

については150℃以下において大きく変化し、昇温速度やガasketに加えられる荷重にも大きく依存することが分かった。

3. 測定方法

3.1 熱伝導率

ガasketの熱伝導率測定は、熱流計法に基づく測定装置（英弘精機（株）HC-110）により行った。熱流計法とは、熱が試料を一次元方向に伝播するとしてフーリエの式

$$Q = -\lambda \frac{dT}{dx} \dots\dots\dots (1)$$

に基づいて測定する方法であり、ここで、 Q は試料を通過する熱流 [W/m²]、 λ は熱伝導率 [W/(m・K)]、 dT/dx は試料の熱流方向に対する温度勾配 [K/m]である。本装置では、試料を挟む熱板に設置された熱流計により熱流 Q を測定し、熱電対を使って温度勾配 dT/dx を測定し、これらの値を式（1）に代入することで熱伝導率 λ を得た。

3.2 TG-DTA

熱重量測定（thermogravimetry, TG）とは、試料を加熱、冷却、あるいは一定温度等に保持させながら、その重量変化を温度あるいは時間の関数として測定する技法である。一方、試料の転移や融解、反応等の吸発熱が生じる温度を測定するのがDTA（Differential thermal analysis）であり、本研究では、TGとDTAが同時測定可能な理学電機（株）製のTG-DTA（Thermo Plus 2）を使用した。

3.3 比熱

比熱はDSC（Differential scanning calorimetry）を使って測定した。DSCによる比熱測定では、未知試料の比熱を、比熱が既知である標準試料と熱量比較することで知ることができる。実際の測定では、試料を詰めるアルミニウム製の容器の熱容量も含まれてしまうため、空の容器、標準試料、未知試料の3者を同じ条件で測定し、容器の熱容量を差し引いて計算することになる。

試料の絶対温度 T に対する比熱 $c(T)$ は、次式により得られる。

$$c(T) = c_{ref}(T) \frac{m_{ref}}{m} \frac{q_s - q_e}{q_{ref} - q_e} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 q_e 、 q_{ref} 、 q_s は、それぞれ空の容器、標準試料、未知試料のDSC出力、すなわち流入出熱量であり、 m_{ref} 、 m は、それぞれ標準試料および未知試料の質量、 $c_{ref}(T)$ は標準試料の比熱である³⁾。

本研究では、理学電機（株）製のDSC（Thermo Plus 2）を使用して比熱を測定した。その際、標準試料として、米国標準技術研究所（NIST；the National Institute of Standard and Technology）の α -Al₂O₃（SRM 720 Synthetic Sapphire）を使用した⁴⁾。ただし、NISTが提示している比熱は、0℃を基準とした比エンタルピーを使って得られた値であるため、まず、NISTが推奨している α -Al₂O₃の比熱の近似式を使って、25℃を基準とする各温度における比エンタルピーを再計算した。次に、所望の温度における再計算された比エンタルピーを、その温度と基準温度25℃との温度差で割り算することで、標準試料の正確な比熱を求め、その値を使ってDSCにより未知試料の比熱を決定した。

3.4 線膨張率

線膨張率は、その材料が温度とともに膨張する比率を表す係数であり、ここでは、室温20℃を基準として膨張する比率を線膨張率とした。測定には、理学電機（株）製のTMA（Thermomechanical analysis；Thermo Plus 2）を使用した。TMAは、線膨張率が既知である標準試料に対する相対的な膨張量を時間あるいは温度の関数として測定する装置であり、試料の長さを室温下でマイクロメーターを使って測定し、それを基準長さとして連続昇温下における線膨張率を測定した。

4. 試料と測定条件

測定対象となった試料は、当社の代表的なガ

表1 使用したガasket

ガasket	かさ密度 [kg/m ³]	厚さ [mm]	構成繊維
T/#1995	1,800~2,060	1.5 or 3.0	アラミド (ノンアスベスト)
T/#1120	1,350~1,530	1.5 or 3.0	アラミド (ノンアスベスト)
T/#1100	1,760~1,930	1.5 or 3.0	アスベスト

