709	0.12708	8.0175	8.311	8.278	0.2189
3.3218	5.1620	0.12696	0.12695	9.2948	8.273	8.253	0.2805
18.7133	19.6125	0.12235	0.12246	21.6186	7.996	8.013	0.1376
18.7129	20.2663	0.12190	0.12225	23.7869	7.973	7.971	0.2354
18.7127	20.7161	0.12189	0.12211	25.2413	7.923	7.943	0.3043
34.0466	35.0203	0.11762	0.11766	37.2868	7.769	7.708	0.1448
34.0462	35.6632	0.11727	0.11746	39.3791	7.677	7.668	0.2426
34.0464	36.1616	0.11709	0.11731	41.0175	7.651	7.636	0.3176
49.7688	50.7879	0.11258	0.11275	53.0866	7.335	7.401	0.1549
49.7683	51.5154	0.11252	0.11253	55.4883	7.357	7.354	0.2640
49.7694	51.9870	0.11240	0.11238	57.0356	7.360	7.324	0.3348
61.8953	62.9499	0.10921	0.10897	65.3200	7.133	7.163	0.1607
61.8962	63.7237	0.10902	0.10873	67.8678	7.157	7.113	0.2766
61.8946	64.2108	0.10884	0.10858	69.4418	7.120	7.083	0.3516
23.7782	24.6753	0.12082	0.12088	26.6544	7.841	7.915	0.1385
23.7783	25.3947	0.12062	0.12066	28.9855	7.859	7.870	0.2482
23.7789	25.9787	0.12035	0.12048	30.8191	7.787	7.834	0.3402
14.8034	15.6732	0.12376	0.12368	17.6115	8.055	8.091	0.1333
14.8038	16.3742	0.12345	0.12346	19.8780	8.035	8.047	0.2405
14.8039	16.8936	0.12327	0.12330	21.5335	7.993	8.015	0.3211

Values are the mean of A, B, C, and D data, which are measured with the almost same magnitude of heating parameter ( $Q_0/4\pi\lambda$ ). Values of thermal diffusivity are corrected using correction factor  $k_f$ . Values of the column with subscript (c) are calculated with correlating formula (5-1) and (5-2).

表 5.5 *n*-Octane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
23.9356	24.7361	0.12433	0.12448	26.4147	7.945	8.017	0.1294
23.9355	25.3915	0.12422	0.12429	28.4889	7.983	7.977	0.2328
23.9361	25.7619	0.12410	0.12418	29.6341	7.956	7.955	0.2927
34.1890	35.0492	0.12143	0.12145	36.8679	7.808	7.817	0.1381
34.1893	35.6895	0.12121	0.12127	38.8648	7.795	7.779	0.2407
34.1890	36.0809	0.12106	0.12115	40.0727	7.767	7.755	0.3044
47.8307	48.7119	0.11743	0.11745	50.5393	7.496	7.555	0.1435
47.8315	49.4143	0.11724	0.11724	52.7227	7.519	7.513	0.2562
47.8312	49.8105	0.11717	0.11713	53.9583	7.525	7.490	0.3198
62.2410	63.1888	0.11327	0.11320	65.1418	7.241	7.276	0.1550
62.2404	63.8954	0.11314	0.11300	67.3357	7.274	7.234	0.2688
62.2400	64.3175	0.11299	0.11287	68.6155	7.240	7.209	0.3387
-14.5962	-13.8690	0.13593	0.13580	-12.3150	8.763	8.758	0.1159
-14.5993	-13.3560	0.13572	0.13565	-10.7029	8.734	8.727	0.1984
-14.5968	-13.0141	0.13564	0.13555	-9.6266	8.741	8.706	0.2519
-1.7705	-1.0107	0.13209	0.13203	0.5976	8.501	8.511	0.1219
-1.7708	-0.4611	0.13191	0.13187	2.3163	8.493	8.478	0.2098
-1.7721	-0.1063	0.13175	0.13176	3.4143	8.459	8.457	0.2676
11.5112	12.3082	0.12804	0.12812	13.9738	8.211	8.255	0.1290
11.5117	12.8734	0.12790	0.12796	15.7363	8.229	8.221	0.2194
11.5112	13.2421	0.12779	0.12785	16.8751	8.210	8.199	0.2794

Values are the mean of A, B, C, and D data, which are measured with the almost same magnitude of heating parameter ( $Q_0/4\pi\lambda$ ). Values of thermal diffusivity are corrected using correction factor  $k_f$ . Values of the column with subscript (c) are calculated with correlating formula (5-1) and (5-2).



表 5.6 *n*-Nonane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
-15.0425	-14.3301	0.13766	0.13765	-12.8298	8.688	8.718	0.1143
-15.0423	-13.8211	0.13744	0.13751	-11.2456	8.675	8.691	0.1958
-15.0426	-13.4832	0.13739	0.13742	-10.1772	8.697	8.672	0.2490
4.8575	5.6126	0.13228	0.13221	7.1864	8.345	8.367	0.1220
4.8557	6.1703	0.13209	0.13206	8.9210	8.349	8.336	0.2118
4.8565	6.5301	0.13200	0.13196	10.0362	8.345	8.317	0.2694
22.4876	23.2940	0.12738	0.12738	24.9545	8.020	8.055	0.1314
22.4879	23.8756	0.12724	0.12722	26.7499	8.038	8.023	0.2252
22.4884	24.2541	0.12708	0.12712	27.9079	8.020	8.003	0.2867
46.5630	47.4383	0.12081	0.12079	49.2425	7.681	7.628	0.1423
46.5588	48.0194	0.12061	0.12064	50.9836	7.584	7.597	0.2404
46.5399	48.4343	0.12045	0.12052	52.2843	7.581	7.574	0.3115
62.2008	63.1050	0.11650	0.11652	64.9148	7.307	7.352	0.1503
62.2009	63.7763	0.11640	0.11634	66.9731	7.317	7.316	0.2594
62.2010	64.1840	0.11620	0.11622	68.1605	7.293	7.295	0.3292

Values are the mean of A, B, C, and D data, which are measured with the almost same magnitude of heating parameter ( $Q_0/4\pi\lambda$ ). Values of thermal diffusivity are corrected using correction factor  $k_f$ . Values of the column with subscript (c) are calculated with correlating formula (5-1) and (5-2).

表 5.7 *n*-Decane の測定結果及び回帰式による値。

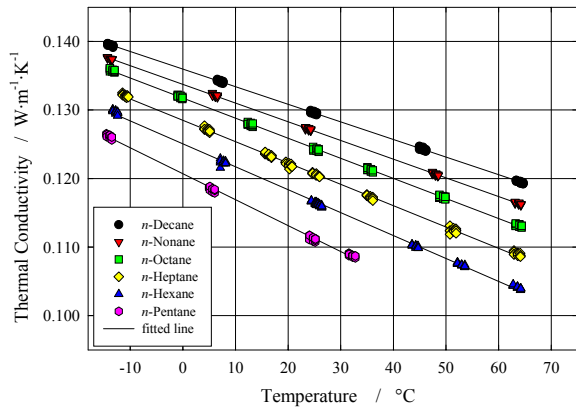
$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
23.4813	24.3201	0.12975	0.12974	26.1864	7.987	8.026	0.1287
23.4817	25.0145	0.12963	0.12957	28.4694	8.043	7.992	0.2330
23.4817	25.5044	0.12947	0.12944	30.0366	7.998	7.968	0.3087
5.7986	6.5919	0.13433	0.13430	8.3681	8.254	8.297	0.1212
5.7984	7.2394	0.13417	0.13413	10.4919	8.283	8.265	0.2189
5.7996	7.7178	0.13405	0.13401	12.0518	8.276	8.241	0.2912
-14.9659	-14.2268	0.13961	0.13964	-12.5546	8.585	8.615	0.1121
-14.9651	-13.6257	0.13945	0.13949	-10.5883	8.580	8.585	0.2029
-14.9664	-13.1803	0.13931	0.13937	-9.1321	8.562	8.563	0.2706
44.1005	44.9991	0.12453	0.12443	46.9954	7.710	7.710	0.1379
44.1007	45.7274	0.12431	0.12425	49.3499	7.706	7.674	0.2493
44.1012	46.2678	0.12410	0.12411	51.0737	7.670	7.648	0.3330
62.4669	63.4139	0.11968	0.11971	65.4917	7.403	7.429	0.1466
62.4677	64.1753	0.11944	0.11951	67.9065	7.362	7.393	0.2652
62.4675	64.7469	0.11931	0.11936	69.7281	7.351	7.365	0.3539

Values are the mean of A, B, C, and D data, which are measured with the almost same magnitude of heating parameter ( $Q_0/4\pi\lambda$ ). Values of thermal diffusivity are corrected using correction factor  $k_f$ . Values of the column with subscript (c) are calculated with correlating formula (5-1) and (5-2).

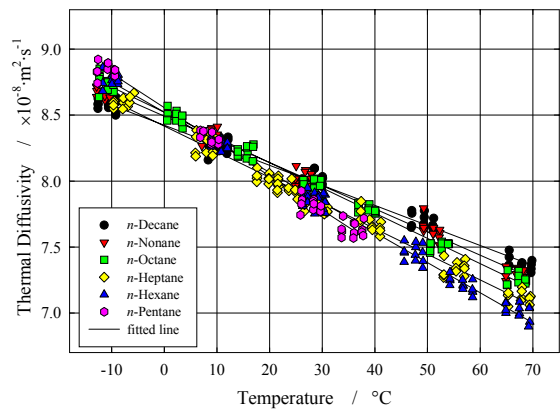
表 5.8 式 (5-1) 及び (5-2) の各物質に対する回帰係数

Material	Formula	$N$	$\lambda_0/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$A/10^{-4}$	$\kappa_0/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$B/10^{-2}$
Toluene	$\text{C}_7\text{H}_8$	84	0.13763(4)	-2.848(11)	9.572(15)	-2.048(40)
<i>n</i> -Pentane*	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	48	0.12073(5)	-3.785(21)	8.557(15)	-2.590(44)
<i>n</i> -Hexane	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	84	0.12504(5)	-3.347(14)	8.522(10)	-2.281(25)
<i>n</i> -Heptane	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	96	0.12856(4)	-3.112(11)	8.434(09)	-1.946(25)
<i>n</i> -Octane	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	84	0.13173(3)	-2.932(08)	8.522(08)	-1.913(21)
<i>n</i> -Nonane	$\text{C}_9\text{H}_{20}$	60	0.13374(2)	-2.729(05)	8.493(10)	-1.757(25)
<i>n</i> -Decane	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	60	0.13599(2)	-2.568(06)	8.424(10)	-1.519(24)

\*: Result of Sec.4.3. The numbers in parentheses following the coefficients are the numerical values of standard uncertainties referred to in the corresponding last digits.



(a) 熱伝導率



(b) 熱拡散率

図 5.2 *n*-Alkane の測定結果

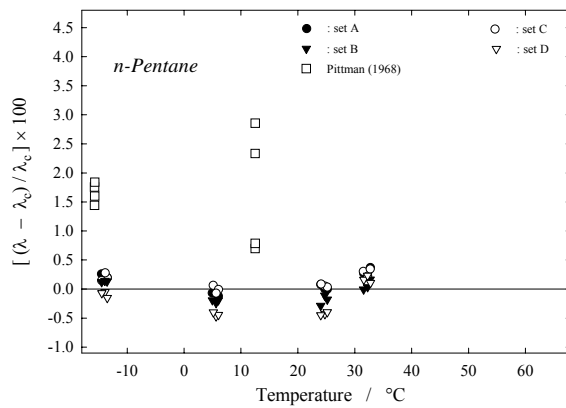


図 5.3 *n*-Pentane の測定値 (4.4.5 項) 及び文献値 [42] に対する回帰式 (5-1) からの相対偏差

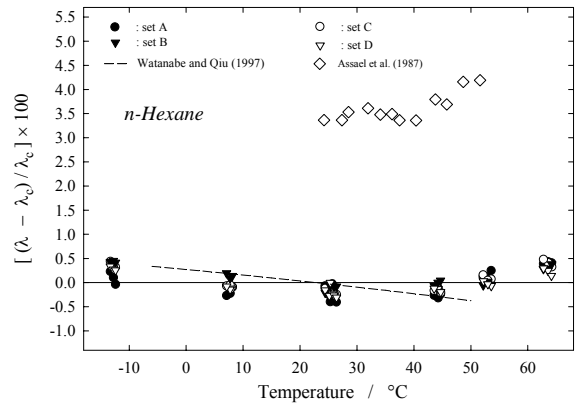


表 5.4 *n*-Hexane の測定値 (及び既報値 [83]) 及び文献値 [84] の回帰式 (5-1) からの相対偏差

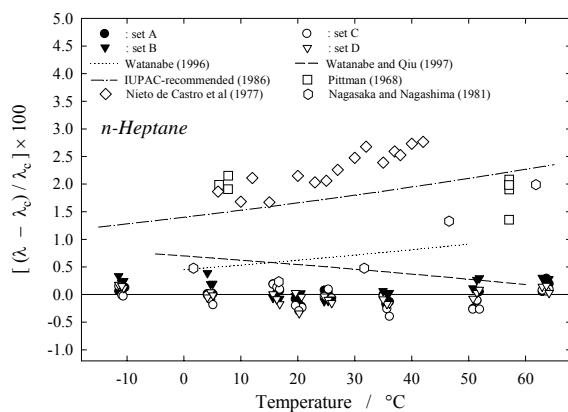


表 5.5 *n*-Heptane の測定値 (及び既報値 (4.2.4項:[26]), [83]) 及び文献値 [5,42,50,72] の回帰式 (5-1) からの相対偏差

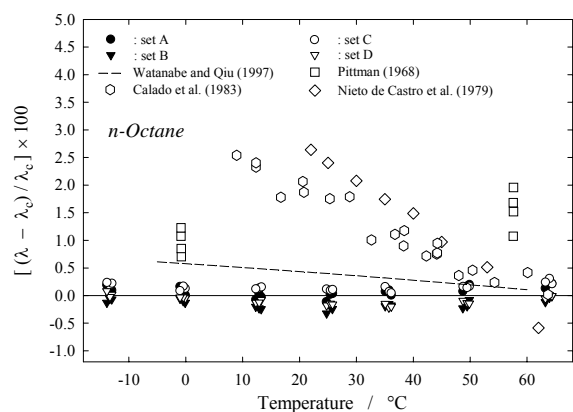


図 5.6 *n*-Octane の測定値 (及び既報値 [81]) 及び文献値 [42,85,86] の回帰式 (5-1) からの相対偏差

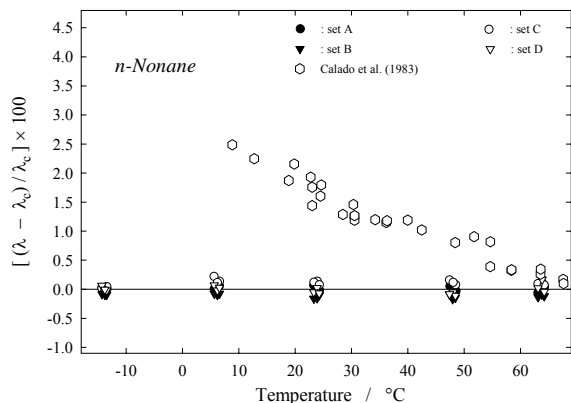


図5.7 *n*-Nonane の測定値及び文献値[85]の回帰式 (5-1) からの相対偏差

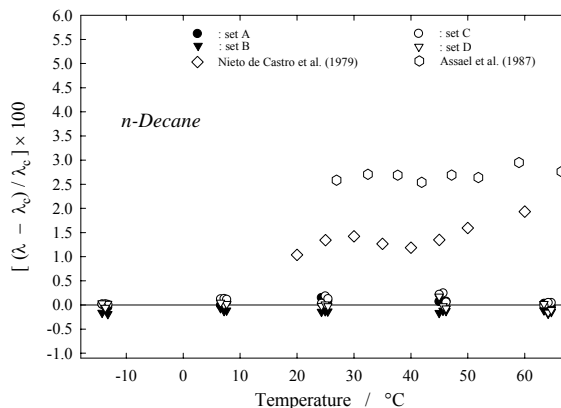


図5.8 *n*-Decane の測定値及び文献値[84,86]の回帰式 (5-1) からの相対偏差

それぞれの物質に対する回帰分析により得られた式 (5-1) 及び (5-2) の回帰係数を, 4.3 節で述べた *n*-Pentane の結果と合わせ表 5.8 に示す。この表の回帰係数に付随した括弧内の数値は末尾の桁に対する標準不確かさを表す。

25 °C における Toluene の熱伝導率の値に関して, 式 (5-1) による値  $\lambda = 0.13051 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  と式 (4-20a) による値  $\lambda = 0.13088 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  とは 0.3% の差で, 4.4 節で見積った不確かさ 0.38% の範囲に収まっている。

1986 年の IUPAC 推奨値[5]  $\lambda = (0.1311 \pm 0.0013) \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (25 °C) に対しても明示された不確かさの範囲で整合し, さらに 2000 年に改定された IUPAC 推奨値[79]  $\lambda = (0.13088 \pm 0.00085) \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (25 °C) とほぼ一致しており, 本測定が正常に行われたこと示唆している。

図 5.3 から図 5.8 は 4.3 節で記した *n*-Pentane の結果を含め, *n*-Hexane から *n*-Decane までの熱伝導率に対する本測定値及び既報値 (4.2 節: [26] 及び [83]) あるいは他の代表的な文献値[5,42,50,72,84~86]に対する回帰式 (5-1) からの相対偏差を図示している。何れの物質に対しても, 本測定結果は少数の例を除き, その文献値から系統的な差を示している。このうち *n*-Heptane について IUPAC による推奨値[5]は図 5.5 に参照した文献値[42,50,72]

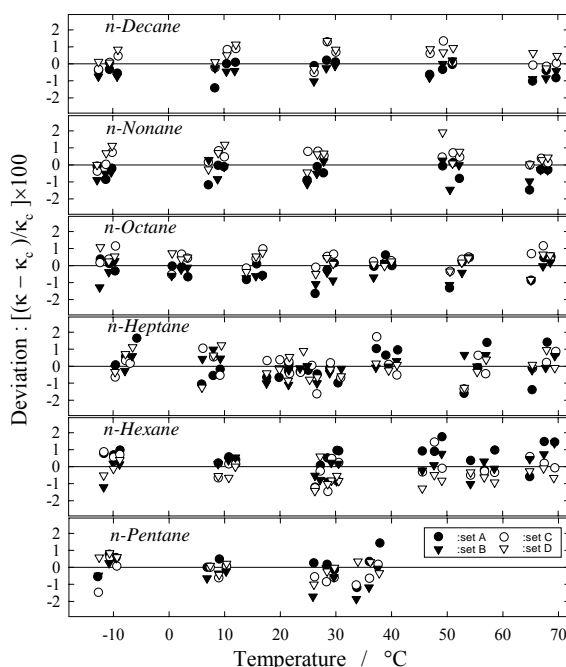


図5.9 *n*-Alkane の熱拡散率測定値の各回帰式からの相対偏差。測定値は補正係数  $k_f$  で修正されている。

から求められたものであり、これらを反映したものになっている。このうち Nagasaka・Nagashima による測定値[50]は本実験結果と近い値を示している。また本測定結果はこの実験に先立って別の測定セル又は別の試料を用いた測定結果（4.2節）[26,78,83]とも整合がとれており、本実験により求められた *n*-Heptane の熱伝導率  $\lambda = (0.120\ 69 \pm 0.000\ 49)\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  は、IUPAC の推奨値 ( $\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 0.1228 \pm 0.0018$  at 25 °C, 101.325 kPa) [5] に比べ、より正確な値に近いことが期待できる。図 5.9 は同じく 6 つの物質に対する熱拡散率の  $k_f$  で補正された測定値の回帰式 (5-2) からの相対偏差を示している。

### 5.2.2 Alkane の異性体の測定結果

前項において直鎖状の分子である *n*-Alkane の測定結果について述べたが、側鎖を有するそれらの異性体物質の熱物性値を系統的に測定することは、分子設計、熱物性値推算等の基礎データとなり、熱伝導機構を理解する上で大きな意味がある。ここでは、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  のうち、 $n = 6, 7, 8$  である 16 種類の Alkane 異性体の測定結果について述べる。

本実験は、*n*-Alkane の測定と同じ条件の下に行った。ただし異性体試料は一般に高価なため、測定試料の脱水等の特別な前処理を行わなかった。また  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  の測定を除いて、それぞれの測定試料はセル AC 又は BD のどちらか一方に充填し、1 つの恒温槽の設定に対して、セル AC と BD を用いて 2 つの試料の測定を行った。熱拡散率の測定値に乗ずる修正係数  $k_f$  は *n*-Alkane に対するものと同じ値を用いた。

測定結果は表 5.9 から表 5.24 に一覧する。これらの測定値は式 (5-1) 及び (5-2) に回帰分析して、得られたそれぞれの物質に対する回帰係数を iso-Pentane の結果 (4.3 節) を含め表 5.25 に示す。表中の回帰係数に付随した括弧内の数値は末尾の桁に対する標準不確かさを表す。

図 5.10a, b は、4.4.5 項で述べた *n*-Pentane, iso-Pentane の結果を含め、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  の  $n = 5 \sim 8$  の回帰式による熱伝導率及び熱拡散率の値を図示したものである。各線の先端にある記号 (o) はその物質の沸点への外挿値を表す。

図 5.11a, b から図 5.13a, b は測定値の回帰式 (5-1), (5-2) からの相対偏差を示している。このうち、 $n = 7$  (図 4-12a) の 2,3-Dimethyl-pentane 及び 2-Methyl-hexane は文献値[87]とともに図示してある。この文献値と本測定値は 1 %以内の差で整合している。その他の物質の熱伝導率についても参照すべき文献値が多数存在するが (表 5.56 参照)、本測定値を基準にした図の中では、作図の範囲外になっていることが多いために省略している。さらに研究例によっては、熱伝達における熱放射の寄与分を独自の解釈と理論に基づいた補正が行われており、その量が現実的でない程度に大きいと思われる例が数多く存在する。

表 5.9 2,2-Dimethyl-butane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
23.8438	24.8334	0.09321	0.09341	26.1567	6.480	6.506	0.2047
23.8450	25.2658	0.09307	0.09328	27.1640	6.458	6.481	0.2944
23.8444	25.7551	0.09289	0.09314	28.2937	6.411	6.454	0.3994
5.7734	6.7120	0.09854	0.09868	8.0172	6.939	6.947	0.1883
5.7734	7.0865	0.09842	0.09857	8.9112	6.916	6.925	0.2641
5.7731	7.5832	0.09822	0.09842	10.0787	6.853	6.897	0.3682
-16.5354	-15.6704	0.10546	0.10519	-14.4096	7.540	7.493	0.1675
-16.5352	-15.3102	0.10528	0.10508	-13.5331	7.493	7.471	0.2387
-16.5352	-14.8541	0.10511	0.10495	-12.4189	7.458	7.444	0.3288
-2.5855	-1.6622	0.10112	0.10111	-0.3568	7.156	7.151	0.1829
-2.5857	-1.3057	0.10100	0.10101	0.5040	7.135	7.130	0.2541
-2.5848	-0.8337	0.10080	0.10087	1.6262	7.077	7.102	0.3508
45.1369	46.1985	0.08745	0.08719	47.5682	6.029	5.985	0.2251
45.1370	46.5972	0.08729	0.08707	48.4722	5.992	5.963	0.3119
45.1376	47.1307	0.08709	0.08692	49.6767	5.949	5.933	0.4290

Values are the mean of A, B, C, and D data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.10 2,3-Dimethyl-butane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
23.4063	24.4766	0.10004	0.10045	25.7997	6.799	6.863	0.1908
23.4062	24.9065	0.09990	0.10033	26.7476	6.771	6.841	0.2678
23.4058	25.4510	0.09972	0.10017	27.9360	6.736	6.814	0.3654
3.8215	4.8300	0.10606	0.10620	6.1403	7.305	7.315	0.1751
3.8213	5.2255	0.10591	0.10608	7.0415	7.270	7.294	0.2448
3.8214	5.7592	0.10573	0.10593	8.2424	7.234	7.267	0.3379
-17.2699	-16.3387	0.11278	0.11239	-15.0574	7.873	7.802	0.1581
-17.2700	-15.9610	0.11266	0.11228	-14.1687	7.845	7.782	0.2225
-17.2702	-15.4611	0.11246	0.11213	-13.0176	7.787	7.755	0.3084
43.6796	44.9555	0.09429	0.09447	46.4780	6.385	6.387	0.2302
43.6795	45.2964	0.09416	0.09437	47.2111	6.346	6.371	0.2937
43.6798	45.9111	0.09398	0.09419	48.5239	6.309	6.340	0.4059
61.7921	63.1358	0.08957	0.08915	64.6953	6.041	5.969	0.2459
61.7927	63.5020	0.08944	0.08904	65.4668	6.009	5.951	0.3141
61.7925	64.1453	0.08925	0.08885	66.8127	5.967	5.920	0.4336

Values are the mean of A, B, C, and D data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.11 2-Methyl-pentane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
23.2813	24.2069	0.10492	0.10521	25.5142	7.113	7.147	0.1865
23.2813	24.5557	0.10479	0.10510	26.3534	7.091	7.126	0.2575
23.2811	25.0067	0.10459	0.10496	27.4249	7.038	7.099	0.3517
-17.3835	-16.5853	0.11819	0.11787	-15.3637	8.232	8.172	0.1511
-17.3837	-16.2633	0.11805	0.11777	-14.5583	8.181	8.152	0.2135
-17.3838	-15.8572	0.11789	0.11764	-13.5352	8.152	8.126	0.2918
2.9977	3.8602	0.11140	0.11152	5.1279	7.654	7.658	0.1684
2.9961	4.1952	0.11125	0.11142	5.9485	7.608	7.638	0.2358
2.9976	4.6518	0.11107	0.11128	7.0658	7.572	7.610	0.3267
40.0190	41.0025	0.09989	0.10000	42.3496	6.711	6.725	0.2028
40.0190	41.3576	0.09978	0.09989	43.1891	6.694	6.704	0.2767
40.0188	41.8387	0.09959	0.09974	44.3166	6.651	6.676	0.3788
54.0924	55.1427	0.09597	0.09561	56.5527	6.423	6.369	0.2196
54.0925	55.4897	0.09583	0.09550	57.3584	6.394	6.349	0.2935
54.0931	56.0029	0.09564	0.09534	58.5477	6.356	6.319	0.4037

Values are the mean of A, B, C, and D data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.12 3-Methyl-pentane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
-17.2667	-16.4673	0.11963	0.11927	-15.2642	8.314	8.249	0.1495
-17.2671	-16.1513	0.11948	0.11917	-14.4799	8.269	8.230	0.2099
-17.2671	-15.7159	0.11929	0.11904	-13.4006	8.220	8.203	0.2936
2.6718	3.5559	0.11293	0.11306	4.8344	7.743	7.750	0.1705
2.6720	3.8693	0.11279	0.11296	5.5936	7.705	7.731	0.2321
2.6725	4.3138	0.11259	0.11282	6.6714	7.666	7.704	0.3196
22.2974	23.2375	0.10660	0.10694	24.5415	7.208	7.260	0.1871
22.2969	23.5938	0.10651	0.10683	25.3952	7.198	7.239	0.2582
22.2969	24.0504	0.10634	0.10669	26.4791	7.162	7.212	0.3508
40.0714	41.0712	0.10132	0.10141	42.4192	6.804	6.816	0.2030
40.0714	41.4420	0.10121	0.10129	43.2932	6.796	6.795	0.2782
40.0715	41.9327	0.10101	0.10114	44.4301	6.746	6.766	0.3809
54.1673	55.2051	0.09736	0.09702	56.5755	6.508	6.465	0.2138
54.1694	55.5989	0.09723	0.09690	57.4862	6.494	6.442	0.2948
54.1695	56.1149	0.09705	0.09674	58.6659	6.444	6.413	0.4048

Values are the mean of A, B, C, and D data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.13 2,2,3-Trimethyl-butane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
22.5001	23.1437	0.09516	0.09541	24.0520	6.293	6.406	0.1601
22.4989	23.4332	0.09508	0.09534	24.7617	6.323	6.390	0.2296
22.4987	23.7232	0.09497	0.09527	25.4620	6.305	6.375	0.3019
-16.4985	-15.8823	0.10511	0.10492	-14.9358	7.279	7.241	0.1373
-16.4997	-15.6193	0.10499	0.10485	-14.2668	7.269	7.227	0.1962
-16.4949	-15.3425	0.10486	0.10479	-13.5705	7.260	7.212	0.2567
3.8248	4.4654	0.10005	0.09996	5.4151	6.809	6.805	0.1489
3.8256	4.7463	0.09990	0.09989	6.1108	6.795	6.790	0.2143
3.8256	5.0197	0.09980	0.09983	6.7829	6.765	6.776	0.2796
40.0829	40.7611	0.09108	0.09112	41.7034	6.001	6.027	0.1714
40.0824	41.0580	0.09098	0.09105	42.4158	6.002	6.012	0.2459
40.0830	41.3664	0.09085	0.09098	43.1503	5.985	5.996	0.3243
57.3163	58.0262	0.08718	0.08692	58.9964	5.721	5.657	0.1825
57.3166	58.3327	0.08706	0.08685	59.7194	5.705	5.641	0.2619
57.3165	58.6412	0.08690	0.08677	60.4376	5.663	5.626	0.3456

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.14 2,2-Dimethyl-pentane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
22.5625	23.1657	0.09819	0.09845	23.9952	6.566	6.605	0.1609
22.5633	23.5406	0.09803	0.09835	24.8815	6.526	6.583	0.2631
22.5630	23.8741	0.09794	0.09826	25.6708	6.492	6.564	0.3558
-17.5637	-16.9946	0.10938	0.10913	-16.1416	7.663	7.588	0.1340
-17.5635	-16.6334	0.10915	0.10903	-15.2527	7.582	7.567	0.2228
-17.5634	-16.3108	0.10903	0.10895	-14.4538	7.558	7.547	0.3011
1.7077	2.3031	0.10413	0.10400	3.1637	7.153	7.115	0.1475
1.7079	2.6752	0.10386	0.10390	4.0575	7.062	7.094	0.2449
1.7072	2.9826	0.10370	0.10382	4.7993	7.026	7.075	0.3253
43.4577	44.0745	0.09288	0.09289	44.8983	6.096	6.093	0.1734
43.4589	44.4754	0.09264	0.09279	45.8263	6.049	6.070	0.2894
43.4591	44.7974	0.09251	0.09270	46.5730	6.025	6.052	0.3833
63.1278	63.7572	0.08793	0.08766	64.5746	5.673	5.611	0.1865
63.1281	64.1557	0.08776	0.08756	65.4804	5.612	5.589	0.3118
63.1282	64.4872	0.08760	0.08747	66.2368	5.585	5.570	0.4155

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.15 3,3-Dimethyl-pentane の測定結果及び回帰式による値

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
22.3858	22.8817	0.10059	0.10065	23.5378	6.6576	6.705	0.1547
22.3851	23.2356	0.10036	0.10055	24.3667	6.6828	6.683	0.2605
22.3863	23.4837	0.10020	0.10049	24.9316	6.5949	6.669	0.3476
22.3857	22.8629	0.10049	0.10065	23.4884	6.5918	6.706	0.1532
-17.5320	-17.0358	0.11158	0.11131	-16.3269	7.8020	7.741	0.1311
-17.5307	-16.7051	0.11134	0.11122	-15.5311	7.7558	7.721	0.2202
-17.5276	-16.4399	0.11116	0.11115	-14.8996	7.7061	7.704	0.2935
2.5167	3.0217	0.10599	0.10595	3.7179	7.2520	7.220	0.1424
2.5148	3.3485	0.10582	0.10587	4.4921	7.1986	7.200	0.2385
2.5153	3.6280	0.10570	0.10579	5.1529	7.1766	7.183	0.3197
42.7169	43.2302	0.09528	0.09521	43.8969	6.2160	6.176	0.1683
42.7176	43.5216	0.09499	0.09514	44.5530	6.0854	6.159	0.2802
42.7179	43.7829	0.09481	0.09507	45.1476	6.0522	6.143	0.3754
60.1162	60.6032	0.09074	0.09057	61.2186	5.7427	5.725	0.1785
60.1170	60.9517	0.09063	0.09048	62.0076	5.7585	5.705	0.3015
60.1163	61.2220	0.09047	0.10065	62.6206	5.7418	6.705	0.4008

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.16 2,4-Dimethyl-pentane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
22.3862	23.0408	0.10247	0.10253	24.0260	6.904	6.886	0.1494
22.3859	23.4761	0.10219	0.10241	25.1022	6.835	6.860	0.2523
22.3866	23.8172	0.10200	0.10232	25.9324	6.772	6.840	0.3358
-17.1549	-16.5554	0.11382	0.11349	-15.5903	7.905	7.834	0.1269
-17.1540	-16.1610	0.11349	0.11338	-14.5729	7.839	7.810	0.2123
-17.1528	-15.8481	0.11333	0.11330	-13.7838	7.760	7.791	0.2832
2.5146	3.1491	0.10816	0.10804	4.1402	7.417	7.362	0.1387
2.5141	3.5435	0.10787	0.10793	5.1166	7.289	7.339	0.2319
2.5153	3.8934	0.10766	0.10783	6.0107	7.283	7.317	0.3089
42.7174	43.4023	0.09692	0.09690	44.3979	6.428	6.399	0.1628
42.7194	43.8624	0.09668	0.09677	45.5190	6.394	6.372	0.2732
42.7162	44.2225	0.09645	0.09667	46.3816	6.321	6.351	0.3667
60.1160	60.8112	0.09240	0.09208	61.7835	5.993	5.983	0.1747
60.1162	61.2800	0.09213	0.09195	62.9067	5.979	5.956	0.2919
60.1158	61.6634	0.09197	0.09185	63.8220	5.955	5.934	0.3899

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.17 2,3-Dimethyl-pentane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
22.7267	23.2051	0.10631	0.10638	23.8479	7.164	7.089	0.1479
22.7276	23.4974	0.10602	0.10630	24.5278	7.101	7.070	0.2422
22.7270	23.7568	0.10571	0.10623	25.1281	7.023	7.054	0.3321
-4.0236	-3.5831	0.11400	0.11372	-2.9733	7.799	7.818	0.1288
-4.0212	-3.2779	0.11370	0.11364	-2.2486	7.789	7.798	0.2165
-4.0203	-3.0310	0.11348	0.11357	-1.6675	7.724	7.782	0.2933
-17.2945	-16.8478	0.11776	0.11735	-16.2159	8.193	8.178	0.1242
-17.1683	-16.4539	0.11748	0.11725	-15.4524	8.088	8.157	0.2041
-17.1662	-16.2026	0.11731	0.11718	-14.8542	8.053	8.141	0.2773
11.1228	11.5902	0.10969	0.10957	12.2320	7.508	7.405	0.1373
11.1235	11.8738	0.10931	0.10949	12.8896	7.366	7.387	0.2307
11.1236	12.1233	0.10918	0.10942	13.4763	7.347	7.371	0.3083
37.7186	38.1919	0.10222	0.10228	38.8202	6.789	6.682	0.1532
37.7191	38.5079	0.10198	0.10219	39.5488	6.768	6.662	0.2569
37.7194	38.7805	0.10176	0.10212	40.1802	6.755	6.645	0.3454

表 5.17 (2,3-Dimethyl-pentane) の続き

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
47.6750	48.1463	0.09959	0.09955	48.7598	6.529	6.412	0.1605
47.6744	48.4402	0.09937	0.09947	49.4344	6.459	6.393	0.2683
47.6743	48.6979	0.09916	0.09940	50.0252	6.430	6.377	0.3613
58.3949	58.8098	0.09700	0.09663	59.3493	6.072	6.124	0.1657
58.3955	59.0602	0.09662	0.09656	59.9138	6.001	6.109	0.2774
58.3954	59.0591	0.09651	0.09656	59.9103	5.991	6.109	0.2780
69.5654	69.9688	0.09411	0.09358	70.4933	5.784	5.821	0.1749
69.5649	70.2099	0.09373	0.09351	71.0459	5.723	5.806	0.2905
69.5650	70.4429	0.09353	0.09345	71.5777	5.719	5.792	0.3926

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.18 2-Methyl-hexane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
22.5622	23.3141	0.11095	0.11098	24.6492	7.500	7.468	0.1401
22.5633	23.7843	0.11065	0.11085	25.9255	7.425	7.440	0.2303
22.5632	24.2483	0.11046	0.11071	27.1878	7.381	7.412	0.3196
-17.5644	-16.9070	0.12268	0.12259	-15.6874	8.412	8.361	0.1182
-17.5644	-16.4840	0.12264	0.12247	-14.5037	8.332	8.335	0.1966
-17.5639	-16.1294	0.12239	0.12236	-13.5132	8.283	8.313	0.2624
1.7081	2.4066	0.11717	0.11702	3.6793	7.998	7.933	0.1273
1.7083	2.8577	0.11682	0.11689	4.9087	7.858	7.905	0.2140
1.7081	3.2399	0.11670	0.11678	5.9736	7.845	7.882	0.2853
43.4595	44.2543	0.10493	0.10494	45.6212	7.017	7.004	0.1521
43.4601	44.7725	0.10465	0.10479	47.0103	6.957	6.973	0.2534
43.4598	45.2045	0.10452	0.10467	48.1762	6.939	6.947	0.3374
63.1288	63.9518	0.09956	0.09926	65.3384	6.628	6.567	0.1601
63.1285	64.4992	0.09920	0.09910	66.7642	6.516	6.536	0.2721
63.1288	64.9582	0.09905	0.09897	67.9716	6.491	6.509	0.3644

Values are the mean of B and D data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.19 3-Methyl-hexane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
22.7276	23.3993	0.11126	0.11167	24.4715	7.499	7.521	0.1425
22.7268	23.7969	0.11133	0.11155	25.4983	7.472	7.496	0.2284
22.7273	24.1998	0.11102	0.11144	26.5236	7.410	7.472	0.3175
-4.0243	-3.4299	0.11956	0.11938	-2.4490	8.144	8.167	0.1222
-4.0225	-3.0388	0.11932	0.11926	-1.4216	8.102	8.142	0.2033
-4.0211	-2.7107	0.11911	0.11917	-0.5714	8.041	8.122	0.2734
-17.1118	-16.5373	0.12358	0.12314	-15.5587	8.588	8.481	0.1139
-17.1084	-16.1483	0.12328	0.12303	-14.5219	8.502	8.456	0.1922
-17.0597	-15.7710	0.12308	0.12292	-13.6068	8.429	8.434	0.2608
11.1232	11.7494	0.11505	0.11501	12.7690	7.815	7.802	0.1302
11.1231	12.1655	0.11479	0.11489	13.8583	7.780	7.776	0.2176
11.1241	12.5066	0.11461	0.11480	14.7352	7.722	7.755	0.2914
37.7205	38.3911	0.10730	0.10736	39.4499	7.220	7.162	0.1435
37.7223	38.8195	0.10696	0.10724	40.5142	7.081	7.136	0.2418
37.7200	39.1854	0.10682	0.10713	41.4515	7.074	7.114	0.3226
47.6744	48.3733	0.10455	0.10449	49.4652	7.015	6.921	0.151
47.6744	48.8252	0.10425	0.10436	50.6030	6.936	6.894	0.2524
47.6744	49.1947	0.10404	0.10426	51.5137	6.856	6.872	0.3394
47.6742	49.1920	0.10400	0.10426	51.5149	6.869	6.872	0.3373
58.3941	59.0924	0.10165	0.10141	60.1480	6.685	6.665	0.1571
58.3943	59.5411	0.10128	0.10128	61.2554	6.611	6.638	0.2621
58.3935	59.9363	0.10111	0.10117	62.2485	6.611	6.615	0.3513



表 5.19 (3-Methyl-hexane) の続き

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
69.5653	70.2698	0.09857	0.09820	71.3069	6.417	6.397	0.1631
69.5654	70.7375	0.09831	0.09807	72.4600	6.370	6.370	0.2731
69.5664	71.1503	0.09807	0.09795	73.4673	6.369	6.346	0.3691
69.5660	71.1285	0.09813	0.09795	73.4053	6.318	6.347	0.3687

Values are the mean of B and D data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.20 3-Ethyl-pentane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
22.4987	23.1809	0.11317	0.11339	24.3329	7.290	7.353	0.1340
22.4988	23.4708	0.11303	0.11330	25.1130	7.281	7.335	0.1909
22.4989	23.6291	0.11296	0.11325	25.5414	7.279	7.325	0.2216
-16.4808	-15.8748	0.12532	0.12510	-14.7867	8.276	8.241	0.1126
-16.4770	-15.6060	0.12517	0.12502	-14.0413	8.264	8.224	0.1619
-16.4714	-15.3237	0.12507	0.12494	-13.2636	8.249	8.206	0.2135
3.8251	4.4723	0.11905	0.11900	5.6029	7.781	7.778	0.1232
3.8245	4.7429	0.11884	0.11892	6.3362	7.729	7.761	0.1762
3.8260	5.0399	0.11872	0.11883	7.1473	7.721	7.743	0.2328
40.0826	40.8064	0.10806	0.10810	42.0119	6.952	6.951	0.1436
40.0824	41.1189	0.10789	0.10800	42.8407	6.928	6.933	0.2062
40.0828	41.4325	0.10775	0.10791	43.6652	6.896	6.914	0.2699
57.3182	58.0712	0.10319	0.10292	59.2978	6.591	6.559	0.1523
57.3208	58.4103	0.10306	0.10282	60.1898	6.594	6.539	0.2197
57.3208	58.7419	0.10287	0.10272	61.0460	6.548	6.519	0.2889

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.21 2,2,4-Trimethyl-pentane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
21.9767	22.5161	0.09516	0.09536	23.2561	6.373	6.488	0.1439
21.9773	22.7478	0.09509	0.09530	23.8136	6.414	6.476	0.2020
21.9766	22.9514	0.09502	0.09525	24.3039	6.423	6.465	0.2542
-14.5704	-14.0431	0.10417	0.10405	-13.2621	7.300	7.289	0.1252
-14.5701	-13.8262	0.10406	0.10400	-12.7194	7.317	7.277	0.1753
-14.5698	-13.6313	0.10401	0.10395	-12.2294	7.332	7.266	0.2200
3.8263	4.3660	0.09971	0.09967	5.1386	6.860	6.885	0.1343
3.8259	4.5911	0.09966	0.09962	5.6916	6.878	6.873	0.1890
3.8258	4.7835	0.09958	0.09957	6.1617	6.873	6.863	0.2364
40.0620	40.6351	0.09108	0.09105	41.4082	6.066	6.090	0.1560
40.0631	40.8656	0.09100	0.09099	41.9506	6.071	6.078	0.2175
40.0626	41.0659	0.09093	0.09094	42.4238	6.072	6.068	0.2713
53.9533	54.5416	0.08786	0.08774	55.3229	5.818	5.785	0.1635
53.9524	54.7813	0.08780	0.08768	55.8854	5.827	5.773	0.2290
53.9518	54.9884	0.08771	0.08763	56.3677	5.814	5.762	0.2872

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.22 2,3,4-Trimethyl-pentane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
23.5972	24.1810	0.10359	0.10367	25.0122	6.569	6.550	0.1456
23.5959	24.4350	0.10348	0.10361	25.6306	6.564	6.537	0.2091
23.5971	24.6939	0.10334	0.10355	26.2530	6.540	6.525	0.2746
-14.6291	-14.0874	0.11269	0.11260	-13.2757	7.320	7.308	0.1266
-14.6290	-13.8582	0.11261	0.11254	-12.7021	7.316	7.297	0.1800
-14.6281	-13.6144	0.11248	0.11249	-12.0920	7.311	7.285	0.2363

表 5.22 (2,3,4-Trimethyl-pentane) の続き

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
4.2485	4.7980	0.10831	0.10819	5.5945	6.907	6.934	0.1344
4.2490	5.0448	0.10817	0.10813	6.2006	6.905	6.922	0.1941
4.2492	5.2855	0.10803	0.10808	6.7847	6.871	6.911	0.2547
41.7803	42.3758	0.09948	0.09942	43.1965	6.189	6.189	0.1562
41.7805	42.6156	0.09926	0.09937	43.7556	6.123	6.178	0.2233
41.7805	42.8839	0.09916	0.09931	44.3921	6.121	6.166	0.2945
58.1083	58.7169	0.09580	0.09561	59.5383	5.900	5.866	0.1645
58.1078	58.9840	0.09568	0.09555	60.1665	5.892	5.853	0.2369
58.1071	59.2429	0.09551	0.09549	60.7645	5.839	5.841	0.3124

Values are the mean of B and D data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.23 2-Methyl-heptane の測定結果及び回帰式による値。

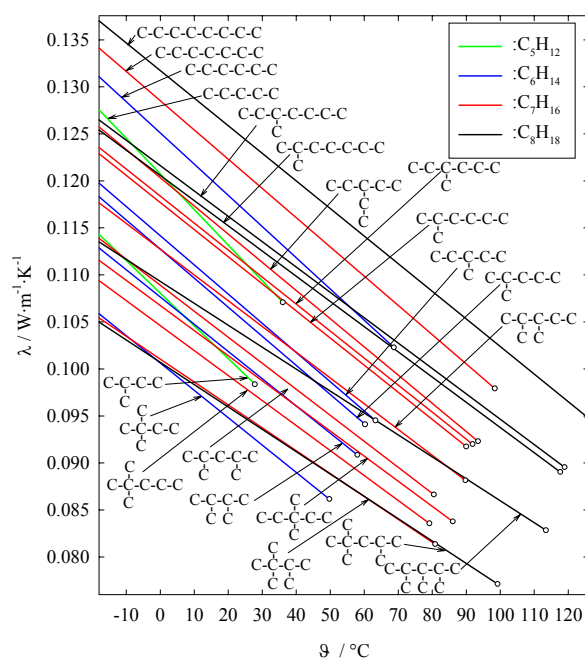
$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
21.9766	22.5669	0.11455	0.11453	23.5381	7.409	7.454	0.1200
21.9758	22.7980	0.11441	0.11447	24.1557	7.418	7.441	0.1665
21.9757	23.0069	0.11428	0.11441	24.7043	7.392	7.430	0.2096
-14.5696	-14.0340	0.12438	0.12434	-13.1054	8.228	8.220	0.1035
-14.5700	-13.8215	0.12424	0.12429	-12.5234	8.216	8.208	0.1447
-14.5698	-13.6429	0.12420	0.12424	-12.0316	8.224	8.197	0.1788
3.8265	4.3843	0.11952	0.11940	5.3287	7.830	7.835	0.1103
3.8268	4.6167	0.11943	0.11934	5.9595	7.842	7.822	0.1555
3.8274	4.8132	0.11930	0.11929	6.4832	7.814	7.811	0.1948
40.0644	40.6830	0.10970	0.10967	41.6810	7.054	7.075	0.1280
40.0638	40.9232	0.10955	0.10961	42.3099	7.042	7.062	0.1778
40.0639	41.1482	0.10951	0.10955	42.9034	7.055	7.050	0.2235
53.9516	54.5945	0.10605	0.10594	55.6221	6.816	6.784	0.1338
53.9512	54.8531	0.10590	0.10587	56.2915	6.795	6.770	0.1883
53.9509	55.0758	0.10579	0.10581	56.8678	6.781	6.758	0.2352

Values are the mean of B and D data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

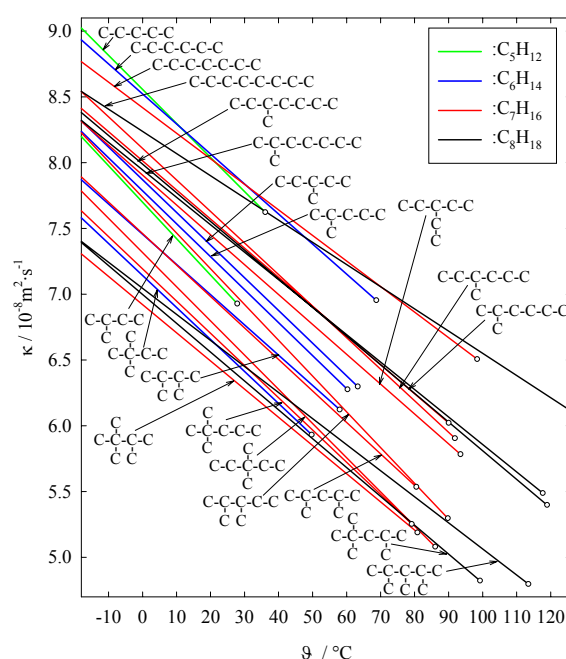
表 5.24 3-Methyl-heptane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
23.5994	24.2115	0.11505	0.11509	25.1689	7.409	7.441	0.1332
23.5942	24.4767	0.11504	0.11502	25.8653	7.436	7.425	0.1905
23.5983	24.7636	0.11497	0.11494	26.6105	7.468	7.409	0.2493
-14.6295	-14.0672	0.12547	0.12541	-13.1360	8.290	8.275	0.1151
-14.6293	-13.8285	0.12531	0.12535	-12.5021	8.276	8.261	0.1640
-14.6286	-13.5746	0.12522	0.12528	-11.8273	8.271	8.247	0.2157
4.2507	4.8449	0.12040	0.12031	5.7970	7.825	7.863	0.1261
4.2497	5.0833	0.12028	0.12025	6.4231	7.831	7.849	0.1763
4.2502	5.2186	0.12025	0.12021	6.7800	7.844	7.841	0.2040
41.7803	42.4106	0.11015	0.11019	43.3656	6.982	7.044	0.1422
41.7802	42.6892	0.11007	0.11011	44.0732	7.002	7.029	0.2037
41.7806	42.9703	0.10993	0.11004	44.7791	6.984	7.013	0.2672
58.1092	58.7769	0.10584	0.10577	59.7762	6.700	6.686	0.1521
58.1085	59.0605	0.10574	0.10570	60.4891	6.705	6.671	0.2161
58.1080	59.3582	0.10563	0.10562	61.2330	6.694	6.655	0.2841

Values are the mean of B and D data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).



