

レーザーフラッシュ法および定常法による複合高分子材料の熱伝導率の測定について

平成24年度固体熱物性クラブ全体会合
2013年 2月1日

地方独立行政法人大阪市立工業研究所

○上利泰幸



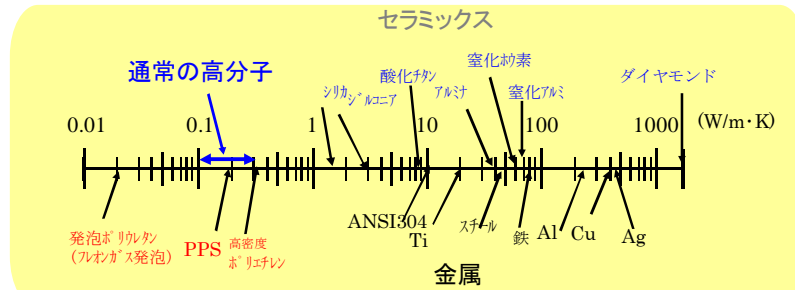
高熱伝導性高分子材料への要求

- ますます大きくなる発熱量
 - 軽薄短小化の進行
- } 熱密度の向上
対流の困難
- 短期納期で、大量生産の必要性
(成形加工性の向上への要望)

高熱伝導性高分子材料への期待

OMTRI

複合による高熱伝導化の必要性



- ・通常の高分子は熱伝導率が小さい。
- ・高熱伝導性が少し大きい高分子(液晶性樹脂)は、まだまだ高い。

高熱伝導性フィラーの高充填化による高分子材料の高熱伝導化が主流！

OMTRI

熱伝導率の測定方法の比較

測定方法	定常法 (熱流計法)	非定常熱線法 (ホットディスク法)	レーザーフラッシュ法 (キノンフラッシュ法)	周期的加熱法 (1) (光交流法)	周期的加熱法 (2) (アイフェーズ法) (交流ジュール加熱法)
測定項目	熱伝導率	熱伝導率	熱拡散率	熱拡散率	熱拡散率
サンプル形状	円柱ブロック、熱伝導率が高い場合には1cm以上の厚みが必要	ブロック	円盤状薄膜 直径：10mm 厚み：0.5～1mm	薄膜 面積：4mm x 8mm 厚み：0.1～0.3mm	円盤状薄膜 直径：10mm 厚み：0.001～0.5mm
特徴	高熱伝導率測定用には、ガードヒータが必要である。測定時間が長い。	異方性材料や電気伝導性材料には工夫が必要である。測定時間が短い。	試料厚み方向の熱拡散率を測定できる。測定時間が短い。	試料の面方向の熱拡散率を測定できる。測定時間が短い。	試料厚み方向の熱拡散率を測定できる。測定時間が短い。電気伝導性材料の測定は困難。
規格	JIS A1412, ASTM C518, ASTM E1530	JIS R 2616 (ISO22007-2)	JIS R1611, ISO22007-4	ISO22007-3	ISO22007-3
メーカー	英弘精機㈱ アルバック理工㈱ Anter社 Netzsch社	京都電子工業㈱	アルバック理工㈱ 京都電子工業㈱ Netzsch社	アルバック理工㈱ ㈱ベテル	アルバック理工㈱ エスアイアイテクノロジー

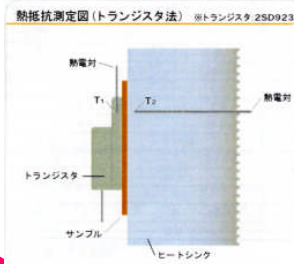
OMTRI

高熱伝導性材料の使用条件下に準じた評価方法

トランジスタ法

$$\text{熱抵抗 (}^\circ\text{C/W)} = \frac{T_1 - T_2}{10}$$

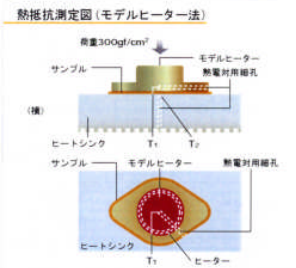
T₁: トランジスタの温度
 T₂: ヒートシンクの温度
 ネジ締め強さ: 5±1kgf/cm
 印加電力: 10W
 接触面積: 約2.8cm²