スケットであるT/#1995, T/#1120, T/#1100であり、表1に、それらの測定時におけるかさ密度と厚さ、および主たる構成繊維を示す。ここで、かさ密度に範囲があるのは、かさ密度と熱伝導率の関係を調べるためである。その他の熱物性測定では、厚さ1.5mmと3.0mmの二種類について行った。

4.1 熱伝導率測定

各ガスケットについて、厚さ方向と面内方向の二種類の熱伝導率を25～85℃の温度範囲で測定した。厚さ方向の測定では、1.5mmと3.0mmの2種類の厚さについて実施し、また、装置に内蔵されている試料ホルダーのクランプ圧力を変えることでかさ密度を調節し、かさ密度と熱伝導率の関係を調査した。写真1(a)に使用したガスケットの写真を示す。ガスケットの直径は約50mmである。

一方、面内方向の測定では、まず、ガスケットを適当な幅(ここでは約7.5mm)の短冊状に多数切り出し、それらを90°回転させて貼り合わせて試料とした。貼り合わせには接着剤を使用せず、写真1(b)に示すように、針金で固定した。試料の外径は、いびつではあるが約50mmである。

4.2 TG-DTA測定

TG-DTA測定では、アルミニウム製の容器を使い、10～20mgの試料を昇温速度10K/minで加熱した。

4.3 比熱測定

比熱測定では、アルミニウム製の容器の中に40～80mg程度の試料を入れて測定した。試料の厚

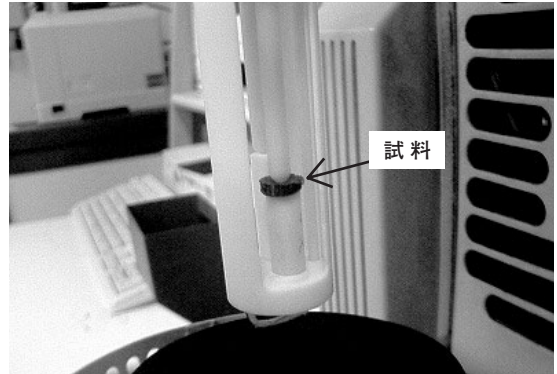


写真2 ガスケット(試料)がTMAにセットされた様子

さは1.5mmであり、標準試料の重量は、19.9mg、昇温速度10K/min、測定温度範囲は25～200℃である。

4.4 線膨張率測定

写真2に示すように、試料を標準試料と同じ材質の棒の上に載せ、並置されている標準試料とほぼ同じ高さになるようにして測定した。これは、試料が非常に薄いため、通常の設定では測定できないためである。標準試料としては、高さ約19mmのアルミナ(Al₂O₃)の棒状試料を用いた。

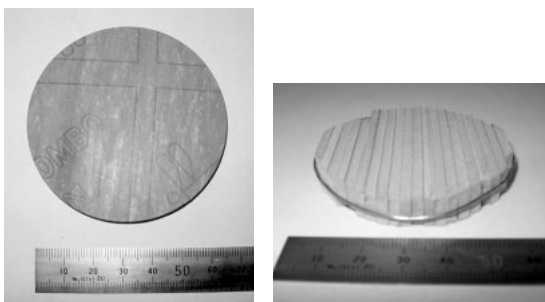
測定条件としては、試料に2gの荷重をかけて昇温速度5, 10, 15, 20K/minの4種類で、それぞれ200℃まで加熱する場合と、昇温速度を10K/minに固定し、試料に2, 5, 10, 40gの荷重をかけて同じく200℃まで加熱する場合を実施した。

5. 測定結果

5.1 熱伝導率

図1～3に、ガスケットT/#1995, T/#1120, T/#1100の温度 θ に対する厚さ方向の熱伝導率 λ を示す。ここで、白抜きは厚さ1.5mmのガスケットの熱伝導率、黒と×印は厚さ3.0mmの熱伝導率である。

図1はガスケットT/#1995の熱伝導率を示しているが、記号○, △, □が、厚さ1.5mm^tでかさ密度1802, 1986, 2061kg/m³の熱伝導率をそれぞれ表しており、また、☆, ▽, ◇は、同厚さのかさ密度1854, 1989, 1817kg/m³の熱伝導率をそれぞれ表している。さらに、●, ▲, ■は、厚さ3.0mm^tでかさ密度1800, 1849, 1862kg/m³の熱