(a) 熱伝導率

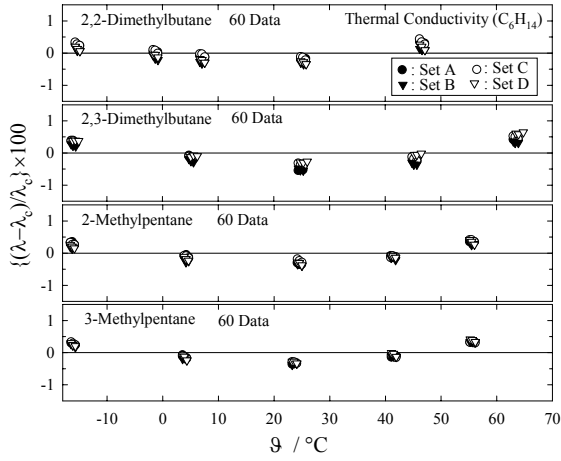


(b) 熱拡散率

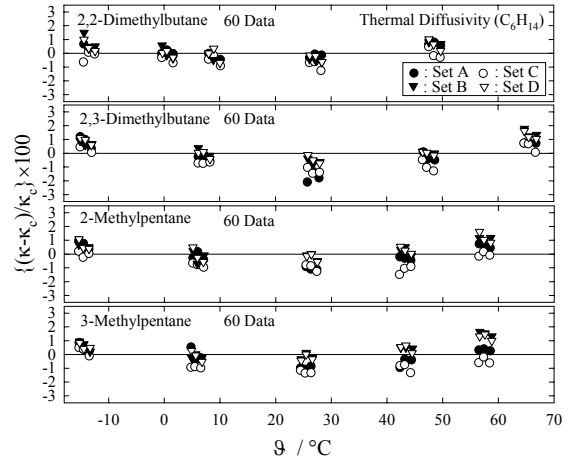
図5.10 Alkane:  $C_nH_{2n+2}$  ( $n = 5 \sim 8$ ) の熱伝導率・熱拡散率の表 5.8 及び 5.25 の係数を用いて回帰式 (5-1), (5-2) により得られた値。(直線の先端の(o)印は沸点への外挿値)

表5.25 iso-Alkane の結果を表す回帰式 (5-1) 及び (5-2) の係数。数値に付随した括弧で示した数値は回帰係数の最終桁に対する標準不確かさを示す。(\*)は 4.4.5 項で示した結果。

Substances	Formula	CAS RN	Cell	$N$	$\lambda_0/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	$A/10^{-4}$	$\kappa_0/10^{-8} m^2 \cdot s^{-1}$	$B/10^{-2}$
iso-pentane*	$C_5H_{12}$	78-78-4	AC,BD	48	0.10806(2)	-3.479(12)	7.699(08)	-2.771(38)
2,2-dimethylbutane	$C_6H_{14}$	79-83-2	AC,BD	60	0.10063(3)	-2.909(12)	7.142(06)	-2.433(21)
2,3-dimethylbutane	$C_6H_{14}$	79-29-8	AC,BD	60	0.10761(6)	-2.924(16)	7.456(10)	-2.299(27)
2-methylpentane	$C_6H_{14}$	107-83-5	AC,BD	60	0.11272(5)	-3.103(14)	7.787(09)	-2.507(25)
3-methylpentane	$C_6H_{14}$	96-14-0	AC,BD	60	0.11416(5)	-3.105(14)	7.870(09)	-2.484(27)
2,2,3-trimethylbutane	$C_7H_{16}$	464-06-2	AC	30	0.10105(4)	-2.435(13)	6.921(14)	-2.143(39)
2,2-dimethylpentane	$C_7H_{16}$	590-35-2	AC	30	0.10461(5)	-2.658(14)	7.193(12)	-2.450(32)
3,3-dimethylpentane	$C_7H_{16}$	562-49-2	AC	32	0.10676(4)	-2.671(12)	7.317(15)	-2.600(41)
2,4-dimethylpentane	$C_7H_{16}$	600-36-2	BD	30	0.10891(5)	-2.767(14)	7.461(14)	-2.393(37)
2,3-dimethylpentane	$C_7H_{16}$	565-59-3	AC	48	0.11274(6)	-2.739(14)	7.737(18)	-2.718(43)
2-methylhexane	$C_7H_{16}$	591-76-4	BD	30	0.11771(4)	-2.885(11)	8.014(10)	-2.214(27)
3-methylhexane	$C_7H_{16}$	589-34-4	BD	53	0.11839(5)	-2.873(12)	8.108(12)	-2.399(27)
3-ethylpentane	$C_7H_{16}$	617-78-7	BD	30	0.12034(5)	-3.000(13)	7.905(11)	-2.270(30)
2,2,4-trimethylpenane	$C_8H_{18}$	540-84-1	AC	30	0.10071(3)	-2.378(09)	6.998(12)	-2.192(37)
2,3,4-trimethylpenane	$C_8H_{18}$	565-75-3	BD	30	0.10931(3)	-2.333(08)	7.045(08)	-1.981(24)
2-methylheptane	$C_8H_{18}$	592-27-8	BD	30	0.12058(2)	-2.681(07)	7.946((08)	-2.089(23)
3-methylheptane	$C_8H_{18}$	589-81-1	AC	30	0.12162(2)	-2.696(05)	7.989(10)	-2.179(27)

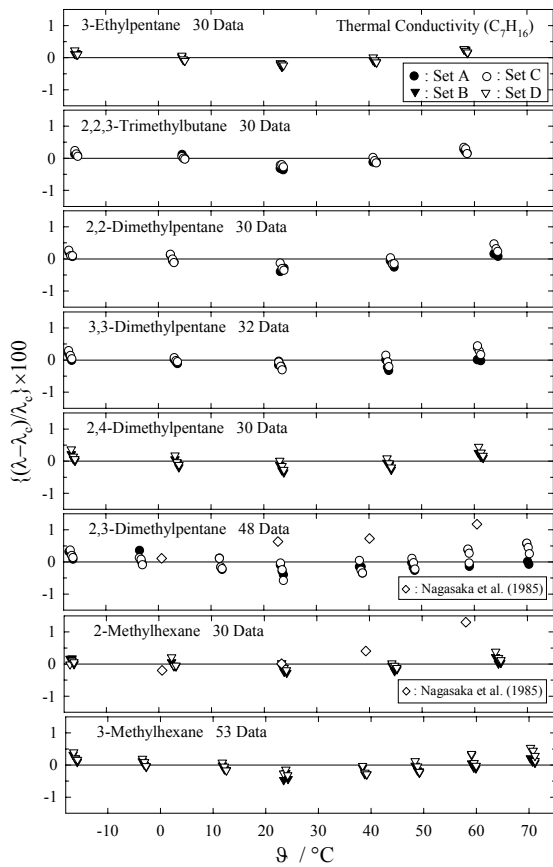


(a) 熱伝導率

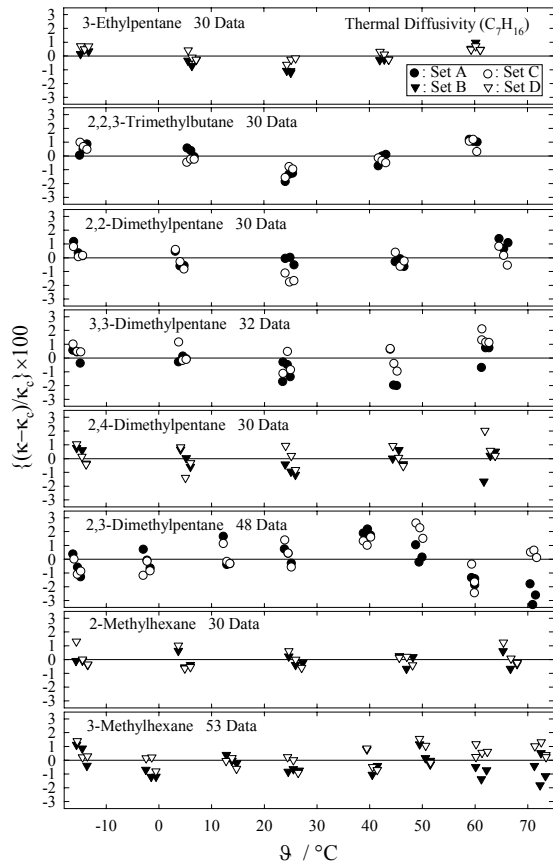


(b) 熱拡散率

図5.11 iso-Alkane:  $C_6H_{14}$  の測定値に対する表 5.25 の係数を用いた回帰式 (5-1), (5-2) による計算値からの相対偏差。(熱拡散率は係数  $k_f$  により補正されている。)

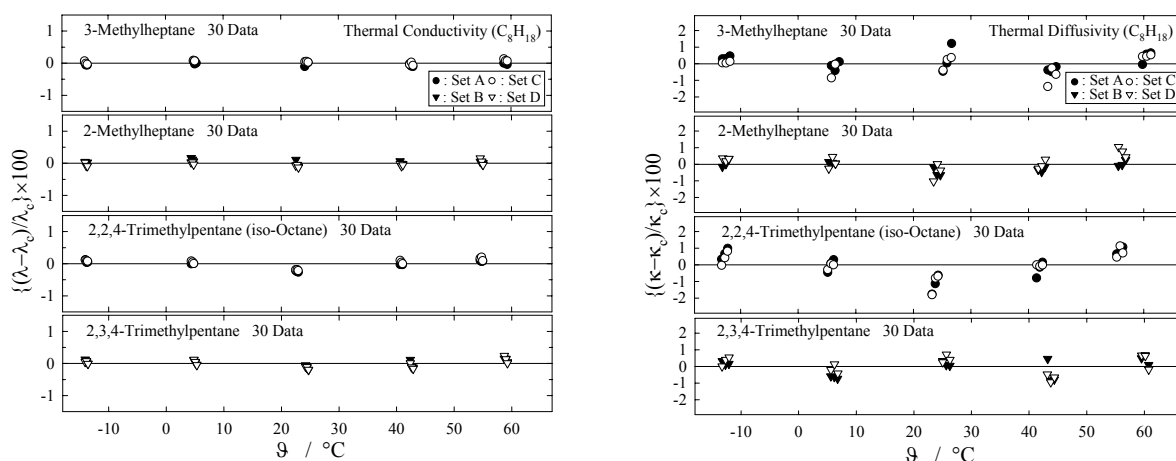


(a) 熱伝導率



(b) 熱拡散率

図5.12 iso-Alkane:  $C_7H_{16}$  の測定値及び文献値[87] (2,3-Diethylpentane, 2-Methylhexane の熱伝導率) に対する表 5.25 の係数を用いて回帰式 (5-1), (5-2) から計算した値からの相対偏差。(熱拡散率は係数  $k_f$  により補正されている。)



(a) 熱伝導率

(b) 熱拡散率

図5.13 iso-Alkane:  $C_8H_{18}$  の測定値に対する表 5.25 の係数を用いて回帰式 (5-1), (5-2) から計算した値からの相対偏差。(熱拡散率は係数  $k_f$  により補正されている。)

一例として図 5.13a に示した  $n = 8$  の 2,2,4-Trimethyl-pentane (iso-Octane) の測定値の測定例 [85] を紹介すると、測定したそのままの結果と熱放射による補正後の値が併記されて示されているが、熱放射の補正量は、常温常圧における測定で 3%~4% の大きさに達しており、熱放射の寄与率を過剰に見積もっている。さらにその補正も 3.7 節に述べた正当と思われる理論 [31,34] に基づいて行われている。この寄与率は実際の値に比べ現実から乖離した大きな値であると思われる。本研究で得られた熱放射を通常の熱伝導機構の一部であるとの解釈に基づいた、すなわちこの補正を行わない測定結果はこの文献に示された熱放射の補正前と補正後の値のほぼ中間の値になっている。この例に示されるように、文献値の結果を参照する場合に、熱放射に関する補正の前後の値が併記され、補正後の値が正規の測定結果として報告されている場合、どちらの値を参照すべきか問題となる。本研究の結論としては補正前の値を測定結果と見なすべきである。

### 5.2.3 Alkene, Cycloalkene, Cyloalkane 及び芳香族炭化水素の測定結果

本項での測定実験では、前項までと同様の測定条件の下に行った。ただしこの実験では細線を新しく張り替え、熱拡散率に与える補正係数  $k_f$  を *n*-Heptane のモル熱容量の値をもとに設定した。細線の直径を  $2a = 15 \mu\text{m}$  として求めた測定値に対する補正係数は、

セット A データに対し,  $k_f = 1.0165$  ; セット C データに対し,  $k_f = 1.0173$

セット B データに対し,  $k_f = 0.9889$  ; セット D データに対し,  $k_f = 0.9951$

である。

測定結果は、数値を表 5.26 から表 5.54 にその回帰式 (5-1), (5-2) による計算値とともに示し、図 5.14 から図 5.42 に図示する。計算に用いた回帰係数は表 5.55 に示す。図 4-23a, b は Alkenes ( $C_nH_{2n}$ ) ; 図 4-24a, b は Cycloalkene ( $C_nH_{2n-2}$ ) 及び Cycloalkane ( $C_nH_{2n}$ ) ; 図 4-25a, b は芳香族のうち Benzene ( $C_6H_6$ ), Cyclohexadiene ( $C_6H_8$ ) 及び Norbornadiene ( $C_7H_8$ ) ; 図 4-26a, b は Dimethylbenzene 又は Ethylbenzene ( $C_8H_{10}$ ) ; 図 4-27a, b は Trimethylbenzene 又は Propylbenzene ( $C_9H_{12}$ ) ; 図 4-28a, b は 3 つの重水素置換炭化水素 ( $C_6D_6$ ,  $C_7D_8$ ,  $C_6D_{12}$ ) に対するそれぞれの測定値の回帰式 (4-1) (4-2) からの相対偏差を示している。このうち、図 4-25a に示す Benzene の熱伝導率の測定結果は参照した IUPAC の推奨値[88]に非常に良く整合している。

さらに言及しておくことは 1,3-Cyclohexadiene の測定結果についてである。表 5.42 及び図 5.30 に示すように、熱拡散率の測定で異常な現象が観測された。測定は同じ設定条件で

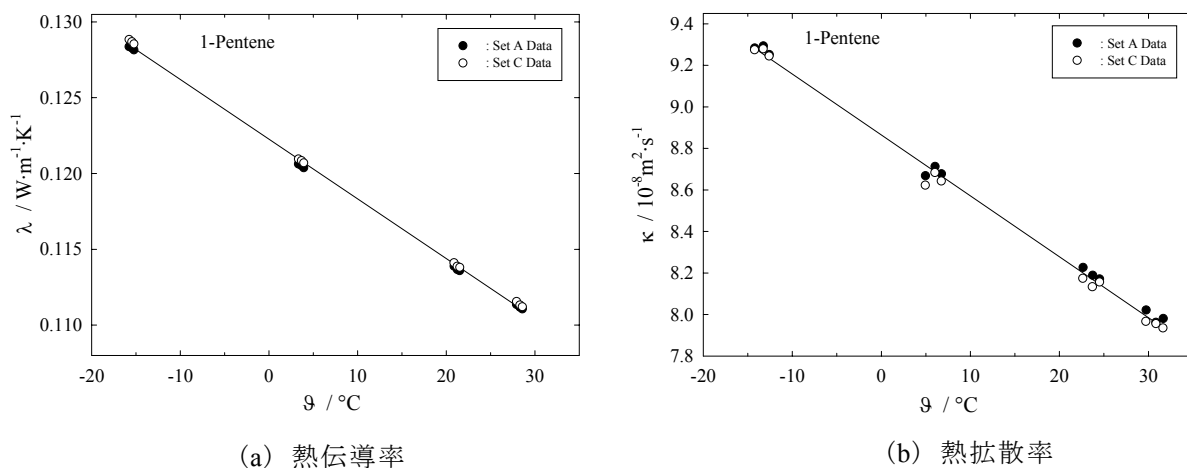


図 5.14 1-Pentene の測定結果。(熱拡散率の値は係数  $k_f$  によって修正されている。)

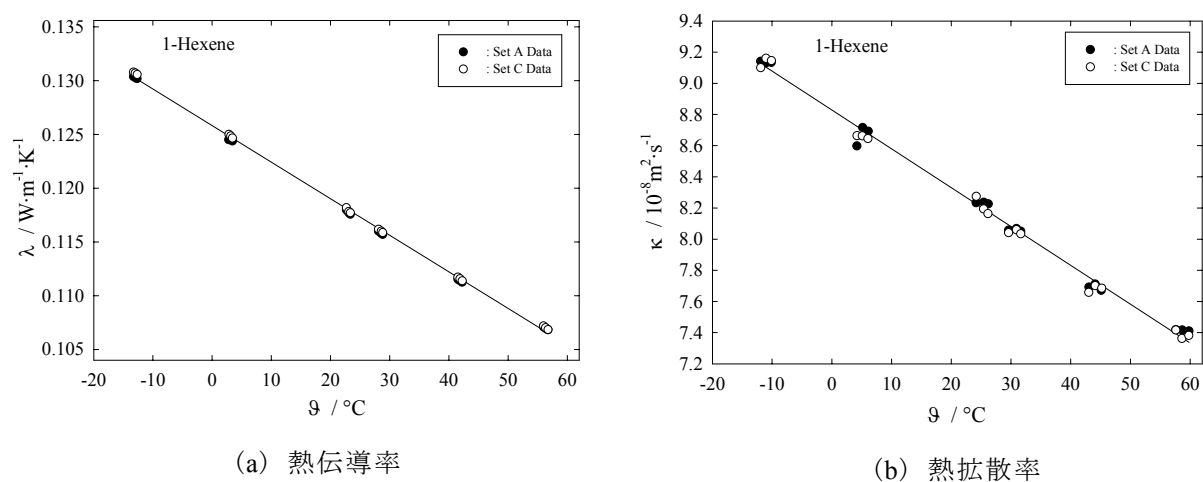
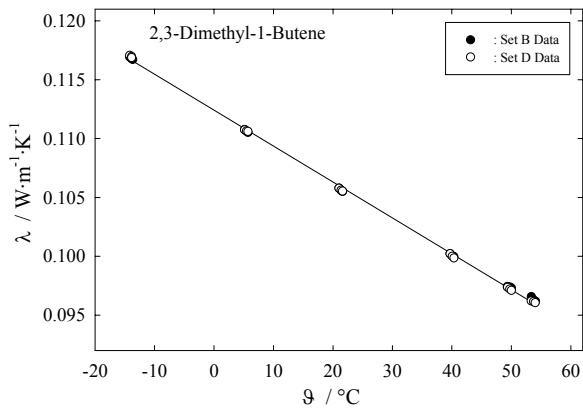
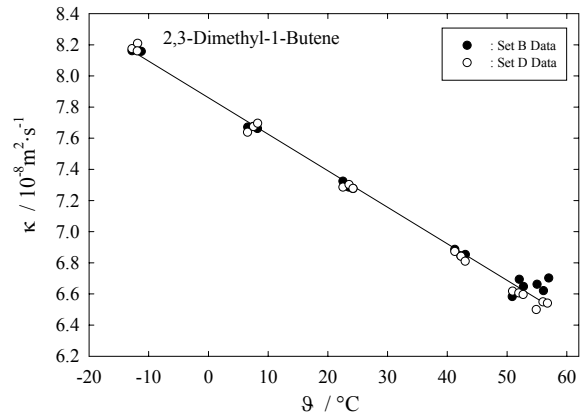


図 5.15 1-Hexene の測定結果。(熱拡散率の値は係数  $k_f$  によって修正されている。)

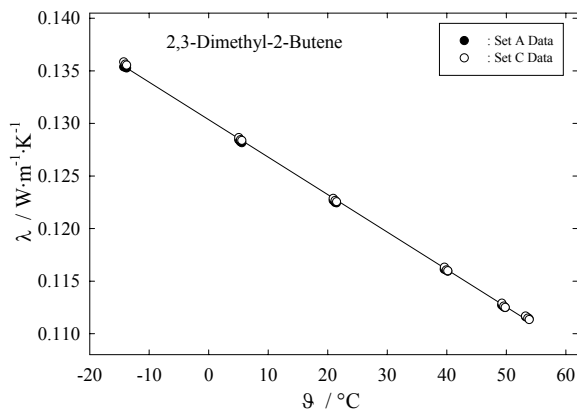


(a) 熱伝導率

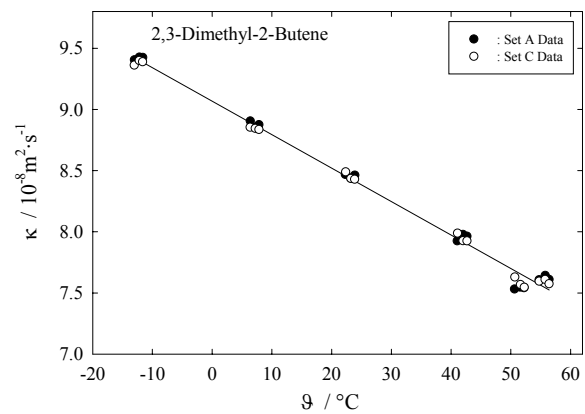


(b) 熱拡散率

図 5.16 2,3-Dimethyl-1-butene の測定結果。(熱拡散率の値は係数  $k_f$  によって修正されている。)

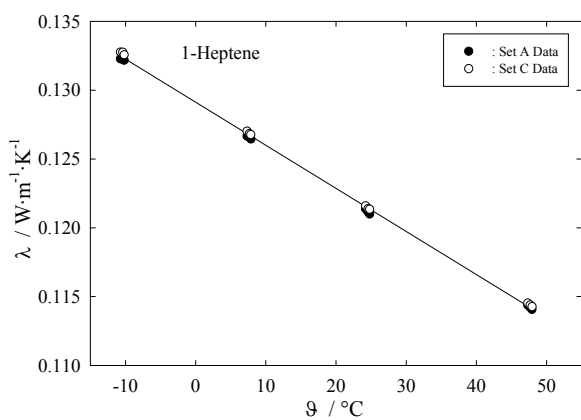


(a) 熱伝導率

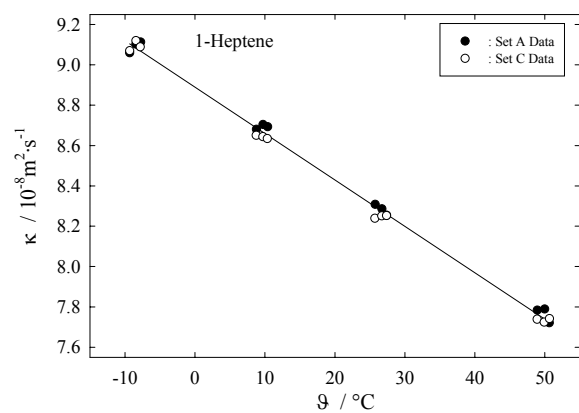


(b) 熱拡散率

図 5.17 2,3-Dimethyl-2-butene の測定結果。(熱拡散率の値は係数  $k_f$  によって修正されている。)

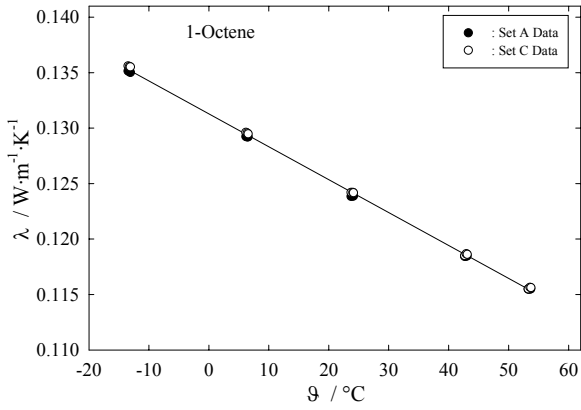


(a) 熱伝導率

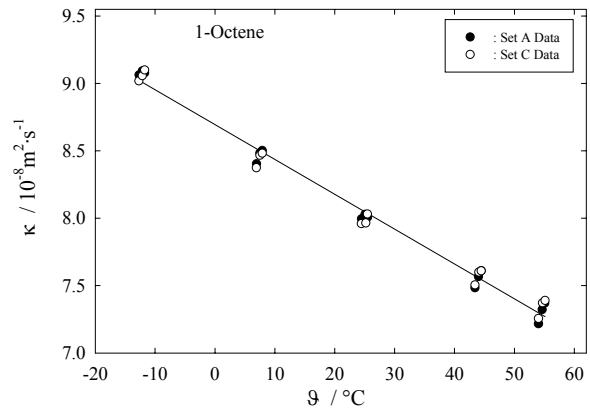


(b) 熱拡散率

図 5.18 1-Heptene の測定結果。(熱拡散率の値は係数  $k_f$  によって修正されている。)

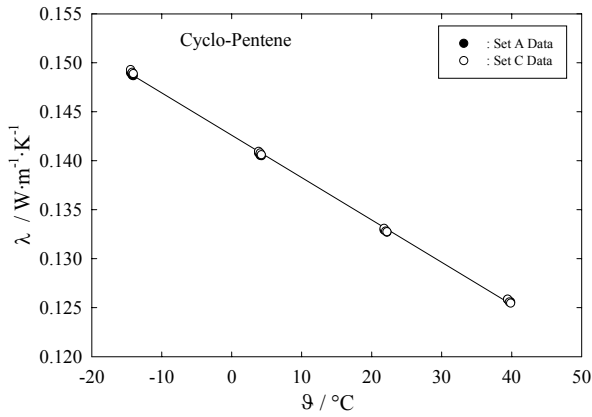


(a) 熱伝導率

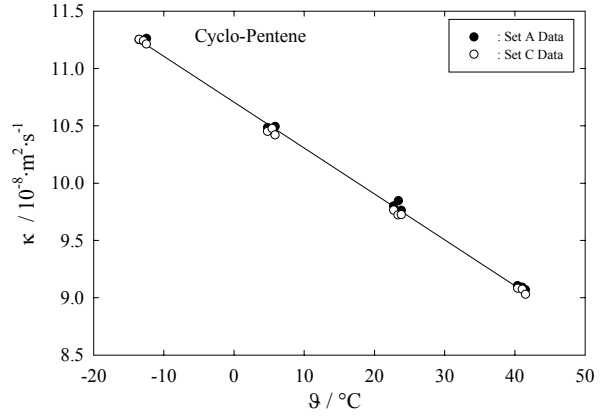


(b) 熱拡散率

図 5-19 1-Octene の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)

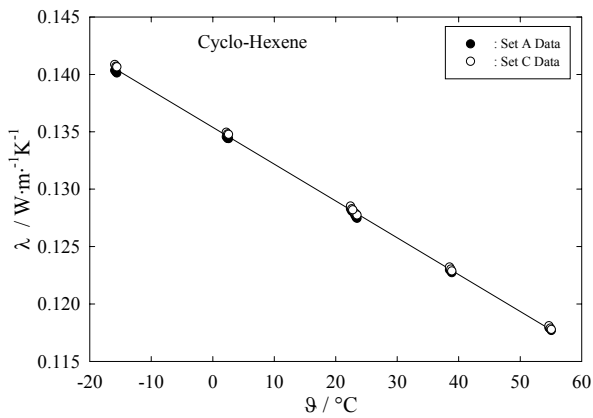


(a) 熱伝導率

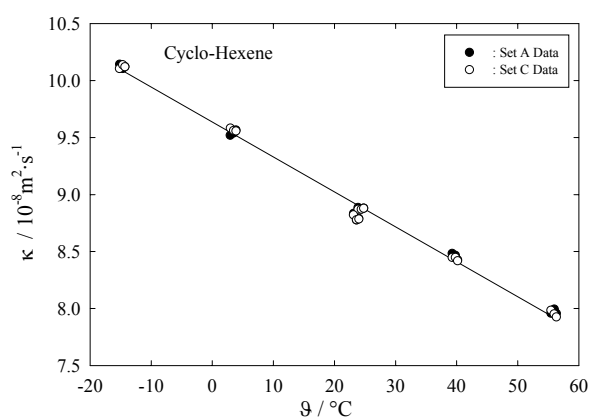


(b) 熱拡散率

図 5-20 Cyclopentene の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)



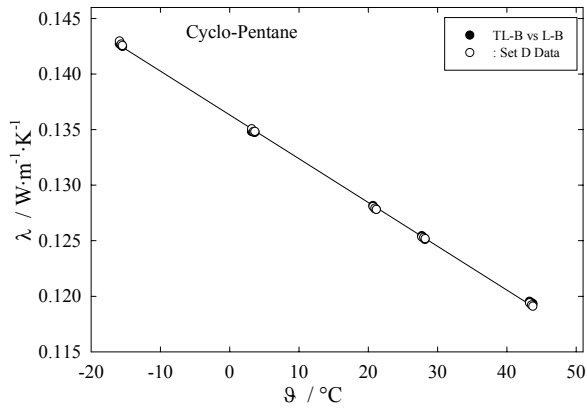
(a) 熱伝導率



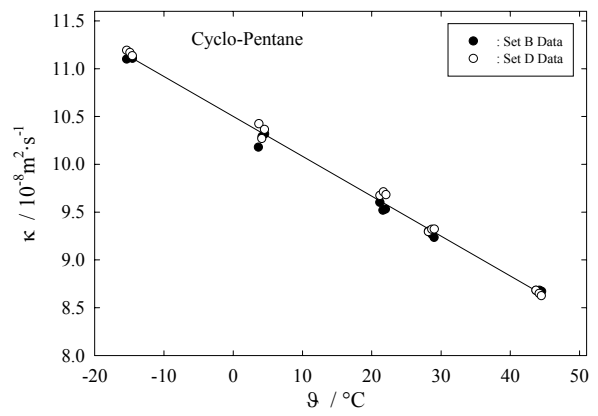
(b) 熱拡散率

図 5-21 Cyclohexene の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)



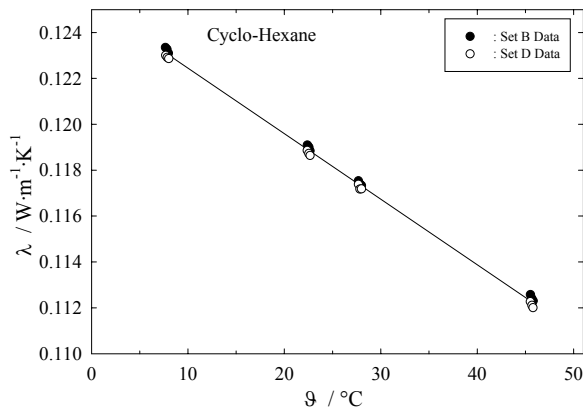


(a) 熱伝導率

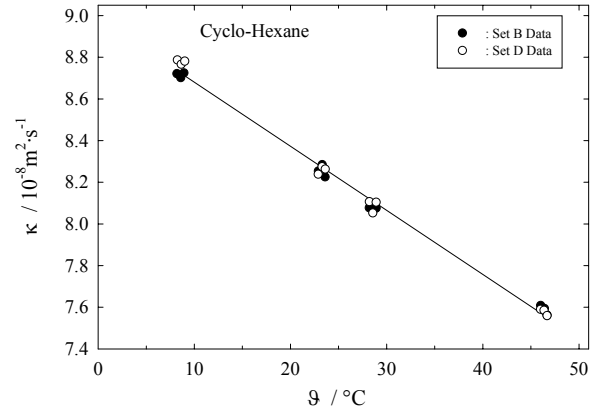


(b) 熱拡散率

図 5-22 Cyclopentane の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)

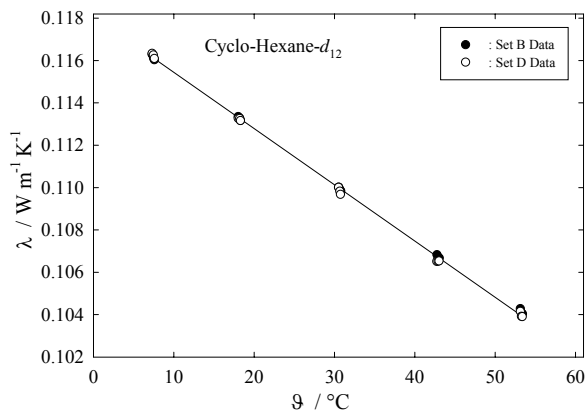


(a) 熱伝導率

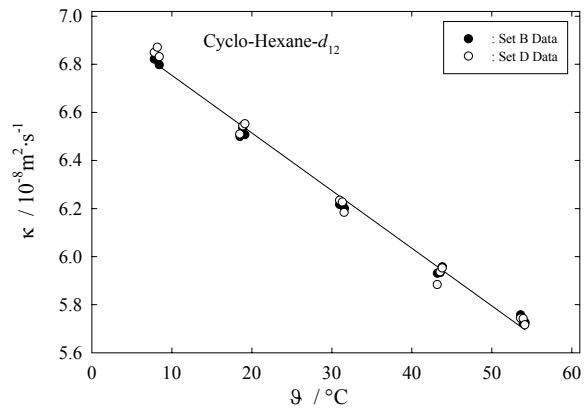


(b) 熱拡散率

図 5-23 Cyclohexane の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)

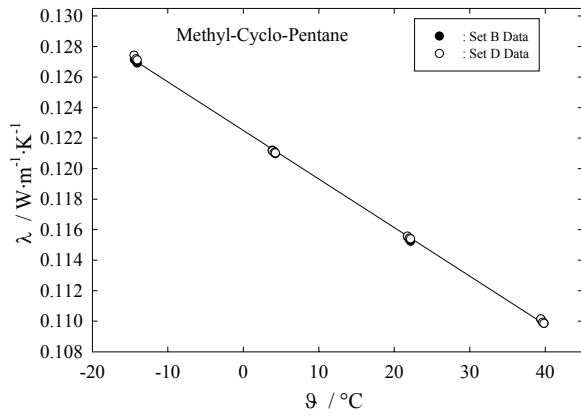


(a) 熱伝導率

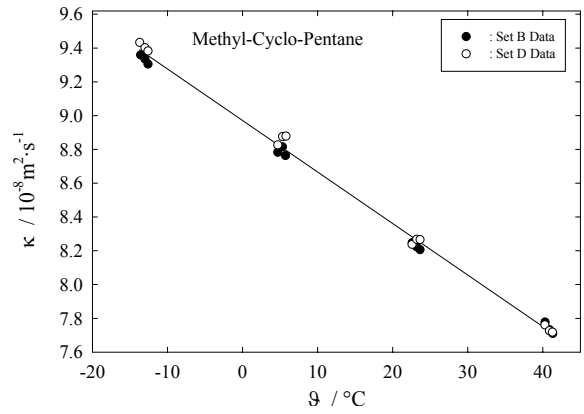


(b) 熱拡散率

図 5-24 Cyclohexane- $d_{12}$  の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)

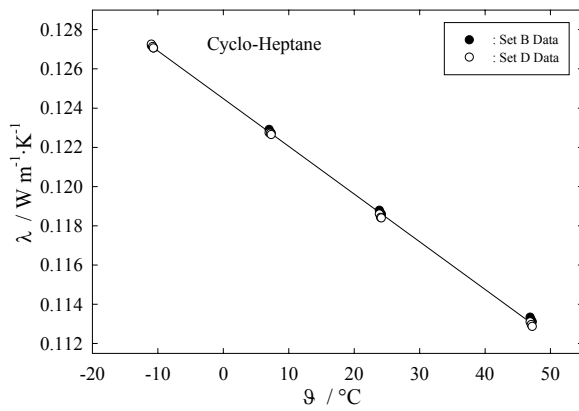


(a) 熱伝導率

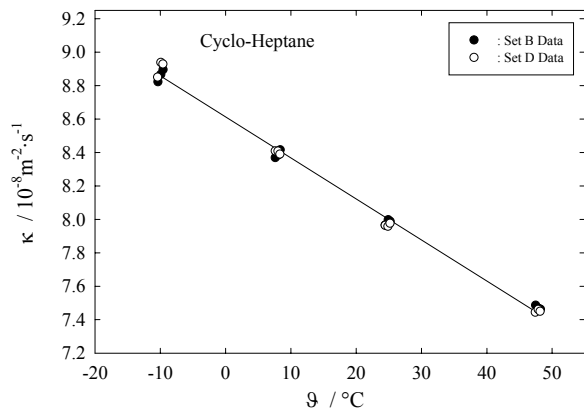


(b) 熱拡散率

図 5-25 Methyl-cyclopentane の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)

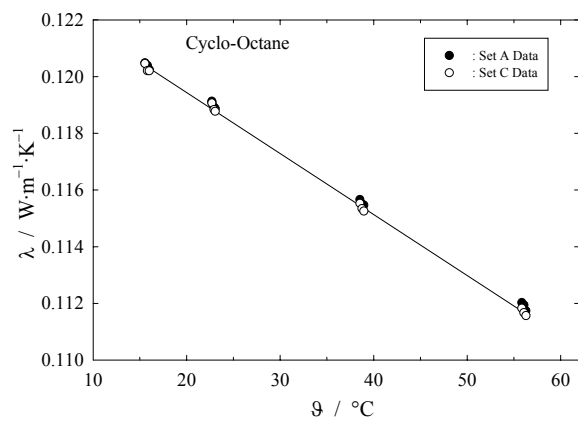


(a) 熱伝導率

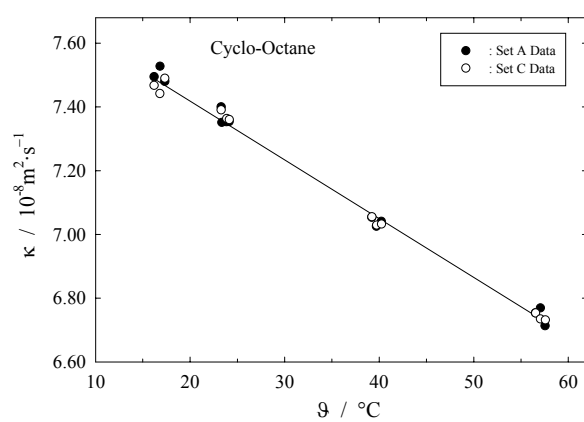


(b) 熱拡散率

図 5-26 Cycloheptane の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)

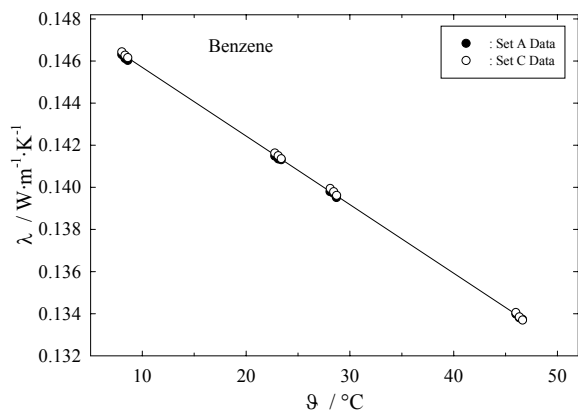


(a) 熱伝導率

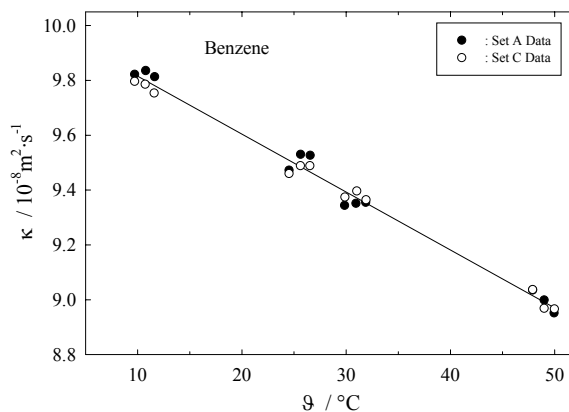


(b) 熱拡散率

図 5-27 Cyclooctane の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)

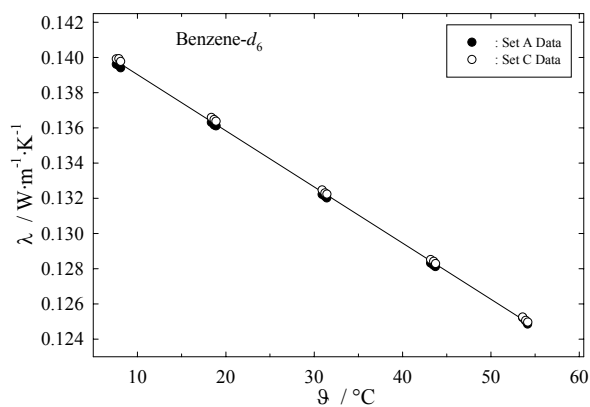


(a) 熱伝導率

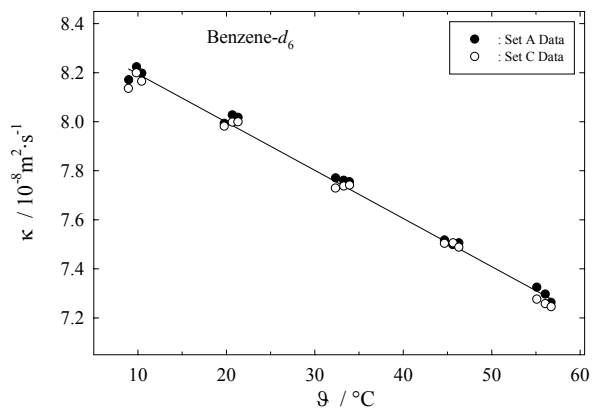


(b) 熱拡散率

図 5-28 Benzene の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)

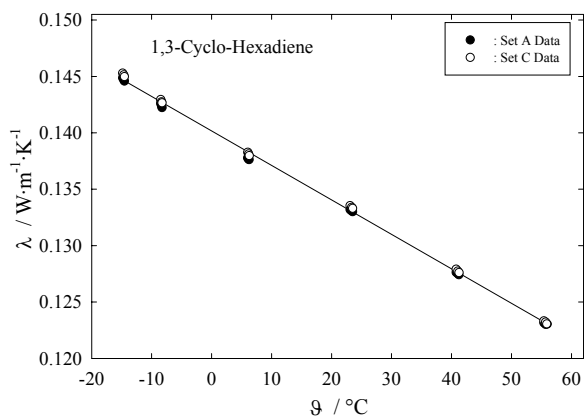


(a) 熱伝導率

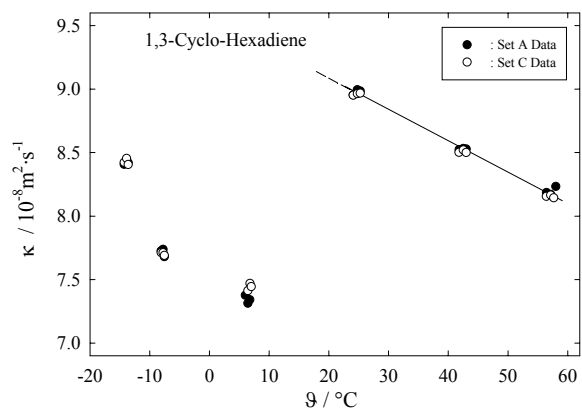


(b) 熱拡散率

図 5-29 Benzene- $d_6$  の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)

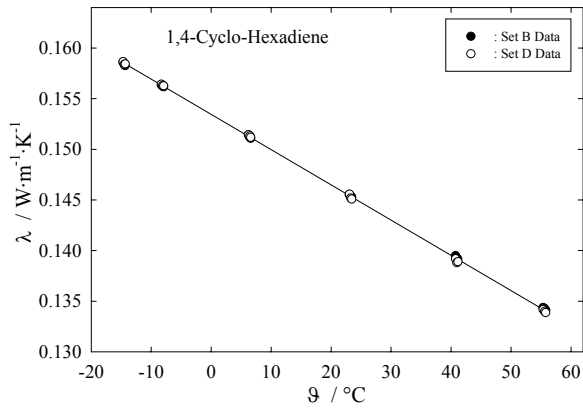


(a) 熱伝導率

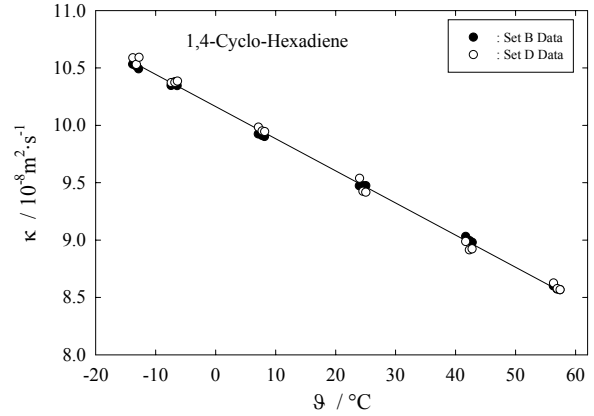


(b) 熱拡散率

図 5-30 1,3-Cyclohexadiene の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)

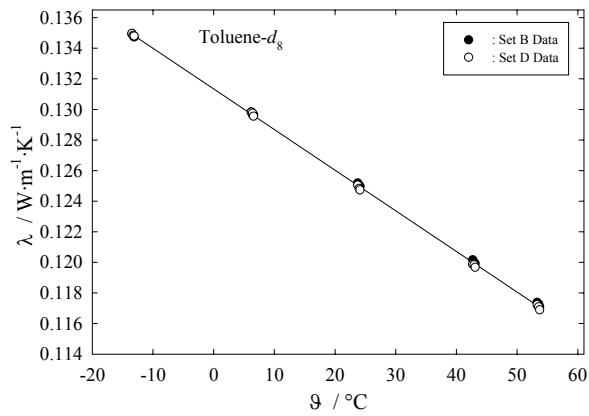


(a) 熱伝導率

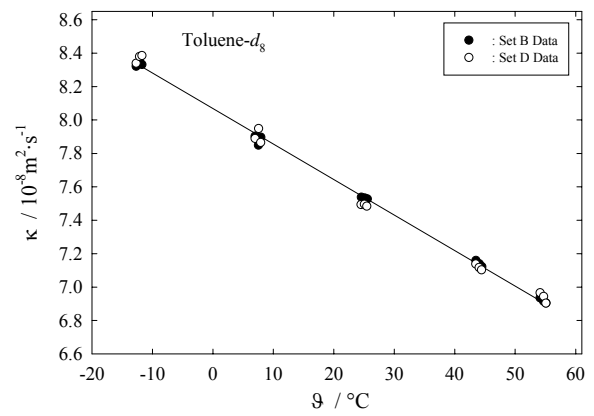


(b) 熱拡散率

図 5-31 1,4-Cyclohexadiene の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)

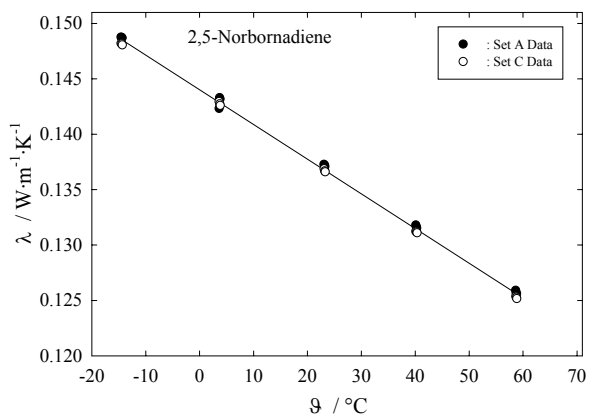


(a) 熱伝導率

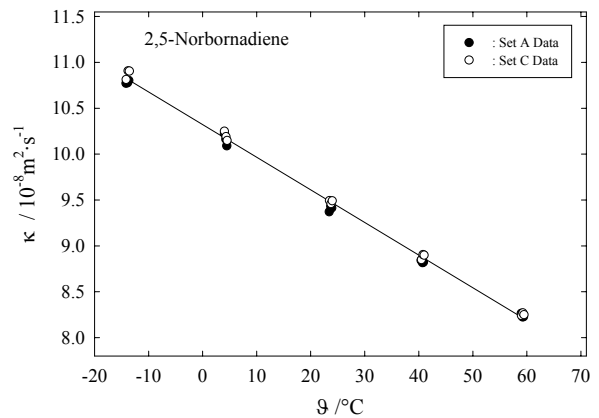


(b) 熱拡散率

図 5-32 Toluene- $d_7$  の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)

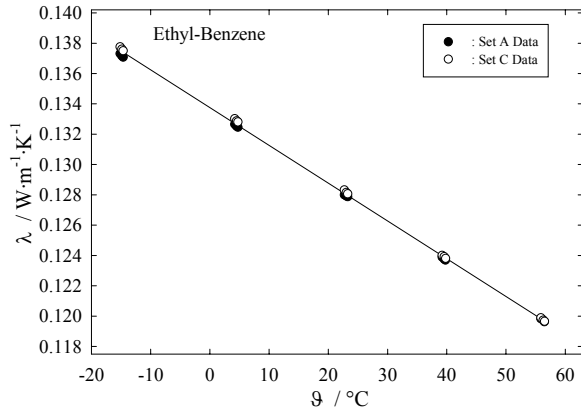


(a) 熱伝導率

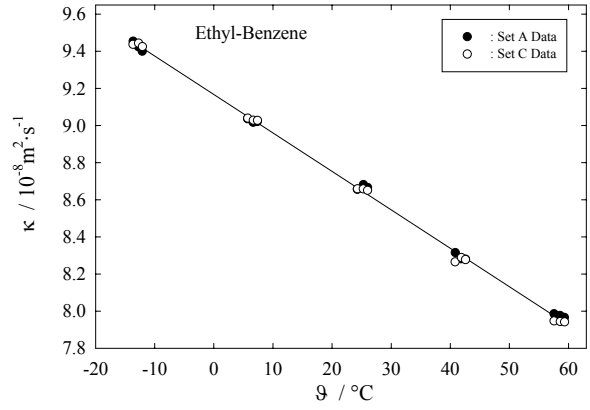


(b) 熱拡散率

図 5-33 2,5-Norbornadiene の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)

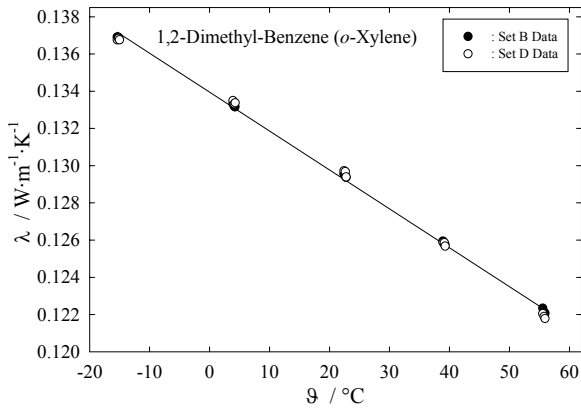


(a) 熱伝導率

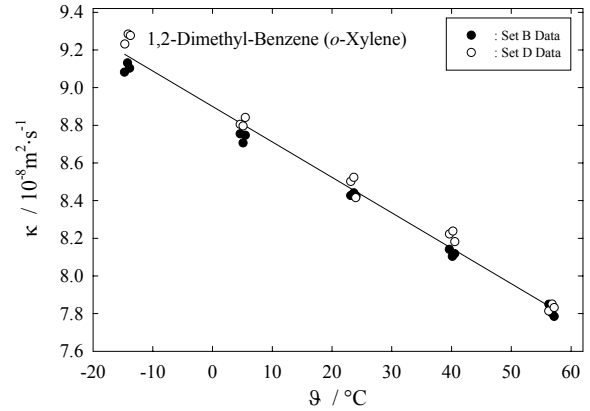


(b) 熱拡散率

図 5-34 Ethylbenzene の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)

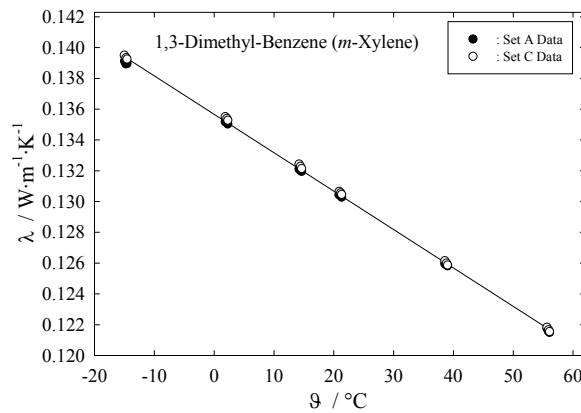


(a) 熱伝導率

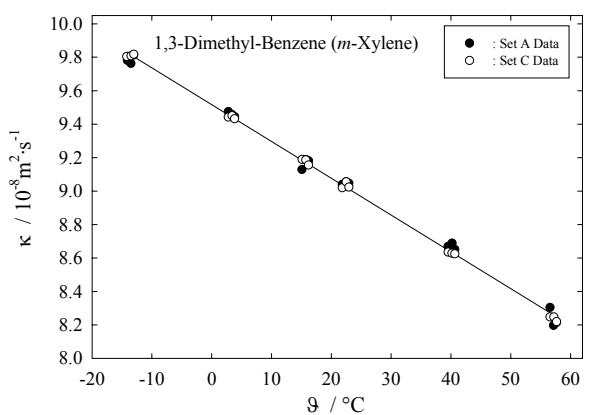


(b) 熱拡散率

図 5-35 1,2-Dimethylbenzene の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)

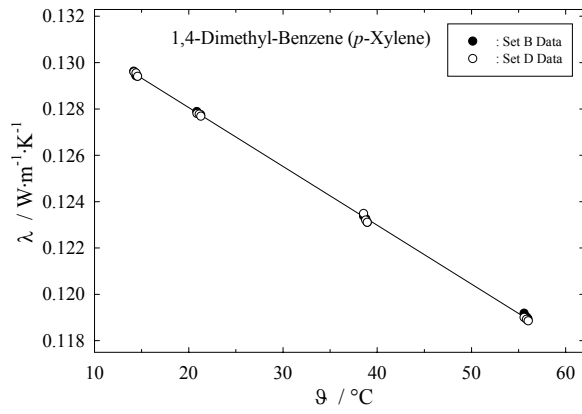


(a) 熱伝導率

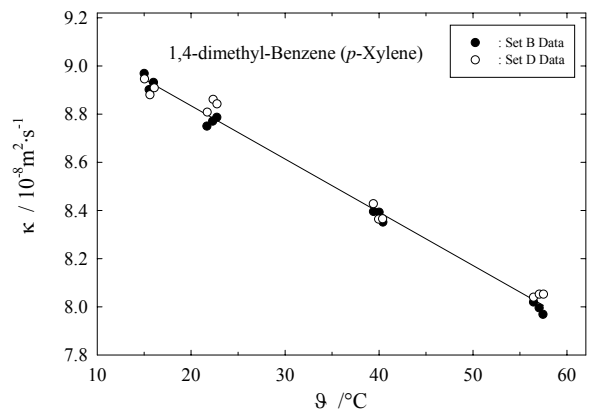


(b) 熱拡散率

図 5-36 1,3-Dimethylbenzene の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)

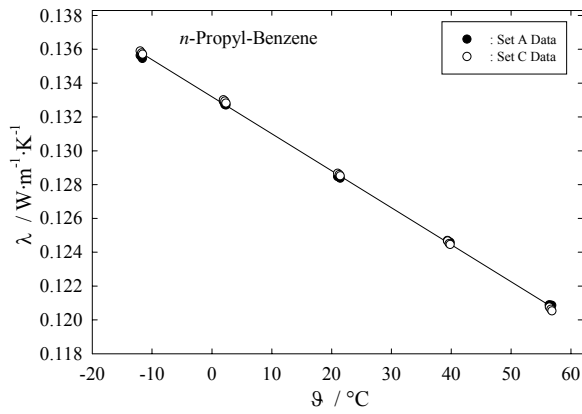


(a) 熱伝導率

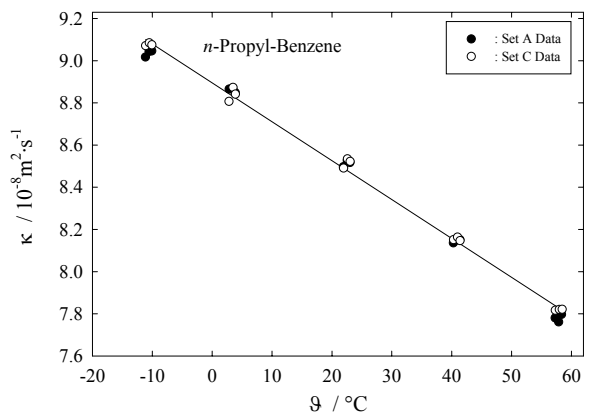


(b) 熱拡散率

図 5-37 1,4-Dimethylbenzene の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)

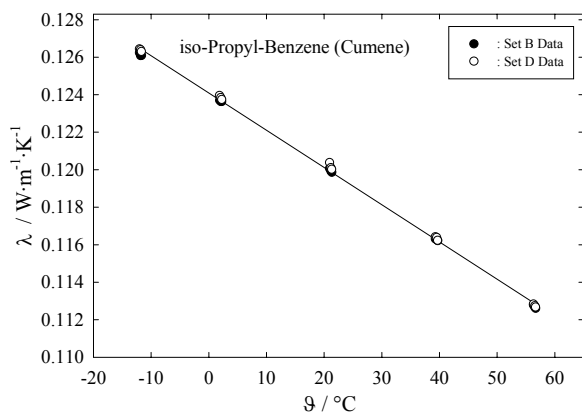


(a) 熱伝導率

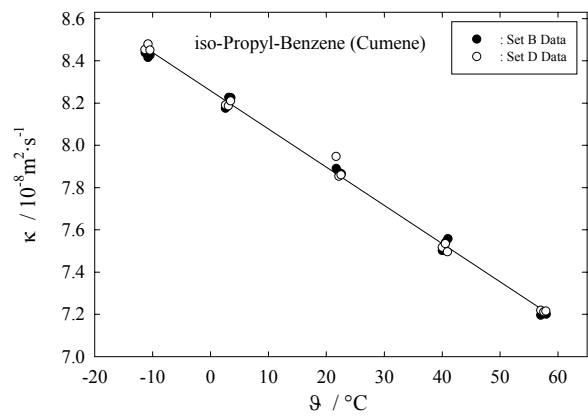


(b) 熱拡散率

図 5-38 n-Propylbenzene の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)

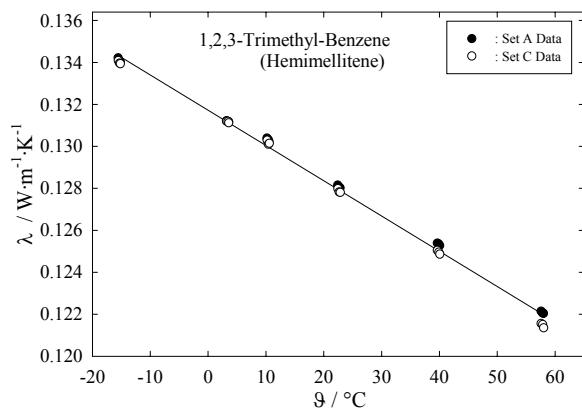


(a) 熱伝導率

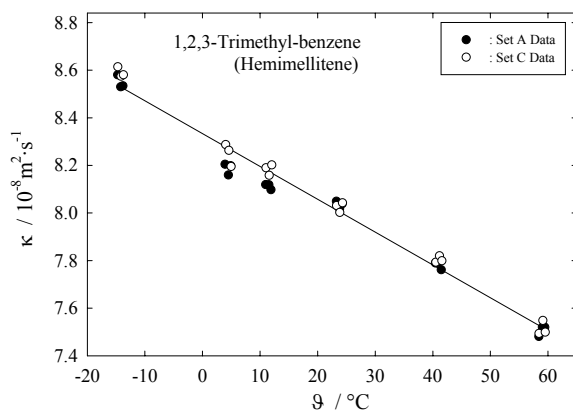


(b) 熱拡散率

図 5.39 iso-Propylbenzene の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)

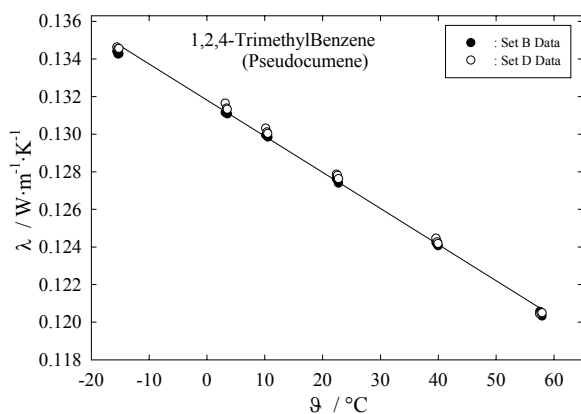


(a) 熱伝導率

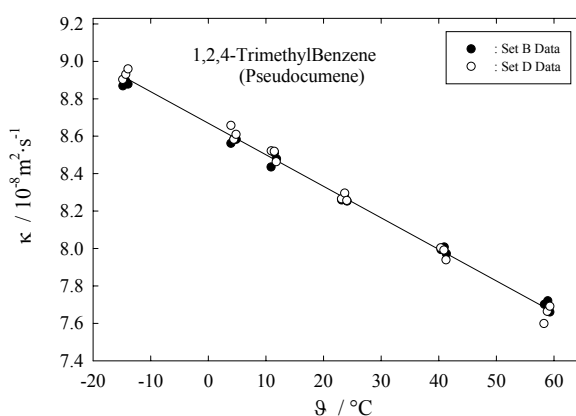


(b) 熱拡散率

図 5.40 1,2,3-Trimethylbenzene の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)

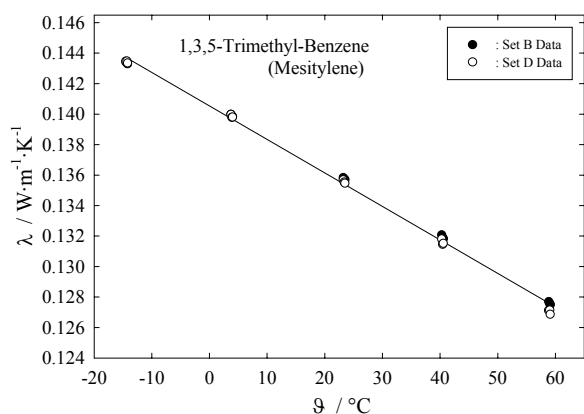


(a) 熱伝導率

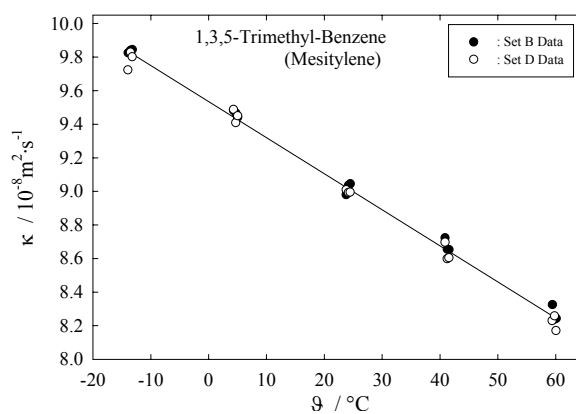


(b) 熱拡散率

図 5-41 1,2,4-Trimethylbenzene の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)



(a) 熱伝導率



(b) 熱拡散率

図 5-42 1,3,5-Trimethylbenzene の測定値。(熱拡散率は係数  $k_f$  で修正されている。)

表 5.26 1-Pentene の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
20.0101	20.8931	0.11406	0.11405	22.6479	8.202	8.201	0.1374
20.0099	21.2729	0.11394	0.11391	23.7215	8.162	8.169	0.1956
20.0101	21.5072	0.11390	0.11380	24.5198	8.163	8.146	0.2365
-16.5181	-15.7854	0.12842	0.12848	-14.2193	9.277	9.282	0.1194
-16.5187	-15.478	0.12834	0.12835	-13.2445	9.284	9.254	0.1694
-16.5183	-15.218	0.12827	0.12827	-12.5772	9.247	9.234	0.2050
2.5192	3.3237	0.12098	0.12096	4.9552	8.646	8.720	0.1283
2.5199	3.6731	0.12092	0.12082	6.0308	8.697	8.688	0.1825
2.5221	3.9179	0.12035	0.12073	6.751	8.661	8.667	0.2208
27.0481	27.9222	0.11128	0.11127	29.7289	7.993	7.993	0.1507
27.0481	28.311	0.11116	0.11112	30.836	7.958	7.960	0.2139
27.0485	28.5964	0.11110	0.11102	31.6502	7.957	7.936	0.2589

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.27 1-Hexene の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
21.9217	22.6934	0.11809	0.11811	24.1855	8.252	8.226	0.1283
21.9215	23.1059	0.11777	0.11796	25.4411	8.215	8.195	0.2000
21.9199	23.3758	0.11786	0.11788	26.1771	8.197	8.177	0.2428
27.3530	28.1231	0.11609	0.11626	29.6208	8.049	8.091	0.1314
27.3530	28.5833	0.11600	0.11611	30.9273	8.065	8.058	0.2052
27.3530	28.8109	0.11577	0.11602	31.6560	8.042	8.040	0.2481
-13.9076	-13.2231	0.13039	0.13032	-11.9054	9.120	9.126	0.1096
-13.9068	-12.9555	0.13048	0.13022	-11.0184	9.145	9.104	0.1570
-13.9069	-12.6761	0.13028	0.13012	-10.1062	9.138	9.081	0.2060
2.1201	2.8305	0.12475	0.12485	4.2331	8.631	8.724	0.1202
2.1221	3.1300	0.12492	0.12475	5.1463	8.692	8.701	0.1693
2.1219	3.4488	0.12452	0.12464	6.0956	8.669	8.677	0.2225
40.7295	41.5165	0.11186	0.11170	43.0607	7.674	7.756	0.1395
40.7297	41.8900	0.11148	0.11158	44.1155	7.707	7.730	0.2001
40.7298	42.2309	0.11119	0.11146	45.1628	7.677	7.704	0.2634
55.1304	55.9859	0.10713	0.10679	57.6131	7.418	7.393	0.1483
55.1311	56.3759	0.10700	0.10666	58.6637	7.391	7.367	0.2122
55.1313	56.7428	0.10683	0.10653	59.8084	7.397	7.339	0.2792

Values are the mean of B and D data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.28 2,3-Dimethyl-1-butene の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
20.1852	21.0287	0.10578	0.10599	22.5000	7.300	7.332	0.1550
20.1856	21.3830	0.10561	0.10588	23.5344	7.294	7.309	0.2193
20.1853	21.6323	0.10551	0.10581	24.2280	7.277	7.293	0.2655
4.3507	5.1429	0.11075	0.11084	6.5839	7.655	7.707	0.1439
4.3511	5.4817	0.11064	0.11074	7.5506	7.674	7.684	0.2042
4.3505	5.7224	0.11055	0.11066	8.2392	7.679	7.668	0.2473
-14.9164	-14.1742	0.11700	0.11674	-12.7850	8.168	8.161	0.1317
-14.9173	-13.8584	0.11687	0.11664	-11.8641	8.189	8.139	0.1869
-14.9170	-13.7506	0.11679	0.11661	-11.6000	8.160	8.132	0.2070
38.8144	39.7108	0.10021	0.10029	41.2840	6.879	6.892	0.1672
38.8154	40.0830	0.10001	0.10018	42.2973	6.843	6.869	0.2375
38.8151	40.3493	0.09991	0.10010	43.0273	6.831	6.852	0.2877
52.4312	53.3667	0.09639	0.09612	54.9845	6.580	6.571	0.1767
52.4309	53.7624	0.09621	0.09600	56.0653	6.585	6.546	0.2511
52.4309	54.0581	0.09612	0.09591	56.9017	6.621	6.526	0.3040
48.4457	49.3582	0.09740	0.09735	50.9174	6.600	6.666	0.1743
48.4456	49.7550	0.09730	0.09723	52.0222	6.650	6.641	0.2469
48.4457	50.0254	0.09720	0.09714	52.7486	6.622	6.624	0.2992

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).