モデルヒータ法

$$\text{熱抵抗 (}^\circ\text{C/W)} = \frac{T_1 - T_2}{28}$$

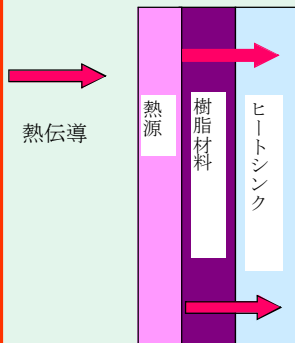
T₁: モデルヒーターの温度
 T₂: ヒートシンクの温度
 荷重: 300gf/cm²
 印加電力: 28W
 接触面積: 約7cm²



OMTRI

高熱伝導性高分子材料の放熱性

厚み方向の熱伝導率が重要!

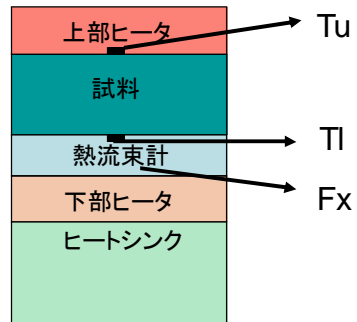


定常法が実使用時の状態に近い!

OMTRI

定常熱流計法

定常法測定
厚み方向の熱伝導率測定
熱伝導率の原理に近い。

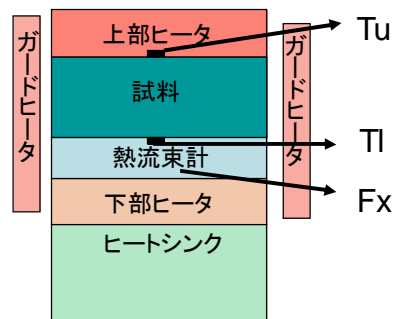


- ・ まだ試料が大きい(50φ × 3~11mm)。
- ・ 測定に時間がかかる(40分~60分)

OMTRI

定常法(高熱伝導性)

定常熱流計法測定
厚み方向の熱伝導率測定
熱伝導率の原理に近い。



測定値への影響要因

- 1) 試料表面の接触熱抵抗のバラツキ。
- 2) 試料に流れる熱流量の精度
- 3) 横方向への熱の迂回阻止

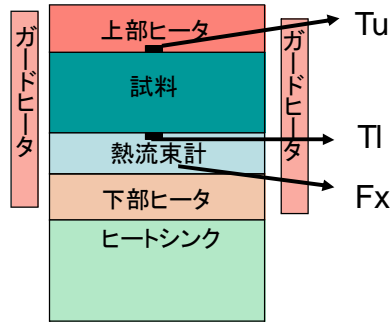
対策

- 1) 効果的な加圧で、接触熱抵抗の極小化・安定化
- 2) 縦方向の温度勾配の測定
- 3) 標準試料や熱流束計の設置
- 4) 標準試料での検定
- 5) ガードヒータの設置

OMTRI

定常熱流計法(ASTM E 1530)

定常熱流計法測定
厚み方向の熱伝導率測定
熱伝導率の原理に近い。



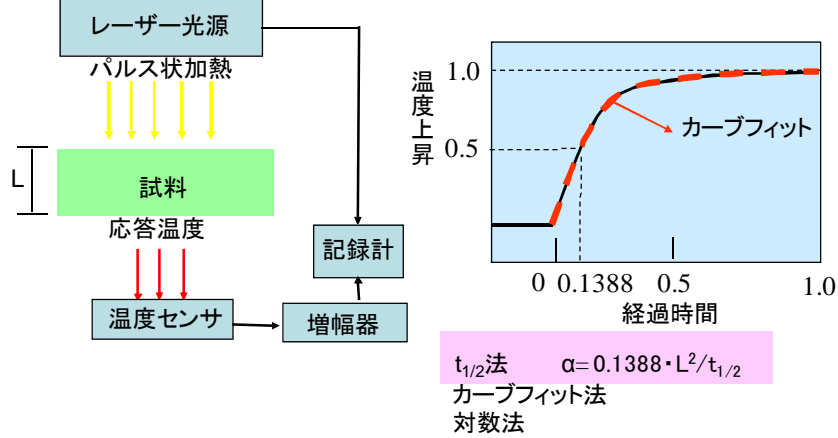
- ・ まだ試料が大きい(50φ x 3~11mm)。
- ・ 測定に時間がかかる(40分~60分)