(a) 厚さ方向測定用のガスケット(表皿側の写真) (b) 面内方向測定用のガスケット

写真1 熱伝導率測定用のガスケット写真

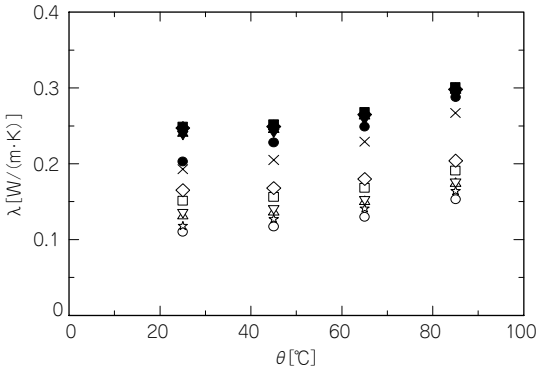


図1 T/#1995の厚さ方向における熱伝導率
(白抜き印は厚さ1.5mmのガスケット,
黒と×印は3.0mm厚さのガスケット)

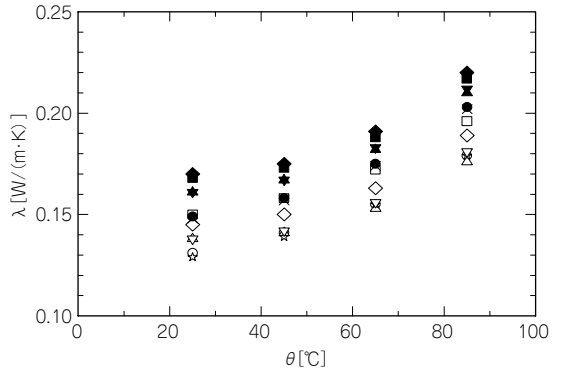


図3 T/#1100の厚さ方向における熱伝導率
(白抜き印は厚さ1.5mmのガスケット,
黒と×印は3.0mm厚さのガスケット)

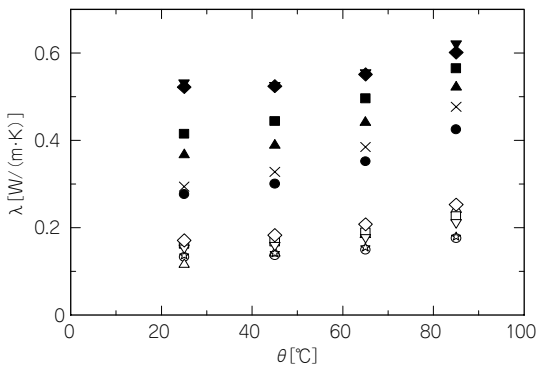


図2 T/#1120の厚さ方向における熱伝導率
(白抜き印は厚さ1.5mmのガスケット,
黒と×印は3.0mm厚さのガスケット)

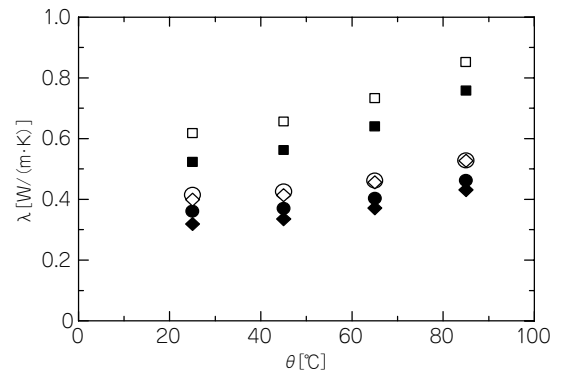


図4 ガスケットの面内方向における熱伝導率
(白抜き印は厚さ1.5mmのガスケット,
黒と×印は3.0mm厚さのガスケット)