表 5.29 2,3-Dimethyl-2-butene の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
20.1858	20.9399	0.12276	0.12289	22.3368	8.480	8.456	0.1350
20.1851	21.2514	0.12257	0.12278	23.2173	8.436	8.432	0.1922
20.1859	21.4799	0.12249	0.12270	23.8733	8.446	8.414	0.2326
4.3526	5.0614	0.12853	0.12855	6.3903	8.879	8.892	0.1262
4.3522	5.3550	0.12835	0.12845	7.2303	8.850	8.869	0.1789
4.3514	5.5684	0.12827	0.12837	7.8492	8.855	8.852	0.2167
-14.9188	-14.2628	0.13562	0.13543	-13.0141	9.383	9.423	0.1155
-14.9182	-13.9811	0.13548	0.13533	-12.1853	9.413	9.400	0.1640
-14.9176	-13.7833	0.13540	0.13526	-11.6089	9.410	9.384	0.1980
38.8132	39.6128	0.11621	0.11624	41.0547	7.956	7.945	0.1466
38.8071	39.9448	0.11604	0.11612	42.0003	7.951	7.919	0.2083
38.8091	40.1859	0.11595	0.11603	42.6732	7.944	7.900	0.2521
52.4313	53.2655	0.11163	0.11137	54.7433	7.601	7.570	0.1552
52.4311	53.6233	0.11149	0.11125	55.7498	7.626	7.543	0.2203
52.4309	53.8676	0.11137	0.11116	56.4174	7.592	7.525	0.2668
48.4457	49.2542	0.11279	0.11280	50.6626	7.580	7.682	0.1531
48.4458	49.5908	0.11258	0.11268	51.5823	7.557	7.657	0.2171
48.4459	49.8304	0.11248	0.11260	52.2356	7.544	7.639	0.2629

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.30 1-Heptene の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
23.4391	24.2134	0.12130	0.12154	25.7358	8.275	8.298	0.1374
23.4383	24.5642	0.12127	0.12144	26.7171	8.268	8.275	0.1956
23.4388	24.7987	0.12117	0.12136	27.3958	8.253	8.259	0.2365
-11.3927	-10.6927	0.13253	0.13248	-9.3189	9.064	9.105	0.1194
-11.3932	-10.3957	0.13238	0.13238	-8.4101	9.110	9.084	0.1694
-11.3925	-10.1813	0.13237	0.13232	-7.7828	9.101	9.069	0.2050
6.5891	7.3348	0.12684	0.12683	8.7804	8.665	8.688	0.1283
6.5895	7.6535	0.12671	0.12673	9.7230	8.674	8.666	0.1825
6.5897	7.8769	0.12638	0.12666	10.3809	8.662	8.651	0.2208
46.4710	47.3237	0.11445	0.11431	48.9165	7.761	7.764	0.1507
46.4701	47.6817	0.11430	0.11420	49.9484	7.757	7.740	0.2139
46.4697	47.9327	0.11416	0.11412	50.6614	7.731	7.724	0.2589

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.31 1-Octene の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
23.2101	23.7277	0.12400	0.12425	24.5000	7.980	8.063	0.1350
23.2101	23.9924	0.12404	0.12417	25.1261	7.997	8.046	0.1985
23.2092	24.1258	0.12402	0.12413	25.4589	8.018	8.037	0.2310
-13.9636	-13.4613	0.13536	0.13528	-12.6858	9.041	9.023	0.1163
-13.9642	-13.2456	0.13531	0.13522	-12.1297	9.074	9.008	0.1649
-13.9641	-13.0914	0.13525	0.13517	-11.7323	9.089	8.998	0.1993
5.6843	6.1895	0.12942	0.12945	6.9333	8.389	8.516	0.1257
5.6846	6.4168	0.12937	0.12938	7.5093	8.475	8.501	0.1780
5.6823	6.5729	0.12900	0.12934	7.9100	8.490	8.491	0.2150
42.1337	42.6717	0.11847	0.11863	43.4243	7.494	7.573	0.1447
42.1334	42.9205	0.11856	0.11856	44.0384	7.584	7.557	0.2050
42.1337	43.0927	0.11855	0.11851	44.4607	7.610	7.546	0.2476
52.7453	53.2855	0.11549	0.11548	54.0276	7.236	7.299	0.1502
52.7452	53.5461	0.11556	0.11541	54.6686	7.347	7.282	0.2125
52.7452	53.7248	0.11556	0.11535	55.1052	7.380	7.271	0.2572

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.32 Cyclopentene の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
21.1770	21.7658	0.13302	0.13319	22.7319	9.782	9.796	0.1250
21.1769	22.0144	0.13284	0.13308	23.3915	9.784	9.770	0.1774
21.1755	22.1850	0.13272	0.13301	23.8381	9.744	9.752	0.2151
3.2870	3.8433	0.14087	0.14094	4.7814	10.467	10.515	0.1149
3.2874	4.0798	0.14066	0.14084	5.4194	10.467	10.489	0.1632
3.2878	4.2459	0.14056	0.14077	5.8656	10.457	10.471	0.1973
-14.9581	-14.4299	0.14913	0.14884	-13.5080	11.252	11.247	0.1052
-14.9579	-14.2086	0.14887	0.14875	-12.8990	11.241	11.222	0.1490
-14.9581	-14.0497	0.14879	0.14868	-12.4608	11.238	11.205	0.1800
38.8194	39.4302	0.12584	0.12555	40.3961	9.094	9.089	0.1354
38.8200	39.6883	0.12563	0.12544	41.0625	9.083	9.062	0.1923
38.8201	39.8661	0.12552	0.12536	41.5162	9.050	9.044	0.2329

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.33 Cyclohexene の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
22.6166	23.1270	0.12783	0.12797	23.8759	8.878	8.905	0.1306
22.6154	23.3391	0.12768	0.12790	24.4023	8.872	8.889	0.1850
22.6171	23.4976	0.12759	0.12785	24.7937	8.880	8.877	0.2241
-16.4081	-15.9288	0.14059	0.14050	-15.1780	10.124	10.102	0.1113
-16.4084	-15.7279	0.14045	0.14044	-14.6602	10.121	10.086	0.1577
-16.4086	-15.5836	0.14038	0.14039	-14.2880	10.121	10.075	0.1909
1.7246	2.2199	0.13476	0.13468	2.9735	9.551	9.546	0.1199
1.7219	2.4257	0.13461	0.13461	3.4981	9.551	9.530	0.1699
1.7223	2.5778	0.13458	0.13456	3.8845	9.562	9.518	0.2058
37.9916	38.5169	0.12308	0.12303	39.2728	8.465	8.433	0.1385
37.9916	38.7372	0.12293	0.12296	39.8110	8.457	8.416	0.1964
37.9913	38.8878	0.12279	0.12291	40.1750	8.423	8.405	0.2378
54.1674	54.6968	0.11801	0.11784	55.4371	7.972	7.937	0.1471
54.1670	54.9211	0.11784	0.11777	55.9777	7.974	7.921	0.2086
54.1675	55.0742	0.11773	0.11772	56.3408	7.941	7.910	0.2529
21.9210	22.4163	0.12840	0.12820	23.1357	8.828	8.928	0.1298
21.9202	22.6161	0.12817	0.12813	23.6231	8.777	8.913	0.1841
21.9200	22.7671	0.12811	0.12809	23.9957	8.788	8.901	0.2231

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.34 Cyclopentane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
20.0096	20.4840	0.12811	0.12815	21.1798	9.638	9.618	0.1275
20.0098	20.6819	0.12791	0.12807	21.6679	9.616	9.597	0.1809
20.0098	20.8240	0.12781	0.12802	22.0184	9.607	9.583	0.2192
-16.5175	-16.0721	0.14283	0.14257	-15.3749	11.145	11.144	0.1075
-16.5175	-15.8825	0.14263	0.14250	-14.8859	11.148	11.124	0.1526
-16.5172	-15.7515	0.14252	0.14245	-14.5515	11.121	11.110	0.1847
2.5249	2.9837	0.13495	0.13506	3.6755	10.301	10.349	0.1178
2.5250	3.1759	0.13480	0.13498	4.1569	10.280	10.328	0.1674
2.5252	3.3222	0.13479	0.13492	4.5320	10.341	10.313	0.2020
27.0484	27.5180	0.12539	0.12538	28.1942	9.297	9.325	0.1316
27.0485	27.7159	0.12525	0.12530	28.6777	9.294	9.304	0.1866
27.0484	27.8553	0.12514	0.12524	29.0176	9.278	9.290	0.2261
42.5858	43.0576	0.11948	0.11925	43.7178	8.682	8.676	0.1411
42.5861	43.2550	0.11931	0.11917	44.1911	8.665	8.657	0.2003
42.5859	43.3921	0.11922	0.11911	44.5198	8.649	8.643	0.2422

Values are the mean of B and D data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.35 Cyclohexane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
27.3093	27.6893	0.11746	0.11740	28.2032	8.091	8.121	0.1405
27.3095	27.8477	0.11729	0.11735	28.5758	8.061	8.110	0.2007
27.3092	27.9908	0.11725	0.11731	28.9134	8.090	8.099	0.2504
7.2894	7.6847	0.12318	0.12312	8.2308	8.754	8.736	0.1299
7.2892	7.8522	0.12309	0.12307	8.6302	8.734	8.723	0.1850
7.2900	7.9959	0.12298	0.12303	8.9722	8.753	8.713	0.2317
21.9968	22.3786	0.11898	0.11892	22.8970	8.246	8.284	0.1377
21.9973	22.5498	0.11887	0.11887	23.3012	8.280	8.272	0.1956
21.9971	22.6827	0.11874	0.11883	23.6145	8.244	8.262	0.2456
45.1375	45.5122	0.11242	0.11231	46.0141	7.599	7.573	0.1504
45.1380	45.6712	0.11226	0.11226	46.3859	7.589	7.562	0.2138
45.1368	45.7983	0.11215	0.11222	46.6857	7.561	7.552	0.2683

Values are the mean of B and D data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.36 Cyclohexane- $d_{12}$  の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
6.9288	7.3126	0.11631	0.11615	7.8156	6.835	6.807	0.1376
6.9289	7.4784	0.11619	0.11611	8.1996	6.846	6.797	0.1952
6.9286	7.5861	0.11606	0.11608	8.4482	6.814	6.791	0.2364
17.6628	18.0283	0.11331	0.11331	18.5032	6.504	6.550	0.1437
17.6627	18.1942	0.11327	0.11326	18.8851	6.539	6.541	0.2043
17.6624	18.3030	0.11317	0.11324	19.1361	6.529	6.535	0.2467
30.1625	30.5230	0.11001	0.10999	30.9899	6.225	6.251	0.1509
30.1629	30.6777	0.10987	0.10995	31.3442	6.223	6.242	0.2145
30.1627	30.7735	0.10976	0.10993	31.5657	6.192	6.237	0.2588
42.4142	42.7551	0.10667	0.10675	43.1993	5.907	5.958	0.1579
42.4148	42.9121	0.10663	0.10670	43.5576	5.935	5.949	0.2247
42.4144	43.0238	0.10660	0.10667	43.8134	5.955	5.943	0.2710
52.8003	53.1468	0.10422	0.10399	53.5976	5.751	5.708	0.1638
52.8000	53.2899	0.10400	0.10395	53.9280	5.732	5.700	0.2328
52.8002	53.3882	0.10397	0.10392	54.1554	5.721	5.695	0.2816

Values are the mean of B and D data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.37 Methylcyclopentane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
21.1749	21.7522	0.11555	0.11558	22.6085	8.242	8.281	0.1416
21.1749	21.9971	0.11540	0.11550	23.2193	8.245	8.263	0.2009
21.1745	22.1700	0.11532	0.11544	23.6500	8.236	8.250	0.2434
3.2875	3.8492	0.12118	0.12127	4.7103	8.804	8.827	0.1315
3.2881	4.0937	0.12109	0.12120	5.3388	8.845	8.808	0.1862
3.2865	4.2587	0.12100	0.12114	5.7580	8.821	8.795	0.2256
-14.9577	-14.4437	0.12729	0.12710	-13.6295	9.396	9.387	0.1154
-14.9574	-14.1938	0.12711	0.12702	-12.9857	9.368	9.367	0.1719
-14.9574	-14.0361	0.12701	0.12697	-12.5814	9.343	9.355	0.2081
38.8230	39.4232	0.11013	0.10995	40.2918	7.769	7.742	0.1522
38.8226	39.6685	0.10995	0.10987	40.8879	7.729	7.724	0.2162
38.8228	39.8431	0.10986	0.10982	41.3126	7.714	7.711	0.2614

Values are the mean of B and D data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.38 Cycloheptane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
23.4385	23.8637	0.11869	0.11868	24.4413	7.965	8.013	0.1388
23.4390	24.0482	0.11853	0.11864	24.8777	7.978	8.003	0.1970
23.4395	24.1776	0.11848	0.11861	25.1833	7.982	7.995	0.2378
-11.3925	-10.9719	0.12721	0.12715	-10.3769	8.837	8.868	0.1222
-11.3924	-10.7823	0.12714	0.12711	-9.9122	8.903	8.856	0.1733
-11.3916	-10.6516	0.12706	0.12708	-9.5944	8.912	8.848	0.2091
6.5918	7.0170	0.12282	0.12278	7.6058	8.389	8.426	0.1306
6.5913	7.1968	0.12273	0.12274	8.0368	8.396	8.416	0.1851
6.5898	7.3252	0.12268	0.12271	8.3469	8.403	8.408	0.2239
46.4700	46.8986	0.11322	0.11308	47.4700	7.466	7.448	0.1496
46.4697	47.0817	0.11307	0.11304	47.8982	7.465	7.438	0.2126
46.4704	47.2085	0.11298	0.11301	48.1934	7.456	7.430	0.2568

Values are the mean of B and D data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.39 Cyclooctane の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
22.2734	22.6951	0.11910	0.11892	23.2841	7.395	7.364	0.1153
22.2732	22.9391	0.11888	0.11890	23.8667	7.359	7.359	0.1835
22.2729	23.0569	0.11882	0.11886	24.1495	7.357	7.351	0.2158
22.2726	22.7271	0.11910	0.11888	23.3584	7.352	7.356	0.1261
15.0864	15.5469	0.12047	0.12045	16.1920	7.481	7.497	0.1256
15.0853	15.8057	0.12030	0.12039	16.8175	7.485	7.485	0.1955
15.0857	16.0204	0.12023	0.12035	17.3347	7.485	7.476	0.2531
38.0051	38.5200	0.11560	0.11554	39.2222	7.054	7.067	0.1480
38.0070	38.7343	0.11543	0.11550	39.7243	7.027	7.058	0.2104
38.0067	38.9544	0.11536	0.11545	40.2473	7.037	7.048	0.2726
55.3208	55.8444	0.11193	0.11184	56.5459	6.754	6.744	0.1561
55.3205	56.0663	0.11181	0.11179	57.0663	6.752	6.734	0.2217
55.3208	56.2807	0.11166	0.11175	57.5650	6.722	6.725	0.2878

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.40 Benzene の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
27.3094	28.0973	0.13987	0.13980	29.8705	9.293	9.329	0.1200
27.3092	28.4358	0.13975	0.13969	30.9821	9.308	9.306	0.1711
27.3090	28.7158	0.13956	0.13960	31.8950	9.294	9.287	0.2137
7.2900	8.0274	0.14637	0.14634	9.7096	9.740	9.752	0.1113
7.2896	8.3430	0.14620	0.14623	10.7513	9.742	9.730	0.1587
7.2896	8.6053	0.14609	0.14615	11.6049	9.715	9.713	0.1987
21.9952	22.7710	0.14156	0.14154	24.5207	9.400	9.442	0.1180
21.9960	23.1047	0.14142	0.14143	25.6268	9.443	9.418	0.1676
21.9957	23.3806	0.14133	0.14134	26.5345	9.441	9.399	0.2092
45.1479	45.9902	0.13402	0.13398	47.8882	8.973	8.951	0.1281
45.1455	46.3361	0.13382	0.13387	49.0022	8.921	8.928	0.1820
45.1437	46.6356	0.13371	0.13377	49.9678	8.896	8.908	0.2284

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.41 Benzene- $d_6$  の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
6.9302	7.6127	0.13976	0.13980	8.9407	8.096	8.158	0.1166
6.9281	7.9053	0.13973	0.13970	9.8329	8.154	8.140	0.1650
6.9287	8.1105	0.13959	0.13964	10.4330	8.124	8.129	0.2002
17.6632	18.3766	0.13645	0.13636	19.7663	7.931	7.947	0.1216
17.6637	18.6807	0.13632	0.13626	20.6751	7.956	7.929	0.1724
17.6637	18.8936	0.13624	0.13620	21.3070	7.952	7.917	0.2084
30.1609	30.9048	0.13234	0.13236	32.3438	7.696	7.702	0.1274
30.1617	31.2206	0.13221	0.13226	33.2723	7.695	7.684	0.1811
30.1610	31.4419	0.13212	0.13219	33.9266	7.694	7.671	0.2188
42.4105	43.1853	0.12842	0.12844	44.6697	7.458	7.461	0.1336
42.4111	43.5117	0.12830	0.12834	45.6206	7.450	7.443	0.1897
42.4117	43.7409	0.12820	0.12826	46.2886	7.445	7.430	0.2291
52.8005	53.5978	0.12523	0.12512	55.1086	7.250	7.258	0.1386
52.8006	53.9301	0.12505	0.12501	56.0654	7.227	7.239	0.1967
52.8004	54.1631	0.12491	0.12494	56.7308	7.203	7.226	0.2380

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.42 1,3-Cyclohexadiene の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
22.4986	23.1008	0.13336	0.13310	24.0927	8.953	8.978	0.1251
22.4983	23.3593	0.13323	0.13302	24.7859	8.979	8.961	0.1776
22.4985	23.5403	0.13315	0.13297	25.2676	8.976	8.949	0.2147
40.1668	40.7971	0.12776	0.12769	41.8138	8.512	8.545	0.1338
40.1661	41.0656	0.12763	0.12761	42.5224	8.526	8.527	0.1899
40.1672	41.2553	0.12751	0.12755	43.0166	8.514	8.515	0.2298
54.7574	55.4133	0.12325	0.12322	56.4548	8.170	8.187	0.1413
54.7578	55.6886	0.12311	0.12314	57.1685	8.168	8.169	0.2002
54.7575	55.9263	0.12305	0.12307	57.8432	8.189	8.153	0.2422
5.7011	6.0195	0.13801	0.13832	6.4405	7.363		0.1179
5.7010	6.1649	0.13790	0.13828	6.7795	7.405		0.1676
5.7013	6.2646	0.13778	0.13825	7.0113	7.410		0.2024
-8.8032	-8.4861	0.14277	0.14276	-8.0623	7.718		0.1113
-8.8020	-8.3489	0.14257	0.14271	-7.7427	7.725		0.1577
-8.8024	-8.2616	0.14244	0.14269	-7.5392	7.685		0.1910
-15.1870	-14.8034	0.14507	0.14469	-14.2633	8.415		0.1081
-15.1876	-14.6345	0.14491	0.14464	-13.8516	8.449		0.1538
-15.1864	-14.5250	0.14479	0.14460	-13.5917	8.413		0.1856

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.43 1,4-Cyclohexadiene の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
22.4984	23.0532	0.14553	0.14542	23.9926	9.505	9.492	0.1126
22.4986	23.2820	0.14526	0.14534	24.6013	9.448	9.475	0.1602
22.4987	23.4464	0.14519	0.14528	25.0431	9.445	9.462	0.1937
40.1668	40.7470	0.13934	0.13926	41.7054	9.009	8.995	0.1208
40.1669	40.9845	0.13903	0.13918	42.3283	8.954	8.978	0.1714
40.1669	41.1557	0.13902	0.13912	42.7810	8.951	8.965	0.2073
54.7575	55.3569	0.13427	0.13417	56.3278	8.612	8.586	0.1274
54.7577	55.6019	0.13413	0.13409	56.9639	8.574	8.568	0.1804
54.7576	55.7807	0.13399	0.13403	57.4310	8.567	8.555	0.2186
5.7009	6.2299	0.15142	0.15127	7.1424	9.954	9.964	0.1055
5.7017	6.4524	0.15124	0.15120	7.7459	9.931	9.947	0.1500
5.7021	6.6108	0.15113	0.15114	8.1767	9.923	9.935	0.1815

表 5.43 (1,4-Cyclohexadiene) の続き

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
-8.8030	-8.2943	0.15639	0.15633	-7.4009	10.359	10.371	0.0996
-8.8018	-8.0747	0.15627	0.15625	-6.7924	10.375	10.354	0.1417
-8.8019	-7.9236	0.15622	0.15620	-6.3757	10.364	10.343	0.1714
-15.1872	-14.6850	0.15862	0.15855	-13.7936	10.560	10.550	0.0973
-15.1863	-14.4765	0.15837	0.15848	-13.2194	10.523	10.534	0.1379
-15.1874	-14.3261	0.15834	0.15843	-12.7958	10.542	10.523	0.1667

Values are the mean of B and D data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.44 Toluene- $d_8$  の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
23.2096	23.7475	0.12512	0.12504	24.5364	7.516	7.547	0.1313
23.2099	23.9758	0.12494	0.12498	25.1013	7.514	7.535	0.1864
23.2082	24.1337	0.12485	0.12494	25.4937	7.506	7.527	0.2254
-13.9643	-13.4616	0.13495	0.13492	-12.6844	8.330	8.339	0.1144
-13.9638	-13.2427	0.13483	0.13487	-12.1194	8.365	8.327	0.1624
-13.9639	-13.0915	0.13476	0.13483	-11.7323	8.359	8.318	0.1965
5.6815	6.2034	0.12982	0.12970	6.9881	7.896	7.920	0.1233
5.6835	6.4247	0.12970	0.12964	7.5413	7.899	7.909	0.1745
5.6829	6.5788	0.12959	0.12960	7.9268	7.881	7.900	0.2115
42.1341	42.6948	0.12002	0.12001	43.5007	7.149	7.144	0.1404
42.1339	42.9266	0.11990	0.11995	44.0637	7.128	7.132	0.1993
42.1341	43.0898	0.11979	0.11990	44.4592	7.112	7.124	0.2409
52.7449	53.3162	0.11731	0.11719	54.1275	6.951	6.918	0.1453
52.7452	53.5539	0.11718	0.11713	54.7000	6.929	6.906	0.2065
52.7449	53.7192	0.11700	0.11708	55.0966	6.904	6.898	0.2501

Values are the mean of B and D data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.45 Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene (Norbornadiene) の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
22.8098	23.0795	0.13708	0.13678	23.4605	9.432	9.487	0.1216
22.8098	23.1969	0.13695	0.13675	23.7427	9.444	9.477	0.1726
22.8092	23.2817	0.13684	0.13672	23.9475	9.451	9.470	0.2090
-14.8803	-14.5811	0.14849	0.14858	-14.1555	10.792	10.824	0.1054
-14.8798	-14.4472	0.14844	0.14854	-13.8304	10.842	10.813	0.1495
-14.8799	-14.3527	0.14838	0.14851	-13.6003	10.853	10.804	0.1812
3.3216	3.6275	0.14263	0.14287	4.0580	10.237	10.177	0.1138
3.3210	3.7371	0.14302	0.14284	4.3232	10.175	10.167	0.1603
3.3211	3.8163	0.14289	0.14282	4.5139	10.120	10.161	0.1943
39.8627	40.1164	0.13152	0.13145	40.4805	8.845	8.882	0.1298
39.8658	40.2304	0.13142	0.13141	40.7524	8.860	8.873	0.1840
39.8680	40.3113	0.13132	0.13139	40.9452	8.860	8.866	0.2227
58.4225	58.6558	0.12564	0.12564	59.0031	8.252	8.224	0.1388
58.4235	58.7559	0.12547	0.12561	59.2502	8.247	8.215	0.1969
58.4237	58.8253	0.12539	0.12559	59.4230	8.238	8.209	0.2386

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.46 Ethylbenzene の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
21.9204	22.7052	0.12816	0.12809	24.2912	8.657	8.664	0.1300
21.9203	23.0366	0.12804	0.12801	25.3014	8.670	8.643	0.1844
21.9198	23.2700	0.12797	0.12795	26.0077	8.658	8.628	0.2231

表 5.46 (Ethylbenzene) の続き

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
3.4435	4.1903	0.13283	0.13271	5.7295	9.038	9.048	0.1219
3.4436	4.5032	0.13270	0.13263	6.6859	9.023	9.028	0.1731
3.4436	4.7273	0.13262	0.13257	7.3753	9.024	9.014	0.2094
-15.8624	-15.1535	0.13753	0.13753	-13.6594	9.446	9.450	0.1137
-15.8629	-14.8572	0.13738	0.13745	-12.7369	9.434	9.431	0.1614
-15.8634	-14.6472	0.13728	0.13740	-12.0884	9.412	9.417	0.1954
38.4119	39.2267	0.12395	0.12398	40.8352	8.290	8.321	0.1375
38.4123	39.5696	0.12383	0.12389	41.8563	8.284	8.300	0.1951
38.4121	39.8113	0.12375	0.12383	42.5764	8.279	8.285	0.2359
55.0512	55.8990	0.11986	0.11982	57.5436	7.966	7.975	0.1450
55.0508	56.2562	0.11974	0.11974	58.5949	7.959	7.953	0.2061
55.0515	56.5089	0.11964	0.11967	59.3373	7.953	7.938	0.2491

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.47 1,2-Dimethylbenzene (*o*-Xylene) の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
21.9195	22.4148	0.12964	0.12927	23.1402	8.464	8.464	0.1264
21.9198	22.6262	0.12957	0.12922	23.6647	8.482	8.454	0.1792
21.9201	22.7641	0.12937	0.12920	23.9968	8.420	8.448	0.2171
3.4442	3.9228	0.13341	0.13313	4.6351	8.779	8.813	0.1194
3.4443	4.1207	0.13326	0.13309	5.1252	8.751	8.803	0.1695
3.4443	4.2710	0.13327	0.13306	5.5065	8.794	8.796	0.2048
-15.8635	-15.3960	0.13684	0.13717	-14.6843	9.156	9.177	0.1124
-15.8632	-15.1893	0.13687	0.13713	-14.1521	9.207	9.166	0.1592
-15.8627	-15.0482	0.13677	0.13710	-13.7959	9.189	9.160	0.1929
38.4121	38.9249	0.12591	0.12582	39.6666	8.182	8.153	0.1331
38.4120	39.1379	0.12583	0.12577	40.1880	8.171	8.143	0.1886
38.4125	39.2865	0.12572	0.12574	40.5473	8.150	8.136	0.2286
55.0512	55.5697	0.12219	0.12234	56.3036	7.831	7.840	0.1399
55.0511	55.7884	0.12201	0.12229	56.8328	7.826	7.830	0.1985
55.0513	55.9406	0.12193	0.12226	57.1984	7.808	7.823	0.2404

Values are the mean of B and D data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.48 1,3-Dimethylbenzene (*m*-Xylene) の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
20.3376	20.9184	0.13055	0.13044	21.8428	9.030	9.037	0.1273
20.3368	21.1656	0.13047	0.13038	22.4914	9.055	9.022	0.1804
20.3377	21.3387	0.13036	0.13034	22.9375	9.035	9.013	0.2185
13.6365	14.2070	0.13227	0.13212	15.1193	9.159	9.185	0.1245
13.6361	14.4513	0.13216	0.13206	15.7621	9.187	9.170	0.1766
13.6361	14.6216	0.13204	0.13202	16.2042	9.168	9.161	0.2139
-15.4942	-14.9845	0.13931	0.13941	-14.1424	9.793	9.828	0.1072
-15.4938	-14.7347	0.13914	0.13935	-13.4789	9.786	9.813	0.1595
-15.4935	-14.5692	0.13911	0.13930	-13.0324	9.815	9.804	0.1929
1.3340	1.8921	0.13534	0.13519	2.8009	9.458	9.455	0.1192
1.3352	2.1265	0.13526	0.13514	3.4156	9.453	9.442	0.1690
1.3332	2.2908	0.13516	0.13509	3.8499	9.438	9.432	0.2047
37.9885	38.5919	0.12605	0.12603	39.5343	8.652	8.648	0.1351
37.9912	38.8498	0.12594	0.12597	40.1944	8.659	8.633	0.1915
37.9921	39.0292	0.12584	0.12592	40.6505	8.638	8.623	0.2320
55.0172	55.6381	0.12179	0.12177	56.5872	8.276	8.273	0.1426
55.0175	55.8898	0.12162	0.12171	57.2147	8.222	8.259	0.2024
55.0176	56.0740	0.12152	0.12167	57.6794	8.217	8.249	0.2450

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.49 1,4-Dimethylbenzene (*p*-Xylene) の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
20.3363	20.8782	0.12785	0.12784	21.7055	8.779	8.797	0.1278
20.3370	21.1203	0.12778	0.12778	22.3300	8.816	8.784	0.1813
20.3368	21.2854	0.12772	0.12773	22.7510	8.815	8.774	0.2194
13.6360	14.1828	0.12961	0.12954	15.0359	8.957	8.945	0.1248
13.6347	14.4013	0.12949	0.12948	15.5885	8.891	8.932	0.1772
13.6361	14.5759	0.12941	0.12944	16.0433	8.920	8.922	0.2144
37.9931	38.5590	0.12343	0.12335	39.4104	8.411	8.406	0.1356
37.9928	38.7918	0.12323	0.12329	39.9910	8.378	8.393	0.1925
37.9929	38.9583	0.12311	0.12325	40.4051	8.358	8.384	0.2332
55.0177	55.5986	0.11909	0.11902	56.4538	8.029	8.029	0.1434
55.0173	55.8421	0.11897	0.11896	57.0574	8.024	8.016	0.2034
55.0174	56.0143	0.11890	0.11891	57.4817	8.010	8.007	0.2465

Values are the mean of B and D data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.50 *n*-Propylbenzene の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
20.4402	21.0221	0.12857	0.12860	21.9332	8.493	8.490	0.1292
20.4415	21.2749	0.12851	0.12854	22.5887	8.530	8.478	0.1833
20.4418	21.4495	0.12845	0.12850	23.0374	8.520	8.470	0.2219
1.3852	1.9409	0.13296	0.13277	2.8253	8.836	8.843	0.1213
1.3868	2.1828	0.13283	0.13272	3.4584	8.869	8.831	0.1722
1.3866	2.3464	0.13275	0.13268	3.8803	8.845	8.823	0.2084
-12.5096	-11.9738	0.13576	0.13581	-11.1139	9.044	9.100	0.1160
-12.5094	-11.7460	0.13567	0.13577	-10.5152	9.065	9.089	0.1643
-12.5095	-11.5840	0.13558	0.13573	-10.0906	9.061	9.081	0.1991
38.7886	39.3874	0.12468	0.12458	40.3042	8.143	8.151	0.1367
38.7897	39.6430	0.12456	0.12452	40.9541	8.157	8.139	0.1938
38.7895	39.8226	0.12452	0.12448	41.4094	8.148	8.131	0.2348
55.7732	56.3855	0.12082	0.12086	57.3016	7.798	7.838	0.1440
55.7734	56.6407	0.12074	0.12080	57.9381	7.791	7.826	0.2040
55.7732	56.8302	0.12069	0.12076	58.4173	7.809	7.817	0.2472

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.51 (1-Methylethyl)-benzene (Cumene, Isopropylbenzene) の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
20.4419	20.9591	0.12022	0.11992	21.6998	7.919	7.866	0.1359
20.4421	21.1667	0.12002	0.11988	22.1987	7.862	7.857	0.1930
20.4409	21.3204	0.11994	0.11985	22.5745	7.862	7.850	0.2337
1.3869	1.8809	0.12383	0.12371	2.5960	8.183	8.212	0.1281
1.3868	2.0938	0.12374	0.12367	3.1224	8.207	8.202	0.1817
1.3871	2.2471	0.12369	0.12364	3.5012	8.217	8.196	0.2200
-12.5094	-12.0225	0.12634	0.12647	-11.3050	8.445	8.464	0.1225
-12.5094	-11.8169	0.12624	0.12643	-10.7945	8.447	8.454	0.1737
-12.5088	-11.6712	0.12620	0.12640	-10.4349	8.439	8.448	0.2103
38.7900	39.3081	0.11636	0.11628	40.0287	7.509	7.534	0.1441
38.7899	39.5321	0.11632	0.11624	40.5692	7.537	7.525	0.2043
38.7902	39.6882	0.11622	0.11620	40.9429	7.527	7.518	0.2474
55.7736	56.3019	0.11281	0.11291	57.0245	7.207	7.227	0.1516
55.7735	56.5250	0.11271	0.11286	57.5539	7.208	7.217	0.2151
55.7726	56.6836	0.11264	0.11283	57.9319	7.207	7.210	0.2603

Values are the mean of B and D data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).



表 5.52 1,2,3-Trimethylbenzene (Hemimellitene) の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
21.8707	22.4317	0.12807	0.12795	23.2815	8.040	8.013	0.1302
21.8709	22.6620	0.12794	0.12791	23.8565	8.010	8.005	0.1845
21.8709	22.8361	0.12791	0.12788	24.3019	8.041	7.999	0.2232
2.6787	3.2058	0.13121	0.13118	3.9997	8.246	8.279	0.1233
2.6790	3.4277	0.13119	0.13114	4.5593	8.212	8.271	0.1746
2.6791	3.5828	0.13114	0.13112	4.9478	8.197	8.266	0.2112
-16.0577	-15.5301	0.13415	0.13433	-14.6995	8.597	8.537	0.1166
-16.0576	-15.3158	0.13399	0.13430	-14.1533	8.552	8.529	0.1651
-16.0578	-15.1577	0.13398	0.13427	-13.7451	8.557	8.524	0.2000
9.6618	10.2005	0.13034	0.13001	11.0168	8.155	8.182	0.1255
9.6620	10.4244	0.13021	0.12997	11.5785	8.139	8.174	0.1779
9.6617	10.5877	0.13018	0.12994	11.9934	8.150	8.168	0.2153
39.0703	39.6444	0.12521	0.12506	40.4996	7.791	7.775	0.1362
39.0707	39.8891	0.12515	0.12502	41.1127	7.808	7.767	0.1931
39.0709	40.0567	0.12506	0.12499	41.5256	7.780	7.761	0.2339
57.0046	57.5884	0.12185	0.12204	58.4387	7.488	7.528	0.1429
57.0045	57.8446	0.12179	0.12200	59.0787	7.534	7.519	0.2026
57.0046	58.0166	0.12170	0.12197	59.4989	7.510	7.513	0.2454

Values are the mean of A and C data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.53 1,2,4-Trimethylbenzene (Pseudocumene) の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
21.8708	22.3859	0.12774	0.12751	23.1455	8.262	8.280	0.1283
21.8703	22.6058	0.12766	0.12747	23.6947	8.283	8.271	0.1818
21.8708	22.7563	0.12751	0.12744	24.0644	8.255	8.264	0.2200
2.6788	3.1815	0.13140	0.13120	3.9393	8.609	8.604	0.1211
2.6789	3.3890	0.13126	0.13116	4.4578	8.583	8.595	0.1717
2.6783	3.5414	0.13120	0.13113	4.8440	8.597	8.588	0.2077
-16.0569	-15.5715	0.13452	0.13481	-14.8279	8.886	8.920	0.1144
-16.0565	-15.3636	0.13440	0.13477	-14.2966	8.911	8.911	0.1619
-16.0565	-15.2158	0.13441	0.13474	-13.9193	8.919	8.905	0.1960
9.6616	10.1676	0.13013	0.12986	10.9233	8.478	8.486	0.1236
9.6621	10.3883	0.13002	0.12982	11.4808	8.515	8.476	0.1753
9.6609	10.5309	0.12994	0.12979	11.8330	8.471	8.470	0.2121
39.0719	39.6039	0.12435	0.12420	40.3782	7.999	7.989	0.1348
39.0717	39.8283	0.12420	0.12415	40.9316	8.000	7.980	0.1911
39.0707	39.9781	0.12412	0.12413	41.2945	7.956	7.974	0.2317
57.0044	57.5450	0.12051	0.12075	58.3147	7.650	7.687	0.1421
57.0045	57.7813	0.12048	0.12070	58.8945	7.692	7.677	0.2013
57.0049	57.9429	0.12041	0.12067	59.2849	7.676	7.670	0.2440

Values are the mean of B and D data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

表 5.54 1,3,5-Trimethylbenzene (Mesitylene) の測定結果及び回帰式による値。

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
22.8086	23.2110	0.13576	0.13544	23.7785	8.995	9.024	0.1212
22.8085	23.3844	0.13564	0.13540	24.1990	9.015	9.015	0.1719
22.8091	23.5090	0.13558	0.13537	24.5005	9.020	9.009	0.2082
-14.8802	-14.4890	0.14344	0.14372	-13.9165	9.774	9.834	0.1078
-14.8797	-14.3154	0.14341	0.14368	-13.4836	9.834	9.825	0.1528
-14.8797	-14.1967	0.14332	0.14366	-13.1901	9.823	9.818	0.1851
3.3226	3.7288	0.13998	0.13972	4.3169	9.485	9.442	0.1141
3.3230	3.8933	0.13982	0.13968	4.7167	9.438	9.434	0.1620
3.3225	4.0140	0.13982	0.13966	5.0137	9.446	9.427	0.1958

表 5.54 (1,3,5-Trimethylbenzene (Mesitylene)) の続き

$\vartheta_0/^\circ\text{C}$	$\vartheta_\lambda/^\circ\text{C}$	$\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\lambda_c/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\vartheta_\kappa/^\circ\text{C}$	$\kappa/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_c/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$(Q_0/4\pi\lambda)/\text{K}$
39.8752	40.2925	0.13194	0.13169	40.8758	8.711	8.657	0.1277
39.8753	40.4542	0.13168	0.13165	41.2590	8.627	8.649	0.1813
39.8759	40.5769	0.13167	0.13162	41.5521	8.629	8.642	0.2194
58.4223	58.8397	0.12741	0.12761	59.4126	8.277	8.259	0.1351
58.4234	59.0097	0.12736	0.12757	59.8130	8.248	8.250	0.1916
58.4237	59.1255	0.12718	0.12755	60.0853	8.207	8.244	0.2321

Values are the mean of B and D data with the almost same magnitude of  $(Q_0/4\pi\lambda)$ . Values of thermal diffusivity are corrected using factor  $k_f$ . Values with subscript (c) are calculated with eq. (5-1) and (5-2).

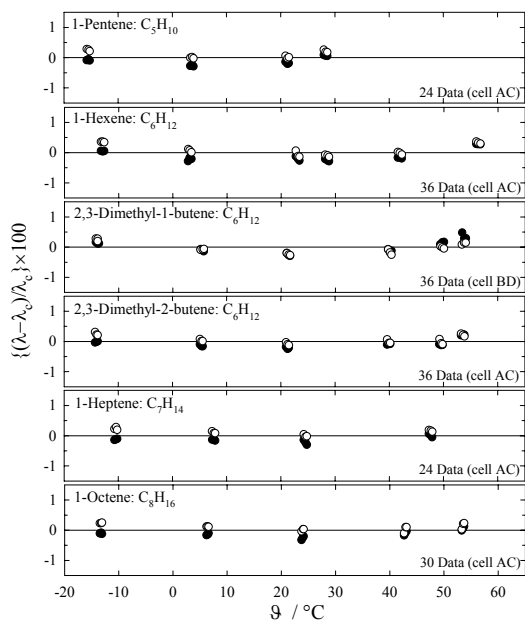
表 5.55 回帰式 (5-1) 及び (5-2) の係数

Material	Cell	$N$	$\lambda_0/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$A/10^{-4}$	$\kappa_0/10^{-8}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$B/10^{-2}$
1-pentene	AC	24	0.12227(5)	-3.936(25)	8.865(08)	-2.934(39)
1-hexene	AC	36	0.12582(6)	-3.399(18)	8.829(11)	-2.492(33)
2,3-dimethyl-1-butene	BD	36	0.11241(5)	-3.052(14)	7.861(13)	-2.346(34)
2,3-dimethyl-2-butene	AC	36	0.13035(5)	-3.563(13)	9.067(14)	-2.734(39)
1-heptene	AC	24	0.12913(5)	-3.131(19)	8.890(09)	-2.302(30)
1-octene	AC	30	0.13129(5)	-2.966(15)	8.695(18)	-2.584(55)
cyclopentene	AC	24	0.14260(6)	-4.324(24)	10.706(09)	-4.003(35)
cyclohexene	AC	36	0.13539(5)	-3.208(15)	9.637(14)	-3.066(42)
cyclopentane	BD	30	0.13623(4)	-3.945(15)	10.502(13)	-4.176(52)
cyclohexane	BD	24	0.12531(7)	-2.858(23)	8.989(15)	-3.077(51)
cyclohexane- $d_{12}$	BD	30	0.11809(5)	-2.654(14)	6.994(14)	-2.399(39)
methylcyclopentane	BD	24	0.12250(3)	-3.183(14)	8.971(09)	-3.050(38)
cycloheptane	BD	24	0.12449(3)	-2.431(10)	8.613(10)	-2.454(38)
cyclooctane	AC	26	0.12377(6)	-2.136(16)	7.799(11)	-1.866(29)
benzene	AC	24	0.14895(3)	-3.255(11)	9.956(14)	-2.098(45)
benzene- $d_6$	AC	30	0.14223(5)	-3.192(15)	8.332(11)	-1.949(30)
1,3-cyclohexadiene	AC	36	0.14016(6)	-3.057(19)	9.567*	-2.445*
1,4-cyclohexadiene	BD	36	0.15344(3)	-3.481(09)	10.164(06)	-2.802(20)
toluene- $d_8$	BD	30	0.13135(3)	-2.656(09)	8.069(08)	-2.126(24)
bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene	AC	30	0.14401(7)	-3.132(22)	10.321(13)	-3.554(36)
ethylbenzene	AC	30	0.13375(4)	-2.491(12)	9.167(05)	-2.072(15)
1,2-dimethylbenzene	BD	30	0.13396(7)	-2.091(20)	8.900(14)	-1.883(42)
1,3-dimethylbenzene	AC	36	0.13567(4)	-2.497(12)	9.517(06)	-2.199(20)
1,4-dimethylbenzene	BD	24	0.13314(4)	-2.540(10)	9.277(16)	-2.210(43)
<i>n</i> -propylbenzene	AC	30	0.13320(3)	-2.188(10)	8.895(09)	-1.845(27)
(1-methylethyl)-benzene	BD	30	0.12408(4)	-1.985(13)	8.259(07)	-1.810(20)
1,2,3-trimethylbenzene	AC	36	0.13172(6)	-1.681(18)	8.334(10)	-1.380(31)
1,2,4-trimethylbenzene	BD	36	0.13181(5)	-1.923(17)	8.670(07)	-1.686(22)
1,3,5-trimethylbenzene	BD	36	0.14054(5)	-2.197(21)	9.535(10)	-2.148(29)

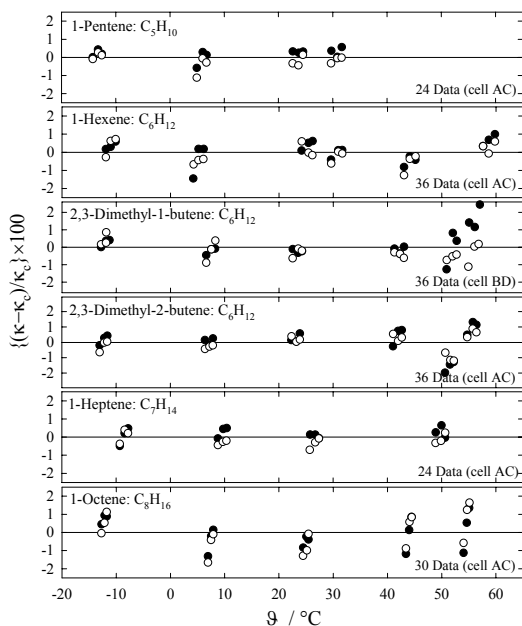
The number in parentheses following the coefficients are the numerical values of the standard uncertainties referred to in the corresponding last digits. Results were derived from data obtained with the cell AC and BD.

(\*) Fitted using the measured values at the three higher temperatures.

互いに異性体関係にある2つの試料すなわち、セル AC を用いて 1,3-Cyclohexadiene、セル BD を用いて 1,4-Cyclohexadiene を交互に測定した。図 5.49 はその熱伝導率 $\lambda$ 、熱拡散率 $\kappa$  及びその比を表す定圧体積熱容量  $c_p\rho = \lambda/\kappa$  の測定値を示している。この図が示すように、1,4-Cyclohexadiene の測定値には異常な現象が観測されず、1,3-Cyclohexadiene の結果のみに現れている。この測定実験の順序は、恒温槽の設定温度を $\vartheta_0 = 22.53^\circ\text{C}$ ,  $40.20^\circ\text{C}$ ,  $54.75^\circ\text{C}$ ,  $5.73^\circ\text{C}$ ,  $-8.85^\circ\text{C}$ ,

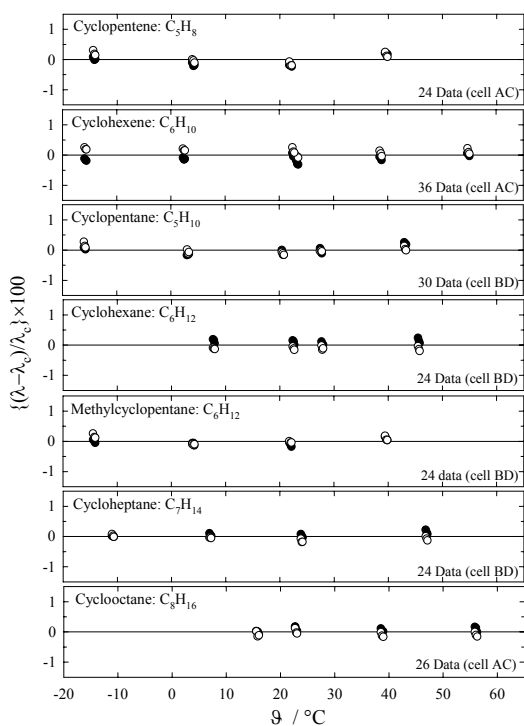


(a) 熱伝導率

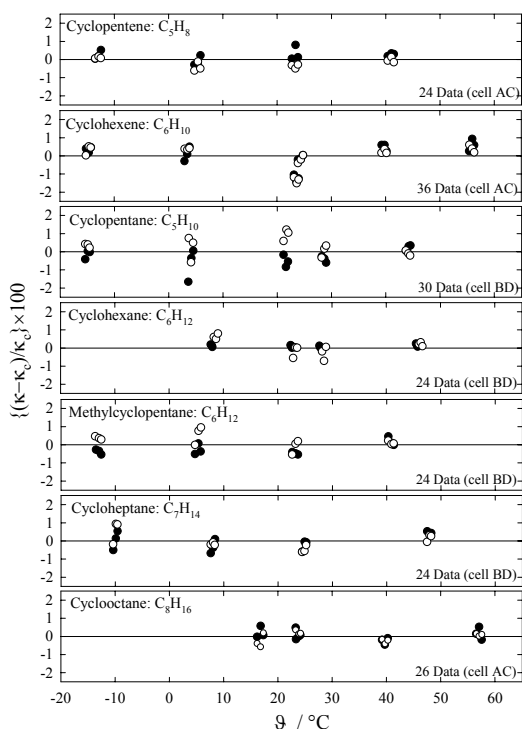


(b) 熱拡散率

図5.43 6種類のAlkeneの測定値に対する表5.55の係数を用いた回帰式(5-1), (5-2)による計算値からの相対偏差。●:セットA又はB, ○:セットC又はDデータ。(熱拡散率の値は係数 $k_f$ により補正されている。)

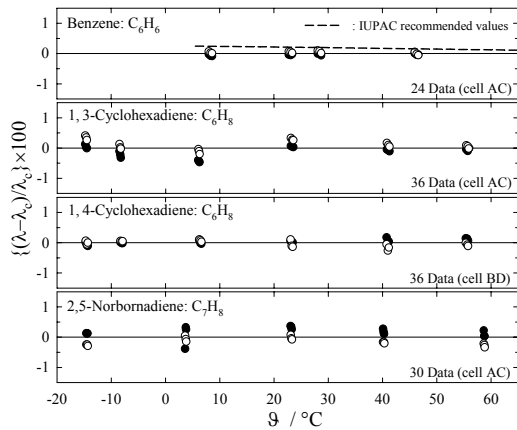


(a) 熱伝導率

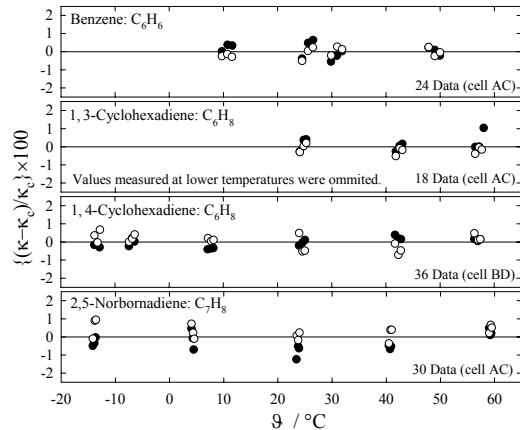


(b) 熱拡散率

図5.44 Cycloalkene及びCycloalkaneの測定値に対する表5.55の係数を用いた回帰式(5-1), (5-2)による計算値からの相対偏差。●:セットA又はB, ○:セットC又はDデータ。(熱拡散率の値は係数 $k_f$ により補正されている。)

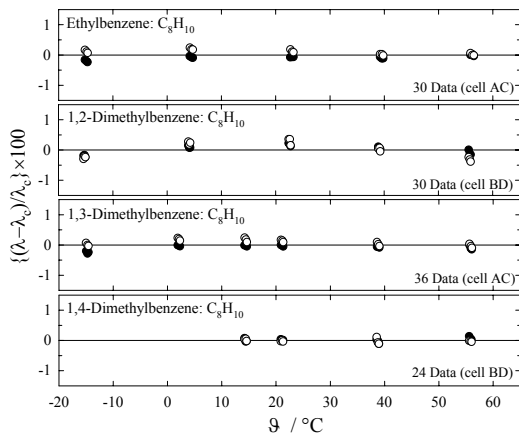


(a) 熱伝導率

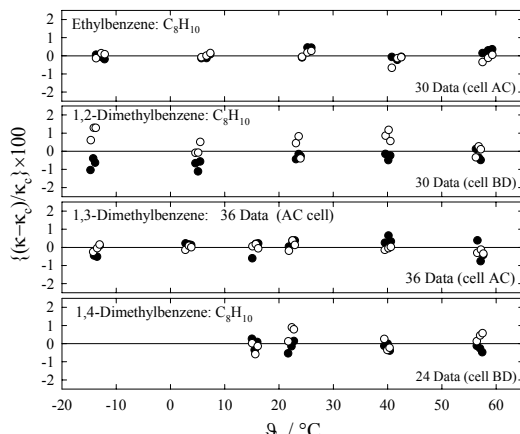


(b) 熱拡散率

図5.45 Benzene, 1,3-, 1,4-Cyclohexadiene 及び Norbornadiene の測定値に対する表 5.55 の係数を用いた回帰式 (5-1), (5-2) による計算値からの相対偏差。●: セット A 又は B, ○: セット C 又は D データ。(熱拡散率の値は係数  $k_f$  により補正されている。Benzene の熱伝導率は IUPAC 推奨値 [88] を図示している。)



(a) 熱伝導率



(b) 熱拡散率

図5.46 Ethylbenzene 及び Dimethylbenzene の測定値に対する表 5.55 の係数を用いた回帰式 (5-1), (5-2) による計算値からの相対偏差。●: セット A 又は B, ○: セット C 又は D データ。(熱拡散率の値は係数  $k_f$  により補正されている。)

-15.16 °C として行った。セル AC 及び BD の測定条件はほぼ同じで、その変更は機械的な水銀アマルガムの接点の手動による切替えによって行った。さらにこの測定に続いて異なった試料の測定としてセル AC を用いて Benzene- $d_6$ , セル BD を用いて Cyclohexane- $d_{12}$  の測定を行い、図 5.50 に示すようにそれぞれ正常と思われる測定結果を導いた。したがってこの 1,3-Cyclohexadiene に現れた異常値は測定システムの不正常に起因するものでなく、何らかの物性値の変化を反映したものだと考えられる。参考としてこの物質は常温付近で単量体と二量体の相変態があると記されている [89]。表 5.55 に示す 1,3-Cyclohexadiene の熱拡散率に対する回帰係数は、測定値のうち 3 点の高い方の設定温度における測定結果から得られた値である。また図 5.45a の 1,3-Cyclohexadiene に対する熱伝導率に対する測定値の直線回帰式からの偏差を詳