研究開発時に利用するには、
測定の手間がかかる

OMTRI

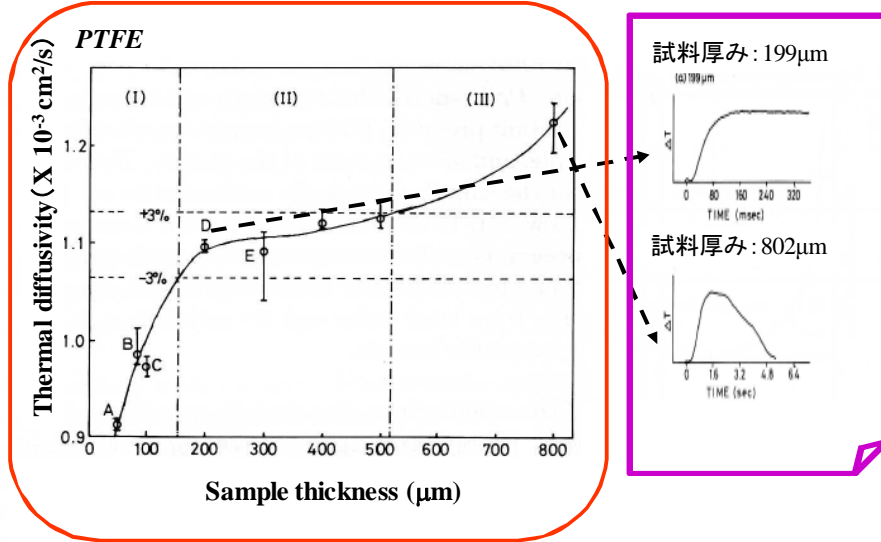
フラッシュ法による熱拡散率の測定

通常測定法
(厚み方向)



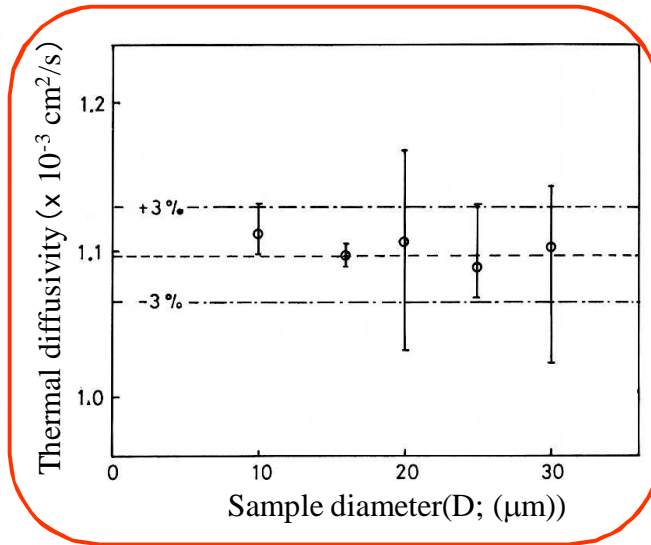
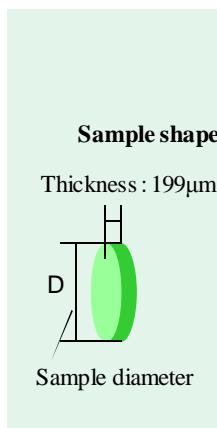
OMTRI

試料形状の影響(厚み; 高分子(低熱伝導性))



OMTRI

試料形状の影響(面方向; 高分子)