伝導率をそれぞれ表しており、また、×, ▼, ◆は、同厚さのかさ密度1741, 1829, 1860kg/m³の熱伝導率をそれぞれ表している。

同様に、図2ではガスケットT/#1120の熱伝導率が示されているが、○, △, □が、厚さ1.5mm[†]でかさ密度1357, 1449, 1527kg/m³の熱伝導率をそれぞれ表しており、また、☆, ▽, ◇は、同厚さのかさ密度1397, 1495, 1578kg/m³の熱伝導率をそれぞれ表している。さらに、●, ▲, ■は、厚さ3.0mm[†]でかさ密度1356, 1414, 1438kg/m³の熱伝導率をそれぞれ表しており、また、×, ▼, ◆は、同厚さのかさ密度1358, 1404, 1453kg/m³の熱伝導率をそれぞれ表している。

図3はガスケットT/#1100の熱伝導率を示しているが、○, △, □が、厚さ1.5mm[†]でかさ密度

1764, 1876, 1906kg/m³の熱伝導率をそれぞれ表しており、また、☆, ▽, ◇は、同厚さのかさ密度1781, 1870, 1931kg/m³の熱伝導率をそれぞれ表している。さらに、●, ▲, ■は、厚さ3.0mm[†]でかさ密度1783, 1857, 1889kg/m³の熱伝導率をそれぞれ表しており、また、×, ▼, ◆は、同厚さのかさ密度1772, 1846, 1895kg/m³の熱伝導率をそれぞれ表している。

図4に、ガスケットの面内方向における熱伝導率を示す。○, □, ◇が、厚さ1.5mm[†]のT/#1995 (1758kg/m³), T/#1120 (1374kg/m³), T/#1100 (1759kg/m³) の熱伝導率をそれぞれ表しており、また、●, ■, ◆は、厚さ3.0mm[†]のT/#1995 (1717kg/m³), T/#1120 (1437kg/m³), T/#1100 (1673kg/m³) の熱伝導率をそれぞれ表している。

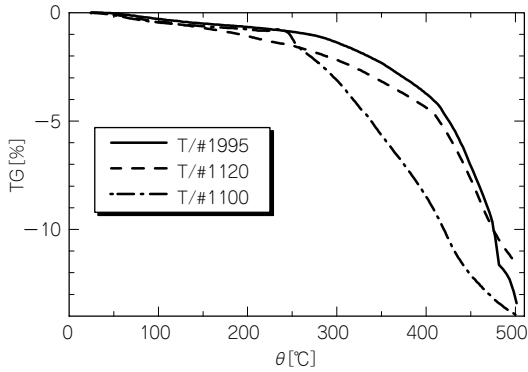


図5 ガスケットの熱重量 (TG) 測定

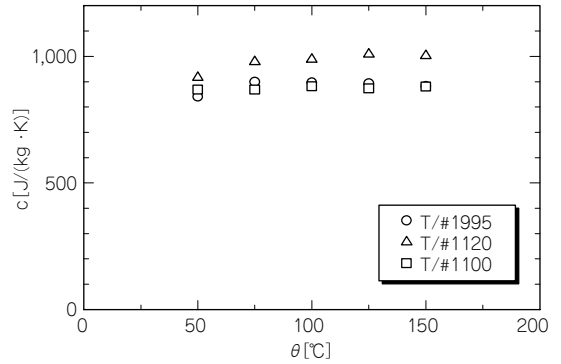


図7 ガスケット (厚さ1.5mm) の比熱

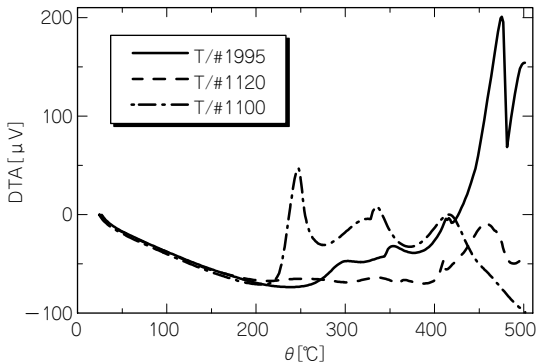


図6 ガスケットの示差熱分析 (DTA)