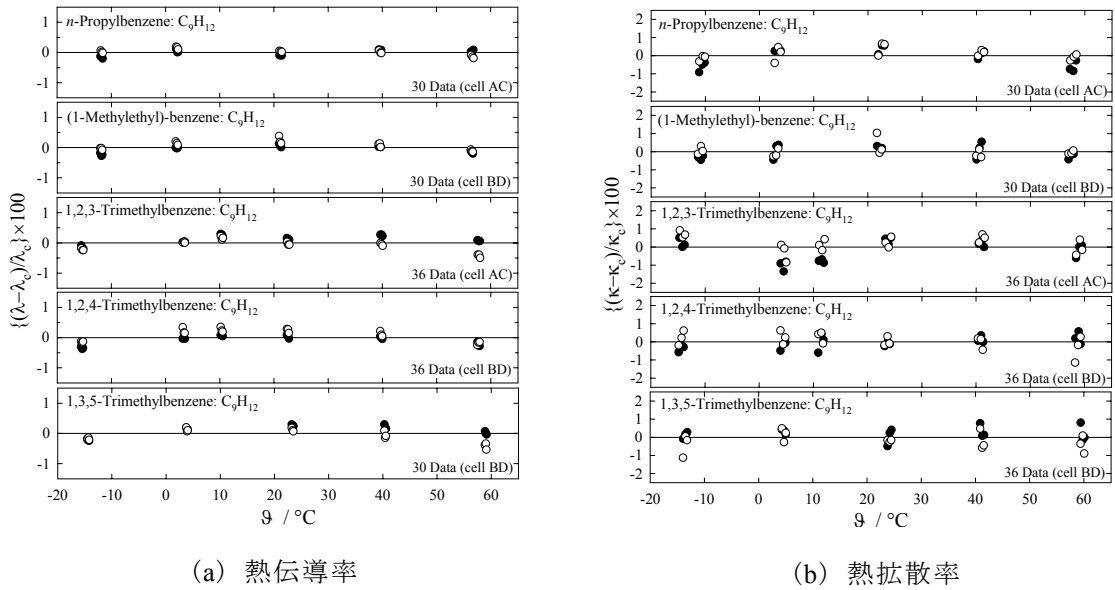


図5.47 *n*-, *iso*-Propylbenzene 及び Trimethylbenzene の測定値に対する表 5.55 の係数を用いた回帰式 (5-1), (5-2) による計算値からの相対偏差。●: セット A 又は B, ○: セット C 又は D データ。(熱拡散率の値は係数  $k_f$  により補正されている。)

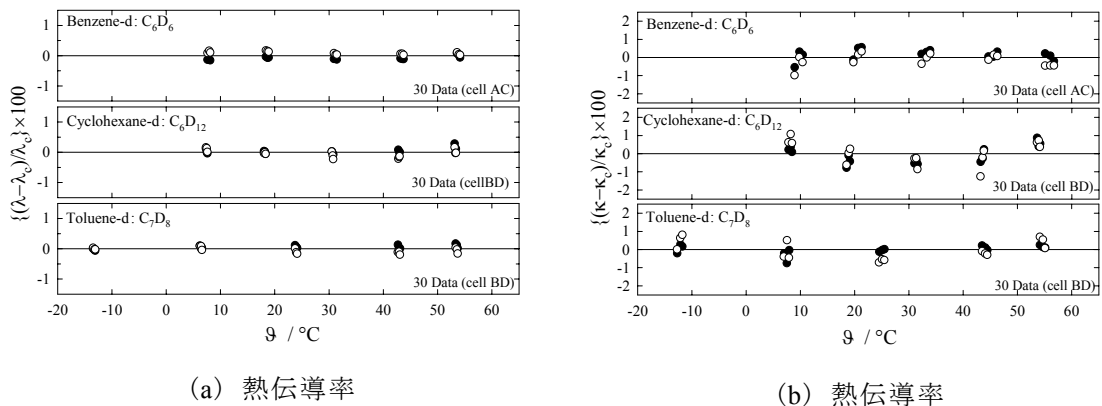


図5.48 重水素置換体 (Benzene- $d_6$ , Cyclohexane- $d_{12}$ , Toluene- $d_7$ ) の測定値に対する表 5.55 の係数を用いた回帰式 (5-1), (5-2) による計算値からの相対偏差。●: セット A 又は B, ○: セット C 又は D データ。(熱拡散率の値は係数  $k_f$  により補正されている。)

細に観察すると熱伝導率の温度係数は、低温度側と高温度側でわずかに異なっており、この熱伝導率の異常現象が熱伝導率の測定値にもわずかに現れていることが分かる。また後述するように (表 5.59 参照), この物質の 25°C における定圧モル熱容量は文献値に非常によい一致を示しており (5.4.2 項参照), この高温度側 ( $\theta_0 = 22.53^\circ\text{C}, 40.20^\circ\text{C}, 54.5^\circ\text{C}$ ) での測定は正常な振る舞いをしていると思われる。この測定試料には安定剤として 0.05% の Butylated Hydroxytoluene が含まれているが, この試料に含まれる不純物としての安定剤が物性値に及ぼす効果は熱拡散率の値を大幅に変化させる現象を与えるとは考えられない。また後述するように, 測定終了後にセルから取出した試料の密度を振動式密度計により 25°C で測定したが, 密度の値に物質の変成等を示すような特別な異常は認められなかった。

### 5.3 熱伝導率の文献値との比較

本実験で測定した液体試料についての熱伝導率の値は様々な方法により求められてきた。表 5.56 にこれらの物質のうちで、入手可能であった文献値 [5,42,50,64,72,77,79,84~86,90~136] と本実験で得られたその温度における常圧 (101.325 kPa) での値を測定手法とともに古い順に示す。括弧内に示された値は文献値に対応する温度での式 (5-1) による計算値である。文献値は意図的に選んだものではなく参照可能であったものを示したものであり、個々の参照文献に示された測定値を、いずれも最大で3点の温度における値にとどめた。また文献値

との差については個別に検討していない。各文献値の正確さの程度は測定年代、測定技術の差、試料の純度等様々な理由により、高精度のものから低い精度のものまで幅広く分布していると考えられる。このうち、本研究で測定した炭化水素液体では、その試料に含まれる不純物は沸点・凝固点が互いに近い分離が困難な異性体を中心になると考えられる。このような異性体が測定値に影響する大きさは、表 5.56 に示した多くの測定例に現れている本実験値との大きな差は、不純物としての異性体に起因するものでなく、多くの場合、個別の測定手法・その実験者が有する技術の差によりもたらされたものと考えられる。

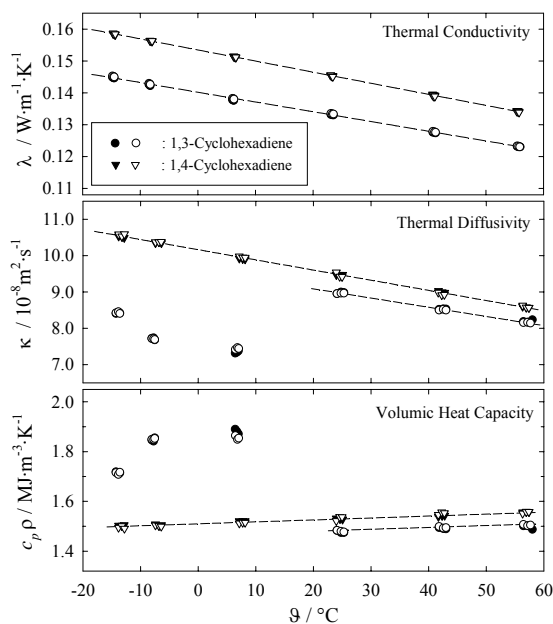
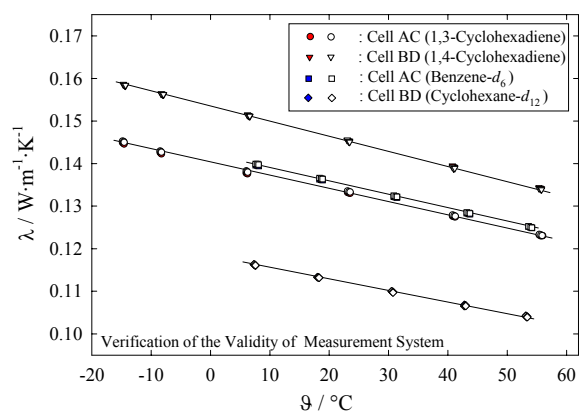
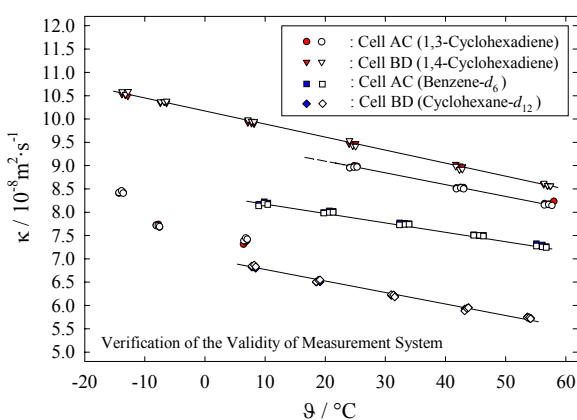


図5.49 1,3-Cyclohexadiene の測定で観察された異常現象。2つの試料 1,3- (セル AC) 及び 1,4-Cyclohexadiene (セル BD) に対しほぼ同一設定条件のもとで交互に測定した。



(a) 熱伝導率



(b) 熱拡散率

図5.50 測定システムの確実性の検証。セル AC を用いて 1,3-Cyclohexadiene に続いて Benzene- $d_6$ , セル BD を用いて 1,4-Cyclohexadiene に続いて Cyclohexane- $d_{12}$  の測定を行った。後者のセル BD による測定は正常に行われたことを示している。

表5.25 熱伝導率の  $p = 101.325 \text{ kPa}$  における測定結果の文献値の例示。括弧内の数値は測定例に示された温度に対応する本実験で得られた回帰式 (5-1) により計算した値。

Material	Literature value	Y.	method*	Rf.
iso-pentane	0.1118(0.09762:30°C)	1954	PP	90
	0.1109(0.10110:20°C)	1960	CC	91
	0.096(0.09762:30°C)	1960	PP/CC	92
<i>n</i> -pentane	0.1218(0.11316:20°C)	1960	CC	91
	0.0975(0.10938:30°C)	1960	PP/CC	92
	0.1288(0.12668:-15.72°C) 0.1179(0.11600:12.50°C)	1968	THW	42
	0.1124(0.11125:25°C)	1971	SHW	93
	0.1210(0.11950:3.25°C) 0.1111(0.11193:23.25°C)	2002	THW	94
2,2-dimethylbutane	0.1123(0.11189:23.35°C)	2002	THW	95
	0.0969(0.08964:37.78°C)	1955	PP	96
2,3-dimethylbutane	0.1025(0.09656:37.78°C)	1955	PP	96
3-methylpentane	0.1087(0.10243:37.78°C)	1955	PP	96
<i>n</i> -hexane	0.1236(0.11240:37.78°C)	1955	PP	96
	0.106(0.11500:30°C)	1960	PP/CC	92
	0.1215(0.11667:25°C) 0.1157(0.11165:40°C)	1982	RTHW	97
	0.1209(0.11694:24.2°C) 0.1155(0.11153:40.36°C)	1987	THW	84
2,2,3-trimethylbutane	0.1013(0.09618:20°C)	1948	CC	98
2,4-dimethylpentane	0.1015(0.09845:37.78°C)	1957	PP	99
<i>n</i> -heptane	0.1255(0.11684:37.78°C)	1955	PP	96
	0.108(0.11922:30°C)	1960	PP/CC	92
	0.1286(0.12614:7.76°C) 0.1128(0.11079:57.10°C)	1968	THW	42
	0.1254(0.12225:20.1°C) 0.1219(0.11906:30.1°C)	1976	THW	100
	0.1290(0.12674:6°C) 0.1232(0.12078:25°C)	1977	THW	72
	0.1275(0.12234:20°C)	1979	ACHR	101
	0.1285(0.12234:20°C) 0.1252(0.11611:40°C) 0.1218(0.10989:60°C)	1980	PP	102
	0.1236(0.12338:16.66°C) 0.1155(0.11407:46.56°C)	1981	THW	50
	0.1245(0.12078:25°C) 0.1202(0.11611:40°C)	1982	RTHW	97
	0.1228(0.12069:25°C)	1986	IUPAC	5
	0.1209(0.11840:32.65°C) 0.1181(0.11153:41.87°C)	1987	THW	84
	0.1166(0.11591:40°C)	1988	THW	103
	3-methylheptane	0.1218(0.11623:20°C)	1948	CC
2,2,4-trimethylpentane	0.0969(0.09173:37.78°C)	1955	PP	96
	0.085(0.09358:30°C)	1960	PP/CC	92
	0.09468(0.09612:19.3°C) 0.08791(0.08954:46.99°C)	1983	THW	85
	0.0930(0.09120:40°C)	1988	THW	103
<i>n</i> -octane	0.1300(0.12065:37.78°C)	1955	PP	96
	0.110(0.12293:30°C)	1960	PP/CC	92
	0.1334(0.13197:-0.81°C) 0.1167(0.11484:57.59°C)	1968	THW	42
	0.1274(0.12440:25°C) 0.1218(0.12000:40°C)	1979	THW	86
	0.1298(0.12587:20°C) 0.1269(0.12000:40°C) 0.1243(0.11414:60°C)	1980	PP	102
	0.1273(0.12440:25°C) 0.1225(0.12000:40°C)	1982	RTHW	97
<i>n</i> -nonane	0.1265(0.12431:25.31°C) 0.1202(0.11933:42.29°C)	1983	THW	85
	0.1345(0.12343:37.78°C)	1955	PP	96
	0.110(0.12555:30°C)	1960	PP/CC	92
	0.117(0.12010:50°C)	1972	TCC	104
	0.1344(0.12828:20°C) 0.1315(0.12282:40°C) 0.1281(0.11737:60°C)	1980	PP	102
<i>n</i> -decane	0.1293(0.12702:24.64°C) 0.1215(0.12053:48.42°C)	1983	THW	85
	0.1333(0.12629:37.78°C)	1955	PP	96
	0.1424(0.13085:20°C)	1957	CC	105
	0.111(0.12829:30°C)	1960	PP/CC	92
	0.135(0.13085:20°C)	1979	ACHR	101
	0.1313(0.12957:25°C) 0.1272(0.12572:40°C)	1979	THW	86
	0.1382(0.13085:20°C) 0.1348(0.12572:40°C) 0.1315(0.12058:60°C)	1980	PP	102
	0.1304(0.12829:30°C) 0.1243(0.12315:50°C)	1982	RTHW	97
0.1324(0.12907:26.93°C) 0.1284(0.12523:41.9°C)	1987	THW	84	

表 5.56 の続き

Material	Literature value	Y.	method*	Rf.	
1-hexene	0.1249(0.12417:4.86°C) 0.1177(0.11619:28.32°C) 0.1119(0.11049:45.10°C)	1968	SHW	106	
	0.1130(0.11659:27.15°C) 0.1047(0.10874:50.25°C)	1990	THW	107	
1-heptene	0.1277(0.12741:5.50°C) 0.1189(0.11769:36.54°C) 0.1174(0.11661:40.00°C)	1968	SHW	106	
	0.1224(0.12284:20.09°C) 0.1172(0.11719:38.12°C) 0.1115(0.11077:58.64°C)	1988	THW	108	
	0.12599(0.12287:20°C)	1992	THW	109	
1-octene	0.1271(0.11943:40°C) 0.1184(0.11349:60°C)	1955	PP	96	
	0.1303(0.12959:5.74°C) 0.1248(0.12367:25.70°C) 0.1157(0.11346:60.10°C)	1968	SHW	106	
	0.1212(0.12106:34.5°C) 0.1185(0.11720:47.5°C)	1987	THW	110	
	0.1257(0.12393:24.81°C) 0.1252(0.12307:27.72°C)	1988	THW	108	
cyclopentene	0.1111(0.11606:51.35°C)	1990	THW	107	
	0.1500(0.14260:0°C) 0.1435(0.13180:25°C)	1983	SHW	111	
cyclohexene	0.1341(0.12737:25°C)	1957	PP	99	
	0.1286(0.12733:25.13°C) 0.1231(0.12295:38.77°C) 0.1172(0.11603:60.36°C)	1981	CC	112	
	0.1421(0.13539:0°C), 0.1342(0.11935:50°C)	1983	SHW	111	
cyclopentane	0.1322(0.13180:25°C)	1957	PP	99	
	0.1267(0.12719:22.91°C) 0.1200(0.12031:40.36°C)	1981	CC	112	
	0.1439(0.13623:0°C) 0.1315(0.12637:25°C)	1983	SHW	111	
	0.1406(0.14042:-10.63°C) 0.1290(0.12830:20.10°C) 0.1238(0.12237:35.14°C)	2001	THW	113	
methylcyclopentane	0.1192(0.11454:25°C)	1957	PP	99	
	0.1295(0.12250:0°C) 0.1179(0.10659:50°C)	1983	SHW	111	
cyclohexane	0.1228(0.11817:25°C)	1957	PP	99	
	0.1239(0.11959:20°C)	1957	CC	105	
	0.1201(0.11919:21.4°C) 0.1187(0.11645:31.0°C) 0.1107(0.10839:59.2°C)	1963	THW	114	
	0.124(0.11959:20°C)	1979	ACHR	101	
	0.1177(0.11809:25.27°C) 0.1153(0.11378:40.36°C) 0.1103(0.11115:49.55°C)	1981	CC	112	
	0.1201(0.11674:30°C)	1982	RTHW	97	
	0.1176(0.11817:25°C) 0.1119(0.11102:50°C)	1984	SHW	115	
	0.1148(0.11502:36.0°C) 0.1159(0.11073:51.0°C)	1984	THW	116	
	0.1144(0.11388:40°C)	1988	THW	103	
	0.1178(0.12245:10°C) 0.1140(0.11817:25°C) 0.1080(0.11102:50°C)	1988	THW	117	
	0.1083 (at 0.3MPa)(0.11006:53.35°C)	1989	THW	118	
	0.1133(0.11220:22.2°C) 0.1113(0.10986:31.0°C) 0.1040(0.10193:60.9°C)	1963	THW	114	
	0.1262(0.12449:0°C) 0.1213(0.11841:25°C) 0.1169(0.11234:50°C)	1983	SHW	111	
	0.1203(0.11843:25°C) 0.1172(0.11309:50°C)	1983	SHW	111	
	benzene	0.1453(0.14244:20°C)	1957	CC	105
0.1426(0.14156:22.7°C) 0.1387(0.13759:34.9°C) 0.1316(0.12963:59.35°C)		1963	THW	114	
0.1430(0.14081:25°C)		1966	CC	119	
0.1424(0.14081:25°C)		1967	PP	64	
0.1458(0.14224:20°C)		1969	THW	120	
0.146(0.14244:20°C) 0.139(0.13593:40°C) 0.133(0.12942:60°C)		1978	PP	121	
0.1511(0.14244:20°C) 0.1461(0.13593:40°C) 0.1432(0.13268:50°C)		1978	PP	102	
0.149(0.14244:20°C)		1981	ACHW	122	
0.1372(0.13919:30°C)		1982	RTHW	97	
0.1433(0.14081:25°C) 0.1376(0.13268:50°C)		1984	SHW	115	
0.1366(0.13690:37.0°C) 0.1335(0.13349:47.5°C)		1984	THW	116	
0.1495(0.14081:25°C) 0.1457(0.13593:40°C)		1985	PP	123	
0.1358(0.13593:40°C)		1988	THW	103	
0.1419(0.14067:25.43°C) 0.1379(0.13696:36.85°C) 0.1300(0.12936:60.17°C)		1988	THW	124	
0.1455(0.14570:10°C) 0.1397(0.14081:25°C) 0.1304(0.13268:50°C)		1988	THW	117	
0.1401(0.14064:25.53°C) 0.1371(0.13710:36.40°C) 0.1307(0.13000:8.22°C)		1989	THW	125	
0.1411(0.14081:25°C)		1990	IUPAC	88	
0.1429(0.14242:20.05°C)		2002	THW	126	
benzene- <i>d</i> <sub>6</sub>		0.1373(0.13498:22.8°C) 0.1338(0.13144:33.8°C) 0.1267(0.12423:56.4°C)	1963	THW	114
toluene		0.1311(0.13051:25°C)	1986	IUPAC	5
	0.13088(0.13051:25°C)	2000	IUPAC	79	



表 5.56 の続き

Material	Literature value	Y.	method*	Rf.
ethylbenzene	0.1303(0.12628:30°C)	1960	PP&CC	92
	0.1352(0.13240:5.42°C) 0.1339(0.13349:10.62°C) 0.1292(0.12500:35.12°C)	1968	SHW	106
	0.1265(0.12550:33.1°C) 0.1229(0.12249:45.2°C) 0.1203(0.11958:56.9°C)	1977	TCC	127
	0.134(0.12877:20°C) 0.128(0.12379:40°C) 0.124(0.11880:60°C)	1978	THW	121
	0.1291(0.12752:25°C)	1982	RTHW	97
	0.1306(0.12590:31.5°C) 0.1255(0.12229:46.0°C)	1986	THW	128
o-xylene	0.1286(0.12979:19.95°C)	2002	THW	126
	0.136(0.12978:20°C)	1951	CC	129
	0.1361(0.12978:20°C)	1957	CC	105
	0.1308(0.12769:30°C)	1960	PP/CC	92
	0.1360(0.13281:5.50°C) 0.1302(0.12739:31.44°C) 0.1292(0.12653:35.52°C)	1968	SHW	106
	0.1284(0.12704:33.1°C) 0.1248(0.12451:45.2°C) 0.1222(0.12206:56.9°C)	1977	TCC	127
	0.1323(0.12875:25°C)	1982	RTHW	97
	0.1366(0.13396:0°C) 0.1302(0.12875:25°C) 0.1243(0.12392:48°C)	1987	CC	130
	0.1296(0.12852:26.0°C) 0.1268(0.12604:37.86°C) 0.1226(0.12237:55.43°C)	1988	THW	131
	0.1303(0.12979:19.94°C)	2002	THW	126
m-xylene	0.1356(0.13068:20°C)	1948	CC	132
	0.1310(0.13068:20°C)	1957	CC	105
	0.1297(0.12818:30°C)	1960	PP/CC	92
	0.1303(0.12943:25°C)	1966	CC	119
	0.1311(0.12943:25°C)	1967	PP	64
	0.1278(0.12740:33.1°C) 0.1246(0.12438:45.2°C) 0.1215(0.12146:56.9°C)	1977	TCC	127
	0.1306(0.12943:25°C)	1982	RTHW	97
	0.13512(0.13567:0°C) 0.12805(0.12943:25°C)	1986	THW	133
	0.1294(0.13068:19.96°C)	2002	THW	126
	p-xylene	0.1361(0.12806:20°C)	1957	CC
0.1262(0.12473:33.1°C) 0.1244(0.12166:45.2°C) 0.1201(0.11869:56.9°C)		1977	TCC	127
0.1314(0.12806:20°C) 0.1277(0.12298:40°C) 0.1239(0.11790:60°C)		1980	PP	102
0.1299(0.12679:25°C)		1982	RTHW	97
0.1272(0.12642:26.47°C) 0.1249(0.12418:35.27°C) 0.1201(0.11939:54.12°C)		1988	THW	131
0.1278(0.12812:19.75°C)		2002	THW	126
n-propylbenzene		0.1267(0.13076:11.15°C) 0.1262(0.13046:12.51°C) 0.1261(0.13013:14.03°C)	1968	SHW
	0.130(0.13061:11.85°C) 0.122(0.12273:47.85°C)	1976	CS	134
isopropylbenzene	0.1318(0.12011:20°C)	1948	CC	132
	0.12853(0.12408:0°C) 0.12485(0.12011:20°C) 0.12205(0.11713:35°C)	1954	CC	135
	0.1291(0.11912:25°C)	1957	PP	99
	0.1323(0.12011:20°C)	1957	CC	105
	0.1270(0.12173:11.85°C) 0.11190(0.11458:47.85°C)	1976	CS	134
	0.1239(0.11813:30°C)	1960	PP/CC	92
	0.1256(0.12268:7.05°C) 0.1246(0.12204:10.26°C) 0.1179(0.11650:38.20°C)	1968	SHW	106
	0.1270(0.12173:11.85°C) 0.119(0.11458:47.85°C)	1976	CS	134
	0.1238(0.11912:25°C)	1982	RTHW	97
	0.1232(0.12018:19.65°C)	2002	THW	126
hemimellitene	0.1333(0.13172:0°C)	1969	THW	120
pseudocumene	0.1338(0.13069:5.80°C) 0.1323(0.12956:11.68°C) 0.1272(0.12512:34.77°C)	1968	SHW	106
	0.1303(0.12796:20°C) 0.12644(0.12412:40°C) 0.1223(0.12027:60°C)	1971	CC	136
mesitylene	0.136(0.13615:20°C)	1951	CC	129
	0.1440(0.13615:20°C)	1957	CC	105
	0.1337(0.13395:30°C)	1960	PP/CC	92
	0.1404(0.13937:5.31°C) 0.1396(0.13874:8.18°C) 0.1331(0.13264:35.98°C)	1968	SHW	106
	0.1370(0.13615:20°C) 0.1325(0.13175:40°C) 0.1280(0.12736:60°C)	1971	CC	136

(\*):PP, parallel planes; CC, concentric cylinders; PP/CC, joint technique of PP and CC; THW, transient hot-wire method; SHW, stationary hot-wire method; RTHW, relative transient hot-wire method; ACHR, AC heated rod; ACHW, AC heated-wire; IUPAC, IUPAC recommended; TCC, transient concentric cylinder; CS, concentric spheres.

## 5.4 基準温度 25 °C における測定値と温度依存性

### 5.4.1 Alkane の測定結果に対する検討

化学物質の物理化学性質を表わす場合に、基準状態として温度 298.15 K (25 °C)、圧力 101.325 kPa が選ばれる。表 5.57 は測定により得られた *n*-Alkane 及びその異性体、及び参考試料の Toluene を含めての  $\lambda$  と  $\kappa$  の値とこの温度での温度係数、さらに密度  $\rho$  及びモル質量  $M_r$  [82] を用いて計算した定圧体積熱容量  $c_{p\rho} = \lambda/\kappa$ 、定圧比熱容量  $c_p = \lambda/\kappa\rho$ 、定圧モル熱容量  $C_{m,p} = (\lambda/\kappa)(M_r/\rho)$  の値、及びその文献値 [3,82]、熱輸送定数に密接に関係するとみなされる沸点  $\theta_b$  [82] と音速の文献値  $u$  [137~142] を示す。

図 5.51 は *n*-Alkane ( $C_nH_{2n+2}$ ,  $n = 5 \sim 10$ ) の 298.15 K における熱伝導率 (●, ----) 及びその温度係数 (◇) と直鎖炭素数  $n$  の関係を示したものである。参照値として、Wada・Nagasaka・Nagashima [143] が独自の実験値に加え他の研究者による測定結果 (▽) も考慮して提案した熱伝導率の推定式 (5-3) による値 (---) を示している。

$$\lambda / \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = A_p n^2 + B_p n + C_p - [D_p (1/n)^2 + E_p (1/n) + F_p] (9/^\circ\text{C}) \quad (5-3)$$

ここで、 $n$  は直鎖炭素数、 $A_p = -1.189 \times 10^{-4}$ 、 $B_p = 4.860 \times 10^{-3}$ 、 $C_p = 1.009 \times 10^{-1}$ 、 $D_p = 2.974 \times 10^{-3}$ 、 $E_p = 6.124 \times 10^{-4}$ 、 $F_p = 1.469 \times 10^{-4}$  である。ただしこの推定式は 20 °C (293.15 K) での値を与える式であるので、それぞれの物質に対して文献に示された温度係数を用いて、25 °C の値に修正してある。本研究による測定値はこの式による値に良い整合性を示している。また温度係数は  $n$  の値に明瞭な相関があることを示している。

図 5.52 は同様に、直鎖炭素数  $n$  に対する熱拡散率 (○) 及び定圧比熱容量 (◇) の直鎖炭素数に対する傾向を示したもので、直鎖炭化水素 (*n*-Alkane) 液体の熱拡散率の値は、

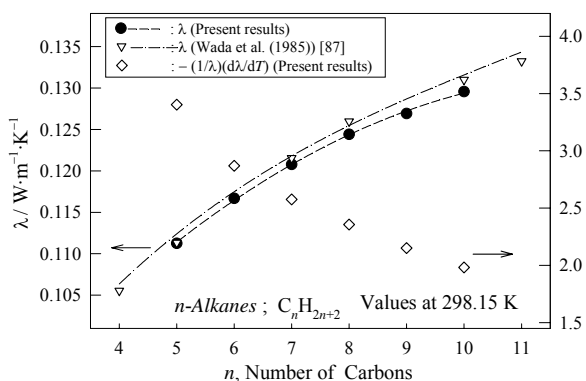


図5.51 *n*-Alkane ( $C_nH_{2n+2}$ ) の直鎖炭素数  $n$  に対応する熱伝導率 (●) (298.15 K) 及びその温度係数 (◇)。参照値 (▽) は一般化した予測式 (5-3) [143] による値。

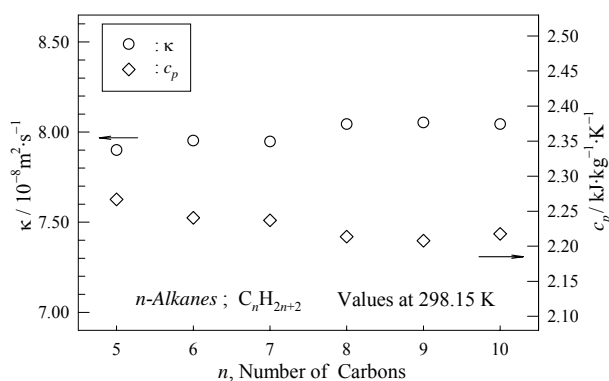


図5.52 *n*-Alkane の ( $C_nH_{2n+2}$ ) の直鎖炭素数  $n$  に対応する熱拡散率及び定圧比熱容量の測定結果。

表 5.57 *n*-Alkane, その異性体, 及び Toluene の 25 °C (298.15 K), 101.325 kPa における測定値及び, 沸点, モル熱容量及び音速の参照値

Material	$M_r$ g·mol <sup>-1</sup>	$\vartheta_b$ °C	$\lambda$ W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\kappa$ 10 <sup>-8</sup> m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$c_p\rho$ MJ·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup>	$c_p$ kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$C_{m,p}$ J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\rho$ kg·m <sup>-3</sup>	$(d\lambda/dT)/\lambda$ 10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$(d\kappa/dT)/\kappa$ 10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$C_{m,p}(\text{Ref})$ J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$u(\text{Ref})$ m·s <sup>-1</sup>
iso-pentane <sup>†</sup>	72.151 <sup>a</sup>	27.844 <sup>a</sup>	0.09937	6.998	1.420	2.310	166.7	614.62 <sup>a</sup>	-3.50	-3.94	164.90 <sup>b</sup>	991.0 <sup>c</sup>
<i>n</i> -pentane <sup>†</sup>	72.151 <sup>a</sup>	36.065 <sup>a</sup>	0.11127	7.910	1.407	2.264	163.4	621.30 <sup>a</sup>	-3.40	-3.29	171.50 <sup>b</sup>	1010.6 <sup>c</sup>
2,2-dimethylbutane	86.178 <sup>a</sup>	49.741 <sup>a</sup>	0.09336	6.534	1.429	2.217	191.1	644.46 <sup>a</sup>	-3.11	-3.73	188.70 <sup>a</sup>	1006.5 <sup>d</sup>
2,3-dimethylbutane	86.178 <sup>a</sup>	57.988 <sup>a</sup>	0.10026	6.882	1.457	2.218	191.2	657.02 <sup>a</sup>	-2.92	-3.34	188.70 <sup>a</sup>	1046.6 <sup>d,e</sup>
2-methylpentane	86.178 <sup>a</sup>	60.271 <sup>a</sup>	0.10497	7.160	1.466	2.261	194.8	648.52 <sup>a</sup>	-2.96	-3.50	193.91 <sup>a</sup>	1041.4 <sup>d,e</sup>
3-methylpentane	86.178 <sup>a</sup>	63.282 <sup>a</sup>	0.10640	7.249	1.468	2.225	191.7	659.76 <sup>a</sup>	-2.92	-3.43	190.67 <sup>a</sup>	1071.4 <sup>d,e</sup>
<i>n</i> -hexane <sup>†</sup>	86.178 <sup>a</sup>	68.740 <sup>a</sup>	0.11668	7.952	1.467	2.241	193.1	654.84 <sup>a</sup>	-2.87	-2.87	195.48 <sup>a</sup>	1076.9 <sup>c,e</sup>
2,2,3-trimethylbutane	100.206 <sup>a</sup>	80.856 <sup>a</sup>	0.09496	6.385	1.487	2.170	217.4	685.64 <sup>a</sup>	-2.57	-3.36	213.60 <sup>a</sup>	1080.0 <sup>c</sup>
2,2-dimethylpentane	100.206 <sup>a</sup>	79.168 <sup>a</sup>	0.09796	6.580	1.489	2.224	222.8	669.48 <sup>a</sup>	-2.71	-3.73	221.20 <sup>a</sup>	1065.0 <sup>f</sup>
3,3-dimethylpentane	100.206 <sup>a</sup>	86.037 <sup>a</sup>	0.10008	6.667	1.501	2.178	218.3	689.16 <sup>a</sup>	-2.67	-3.90	214.77 <sup>a</sup>	1115.0 <sup>f</sup>
2,4-dimethylpentane	100.206 <sup>a</sup>	80.472 <sup>a</sup>	0.10199	6.863	1.486	2.224	222.9	668.23 <sup>a</sup>	-2.71	-3.49	224.30 <sup>a</sup>	1068.0 <sup>f</sup>
2,3-dimethylpentane	100.206 <sup>a</sup>	89.757 <sup>a</sup>	0.10590	7.058	1.500	2.172	217.6	690.81 <sup>a</sup>	-2.59	-3.85	218.28 <sup>a</sup>	1133.0 <sup>f</sup>
2-methylhexane	100.206 <sup>a</sup>	90.027 <sup>a</sup>	0.11050	7.460	1.481	2.197	220.1	674.34 <sup>a</sup>	-2.61	-2.97	222.94 <sup>a</sup>	1098.8 <sup>c</sup>
3-methylhexane	100.206 <sup>a</sup>	91.848 <sup>a</sup>	0.11121	7.508	1.481	2.169	217.4	682.88 <sup>a</sup>	-2.58	-3.20	—	1147.7 <sup>c</sup>
3-ethylpentane	100.206 <sup>a</sup>	93.475 <sup>a</sup>	0.11284	7.337	1.538	2.216	222.1	693.92 <sup>a</sup>	-2.66	-3.09	219.60 <sup>a</sup>	1149.9 <sup>c</sup>
<i>n</i> -heptane <sup>†</sup>	100.206 <sup>a</sup>	98.403 <sup>a</sup>	0.12069	7.920	1.524	2.243	224.7 <sup>*</sup>	679.46 <sup>a</sup>	-2.64	-2.90	224.74 <sup>b</sup>	1129.8 <sup>c</sup>
2,2,4-trimethylpentane	114.233 <sup>a</sup>	99.236 <sup>a</sup>	0.09477	6.450	1.469	2.136	244.0	687.84 <sup>a</sup>	-2.51	-3.40	239.00 <sup>a</sup>	1081.9 <sup>g</sup>
2,3,4-trimethylpentane	114.233 <sup>a</sup>	113.472 <sup>a</sup>	0.10347	6.550	1.580	2.209	252.4	715.09 <sup>a</sup>	-2.25	-3.02	248.60 <sup>a</sup>	—
2-methylheptane	114.233 <sup>a</sup>	117.654 <sup>a</sup>	0.11388	7.424	1.534	2.211	252.5	693.87 <sup>a</sup>	-2.35	-2.81	251.99 <sup>a</sup>	—
3-methylheptane	114.233 <sup>a</sup>	118.970 <sup>a</sup>	0.11488	7.444	1.543	2.199	251.2	701.73 <sup>a</sup>	-2.35	-2.93	250.20 <sup>a</sup>	—
<i>n</i> -octane <sup>†</sup>	114.233 <sup>a</sup>	125.670 <sup>a</sup>	0.12440	8.044	1.547	2.214	252.9	698.62 <sup>a</sup>	-2.36	-2.38	254.15 <sup>a</sup>	1172.2 <sup>e</sup>
<i>n</i> -nonane <sup>†</sup>	128.260 <sup>a</sup>	150.798 <sup>a</sup>	0.12691	8.053	1.576	2.208	283.2	713.75 <sup>a</sup>	-2.15	-2.18	284.45 <sup>a</sup>	1206.4 <sup>e</sup>
<i>n</i> -decane <sup>†</sup>	142.287 <sup>a</sup>	174.123 <sup>a</sup>	0.12957	8.044	1.611	2.218	315.5	726.35 <sup>a</sup>	-1.98	-1.80	314.54 <sup>a</sup>	1234.5 <sup>e</sup>
toluene <sup>†</sup>	92.142 <sup>a</sup>	110.630 <sup>a</sup>	0.13051	9.060	1.441	1.671	154.0	862.2 <sup>a</sup>	-2.18	-2.26	157.29 <sup>a</sup>	1304.7 <sup>e</sup>

\* value for calibration; † values obtained in Sec.4.1.1.; <sup>a</sup> referred from T.R.C. Table[82]; <sup>b</sup> referred to Kagaku Binran[3]; <sup>c</sup> referred from Landolt-Börnstein Table[137]; <sup>d</sup> referred from Tamura et al.[138]; <sup>e</sup> Tardajos et al.[139]; <sup>f</sup> referred from Awwad et al.[140]; <sup>g</sup> referred from Nath [141,142].

表 5.58 *n*-Alkane 及び Toluene の 25 °C (=298.15 K) 及び 101.325 kPa における値と文献値の比較

(Molar mass / g·mol <sup>-1</sup> )	Toluene (92.142)	<i>n</i> -Pentane (72.151)	<i>n</i> -Hexane (86.178)	<i>n</i> -Heptane (100.206)	<i>n</i> -Octane (114.233)	<i>n</i> -Nonane (128.260)	<i>n</i> -Decane (142.287)
<i>Present results</i>							
$\lambda$ / W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	= 0.13051	0.11127	0.11667	0.12078	0.12440	0.12691	0.12957
$\kappa$ / 10 <sup>-8</sup> m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	= 9.060	7.910	7.952	7.947	8.044	8.053	8.044
$c_p \rho$ / MJ·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup>	= 1.441	1.407	1.467	1.521	1.547	1.576	1.611
$c_p$ / kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	= 1.671	2.264	2.241	2.239	2.214	2.208	2.218
$C_{m,p}$ / J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	= 154.0	163.4	193.1	224.3	252.9	283.2	315.5
$\rho$ / kg·m <sup>-3</sup> in TRC [82]	= 862.2	621.3	654.84	679.46	698.62	713.75	726.35
$(1/\lambda)(d\lambda/dT)$ / K <sup>-1</sup>	= -2.18×10 <sup>-3</sup>	-3.41×10 <sup>-3</sup>	-2.87×10 <sup>-3</sup>	-2.59×10 <sup>-3</sup>	-2.36×10 <sup>-3</sup>	-2.15×10 <sup>-3</sup>	-1.98×10 <sup>-3</sup>
$(1/\kappa)(d\kappa/dT)$ / K <sup>-1</sup>	= -2.26×10 <sup>-3</sup>	-3.42×10 <sup>-3</sup>	-2.87×10 <sup>-3</sup>	-2.53×10 <sup>-3</sup>	-2.44×10 <sup>-3</sup>	-2.23×10 <sup>-3</sup>	-1.94×10 <sup>-3</sup>
<i>Other data (with, respectively, same units)</i>							
IUPAC Value[5]	$\lambda$ = 0.1311	————	————	0.1228	————	————	————
Revised IUPAC Value[79]	$\lambda$ = 0.13088	————	————	————	————	————	————
Prediction eq.[143]	$\lambda$ = ————	0.1125	0.1175	0.1217	0.1254	0.1287	0.1317
TPRC Data [80]	$\lambda$ = 0.1346	0.1182	0.1235	0.1270	0.1321	0.1362	0.1388
JSME Data [1]	$\lambda$ = 0.1299*	0.119	0.123	0.127	0.130	————	————
JSME Data [1]	$\kappa$ = 8.76*	8.26	8.28	8.32	8.35	————	————
TPRC [79]	$c_p$ = 1.716	2.348	2.273	2.245	2.219	2.217	2.209
JSME Data [1]	$c_p$ = 1.716	2.319	2.269	2.246	2.226	————	————
Kagaku Binran[3]	$C_{m,p}$ = 162	171.5	195.0	224.74	254.1	284.4	314.5
TRC [82]	$C_{m,p}$ = 157.29	————	195.48	224.98	254.15	284.45	314.54
TPRC[80]	$C_{m,p}$ = ————	169.4	195.9	224.9	253.5	284.4	314.4
IUPAC[5]	$(1/\lambda)(d\lambda/dT)$ = -2.29×10 <sup>-3</sup>	————	————	2.45×10 <sup>-3</sup>	————	————	————
Revised IUPAC[79]	$(1/\lambda)(d\lambda/dT)$ = -2.31×10 <sup>-3</sup>	————	————	————	————	————	————
TPRC[80]	$(1/\lambda)(d\lambda/dT)$ = -1.89×10 <sup>-3</sup>	-2.68×10 <sup>-3</sup>	-1.96×10 <sup>-3</sup>	-1.81×10 <sup>-3</sup>	-2.17×10 <sup>-3</sup>	-2.24×10 <sup>-3</sup>	-2.36×10 <sup>-3</sup>
TPRC [80]	$(1/c_p)(dc_p/dT)$ = -1.89×10 <sup>-3</sup>	-2.48×10 <sup>-3</sup>	-1.87×10 <sup>-3</sup>	-1.62×10 <sup>-3</sup>	-1.39×10 <sup>-3</sup>	-1.55×10 <sup>-3</sup>	-1.48×10 <sup>-3</sup>
TRC [82]	$(1/\rho)(d\rho/dT)$ = -1.09×10 <sup>-3</sup>	-1.57×10 <sup>-3</sup>	-1.37×10 <sup>-3</sup>	-1.26×10 <sup>-3</sup>	-1.16×10 <sup>-3</sup>	-1.11×10 <sup>-3</sup>	-1.06×10 <sup>-3</sup>

(\*): Value at 300 K (=26.85 °C)

*n* に僅かに依存するが、概ね一定値をとり、定圧比熱容量の値は、*n* の値とともに僅かに減少する傾向を示している。

表 5.58 は基本的な物質である *n*-Alkane について、その測定により求められた数値データを表 5.57 から抜粋し、しばしば参照されるこれらの物質に関する代表的な文献データ [1,3,5,79,80,82] とともに示す。この表に示すように、実験結果から導かれた *n*-Alkane の  $C_{m,p}$  は、*n*-Pentane を除いて、文献値と 1 %内外の差で一致している。*n*-Pentane の文献値からの差は約 5 %とこれより大幅に大きい。熱伝導率及び熱拡散率の値についての *n*-Pentane 以外の物質との整合性、さらに 4.4.5 項に示した iso-Pentane の結果（及び後述の iso-Alkane の測定結果）等も考慮して、参照値として示した *n*-Pentane の  $C_{m,p}$  値 [3,80] は大きな偏りをもっていると思われ、本測定により得られた値の方がより正確であるものと推定される。

表 5.58 に示した Alkane の異性体に関する熱伝導率及び熱拡散率の測定値に対する正当性の検討は個別に行わない。これまでに報告されている熱伝導率の値は表 5.56 に一覧しているが、本研究で取上げた物質すべてに対して報告値が揃っていない。またそれらとの整合性がすべてに対して良いとはいえない。これらの物質の熱輸送定数（熱伝導率と熱拡散率）の測定値の正当性の検討は比較的報告例の多いモル熱容量の文献値との比較、また後述するように各種異性体間の熱物性

表5.59 Alkene, Cycloalkene, Cycloalkane, Cycloalkadiene, 芳香族及び代表的重水素置換炭化水素の 25 °C (298.15 K), 101.325 kPa における測定値, 及び沸点と定圧モル熱容量の文献値

Material	$M_r$ g·mol <sup>-1</sup>	$\vartheta_b$ °C	$\lambda$ W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\kappa$ 10 <sup>-8</sup> m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$c_p\rho$ MJ·m <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup>	$c_p$ kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$C_{m,p}/$ J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\rho$ kg·m <sup>-3</sup>	$(d\lambda/dT)/\lambda$ 10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$(d\kappa/dT)/\kappa$ 10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$C_{m,p}(\text{Ref})$ J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
1-pentene	70.135	29.96 <sup>a</sup>	0.11242	8.132	1.383	2.176	152.6	635.3 <sup>a</sup>	-3.50	-3.61	154.0 <sup>b</sup>
1-hexene	84.163	63.485 <sup>a</sup>	0.11732	8.205	1.430	2.139	180.0	668.48 <sup>a</sup>	-2.90	-3.04	183.3 <sup>b</sup>
2,3-dimethyl-1-butene	84.163	55.616 <sup>a</sup>	0.10478	7.274	1.440	2.140	180.1	673.25 <sup>a</sup>	-1.80	-2.55	
2,3-dimethyl-2-butene	84.163	73.205 <sup>a</sup>	0.12145	8.383	1.449	2.059	173.3	703.47 <sup>a</sup>	-2.93	-3.26	174.68 <sup>e</sup>
1-heptene	98.19	93.643 <sup>a</sup>	0.12130	8.314	1.459	2.106	206.8	692.67 <sup>a</sup>	-2.58	-2.77	211.8 <sup>b</sup>
1-octene	112.217	121.29 <sup>a</sup>	0.12387	8.049	1.539	2.163	243.0	710.9 <sup>a</sup>	-2.40	-3.21	241.2 <sup>b</sup>
cyclopentene	68.118	44.242 <sup>a</sup>	0.13180	9.705	1.358	1.772	120.7	766.53 <sup>a</sup>	-3.28	-4.13	122.4 <sup>b</sup>
cyclohexene	82.147	82.979 <sup>a</sup>	0.12737	8.870	1.436	1.781	146.3	806.09 <sup>a</sup>	-2.52	-3.46	148.35 <sup>f</sup>
cyclopentane	70.135	49.262 <sup>a</sup>	0.12637	9.458	1.336	1.804	126.6	740.45 <sup>a</sup>	-3.12	-4.42	126.78 <sup>g</sup>
cyclohexane	84.163	80.738 <sup>a</sup>	0.11817	8.219	1.438	1.858	156.4	773.89 <sup>a</sup>	-2.42	-3.74	156.5 <sup>b</sup>
cyclohexane- <i>d</i> <sub>12</sub>	96.253		0.11146	6.394	1.743	1.965	189.1	887.0 <sup>d</sup>	-2.38	-3.75	188.7 <sup>h</sup>
methylcyclopentane	84.163	71.812 <sup>a</sup>	0.11454	8.209	1.395	1.876	157.9	743.94 <sup>a</sup>	-2.78	-3.72	158.7 <sup>g</sup>
cycloheptane	98.190	118.79 <sup>a</sup>	0.11841	8.000	1.480	1.834	180.1	806.6 <sup>a</sup>	-2.05	-3.07	180.4 <sup>b</sup>
cyclooctane	112.217	151.14 <sup>a</sup>	0.11843	7.333	1.615	1.941	217.8	832.00 <sup>a</sup>	-1.80	-2.55	215.5 <sup>b</sup>
benzene	78.115	80.094 <sup>a</sup>	0.14081	9.432	1.493	1.709	133.5	873.66 <sup>a</sup>	-2.31	-2.22	135.95 <sup>a</sup>
benzene- <i>d</i> <sub>6</sub>	84.160		0.13425	7.845	1.711	1.815	152.7	943.0 <sup>d</sup>	-2.38	-2.49	152.46 <sup>i</sup>
1,3-cyclohexadiene	80.131	80.3 <sup>b</sup>	0.13252	8.956	1.480	1.763	141.3	839.2 <sup>d</sup>	-1.80	-2.55	141.3 <sup>j</sup>
1,4-cyclohexadiene	80.131	88.3 <sup>b</sup>	0.14474	9.463	1.529	1.796	144.0	851.4 <sup>d</sup>	-2.41	-2.96	142.2 <sup>j</sup>
toluene <sup>†</sup>	92.142	110.630 <sup>a</sup>	0.13051	9.060	1.441	1.671	154.0	862.2 <sup>a</sup>	-2.18	-2.26	157.29 <sup>a</sup>
toluene- <i>d</i> <sub>8</sub>	100.202		0.12471	7.537	1.655	1.764	176.8	937.9 <sup>d</sup>	-2.13	-2.82	
bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene	92.142	89.5 <sup>c</sup>	0.13618	9.432	1.444	1.601	147.6	901.6 <sup>d</sup>	-2.30	-3.77	161.2 <sup>k</sup>
ethylbenzene	106.169	136.202 <sup>a</sup>	0.12752	8.649	1.502	1.741	184.9	862.60 <sup>a</sup>	-1.95	-2.40	185.96 <sup>a</sup>
1,2-dimethylbenzene	106.169	144.429 <sup>a</sup>	0.12875	8.429	1.527	1.743	185.1	875.9 <sup>a</sup>	-1.62	-2.23	188.07 <sup>a</sup>
1,3-dimethylbenzene	106.169	139.12 <sup>a</sup>	0.12943	8.967	1.443	1.678	178.2	860.0 <sup>a</sup>	-1.93	-2.45	183.44 <sup>a</sup>
1,4-dimethylbenzene	106.169	138.359 <sup>a</sup>	0.12679	8.724	1.453	1.696	180.1	856.7 <sup>a</sup>	-2.00	-2.53	181.66 <sup>a</sup>
<i>n</i> -propylbenzene	120.196	159.242 <sup>a</sup>	0.12772	8.434	1.514	1.765	212.2	857.90 <sup>a</sup>	-1.71	-2.19	214.71 <sup>a</sup>
(1-methylethyl)-benzene	120.196	152.411 <sup>a</sup>	0.11912	7.806	1.526	1.780	213.9	857.5 <sup>a</sup>	-1.67	-2.32	215.40 <sup>l</sup>
1,2,3-trimethylbenzene	120.196	176.117 <sup>a</sup>	0.12752	7.989	1.596	1.792	215.4	890.5 <sup>a</sup>	-1.32	-1.73	216.10 <sup>a</sup>
1,2,4-trimethylbenzene	120.196	169.378 <sup>a</sup>	0.12701	8.248	1.540	1.766	212.3	871.8 <sup>a</sup>	-1.51	-2.04	215.03 <sup>a</sup>
1,3,5-trimethylbenzene	120.196	164.743 <sup>a</sup>	0.13505	8.998	1.501	1.743	209.5	861.1 <sup>a</sup>	-1.63	-2.39	209.10 <sup>a</sup>

<sup>†</sup> values measured in Sec. 4.1.1.; <sup>a</sup> referred from *TRC Table*.[82]; <sup>b</sup> referred from *Kagaku Binran*.[3]; <sup>c</sup> Héberger.[144]; <sup>d</sup> measured value.; <sup>e</sup> Scott et al.[145]; <sup>f</sup> Haida et al.[146]; <sup>g</sup> Doussin et al.[147]; <sup>h</sup> Mraw et al.[148]; <sup>i</sup> Rabinovich et al.[149]; <sup>j</sup> Steele et al.[150]; <sup>k</sup> Steele.[151]; <sup>l</sup> Kishimoto et al.[152]

値の系統的な変化を吟味することにより確かめることができる。

#### 5.4.2 Alkene, Cycloalkene, Cycloalkene, Cycloalkadiene, 芳香族及び代表的重水素置換炭化水素の測定結果

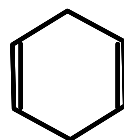
表 5.59 は Alkene, Cycloalkene, Cycloalkene, Cycloalkadiene, 芳香族及び代表的重水素置換炭化水素 (Benzene-*d*<sub>6</sub>, Cyclohexane-*d*<sub>12</sub>, Toluene-*d*<sub>7</sub>) の基準温度 298.15 K での  $\lambda$ ,  $\kappa$  の値, 及びこれらの温度係数を示している。また密度  $\rho$  及びモル質量  $M_r$  [82] を用いて計算した定圧体積熱容量  $c_{p\rho} = \lambda/\kappa$ , 定圧比熱容量  $c_p = \lambda/\kappa\rho$ , 定圧モル熱容量  $C_{m,p} = (\lambda/\kappa)(M_r/\rho)$  を示し, 参考のために  $C_{m,p}$  の値の例示として, 各物質につき 1 つの文献値 [3,82,144~152], 及び各物質の沸点 [82] とともに示した。

表中のこれら熱容量の値を計算する際に密度の値が必要であり, 測定試料のうちで文献 [82] 中に密度値 (25 °C) が参照できなかつた 6 つの試料 (Cyclohexane-*d*<sub>12</sub>, Benzene-*d*<sub>6</sub>, Toluene-*d*<sub>8</sub>, 1,3-及び 1,4-Cyclohexadiene, Norbornadiene) は振動式密度計 (Anton Parr DMA5000 SH3) により測定を行った。密度を含めこれらの熱物性測定値の正当性は表 5.57 の場合と同様に, その比から求められる熱容量の文献値との比較, また各種異性体間の熱物性値の系統的・傾向的な変化等により測定値の自己完結性を吟味することによって確かめた。

これによると幾つかの物質 (1-Heptene, Norbornadiene (bicyclo[2.2.1]hepta-2.5-diene), 1,3-Dimethylbenzene) を除いて, 計算された定圧モル熱容量は文献に示された参照例に対して本研究で推定する測定の不確かさ (~1.8 %) 以内にほぼ収まっている。1-Heptene の  $C_{m,p}$  は参照値と 2.4 % 異なっているが, 一連の 1-Pentene, 1-Hexene, 1-Octene に対する  $c_{p\rho}$ ,  $c_p$ ,  $C_{m,p}$  の系列的な変化の様子を考慮すると, 本測定値の方がより正しい結果を与えているものと推察できる。また物質 Norbornadiene (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) の  $C_{m,p}$  は参照値と 9.2 % の大きな差を示しているが, この値は推奨される値としての例示ではなく, 唯一参照できた値 [151] であるために, その信頼性は不明である。この物質は Toluene (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) の異性体の 1 つであり,  $\lambda$  及び  $\kappa$  は Toluene の値とは明瞭に ( $\lambda$  に対し 4.3 %,  $\kappa$  に対し 4.1 %) 異なっているのにも関わらず, その比で与えられる  $\lambda/\kappa = c_{p\rho} = 1.444 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$  は Toluene の  $c_{p\rho} = 1.441 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$  に非常に近い値となり, 前項で示したように Alkane のグループでは異性体間の  $c_{p\rho}$  が互いに大まかに等しいという性質 (表 5.57 参照) を考慮すると, Norbornadiene と Toluene の間についても同様の性質があると見なして, 文献値に比べて本測定値の方により正当性があるものと判断できる。

1,3-Dimethylbenzene (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>: *m*-Xylene) の測定値  $C_{m,p} = 178.2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  は参照値  $C_{m,p} = 183.44 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [135] から 2.9 % 異なっている。しかし, その体積熱容量  $c_{p\rho} = 1.443 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$  は 1,4-Dimethylbenzene (*p*-Xylene) の  $c_{p\rho} = 1.453 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$  に非常に近く, 同じ異性体である Ethylbenzene の  $c_{p\rho} = 1.502 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$  と 1,2-Dimethylbenzene (*o*-Xylene) の  $c_{p\rho} = 1.527 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$  が近い関係にある。このことは  $C_{m,p}$  の計算に際し, 密度  $\rho$  の値が必要であり, 文献に示された  $\rho$  の

値の不確かさが無視できるとみなして、この異性体同士の物性値  $c_{p\rho}$ ,  $c_p$ ,  $C_{m,p}$  は Ethylbenzene と *o*-Xylene 及び *m*-Xylene と *p*-Xylene の 2 つに分かれるように見える。また 1,3-Dimethylbenzene (*m*-Xylene) の  $C_{m,p}$  の参照値には、他に  $C_{m,p} = 181.55 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $C_{m,p} = 181.48 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  も報告されており [153], この場合では本測定値と  $\approx 1.9\%$  の差となり、文献値に整合していることになる。



**1,4-Cyclohexadiene**



**Norbornadiene**

図 5.52 分子の形が類似の 2 つの測定物質

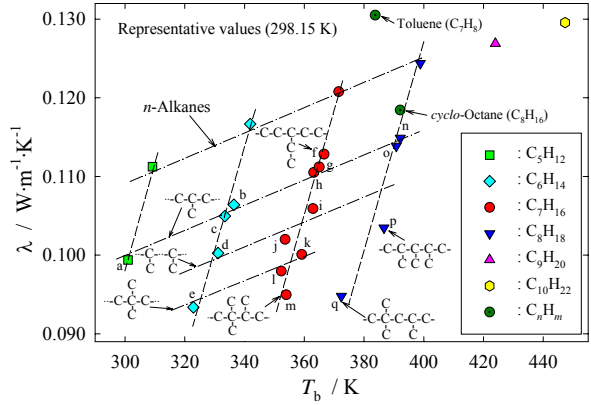
また興味深いこととして、Norbornadiene ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) と 1,4-Cyclohexadiene ( $\text{C}_6\text{H}_8$ ) の熱物性値のうちで  $\lambda$ ,  $c_p$ ,  $c_{p\rho}$ ,  $C_{m,p}$  は互いに大きく異なっているに関わらず、その熱拡散率は、 $\kappa = 9.463 \times 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) と  $\kappa = 9.432 \times 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_8$ ) となって、非常に近い値を示している。この 2 つの物質は異性体の関係にないが、これらは  $\text{C}_6$  の環状分子で、図 5.52 に示すように互いに構造が似ている。このことは熱拡散率の大きさは分子の形に強く依存することを示唆している。