OMTRI

レーザーフラッシュ法による複合高分子材料の熱拡散率測定の研究

- 厚み方向
種々の要因の検討が行われてきた。
特に、試料厚みと複合粒子径の問題に注意が必要だ。
- 面方向の測定に関する研究例は少ない。

OMTRI

d/Lが熱拡散率に与える効果

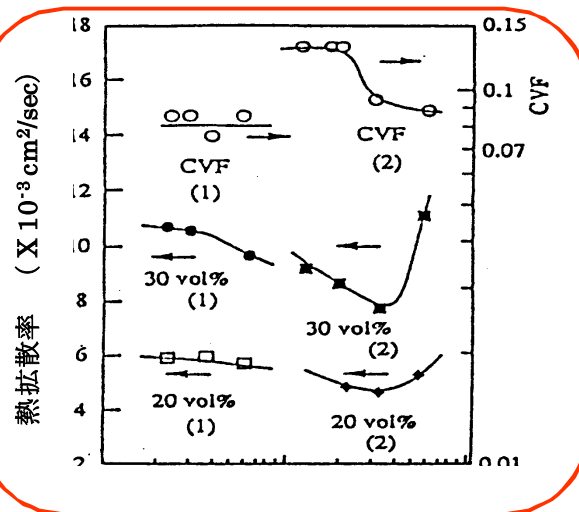
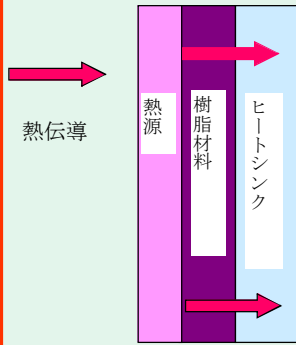