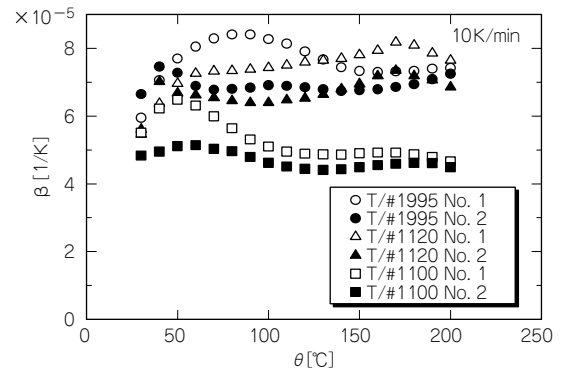


図8 ガスケット (厚さ1.5mm) の線膨張率 (昇温速度10K/min, TMA荷重2g)

5.2 TG-DTA

図5と図6に、ガスケットのTGおよびDTAの結果を示す。両図とも、実線、破線、一点鎖線が、T/#1995、T/#1120、T/#1100の結果をそれぞれ表している。

5.3 比熱

図7に、温度 θ に対する厚さ1.5mmのガスケットの比熱 c を示す。ここで、記号○、△、□は、それぞれT/#1995、T/#1120、T/#1100の比熱を表している。

5.4 線膨張率

図8と図9に、温度 θ に対する厚さ1.5mmと3.0mmのガスケットの線膨張率を示す。ここで、両測定とも、昇温速度10K/min、TMA荷重2gの条件である。

図8では、記号○と●が、それぞれ1.5mm^tのT/#1995の試料No.1とNo.2であり、同様の厚さ

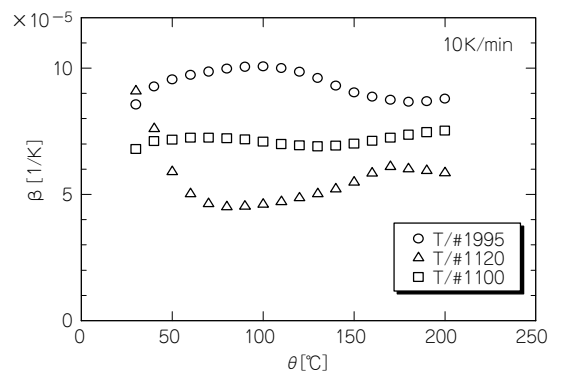


図9 ガスケット (厚さ3.0mm) の線膨張率 (昇温速度10K/min, TMA荷重2g)

で、△と▲がT/#1120の試料No.1とNo.2、□と■がT/#1100の試料No.1とNo.2である。

また、図9では、○が、3.0mm^tのT/#1995の線膨張率であり、同様の厚さで、△がT/#1120、

□がT/#1100の線膨張率である。

一方、図10は、1.5mm¹のT/#1995に対して昇温速度を5, 10, 15, 20K/minにして測定した場合の線膨張率を示している。試料にかかる荷重は2gである。ここで、記号○, △, ▲, □, ◇は、

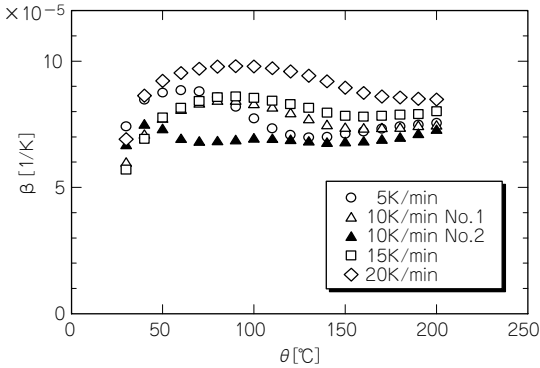


図10 T/#1995の線膨張率の昇温速度依存性 (TMA 荷重 2g)