さらに既述したように異常現象が観測された 1,3-Cyclohexadiene の測定モル熱容量  $C_{m,p} = 141.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  は文献値 [150]  $C_{m,p} = 141.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  に偶然的と思えるように一致している。またこの値は 2 つの物質で熱伝導率、熱拡散率が互いに異なっているが、1,4-Cyclohexadiene の測定値  $C_{m,p} = 144.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  及び文献値 [150]  $C_{m,p} = 142.2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  と良く整合している。

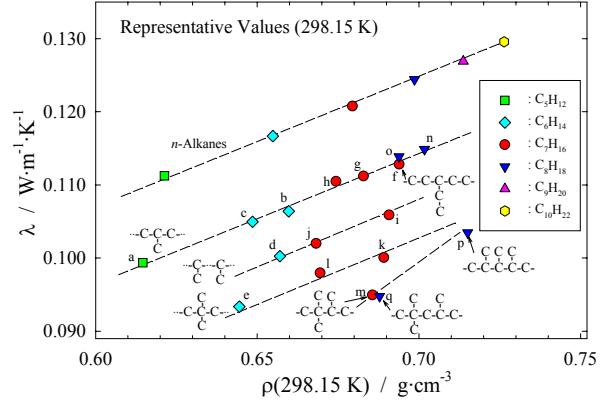
## 5.5 他の物性値との関係性

### 5.5.1 沸点, 密度, モル密度との関係

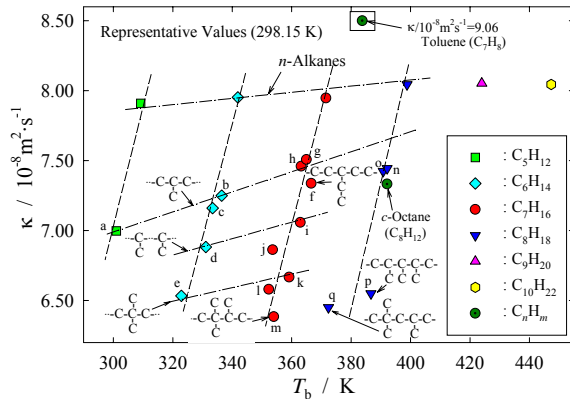
物質の熱輸送定数は沸点, モル質量, 密度, 音速等の物性値と関連性があるとされている。図 5.53a, b, c は物質の沸点を代表値として、298.15 K における熱伝導率, 熱拡散率及び定圧モル熱容量と沸点との対応関係を示したものである。熱伝導率と熱拡散率は炭素数とアルキル基に付加するメチル基・エチル基の数, 位置に従って系統的に並ぶことが分かる。一方で熱伝導率と熱拡散率の比である定圧体積熱容量  $c_{p\rho}$  及び密度  $\rho$ , モル質量  $M_r$  から計算される定圧モル熱容量  $C_{m,p}$  の値に対して分子構造の違いは大きな影響を与えないことが分かる。同様にして図 5.54a, b, c は 298.15 K での密度との対応関係を示したものである。この場合についても沸点と同様の対応関係が観察される。また、定圧比熱容量, 定圧体積熱容量についても、沸点, 密度との対応関係は定圧モル熱容量と類似の関係が認められる。この 2 つの対応関係は沸点と密度が強い関係があることを示しており、類似の構造をもった物質の間では、沸点や密度が熱物性値を決める重要な要素として作用していることを示している。この 2 つの対応関係は沸点と密度が強い関係があること



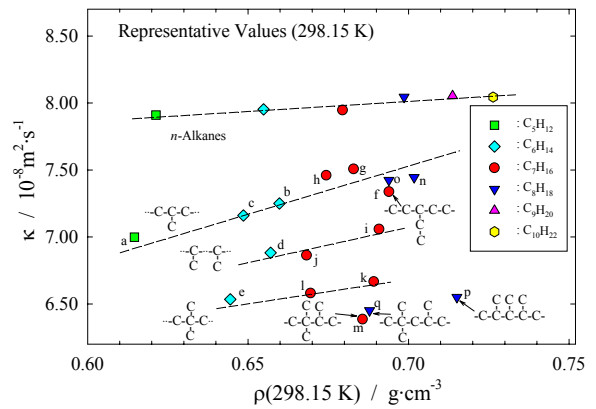
(a) 熱伝導率



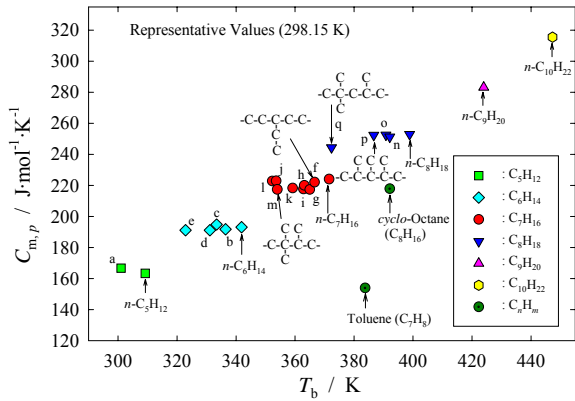
(a) 熱伝導率



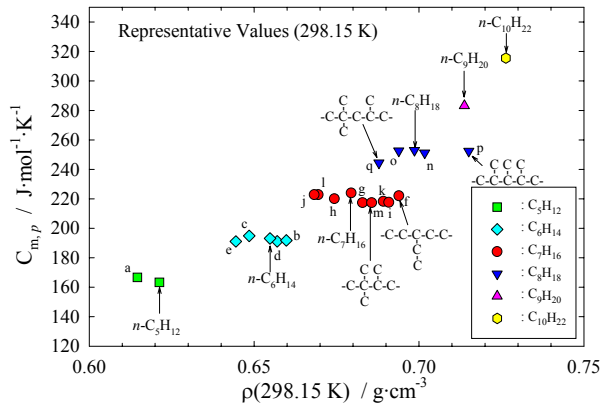
(b) 熱拡散率



(b) 熱拡散率



(c) モル熱容量



(c) モル熱容量

図5.53 Alkane (及び Toluene, Cyclooctane) の 298.15K における熱伝導率, 熱拡散率, モル熱容量の値と沸点  $T_b$  の関係。記号:  $C_5H_{12}$  (a, iso-pentane);  $C_6H_{14}$  (b, 3-methylpentane; c, 2-methylpentane; d, 2,3-dimethylbutane; e, 2,2-dimethylbutane),  $C_7H_{16}$  (f, 3-ethylpentane; g, 3-methylhexane; h, 2-methylhexane; i, 2,3-dimethylpentane; j, 2,4-dimethylpentane; k, 3,3-dimethylpentane; l, 2,2-dimethylpentane; m, 2,2,3-trimethylbutane);  $C_8H_{18}$  (n, 3-methylheptane; o, 2-methylheptane; p, 2,3,4-trimethylpentane; q, 2,2,4-trimethylpentane (iso-octane))

図5.54 Alkane の 298.15K における密度と熱伝導率, 熱拡散率, モル熱容量の関係。記号:  $C_5H_{12}$  (a, iso-pentane);  $C_6H_{14}$  (b, 3-methylpentane; c, 2-methylpentane; d, 2,3-dimethylbutane; e, 2,2-dimethylbutane),  $C_7H_{16}$  (f, 3-ethylpentane; g, 3-methylhexane; h, 2-methylhexane; i, 2,3-dimethylpentane; j, 2,4-dimethylpentane; k, 3,3-dimethylpentane; l, 2,2-dimethylpentane; m, 2,2,3-trimethylbutane);  $C_8H_{18}$  (n, 3-methylheptane; o, 2-methylheptane; p, 2,3,4-trimethylpentane; q, 2,2,4-trimethylpentane (iso-octane))



を示しており、類似の構造をもった物質の間では、沸点や密度が熱物性値を決める重要な要素として作用していることを示している。図5.53の中に参考として図示した Toluene の熱伝導率及び熱拡散率は、Alkane とは異なった振る舞いを示しているが、Cyclooctane (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>) は C8-Alkane (Octane : C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>) のグループと同じような振る舞いをしていることが分かる。

これまでに、有機液体の熱輸送定数 (λ及びκ) を他の物性値から推算する試みが行われてきた。その初期のものとして、簡便な式 (5-4) [154,155]

$$\kappa = \lambda / (c_p \rho) = A_E / (\rho / M_r)^{1/3} \quad (5-4)$$

で示される、モル密度 (ρ/M<sub>r</sub>) の立方根に比例する関係で、A<sub>E</sub> は大まかに物質によらない定数としている。図 5.55 は (参考として Toluene 及び Cyclooctane を含め) Alkane の沸点 T<sub>b</sub> に対して 298.15 K における A<sub>E</sub> を図示したものであり、実際には物質の違いにより系統的な変化を示している。このように実際には A<sub>E</sub> は一定数とならない。この図で興味深いことは、図 5.53 の場合と異なり、Toluene の A<sub>E</sub> は n-Alkane の示す線上にあることである。A<sub>E</sub> が他の物性値の関数となるとして修正したのが、次の Robbins-Kingrea の式 [6,156] である。

$$\kappa = \frac{4.186 \times 10^{-9} (88.0 - 4.94\phi_c)}{(\Delta_{\text{vap},b} H / T_b) + R_m \ln(273.15 \text{K} / T_b)} \times \left( \frac{0.55}{(T/T_c)} \right)^x \left( \frac{\rho}{M_r} \right)^{1/3} \quad (5-5)$$

上式は本来異なった単位系で表示されているが、ここでは SI 単位に変換してある。Δ<sub>vap,b</sub> H

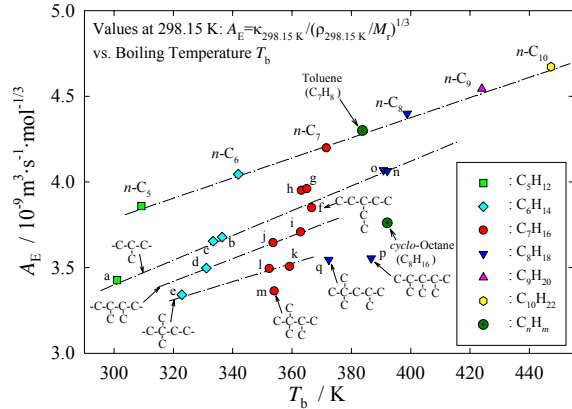


図5.55 Alkane (及び Toluene, Cyclooctane) の温度 298.15K で計算した式(5-4)の係数 A<sub>E</sub> と沸点 T<sub>b</sub> との関係。記号: C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> (a, iso-pentane); C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (b, 3-methylpentane; c, 2-methylpentane; d, 2,3-dimethylbutane; e, 2,2-dimethylbutane), C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> (f, 3-ethylpentane; g, 3-methylhexane; h, 2-methylhexane; i, 2,3-dimethylpentane; j, 2,4-dimethylpentane; k, 3,3-dimethylpentane; l, 2,2-dimethylpentane; m, 2,2,3-trimethylbutane); C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> (n, 3-methylheptane; o, 2-methylheptane; p, 2,3,4-trimethylpentane; q, 2,2,4-trimethylpentane (iso-octane))

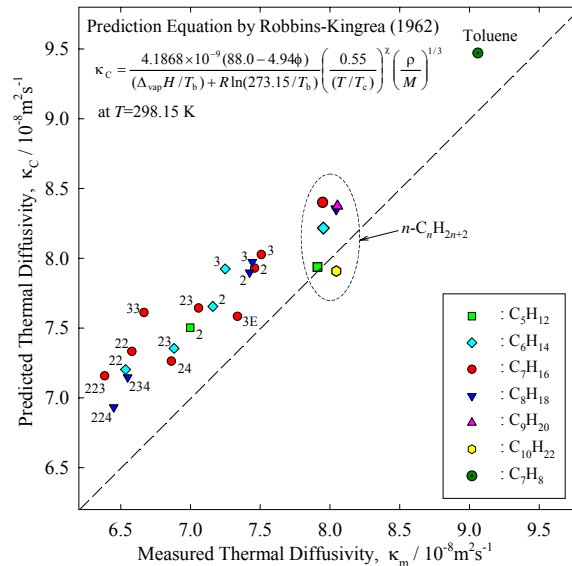


図5.56 Alkane (参考値 Toluene を含む) の熱拡散率に対する式 (5-5) による推算値κ<sub>c</sub>と測定値κ<sub>m</sub>の比較。記号は: 2 →2-Methyl; 3 →3-Methyl; 22 →2,2-Dimethyl; 33 →3,3-Dimethyl; 23 →2,3-Dimethyl; 24 →2,4-Dimethyl; 223 →2,2,3-Trimethyl; 224 →2,2,4-Trimethyl; 234 →2,3,4-Trimethyl; 3E →3-Ethyl を意味する。

は  $T_b$  におけるモル蒸発潜熱（ここではその値を文献[3]から引用）、 $\phi_c$  は分子構造による修正係数（文献[6,156]を参照）、 $\chi_c$  は液体の相対密度  $d_{20^\circ\text{C}}$  による指数（ $d_{20^\circ\text{C}} < 1$ ,  $\chi_c = 1$ ;  $d_{20^\circ\text{C}} > 1$ ,  $\chi_c = 0$ ）、 $R_m$  はモル気体定数、 $T_c$  は臨界温度を表す。図 5.56 は式 (5-5) で推算された 298.15 K における熱拡散率  $\kappa_c$  と測定値  $\kappa_m$  を比較したものである。*n*-Alkane の熱拡散率  $\kappa_m$  は表 5.58 に示すように、物質が変わっても大きく変化せずほぼ一定値を示すのにも係わらず、推算された  $\kappa_c$  は物質毎に異なった値となる。したがってこの推算式 (5-5) は大まかな傾向を示す場合には有効であるが、定量的な物性値の推算には大きな期待ができないことを示している。

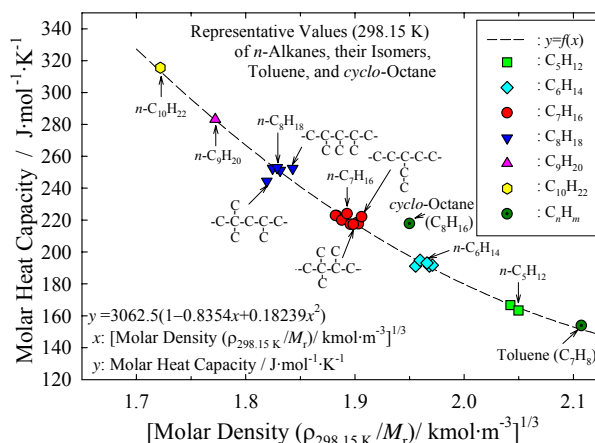


図5.57 Alkane(参考値 : Toluene 及び Cyclooctane を加え)の 25 °C におけるモル密度  $(\rho_{298.15\text{K}}/M_r)^{1/3}$  に対するモル熱容量  $C_{m,p}$  の関係。曲線は Alkane のデータのみによる回帰式(5-6)で計算した値

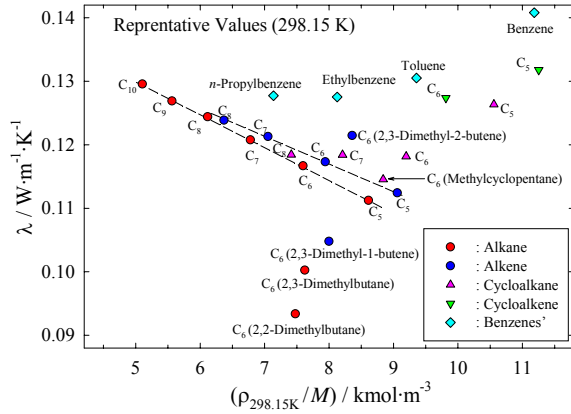
さらに熱物性値はモル密度と深い関係があることが想定されており、参考として 298.15 K における Alkane のデータに対する定圧モル熱容量  $C_{m,p}$  と  $(\rho/M)^{1/3}$  の関係を、参考値として Toluene 及び Cyclooctane の測定結果を含めて図 5.57 に示す。結果は、予想に従いここで取り上げた物質に対し、Cyclooctane を除いて、ほぼ 1 つの曲線に従って変化している。Toluene と Cyclooctane を除いた Alkane の  $C_{m,p}$  のみの値を用いて 2 次式への回帰分析を行うと次式が得られる。

$$C_{m,p}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 3062.5 \times (1 - 0.83543x + 0.18239x^2) \quad (5-6)$$

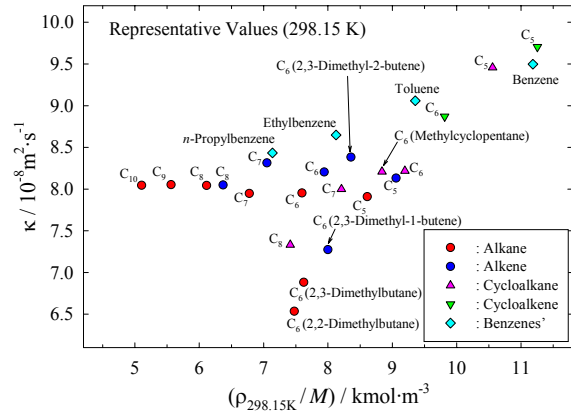
ここで変数は  $x = \sqrt[3]{(\rho_{298.15\text{K}} / M_r) / \text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}}$  で与える。この図で分かるように、直鎖分子 Alkane ではない環状炭化水素の Toluene がこの曲線に従い、Cyclooctane が外れていることは興味深い。

Alkene, Cycloalkene, Cycloalkane, Benzene, (Methyl-, Ethyl-, Propyl-)benzene 及び重水素置換体炭化水素 (Cyclohexane- $d_2$ , Benzene- $d_6$ , Toluene- $d_7$ ) の熱伝導率、熱拡散率の測定値に対しては、統一的に他の物性値との対応関係を見つけることが困難であるので、298.15 K (25 °C) でのモル密度  $(\rho/M_r)$  と  $\lambda$ ,  $\kappa$  の対応関係を調べる。

図 5.58 a, b はこれらから適当に選んだ代表物質と同じく選んだ Alkane の値とを図示している。これによると、1-Alkene と *n*-Alkane の熱伝導率の値は異なった値を示しているが、モル密度に対して、同じ傾向を示している。また Benzene の誘導率は付加するアルキル基の長さが大きくなるに従い (メチル基→エチル基→プロピル基)、直鎖分子である *n*-Alkane 及び 1-Alkene が示す傾向に近づいていくように見える。

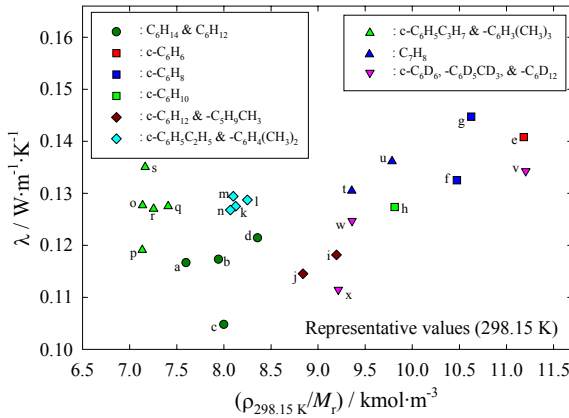


(a) 熱伝導率

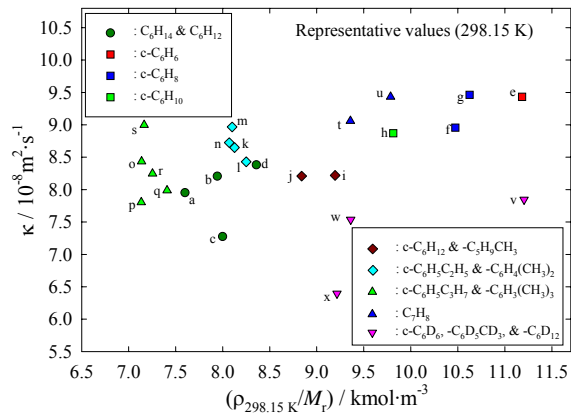


(b) 熱拡散率

図5.58 Alkane, Alkene, Cycloalkene, Cycloalkane, 及び芳香族物質の 25 °C における熱伝導率及び熱拡散率とモル密度との対応関係。C<sub>n</sub>は炭素数がnの物質を示す



(a) 熱伝導率



(b) 熱拡散率

図5.59 C<sub>6</sub>-Alkane, C<sub>6</sub>-Alkene, C<sub>6</sub>-環状物質 (及びその誘導体), 及びその重水素置換体の 25 °C における熱伝導率及び熱拡散率とモル密度との対応関係。記号は: a, *n*-Hexane; b, 1-Hexene; c, 2,3-Dimethyl-1-butene; d, 2,3-Dimethyl-2-butene; e, Benzene; f, 1,3-Cyclohexadiene; g, 1,4-Cyclohexadiene; h, Cyclohexene; i, Cyclohexane; j, Methylcyclopentane; k, Ethylbenzene; l, *o*-Xylene; m, *m*-Xylene; n, *p*-Xylene; o, Propylbenzene; p, Cumene; q, Hemimellitene; r, Pseudocumene; s, Mesitylene; t, Toluene; u, Norbornadiene; v, Benzene-*d*<sub>6</sub>; w, Toluene-*d*<sub>8</sub>; x, Cyclohexane-*d*<sub>12</sub>を表わす

図 5.59a, b は炭素数  $n = 6$  の *n*-Hexane, 1-Hexene, 2,3-Dimethyl-1-butene, 2,3-Dimethyl-2-butene, Cycloalkane, Cycloalkene, 及び Benzene とその誘導体さらに, 3つの重水素置換体 (Benzene-*d*<sub>6</sub>, Toluene-*d*<sub>8</sub>, Cyclohexane-*d*<sub>12</sub>) の 25 °C での熱伝導率及び熱拡散率とそのモル密度の対応関係を表わしている。C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> と C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> のグループ及び C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> と C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> のグループの異性体については, それらのモル密度はグループ内で近い値をとっているが, 熱伝導率及び熱拡散率については, 比較的ひとまとまりとなっているが, 後者のグループは異性体ごとに異なった値を示している。しかしその比を横軸のモル密度の値で除算した結果から計算されるモル熱容量 ( $C_{m,p} = \{(\lambda/\kappa)/(\rho/M_r)\}_{298.15K}$ ) は表 5.59 (及び図 5.60 参照) に示されるように, 文献値ともほぼ見積もつ

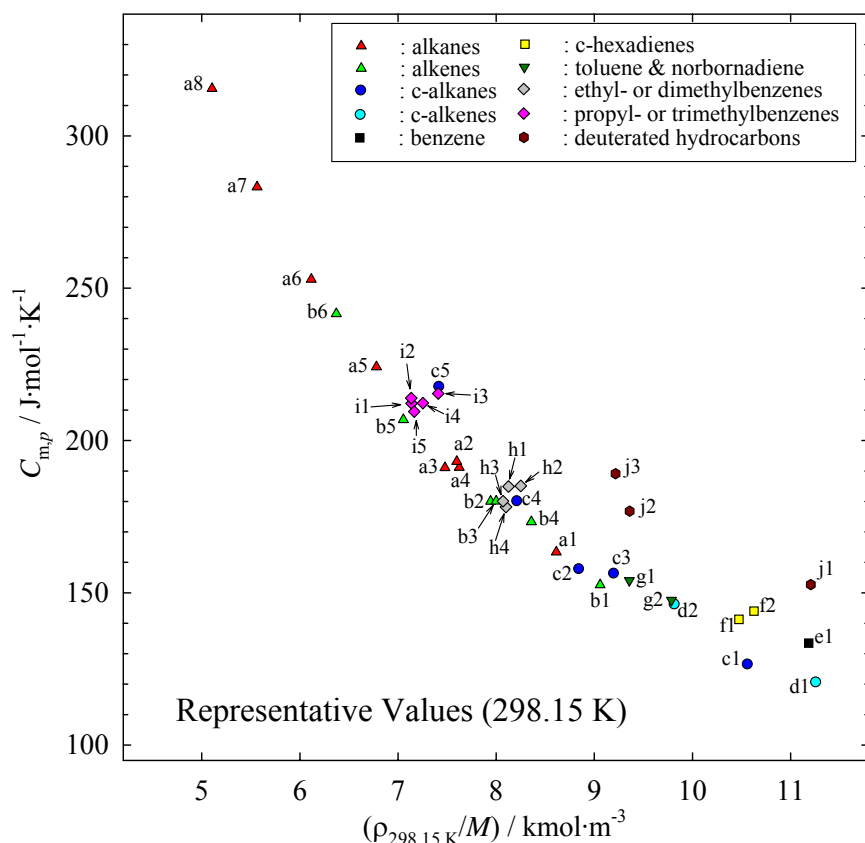


図5.60 直鎖及び側鎖分子 Alkane の一部と Alkene, さらに環状炭化水素, 及び3つの重水素置換体の 25 °C における定圧モル熱容量とそのモル密度の関係。記号は : a1, Pentane; a2, Hexane; a3, 2,2-Dimethylbutane; a4, 2,3-Dimethylbutane; a5, Heptane; a6, Octane; a7, Nonane; a8, Decane; b1, 1-Pentene; b2, 1-Hexene; b3, 2,3-Dimethyl-1-butene; b4, 2,3-Dimethyl-2-butene; b5, 1-Heptene; b6, 1-Octene; c1, Cyclopentane; c2, Methylcyclopentane; c3, Cyclohexane; c4, Cycloheptane; c5, Cyclooctane; d1, Cyclopentene; d2, Cyclohexene; e1, Benzene; f1, 1,3-Cyclohexadiene; f2, 1,4-Cyclohexadiene; g1, Toluene; g2, Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene (Norbornadiene); h1, Ethylbenzene; h2, 1,2-Dimethylbenzene (*o*-Xylene); h3, 1,3-Dimethylbenzene (*m*-Xylene); h4, 1,4-Dimethylbenzene (*p*-Xylene); i1, *n*-Propylbenzene; i2, (1-methylethyl)-Benzene (iso-Propylbenzene); i3, 1,2,3-Trimethylbenzene (Hemimellitene); i4, 1,2,4-Trimethylbenzene (Pseudocumene); i5, 1,3,5-Trimethylbenzene (Mesitylene); j1, Benzene-*d*<sub>6</sub>; j2, Toluene-*d*<sub>8</sub>; j3, Cyclohexane-*d*<sub>12</sub> である。

た不確かさの範囲で整合しており妥当な結果と見なしてもよい。図 5.60 は測定した直鎖分子 Alkane の一部と Alkene, さらに環状炭化水素, 及び3つの重水素置換体の 25 °C における定圧モル熱容量とそのモル密度の関係を示している。この図は, 重水素置換体を除いて, 他の物質に対しても図 5.57 が示している Alkane の  $C_{m,p}$  と  $(\rho/M_T)^{1/3}$  の関係は大まかに成立していることを表わしている。既述 (5.4.2 項) したように Norbornadiene の  $C_{m,p} = 147.6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  は文献値と 9.2 % 異なり, 異性体の Toluene の  $C_{m,p} = 154.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  とは 4.3 % 異なっている。しかしながら, 図 5.60 で示すように Toluene (g1) と Norbornadiene (g2) の値は他の物質が示す  $(\rho/M_T)$  に対する傾向と同じように整列していることが分かり, 5.4.2 項で述べたのと同様に Norbornadiene の熱伝導率及び

熱拡散率の測定が正当なものであることを示唆している。同様にして、Alkeneのうち異性体同士である2,3-Dimethyl-1-butene (b3)の $C_{m,p} = 180.1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ と2,3-Dimethyl-2-butene (b4)の $C_{m,p} = 173.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ は約4%異なっているが、グラフで示すように $(\rho/M_T)$ の値に対応した全体的な物質が示す変化と同じような性質に従っていることが分かり、この4%の差は $(\rho/M_T)$ の差に対応した合理的な意味をもっているものと解釈できる。

### 5.5.2 音速との関係性

非導電性の液体である有機液体中の熱輸送メカニズムは、大部分が熱的音響量子 (thermal phonon) によるとものと見なされる。したがってこの音響量子を1つの粒子と見なすことで、その巨視的な物性値である熱伝導率・熱拡散率を気体運動論により次式で定義できる (3.3.6.項参照: [6])。

$$\kappa = \lambda / (c_p \rho) = (1/3) \tilde{u} \tilde{l} \quad (5-7)$$

ここで、 $\tilde{u}$ は音響量子の実効的な伝播速度、 $\tilde{l}$ はその実効的な平均自由行程 (減衰長さ: 減衰定数の逆数) である。音響量子の伝播速度は分散により音響振動数に対し一定値ではないが、298.15Kの音速 $u$ で代用する。図5.61は298.15Kにおける音速 $u$ に対する $\lambda$ ,  $\kappa$ ,  $c_p \rho$

の関係を示したもので、*n*-Alkaneについては3つの物性値 ( $\lambda$ ,  $\kappa$ ,  $c_p \rho$ )ともそれぞれ1つの直線上に並び、特に $c_p \rho$ については異性体を含めてすべて直線上にほぼ整列している。これは式(5-7)が特定の条件のもとに成立していることを意味している。またこの式より、音響量子の伝播速度を $u$ で代用することで、その等価的な平均自由行程 $\tilde{l}$ が計算でき、図5.62はこの様子を示している。*n*-Alkaneの $\tilde{l}$ は1つの曲線に従って変化するが、異性体 (iso-Alkane) については複雑で規則性

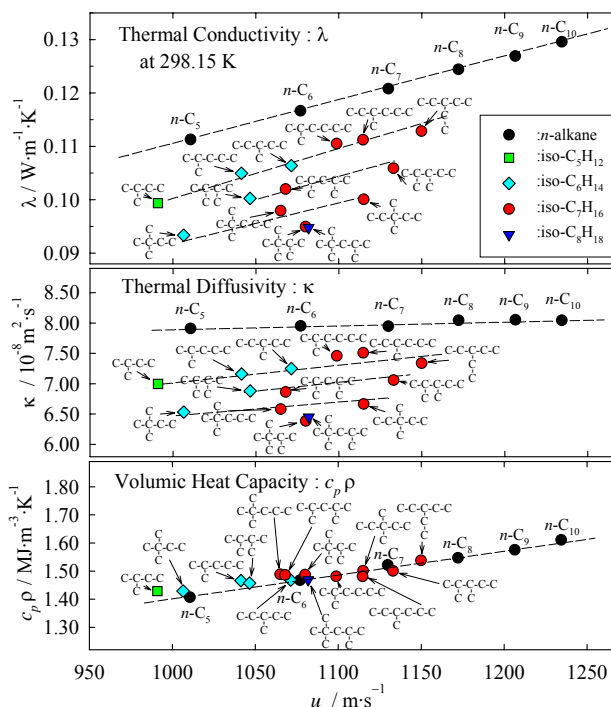


図5.61 25 °C における Alkane の熱伝導率  $\lambda$ , 熱拡散率 $\kappa$ , 体積熱容量  $c_p \rho = \lambda / \kappa$  の音速  $u$  (25 °C) の関係

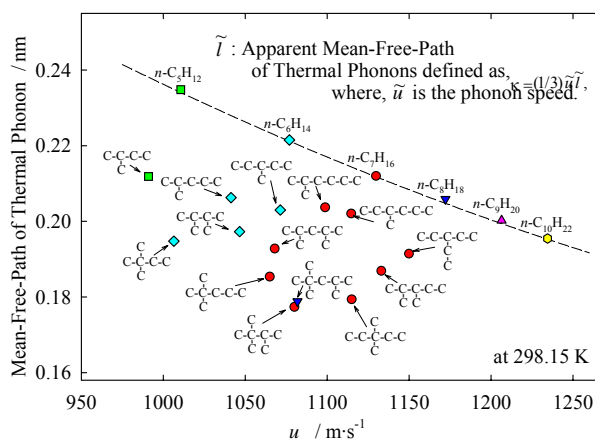


図5.62 熱拡散率を表示する式(5-7)で計算した音響量子の等価的な平均自由行程。熱輸送担体としての音響量子の伝播速度を超音波の速度で代用している

は明瞭ではないが、アルキル基を分岐するメチル基やエチル基の位置と個数により何らかの共通の規則があるように思われる。この音響量子に対する等価的な平均自由行程の逆数（減衰定数）は物質の熱伝達を阻害する空間的な乱雑さを意味するファクターであると解釈できる。

## 5.6 重水素置換体の物性

本実験で得られた3つの重水素置換炭化水素（Benzene- $d_6$ , Toluene- $d_8$ , Cyclohexane- $d_{12}$ ）の熱物性値とその3つの通常の熱物性値と比較を行った。Horrocks ら[114]によると、重水素置換体の熱伝導率を $\lambda_D$ 、通常の炭化水素の熱伝導率を $\lambda_H$ し、それらのモル質量を $M_D$ 及び $M_H$ とすると、次の関係式が成立するとしている。

$$\lambda_H / \lambda_D \approx \sqrt{M_D / M_H}, \quad (5-8)$$

表 5.60 は表 5.59 に示した値を用いて計算した 298.15 K での $\lambda_H/\lambda_D$ ,  $\kappa_H/\kappa_D$ ,  $(C_{m,p})_H/(C_{m,p})_D$  を Horrocks らによる $\lambda_H/\lambda_D$  の値とともに表している。ここで、Horrocks らの測定値は  $C_6H_6/C_6D_6$  に対して、 $\lambda_H = 0.1426 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (295.85 K, 本研究の測定値は $\lambda_H = 0.1416 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) 及び $\lambda_D = 0.1373 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (295.95 K, 本研究の測定値は $\lambda_D = 0.1350 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )、 $C_6H_{12}/C_6D_{12}$  に対して、 $\lambda_H = 0.1201 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (294.55 K, 本研究の測定値はこの温度で $\lambda_H = 0.1192 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) 及び $\lambda_D = 0.1133 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (295.35 K, 本研究の測定値はこの温度で $\lambda_D = 0.1122 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) である。Horrocks らの測定も非定常細線加熱法によって行われており、本測定値に比べ有意な差 0.7% ~ 1.7% だけ大きい値を示しているが、ここでは相対値の比較に注目する。本測定結果は関係式 (5-8) に 1% 内外の差で整合しており、Horrocks らの結果とも 1% 以内の差で一致している。さらに興味深いことは、2つの芳香族の Benzene と Toluene の $\kappa_H/\kappa_D$  及び $(C_{m,p})_H/(C_{m,p})_D$  が $\lambda_H/\lambda_D$  とともにほぼ一致しており、Cyclohexane の値とは明瞭に異なっている。これらの2つはベンゼン環が基本骨格であり通常の炭化水素と重水素置換体との間の共通の対応関係があり、構造の異なった Cyclohexane とは別の対応関係があるものとみられる。

表 5.60 3つの炭化水素液体とその重水素置換体の熱物性値（常温，101.325 kPa）の比較。

	Present results (at 25 °C)				Horrocks et al. [114]
	$\sqrt{M_D/M_H}$	$\lambda_H/\lambda_D$	$\kappa_H/\kappa_D$	$(C_{m,p})_H/(C_{m,p})_D$	$\lambda_H/\lambda_D$
Benzene	1.038	1.049	1.202	0.874	1.042 (at 20 °C)
Toluene	1.043	1.047	1.202	0.871	
Cyclohexane	1.069	1.060	1.285	0.827	1.063 (at 20 °C)

## 5.7 本測定結果の信頼性とその評価

Toluene, Alkane, Alkene, Cycloalkane, Cycloalkene, 芳香族, 及びその重水素置換炭化水素等の53物質の熱伝導率及び熱拡散率を非定常細線加熱法により測定した。もともと絶対測定により求めた値の評価は、参照値との比較で行われるのではなく、本来は3.4.4項に述べた様に測定の偏りが無いと見なした、すなわちそれらをすべて補正した後の測定に伴う不確かさの評価（ばらつき大きさ）により行われるべきものである。しかしながら、一方において測定例が多く、それらを公平に評価して得られた標準データがある場合はそれとの比較は重要である。そこで熱伝導率の標準物質として取り上げられている Toluene, *n*-Heptane 及び Benzene の熱伝導率の測定結果を IUPAC の推奨値及び測定例との比較を行う。

### 5.7.1 熱伝導率標準物質による本測定値の評価

表 5.61 は本研究において、測定システムの確認のために行った Toluene, *n*-Heptane 及び Benzene の各段階における測定値, IUPAC 推奨値および IUPAC 推奨値のもととなった各測定値を含め代表的な研究結果[5,26,27,31,41,42,50,72,74,77,79,114,143,158~166]を示している。この中で Toluene は水とともに最も重要な熱伝導率の値の標準物質として位置づけられており、特に Toluene は多くの研究者によりその熱伝導率測定装置の健全性を確認する目的で測定され、非常に多くの結果が報告されている。表 5.61 には本研究による段階的に行った Toluene の測定値、すなわち初期(1985年)に行った 20  $\mu\text{m}$  径のタングステン線を用いた3端子抵抗セルにより測定した結果から 15  $\mu\text{m}$  径の白金線四端子抵抗セルによる 2001 年に得られた結果に至る4つの時点での測定結果が示されている。このうち測定の不確かさが最も小さく見積もられているのが  $\lambda = (0.13051 \pm 0.00052) \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (2001) である。現在、IUPAC の推奨値として与えられている値は、 $\lambda_{\text{IUPAC}} = (0.13088 \pm 0.00085) \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (包含係数  $k_p=2$ ) (相対不確かさが 0.65%) である。本研究で得られた4つの熱伝導率の測定結果はいずれも、互いに近い値を示しており、その平均値は  $\bar{\lambda} = 0.13061 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  でありそれからの偏差は最大値で 0.2% と小さく、いずれの値も IUPAC の推奨値に見積もられた不確かさの範囲内で十分に整合している。その他の研究グループによる測定値は、それぞれの時点で測定システムの健全性確認のために測定されたものが多いが、それぞれの報告に示されている測定値の不確かさの評価は、古い研究報告では当然のこととして、新しいものについても科学的な根拠に基づいて積み上げられたものは少数で、単に「不確かさ(誤差)は(oo)%と見積もる」という表記で済まされている場合が多い。したがって文献の中で個々の測定結果に対する不確かさの評価は提示された数値のみから厳密にはできない。ここでは報告書中に申告された数値に基づいて表示してある。この中で Nagasaka・Nagashima による測定値[50] (1981) は本測定値にほぼ一致しており、後述の *n*-Heptane の結果との整合性を踏まえ信頼に値する測定値と

表5.61 本研究による Toluene, *n*-Heptane 及び Benzene の熱伝導率の 298.15K, 101.325 kPa における測定値, 及び他の研究グループによる代表的測定値 (推定値) 及び IUPAC 推奨値。

Source	Year	$\lambda/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	Remark
<i>(Toluene)</i>			
Watanabe[57]	1985	0.13030	3-terminal $R_W$
Watanabe[78]	1991	0.13074±0.00065	4-terminal $R_W$
Watanabe[26,74]	1996	0.13088±0.00052	4-terminal $R_W$
Watanabe, Seong[157]	2001	0.13051±0.00050	4-terminal $R_W$
IUPAC[5]	1986	0.1311±0.0013	Proposed
IUPAC (revised)[79]	2000	0.13088±0.00085	Proposed
Pittman[42]	1968	0.1317	4-terminal $R_W$
Nieto de Castro, Carado, Wakeham[72]	1977	0.1309	$R_L, R_S$ Cell
Nagasaka, Nagashima[50]	1981	0.1305±0.0007	4-terminal $R_W$
Nieto de Castro, Li, Maitland, Wakeham[31]	1983	0.1319 (extrapolated)	$R_L, R_S$ Cell
Charitidou, Dix, Assael, Nieto de Castro, Wakeham[158]	1987	0.1316 (extrapolated)	$R_L, R_S$ Cell
Taxis, Zalaf, Wakeham[159]	1988	0.13076±0.00039	$R_L, R_S$ Cell
Ramires, Viera dos Santos, Mardolcar, Nieto de Castro[160]	1989	0.13075±0.00039	$R_L, R_S$ Cell
Assael, Karagiannidis, Wakeham[161]	1992	0.13115±0.00066	$R_L, R_S$ Cell
Yamada, Yaguchi, Nagasaka, Nagashima[162]	1993	0.13182±0.00066	4-terminal $R_W$
Ramires, Fereleila, Nieto de Castro, Dix, Wakeham[163]	1993	0.13194±0.00066	$R_L, R_S$ Cell
Ramires, Nieto de Castro, Perkins[77]	1993	0.1310±0.0008	Proposed
<i>(n-Heptane)</i>			
Watanabe[26,74]	1996	0.12151±0.00049	4-terminal $R_W$
Watanabe, Seong[157]	2001	0.12078±0.00046	4-terminal $R_W$
Watanabe[27]	2002	0.12069±0.00046	4-terminal $R_W$
IUPAC[5]	1986	0.1228±0.0018	Proposed
Pittman[42]	1968	0.1222	4-terminal $R_W$
Nieto de Castro, Carado, Wakeham[72]	1977	0.1230	$R_L, R_S$ Cell
Nagasaka, Nagashima[50]	1981	0.1216±0.0006	4-terminal $R_W$
Wada, Nagasaka, Nagashima[143]	1985	0.1217±0.0012	Predicted
<i>(Benzene)</i>			
Watanabe, Kato[164]	2004	0.14081±0.00054	4-terminal $R_W$
IUPAC[88]	1990	0.1411±0.0011	Proposed
Horrocks, McLaughlin[41,114]	1963	0.1423±0.0021	4-terminal $R_W$
Li, Maitland, Wakeham[165]	1984	0.1421 (extrapolated)	$R_L, R_S$ Cell
Charitidou, Molidou, Assael[166]	1988	0.1420±0.0007	$R_L, R_S$ Cell
Ramires, Viera dos Santos, Mardolcar, Nieto de Castro[160]	1989	0.14028±0.00042	$R_L, R_S$ Cell

Uncertainties (followed with sign  $\pm$ ) of values are regarded as the level of a coverage factor  $k_p = 2$  ( $p = 95\%$ ). All of Values are derived from the results measured with the Transient Hot-Wire Method.

思われる。

*n*-Heptane は Toluene に比べ測定例は多くない。IUPAC 推奨値は、基礎データとして3つの測定結果[41,49,71]から求められている。その値は $\lambda_{IUPAC} = (0.1228 \pm 0.0018) W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$  (包含係数  $k_p = 2$ ) (相対不確かさが 1.5%) である。また本研究による3つの測定結果で、後者の2つは Toluene の測定 (2001) と共通して、同じ測定セル (その2) により、異なった試料と別の時期に測定したものであるが、その両者の値はほぼ一致している。この値のうち、 $\lambda = (0.12069 \pm 0.00049) W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$  は、



第 3.4.3 項, 第 4.1 節, 第 4.2 節での測定において, 熱拡散率の補正係数  $k_f$  を求めた際に用いた測定結果である。この値は IUPAC の推奨値と 1.7%異なっているが, それぞれの不確かさの範囲で重なっているものと見なされる。本研究による測定値  $\lambda = 0.12151 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (1996) は Toluene の測定と同じ系列の実験 (1996) で得られたもので, その後の測定値  $\lambda = 0.12078 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (2001) 及び  $\lambda = 0.12069 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (2002) と 0.6 ~ 0.7%異なっているが, ほぼ整合していると思っても良い。また推奨値の基礎データのうち, Nagasaka・Nagashima による測定値  $\lambda = 0.1216 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (1981) [50] は IUPAC 基礎データの残り 2 つに比べ小さな値を示しているが, この値も Toluene と同じ系列の測定で得られたもので, この Toluene の値を参考にすれば, *n*-Heptane についての値は, 2 つの基礎データに比べより正確な値を表していることが予想される。さらにこの値は Wada・Nagasaka・Nagashima [143] が *n*-Alkane ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ) に関して提案した炭素原子数 *n* に対する熱伝導率の推定式 (5-3) による値  $\lambda = (0.1217 \pm 0.0012) \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  とも整合している。

また上述したように, 本研究による *n*-Heptane の測定値  $\lambda = 0.12069 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (2002) は熱拡散率の測定値に与える補正係数  $k_f$  の決定に用いられた値であり, これにより得られた熱伝導率と熱拡散率 (及び密度, モル質量) から得られた *n*-Alkane の熱容量の値が後述するように文献値と系統的・傾向的に整合しており本測定による熱伝導率, 熱拡散率 (及び熱容量) の値は, 推定した不確かさの範囲で得られているものと考えられる。

Benzene は大気圧の状態のもと約 7°C で凝固するので, それ以下での液体の熱伝導率の標準に用いることができない。しかし Benzene は純正化学・応用化学の分野で最も重要な物質の 1 つとして, その有害性にも関わらず様々な物性値が多く研究者により測定されているので, 他の物質の物性値を参照するための標準物質として取り上げられている [167]。この標準物質としての地位を補強するため IUPAC の輸送性質定数小委員会 (Subcommittee on Transport Properties) は Benzene の熱伝導率の推奨値  $\lambda_{\text{IUPAC}} = (0.1411 \pm 0.0011) \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (包含係数  $k_p = 2$ ) (相対不確かさが  $\approx 1.0\%$ ) を提出した [88]。この推奨値は 4 つの基礎データから求められている [41, 160, 165, 166]。本研究の測定値  $\lambda = (0.141081 \pm 0.00056) \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  は推奨値と 0.2% の差で一致している。また, 同じ系列の実験で得られた Benzene-*d*<sub>6</sub> や Toluene-*d*<sub>8</sub> (及び別系列の実験で得られている Toluene) の測定結果の通常炭化水素とその重水素置換体の物性値の対比から得られた規則性についての知見を考慮し (4.3.4 項参照), 本測定による Benzene の熱伝導率, 熱拡散率 (及び熱容量) の値は推定した不確かさの範囲で得られているものと考えられる。

#### 5.7.2 測定物質の熱伝導率・熱拡散率・熱容量による本測定結果の信頼性の検討

本研究で測定対象とした物質の熱伝導率 (及び熱拡散率) の測定例は特別な例 (基本的な物質である *n*-Alkane や Toluene) を除き非常に少ない。しかしながら測定を行った物質の熱容量の測定

値や推奨値は熱伝導率及び熱拡散率に比べ豊富な量が存在している。このために熱伝導率と熱拡散率の同時測定に関する確実性は、その測定結果の比によって導かれる熱容量の値が別の方法(熱測定)で得られた値に整合しているかどうかを検証を行う重要な手掛かりとなる。

$n$ -Alkane ( $C_nH_{2n+2}$ ) の測定結果にあるように炭素数  $n$  の違いによる熱物性値 ( $\lambda$ ,  $\kappa$ ,  $c_p\rho$ ,  $c_p$ ,  $C_{m,p}$ ) の系統的な変化や、 $n$ -Alkane に対する様々な異性体分子の間における熱物性値の分子の違いに対する密度 (及びモル密度)、沸点及び音速等との関連を調べることによっても同時測定技術の健全性を推定できる。図 5.53 における沸点  $T_b$  との対比や、図 5.54 における  $\rho_{298.15\text{K}}$  に対比したグラフにおける  $n$ -Pentane から  $n$ -Decane までの系統的な物性値 ( $\lambda$ ,  $\kappa$ ,  $C_{m,p}$ ) の変化の有様、さらに図 5.60 で示す  $C_{m,p}$  の  $\rho_{298.15\text{K}}/M_r$  に対する統一的な傾向、音速  $u$  に対比した  $\lambda$ ,  $\kappa$ , 及び (iso-Alkane を含めて)  $c_p\rho$  の規則的な整列の状態を考慮して、本研究による非定常細線加熱法を用いた熱伝導率及び熱拡散率の測定値は、4.4 節で評価した不確かさに見合った測定が達成できているものと推察できる。また直鎖分子である 1-Alkene ( $C_nH_{2n}$ ,  $n = 5 \sim 8$ ) の熱伝導率は図 5.58a に示すように  $n$ -Alkane と似た振る舞いを示し  $\rho_{298.15\text{K}}/M_r$  に対して Alkane とは少し傾きの異なった直線に沿って変化することが分かる。また熱伝導率・熱拡散率から求められた定圧モル熱容量も、評価した  $k_p=2$  のレベルで不確かさの範囲 ( $\sim 1.75\%$ ) を超える少数の物質 (1-Heptene, Norbornadiene, Hemimellitene) があるものの、概ね文献値と整合していると思なすことが出来る。これらの文献値との食い違いも、文献値が厳密に評価されたものばかりではないため、信頼性に欠けるものが多く含まれていると考えられ、不確かさの主たる原因は文献値の方にあるものと見なされる (5.4.2 項参照)。

芳香属及び一般の環状炭化水素及びその重水素置換体に関する測定値も、図 5.60 に示すように測定された  $C_{m,p}$  の  $\rho_{298.15\text{K}}/M_r$  に対する整列の様子や文献値との整合性・合致性を判断して、それを計算する元のデータとなった  $\lambda$  及び  $\kappa$  の測定値は見積もった不確かさの範囲で測定が行われていると判断しても良いと結論できる。測定した  $C_{m,p}$  の値が文献値から外れている例を含め、同じ系統の物質同士の物性値 ( $\lambda$ ,  $\kappa$ ,  $c_p\rho$ ,  $c_p$ ,  $C_{m,p}$ ) の対応関係を検討することで、評価した熱伝導率に対し  $k_p=2$  のレベルで  $0.38\%$ 、熱拡散率に対し  $1.75\%$  の不確かさで測定が達成されているものと判断できる。

### 5.7.3 本論文で提案した測定技術により得られた測定結果の信頼性

液体の熱伝導率及び熱拡散率の高精度同時測定技術の開発として、3 章及び 4 章の理論的、実験的検討を行い新しい測定技術を確立した。この測定技術による測定結果の信頼性は式 (4-26) 及び (4-27) による測定の不確かさ解析 (4.4 節) により、不確かさは熱伝導率に対する  $k_p=2$  のレベルでの  $0.38\%$  及び熱拡散率に対する  $1.75\%$  と見積もっている。この技術の適用により得られ

た測定結果の信頼性は、5.7.1 項に述べた標準物質としての Toluene, *n*-Heptane, 及び Benzene の測定結果の IUPAC 推奨値との比較, さらに本研究の各段階で得られた Toluene の測定結果の安定性を考慮して, 理論的に見積もった不確かさの幅で十分に測定が行われていることが裏付けられた。したがって残りの物質に対する測定結果に対する信頼性も同等のものと類推できる。

表 5.56 は, 熱伝導率について本研究で測定した 53 種類の液体炭化水素液体のうち, 参照可能であった 37 物質の熱伝導率を示している。この表の数値の信頼性は測定者 (の技能), 測定目的, 時代性, 測定手法等により大きな幅が考えられるので, 本測定結果と文献値との整合性は重要ではない。以上のことを踏まえ, 測定された熱伝導率, 熱拡散率, 及びこれらから導かれる熱容量と分子構造の類似性, 密度, モル密度, 沸点, 音速等の他の物性値等との系統的な対応性, 関連性, 3 種類の炭化水素とその重水素置換体との測定値の対比, さらに熱容量の異なった手法で求められた文献値との整合性を照らし合わせて, 本研究で得られた 53 物質の熱伝導率及び熱拡散率の測定値は, 理論的に評価した不確かさの幅の中に収まっており, さらに熱伝導率及び熱拡散率から導かれる熱容量の値に対しても熱拡散率と同程度の不確かさの幅で確かな値を示しているとなしでもよい。

## 第6章 結論

学術的・工学的に重要な様々な液体の熱伝導率 $\lambda$ ・熱拡散率 $\kappa$ (及び熱容量 $c_p\rho$ ,  $c_p$ ,  $C_{m,p}$ )の正確で高分解能をもつ測定技術の開発を図るために, 液体の熱伝導率に関して最良の測定技術と見なされている非定常細線加熱法を取り上げた。本方法の最大特長は, 一組の測定データから, 熱伝導率と熱拡散率が同時に求まり, この2つの比から熱容量が求まることである。しかしこの方法は熱伝導率の測定のみには注意が払われ熱拡散率の測定については, 測定値の偏り・ばらつきが大きく, 単に測定の健全性を確かめる目安に過ぎないとされてきた。

本研究ではその第1の目的として, 熱拡散率に対しても目安としてでなく物性値として評価に耐える測定値が得られる同時測定技術としての高精度化の研究を進めた。その結果, 本研究で得られた手法に従った熱伝導率及び熱拡散率の同時測定技術は, 包含係数 $k_p = 2$  ( $p = 95\%$ )のレベルで, 熱伝導率に対する相対不確かさは $0.38\%$  (包含係数 $k_p = 2$ ), 熱拡散率に対する相対不確かさは $1.75\%$  (包含係数 $k_p = 2$ )と推定された。

さらに第2の目的として, この技術を常温常圧における多種類の液体炭化水素に適用し, それら熱伝導率 $\lambda$ と熱拡散率 $\kappa$ を測定すると共に, これらの値の比から単位体積あたりの定圧熱容量 $c_p\rho = \lambda/\kappa$ , さらに試料の密度 $\rho$ 及びモル質量 $M_r$ から定圧比熱容量 $c_p$ , 定圧モル熱容量 $C_{m,p} = c_p M_r$ を算出し, これらを合わせて参照される物質の標準データとして明らかにすることとし, 53種類の炭化水素液体(3つの代表的物質の重水素置換体 Benzene- $d_6$ , Toluene- $d_8$ , Cyclohexane- $d_{12}$ を含む)に適用を行った。

本研究で測定技術の高度化を図るために検討した項目は以下の7項目である。

非定常細線加熱法をステップ入力信号として細線に加える熱流, 応答信号として細線の温度上昇とする伝達システムで表わし, 細線中に発生するジュール熱の温度依存性を応答(出力)信号の入端子側へのフィードバック効果と見なした帰還ループをもった応答システムで既述して非線形の温度応答関数を解析的に導いた。この応答関数の採用は通常行われている方法に比較して, 熱伝導率の測定値を正しい方向に有意な大きさ( $2\% \sim 3\%$ )だけ是正する役割を果たす(3.1及び3.2節)。

加熱細線の熱容量が測定に及ぼす影響について詳しい解析を行い(3.3節), 温度応答式に反映した。この解析結果は異なった解析法を用いて得られた Taxis・Stephan の結果[60]の誤りを修正したものになっている。

時間積分型のデジタル電圧計を用いて細線の温度上昇 $\Delta T(t)$ を時系列の応答信号として

測定する場合，取得データに割り当てる時刻の瞬時値を計算する理論式の導入により測定に与える系統的な偏りを除く手法を導入した（3.4節）。

4端子細線抵抗セルを用いた測定での電圧端子線から漏洩する熱流損失による測定の偏りを補正する式を求め，この影響を無視できる程度に抑えることができた（3.5節）。

試料中を伝わる温度波（熱流波）の測定容器壁への到達が測定値に与える影響の問題を，熱伝導現象と電気伝導現象の類似性を考慮して検討した。すなわち，異なった物質境界面での温度波（及び熱流波）の反射・透過現象を想定し，これを電気信号が特性インピーダンスの不連続部分で生ずる反射・透過現象と等価な現象として捉え，容器壁及び試料の熱物性値で定義される温度波（及び熱流波）に対応する反射率（及び透過率）を定義し，一般の場合に適用できる試料壁の影響の補正原理を提示した（3.6節）。

媒質中における放射熱伝達の問題を検討し，外部から放射エネルギーが供給されない場合に，媒質の局所から放射され，別の局所に吸収されるという形態の光量子による熱伝達は，光量子を熱輸送担体である電子，分子，音響量子等と同等の役割を担う一種の粒子と理解することが合理的で，光量子に対して気体運動論を適用することにより放射エネルギー成分の放射熱伝導率及び放射熱拡散率を導入した。本研究では系外から放射エネルギーを受けずに媒質自体がその局所の温度に従って放射・吸収により行われる放射熱伝達を通常の熱伝導機構に含まれるものとして解釈した（3.7節）。

非定常細線加熱法では，細線の温度上昇を時間の関数として測定して熱伝導率 $\lambda$ と熱拡散率 $\kappa$ をパラメータに含む理論応答式への回帰分析からそれらを求める。このとき求められた値 $\lambda$ 及び $\kappa$ に対応させる温度は，実験開始時点の温度  $T_0$  ではなく，別途検討が必要である。従来の研究では $\lambda$ に対する温度は検討されているが， $\kappa$ に対する温度の理論的な検討はされていなかった。本章でこの問題を詳しく検討し，2つの対応温度  $T_\lambda$ 及び  $T_\kappa$ を理論的に定義した。これを実験結果に適用した結果，測定における細線への投入熱流（細線の加熱パラメータ）と測定結果の関係を旨く説明できた（3.8節）。

上記の検討事項に加え，測定結果に対する影響が小さいと思われる量であっても結果に系統的な偏りを与える要因をできる限り修正・補正を行い，常温常圧付近で非導電性液体（有機液体）の熱伝導率及び熱拡散率の同時測定技術の高度化が達成できた。この測定技術の実験的検証のため構築した測定システムを用いて，Toluene，*n*-Heptane，*n*-Pentane，及び iso-Pentane についての熱伝導率 $\lambda$ と熱拡散率 $\kappa$ の同時測定を行い，これらの理論的検討