図 有効熱拡散率及びパーコレーション濃度(CVF) VS 分散粒子径/試料厚み(d/L) (銅粉複合ポリエチレン)。

OMTRI

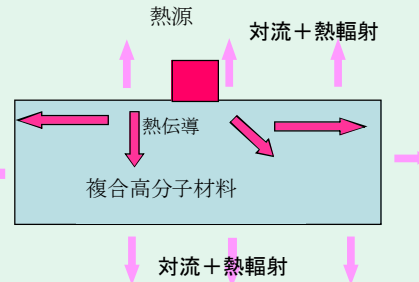
高熱伝導性高分子材料の放熱性

厚み方向の熱伝導率が重要！



接着剤・粘着材など

ヒートスプレッド(横方向の熱伝導率)も重要である！



OMTRI

異方性高分子材料による高熱伝導化

熱伝導率の異方性の測定... 光交流法

配向した熱伝導性フィルム

延伸フィルム、液晶性フィルムなど



配向

繊維状・板状または異方性のある充填材を用いた複合高分子材料

Gr、CF、CNT、BNなど

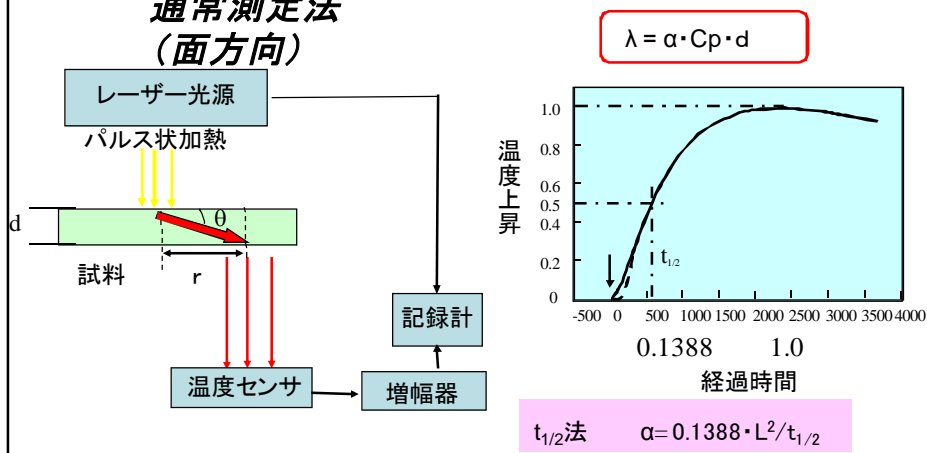


配向

OMTRI

レーザーフラッシュ法による熱拡散率の測定

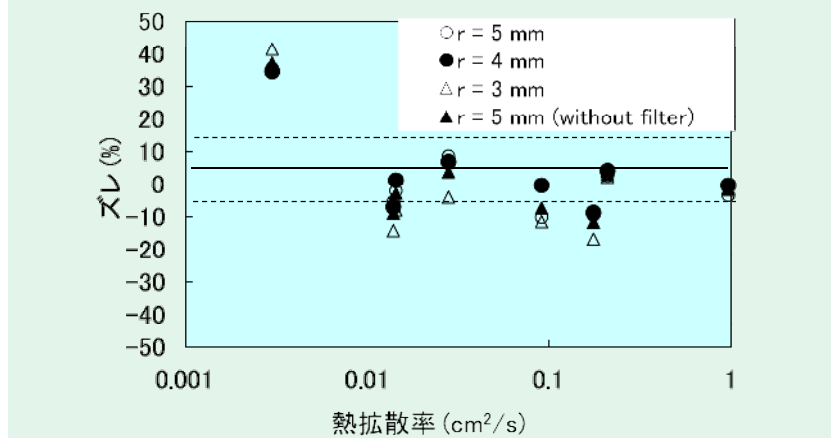
通常測定法 (面方向)



OMTRI

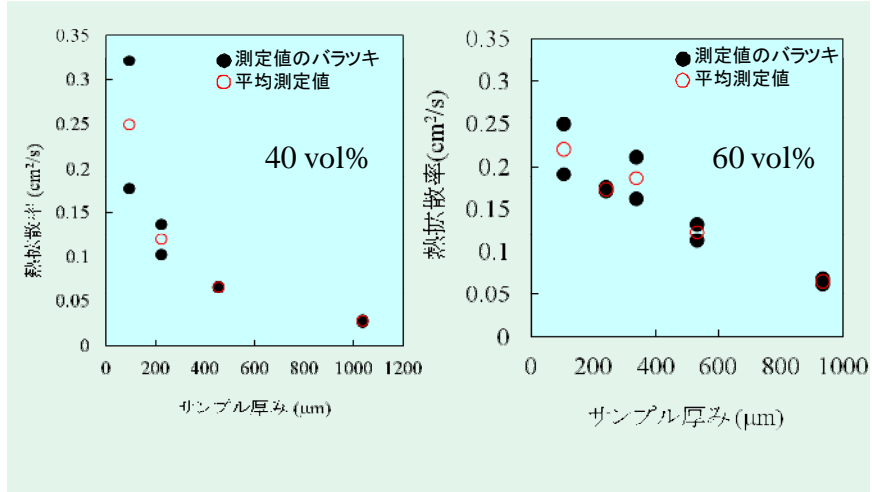
厚み方向の熱拡散率を基準とした、フィルム面方向の熱拡散率のずれ(等方性材料)

球状充填系(PE/銅粉複合系)



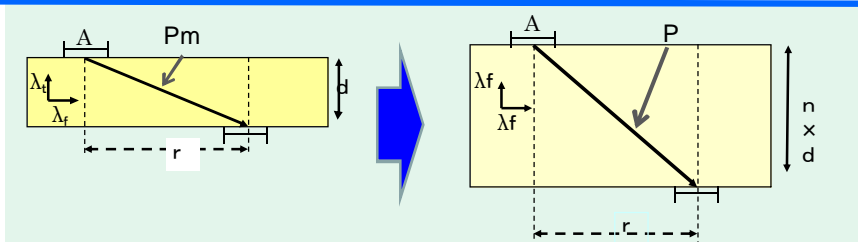
OMTRI

天然黒鉛粉複合PPフィルムの面方向の熱拡散率(異方性材料)