及び実験結果に対する考察からの帰結として、測定の不確かさ（包含係数  $k_p = 2$ ）は上述したように、熱伝導率に対して 0.38 %、熱拡散率に対して 1.75 % である。さらにこの測定値  $\lambda$  及び  $\kappa$  から、試料の密度  $\rho$ 、モル質量  $M$  を用いて、 $\kappa$  とほぼ同じ不確かさで定圧体積熱容量  $c_p\rho$ 、定圧比熱容量  $c_p$ 、定圧モル熱容量  $C_{m,p}$  を求めることができる（第 4 章）。これまで非定常細線加熱法は、熱伝導率及び熱拡散率の同時測定が可能な方法とされてきたが、実際には熱拡散率の測定値は期待されてこなかった。非定常細線加熱法で得られる熱拡散率の値が熱伝導率と熱容量から計算される熱拡散率の値と比較する価値がある程度になったことは重要な進歩である。

測定値の不確かさは、測定技術に対して見積もられた不確かさ値に従って測定されていると見なされるが、絶対的に正しい参照値がない状態では、これが、厳密な意味で達成されているかどうかの裏付けはない。しかし同系列の物質の測定結果が示す熱伝導率、熱拡散率及び（体積、比、モル）各定圧熱容量の系統的な変化の規則性、文献値（とくに別の手法で得られているモル熱容量の値）との整合性を検討することにより、その値の妥当性を検証できる。そしてこの検証結果がもとの測定技術の妥当性を裏付ける根拠なり、本実験で得られた測定値の信頼性の確認にも繋がる。

本研究で高度化が図られた非定常細線加熱法による熱伝導率及び熱拡散率の同時測定技術により、53 種類の炭化水素液体（3 種の重水素置換体：Benzene- $d_6$ 、Toluene- $d_8$ 、Cyclohexane- $d_6$  を含む）の測定結果を得た。これらに対し以下に示す事項についての考察を行った。

5.2 節に示したように、最も基本的な直鎖状炭化水素（ $n$ -Alkane： $C_nH_{2n+2}$ ）の測定値では、鎖の長さ（炭素数  $n$ ）と熱物性値の系統的な値の変化は規則的に整列し、また測定値から得られた熱容量の値も文献に示された値に見積もられた不確かさの中で十分に整合しており、この測定結果の正当性を示す理由となっている（表 5.58 参照）。さらに 5.2.2 項に述べた Alkane の異性体についての測定結果は、分子の構造の違いによる側鎖の数と位置、沸点（また密度の値）に対し規則的な変化を示すことを明らかにした。

Alkane の測定値に関して、その音速  $u$  と熱伝導率  $\lambda$ 、熱拡散率  $\kappa$  及び定圧体積熱容量  $c_p\rho$  の相関を調べた（図 5.61）。また Alkane のような有機液体の熱輸送担体を音響量子（フォノン）として考えた場合、音響量子を粒子と見なして、気体運動論を適用し、等価な熱伝導率、熱拡散率を定義し、音響量子のその液体中での等価平均自由行程  $\tilde{l}$  を計算して、音速  $u$  との相関を調べた（図 5.62）。この結果、 $n$ -Alkanes については音速との明瞭な相関があることを証明し、側鎖のある異性体についても、規則性は明瞭でなく複雑ではあるが沸

点や密度の値との関係に類似したある種の関係を示すことを明らかにした。

一般論としての有機液体の熱伝導率，熱拡散率を推定する経験式を用いて Alkane の熱拡散率の推定値 $\kappa_c$ と測定値 $\kappa$ の比較を行った(図 5.56)。結果として大まかな推定値を得ることができるが，定量的に正確な値を得ることは困難であることを示した。

1-Alkene，Cycloalkene，Cycloalkane 及び芳香族についての測定値は，すべてに対して系統的な比較を行うことは困難であるが，個別に系統的な仲間の物質，及び異性体間の物性値をそれぞれに比較をすると，規則的な変化や互いに似かよった値を示していることが分かる(5.5 節)。例えば，異性体の関係にある Toluene と Norbornadiene (Bicyclo [2.2.1]hepta-2,5-diene)の関係(5.4.2 項)，構造が類似の Norbornadiene と 1,4-Cyclohexadiene の関係(図 5.52)，芳香族である Benzene，Methylbenzene (Toluene)，Dimethylbenzenes (Ethylbenzene，*o*-，*m*-，*p*-Xylene)，Trimethylbenzenes (Propylbenzene，Cumene，Hemimellitene，Pseudocumene，Mesitylene)等の物性値の比較における規則性・類似性である。

1,3-及び 1,4-Cyclohexadiene のほぼ同じ条件の下での測定で，1,3-Cyclohexadiene の(低温度部分， $-15.16\text{ }^\circ\text{C}$ ， $-8.78\text{ }^\circ\text{C}$ ， $5.73\text{ }^\circ\text{C}$ での)測定値に対し異常な現象が観測された。熱伝導率 $\lambda$ の測定値には際だった異常は観測されず，熱拡散率 $\kappa$ の測定値のみに異常が現れた(5.2.3 項及び図 5.49)。正常であった高温度部分( $22.53\text{ }^\circ\text{C}$ ， $40.20\text{ }^\circ\text{C}$ ， $54.75\text{ }^\circ\text{C}$ )での測定値から導かれた定圧モル熱容量( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) $C_{m,p} = 141.3\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ は文献値 $C_{m,p} = 141.3\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [149]と(偶然的と思われるが)等しい値となっている。また同様に 1,4-Cyclohexadiene の測定値 $C_{m,p} = 144.0\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ は同じく文献値 $C_{m,p} = 142.2\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [149]ともほぼ整合しており，これらの測定が正常に行われたことを示唆している。1,3-Cyclohexadiene の測定で現れた異常な現象の原因については，本研究で追究していない。ただこの物質は通常の温度範囲で，分子の単量体と二量体の相変態が起こることが記されておりこの現象に起因している可能性が想定される[86]。

代表的な環状炭化水素である Benzene，Toluene，Cyclohexane とそれらの重水素置換体間での測定値の比較を行った(第 4.3.4 項参照)。気体運動論に基づいた理論，すなわち $(\lambda_H/\lambda_D) \approx \sqrt{M_D/M_H}$ (通常及び重水素置換体物質の熱伝導率を $\lambda_H$ 及び $\lambda_D$ ，モル質量を $M_H$ 及び $M_D$ )を液体へ適用を行った結果[111]，この関係式がほぼ 1 %内外の差で成立することが確かめられた。さらに重要な事実として，熱拡散率に対しても明瞭な対応関係が見られた。また芳香族である不飽和基をもつ Benzene と Toluene は同じ傾向を示し，不飽和基をもたない Cyclohexane はそれらとは異なっていた。このような対応性・整合性は測定が正当に

行われたことを意味している。

本研究により得られた熱伝導率の標準物質としての Toluene , *n*-Heptane , 及び Benzene の熱伝導率と熱拡散率の推奨値を与える表示式は以下ようになる。

Toluene : ( -15 °C ~ 60 °C )

$$\lambda/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1} = 0.13763(4) - 2.848(11) \times 10^{-4} (9/^{\circ}C), \quad (6-1a)$$

$$\kappa/10^{-8} m^2 \cdot s^{-1} = 9.572(15) - 2.048(40) \times 10^{-2} (9/^{\circ}C), \quad (6-1b)$$

*n*-Heptane : ( -15 °C ~ 65 °C )

$$\lambda/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1} = 0.12856(4) - 3.112(11) \times 10^{-4} (9/^{\circ}C), \quad (6-2a)$$

$$\kappa/10^{-8} m^2 \cdot s^{-1} = 8.434(09) - 1.946(25) \times 10^{-2} (9/^{\circ}C), \quad (6-2b)$$

Benzene : ( 7 °C ~ 50 °C )

$$\lambda/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1} = 0.14895(3) - 3.255(11) \times 10^{-4} (9/^{\circ}C), \quad (6-3a)$$

$$\kappa/10^{-8} m^2 \cdot s^{-1} = 9.956(14) - 2.098(45) \times 10^{-2} (9/^{\circ}C), \quad (6-3b)$$

これら表示式の係数の末に括弧で示した数値は、回帰分析による係数決定の標準不確かさを示している。

本研究で得られた53物質の炭化水素液体の熱伝導率及び熱拡散率の測定値、さらにこれらから計算される熱容量の値について、3つの標準物質に対する測定結果、Alkane、Alkene、環状炭化水素、芳香族等、同族物質間の測定値の系統的变化、相互関連性・対応性を照らし合わせて、これら熱伝導率及び熱拡散率の測定値は、理論的に評価した測定の不確かさ、熱伝導率に対する包含係数  $k_p = 2$  のレベルで0.38%、熱拡散率に対する1.75%の範囲で正確な値を表していることが裏付けられたものと見なすことができる。これらの測定値は学術的・工学的に有用であり、各種目的に使用する際の参照値として活用されることが期待される。また多くの物質に対して同一の手法・装置・測定者により系統的に得られた熱伝導率・熱拡散率の値は重要で、熱容量を含めた未知の物質に対する熱物性値の推算技術を始めとして、より包括的な熱物性理論の発展に寄与するものと考えられる。



## 謝辞

本論文の作成にあたり，懇切丁寧なご指導及びご助言を賜りました慶應義塾大学理工学部機械工学科 上松公彦教授に謹んで感謝の意を表します。また貴重なご指導及びご助言を賜りました同大学 長島 昭名誉教授，同理工学部システムデザイン工学科 佐藤春樹教授，同物理情報工学科 本多 敏教授に深く感謝致します。とりわけ長島教授には本実験研究を遂行する初期の段階より終始ご親切なご指導とご助言を頂きましたことを深く感謝します。

著者が産業技術総合研究所の前身である通商産業省工業技術院計量研究所に入所以来，公私に渡り，大変親切なご指導とご助言を賜りました元計量研究所長（元工業技術院長）飯塚幸三博士に深く感謝の意を表します。博士には液体の熱物性の測定技術に関する研究課題を与えて頂き，また本論文の作成にあたり心よりの励ましとご助言を頂きましたを深く感謝いたします。

本論文にける測定実験は旧工業技術院計量研究所及びその後継である独立行政法人産業技術総合研究所計測標準研究部門で行いました。研究の主題である熱物性値の標準に関する高精度測定技術の構築と測定実験は，旧計量研究所が物性標準の確立の一つとして取り組んだ国際的研究課題「純水の密度の絶対測定とその熱膨張の測定に関する研究」に対して著者が取り組んだ課題の終了した後に開始致しました。

本研究を遂行するにあたり，その機会を与えて頂きました服部晋元計量研究所長，栗田良春元計量研究所長，今井秀孝元計量研究所長，旧計量研究所 倉瀬公男元第3部長，同 吉田清元旧物性計測研究室長，産総研計測標準研究部門 小野晃部門長（現研究コーディネーター），同部門 加藤英幸熱物性標準研究室長には深く感謝致します。さらに本研究の測定実験を進める過程で，温度計の校正，長さ測定等多くの同僚に多くのご協力を頂きました。これらの人たちに深く感謝致します。

長期にわたる本研究の経過の中で，多くの先生方にご指導及びご協力を頂きました。京都工芸繊維大学(故)南山龍緒名誉教授及び同 矢田順三名誉教授（現福山大学教授），東北大学多元物質科学研究所 横山千昭教授，慶應義塾大学理工学部システムデザイン工学科 長坂雄次教授，同機械工学科 宮本泰行博士には多くの貴重な情報とご指導・ご助言を頂きました。また在外研究においては仏国の高圧・分子間力研究所の Le Neindre 博士及び Tufeu 博士にご指導とご助言を頂きました。これらの多くの先生方に深く感謝致します。

著者の研究生活において，友人そして上司として，公私にわたり終始助言と激励を頂きました櫻井慧雄元計量研究所熱物性部長（及び計測システム部長）に深く感謝致します。

最後に，長きにわたり著者の研究を励まし支えてくれた家族，そして義父(故)小原栄喜，さらに著者の両親に感謝の意を表します。

## 参考文献

- [1] 例えば,「伝熱工学資料」日本機械学会編 第4版,1986.
- [2] 「熱物性ハンドブック」日本熱物性学会編,第4版,養賢堂,1990.
- [3] 「化学便覧(基礎編)」日本化学会編,改訂3版,丸善,1984.
- [4] “Recommended Reference Materials for Realization of Physicochemical Properties”, ed. by K. N. Marsh, *Sect:Thermal Conductivity of Fluid Substances*, collator: H. Ziebland, *Pure and Applied Chemistry*, 1981, **53**, 1863-1877.
- [5] C. A. Nieto de Castro; S. F. Y. Li; A. Nagashima; R. D. Trengove; W. A. Wakeham, “Standard Reference Data for the Thermal Conductivity of Liquids”, *J. Phys. Ref. Data*, 1986, **15**, No.3, 1073-1086.
- [6] 蒔田董「粘度と熱伝導率」,ケミカルエンジニアリング・シリーズ,培風館,1975.
- [7] 蒔田董(特集:流体の物性計測)流体物性データの検索と推算,計量管理,1984, **33**, No.4, 7-16.
- [8] H. S. Carslaw; J. C. Jaeger, “Conduction of Heat in Solids”, 2nd ed., Oxford University Press, 1960
- [9] 例えば,渡邊英雄「媒質中における熱エネルギー伝達の電気回路的解釈(I)」熱物性,1998, **12**, 81-82.
- [10] 例えば,渡邊英雄「計測工学ハンドブック」,3.4節:流体の熱物性,山崎弘郎編,朝倉書店,423-434,2001.
- [11] 例えば,渡邊英雄,「一次元熱伝導方程式への伝送回路網理論の導入(パルス加熱による熱拡散率測定法への適用)」,第17回日本熱物性シンポジウム論文集,1996, 299-302.
- [12] A. E. Challoner; R. W. Powell, “Thermal conductivities of liquids: new determinations for seven liquids and appraisal of existing values”, *Proc. Roy. Soc.*, 1957, **A238**, 90-106.
- [13] A. Mitchel; J. V. Sengers; P. S. Van Der Gulik, “The Thermal Conductivity of Carbon Dioxide in the Critical Region”, *Physica*, 1962, **28**, 1201-1215.
- [14] R. Tufeu, “Etude expérimentale en fonction de la température et de la pression de la conductivité thermique de l'ensemble des gaz rares et des mélanges helium-argon”, Ph.D. Thesis, Université Paris VI, 1971.
- [15] 例えば, D. T. Jamieson; G. Cartwright, “Thermal Conductivity Cycloaliphatic Liquids”, *Thermal Conductivity*, 1983 (Vol. Date 1979) **16**, 435-438.
- [16] V. E. Schrock; E. S. Starkman, “Spherical Apparatus for Measuring the Thermal Conductivity of Liquids”, *Rev. Sci. Instrum.* 1958, **29** (No.7), 625-629.
- [17] W. Leidenfrost, “An Attempt to Measure the Thermal Conductivity of Liquids, Gases, and Vapors with a High Degree of Accuracy over wide Ranges of Temperature (-180 to 500 °C) and Pressure (Vacuum to 500 atm)”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1964, **7**, 447-478.
- [18] N. Araki, “Measurement of Thermophysical Properties by Stepwise Heating Method”, *Proc. Jpan-U.S. Joint Seminar on Thermophysical Properties*, 1983, 29-36.
- [19] M. M. Farooq; W. H. Giedt; N. Araki, “Thermal Diffusivity of Liquids Determined by Flash Heating of a Three-Layered Cell”, *Int. J. Thermophys.*, 1981, **2**, 39-54.
- [20] R. A. Perkins; S. S. Mohammadi; R. McAllister; M. S. Graboski; E. Deny Sloan, “A new transient vertical hot-wire thermal conductivity instrument for fluids utilizing a ramp power input”, *J. Phys. E*, 1981, **14**, 1279-1284.
- [21] 飯田嘉宏; 重田治彦; 秋元久雄,「任意加熱による熱物性値の測定法に関する研究:第1報,第2報,第3報」日本機械学会論文集(B),第1報:1981, **47**, No.415, 470-477; 第2報:1981, **47**, No.424, 2324-2332; 第3報:1982, **48**, No.425, 142-148.
- [22] E. McLaughlin; J. F. T. Pittman, “Determination of the Thermal Conductivity of Toluene – A Proposed Data Standard - From 180 to 400K under Saturation Pressure by the Transient Hot-Wire Method I. The Theory of the Technique”, *Phil. Trans. R. Soc. London.* 1971,

- A270**, 557-579 & 579-602.
- [23] 例えは, J. Hearly; J. J. de Groot; J. Kestin, “The Theory of the Transient Hot-wire Method for Measuring Thermal Conductivity”, *Physica*, 1976, **82C**, 392-408.
- [24] S. E. Gustafson; E. Karawacki; M. Nazim Khan, “Transient hot-strip method for simultaneously measuring thermal conductivity and thermal diffusivity of solids and fluids”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1979, **12**, 1411-1421.
- [25] B. Stalhane; S. Pyk, “A new method for determining thermal conductivity”, *Teknisk Tidskrift*, 1931, **28-ÅRG.61**, 389-393.
- [26] H. Watanabe, “Accurate and simultaneous measurement of thermal conductivity and thermal diffusivity of liquids using the transient hot-wire method”, *Metrologia*, 1996, **33**, 101-115.
- [27] H. Watanabe, “Further examination of the transient hot-wire method for the simultaneous measurement of thermal conductivity and thermal diffusivity”, *Metrologia*, 2002, **39**, 65-81.
- [28] J. Fischer, “Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und der Temperaturleitfähigkeit aus dem Ausgleichvorgang beim Schleiermacherschen Meßrohrverfahren und beim Plattenverfahren”, *Annalen der Physik*, 1939, **5.Folge. 34**, 669-688.
- [29] C. A. Nieto de Castro, B. Taxis; H. M. Roder; W. A. Wakeham, “Thermal Diffusivity Measurement by the Transient Hot-Wire Technique: A Reappraisal”, *Int. J. Thermophys.*, 1988, **9**, 293-316.
- [30] J. Menashe; W. A. Wakeham, “Effect of Absorption of Radiation on Thermal Conductivity Measurement by the Transient Hot-Wire Technique”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1982, **25**, No.5, 661-673.
- [31] C. A. Nieto de Castro; S. F. Y. Li; G. C. Maitland; W. A. Wakeham, “Thermal Conductivity of Toluene in the Temperature Range 35-90°C at Pressures up to 600 MPa”, *Int. J. Thermophysics*, 1983, **4**, No.4, 311-327.
- [32] C. A. Nieto de Castro; R. A. Parkins; H. M. Roder, “Radiative Heat Transfer in Transient Hot-Wire Measurement of Thermal Conductivity”, *Int. J. Thermophysics*, 1991, **12**, No.6, 985-997.
- [33] 斎藤彬夫, 「非定常線熱源法の再検討」日本機械学会論文集(B), 1980, **46**, No.401, 76-83; 又は A. Saito, *Bulletin JSME*, 1980, **23**, 1459-1466.
- [34] F. Yu; X. Zhang; G. Gao, “Thermal Conductivity Measurement of Semitransparent Solids by Hot-Wire Technique” *Int. J. Thermophys.*, 2000, **21**, 465-478.
- [35] J. J. de Groot; J. Kestin; H. Sookiazian, “Instrument to Measure the Thermal Conductivity of Gases”, *Physica*, 1974 **75**, 454-482.
- [36] A. I. Johns; A. C. Scott; J. C. R. Watson, D. Ferguson; A. A. Clifford, “An Apparatus for Measuring the Thermal Conductivity of Gaseous by the Transient Hot-Wire Method”, *NEL Report No.685*, 1983.
- [37] J. C. G. Carado; J. M. N. A. Fereleira; C. A. Nieto de Castro, “Reference State in Transient Thermal Conductivity Measurements”, *Rev. Port. Quim.*, 1984, **26**, 173-176.
- [38] W. E. Deming, “Statistical Adjustment of Data”, John Wiley & Sons, Inc. New York, USA. 日本語版「推計学によるデータのまとめ方 - 新しい最小二乗法 - 」森口繁一訳, 1950, 岩波書店.
- [39] H. Pfriem, “Verfahren zur Messung der Wärme- und von Flüssigkeiten”, *V.D.I. Zeitschrift* 1938, **82**, 71-72.
- [40] O. Lamm, “Outline of an Optical Method of Measuring Thermal Conductivities of Fluids”, *Acta Chemica Scandinavica*, 1960, **14**, No.5, 969-978.
- [41] J. K. Horrocks; E. McLaughlin, “Non-steady-state measurements of the thermal conductivities of liquid polyphenols”, *Proc. Roy. Soc. London*, 1963, **A-273**, 259-274.
- [42] J. F. T. Pittman, “Fluid thermal conductivity determination by the transient hot-wire methods” Ph.D. Thesis, Imperial College of Science and Technology, Dept. Chemical Engineering, London, 1968.

- [43] J. W. Haarman, “An Accurate Method for the Thermal Conductivity Coefficient of Gases”, Ph.D Thesis, Delft University, Netherland, 1969.
- [44] C. A. Nieto de Castro; J. C. G. Carado; W. A. Wakeham; M. Dix, “An apparatus to measure the thermal conductivity of liquids”, *J. Phys. E*, 1976, **9**, 1073-1080.
- [45] J. Kestin; R. Paul; A. A. Clifford; W. A. Wakeham, “Absolute determination of the thermal conductivities of the noble gases at room temperature and at pressure up to 35 MPa”, *Physica*, 1980, 100A, 349-369
- [46] M. J. Assael; M. Dix; A. Lucas; W. A. Wakeham, “Absolute Determination of the Thermal Conductivity of the Noble Gases and Two of their Binary Mixtures as a Function of Density”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1981, **77**, 439-464.
- [47] E. N. Haran; W. A. Wakeham, “A transient hot-wire cell for thermal conductivity measurements over a wide temperature range”, *J. Phys. E*, 1982, **15**, 839-842.
- [48] J. Menashe; W. A. Wakeham, “Absolute Measurements of the Thermal Conductivity of Liquids at Pressures up to 500 MPa”, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1981, **85**, 340-347.
- [49] G. C. Maitland; M. Mustafa; M. Ross; W. A. Wakeham; M. Zalaf, “Transient Hot-Wire Measurements of the Thermal Conductivity of Gases at Elevated Temperatures”, *Int. J. Thermophysics.*, 1986, **7**, 245-258.
- [50] Y. Nagasaka; A. Nagashima, “Precise Measurement of the Thermal Conductivity of Toluene and *n*-Heptane by the Absolute Transient Hot-Wire Method”, *Ind. Eng. Fundam.*, 1981, **20**, 216-220.
- [51] J. Kestin; W. A. Wakeham, “A Contribution to the Theory of the Transient Hot-Wire Technique for Thermal Conductivity Measurement”, *Physica*, 1978, **92A**, 102-116.
- [52] H. M. Roder, “A Transient Hot Wire Thermal Conductivity Apparatus for Fluids”, *J. Res. NBS*, 1981, **86**, 457-493.
- [53] W. A. Wakeham; M. Zalaf, “The Thermal Conductivity of Electrically-Conducting Liquids at High Pressures”, *Physica* 1986, **139 & 140B**, 105-108.
- [54] E. Charitidou; M. Dix; M. J. Assael; C. A. Nieto de Castro; W. A. Wakeham, “A Computer-Controlled Instrument for the Measurement of the Thermal Conductivity of Liquids”, *Int. J. Thermophys.*, 1987, **8**, 511-519.
- [55] Y. Nagasaka; A. Nagashima, “Simultaneous measurement of the thermal conductivity and the thermal diffusivity of liquids by the transient hot-wire method”, *Rev. Sci. Instrum.*, 1981, **52** No.2, 229-232.
- [56] P. G. Knibbe; J. D. Raal, “Simultaneous Measurement of the Thermal Conductivity and the Thermal Diffusivity of Liquids”, *Int. J. Thermophys.* 1987, **8**, 181-191.
- [57] 渡邊英雄, 「非定常細線加熱法における非理想条件の理論的補正」第6回日本熱物性シンポジウム論文集, 1985, 109-112.
- [58] 渡邊英雄, 「温度ステップ細線加熱法による熱伝導率測定法の提案」第6回日本熱物性シンポジウム論文集, 1985, 117-120. または, *Proc. 1st Asian Thermophysical Properties Conference*, 1986 (Beijing, China), pp.289-294. 又は日本国特許公報：平4-65972 .
- [59] R. H. Ritchie; A. Y. Sakakura, “Asymptotic Expansion of Solution of the Heat Conduction Equation in Internally Bounded Cylindrical Geometry”, *J. Appl. Phys.* 1956, **27**, No.12, 1453-1159.
- [60] 例えば *Handbook of Mathematical Functions*, ed. by M. Abramovitz & I. Stegun; Dover Publ. Inc. New York, 1970.
- [61] B. Taxis; K. Stephan, “Application of the Transient Hot-Wire Method to Gases at Low Pressure”, *Int. J. Thermophys.*, 1994, **15**, 141-153.
- [62] 例えば, L. D. Landau; E. M. Lifshitz, “Statistical Mechanics” (Vol. 5 of Course of Theoretical Physics), 2nd ed. 1964, Chap. 5 (§ 60).
- [63] H. Poltz, “Die Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten —II Der Strahlungsanteil der

- Effektiven Wärmeleitfähigkeit”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1965, **8**, 515-527.
- [64] H. Poltz; R. Jugel, “The Thermal Conductivity of Liquids—IV Temperature Dependence of Thermal Conductivity”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1967, **10**, 1075-1088.
- [65] “Thermophysical Properties of Matter (Thermal Radiative Properties)”, *TPRC Data Series 7*, Ed. by Y. S. Touloukian and D. P. Dewitt, 524-539.
- [66] 渡邊英雄, 「非定常細線加熱法による減伝導率・熱拡散率の測定値データへの参照温度の再検討」第20回日本熱物性シンポジウム論文集, 1999, 559-562.
- [67] L. Sun; J. E. S. Venart; R. C. Prasad, “The Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity, and Heat Capacity of Gaseous Argon”, *Int. J. Thermophys*, 2002, **23**, 357-389.
- [68] 「工業計測概説/資料」(工業計測技術大系補巻)第3版, 工業計測技術大系編集委員会編 1.3章 (分筆: 飯塚幸三), 40-60.
- [69] H. Watanabe, “A Fitting Analysis for Concentric Interference”, *Metrologia*, 1991, **28**, 103-105.
- [70] 渡邊英雄, 「非定常細線加熱法による流体の熱伝導率の測定」, 計量管理, 1988, **37** (No.5), 34-40.
- [71] N. Mani; J. E. S. Venart, “The Thermal Conductivity of Some Organic Fluids: HB-40, Toluene, and Di-methylphthalate (25 – 400 °C, 0.1 to 30 MN/m<sup>2</sup>)”, *the 6th Symp. Thermophys. Prop. (ASME)*, 1973, 1-14.
- [72] C. A. Nieto de Castro; J. C. G. Calado; W. A. Wakeham, “Absolute Measurements of the Thermal Conductivity of Liquids Using a Transient Hot-Wire Technique”, *Proc. 7th Symp. Thermophys. Prop. (ASME)*, 1977, 730-738.
- [73] 長谷高和; 橋本敏昭; 柏木弘; 田中嘉之; 久保田博信; 蒔田董, 「高圧下におけるトルエンの熱伝導率と密度の絶対測定」, 第3回日本熱物性シンポジウム論文集, 1982年11月, 669-672.
- [74] H. Watanabe, “Accurate Measurement of the Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Toluene and *n*-Heptane”, *Int. J. Thermophys.*, 1997, **18**, No.2, 313-324.
- [75] D. C. Ginnings; G. T. Furukawa, “Heat Capacity Standards for the Range 14 to 1200 °K”, *J. Am. Chem. Soc.* 1953, **75**, 522-527.
- [76] “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement”, 1993(E)(ISO Guide 1993).
- [77] M. L. Ramieres; C. A. Nieto de Castro; R. A. Perkins, “New improved recommendations for the thermal conductivity of toluene and water”, *High Temp. High Press.*, 1993, **25**, 269-277.
- [78] H. Watanabe, “A Precise Measurement of Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Liquids”, 第12回日本熱物性シンポジウム論文集, 1991, 363-366.
- [79] M. L. Ramieres; C. A. Nieto de Castro; R. A. Perkins; Y. Nagasaka; A. Nagashima; M. J. Assael; W. A. Wakeham, “Reference Data for the Thermal Conductivity of Saturated Liquid Toluene Over a Wide Range of Temperatures”, *J. Phys. Ref. Data*, 2000, **29**, No.2, 133-139.
- [80] “Thermophysical Properties of Matter”, *TPRC Data Series 6*, Ed. by Y. S. Touloukian and T. Makita, 232-233 and 285-286.
- [81] “Physical Science Data 25A”, Ed. by B. D. Smith and R. Srivastava, (Elsevier, Amsterdam, 1986), 120-121 and 567-577.
- [82] *TRC Thermodynamic Tables, Hydrocarbons, Vol.I & Vol.X*; Thermodynamic Research Center, The Texas A&M University System: College Station, TX, 1992.
- [83] 渡邊英雄; 邱評, 「メタン系炭化水素液体の熱伝導率・熱拡散率の測定 (C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, n=6,7,8の場合)」第18回日本熱物性シンポジウム論文集, 1997, 429-432.
- [84] M. J. Assael; E. Charitidou; C. A. Nieto de Castro; W. A. Wakeham, “The thermal conductivity of *n*-hexane, *n*-heptane, and *n*-decane by the transient hot-wire method”, *Int. J. Thermophys.*, 1987, **8**, No. 6, 663-670.
- [85] J. C. G. Calado; J. M. N. A. Fereleira; C. A. Nieto de Castro; W. A. Wakeham, “Thermal conductivity of five hydrocarbons along the saturation line”, *Int. J. Thermophys.*, 1983, **4**,

- No.3, 193-208.
- [86] C. A. Nieto de Castro; J. C. G. Calado; W. A. Wakeham, "Thermal conductivity of organic liquids measured by a transient hot-wire technique", *High Temp. High Press.*, 1979, **11**, 551-559.
- [87] 長坂雄次; 北義博; 長島昭, 「パラフィン炭化水素液体の熱伝導率 (第3報: 側鎖パラフィン炭化水素の場合)」, 第6回日本熱物性シンポジウム論文集, 1985, 49-52.
- [88] M. J. Assael; M. L. V. Ramires; C. A. Nieto de Castro; W. A. Wakeham, "Benzene: A Further Liquid Thermal Conductivity Standard", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1990, **19**, No.1, 113-117.
- [89] 「化学大辞典」, 大木道則・大沢利昭・田中元治・千原秀昭 編, 東京化学同人, 1989, p.958.
- [90] L. P. Filipov, "Thermal conductivity of fifty organic liquids (in Russian)", *Vestnik Mosk. Gos. Univ. Ser. Fiz.-Mat. i Estesven. Nauk*, 1954, **9**, No.12, 45-48.
- [91] O. Vilim, "Thermal conductivity of hydrocarbons", *Collection Czech. Chem. Commun.*, 1960, **25**, 993-999.
- [92] L. P. Filippov, "Thermal Conductivity of Organic Liquids", *Vestnik. Mosk. Univ. (Moscow Univ. Phys. Bulletin), Ser.3, Fiz., Astron.* 1960, **15**, No.3, 61-69.
- [93] I. Kh. Mukhamedzyanov; G. Kh. Mukhamedzyanov; A. G. Usmanov, "The Thermal Conductivity of Liquid Saturated Hydrocarbons from One bar to 2250 bar (Russian)", *Trudy Kazanskogo Khim. Teknol. sm.-ta*, 1971, **47**, 22-28.
- [94] L. Sun; J. E. S. Venart; R. C. Prasad, "The Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity, and Specific Heat of Liquid *n*-Pentane", *Int. J. Thermophysics*, 2002, **23**, 391-420.
- [95] 矢田順三; 堀正正倫; 片岡日出男, 「ジメチルエーテルと *n*-ペンタンの液相での熱伝導率」, 第23回日本熱物性シンポジウム論文集, 2002, 148-150.
- [96] B. C. Sakiadis; J. Coates, "Studies of Thermal Conductivity of Liquids", *A. I. Ch. E Journal*, 1955, **1**(3), 275-288.
- [97] H. Kashiwagi; M. Oishi; Y. Tanaka; H. Kubota; T. Makita, "Thermal Conductivity of Fourteen Liquids in the Temperature Range 298-373 K", *Int. J. Thermophys.*, 1982, **3**(2), 101-116.
- [98] L. Riedel, "Thermal conductivity of liquids (German)", *Mitt. Kaltetechn. Inst. Reichforsch. Lebensmitt.* 1948, **No.22**, Muller-Verlag: Karlsruhe, 1-47.
- [99] B. C. Sakiadis; J. Coates, "Studies of Thermal Conductivity of Liquids", Part III, *A. I. Ch. E Journal*, 1957, **3**(1), 121-126.
- [100] C. A. Nieto de Castro ; J. C. Calado; W. A. Wakeham, "An apparatus to measure the thermal conductivity of liquids", *J. Phys. E*, 1976, **9**, 1073-1080.
- [101] L. P. Filippov; S. N. Nefedov, "Apparatus for Studying a Complex of Thermophysical Properties of Liquids (Russian)", *Zavodskaja Laboratorija*, 1979, **45**(2), 1126-1128.
- [102] K. Ogiwara; Y. Arai; S. Saito, "Thermal conductivities of liquid hydrocarbons and their binary mixtures", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1980, **19**(3), 295-300.
- [103] R. L. Rowley; V. Gubler, "Thermal Conductivities in Seven Ternary Liquid Mixtures at 40 °C and 1 atm", *J. Chem. Eng. Data*, 1988, **33**, 5-8.
- [104] R. A. Mustafaev, "Experimental Study of the Thermal Conductivity of *n*-Nonane at High Temperature and Pressures (in Russian)", *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Neft Gaz*, 1972, **15**(5), 36&64.
- [105] D. K. H. Briggs, "Thermal Conductivity of Liquids", *Industrial and Engineering Chemistry*, 1957, **49**(3), 418-421.
- [106] G. K. Mukhamedzyanov; A. G. Usmanov, "The Thermal Conductivity of Some Classes of Organic Liquids (in Russian)", *Trudy Kazanskogo Khim. Teknol. sm.-ta*, 1968, **37**, 52-63.
- [107] A. A. Tarzimanov; R. A. Sharafutdinov; F. R. Gabitov, "Thermal conductivity of *n*-alkanes and 1-alkenes not distorted by radiative energy transfer. I. Experimental results (in

- Russian)", *Inz.-Fiz. Zhurnal*, 1990, **59**(4), 662-667.
- [108] G. F. Bogatov; V. A. Kravtsov, "Thermal conductivity of unsaturated hydrocarbons in the liquid state (in Russian)", *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Neft Gaz*, 1988, **31**(10), 43-48.
- [109] Gross, U; Song, Y. W.; Hahne, E. Measurements of liquid thermal conductivity and diffusivity by the transient hot-strip method. *Fluid Phase Equilibria*, **1992**, *76*, 273-282.
- [110] S. F. Y. Li; W. A. Wakeham; M. Zalaf, "Thermal conductivity of oct-1-ene in the temperature range 307 to 360 K at pressures up to 0.5 GPa", *Int. J. Thermophys.*, 1987, **8**(4), 407-414.
- [111] D. T. Jamieson; G. Cartwright, "Thermal Conductivity of Cycloaliphatic Liquids", *Thermal Conductivity*, 1983 (vol. date 1979), **16**, 435-438.
- [112] B. A. Grigor'ev; A. M. Ishkhanov, "Thermal Conductivity of Naphthene Hydrocarbons under High Pressures (in Russian)", *Inzh.-Fiz. Zhurnal*, 1981, **41**(3), 491-499.
- [113] M. J. Assael; N. K. Dalaouti, "Thermal Conductivity of Toluene + Cyclopentane Mixtures: Measurements and Prediction", *Int. J. Thermophys.*, 2001, **22**(3), 659-678.
- [114] J. K. Horrocks; E. McLaughlin; A. R. Ubbelohde, "Liquid-Phase Thermal Conductivities of Isotopically Substituted Molecules", *Trans. Farad. Soc.*, 1963, **59**, 1110-1113.
- [115] C. Baroncini; G. Latini; P. Pierpaoli, "Thermal Conductivity of Organic Liquid Binary Mixtures: Measurements and Prediction Method", *Int. J. Thermophys.*, 1984, **5**(4), 387-401.
- [116] S. G. Y. Li; G. C. Maitland; W. A. Wakeham, "The Thermal Conductivity of Benzene and Cyclohexane in the Temperature Range 36 – 90 °C at Pressures up to 0.33 MPa", *Int. J. Thermophys.*, 1984, **5**, No. 4, 351-365.
- [117] Y. Tanaka; T. Hase; H. Kubota; T. Makita, "Thermal conductivity of benzene and cyclohexane under high pressures", *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 1988, **92**(7), 770-776.
- [118] S. F. Voss; E. D. Sloan, "Thermal Conductivity and Heat Capacity of Synthetic Fuel Components", *Int. J. Thermophys.*, 1989, **10**(5), 1029-1040.
- [119] R. Tufeu; B. LeNeindre; P. Johannin, "Conductibilité thermique de quelques liquides", *C. R. Hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris*, 1966, **262**, 229.
- [120] R. Bachmann, "Liquid thermal conductivities of derivatives of benzene measured by an unsteady-state hot-wire method (in German)", *Warme-u. Stoffubert.*, 1969, **2**(3), 129-134.
- [121] G. G. Spirin, "Measurement of the Thermal Conductivity of Superheated Liquids (in Russian)", *Inz.-Fiz. Zhurnal*, 1978, **35**(3), 445-459.
- [122] S. R. Atalla; A. A. El-Sharkaway; F. A. Gasser, "Measurement of Thermal Properties of Liquids with an AC Heated-Wire Technique", *Int. J. Thermophys.*, 1981, **2**(2), 155-162.
- [123] K. Ogiwara; Y. Arai; S. Saito, "Thermal Conductivities of Liquids and their Mixtures for Hydrocarbons and Alcohols", *J. Chem. Eng. Jpn.*, 1985, **18**(3), 273-277.
- [124] E. Charitidou; C. Molidou; M. J. Assael, "The thermal Conductivity and Viscosity of Benzene", *Int. J. Thermophys.*, 1988, **9**(1), 37-45.
- [125] M. L. V. Ramires; F. J. Vieira dos Santos; U. V. Mardolcar; C. A. Nieto de Castro, "The thermal conductivity of benzene and toluene", *Int. J. Thermophys.*, 1989, **10**(5), 1005-1011.
- [126] A. A. Tarzimanov; F. D. Yuzmukhametov; F. R. Gavito; R. A. Sharafutdinov; N. Z. Shakirov, "Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Liquid Aromatic Hydrocarbons Undistorted by Radiation", *High Temperature* (English translation version), 2002, **40**(4), 524-530 (*Teplofizika Vysokikh Temperatur*, original version, 568-574).
- [127] R. A. Mustafae; D. M. Gabulov, "Experimental Study of the Thermal Conductivity of Aromatic Hydrocarbons at High Temperatures and Pressures (in Russian)", *Inzh.-Fiz. Zhurnal*, 1977, **33**(5), 857-863.
- [128] A. M. F. Palavra; W. A. Wakeham; M. Zalaf, "Thermal conductivity of ethylbenzene in the temperature range 31-84 °C at pressure up to 0.5 GPa", *High Temp. - High Pressures*, 1986, **18**(4), 405-410.

- [129] L. Riedel, "New measurement of thermal conductivity of organic liquids (in German)", *Chem. Ingr. Tech.*, 1951, **23**(13), 321-324.
- [130] Ya. M. Naziev; A. M. Gumbatov; A. S. Gasanov; A. A. Abasov, "Experimental study of the thermal conductivity of liquid binary mixtures of hexane with ortho-xylene (in Russian)". *Zhurnal Fiz. Khim.*, 1987, **61**(1), 36-39.
- [131] M. J. Assael; E. Charitidou; S. Avgoustiniatos, "The thermal Conductivity of Xylene Isomers in the Temperature Range 290-360 K", *Int. J. Thermophys.*, 1988, **9**(4), 501-510.
- [132] L. Riedel, "Thermal conductivity of liquids (German)", *Mitt. Kaltetechn. Inst. Reichforsch. Lebensmitt.* 1948, **No.22**, Muller-Verlag: Karlsruhe, 1-47.
- [133] R. A. Perkins; E. D. Sloan; M. S. Graboski, "Experimental Study of the Thermal Conductivity of Coal Liquefaction Products and Some Constituent Pure Compounds", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1986, **25**, 1016-1022.
- [134] K. D. Guseinov; B. M. Mirzoev; A. A. Gylmanov, "Experimental Study of Thermal Conductivity of Propylbenzene and Isopropylbenzene", *Zurnal Fiz. Khim.*, 1976, **50** 1995-1998.
- [135] H. L. Mason, "Thermal Conductivity of Some Industrial Liquids from 0 to 100 °C", *Trans. ASME*, 1954, **76**, 817-821.
- [136] Yu. L. Rastorguev; V. V. Pugach, "Thermal Conductivity of Organic Hydrocarbons under High Pressure", *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Neft Gaz*, 1971, **14**(2), 81-83.
- [137] W. Schaafs, "Molecular Acoustics. (2.1.2 Sound-velocity-in-liquids)", In *Landolt-Börnstein, New Series, Group II*, Vol.5; Hellwege, K.-H., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1967.
- [138] K. Tamura; M. K. Kumaran; C. J. Halpin; G. C. Benson, "Ultrasonic speeds and isentropic Compressibilities of Each of the Mixtures: (2-Ethylbutane-1-ol+an Isomer of Hexane) at 298.15 K", *J. Chem. Thermodyn.*, 1984, **16**, 145-152.
- [139] G. Tardajos; M. Diaz-Peña; E. Aicart, "Speed of Sound in Pure Liquids by a Pulse-echo-overlap Method", *J. Chem. Thermodyn.*, 1986, **18**, 683-689.
- [140] A. M. Awwad; A. M. North; R. A. Pethrick, "Packing and Conformational Contribution in Binary Liquid Mixtures", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1983, **79**, 2333-2341.
- [141] J. Nath, "Speed of Sound in and Isentropic Compressibilities of (*n*-Buthanol+ *n*-Pentane, or *n*-Hexane, or *n*-Heptane, or *n*-Octane, or 2,2,4-Trimethylpentane, or Carbon Tetrachloride) at  $T = 293.15$  K", *J. Chem. Thermodyn.*, 1997, **29**, 853-863.
- [142] J. Nath, "Speed of Sound in and Isentropic Compressibilities of (*n*-Buthanol+*n*-Pentane) at  $T = 298.15$  K, and (*n*-Butanol+*n*-Hexane, or *n*-Heptane, or *n*-Octane, or 2,2,4-Trimethylpentane) at  $T = 303.15$  K", *J. Chem. Thermodyn.*, 1998, **30**, 885-895.
- [143] Y. Wada; Y. Nagasaka; A. Nagashima, "Measurements and Correlation of the Thermal Conductivity of Liquid *n*-Paraffin Hydrocarbons and Their Binary and Ternary Mixtures", *Int. J. Thermophysics.* 1985, **6**, 251-265.
- [144] K. Héberger; "Empirical Correlation Equations Describing Retention Data of Hydrocarbons on Dinonylphthalate and Polyethyleneglycol 4000", *Chromatographia*, 1998, **25**, 725-930.
- [145] P. W. Scott; H. L. Finke; J. P. McCullough; M.E.Gross; J. F. Messerly; R. E. Pennington, "Thermodynamic properties in the solid, liquid and vapor states", *J. Am. Chem. Soc.* 1955, **77**, 4993-4998.
- [146] O. Haida; H. Suga; S. Seki, "Calorimetric study of the glassy state. XI. Plural glass transition phenomena of cyclohexen", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1977, **50**, 802-809.
- [147] D. R. Douslin; H. M. Huffman, "The heat capacities, heats of transition, heat of fusion and entropies of cyclopentane, methylcyclopentane, and methylcyclohexane", *J. Am. Chem Soc.*, 1946, **68**, 173-176.
- [148] S. C. Mraw; D. F. Naas-O'Rourke, "Thermodynamic properties of cyclohexane- $d_{12}$ :"



- low-temperature heat capacity and enthalpies of transition and fusion from accurate differential scanning calorimetry, and the entropy from spectroscopic results”, *J. Chem. Thermodynamics.*, 1980, **12**, 691-704.
- [149] I. B. Rabinovich; P. N. Nikolaev, “Isotopic effect in the specific heat of some deuterio compounds”, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 1962, **142**, 1335-1338.
- [150] W. V. Steele; A. Chirico; A. Nguyen; I. A. Hossenlopp; N. K. Smith, “Determination of some pure compound ideal-gas enthalpies of formation”, *AIChE Symposium Series 271*, 1989, **85**, 140-162.
- [151] W. V. Steele, “The standard enthalpies of formation of a series of C<sub>7</sub> bridged-ring hydrocarbons: norbornane, norbornene, nortricyclene, norbornadiene, and quadricyclane”, *J. Chem. Thermodynam.*, 1978, **10**, 919-927.
- [152] K. Kishimoto; H. Suga; S. Seki, “Calorimetric study of the glassy state. VIII. Heat capacity and relaxational phenomena of isopropylbenzene”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1973, **46**, 3020-3031.
- [153] J. -L. Fortier; G. C. Benson, “Excess heat capacities of binary mixtures of tetrachloromethane with some aromatic liquids at 298.15K”, *J. Chem Thermodynam.* , 1977, **9**, 1181-1188. & “Heat capacities of some binary aromatic hydrocarbon mixtures containing benzene or toluene”, *J. Chem. Eng. Data*, 1979, **24**, No.1, 34-37.
- [154] H. F. Weber, *Widermann’s Ann., Phys. Chem.*, 1880, **10**, 103 (original not seen).
- [155] J. F. Kurong, “Thermal Conductivity of Liquids”, *British Chem. Eng.* 1963, **8**, 356.
- [156] L. A. Robbins; C. L. Kingrea, “Estimate of Thermal Conductivity”, *Hydrocarbon Process. Pet. Refin.* 1962, **41**, 133-136.
- [157] H. Watanabe; D. J. Seong, “The Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Liquid *n*-Alkanes: C<sub>*n*</sub>H<sub>2*n*+2</sub> (*n* = 5 to 10) and Toluene”, *Int. J. Thermophysics.*, 2002, **23**, No.2, 337-356.
- [158] E. Charitidou; M. Dix; M. J. Assael; C. A. Nieto de Castro; W. A. Wakeham, “A Computer-Controlled Instrument for the Measurement of the Thermal Conductivity of Liquids”, *Int. J. Thermophys.*, 1987, **8**, No.5, 511-519.
- [159] B. Taxis; M. Zalaf; W. A. Wakeham, “Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of 308 – 360 K at Pressures up to 0.38 GPa”, *Int. J. Thermophys.*, 1988, **9**, No.1, 21-35.
- [160] M. L. V. Ramires; F. J. Viera dos Santos; U. V. Mardorcar; C. A. Nieto de Castro, “The Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Toluene and Benzene”, *Int. J. Thermophys.*, 1989, **10**, No.5, 1005-1011.
- [161] M. J. Assael; E. Karagiannidis; W. A. Wakeham, “Measurements of the Thermal Conductivity of R11 and R12 in the Temperature Ranges 250 – 340 K at Pressures Up to 30 MPa”, *Int. J. Thermophys.*, 1992, **13**, No.3, 735-751.
- [162] T. Yamada; T. Yaguchi; Y. Nagasaka; A. Nagashima, “Thermal conductivity of toluene in the temperature range 193 – 453 K”, *High Temp. High Press.*, 1993, **25**, 341-346.
- [163] M. L. V. Ramires; J. M. N. A. Fereila; C. A. Nieto de Castro; M. Dix; W. A. Wakeham, “The Thermal Conductivity of Toluene and Water”, *Int. J. Thermophys.*, 1993, **14**, 1119-1130.
- [164] H. Watanabe; H. Kato, “Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Twenty-Nine Liquids: Alkenes, Cyclic (Alkanes, Alkenes, Alkadienes, Aromatics), and Deuterated Hydrocarbons”, *J. Chem. Eng. Data*, 2004, **49**, No.4, 809-825.
- [165] S. G. Y. Li; G. C. Maitland; W. A. Wakeham, “The Thermal Conductivity of Benzene and Cyclohexane in the Temperature Range 36 – 90 °C at Pressures up to 0.33 MPa”, *Int. J. Thermophys.*, 1984, **5**, No. 4, 351-365.
- [166] E. Charitidou; Ch. Molidou; M. J. Assael, “The Thermal Conductivity and Viscosity of Benzene”, *Int. J. Thermophys.*, 1988, **9**, No. 1, 37-45.
- [167] *Recommended Reference Materials for the Realization of Physico-Chemical Properties*, ed. by K. N. Marsh, Blackwell Scientific, London, 1986.