OMTRI

予測式(異方性材料を等方性材料に！)



$$P_m^2 = r^2 + d^2 \quad (1)$$

$$P^2 = r^2 + (n \cdot d)^2 \quad (2)$$

ここで、測定流路方向の熱抵抗は、左図と右図で等しいから、

$$\lambda_m / P_m = \lambda_f / P \quad (3)$$

ただし、 λ_m 及び λ_f 、 λ_t は、測定時方向及び試料の面方向、厚み方向の熱伝導率である。

$$\ln \alpha_m = (1/2) \cdot (n \cdot x)^2 + \ln \alpha_f \quad (9)$$

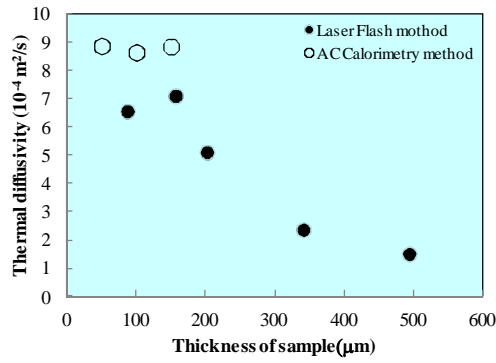
$$\alpha_m^2 - \alpha_d^2 = (1 - (1/n)^2) / (n^2 \cdot (1/n^2 + x^2)) \quad (10)$$

ここで、 α_m 及び α_f 、 α_t は、測定時方向及び試料の面方向、厚み方向の熱拡散率である。式1~3及び4を組み合わせ、 $x=d/r$ とし整理すると、式7と表わすことができる。

OMTRI

黒鉛板の熱拡散率

a-axis direction



c-axis direction

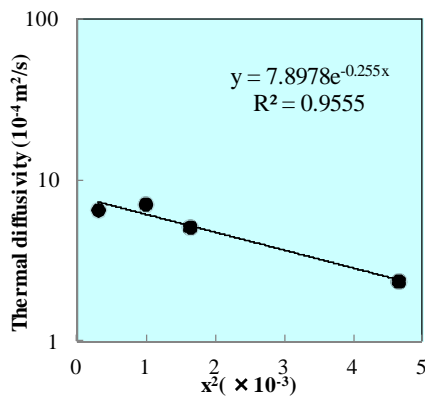
	Thermal Diffusivity
Unit	m ² /s
Laser flash	2.34 x 10 ⁻⁶
AC calorimetry	4.58 x 10 ⁻⁶

OMTRI

予測式の適用(1)

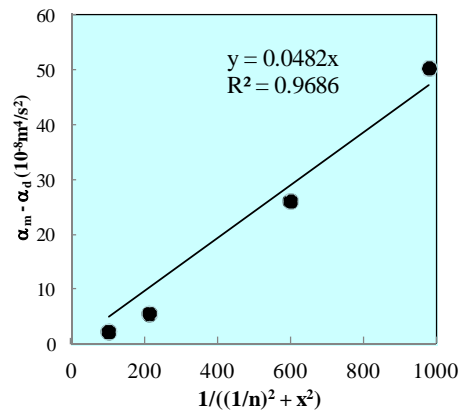
黒鉛板への式9の適用

$$\ln \alpha_m = (1/2) \cdot (n \cdot x)^2 + \ln \alpha_f \quad (9)$$



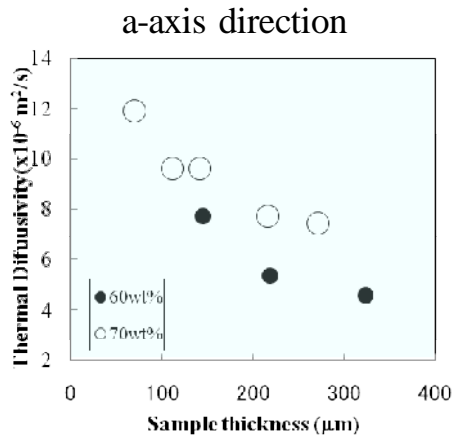
黒鉛板への式10の適用

$$\alpha_m^2 - \alpha_d^2 = (1 - (1/n)^2) / (n^2 \cdot (1/n^2 + x^2)) \quad (10)$$



OMTRI

黒鉛粉複合エポキシ樹脂の熱拡散率



c-axis direction

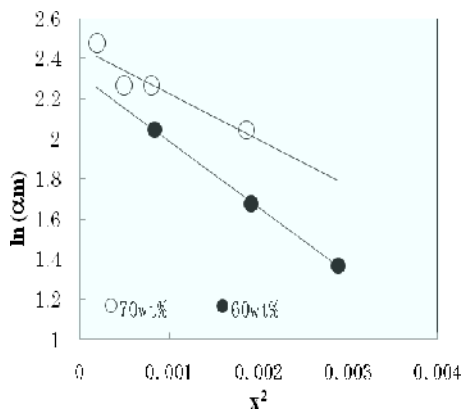
	Thermal Diffusivity
Unit	m ² /s
60wt%	1.59 x 10 ⁻⁶
70wt%	2.00 x 10 ⁻⁶

OMTRI

予測式の適用(2)

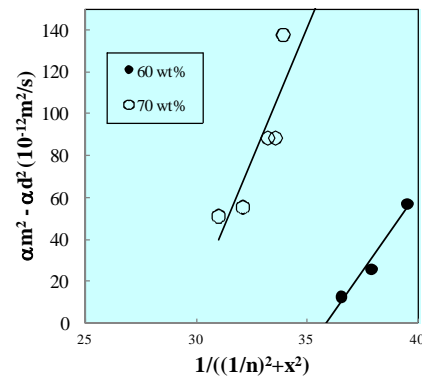
黒鉛複合エポキシ樹脂への式9の適用

$$\ln \alpha_m = (1/2) \cdot (n \cdot x)^2 + \ln \alpha_f \quad (9)$$



黒鉛複合エポキシ樹脂への式10の適用

$$\alpha_m^2 - \alpha_d^2 = (1 - (1/n)^2) / (n^2 \cdot (1/n^2 + x^2)) \quad (10)$$

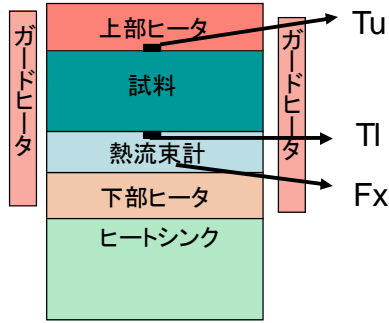


OMTRI

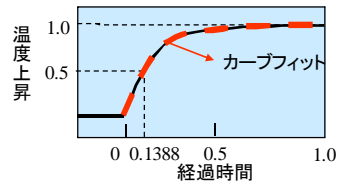
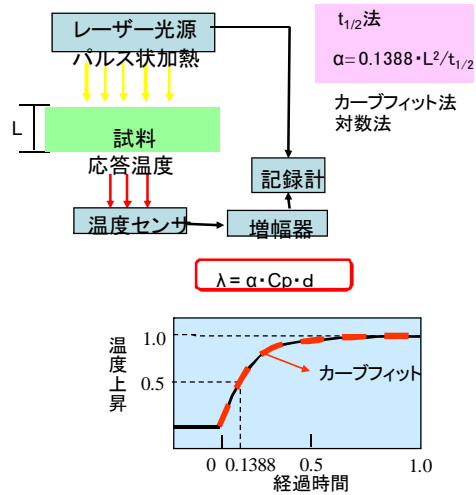
定常法とフラッシュ法による熱伝導率の測定値の違い

定常熱流計法 (ASTME 1530)