## 付録 1 4 端子回路網理論の熱物性値測定法への適用

### A 1.1 フラッシュ加熱法による熱拡散率の測定

#### A1.1.1 平行平板モデル

本論文(2章:2.2.3項)に述べた図2.4に示す長さ(又は厚さ) $l$ の円筒に対する具体的な例として,固体の熱物性測定法として用いられるフラッシュ加熱法による熱拡散率測定を考える[A1.1]。同図において添字1で示す端面(左側面)を表面,添字2で示す端面(右側面)を裏面とする。レーザパルス等により表面をフラッシュ加熱し,表面及び裏面の温度応答を考える。このモデルを表す4端子回路では,それぞれの端子は熱的インピーダンス $1/h_1$ 及び $1/h_2$ で終端される。表面の $1/h_1$ はパルス状の熱 $\tilde{Q}(s)=Q_0$ を吸収する役割と加熱終了後は表面から外界へ熱を放散する熱伝達抵抗であり(熱伝達抵抗 $1/h_1$ が零であれば,表面で試料は熱を吸収せず,熱伝達抵抗 $1/h_2$ が零であれば裏面の温度は初期状態のままとなる),裏面の $1/h_2$ も同様に外界への熱放散の熱伝達抵抗である。通常は $1/h_2 \rightarrow \infty$ (すなわち裏面は断熱されている $h_2 \rightarrow 0$ )と仮定する人が多い。全熱エネルギー $Q_0$ のフラッシュは強制熱流源として表面に投入されるが,解析を理解しやすくするため,その等価回路として駆動温度源 $Q_0/h_1$ で置き換える。このようなパルス状の温度源が4端子回路の端子1に加わったとき,測定する温度応答として,加熱側表面の温度 $\Delta\tilde{T}_1(s)$ (熱反射応答)と裏面側の $\Delta\tilde{T}_2(s)$ (熱透過応答)の2つの応答を求める。回路行列式は,

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \Delta\tilde{T}_1 \\ \tilde{Q}_1 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} A_1 & B \\ C & A_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta\tilde{T}_2 \\ \tilde{Q}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cosh\theta & Z_h \sinh\theta \\ \sinh\theta / Z_h & \cosh\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta\tilde{T}_2 \\ \tilde{Q}_2 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cosh\theta & \sinh\theta / \sqrt{sC_0'\lambda_0} \\ \sqrt{sC_0'\lambda_0} \sinh\theta & \cosh\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta\tilde{T}_2 \\ \tilde{Q}_2 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{AI-1})$$

で与えられる。すなわち,

$$\Delta\tilde{T}_1(s) = \cosh\theta \cdot \Delta\tilde{T}_2(s) + (\sinh\theta / \sqrt{sC_0'\lambda_0}) \tilde{Q}_2(s) \quad (\text{AI-2})$$

$$\tilde{Q}_1(s) = \sqrt{sC_0'\lambda_0} \sinh\theta \cdot \Delta\tilde{T}_2(s) + \cosh\theta \cdot \tilde{Q}_2(s) \quad (\text{AI-3})$$

であり,端子1及び2で次式が成立する。

$$\tilde{Q}(s) / h_1 = (1/h_1) \tilde{Q}_1(s) + \Delta\tilde{T}_1(s) \quad (\text{AI-4})$$

$$\Delta\tilde{T}_2(s) = (1/h_2) \tilde{Q}_2(s) \quad (\text{AI-5})$$

上記の4式から，次式が導かれる。

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \tilde{T}_1(s)}{Q_0} &= \frac{\cosh \theta + \{h_2 / \sqrt{s C_0' \lambda_0}\} \sinh \theta}{\{(h_1 + h_2) \cosh \theta + [(h_1 h_2 / \sqrt{s C_0' \lambda_0}) + \sqrt{s C_0' \lambda_0}] \sinh \theta\}} \\ &= \frac{\lambda_0 \sqrt{\frac{s}{\kappa_0} + \frac{2\nu_0}{a}} \cdot \cosh \left( l \sqrt{\frac{s}{\kappa_0} + \frac{2\nu_0}{a}} \right) + h_2 \cdot \sinh \left( l \sqrt{\frac{s}{\kappa_0} + \frac{2\nu_0}{a}} \right)}{(h_1 + h_2) \lambda_0 \sqrt{\frac{s}{\kappa_0} + \frac{2\nu_0}{a}} \cdot \cosh \left( l \sqrt{\frac{s}{\kappa_0} + \frac{2\nu_0}{a}} \right) + \left[ h_1 \cdot h_2 + \lambda_0^2 \left( \frac{s}{\kappa_0} + \frac{2\nu_0}{a} \right) \right] \cdot \sinh \left( l \sqrt{\frac{s}{\kappa_0} + \frac{2\nu_0}{a}} \right)} \end{aligned} \quad (\text{AI-6})$$

及び

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \tilde{T}_2(s)}{Q_0} &= \frac{1}{\{(h_1 + h_2) \cosh \theta + [(h_1 h_2 / \sqrt{s C_0' \lambda_0}) + \sqrt{s C_0' \lambda_0}] \sinh \theta\}} \\ &= \frac{\lambda_0 \sqrt{\frac{s}{\kappa_0} + \frac{2\nu_0}{a}}}{(h_1 + h_2) \lambda_0 \sqrt{\frac{s}{\kappa_0} + \frac{2\nu_0}{a}} \cdot \cosh \left( l \sqrt{\frac{s}{\kappa_0} + \frac{2\nu_0}{a}} \right) + \left[ h_1 \cdot h_2 + \lambda_0^2 \left( \frac{s}{\kappa_0} + \frac{2\nu_0}{a} \right) \right] \cdot \sinh \left( l \sqrt{\frac{s}{\kappa_0} + \frac{2\nu_0}{a}} \right)} \end{aligned} \quad (\text{AI-7})$$

となる。ここで，

$$jX = l \sqrt{(s/\kappa_0) + (2\nu_0/a)}, \quad [j = \sqrt{-1}] \quad (\text{AI-8})$$

と置くと，式 (AI-6) 及び (AI-7) は，

$$\tan X_m = 2X_m Y_r / (X_m^2 - Y_r^2) \quad (\text{AI-9})$$

で共通の ( $m$  番目の) 極 (留数) をもつ。また補足として，

$$\cos X_m = (-1)^m \{(X_m^2 - Y_r^2) / (X_m^2 + Y_r^2)\}, \quad \sin X_m = (-1)^m \{2X_m Y_r / (X_m^2 + Y_r^2)\} \quad (\text{AI-10})$$

が成立している。

$$Y_r = h_r l / \lambda_0 \quad (\text{AI-11})$$

は試料の厚さ (長さ) を代表寸法にとった試料表面 ( $r=1$ ) 及び裏面 ( $r=2$ ) からの熱流失を表す Biot 数で，

$$Y_0 = h_0 a / \lambda_0 = \nu_0 a \quad (\text{AI-12})$$

は試料の半径を代表寸法にとった円周側面から周囲（円筒の場合半径方向）への熱の流失を表す Biot 数である。

パルス加熱やステップ加熱を用いた非定常法による熱物性値測定では，時間を変数としたインパルス又はステップ応答関数  $F(t)$  が必要で， $F(t)$  はそれらの伝達関数（伝達イミッタンス） $\tilde{F}(s)$  の逆ラプラス変換  $L^{-1}$  を意味する [A1.2]。

$$\tilde{F}(s) = L\{F(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-st} F(t) dt, \quad F(t) = L^{-1}\{\tilde{F}(s)\} = (1/2\pi j) \int_{0-j\infty}^{0+j\infty} e^{ts} \tilde{F}(s) ds \quad (\text{AI-13})$$

式 ( AI-6 ) 及び ( AI-7 ) の時間変数での表現であるラプラス逆変換  $\Delta T_1(t)$  及び  $\Delta T_2(t)$  の誘導は複雑であるが， $h_1=h_2=0$  及び  $\nu_0=0$  の場合の解析解は容易に求められ次式で与えられる ( [A1.3] の p.361 )。

$$\Delta T_1 = \Delta T_M [1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \exp\{-m^2(t/t_0)\}] \quad (\text{AI-14})$$

$$\Delta T_2 = \Delta T_M [1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp\{-m^2(t/t_0)\}] \quad (\text{AI-15})$$

ここで， $\Delta T_M = Q_0 / (\pi a^2 l C_0)$  は系に熱損失がないときの試料の  $t \rightarrow \infty$  における到達温度である。上記の式が一般に用いられている薄板の表面を一様にフラッシュ加熱したときの加熱表面及び裏面のそれぞれの温度応答を表す式として，通常の場合測定に用いる原理式となっている。しかしより現実のモデルは， $h_1 = h_2 = h_r \neq 0$  であって， $\nu_0=0$  の場合の式 ( AI-6 ) 及び ( AI-7 ) に対するラプラス変換は留数の条件 ( AI-9 ) 式を満たす  $X_m$  を用いて以下のように導かれる [A1.4]。

$$\Delta T_1 = \Delta T_M \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m A_m \exp\{-(X_m / \pi)^2(t/t_0)\} \quad (\text{AI-16})$$

$$\Delta T_2 = \Delta T_M \sum_{m=0}^{\infty} A_m \exp\{-(X_m / \pi)^2(t/t_0)\} \quad (\text{AI-17})$$

ここで，上式における  $t_0 = (l/\pi)^2 / \kappa_0$  は系の熱伝達特性時間で， $A_m$  は  $X_m$  を用いて以下で与えられる ( Cape ら [A1.4] の計算の誤りを正した Josell ら [A1.5] の結果を用いる )。

$$A_m = (-1)^m 2 \cdot \{X_m^2 + 2Y_r + Y_r^2\}^{-1} \quad (\text{AI-18})$$

ラプラス変換の公式として，

$$L^{-1}\{\tilde{F}(s)\} = F(t) \quad \Rightarrow \quad L^{-1}\{\tilde{F}(s + \xi)\} = \exp\{-\xi t\} F(t) \quad (\text{AI-19})$$

が成立する [A1.2]。ここで  $\xi=2\nu_0\kappa_0/a(=2h_0aC_0)$  とすれば，式 (AI-16)，(AI-17) を  $f(t)$  とし  
て， $h_1\neq 0$ ， $h_2\neq 0$  及び  $\nu_0\neq 0$  とした場合の式 (AI-6) 及び (AI-7) に対する温度応答式が  
次のように導かれる。

$$\Delta T_1 = \Delta T_M \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m A_m \exp\{-\Phi_m(t/t_0)\} \quad (\text{AI-20})$$

$$\Delta T_2 = \Delta T_M \sum_{m=0}^{\infty} A_m \exp\{-\Phi_m(t/t_0)\} \quad (\text{AI-21})$$

$$\Phi_m = (X_m/\pi)^2 + (l/\pi)^2(2\nu_0/a) = (X_m/\pi)^2 + 2 \cdot (l/\pi a)^2 Y_0 \quad (\text{AI-22})$$

上記の応答式は平板状試料のパルス加熱を行って表面の温度応答を測定する熱反射  
法及び裏面の温度応答を測定する熱透過法による熱拡散率測定技術の基本式を与える  
もので，平板に平行な方向に熱の消散がある場合を含めた一般式となっている。この  
式は Cape と Lehman が異なった解析方法で導いたものに等しいが [A1.3]，4 端子回路  
網理論及ラプラス変換に関する関係式 (AI-19) の適用は簡潔で明瞭な手法として優れ  
ている。

#### A1.1.2 3層モデルに対する近似的解析

フラッシュランプ(又はレーザーパルス)

加熱法による熱拡散率測定のためには，  
試料の表面から試料へ熱を吸収させる必  
要がある。このために表面に光を吸収さ  
せ，さらに温度上昇を非接触による放射  
测温を行うために，試料表面は吸収率・  
放射率を大きくする黒化処理が行われる。

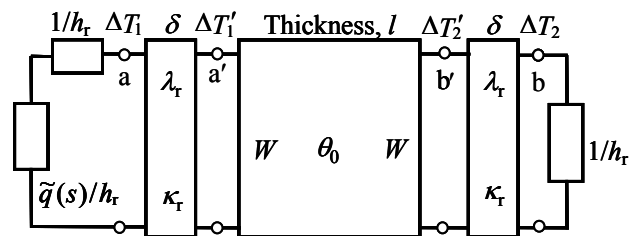


図 AI.1 平行平板 3層モデル

また同様にして，高温融体を 2 枚の壁で挟んだ 3 層モデルを用いて熱拡散率の測定が  
行われる [A1.6,A1.7]。この黒化膜の影響や 3 層モデルでの高温融体の測定に対する応答  
関数を解析的に求めることは困難である。ここでは 4 端子回路網の適用によって近似  
的な解析解として応答関数を求める。

図 A1.1 は表面に黒化皮膜加工を行うか又は薄い壁で試料層をサンドイッチ状にした  
3 層モデルを示している。この図では便宜的に薄膜の層の熱伝導率を  $\lambda_r$ ，熱拡散率を  
 $\kappa_r=\lambda_r/(c_p\rho)_r$ ，厚さを  $\delta$  とする。この薄膜層(第 1 層，第 3 層)のみを取り出して伝送行列  
で示すと，

$$\begin{pmatrix} A_1 & B \\ C & A_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cosh(\sqrt{s/\kappa_r}\delta) & (1/\sqrt{s(c_p\rho)_r\lambda_r})\sinh(\sqrt{s/\kappa_r}\delta) \\ \sqrt{s(c_p\rho)_r\lambda_r}\sinh(\sqrt{s/\kappa_r}\delta) & \cosh(\sqrt{s/\kappa_r}\delta) \end{pmatrix} \quad (\text{AI-23})$$

となり，これに等価な T 字型 4 端子回路は図 AI.2 に示すように回路定数  $Z_A, Z_B$  を用いて表現できる。

$$Z_A/2 = \tanh(\theta_r/2)/\sqrt{s(c_p\rho)_r\lambda_r} \approx \delta/2\lambda_r \quad (\text{AI-24})$$

$$Z_B = \text{sech}(\theta_r)/\sqrt{s(c_p\rho)_r\lambda_r} \approx 1/\{s(c_p\rho)_r\delta\} \quad (\text{AI-25})$$

$$\theta_r = \sqrt{s/\kappa_r}\delta \quad (\text{AI-26})$$

この等価回路の  $Z_A$  及び  $Z_B$  は厳密に正しい表現であるが，この層が熱的に十分に薄い ( $\theta_r \ll 1$ ) と見なし，その近似値として熱抵抗  $\delta/2\lambda_r$  及び熱容量  $(c_p\rho)_r\delta$  で置き換える。

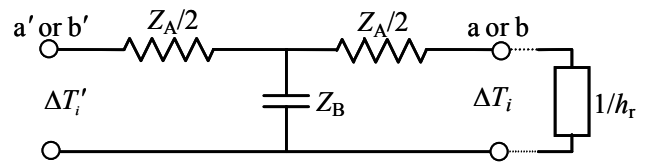


図 AI.2 薄膜部分の熱伝導等価回路

フラッシュ加熱による測定試料の試料

表面の温度応答は，黒化膜又は容器壁のないとき， $\Delta T_1$  及び  $\Delta T_2$  で，この皮膜又は壁が設定されたときの表裏の温度差を近似的に求める。

この温度差を  $\delta T_i(t) = \Delta T_i'(t) - \Delta T_i(t)$  と表し，このとき図(薄膜層)で示すように温度の出力面は熱抵抗  $1/h_r$  で終端されている。電気回路の電圧比が直列インピーダンス比で表されるのと同様にして，温度の比は熱抵抗の比で計算できる。

$$\begin{aligned} \Delta T_i(t)/\Delta T_i'(t) &= \Delta T_i(t)/\{\Delta T_i(t) + \delta T_i(t)\} \cong 1 - \delta T_i(t)/\Delta T_i(t) \\ &= 1 - \{1 - (\delta^2/2\kappa_r)\} (h_r\delta/2\lambda_r + 1)s + h_r\delta/\lambda_r \end{aligned} \quad (\text{AI-27})$$

温度差  $\delta T_i(t)$  が小さいと見なして，この演算子に式 (AI-20) 及び (AI-21) を作用させる。すなわち，

$$\delta T_i(t) \cong \frac{h_r\delta}{\lambda_r} \Delta T_i(t) + \frac{\delta^2}{2\kappa_r} \left(1 + \frac{h_r\delta}{2\lambda_r}\right) \frac{\partial}{\partial t} \Delta T_i(t) \quad (\text{AI-28})$$

が導かれる。このようにして， $\delta T_1$  及び  $\delta T_2$  が計算できる。ここでの結論は，実際に測定する a, b 面での温度応答は， $\Delta T_1 = \Delta T_1' + \delta T_1 + \delta T_2$ ， $\Delta T_2 = \Delta T_2' - \delta T_1 - \delta T_2$  となる。

$$\Delta T_1(t) = \Delta T_M \sum_{m=0}^{\infty} \left[ (-1)^m + \left\{ 1 + (-1)^m \right\} \left\{ \frac{h_r \delta}{\lambda_r} - \Phi_m \cdot \frac{\delta^2}{2\kappa_r t_0} \left( 1 + \frac{h_r \delta}{2\lambda_r} \right) \right\} \right] \times A_m \exp \left\{ -\Phi_m \left( \frac{t}{t_0} \right) \right\} \quad (\text{AI-29})$$

$$\Delta T_2(t) = \Delta T_M \sum_{m=0}^{\infty} \left[ 1 - \left\{ 1 + (-1)^m \right\} \left\{ \frac{h_r \delta}{\lambda_r} - \Phi_m \cdot \frac{\delta^2}{2\kappa_r t_0} \left( 1 + \frac{h_r \delta}{2\lambda_r} \right) \right\} \right] \times A_m \exp \left\{ -\Phi_m \left( \frac{t}{t_0} \right) \right\} \quad (\text{AI-30})$$

上式が試料両面に黒化膜又は試料層に比べ薄い容器壁に挿まれた1次元フラッシュ加熱によるパルス入射面の熱反射及び裏面の熱透過温度応答を与える式となる。

### A1.1.3 加熱パルスに時間幅がある場合の補正

通常の解析ではパルスは理想的インパルスであるが、実際には時間幅がある。フラッシュ加熱に用いるパルスの分布を方形波、三角波、その他様々な形に仮定して、その有限な幅が測定に及ぼす影響を現象論的に検討している。Capeらはパルスの分布を立ち上がりが垂直で右下がりの鋸歯状パルスを仮定し、パルスの幅と試料の(フーリエ数を定義する)熱伝達特性時間の関係が測定に及ぼす影響を調べ、影響を無

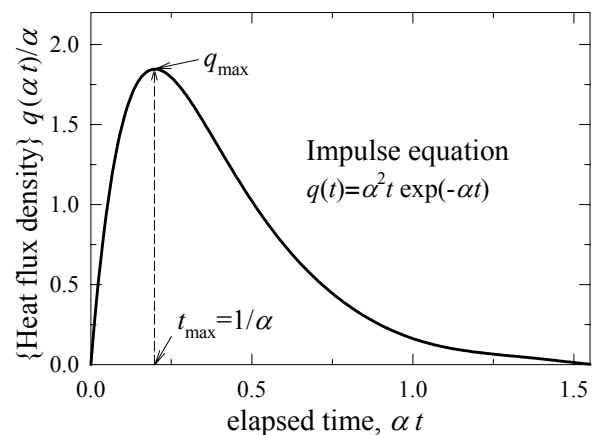


図 A1.3 代表的なインパルス波形

視できる条件を求めている [A1.4]。これに対して安積及び高橋は任意の波形をもったパルスを時間積分して、時間軸に対する重心の時刻  $t_g$  を時刻の原点  $t=0$  とおくことで測定値の偏りを許容範囲以下に小さくできるとしている [A1.8]。しかしこの影響についていずれの研究においても明解な解析はされておらず、パルス幅の影響を考慮した応答式を誘導した研究は見当たらない。したがってこの検討は非常に有意義である。

パルスの時間分布には様々な形のものが想定されるが、最も実際のモデルに近いと見なせる波形は図 A1.3 で図示される次式で表現できる分布である。

$$q(t) = \alpha^2 t \exp(-\alpha t) \quad (\text{AI-31})$$

この分布関数の面積は1で、そのラプラス変換は、 $\alpha^2/(s+\alpha)^2$  で与えられる。このパルス波形  $q(t)$  で加熱された応答関数(観測される実際の波形)を  $g(t)$  としたときの様子を模式的に示すと、図 A1.4 のようになる。ここで、 $F(s)$  は測定系の伝達関数でその逆ラ

プラス変換（インパルス応答関数）は  $f(t)$  である。すなわち，理想的な実験であれば，応答関数として  $f(t)$  が測定されるのであるが，パルスの時間幅の影響により  $g(t)$  が測定される（こ

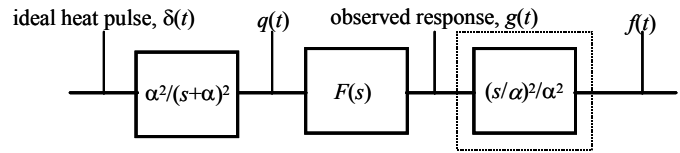


図 AI.4 時間幅のあるパルス  $q(t)$  で加熱したときの応答  $g(t)$  関数

のラプラス変換を  $G(s)$  とする)。したがってこの理想的なパルス加熱による応答  $f(t)$  から実際に得られる応答  $g(t)$  を求めることを考える。図 AI.4 から理解できるように，応答関数  $f(t)$  は，実際の測定関数  $g(t)$  にパルス関数の逆数フィルター  $(s+\alpha)^2/\alpha^2$  を作用させれば求まる。

$$F(s) = \{(s+\alpha)^2/\alpha^2\} \cdot G(s) = (1/\alpha^2)(s^2 + 2\alpha s + \alpha^2) \quad (\text{AI-32})$$

時間の関数としての表現では次式となる。

$$f(t) = (1/\alpha^2)(s^2 + 2\alpha s + \alpha^2)g(t) \equiv \frac{1}{\alpha^2} \frac{\partial^2 g(t)}{\partial t^2} + \frac{2}{\alpha} \frac{\partial g(t)}{\partial t} + g(t) \quad (\text{AI-33})$$

ここで， $\Delta \equiv \{(1/\alpha)^2 \partial^2/\partial t^2 + (2/\alpha) \partial/\partial t\}$  とおくと， $\Delta g(t) = f(t) - g(t) = \Delta f(t) - \Delta^2 f(t) + \Delta^3 f(t) - \Delta^4 f(t) + \dots$  となって，補正式は第 1 項  $\Delta f(t)$  と第 2 項  $\Delta^2 f(t)$  のうちの  $(1/\alpha^2)$  の比例項を考慮すれば十分である。すなわち  $f(t) = \Delta T_1$  又は  $= \Delta T_2$  として，実験データを

$$g(t) \equiv f(t) - \{(2/\alpha) \partial/\partial t - (3/\alpha)^2 \partial^2/\partial t^2\} f(t) \quad (\text{AI-34})$$

に当てはめれば良い。このようにして，有限幅のパルスで加熱したときの熱反射（加熱面）の応答温度は，

$$\Delta T_1(t) = \Delta T_M \sum_{m=0}^{\infty} \left[ (-1)^m + \{1 + (-1)^m\} \left\{ \frac{h_r \delta}{\lambda_r} - \Phi_m \cdot \frac{\delta^2}{2\kappa_r t_0} \left( 1 + \frac{h_r \delta}{2\lambda_r} \right) \right\} \right] \times \left\{ 1 + \frac{2}{\alpha t_0} \Phi_m + \frac{3}{(\alpha t_0)^2} \Phi_m^2 \right\} \times A_m \exp \left\{ -\Phi_m \left( \frac{t}{t_0} \right) \right\} \quad (\text{AI-35})$$

で与えられ，熱透過（裏面）の応答温度は，

$$\Delta T_2(t) = \Delta T_M \sum_{m=0}^{\infty} \left[ 1 - \{1 + (-1)^m\} \left\{ \frac{h_r \delta}{\lambda_r} - \Phi_m \cdot \frac{\delta^2}{2\kappa_r t_0} \left( 1 + \frac{h_r \delta}{2\lambda_r} \right) \right\} \right] \times$$



$$\left\{ 1 + \frac{2}{\alpha t_0} \Phi_m + \frac{3}{(\alpha t_0)^2} \Phi_m^2 \right\} \times A_m \exp \left\{ -\Phi_m \left( \frac{t}{t_0} \right) \right\} \quad (\text{AI-36})$$

として求められる。これらが試料表面及び側面から熱流失があり，パルス幅のある1次元フラッシュ加熱法による熱反射温度応答及び熱透過温度応答を与える一般式となる。

上記はパルス波形が式(AI-31)で与えられる場合であるが，モードロックレーザによるパルス列による加熱実験が行われる場合があるが，このときの波形は，ガウス分布型のパルスに近いと考えられる。この場合についても同様の方法で解析することが可能であるが，ガウス分布型の波形は，その分布の中心時刻に対して対称となっているので，ラプラス変換が対象とする因果関数(時間が正のみで値をもち，負の場合には零となる)として取り扱えない。この場合には，時間軸の正負にまたがって定義されるフーリエ変換によって解析する必要がある。ここではこの解析を省略する。

## A 1.2 同心円筒系モデルへの適用

### A1.2.1 同軸二重円筒における径方向への熱伝導の解析

円筒座標系(軸対象)における非定常熱伝導問題として，図 AI.5 に示すように，内半径が  $a$ ，外半径が  $b$  である同軸円筒状物体の径方向の熱伝導を考える[A1.9]。(軸方向には熱流がないとして)中心から半径  $r$  の円筒面での熱伝導方程式は， $\lambda$ ， $C$  を円筒物体の熱伝導率及び体積熱容量とし，その円筒面の温度変動を  $\Delta T(t, r)$ ，円筒面の単位長さあたりを(均一に)通過する熱流束  $Q(t, r)$  とすると次式が成立する。

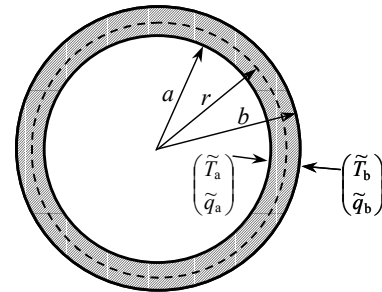


図 AI.5 内外半径  $a$  及び  $b$  の円筒断面

$$-\frac{\partial \Delta T(t, r)}{\partial r} \cdot dr = \frac{1}{2\pi r \lambda} Q(t, r) \cdot dr \quad (\text{AI-37})$$

$$-\frac{\partial Q(t, r)}{\partial r} \cdot dr = 2\pi r C \frac{\partial \Delta T(t, r)}{\partial t} \cdot dr \quad (\text{AI-38})$$

ここで，第2章(2.3.3節)で述べたのと同じ方法として，半径  $a$  の内表面の温度変動をラプラス変換の形式に従って  $\Delta\tilde{T}_a(s)$ ，熱流束を  $\tilde{Q}_a(s)$ ，半径  $b$  の表面のそれらを  $\Delta\tilde{T}_b(s)$  及び  $\tilde{Q}_b(s)$  としたとき，この同軸円環物体は，図 A1.6

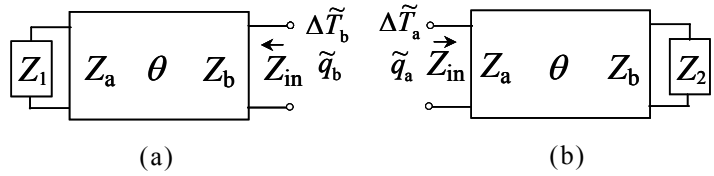


図 A1.6 円筒壁の熱伝導を表す 4 端子回路。(a) 円筒内部に物質が充填されているときの外壁から内部を覗いた場合，(b) 円筒外部に物質が充填されているときの内壁から外部を見た場合

に示すように  $r = a$  及び  $r = b$  の 2 つの内外円筒面を熱伝導の端子とする四端子回路で表現できる。

$$\begin{pmatrix} \Delta\tilde{T}_a \\ \tilde{Q}_a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{Z_a/Z_b} \cosh\theta & \sqrt{Z_a/Z_b} \sinh\theta \\ \sinh\theta/\sqrt{Z_a/Z_b} & \sqrt{Z_b/Z_a} \cosh\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta\tilde{T}_b \\ \tilde{Q}_b \end{pmatrix} \quad (\text{AI-39})$$

ここで， $Z_a$  は内面  $a$  から外側を見たときの映像インピーダンス， $Z_b$  は外面  $b$  から内側を見たときの映像インピーダンスで， $\theta$  は  $a$ ， $b$  面間を熱又は温度変動が伝わる時の映像伝播定数である。この式のパラメータは，( AI-37 )，( AI-38 ) 式を境界条件に従って，連立方程式を解くことで求められる。

記号  $X, Y, U, W$  を次のように定義する。

$$X = I_0(qb)K_1(qa) + K_0(qb)I_1(qa) \quad (\text{AI-40})$$

$$Y = I_1(qb)K_0(qa) + K_1(qb)I_0(qa) \quad (\text{AI-41})$$

$$U = I_1(qb)K_1(qa) - K_1(qb)I_1(qa) \quad (\text{AI-42})$$

$$W = I_0(qb)K_0(qa) - K_0(qb)I_0(qa) \quad (\text{AI-43})$$

ここで， $I_0, I_1$  は第一種， $K_0, K_1$  は第二種のそれぞれ第 0 次，第 1 次の変形 Bessel 関数である。またその変数は  $q = \sqrt{s/\kappa}$ ，( $\kappa = \lambda/c_p\rho$ ) で与えられ，このときの映像パラメータは次のように求められる。

$$Z_a = \frac{1}{2\pi a\lambda} \left( \frac{Y \cdot W}{X \cdot U} \right)^{1/2}, \quad Z_b = \frac{1}{2\pi b\lambda} \left( \frac{X \cdot W}{Y \cdot U} \right)^{1/2} \quad (\text{AI-44a})$$

$$\tanh\theta = \left( \frac{U \cdot W}{X \cdot Y} \right)^{1/2}, \quad \text{ここで，} \lambda = q\lambda = \sqrt{c_p\rho\lambda s} \quad (\text{AI-44b})$$

ここで，上式の要素  $X, Y, U, W$  の近似式表現を求めるために， $m = (a+b)/2$ ， $l = b-a$ ， $\varepsilon = l/m$

と置く。関数  $I_0, I_1, K_0, K_1$  は級数に展開されるが、収束条件によって、変数が大きい場合と小さい場合に別れる。

(a) 複素変数  $qa$  及び  $qb$  が小さい領域(すなわち  $\tau=kt/m^2$  が大きい場合)

$$X = \frac{1}{qa} + \frac{\varepsilon}{2} \left\{ ql + \frac{1}{12} (ql)^3 \right\} + \frac{\varepsilon^2}{12} ql + \frac{\varepsilon^3}{12ql}$$

$$\text{or } X = \frac{1}{qm} \left[ 1 + \frac{\varepsilon}{2} + \frac{\varepsilon^2}{2} \left\{ \frac{1}{2} + (qm)^2 \right\} + \frac{\varepsilon^3}{4} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{3} (qm)^3 \right\} + \frac{\varepsilon^4}{12} \left\{ (qm)^2 + (qm)^4 \right\} + \dots \right] \quad (\text{AI-45})$$

$$Y = \frac{1}{qb} + \frac{\varepsilon}{2} \left\{ ql + \frac{1}{12} (ql)^3 \right\} - \frac{\varepsilon^2}{12} ql + \frac{\varepsilon^3}{12ql}$$

$$\text{or } Y = \frac{1}{qm} \left[ 1 - \frac{\varepsilon}{2} + \frac{\varepsilon^2}{2} \left\{ \frac{1}{2} + (qm)^2 \right\} - \frac{\varepsilon^3}{4} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{3} (qm)^3 \right\} + \frac{\varepsilon^4}{12} \left\{ (qm)^2 + (qm)^4 \right\} + \dots \right] \quad (\text{AI-46})$$

$$U = \varepsilon \left\{ 1 + \frac{1}{6} (ql)^2 + \frac{1}{128} (ql)^4 \right\} + \frac{\varepsilon^3}{4} \left\{ 1 + \frac{2}{15} (ql)^2 \right\} + \frac{\varepsilon^5}{16} + \dots$$

$$\text{or } U = \varepsilon + \frac{\varepsilon^3}{4} \left\{ 1 + \frac{2}{3} (qm)^2 \right\} + \frac{\varepsilon^5}{16} \left\{ 1 + \frac{8}{15} (qm)^2 + \frac{2}{15} (qm)^4 \right\} + \dots \quad (\text{AI-47})$$

$$W = \varepsilon \left\{ 1 + \frac{1}{6} (ql)^2 + \frac{1}{120} (ql)^4 \right\} + \frac{\varepsilon^3}{4} \left\{ 1 + \frac{1}{15} (ql)^2 \right\} + \frac{\varepsilon^5}{80} + \dots$$

$$\text{or } W = \varepsilon + \frac{\varepsilon^3}{4} \left\{ \frac{1}{3} + \frac{2}{3} (qm)^2 \right\} + \frac{\varepsilon^5}{16} \left\{ \frac{1}{5} + \frac{4}{15} (qm)^2 + \frac{2}{15} (qm)^4 \right\} + \dots \quad (\text{AI-48})$$

このとき、映像インピーダンスは、

$$Z_a = \frac{1}{2\pi\sqrt{ab}A} \left[ 1 + \frac{\varepsilon}{3} (ql)^2 - \frac{\varepsilon^2}{6} \left\{ 1 - \frac{1}{15} (ql)^2 \right\} - \frac{\varepsilon^3}{18} \left\{ (ql)^2 + \frac{1}{15} (ql)^4 \right\} - \frac{\varepsilon^4}{120} + \dots \right]^{1/2}$$

$$\text{or } Z_a = \frac{1}{2\pi\sqrt{ab}A} \left[ 1 - \frac{\varepsilon^2}{6} + \frac{\varepsilon^3}{3} (qm)^2 - \frac{\varepsilon^4}{120} \left\{ 1 - \frac{4}{3} (qm)^2 \right\} + \frac{\varepsilon^5}{18} (qm)^2 + \dots \right]^{1/2} \quad (\text{AI-49})$$

$$Z_b = \frac{1}{2\pi\sqrt{ab}A} \left[ 1 - \frac{\varepsilon}{3} (ql)^2 - \frac{\varepsilon^2}{6} \left\{ 1 - \frac{1}{15} (ql)^2 \right\} + \frac{\varepsilon^3}{18} \left\{ (ql)^2 + \frac{1}{15} (ql)^4 \right\} - \frac{\varepsilon^4}{120} + \dots \right]^{1/2}$$

$$\text{or } Z_b = \frac{1}{2\pi\sqrt{ab}A} \left[ 1 - \frac{\varepsilon^2}{6} - \frac{\varepsilon^3}{3} (qm)^2 - \frac{\varepsilon^4}{120} \left\{ 1 - \frac{4}{3} (qm)^2 \right\} - \frac{\varepsilon^5}{18} (qm)^2 + \dots \right]^{1/2} \quad (\text{AI-50})$$

となる。またそれらの積及び比の平方根は以下のようなになる。

$$\sqrt{Z_a Z_b} = \frac{1}{2\pi\sqrt{ab}A} \left[ 1 - \frac{\varepsilon^2}{6} \left\{ 1 - \frac{1}{15}(ql)^2 \right\} - \frac{\varepsilon^4}{120} \right]^{1/2}$$

or  $\sqrt{Z_a Z_b} = \frac{1}{2\pi\sqrt{ab}A} \left[ 1 - \frac{\varepsilon^2}{6} - \frac{\varepsilon^4}{120} \left\{ 1 - \frac{4}{3}(qm)^2 \right\} \right]^{1/2}$  (AI-51)

$$\sqrt{\frac{Z_a}{Z_b}} \cong \left\{ 1 + \frac{\varepsilon}{3}(ql)^2 \right\}^{1/2} \quad \text{or} \quad \cong \left\{ 1 + \frac{\varepsilon^3}{3}(qm)^2 \right\}^{1/2} \quad (\text{A1-52})$$

$$\sqrt{\frac{Z_b}{Z_a}} \cong \left\{ 1 - \frac{\varepsilon}{3}(ql)^2 \right\}^{1/2} \quad \text{or} \quad \cong \left\{ 1 - \frac{\varepsilon^3}{3}(qm)^2 \right\}^{1/2} \quad (\text{AI-53})$$

また影像伝播定数  $\theta$  は次式で表される。

$$\tanh \theta = ql \left[ 1 - \frac{\varepsilon^2}{6} \left\{ 1 - 2 \cdot (qm)^2 \right\} + \frac{\varepsilon^4}{360} \left\{ \frac{49}{4} + 57(qm)^2 + 48(qm)^4 \right\} + \dots \right]$$

or  $\tanh \theta = ql \left[ 1 - \frac{1}{3}(ql)^2 + \frac{2}{15}(ql)^4 + \frac{\varepsilon^2}{6} \left\{ 1 + \frac{57}{60}(ql)^2 \right\} + \frac{49\varepsilon^4}{1440} + \dots \right]$  (AI-54)

この伝播定数は,  $\varepsilon = 0$  で,  $\tanh \theta = \tanh ql$  となって, 前節の一次元の伝熱問題に帰着する。

(b) 複素変数  $qa$  及び  $qb$  が大きい領域(すなわち  $\tau = \kappa t/m^2$  が小さい場合)

$$X \cong \frac{\cosh ql}{q\sqrt{ab}} \left\{ 1 + \frac{1}{32qm} (16 + 4\varepsilon + 4\varepsilon^2 + \varepsilon^3) \tanh ql - \frac{3}{128(qm)^2} (8\varepsilon + \varepsilon^2 + 4\varepsilon^3) \right. \\ \left. + \frac{3}{1024(qm)^3} (64 + 8\varepsilon + 92\varepsilon^2 + 9\varepsilon^3) \right\} \quad (\text{AI-55})$$

$$Y \cong \frac{\cosh ql}{q\sqrt{ab}} \left\{ 1 - \frac{1}{32qm} (16 - 4\varepsilon + 4\varepsilon^2 - \varepsilon^3) \tanh ql + \frac{3}{128(qm)^2} (8\varepsilon - \varepsilon^2 + 4\varepsilon^3) \right. \\ \left. - \frac{3}{1024(qm)^3} (64 - 8\varepsilon + 92\varepsilon^2 - 9\varepsilon^3) \right\} \quad (\text{AI-56})$$

$$U \cong \frac{\sinh ql}{q\sqrt{ab}} \left\{ 1 + \frac{3}{32qm} (4\varepsilon + \varepsilon^3) \coth ql - \frac{1}{128(qm)^2} (48 + 27\varepsilon^2) \right. \\ \left. + \frac{1}{1024(qm)^3} (4\varepsilon + 3\varepsilon^3) \coth ql \right\} \quad (\text{AI-57})$$

$$W \cong \frac{\sinh ql}{q\sqrt{ab}} \left\{ 1 - \frac{1}{32qm} (4\varepsilon + \varepsilon^3) \coth ql + \frac{1}{128(qm)^2} (16 + 13\varepsilon^2) - \frac{3}{1024(qm)^3} (72\varepsilon + 61\varepsilon^3) \coth ql \right\} \quad (\text{AI-58})$$

この場合の映像インピーダンス及び映像伝播定数は、 $\varepsilon$  が小さく  $qm$  が大きいという条件で、 $Z_a \cong Z_b \cong 1/2\pi m \Lambda$ ,  $\tanh \theta \cong \tanh ql$  となって、平行平板の場合に一致する。

#### A1.2.2 円筒の内部又は外部が物質で満されている場合の解析

図 AI.6 で示したように円筒の内部又は外部が熱伝導率  $\lambda_x$ , 熱拡散率  $\kappa_x$ , 体積熱容量  $C_x$  の物質  $x$  で満されている場合を考える。このとき外部に物質が満されているときは、半径  $b$  の円筒表面から物質  $x$  を眺めたときの熱インピーダンスは、映像インピーダンス  $Z_a$  の半径  $a$  を  $b$  で置き換え、 $b \rightarrow \infty$  としたときの映像インピーダンスに等しい。また円筒内部に物質  $x$  が満されているときは、半径  $a$  の円筒内表面から物質を眺めたときの熱インピーダンス ( $Z_1$  とする) は、映像インピーダンス  $Z_b$  の半径  $a$  を  $b$  で置き換え、 $a \rightarrow 0$  としたときの映像インピーダンス ( $Z_2$  とする) に等しい。

ここで、 $\kappa_x = \lambda_x / C_x$ ,  $q_x = \sqrt{s / \kappa_x}$  として、

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{2\pi\lambda_x} \frac{I_0(q_x a)}{q_x a \cdot I_1(q_x a)} \\ &\cong \frac{1}{2\pi\lambda_x} \frac{2}{(q_x a)^2} \left( 1 + \sum_{i=1}^n A_i (q_x a)^{2i} \right), \text{ for argument of } 0 \leq q_x a \leq 1 \\ &\cong \frac{1}{2\pi\lambda_x} \frac{1}{q_x a} \left( 1 + \sum_{i=1}^n B_i / (q_x a)^i \right), \text{ for argument of } 1 \leq q_x a < \infty \end{aligned} \quad (\text{AI-59})$$

及び、

$$\begin{aligned} Z_2 &= \frac{1}{2\pi\lambda_x} \frac{K_0(q_x b)}{q_x b \cdot K_1(q_x a)} \\ &\cong \frac{1}{2\pi\lambda_x} \left[ -\ln \frac{(q_x b)C}{2} \left( 1 + \sum_i C_i \left( \frac{q_x a}{2} \right)^{2i} \right) + \left( \ln \frac{(q_x b)C}{2} \right)^2 \sum_i D_i \left( \frac{q_x a}{2} \right)^{2i} \right. \\ &\quad \left. + \left( \ln \frac{(q_x b)C}{2} \right)^3 \sum_i E_i \left( \frac{q_x b}{2} \right)^{2i} + \sum_i F_i \left( \frac{q_x b}{2} \right)^{2i} \right], \text{ for argument } 0 < q_x b \leq 2 \end{aligned}$$

where,  $C = e^{-\gamma}$  ( $\gamma$ : Euler's constant)

$$\cong \frac{1}{2\pi\lambda_x} \frac{1}{q_x b} \left[ 1 + \sum_i G_i / (q_x b)^i \right], \quad \text{for argument } 2 \leq q_x b < \infty \quad (\text{AI-60})$$

上記の各式において、変数の広い範囲で有効となる係数、 $A_i, B_i, C_i, D_i, E_i, F_i, G_i$ を解析的に求めることが困難であるので、数学公式集[A1.2]を参照し、変形ベッセル関数  $I_0(x), I_1(x), K_0(x), K_1(x)$ に対する近似多項式を用いて、定義式の分母と分子を計算し展開式に回帰分析を行い、係数  $A_i, B_i, C_i, D_i, E_i, F_i, G_i$ を求める。従って各項の次数の選び方は任意で、回帰の残差が適当な設定値以下になるように選ぶ。式(AI-60)で  $0 < q_x b \leq 2$  に対する表示式は非定常細線加熱法の応答式に相当するが、非定常細線加熱法では、 $0 < q_x b < 1$  (すなわち、 $4\kappa_x t / b^2 C < 1$ ) のときを対象とするので、 $D_i=0, E_i=0, F_i=0$ としている。

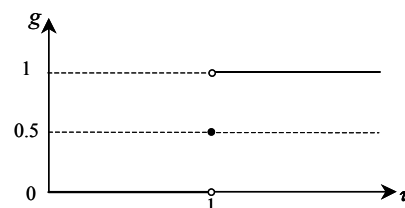
一般として、これらの式は近似展開式で表されるが、その変数の範囲によって展開式が異なる。このため上述した展開式に基づいて得られた時間変数としての応答式  $f(\tau)$  は変数  $\tau$  の大きさの範囲  $0 < \tau \leq 1$  及び  $1 \leq \tau < \infty$  によって分けられる。これをアルゴリズム上で1つにまとめた応答式を得るために、符号関数  $\text{sgn}(x)$ を用いて、図 AI.7a に示す関数  $g$  を定義し、それぞれの範囲で有効な応答式  $f_1(\tau) [0 < \tau \leq 1], f_2(\tau) [1 \leq \tau < \infty]$  に次のような演算を行い、図 AI.7b で図示するように  $\tau$  のすべての範囲で有効な応答式  $f(\tau)$  を得ることができる[A1.10]。応答式に最小二乗法を用いて実験結果を当てはめる場合はあたかも1つの式として取り扱えば良い。

$$f(\tau) = (1/2) \{1 - \text{sgn}(\tau - 1)\} f_1(\tau) + (1/2) \{1 + \text{sgn}(\tau - 1)\} f_2(\tau) \quad (\text{AI-61})$$

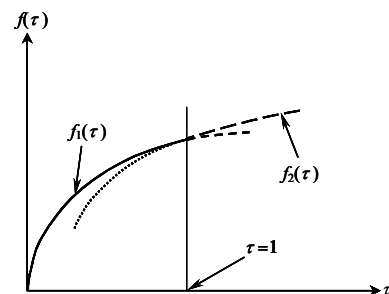
図 AI.6 示す模式的なモデルで、円筒の内壁から壁を通して外側をみたインピーダンス  $Z_{in}$  又は円筒の外壁から壁を通して内側をみた熱インピーダンス  $Z_{in}$  は、伝送回路網理論に従って、それぞれ以下のように導かれる。

(a) 半径  $b$  の円筒の外部を物質で満したときの内表面から外部を見たインピーダンス

$$Z_{in} = \frac{\tilde{T}_a}{\tilde{q}_a} = Z_2 \left( \frac{Z_a}{Z_b} \right) \frac{1 + (Z_b / Z_2) \tanh \theta}{1 + (Z_2 / Z_b) \tanh \theta}$$



(a) 修飾関数



(b) 合成関数

図 AI.7 時間の全領域で有効な応答関数の合成

$$\begin{aligned}
&\cong Z_2 \left( \frac{Z_a}{Z_b} \right) \left\{ 1 + \left[ \frac{Z_a}{Z_2} - \frac{Z_2}{Z_b} \right] \tanh \theta + \left[ \left( \frac{Z_2}{Z_b} \right)^2 - 1 \right] \tanh^2 \theta + \left[ \frac{Z_2}{Z_b} - \left( \frac{Z_2}{Z_b} \right)^3 \right] \tanh^3 \theta \right\} \\
&\cong Z_2 \left( \frac{Z_a}{Z_b} \right) + Z_a \tanh \theta - \left( \frac{Z_a}{Z_b} \right) \frac{Z_2^2}{Z_b} \tanh \theta + \left( \frac{Z_a}{Z_b} \right) \frac{Z_2^3}{Z_b^2} \tanh^2 \theta - \left( \frac{Z_a}{Z_b} \right) Z_2 \tanh^2 \theta \\
&\quad + \left( \frac{Z_a}{Z_b} \right) \frac{Z_2^2}{Z_b} \tanh^3 \theta - \left( \frac{Z_a}{Z_b} \right) \frac{Z_2^4}{Z_b^3} \tanh^3 \theta + O[\tanh^4 \theta] \tag{AI-62}
\end{aligned}$$

この式は、後述するように非定常細線加熱法により熱伝導率を測定する際に、加熱細線の腐食から守ることや伝導性試料の測定を行う場合に表面を電気絶縁性材料等で表面を覆う場合に、有効な温度応答関数を誘導するのに有効である。

(b) 半径  $a$  の円筒の内部に物質を満したときの外表面から内部を見たインピーダンス

$$\begin{aligned}
Z_{in} &= \frac{\tilde{T}_b}{\tilde{q}_b} = Z_1 \left( \frac{Z_b}{Z_a} \right) \frac{1 + (Z_a / Z_1) \tanh \theta}{1 + (Z_1 / Z_a) \tanh \theta} \\
&\cong Z_1 \left( \frac{Z_b}{Z_a} \right) \left\{ 1 + \left[ \frac{Z_a}{Z_1} - \frac{Z_1}{Z_a} \right] \tanh \theta + \left[ \left( \frac{Z_1}{Z_a} \right)^2 - 1 \right] \tanh^2 \theta + \left[ \frac{Z_1}{Z_a} - \left( \frac{Z_1}{Z_a} \right)^3 \right] \tanh^3 \theta \right\} \\
&\cong Z_1 \left( \frac{Z_b}{Z_a} \right) + Z_b \tanh \theta - \left( \frac{Z_b}{Z_a} \right) \frac{Z_1^2}{Z_a} \tanh \theta + \left( \frac{Z_b}{Z_a} \right) \frac{Z_1^3}{Z_a^2} \tanh^2 \theta - \left( \frac{Z_b}{Z_a} \right) Z_1 \tanh^2 \theta \\
&\quad + \left( \frac{Z_b}{Z_a} \right) \frac{Z_1^2}{Z_a} \tanh^3 \theta - \left( \frac{Z_b}{Z_a} \right) \frac{Z_1^4}{Z_a^3} \tanh^3 \theta + O[\tanh^4 \theta] \tag{AI-63}
\end{aligned}$$

上式は薄い壁で作られた円筒の内部に測定試料を充填し、円筒の外部表面を一様に非定常加熱を行ってその内部の熱物性値を測定することを可能とする応答式の基本を与える [A1.11]。

### A1.2.3 絶縁被覆細線を用いた非定常細線加熱法

非定常細線加熱法は細線を通電加熱するので、導電性試料の測定には適さない。その場合に細線表面に絶縁被覆等を行い試料と金属細線を電氣的に分離している。この絶縁層の熱伝導率測定に及ぼす影響は、長坂ら [A1.12] によって詳しく解析されているが、ここでは、上記に示した伝送回路網理論の適用により解析を行う。

非定常細線加熱法では、細線のフーリエ数が充分大きな場合（充分大きな時間範囲）での現象を対象とするので、式 (AI-62) で  $0 < ql \ll 1$  に対して  $\tanh \theta$  に比例する項までの  $Z_{in}$  を求め、式 (AI-60) で  $0 < q_x b < 2$  の場合の式を用いる。

$$Z_{in} \cong Z_2 \left( \frac{Z_a}{Z_b} \right) + Z_a \tanh \theta - \left( \frac{Z_a}{Z_b} \right) \frac{Z_2^2}{Z_b} \tanh \theta \quad (\text{AI-64})$$

またこの  $Z_{in}$  に代入する  $Z_2$ ,  $Z_2^2$ ,  $Z_a/Z_b$ ,  $Z_a \tanh \theta$ ,  $-(Z_a/Z_b) \tanh \theta / Z_b$ ,  $Z_2(Z_a/Z_b)$  を異なった表現で求めると以下ようになる。

$$\begin{aligned} Z_2 &= \frac{1}{2\pi\lambda_X} \frac{K_0(q_X b)}{q_X b \cdot K_1(q_X b)} \\ &\cong \frac{-1}{2\pi\lambda_X} \left\{ \ln \left( \frac{q_X b}{2} C \right) + \frac{1}{2} (q_X b)^2 \ln \left( \frac{q_X b}{2} C \right) - \frac{1}{2} (q_X b)^2 \left( \ln \frac{q_X b}{2} C \right)^2 - \frac{1}{4} (q_X b)^2 \right\} \end{aligned} \quad (\text{AI-65})$$

$$\begin{aligned} Z_2^2 &\cong \left( \frac{1}{2\pi\lambda_X} \right)^2 \left\{ \left( \ln \frac{q_X b}{2} C \right)^2 - (q_X b)^2 \left( \ln \frac{q_X b}{2} C \right)^3 \right. \\ &\quad \left. + (q_X b)^2 \left( \ln \frac{q_X b}{2} C \right)^2 - \frac{1}{2} (q_X b)^2 \ln \frac{q_X b}{2} C \right\} \end{aligned} \quad (\text{AI-66})$$

$$\frac{Z_a}{Z_b} = \frac{b}{a} \cdot \frac{Y}{X} \cong 1 + \left[ (k_r^2 - 1) - 2k_r^2 \ln k_r \right] \cdot \frac{1}{2} (qb)^2, \quad \text{where } k_r = \frac{a}{b} \quad (\text{AI-67})$$

$$\begin{aligned} Z_a \tanh \theta &= \frac{1}{2\pi\lambda} \frac{1}{qa} \frac{W}{X} \cong \frac{1}{2\pi\lambda} \left\{ -\ln \frac{a}{b} \cdot \left[ 1 + \frac{1}{2} (qa)^2 - \frac{1}{2} (qa)^2 \ln \frac{a}{b} \right] + \frac{1}{4} \left[ (qa)^2 - (qb)^2 \right] \right\} \\ &\cong \frac{1}{2\pi\lambda} \left\{ -\ln k_r + \left[ \frac{1}{2} (k_r^2 - 1) - k_r^2 \ln k_r + (k_r \cdot \ln k_r)^2 \right] \frac{1}{2} (qb)^2 \right\} \end{aligned} \quad (\text{AI-68})$$

$$-\frac{Z_a}{Z_b} \frac{1}{Z_b} \tanh \theta = -2\pi\lambda \cdot (qb) \left( \frac{Y}{X} \cdot \frac{U}{X} \right) \cong -2\pi\lambda \cdot (1 - k_r^2) \cdot \frac{1}{2} (qb)^2 \quad (\text{AI-69})$$

$$\begin{aligned} Z_2 \left( \frac{Z_a}{Z_b} \right) &\cong \frac{-1}{2\pi\lambda_X} \left\{ \ln \left( \frac{q_X b}{2} C \right) + \left[ 1 + \left( \frac{\kappa_X}{\kappa} \right) \cdot \left[ (k_r^2 - 1) - 2k_r^2 \ln k_r \right] \right] \cdot \frac{1}{2} (q_X b)^2 \ln \left( \frac{q_X b}{2} C \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} (q_X b)^2 \left( \ln \frac{q_X b}{2} C \right)^2 - \frac{1}{4} (q_X b)^2 \right\} \end{aligned} \quad (\text{AI-70})$$

上記の関係式を用いて、被覆層をもった非定常細線加熱法の熱的インピーダンスは、

$$Z_{in} \cong \frac{-1}{2\pi\lambda_X} \left\{ \ln \left( \frac{q_X b}{2} C \right) + \left( \frac{\lambda_X}{\lambda} \right) \ln k_r - \left[ 1 - \left( \frac{C}{C_X} \right) (1 - k^2) \right] \cdot \frac{1}{2} (q_X b)^2 \left( \ln \frac{q_X b}{2} C \right)^2 \right\}$$



$$\begin{aligned}
& + \left[ 1 + \left( \frac{\kappa_X}{\kappa} \right) \cdot \left[ (k_r^2 - 1) - 2k_r^2 \ln k_r \right] \right] \cdot \frac{1}{2} (q_X b)^2 \ln \left( \frac{q_X b}{2} C \right) \\
& - \left[ \frac{1}{2} + \left( \frac{\lambda_X}{\lambda} \right) \left( \frac{\kappa_X}{\kappa} \right) \left[ \frac{1}{2} (k_r^2 - 1) - k_r^2 \ln k_r + (k_r \cdot \ln k_r)^2 \right] \right] \cdot \frac{1}{2} (q_X b)^2 \} \quad (\text{AI-71})
\end{aligned}$$

となる。非定常細線加熱法では，熱流束  $Q_0/s$  により熱的インピーダンスを駆動するので，その温度応答は，

$$\Delta \tilde{T}(s) = Z_{in}(s) \cdot Q_0 / s \quad (\text{AI-72})$$

となる。この式のラプラス変換を行うと次式が導かれる。

$$\begin{aligned}
\Delta T(t) \cong \frac{Q_0}{4\pi\lambda_X} \left\{ \ln \left( \frac{4\kappa_X t}{b^2 C} \right) - \left( \frac{2\lambda_X}{\lambda} \right) \ln k_r + \left[ 1 - \left( \frac{C}{C_X} \right) \cdot (1 - k_r^2) \right] \cdot \frac{b^2}{2\kappa_X t} \ln \left( \frac{4\kappa_X t}{b^2 C} \right) \right. \\
\left. + \left[ 1 + \left( \frac{\kappa_X}{\kappa} \right) \cdot \left[ (k_r^2 - 1) - 2k_r^2 \ln k_r \right] \right] \cdot \frac{b^2}{2\kappa_X t} \right\} \quad (\text{AI-73})
\end{aligned}$$

上式は，細線に相当する部分  $0 < r < a$  の熱物性値がそれぞれ， $\lambda_w \rightarrow \infty$ ， $C_w \rightarrow 0$ ， $\kappa_w (= \lambda_w / C_w) \rightarrow \infty$  に対する応答式であるが，それらが有限の値をもつ場合の応答式には，通常非定常細線加熱法における細線の熱物性値に対する補正（例えば，Hearlyら [A1.13]）をそのまま適用して，次式が得られる。

$$\begin{aligned}
\Delta T(t) \cong \frac{Q_0}{4\pi\lambda_X} \left\{ \ln \left( \frac{4\kappa_X t}{b^2 C} \right) - \left( \frac{2\lambda_X}{\lambda} \right) \ln k_r + \frac{\lambda_X}{2\lambda_w} \right. \\
+ \left[ 1 - \left( \frac{C_w}{C_X} \right) \cdot k_r^2 - \left( \frac{C}{C_X} \right) \cdot (1 - k_r^2) \right] \cdot \frac{b^2}{2\kappa_X t} \ln \left( \frac{4\kappa_X t}{b^2 C} \right) \\
\left. + \left[ 1 - \left( \frac{\kappa_X}{2\kappa_w} \right) \cdot k_r^2 + \left( \frac{\kappa_X}{\kappa} \right) \cdot \left[ (k_r^2 - 1) - 2k_r^2 \ln k_r \right] \right] \cdot \frac{b^2}{2\kappa_X t} \right\} \quad (\text{AI-74})
\end{aligned}$$

この式の健全性は，(a)  $k_r = 1$ ，すなわち被覆層の厚さが零のとき，(b) 被覆層の物性値が  $\lambda \rightarrow \infty$ ， $C = 0$  のとき，(c)  $\lambda = \lambda_X$ ， $\kappa = \kappa_X$ ， $C = C_X$ ，すなわち被覆層の物性値が試料 X の物性値に等しいとき，の3条件の何れかが成立すると，通常細線半径  $a$  の非定常細線加熱法に帰着することで確かめられ，これは長坂らが別の手法で誘導した結果に一致する [A1-12]。

## 参考文献

- A1.1 渡辺英雄「一次元熱伝導方程式への伝送回路網理論の導入(パルス加熱による熱拡散率測定法への適用)」第17回日本熱物性シンポジウム論文集, 1996, 299-302.
- A1.2 例えば, *Handbook of Mathematical Functions*; Ed. by M. Abramovitz & I. Stegun; Dover Publ. Inc. New York, (1970)
- A1.3 H. S. Carslaw; J. C. Jaeger, “Conduction of Heat in Solids”, 2nd ed., Oxford University Press, 1960
- A1.4 J. A. Cape; G. W. Lehman, “Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity”, *J. Appl. Phys.* 1963, **34**, No.7, 1909-1913.
- A1.5 D. Josell; J. Warren; A. Cezailriyan, “Comment on <Analysis for determining thermal diffusivity from thermal pulse experiment>”, *J. Appl. Phys.* 1995, **78**, No.11, 6867-6869.
- A1.6 M. M. Farooq; W. H. Giedt; N. Araki, “Thermal Diffusivity of Liquids Determined by Flash Heating of a Three-Layered Cell”, *Int. J. Thermophysics*, 1981, **2**, No.1, 39-54.
- A1.7 N. Araki; M. Matsumura; A. Makino; Y. Kato, “Measurement of Thermophysical Properties of Molten Salts: Mixture of Alkaline Carbonate Salts”, *Int. J. Thermophysics*, 1988, **9**, 1071-1080.
- A1.8 T. Azumi; Y. Takahashi, “Novel finite pulse-width correction in flash thermal diffusivity measurement”, *Rev. Sci. Instrum.*, 1981, **52**(9), 1411-1413.
- A1.9 渡辺英雄「同軸円筒体の伝熱解析への伝送回路網理論の適用」第17回日本熱物性シンポジウム論文集, 1996, 303-306.
- A1.10 渡辺英雄「薄膜ストリップヒーターの非定常ステップ加熱法による固体物質の熱物性値測定(I)」第22回日本熱物性シンポジウム論文集, 2001, 311-313.
- A1.11 渡辺英雄「円筒測定セル壁面加熱による物質の熱測定の測定法」特許第28662号
- A1.12 Y. Nagasaka; A. Nagashima, “Absolute Measurement of the thermal conductivity of electrically conducting liquids by the transient-wire method”, *J. Phys. E*, 1981, **14**, 1435-1440.
- A1.13 例えば, J. Hearly; J. J. de Groot; J. Kestin, “The Theory of the Transient Hot-wire Method for Measuring Thermal Conductivity”, *Physica*, 1976, **82C**, 392-408.

## 付録2 温度ステップ非定常細線加熱法

### A 2.1 温度ステップ応答関数の誘導

通常非定常細線加熱法では、ある時刻  $t=0$  から、細線にステップ状に熱流を発生させ、細線を取り巻く測定試料に放射状に伝導させる。一方、温度ステップ加熱法では、 $t=0$  において、人為的に細線を平衡温度  $T_0$  から、ステップ状に  $T_0+\Delta T_0$  に変化させ、その温度を一定に維持するために、細線中に発生させる熱流の大きさをコントロールし、この熱流の大きさを時間の関数として応答信号として測定する（本論文 3.1 節：図 3.2 参照）。これを伝達関数モデルでもう一度示すと、

$$\tilde{Q}(s) = G(\lambda, a\sqrt{s/\kappa}) \cdot \Delta T_0 / s, \quad (\text{AII-1})$$

$$G(\lambda / a\sqrt{s/\kappa}) = 2\pi\lambda \frac{a\sqrt{s/\kappa} K_1(a\sqrt{s/\kappa})}{K_0(a\sqrt{s/\kappa})}, \quad (\text{AII-2})$$

となる。式 (AII-1) の逆ラプラス変換である応答関数  $Q(t)$  は、 $a\sqrt{s/\kappa}$  の 1 より充分小さな範囲（すなわちフーリエ数  $\kappa t/a^2$  が 1 より充分大きな範囲）で、この式を漸近展開し個別の項の逆ラプラス変換を求める。式の漸近展開と逆ラプラス変換は、Ritchie と Sakakura が示した方法に基づいて行う（付録 3 参照）。その解析結果は次の形式で与えられる。

$$Q(t, \lambda, \kappa, a^2) = 4\pi\lambda\Delta T_0 \sum_{n=1}^{\infty} \{\ln(4\kappa t/a^2 C^2)\}^{-n} \left\{ A_n + \frac{a^2}{2\kappa} B_n - \frac{1}{32} \left( \frac{a^2}{\kappa} \right)^2 C_n + \dots \right\} \quad (\text{AII-3})$$

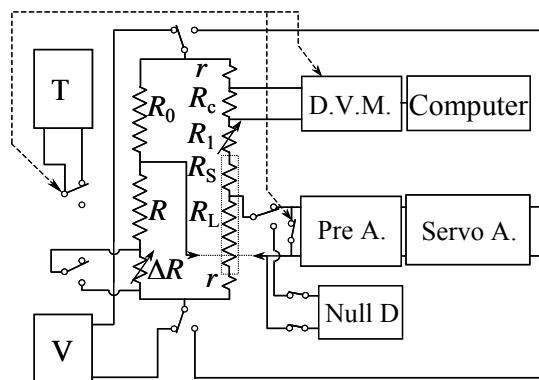
ここで、各項の係数  $A_n, B_n, C_n$  は測定方程式として用いる場合、漸化式の打ち切りによる  $\lambda, \kappa$  の測定誤差を無視し得ると思われる範囲で、表 A2.1 に示してある。もし  $a = 10 \mu\text{m}$ 、 $\kappa \approx 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ととしたとき、打ち切り誤差が最も大きくなる小さい時間  $t$  に対して、例えば、 $t = 0.02 \text{ s}$  としたとき、打ち切り誤差  $\delta Q(t)/Q(t)$  は、 $10^{-9}$  程度の大きさとなる（本論文 [57,69] 参照）。

表 A2.1 温度ステップ法の応答式 (AII-3) の係数

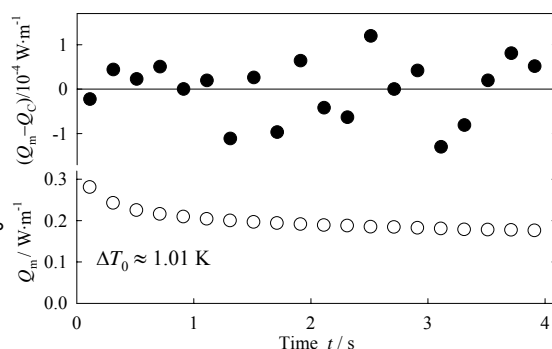
$n$	$A_n$	$B_n$	$C_n$
1	1	0	0
2	-0.5772157	1	0
3	-1.3117561	0.8455687	-5
4	0.2520158	-7.3985624	-25.227843
5	3.9969267	-14.7330105	-13.642601
6	5.0637282	-7.44478	343.817
7	-6.9278195	the rest is omitted.	
8	-36.3834740		
9	-46.9795573		
10	78.1068987		
11	464.675.....		

## A 2.2 測定方法及び予備実験結果

細線をある時刻から $\Delta T_0$ だけステップ状に上昇させる方法として、図AII.1に示す測定回路を構成した。具体的には、定温度型熱線風速計（司測研 Model SHA-1）を改造したもので、測定はまずブリッジに微弱電流を供給する電源に接続し、温度振幅を設定するための抵抗 $\Delta R$ を短絡した状態で $R_1$ を変えてブリッジの平衡をとる。次にプレアンプの入力を短絡し、サーボアンプの出力をブリッジに接続し、 $\Delta R$ の短絡を解除する。測定はプレアンプの入力の短絡を解除することにより開始する。この系が作動している状態では、ブリッジの出力が零になるように細線の抵抗が温度上昇により、一定量増加して温度が一定値に保たれる。



図AII.1 温度ステップ法による測定系の構成



図AII.2 Toluene を試料とした測定結果の一例。応答熱流 $Q_m$ と回帰式からの偏差 $Q_m - Q_c$

実験は4.4.1項で用いた三端子細線測定セルをそのまま流用し、Tolueneについて行った（本論文[57]参照）。図AII.2は測定結果の一例で、温度振幅 $\Delta T_0 \approx 1.01$  Kで、熱流応答 $Q(t)$ を式（AII-3）に当てはめた結果、 $\lambda = 0.1314 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、 $\kappa = 9.85 \times 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ （ $g = g_0 + (\Delta T_0/2) \approx 22.4^\circ\text{C}$ ）が導かれ、 $\lambda$ の値に関しては妥当な結果が得られている。また、 $\kappa$ の値は大まかな値としては妥当な測定結果と見なすことができる。

## A 2.3 温度ステップ法の特徴

温度ステップ非定常細線加熱法は、測定手順が熱流ステップ非定常細線加熱法（従来型）に比べ複雑であり一般的でないと思われる。しかしながら、この2つの手法に類似のものとして、流体の乱れを含んだ流速を高速度で測定するのに用いられる熱線流速計に定熱流型と定温度型の2つの手法が存在している。今日の熱線流速計として、定温度型が応答の速さと熱線の熱物性値に依存しない方法として優位にあることを考慮して、この特徴が非定常細線加熱法にも当てはまるものと考えられ、非定常細線加熱法においても定温度型として温度ステップ加熱法は、今日の電子技術の進歩により流体の熱伝導率測定技術の有用な測定法の1つとして見なして良いと思われる。

### 付録3 対数関数の逆ラプラス変換

非定常細線加熱法の現実のモデルは、本論文(3.1節)に示したように、温度帰還ループをもった伝達関数モデルで表される。この伝達システムでの温度応答式を求めるためには、以下に示すような対数を含む関数の逆ラプラス変換が必要になる。

$$f_m^n(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{(+0)} e^{ts} s^{m-1} [\ln ks] ds \quad (\text{AIII-1})$$

この変換は Ritchie & Sakakura [A3.1]の示した手法に従って以下のように導かれる。

ただし、 $C = \exp(\gamma) \approx 1.78107$  :  $\gamma$ , Euler オイラー数,  $\zeta(m=3) \approx 1.20205$  は Riemann zeta 関数。

$$f_{-1}^1(t) = -t \left[ \ln \left( \frac{Ct}{k} \right) - 1 \right] \quad (\text{AIII-2})$$

$$f_0^1(t) = -\ln \left( \frac{Ct}{k} \right) \quad (\text{AIII-3})$$

$$f_1^1(t) = -\frac{1}{t} \quad (\text{AIII-4})$$

$$f_2^1(t) = \frac{1}{t^2} \quad (\text{AIII-5})$$

$$f_3^1(t) = -\frac{2}{t^3} \quad (\text{AIII-6})$$

$$f_{-1}^2(t) = t \left[ \left( \ln \frac{Ct}{k} \right)^2 - 2 \ln \left( \frac{Ct}{k} \right) + 2 - \frac{\pi^2}{6} \right] \quad (\text{AIII-7})$$

$$f_0^2(t) = \left( \ln \frac{Ct}{k} \right)^2 - \frac{\pi^2}{6} \quad (\text{AIII-8})$$

$$f_1^2(t) = \frac{2}{t} \ln \frac{Ct}{k} \quad (\text{AIII-9})$$

$$f_2^2(t) = -\frac{2}{t^2} \left[ \ln \left( \frac{Ct}{k} \right) - 1 \right] \quad (\text{AIII-10})$$

$$f_3^2(t) = \frac{4}{t^3} \left[ \ln\left(\frac{Ct}{k}\right) - \frac{3}{2} \right] \quad (\text{AIII-11})$$

$$f_{-1}^3(t) = t \left\{ 2(1 - \zeta(3)) - \left(1 - \frac{\pi^2}{6}\right) \left[ \ln\left(\frac{Ct}{k}\right) - 1 \right] - \left[ \ln\left(\frac{Ct}{k}\right) - 1 \right]^3 \right\} \quad (\text{AIII-12})$$

$$f_0^3(t) = - \left[ 2\zeta(3) - \frac{\pi^2}{2} \ln\left(\frac{Ct}{k}\right) + \left( \ln\frac{Ct}{k} \right)^3 \right] \quad (\text{AIII-13})$$

$$f_1^3(t) = \frac{1}{t} \left[ \frac{\pi^2}{2} - 3 \left( \ln\frac{Ct}{k} \right)^2 \right] \quad (\text{AIII-14})$$

$$f_2^3(t) = -\frac{1}{t^2} \left\{ \left( \frac{\pi^2}{2} + 3 \right) - 3 \left[ \ln\frac{Ct}{k} - 1 \right]^2 \right\} \quad (\text{AIII-15})$$

$$f_3^3(t) = \frac{1}{t^3} \left\{ \left( \pi^2 + \frac{15}{2} \right) - 6 \left[ \ln\left(\frac{Ct}{k}\right) - \frac{3}{2} \right]^2 \right\} \quad (\text{AIII-16})$$

## 文献

- A3.1 Ritchie R. H., Sakakura A. Y., "Asymptotic Expansions of Solutions of the Heat Conduction Equation in Internally Bounded Cylindrical Geometry", *J. Appl. Phys.*, 1956, **27**, No.12, 1453-1459.

## 付録4 非定常細線加熱法に用いた N88-Basic Program

( 4 端子細線抵抗セルを用いた定電圧源駆動の場合 )

```

1000 REM ** Saved "THWM-01.BAS",A (4-terminal Rw, Bridge driven with Constant voltage source)
1010 REM ** saved as "CVGETD",A BAS.(1991/02/28):const.volt.'97/8/10:98/5/21'
1020 REM ** program to drive Multimeter [AD TR6861],('91/4/21,'98/7/23)****
1030 REM ** and to file the data stored in internal memory of TR6861 **
1040 DIM A$(50),Y(50)
1050 DEFSNG A-H,L,M,O-Z :DEFINT I,J,K,N
1060 ISET IFC :ISET REN :CLS 3 ' interface clear, remote enable
1070 TK0=-.0242254# :TK1=-.99982562# :TK2=-1.3878#*10^-6 :TK3=0
1080 PRINT@ 7;"Z" :FOR I=1 TO 2000 :NEXT I ' initialize parameters
1090 PRINT@ 7;"SL2,F1,R2,RE0" ' str.delim.(CR,LF),DC50mV,no-displ.
1100 PRINT " date: ";DATES$; " time: ";TIMES$
1110 INPUT " name of data file="; NAF$ ' name of file
1120 INPUT " ID number of cell(K)=";K ' cell's number
1130 TS=20# :RS0=100.031# ('92/X/22;insert)(97/5/31;new system)
1140 PRINT@ 13;"R3T2" :INPUT@ 13; Q2$ :TQ=VAL(Q2$) ' HP2804A thermometer
1150 PRINT USING " T2(quartz)=###.#### °C";TQ
1160 T0=TK0+TK1*TQ+TK2*TQ*TQ+TK3*TQ*TQ*TQ
1170 WBYTE &H40,&H2D,&H1; ' set HP2804A to local mode
1180 PRINT@ 16;"R1" ' HP3456A multimeter
1190 PRINT@ 16;"100STIF1Z1" ' HP3456A multimeter
1200 INPUT@ 16; V0$ :V0=VAL(V0$)
1210 PRINT@ 16;"H"
1220 PRINT USING " Voltage of Source=###.#### volts";V0
1230 PRINT@ 7;"IT100PL" ' integration time:20*100 ms
1240 FOR J=1 TO 1000 :NEXT J ' Dead time
1250 INPUT@ 7;A0$ :Y0=VAL(RIGHT$(A0$,11)) ' Y0; thermoelectro motive force
1260 FOR J=1 TO 32000 :NEXT J ' Dead time
1270 PRINT@ 7;"IT1PL,TD20,SI50,NS20" ' integr.time,time delay,samp.intvl.,No.data
1280 SIT=20!:STD=20!:SSI=50!:ND=20 :FOR I=1 TO 5000:NEXT I ' unit in (ms)
1290 PRINT@ 7;"BZZ,TE1,M2,ST1" ' buzzer, trig.on, multi., data st.on
1300 PRINT "***if being ready to measure, push the [trigger],and ***"
1310 FOR J=1 TO 32000 :NEXT J ' Dead time
1320 PRINT "***when having been triggered and beaked in 1330, then push:[cont.]"
1330 STOP
1340 MDATE$=DATES$ :MTIME$=TIMES$
1350 FOR I=1 TO 3000 :NEXT I
1360 PRINT@ 7;"ST0,TE0,RE5" ' data st.off mode, trig.off mode, 5(1/2)fig.exp.
1370 PRINT "*** end of measurement, go on next procedure ***"
1380 PRINT "*** saving of data as file: ";NAF$; " *****"
1390 PRINT@ 7;"RO1" ' data recall on mode
1400 PRINT@ 7;"RR0,20" ' recall 20 data from relative adress=1
1410 FOR I=1 TO ND
1420 LINE INPUT@ 7;A$(I)
1430 Y(I)=VAL(RIGHT$(A$(I),11))-Y0 :PRINT I,A$(I),Y(I):NEXT I
1440 FOR I=1 TO 5000 :NEXT I
1450 PRINT@ 7;"RO0" :FOR I=1 TO 5000 :NEXT I ' data recall off mode
1460 PRINT@ 7;"M0,IT10PL,R0" ' run mode, integ.0.2s, auto mode
1470 D$="C:" :C$=D$+NAF$ 'Set the drive # of data file D$="B:","C:","D"
1480 LPRINT "Date=";MDATE$; " Time=";MTIME$; " Data file=";NAF$; " Cell's No=";K
1490 LPRINT "Temperature(°C)=";T0; " Source V(V)=";V0; " Number of data=";ND
1500 LPRINT "Delay time(ms)=";STD; " Sampl.int.(ms)=";SSI; " Integ.time(ms)=";SIT
1510 LPRINT :IRESET REN
1520 FOR I=1 TO ND STEP 5
1530 LPRINT USING "#####";Y(I),Y(I+1),Y(I+2),Y(I+3),Y(I+4)
1540 NEXT I
1550 OPEN C$ FOR OUTPUT AS #1
1560 WRITE #1,MDATE$,MTIME$,T0,V0,K,ND,SIT,STD,SSI,TS,RS0
1570 FOR I=1 TO ND
1580 WRITE #1,Y(I) :NEXT I
1590 CLOSE :END
1600 *** save:"KDBCv",A,BAS.(1991/02/21) "Kelvin double bridge const.Vlt."
1610 *** program to convert bridge voltage data to temperature value ***
1620 DEFDBL A-H,L,O-Z :DEFINT I,J,K,N ('91/4/19)(92/X/22cal)
1630 DIM DR(50),VR(50),ER(50),Y(50) ('97/7/23;lead res.)(98/5/21)
1640 ' Coefficients of Temperature-Resistance relation of Pt wire sensors
1650 AL(1)=3.89344#*10^-3 :BE(1)=-6.335809#*10^-7 :GA(1)=3.72078#*10^-10
1660 AL(2)=3.96839#*10^-3 :BE(2)=-6.341303#*10^-7 :GA(2)=7.76145#*10^-10
1670 AL(3)=3.89344#*10^-3 :BE(3)=-6.335809#*10^-7 :GA(3)=3.72078#*10^-10
1680 AL(4)=3.96839#*10^-3 :BE(4)=-6.341303#*10^-7 :GA(4)=7.76145#*10^-10
1690 RXX0(1)=58.2045# :RXX0(2)=57.0798# :RXX0(3)=RXX0(1) :RXX0(4)=RXX0(2)
1700 LEC(1)=.106056# :LEC(2)=.105951# :LEC(3)=.106056# :LEC(4)=.105951# ' (length in m)
1710 LSC(1)=.004149# :LSC(2)=.005382# :LSC(3)=.002312# :LSC(4)=.001891# ' (length in m)
1720 LGC(1)=.002312# :LGC(2)=.001891# :LGC(3)=.004149# :LGC(4)=.005382# ' (length in m)
1730 DI(1)=15.253# :DI(2)=15.261# :DI(3)=15.253# :DI(4)=15.261# ' diameter of wire in μm.
1740 BP(1)=4.7294# :BP(2)=1.8435# :BP(3)=2.1116# :BP(4)=1.7981#

```

```

1750 RB0=5.0108# :RD=5.0015# :RG0=.5123# :R0=50.0516# :RC=1000.062# 'const V.
1760 RSC(1)=.1397# :RSC(2)=.0829# :RSC(3)=.1328# :RSC(4)=.1501# :R00=.179#
1770 RGC(1)=.1328# :RGC(2)=.1501# :RGC(3)=.1397# :RGC(4)=.0829# ' +switch
1780 RF(1)=.6212# :RF(2)=.6212# :RF(3)=.6325# :RF(4)=.6325# 'fd res.(+.054)
1790 INPUT "DATA FILE=" :NAF$ :NAF$=NAF$+".HWM"
1800 CCS="C." :CS=CC$+NAF$ :OPEN CS FOR INPUT AS #1
1810 INPUT #1,MDATE$,MTIME$,TP,V0,K,ND,SIT,STD,SSI,TS,RS0
1820 FOR I=1 TO ND :INPUT #1,ER(I) :VR(I)=ER(I)/V0 :NEXT I
1830 RS0=RS0+R00 'R00 is lead resistance of D.C switch box
1840 CLOSE : TLE=8.922#*10^-6+TP*1.354#*10^-11 '(Thermal expansion of wire)
1850 RX0=RX0(K):LE=LEC(K):LS=LSC(K):LG=LGC(K):RBP=BP(K):RSS=RSC(K):RGG=RGC(K)
1860 B1(1)=AL(K) :B1(2)=BE(K) :B1(3)=GA(K)
1870 B1(0)=1# :RRF=RF(K) :DIA=DI(K)
1880 B2(0)=(B1(0)+B1(1)*TP+B1(2)*TP*TP+B1(3)*TP*TP*TP)
1890 B2(1)=3#*B1(3)*TP*TP+2#*B1(2)*TP+B1(1)
1900 B2(2)=3#*B1(3)*TP+B1(2)
1910 B2(3)=B1(3)
1920 ' calculation of wire resistance at temperature Tp (starting point)
1930 RX=-B2(0)*RX0 :RB1=-RBP*B2(0) :RB=RB0+RB1+RRF
1940 RS1=RX*(LS/LE):RS=RS0+RS1+RSS+RRF:RG1=RX*(LG/LE):RG=RG0+RG1+RGG+RRF
1950 RBD=RB+RD :CK=RG/(RBD+RG) :RA=RC*(RX+CK*RB)/(R0+CK*RD) :RAC=RA+RC
1960 RXT=RX+R0+CK*RBD :CI=V0*RAC/(RAC*RXT+RS*(RAC+RXT)) 'CI:current value
1970 GQR=(RBD/(RG+RBD))^2 '(97/6/02) GQR is ratio(Tg/Tw) '92/X/23,modif
1980 Q=RX*CI*CI/LE/(1#+TLE*(TP-20#)) 'heating rate in (W/m)
1990 ZX=RX*(RAC+RS)/(RXT+RAC) :ZT=RXT*RAC/(RXT+RAC)+RS
2000 CA1=1-2#*ZX/ZT :CA2=(ZX/ZT)*(3#*ZX/ZT-2#)
2010 CAA=-(CA1*B2(1)/B2(0))-TLE ' CAA,CBB: coefficients of feed back effect
2020 CBB=-CA1*B2(2)/B2(0)+CA2*B2(1)*B2(1)/B2(0)/B2(0) '98/2/19
2030 ' calculation of temperature
2040 FOR I=1 TO ND :Y(I)=0# :NEXT I 'in case J=1, temporary setting of T
2050 FOR J=1 TO 3 :FOR I=1 TO ND :TW=TP+Y(I) :TG=TW*GQR '97/6/02 '98/2/19
2060 RS1=RX0*(LS/LE)*(B1(0)+B1(1)*TW+B1(2)*TW^2+B1(3)*TW^3):RS=RS0+RS1+RSS+RRF
2070 RG1=RX0*(LG/LE)*(B1(0)+B1(1)*TG+B1(2)*TG^2+B1(3)*TG^3):RG=RG0+RG1+RGG+RRF
2080 CK=RG/(RBD+RG) ' RS,RG;dependent on temp.T, and also RA,RB;temp.Tp
2090 RXT=RX+R0+CK*RBD :DRN=(RAC*RXT+RS*(RAC+RXT))/RX/(RAC+RS) '(98/7/23)
2100 DR(I)=VR(I)*DRN/(RC/(RAC+RS)-VR(I)) ' dR/R(tp)
2110 X1=-B2(1)/2#*B2(2)+B2(1)*SQR(1#-4#*B2(2)*B2(0)*DR(I)/B2(1)/B2(1))/2#*B2(2)
2120 B3(0)=B2(3)*X1*X1*X1
2130 B3(1)=3#*B2(3)*X1*X1+2#*B2(2)*X1+B2(1)
2140 B3(2)=3#*B2(3)*X1+B2(2)
2150 X2=-B3(1)/2#*B3(2)+B3(1)*SQR(1#-4#*B3(0)*B3(2)/B3(1)/B3(1))/2#*B3(2)
2160 Y(I)=X1+X2 :NEXT I :NEXT J :DAF$="A:"+"INDATA" " "B:"or"C:"or"D:"
2170 OPEN DAF$ FOR OUTPUT AS #1 'designate the drive of "INDATA"
2180 WRITE #1,NAF$,MDATE$,MTIME$,TP,V0,CI,Q,CAA,CBB,ND,K,SIT,STD,SSI,DIA
2190 FOR I=1 TO ND :WRITE #1,Y(I) :PRINT VR(I),DR(I),Y(I) :NEXT I
2200 CLOSE : RUN 2200 'END
2210 ' save:"WORKCN",A BAS.(1991/02/06)(R04/24),(92/Z/14)
2220 ' fitting program [thermal conductivity (heat step)]:Deming's method
2230 DEFDBL A-H,O-Z
2240 DEFINT I-N
2250 DIM AK(5),E(5),F(5),V(5),X(100),Y(100),R(5,6),G(30),Z(100)
2260 DIM VX(100),VY(100),DEV(100),YC(100),SIGK(5),Y0#(30),YY0#(30)
2270 COMMON A,AK(),B,E(),F(),V(),FL(),FM(),R(),X(),Y(),Z(),MM,NN,ND
2280 COMMON I,JD,W,WX,WY,COND,DF,SHS,SHW,RSH,RC,CNW,DFW,DW
2290 COMMON VX(),VY(),DEV(),YC(),SIGK(),TP,TE!,V0!,CI!,G(),Y0#(),YY0#()
2300 DAF$="A:"+"INDATA" :WX=10000# :WY=1# :MM=2 :NN=MM+1
2310 OPEN DAF$ FOR INPUT AS #1 'designate the drive "INDATA"
2320 INPUT #1,NAF$,MDATE$,MTIME$,TP,V0,CI,Q,A,B,ND,KC,SIT,STD,SSI,DIA
2330 PRINT "***if broken in 1590, and to calculate, push [cont.]"
2340 FOR I=1 TO ND :INPUT #1,Y(I) :NEXT I
2350 CLOSE :NAF$=STR$(KC)+NAF$ ' data identification
2360 ' A=0# :B=0# ' A & B are coefficients of temperature feed back: equivalent to QAA and QBB (line, 2010, 2020)
2370 V0!=V0 :CI!=CI ' voltage & current applied to bridge
2380 A!=A :B!=B
2390 KW=1 ' KW=1:(Aluminum), KW=2:(Teflon) wall material
2400 KS=2 ' KS=1:(Water) , KS=2:(Toluen) sample material
2410 INPUT " Time delay in 0.1 ms=" :TD0
2420 TIN=.001#*SSI :TS=.0005#*SIT :TD=.001#*(STD+TD0+.22#)
2430 ' SSI:sampling interval, SIT:integration time, STD:time lag (ms)
2440 XI=-1# ' calculation of time data: X(I)
2450 FOR I=1 TO ND :XI=XI+1# :X(I)=TD+TS+TIN*XI :Z(I)=X(I) :NEXT I
2460 FM(1)=.00005# :FM(2)=.000005# :RAD=DIA*5*10^-7 :C=1.781072418#
2470 XND=ND :SLX=0# :SY=0# :SLXY=0# :SLXX=0#
2480 FOR I=1 TO ND ' calculation of temporary results
2490 SLX=SLX+LOG(X(I)) :SY=SY+Y(I) :SLXY=SLXY+Y(I)*LOG(X(I))
2500 SLXX=SLXX+LOG(X(I))*LOG(X(I)) :NEXT I
2510 AK2=(XND*SLXY-SLX*SY)/(XND*SLXX-SLX*SLX)
2520 EAK1=EXP((SY-AK2*SLX)/XND/AK2) :A1=EAK1*C ' EAK1=4*DF/(RAD^2*C), DF=κ
2530 AK(1)=LOG(EAK1*C) :AK(2)=AK2 :DFI=RAD*RAD*EAK1*C/4#
2540 TE!=TP+(Y(ND)+Y(1))/2# ' TE!:temperature at measurement
2550 P=3.141592654# :PP=P*P :CONDI=.25#*Q/AK2/P :CONI=CONDI
2560 ZC=1.202056903# :Q!=Q :COND=CONDI ' Q:heating rate in (W/m)

```



```

2570 CNW=71.5#-TP*6.34#*10^-3+TP^2*8.15#*10^-5 :VHS=CONDI/DFI 'sample
2580 DFW=2.543*10^-5-TP*1.03*10^-8+TP^2*4.58*10^-11 :VHW=CNW/DFW 'wire(Pt)
2590 RSH=VHS/VHW :RC=(RSH-1)/RSH ' k=RHS:heat capacity ratio, k'=RC
2600 DW=.25#*RAD*RAD/DFW :COND=CONDI
2610 *RESTART :STOP :ID=0
2620 FOR I=1 TO ND : X(I)=Z(I) : NEXT I
2630 GOSUB *TIMEC ' Time data correction
2640 *ITERATION : ID=ID+1 : PRINT "ID=";ID
2650 GOSUB *NORMQ
2660 GOSUB *SOLVQ
2670 FOR K=1 TO MM
2680 V(K)=R(K,NN)
2690 AK(K)=AK(K)-V(K) :NEXT K
2700 COND=.25#*Q/AK(2)/P
2710 DF=.25#*RAD^2*EXP(AK(1)) :SHS=COND/DF
2720 RSH=VHS/VHW :RC=(RSH-1)/RSH 'same to line 2590
2730 FOR K=1 TO MM
2740 FL(K)=ABS(V(K)/AK(K))
2750 IF FL(K)<FM(K) THEN NEXT K ELSE GOTO *ITERATION
2760 GOSUB *RESID :PRINT "***if do timing recorection, then push:[cont.]"
2770 GOTO *RESTART :END
2780 ' saved as "NORMQ",A BAS. (Normalization of matrix : 1991/02/06)
2790 *NORMQ
2800 FOR K=1 TO MM
2810 FOR L=1 TO NN
2820 R(K,L)=0# :NEXT L
2830 NEXT K
2840 FOR I=1 TO ND
2850 GOSUB *FUNCT
2860 FOR K=1 TO MM
2870 FOR L=1 TO NN
2880 R(K,L)=R(K,L)+F(K)*F(L)*W
2890 NEXT L :NEXT K
2900 NEXT I
2910 RETURN
2920 ' saved as "SOLVQ",A BAS.(Solving of matrix equation 1991/02/06)
2930 *SOLVQ
2940 DET=1#
2950 FOR K=1 TO MM
2960 DET=DET*R(K,K)
2970 RKK=1#/(R(K,K)+1D-35)
2980 R(K,K)=1#
2990 FOR J=1 TO NN
3000 R(K,J)=RKK*R(K,J) :NEXT J
3010 FOR I=1 TO MM
3020 IF I=K THEN GOTO *CON
3030 RIK=R(I,K) : R(I,K)=0!
3040 FOR J=1 TO NN
3050 R(I,J)=R(I,J)-RIK*R(K,J) :NEXT J
3060 *CON :NEXT I
3070 NEXT K
3080 RETURN
3090 'Function by heat step method, saved as "FUNCT",A,BAS.(1991/02/06)
3100 *FUNCT 'A1=4*DF/RAD^2
3110 RR=0 : BR=0: A1=EXP(AK(1)): A2=AK(2): YL=LOG(A1*X(I)/C) 'BR: Radiation corr. by Castro et al.,neglected
3120 WC#=0 'GOSUB *WALEC 'WC#(Wall effect), neglected;
3130 ' BR=-6.858*10^-2+2.31*10^-4*(TP+273.15) :RR=BR*(YL/A1-X(I)+1#)/A1)
3140 F1=YL+EP*A2*LOG(4)+2*(RC*YL+1#)/A1/X(I)-DW/X(I)+COND/CNW/2+RR+WC#
3150 F2=YL*YL-PP/6#+4#*(YL+1#)/A1/X(I)
3160 F3=YL^3-.5#*PP*YL+2#*ZC
3170 F4=F3+PP*YL/6#
3180 FA1=-(1#-BR*YL/A1)+2#*(RC*YL+1#)/A1/X(I)
3190 FA2=-2#*YL+4#*YL/A1/X(I)
3200 FA3=-3#*YL*YL+.5#*PP
3210 FA4=FA3-PP/6#
3220 F(1)=FA1+A*A2*FA2+(A*A2)^2*FA3+B*A2*A2*FA4
3230 F(1)=A2*F(1) :FF1=-F1-EP*A2*LOG(4)
3240 F(2)=FF1+.125#*Q/(A2*CNW*P)-2#*A*A2*F2-3#*(A*A2)^2*F3-3#*B*A2*A2*F4
3250 F(3)=Y(I)-A2*F1-A*A2^2*F2-(A*A2)^2*A2*F3-B*A2^3*F4
3260 FX=F(1)/X(I)-A2*BR*((1#+YL)/A1/X(I)-1#)-A2*DW/X(I)/X(I)
3270 FY=1#
3280 WL=FX*FX/WX+FY*FY/WY : W=1#/WL ' W: generalized weight value
3290 RETURN
3300 ' saved as "RESID",A BAS. (1991/02/06)
3310 *RESID
3320 ' Tabulation of results of fitting analysis
3330 SVX=0! : SVY=0!
3340 FOR I=1 TO ND
3350 GOSUB *FUNCT
3360 AKK=0#
3370 FOR J=1 TO MM
3380 AKK=AKK+V(J)*F(J) :NEXT J

```

```

3390 FO=(F(NN)-AKK)*W
3400 YC(I)=Y(I)-F(NN)
3410 VX(I)=FO*FX/WX
3420 VY(I)=FO*FY/WY
3430 DEV(I)=F(NN)
3440 SVX=SVX+WX*VX(I)*VX(I)
3450 SVY=SVY+WY*VY(I)*VY(I)
3460 NEXT I
3470 SS=SVX+SVY
3480 SIG=SQR(SS/(ND-MM))
3490 CI=CI :NORT!=AK(2) :CONDI!=CONDI :DFI!=DFI :HCV!=VHS
3500 FOR J=1 TO MM ' Conductivity, Diffusivity, Volumic heat capacity
3510 SIGK(J)=SIG*SQR(R(J,J)) :NEXT J
3520 SCON!=COND*SIGK(2)/AK(2) :DF!=DF :SDF!=DF*SIGK(1) :TP!=TP :CON!=COND
3530 PRINT " File: ";NAF$; " Date: ";DATE$; "(" ;TIME$; ")" iteration: "ID
3540 PRINT " M:date: ";MDATE$; "(" ;MTIME$; ")" heat.rate: ";Q!; "W/m"
3550 PRINT "Conductivity=" ;CON!; "W/(m-K) st.dev.=" ;SCON!
3560 PRINT "Diffusivity=" ;DF!; "m2/s st.dev.=" ;SDF!
3570 PRINT "Heat capacity/volume=" ;HCV!; "J/(m3-K) T(bath)=" ;TP!; "°C"
3580 PRINT "Temperature=" ;TE!; "°C Voltage=" ;V0! "V Current=" ;CI!; "A"
3590 PRINT "Initial Cond.=" ;CONI!; "W/(m-K) Initial Diffus.=" ;DFI!; "m2/s"
3600 LPRINT " File: ";NAF$; " Date: ";DATE$; "(" ;TIME$; ")" iteration: ";ID; "Alkane"
3610 LPRINT " M:date: ";MDATE$; "(" ;MTIME$; ")" heat.rate: ";Q!; "W/m"
3620 LPRINT " A=" ;A!; " B=" ;B! " Q/(4*3.14*Cond)=" ;NORT!; "K"
3630 LPRINT " Conductivity=" ;CON!; "W/(m-K) st.dev.=" ;SCON!; "W/(m-K)"
3640 LPRINT " Diffusivity=" ;DF!; "m2/s st.dev.=" ;SDF!; "m2/s"
3650 LPRINT " Heat capacity/volume=" ;HCV!; "J/(m3-K) T(bath)=" ;TP!; "°C"
3660 LPRINT " Initial Cond.=" ;CONI!; "W/(m-K) Initial Diffus.=" ;DFI!; "m2/s" ' Initial values of λ and κ
3670 LPRINT " Temperature=" ;TE!; "°C Voltage=" ;V0! "V Current=" ;CI!; "A"
3680 LPRINT
3690 PRINT " index X(i) Y(i) Yc(i) dev(i)
3700 LPRINT " index X(i) Y(i) Yc(i) dev(i)
3710 FOR I=1 TO ND
3720 PRINT USING "#####";I;
3730 PRINT USING "#####.#####";X(I),Y(I),YC(I),DEV(I)
3740 LPRINT USING "#####";I;
3750 LPRINT USING "#####.#####";X(I),Y(I),YC(I),DEV(I)
3760 NEXT I :LPRINT
3770 LPRINT
3780 RETURN
3790 'Correction of sampled Time, saved as "TIMEC",A,BAS.(1988/11/10)
3800 *TIMEC
3810 FOR I=1 TO ND : XX=X(I) 'XX: time before correction
3820 FOR J=1 TO 3 : T1=A1*(XX+TS)/C :T2=A1*(XX-TS)/C :T0=X(I)*A1/C
3830 XL=LOG(T1/T2)*(RC*LOG(T1*T2)+2*(RC+1#))/A1
3840 XL=XL-2*TS*(2*RC/T0/C)*LOG(T0)-2*TS*2*(RC+1#)/T0/C
3850 X(I)=(LOG(XX+TS)-1#)*(XX+TS)-(LOG(XX-TS)-1#)*(XX-TS)+XL
3860 X(I)=EXP(X(I)/TS/2#) :NEXT J :NEXT I
3870 RETURN
3880 ' Saved as "WALEC",A,BAS.(1991/02/06)
3890 ' Calculation of Wall effects depending on wall materials
3900 *WALEC
3910 ' Practically neglected.
3920 RADW#=.003# :T#=DF*X(I)/(RADW#*RADW#) : WC#=0#
3930 IF T#<.03# THEN 4140
3940 CRW#(1)=24000# : CRW#(2)=810.55# ' KW=1:Aluminum,KW=2:Teflon
3950 CRS#(1)=1599# : CRS#(2)=442# ' KS=1:Water, KS=2:Toluen
3960 ZR#=(CRW#(KW)-CRS#(KS))/(CRW#(KW)+CRS#(KS)) ' KW,KS in lines: 2390, 2400
3970 ' ***** ZR# is Thermal refractivity *****
3980 G(1)=2.4048255577# :G(2)=5.5200781103# :G(3)=8.6537279129#
3990 G(4)=11.7915344391# :G(5)=14.9309177086# :G(6)=18.0710639679#
4000 G(7)=21.2116366299# :G(8)=24.3524715308# :G(9)=27.493479132#
4010 G(10)=30.6346064684# :G(11)=33.7758202136# :G(12)=36.9170983537#
4020 G(13)=40.0584257646# :G(14)=43.1997917132# :G(15)=46.3411883717#
4030 G(16)=49.4826098974# :G(17)=52.6240518411# :G(18)=55.765510755#
4040 G(19)=58.9069839261# :G(20)=62.0484691902#
4050 FOR J=1 TO 20 :X#=3#/G(J)
4060 F0#=-.79788456#-.00000077#*X#-.0055274#*X#^2-.00009512#*X#^3
4070 F0#=F0#+.00137237#*X#^4-.00072805#*X#^5+.00014476#*X#^6
4080 T0#=G(J)-.78539816#-.04166397#*X#-.00003954#*X#^2
4090 T0#=T0#+.00262573#*X#^3-.00054125#*X#^4-.00029333#*X#^5
4100 T0#=T0#+.00013558#*X#^6
4110 Y0#(J)=F0#*SIN(T0#)/SQR(G(J)) :YY0#(J)=(P#*Y0#(J))^2 : NEXT J
4120 FOR J=1 TO 20 : WC#=WC#+YY0#(J)*EXP(-G(J)*G(J)*T#) :NEXT J
4130 LG#=-LOG(4#*T#/C#) : WC#=(WC#+LG#)*ZR#
4140 RETURN

```

## 参考論文一覧

### 主論文に関連する公刊論文

- (1) H. Watanabe  
“Accurate and simultaneous measurement of the thermal conductivity and thermal diffusivity of liquid using the transient hot-wire method”  
Metrologia, **33** (2), 101-115 (1996).
- (2) H. Watanabe  
“Accurate Measurement of the Thermal Conductivity and Diffusivity of Toluene and *n*-Heptane”  
International Journal of Thermophysics, **18** (2), 313-324 (1997).
- (3) H. Watanabe  
“Further examination of the transient hot-wire method for the simultaneous measurement of thermal conductivity and thermal diffusivity”  
Metrologia, **39** (1), 65-81 (2002).
- (4) H. Watanabe and D.-J. Seong  
“The Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Liquid *n*-Alkanes:  $C_nH_{2n+2}$  ( $n=5$  to 10) and Toluene”  
International Journal of Thermophysics, **23** (2), 337-356 (2002).
- (5) H. Watanabe  
“Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Sixteen Isomers of Alkanes:  $C_nH_{2n+2}$  ( $n=6$  to 8)”  
Journal of Chemical and Engineering Data, **48** (1), 124-136 (2003).
- (6) H. Watanabe and H. Kato  
“Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Twenty-nine Liquids: Alkenes, Cyclic (Alkanes, Alkenes, Alkadienes, Aromatics) and Deuterated Hydrocarbons”  
Journal of Chemical and Engineering Data, **49** (4), 809-825 (2004).

### その他の公刊論文

- (7) T. Yabuzaki, T. Ogawa, and H. Watanabe  
“Double Resonance of Neon in He-Ne Laser Operating at 6328Å  $\pi$  Transition”  
Journal of Applied Physics, **39**, 4477-4480 (1968).
- (8) 近藤純正, 渡邊英雄  
「水面近くの薄い層の水温について」  
天気 (日本気象学会 機関誌) **16** (11), 501-511 (1969).
- (9) 渡邊英雄, 仙田修, 岡本暘之助, 蓑輪善蔵  
「浮力法による気体密度の測定」  
応用物理 (日本応用物理学会 機関誌) **44** (5), 551-555 (1975).
- (10) 仙田修, 伊藤隆, 渡邊英雄, 蓑輪善蔵  
「浮力法による LPG 密度の精密測定」  
計量研究所報告, **26** (1), 7-11 (1978).
- (11) R. Masui, H. Watanabe, and K. Iizuka  
“Precision Hydrostatic Pycnometer”

- Japanese Journal of Applied Physics, **17** (4), 755-756 (1978).
- (12) 渡邊英雄, 岡本暘之助, 飯塚幸三  
「水中秤量におけるつり線の処理法」  
応用物理 (日本応用物理学会 機関誌) **48** (2), 133-137 (1979).
- (13) H. Watanabe and K. Iizuka  
“A New Precision Thermostat Bath of Water Circulation Type”  
Japanese Journal of Applied Physics, **18** (3), 663-666 (1979).
- (14) 仙田修, 伊藤隆, 蓑輪善蔵, 渡邊英雄  
「LPG 密度浮ひよの圧力と気体の浮力に関する補正」  
SICE (計測自動制御学会) 論文集, **16** (4), 545-549 (1980).
- (15) H. Watanabe and K. Iizuka  
“Effect of Dissolved Air on Water Density”  
Japanese Journal of Applied Physics, **20** (13), 1979-1980 (1981).
- (16) H. Watanabe and K. Iizuka  
“The Thermal Expansion of Water Between 0 °C and 44 °C”  
Proc. the Eighth Symposium on Thermophysical Properties Vol.II, (The American Society of Mechanical Engineers, Washington D.C., June, 1981), 319-423.
- (17) H. Watanabe and K. Iizuka  
“The Influence of Dissolved Gases on the Density of Water”  
Metrologia, **21** (1), 19-26 (1985).
- (18) H. Watanabe and K. Yoshida  
“Proporsal of the Temperature Step-Wise Transient Hot-Wire Method for Thermal Conductivity Measurement”  
計量研究所報告, **36** (1), 11-16 (1987).
- (19) H. Watanabe  
“Thermal Dilatation of Water between 0 °C and 44 °C”  
Metrologia, **28** (1), 33-43 (1991).
- (20) H. Watanabe  
“A Fitting Analysis for Concentric Interference Fringes”  
Metrologia, **28** (2), 103-105 (1991).
- (21) H. Watanabe  
“Chappuis' Experiments and 'Echelle Normale' ”  
Metrologia, **32** (5), 397-399 (1996).

#### 口頭発表論文

- (1) 渡邊英雄, 藪崎努, 小川徹  
「He-Ne レーザにおける二重共鳴」  
第 22 回日本物理学会春季講演会,(日本物理学会, 仙台, 1967 年 4 月)講演論文予稿集 第 2 分冊, 199.
- (2) 藪崎努, 渡邊英雄, 小川徹  
「He-Ne レーザにおける二重共鳴」

電子通信学会量子エレクトロニクス研究会, (1968年2月, 京都) 資料:QE67-27.

- (3) 渡邊英雄, 近藤純正  
「水面近くの水温の日変化の数値実験」  
日本気象学会秋期講演会(日本気象学会, 名古屋, 1968年10月)
- (4) 渡邊英雄, 近藤純正  
「水面近くの薄い層の水温について」  
日本気象学会春季講演会(日本気象学会, 東京, 1969年5月)
- (5) 渡邊英雄, 近藤純正  
「海面近くの薄層内の塩分, 流速, 水温分布について」  
日本気象学会秋季講演会, (日本気象学会, 福岡, 1969年10月)
- (6) 渡邊英雄, 仙田修, 伊藤隆, 岡本暘之助  
「トーション・バランスを用いた気体の密度測定」  
第34回応用物理学会学術講演会, (日本応用物理学会, 名古屋, 1973年10月)
- (7) 増井良平, 渡邊英雄, 岡本暘之助  
「液体の微小密度差の測定法 - 作動浮力法 - 」  
第36回応用物理学会学術講演会, (日本応用物理学会, 福岡, 1975年11月)
- (8) 蓑輪善蔵, 伊藤隆, 仙田修, 渡邊英雄  
「液化石油ガス用浮ひょうの校正方法」  
第36回応用物理学会学術講演会, (日本応用物理学会, 福岡, 1975年11月)
- (9) 仙田修, 渡邊英雄  
「振動式密度計による微小密度差測定」  
第37回応用物理学会学術講演会, (日本応用物理学会, 仙台, 1976年10月)
- (10) 渡邊英雄, 岡本暘之助  
「液中秤量におけるつり線の処理法」  
第38回応用物理学会学術講演会, (日本応用物理学会, 岡山, 1977年10月)
- (11) 渡邊英雄, 仙田修, 飯塚幸三  
「浮力法による水の熱膨張測定装置」  
第17回 SICE 学術講演論文集, (計測自動制御学会, 東京, 1978年8月) 165-166.
- (12) 仙田修, 増井良平, 伊藤隆, 渡邊英雄, 飯塚幸三  
「試作した水の密度の絶対測定用天秤の特性」  
第17回 SICE 学術講演論文集, (計測自動制御学会, 東京, 1978年8月) 167-168.
- (13) K. Iizuka, S. Seino, O. Senda, T. Inamatsu, H. Watanabe, R. Masui, and T. Ito  
“Redetermination of the Absolute Density of Water”  
ACTA IMEKO (IMEKO Symposium, Moscow, USSR, May, 1979), 827.
- (14) 渡邊英雄, 飯塚幸三  
「水の熱膨張の再測定について」  
日本学術振興会蒸気性質第139委員会, (東京, 1981年7月)
- (15) 渡邊英雄, 飯塚幸三, 斎藤紘史  
「水の密度におよぼす溶解ガスの影響」  
第42回応用物理学会学術講演会, (福井, 1981年10月).

- (16) 渡邊英雄  
「非定常細線加熱法による標準的液体の熱伝導率の測定」  
第3回日本熱物性シンポジウム講演論文集,(日本熱物性研究会, 浜松, 1982年9月), 5-8.
- (17) R. Tufeu, L. Denielou, H. Watanabe, J. P. Petitet, and Yves Garrabos  
“Mesure de la Conductivité Thermique des Nitrates Fondus en Fonction de la Température”  
Journée d’Etude des Sels Fondus, (Belgium, May, 1984).
- (18) R. Tufeu, P. Bury, H. Watanabe, and B. Le Neindre  
“The Thermal Conductivity of Heavy Water at High Temperature and High Pressure”  
10th International Conference of Properties of Steam, (USA, Sept., 1984).
- (19) R. Tufeu, H. Watanabe, and B. Le Neindre  
“The Thermal Conductivity of Water at High Pressure below Room Temperature”  
10th International Conference of Properties of Steam, (USA, Sept., 1984).
- (20) 渡邊英雄  
「非定常細線加熱法における非理想条件の理論的補正」  
第6回日本熱物性シンポジウム論文集,(日本熱物性学会, 仙台, 1985年11月), 109-112.
- (21) 渡邊英雄  
「温度ステップ非定常細線加熱による熱伝導率測定法の提案」  
第6回日本熱物性シンポジウム論文集,(日本熱物性学会, 仙台, 1985年11月), 117-120.
- (22) H. Watanabe and K. Yoshida  
“Proporsal of the Temperature Step-Wise Transient Hot-Wire Method for Thermal Conductivity”  
Proc. 1st Asian Thermophysical Properties Conference (Committee of ATPC, Beijing, April, 1986),  
289-294.
- (23) 渡邊英雄  
「流体の熱伝導率計測 - 非定常細線加熱法 - 」  
昭和61年度計量研究所研究講演会 (温度・熱物性の計測技術の成果を中心として), (日本産業技術振興協会・計量研究所, 東京, 1986年11月).
- (24) H. Watanabe  
“An Accurate Table for the Density-Temperature Relation of Water”  
第10回日本熱物性シンポジウム論文集,(日本熱物性学会, 札幌, 1989年9月), 51-54.
- (25) 渡邊英雄  
「光波干渉リングの一解析法について」  
第50回日本応用物理学会学術講演会,(日本応用物理学会, 福岡, 1989年9月).
- (26) H. Watanabe  
“A Precise Measurement of Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Liquids”  
11th Symposium on Thermophysical Properties (American Society of Mechanical Engineering,  
Boulder, June, 1991).
- (27) H. Watanabe  
“A Precise Measurement of Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Liquids”  
第12回日本熱物性シンポジウム論文集,(日本熱物性学会, 京都, 1991年11月), 363-366.
- (28) 渡邊英雄  
「熱伝導率標準(液体)物質の高精度熱伝導率測定」  
第23回計測分科会・第26回温度計測研究会(工業技術連絡会議:平成6年度機械金属連

- 合部会)資料集,(群馬県, 1994年10月) 83-88.
- (29) H. Watanabe  
“Precise Measurement of the Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Toluene and *n*-Heptane with Hot-wire Method”  
Proc. 4th Asian Thermophysical Properties Conference (Committee of ATPC, Tokyo, Sept., 1995), 779-782.
- (29) H. Watanabe  
“Chappuis’ Experiments and ‘Echelle Normale’ ”  
Annual Meeting of the International Association for Properties of Water and Steam, (Paris, Sept., 1995).
- (30) 渡邊英雄  
「一次元熱伝導方程式への伝送回路網理論の導入」  
第17回日本熱物性シンポジウム論文集,(日本熱物性学会, つくば, 1996年11月)299-302.
- (31) 渡邊英雄  
「同軸円筒体の伝熱解析への伝送回路網理論の適用」  
第17回日本熱物性シンポジウム論文集,(日本熱物性学会, つくば, 1996年11月) 303-306.
- (32) 渡邊英雄  
「熱物性値測定技術への伝送回路網理論の適用」  
第26回計測分科会・第29回温度計測研究会(工業技術連絡会議:平成9年度機械金属連  
合部会)資料集,(盛岡, 1997年10月) 95-99.
- (33) 渡邊英雄, 邱評  
「メタン系炭化水素液体の熱伝導率・熱拡散率の測定 ( $C_nH_{2n+2}$ ,  $n = 6, 7, 8$  の場合)」  
第18回日本熱物性シンポジウム論文集,(日本熱物性学会, 奈良, 1997年10月) 429-432.
- (34) 渡邊英雄  
「非定常細線加熱法による流体の熱伝導率と熱拡散率の高精度同時測定」  
日本材料学会 高圧力部門 委員会 第9回公開シンポジウム資料集(日本材料学会, 京都,  
1999年4月) 30-35.
- (35) H. Watanabe and D.-J. Seong  
“Measurement of the Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Normal Alkane Liquids (in  
Case,  $C_nH_{2n+2}$ ,  $n = 5$  to 10)”  
Proc. 5th Asian Thermophysical Properties Conference (Committee of ATPC, Seoul, Aug., 1999),  
119-122.
- (36) D.-J. Seong and H. Watanabe  
“The High Accuracy Measurement of the Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of  
Liquids Using the Transient Hot-Wire Method”  
Proc. 5th Asian Thermophysical Properties Conference (Committee of ATPC, Seoul, Aug., 1999),  
135-138.
- (37) 渡邊英雄, 成大鎮  
「メタン系炭化水素液体の熱伝導率・熱拡散率の同時測定 ( $C_nH_{2n+2}$ ,  $n = 5 \sim 10$  の場合)」  
第19回日本熱物性シンポジウム論文集,(日本熱物性学会, 福岡, 1998年10月) 123-126.
- (38) 渡邊英雄

- 「非定常細線加熱法による熱伝導率・熱拡散率測定データへの参照温度の再検討」  
第 20 回日本熱物性シンポジウム論文集, (日本熱物性学会, 東京, 1999 年 10 月) 559-562.
- (39) 渡邊英雄, José Luis Cravioto Urbina  
「メタン系炭化水素液体( $C_6H_{14}$ )の各異性体の熱伝導率・熱拡散率の同時測定」  
第 20 回日本熱物性シンポジウム論文集, (日本熱物性学会, 東京, 1999 年 10 月) 563-566.
- (40) 渡邊英雄  
「非定常細線加熱法による熱伝導率・熱拡散率測定値に割り当てる正確な参照温度」  
第 28 回計測分科会・第 31 回温度計測研究会(工業技術連絡会議:平成 11 年度機械金属連  
合部会)資料集, (鹿児島, 1999 年 11 月) 45-48.
- (41) 渡邊英雄  
「試料表面に作成した薄膜ストリップヒータの非定常ステップ加熱による熱物性値の測  
定原理」  
第 29 回計測分科会・第 32 回温度計測研究会(工業技術連絡会議:平成 12 年度機械金属連  
合部会)資料集, (滋賀, 2000 年 10 月) 69-71.
- (42) 渡邊英雄  
「メタン系炭化水素液体( $C_7H_{16}$ )の各種異性体の熱伝導率・熱拡散率の高精度同時測定」  
第 21 回日本熱物性シンポジウム論文集, (日本熱物性学会, 名古屋, 2000 年 10 月) 324-326.
- (43) 渡邊英雄  
「メタン系炭化水素液体( $C_nH_{2n+2}; n=7, 8$ )の各種異性体の熱伝導率・熱拡散率の高精度同  
時測定」  
第 22 回日本熱物性シンポジウム論文集, (日本熱物性学会, 仙台, 2001 年 10 月) 365-367.
- (44) 渡邊英雄  
「薄膜ストリップヒータの非定常ステップ加熱法による固体物質の熱物性値測定(I)」  
第 22 回日本熱物性シンポジウム論文集, (日本熱物性学会, 仙台, 2001 年 10 月) 311-313.
- (45) 渡邊英雄  
「試料表面に作成した薄膜ストリップヒータの非定常ステップ加熱による熱物性値の測  
定原理」  
第 31 回計測分科会・第 34 回温度計測研究会(工業技術連絡会議:平成 12 年度機械金属連  
合部会)資料集, (広島, 2002 年 10 月) 29-32.
- (46) 渡邊英雄  
「薄膜ストリップヒータの非定常ステップ加熱法による固体物質の熱物性測定(II)」  
第 23 回日本熱物性シンポジウム論文集, (日本熱物性学会, 東京, 2002 年 10 月) 244-246.
- (47) 渡邊英雄  
「メタン系炭化水素( $C_nH_{2n+2}$ )の熱伝導率, 熱拡散率, 熱容量の沸点, モル密度, 音速との関  
連性」  
第 23 回日本熱物性シンポジウム論文集, (日本熱物性学会, 東京, 2002 年 10 月) 145-147.
- (48) 渡邊英雄, 加藤英幸  
「アルケン・シクロアルケン・シクロアルカン・芳香族等液体(29 種類)の熱伝導率・  
熱拡散率の高精度測定」  
第 24 回日本熱物性シンポジウム論文集, (日本熱物性学会, 岡山, 2003 年 10 月) 312-314.

#### 解説・書籍執筆・委員会活動等



- (1) 渡邊英雄  
「秩序ある地球創造の新構想を提起する エントロピーと環境問題を中心として」  
総合雑誌：月刊ペン, 8 (2), 82-96 (1975).
- (2) 渡邊英雄  
「浮力法による水の熱膨張測定」  
化学雑誌 “MOL” 17 (2), (1979).
- (3) 飯塚幸三, 五十嵐隆士, 岩永正雄, 加藤敬, 河田燕, 坂手弘明, 高田誠二, 角田和一郎,  
渡邊英雄  
「SI 単位の活用ハンドブック」  
SI 単位の活用ハンドブック編集委員会編 (社団法人：計量管理協会)(発売：コロナ社,  
1983).
- (4) 渡邊英雄  
「計量研究所における流体の熱物性計測について」  
新世代リファイナリィ技術ビジョン調査報告書：計測新技術利用の可能性に関する調査  
(分筆)(石油産業活性化センター)(1986年12月).
- (5) 大橋秀雄, 笠木伸英, 川田裕, 小林博美, 長野靖尚, 東野文男, 宮内敏雄, 渡邊英雄, R.  
Latorre  
「計測の不確かさ」米国機械学会性能試験規約・計測機器及び試験装置に関する補則, 第  
一部」(翻訳)  
日本機械学会「計測の不確かさ出版分科会」(日本機械学会, 発売：丸善, 1987).
- (6) 渡邊英雄  
「非定常細線加熱による流体の熱伝導率の測定」  
計量管理, 37, 34-40 (1988).
- (7) 栗田良春, 稲松照子, 今村徹, 増井敏郎, 三井清人, 山本弘, 渡邊英雄  
「国際単位系国際文書第6版(1991年)」日本語版  
計量研究所「国際単位系(SI)日本語版」刊行委員会, 計量管理協会訳編, (日本規格協会  
発行, 1992).
- (8) 渡邊英雄  
「新計量法とそのトレーサビリティ制度」  
第88回近畿地方工業技術連絡会議・機械金属部会, (京都, 1993年11月).
- (9) 渡邊英雄  
「国際単位系での量及び単位記号の使い方・表し方」  
非破壊検査, 44 (6), 440-444 (1995).
- (10) 渡邊英雄  
「アメリカにおけるSI化への取り組み」  
標準化ジャーナル (日本規格協会), 25 (11), 36 (1996).
- (11) 渡邊英雄  
「国際単位(SI)の仕組みとその使用についての実際」  
LP ガスプラント, 35 (1), 8-19 (1998).
- (12) 渡邊英雄  
「標準物質・標準データ(報告：第17回日本熱物性シンポジウム:特別セッション(A))」  
熱物性, 11 (4), 165-172 (1997).
- (13) 渡邊英雄

- 「媒質中における熱エネルギー伝達の電気回路的解釈 (I)」  
熱物性, **12** (2), 81-82 (1998).
- (14) 櫻井慧雄, 今村徹, 大苗敦, 渡邊英雄, 稲松照子, 高田誠二, 増井敏郎, 三井清人, 山本弘  
「国際単位系国際文書第7版(1998年)」日本語版  
計量研究所「国際単位系(SI)日本語版」刊行委員会, (日本規格協会発行, 1999).
- (15) 山崎弘郎(編委員長), 他多数名分担  
「計測工学ハンドブック」  
執筆部分: IV 計測方法, 3(3.4: 流体の熱物性); VII 計測工学関連データ, 3(量記号, 単位記号, 化学記号); VII 計測工学関連データ, 4(国際単位系(SI)以外の単位と SI との関係); VII 計測工学関連データ, 5(基礎物理定数及び関連単位), (朝倉書店, 2001).
- (16) 今井秀孝(委員長), (渡邊英雄を含め他 21 名)  
日本工業規格「JIS Z 8203: 国際単位系(SI)及びその使い方」  
日本工業標準調査会 審議, (日本規格協会, 2002).
- (17) 今井秀孝(委員長), (渡邊英雄を含め他 21 名)  
日本工業規格「JIS Z 8202: 量及び単位」Part 0 ~ 13  
日本工業標準調査会 審議, (日本規格協会, 2002).
- (18) 渡邊英雄(委員長), (他 15 名)  
日本工業規格「JIS Z 8204: 数値の丸め方」  
日本工業標準調査会 審議, (日本規格協会, 2002).
- (19) 渡邊英雄  
「『国際単位(SI)』第7版(日本語版)見どころ・読みどころあれこれ」  
計量管理, **49** (2), 21-26 (2000).
- (20) 秋葉雅史(委員長), (渡邊英雄を含め他 20 名)  
日本工業規格「JIS B 8102: 蒸気タービン受渡試験方法」  
日本工業標準調査会 審議, (日本規格協会, 2002).
- (21) 秋葉雅史(委員長), (渡邊英雄を含め他 20 名)  
日本工業規格「JIS B8101: 蒸気タービンの一般仕様」  
日本工業標準調査会 審議, (日本規格協会, 2003).
- (22) 渡邊英雄  
「熱伝導率・熱拡散率の高精度同時測定 - 非定常細線加熱法を吟味する - 」  
熱物性, **17** (1), 37-37 (2003).
- (23) 秋葉雅史(委員長), (渡邊英雄を含め他 25 名)  
日本工業規格「JIS B8105: 蒸気タービン - 受渡試験方法 - 改造時の性能確認」  
日本工業標準調査会 審議, (日本規格協会, 2004).
- (24) 鳥居薫(小委員長), (渡邊英雄を含め他 5 名)  
新版 機械工学便覧「 $\alpha 9$  編 単位・物理定数・数学」  
担当部分 第1章(1.1 単位系; 1.2 次元; 1.3 国際単位系; 1.4 その他の単位系; 1.5.1 力学に関する単位; 1.5.2 電磁気に関する単位; 1.5.3 熱に関する単位; 1.5.4 化学に関する単位; 1.5.5 測光に関する単位; 1.5.7 音響に関する単位), 第2章(物理定数)  
日本機械工学便覧改定出版委員会 (日本機械学会, 現在校閲作業中).

## 特許

- (1) 渡邊英雄  
「温度ステップ細線加熱による熱定数の測定方法」  
特許第 1771763 号 (決定: 1993 年 7 月 14 日).
- (2) 渡邊英雄  
「円筒測定セル壁面加熱による物質の熱定数の測定法」  
特許第 2866929 号 (決定: 1998 年 12 月 25 日).
- (3) 渡邊英雄  
「円筒仕切壁内面加熱による物質の熱定数の測定法」  
特許第 2920510 号 (決定: 1999 年 4 月 30 日).
- (4) 渡邊英雄, 馬場哲也  
「平行三層モデルを用いた熱拡散率の測定法」  
特許第 2961244 号 (決定: 1999 年 8 月 6 日).