厚み方向の熱伝導率測定
熱伝導率の原理に近い。

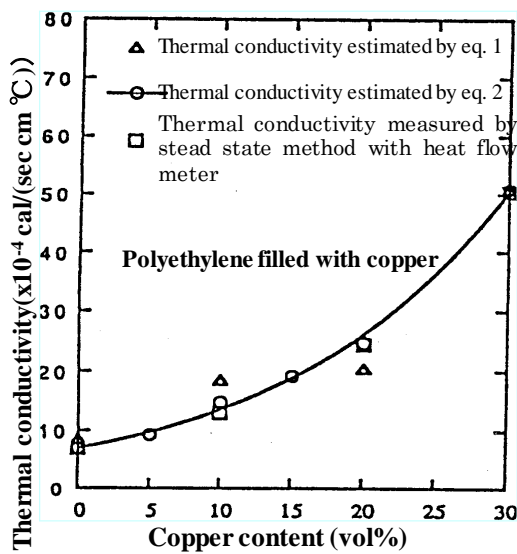


フラッシュ法



OMTRI

銅粉充填ポリエチレンでの測定結果



$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot D \quad (1)$$

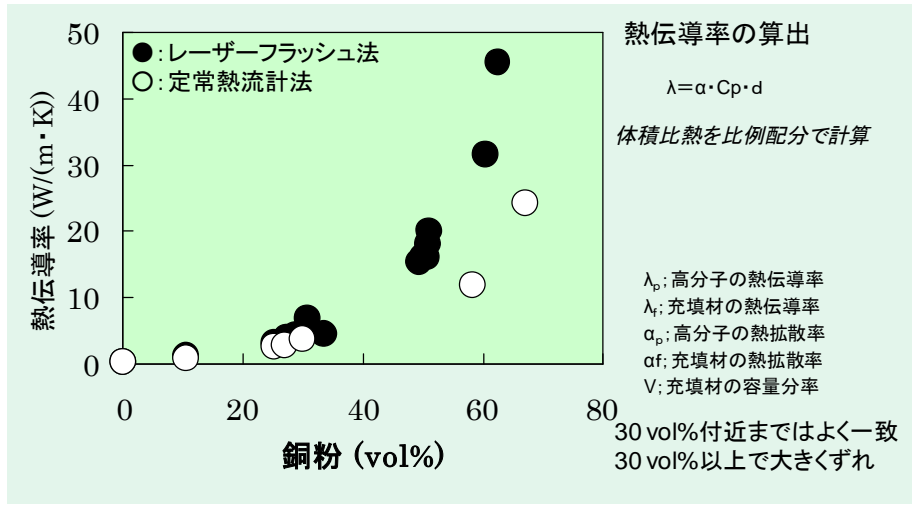
$$C_p = ((1-V) \cdot C_{p1} \cdot D_1 + V \cdot C_{p2} \cdot D_2) / D \quad (2)$$

$$D = D_1 + V \cdot (D_2 - D_1) \quad (3)$$

λ: Thermal conductivity of a composite
 α: Thermal diffusivity of a composite
 Cp: Heat capacity of a composite
 D: Density of a composite
 V: Volume content of fillers
 Cp₁: Heat capacity of polymer
 Cp₂: Heat capacity of fillers
 D₁: Density of polymer
 D₂: Density of fillers

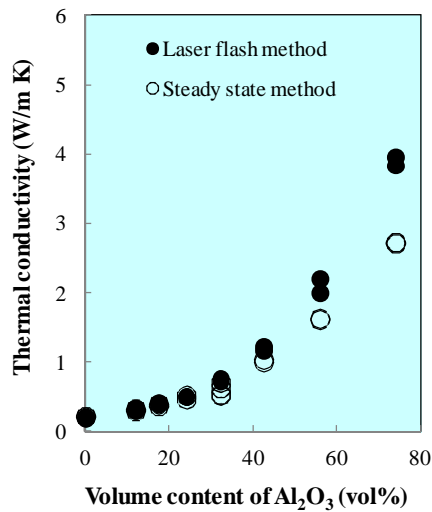
OMTRI

測定方法の比較(超高充填量まで) (定常熱流計法とレーザーフラッシュ法)



OMTRI

アルミナ粉複合エポキシ樹脂の熱伝導率(超高充填領域まで) (レーザーフラッシュ法と定常熱流計法の比較)



試料作製

- 30 vol%まで 混合
- ①二軸遠心法
- 30 vol%以上 混合
- ②スツッチ混練 + 二軸遠心法

注形後、常温硬化

レーザーフラッシュ法での熱伝導率の算出法

$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot d$
 体積比熱を比例配分で計算

OMTRI

現状と今後の展望

- 定常法同士の測定法の精度向上が必要である。
- レーザーフラッシュ法による厚み方向測定法で、フィラー粒子と試料厚みとの比の影響に注意が必要である。
- レーザーフラッシュ法による面方向測定法を用いて、異方性複合高分子材料の熱拡散率の測定方法の改善を行うことができた。
- 定常法とレーザーフラッシュ法での高充填領域における複合高分子材料の熱伝導率の系統的違いやその比較見積もり法を明らかにする必要がある。

ご意見・ご質問等は、下記までご連絡ください。

agari@omtri.or.jp

OMTRI