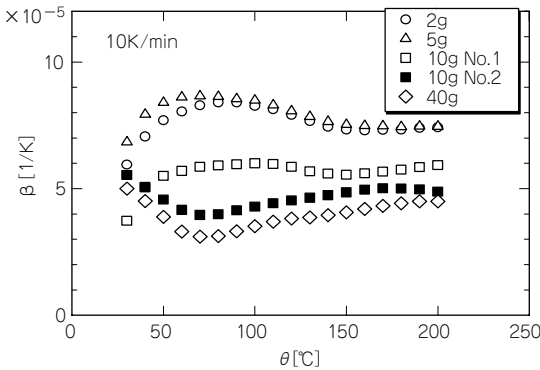
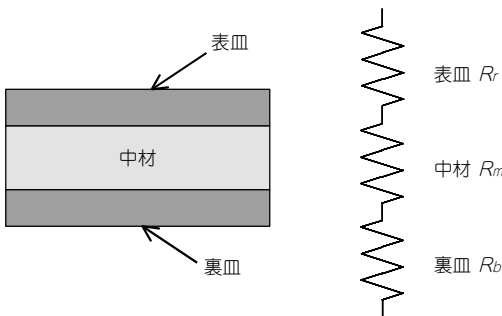


図11 T/#1995の線膨張率のTMA 荷重依存性 (昇温速度 10K/min)



(a) ガスケット断面図 (b) 等価回路モデル

図12 ガスケットの模式図と熱の等価回路モデル

それぞれ昇温速度5, 10 (No.1), 10 (No.2), 15, 20K/minの場合の測定結果である。

図11は、1.5mm¹のT/#1995に対して試料にかかる荷重を2, 5, 10, 40gにして測定した場合の線膨張率を示している。昇温速度は10K/minである。ここで、記号○, △, □, ■, ◇は、それぞれ荷重2, 5, 10 (No.1), 10 (No.2), 40gの場合の測定結果である。

6. 考察

6.1 熱伝導率

図1~3より、ガスケットの厚さ方向における熱伝導率には、厚さ依存性があることがわかる。その原因は、ガスケットが、それぞれ熱伝導率の違う3層構造(表皿-中材-裏皿)になっているためと考えられる。図12 (a) にガスケットの3層構造モデルを示す。このようなモデルの場合、ガスケットの熱抵抗は、図12 (b) に示すような熱の等価回路モデルで表わされる。すなわち、ガスケットの熱抵抗Rは、

$$R = R_r + R_m + R_b \dots\dots\dots (3)$$

となり、ここで、 R_r は表皿の熱抵抗、 R_m および R_b はそれぞれ中材、裏皿の熱抵抗である。熱抵抗は試料の厚さに比例し、熱伝導率に反比例するから、それぞれの熱抵抗は、

$$R = \frac{d}{\lambda}, R_r = \frac{d_r}{\lambda_r}, R_m = \frac{d_m}{\lambda_m}, R_b = \frac{d_b}{\lambda_b} \dots\dots\dots (4)$$

と表される。ここで、 d と λ は試料の厚さと熱伝導率、 d_r と λ_r は表皿の厚さとその熱伝導率、 d_m と λ_m は中材の厚さとその熱伝導率、 d_b と λ_b は裏皿の厚さとその熱伝導率であり、さらに、

$$d = d_r + d_m + d_b \dots\dots\dots (5)$$

である。

式(3)~(5)より、ガスケットの熱伝導率は、

$$\lambda = \frac{\frac{d_r}{d_m} + 1 + \frac{d_b}{d_m}}{\frac{1}{\lambda_r} \frac{d_r}{d_m} + \frac{1}{\lambda_m} + \frac{1}{\lambda_b} \frac{d_b}{d_m}} \dots\dots\dots (6)$$

となる。式(6)より、中材の厚さ d_m が厚くなればなるほど、ガスケットの熱伝導率 λ は中材の熱伝導率 λ_m に近づいてくることがわかる。通常、

ガスケットの厚さが厚くなるということは、中材のみが厚くなることを意味しており、3層全ての厚さが比率を変えずに均等に厚くなるわけではない。したがって、熱伝導率 λ は試料の厚さ d 、すなわち中材の厚さ d_m に依存することになり、厚くなることで中材の熱伝導率 λ_m に近づいていくことになる。そのため、今回のように1.5mm¹の試料の熱伝導率と3.0mm¹のそれに大きな差が生じたものと考えられる。また、今回の結果が、1.5mm¹の試料の熱伝導率に対して3.0mm¹のそれの方が大きいことを示していることから、中材の熱伝導率 λ_m の方が表皿、裏皿の熱伝導率 λ_r 、 λ_b よりも大きいことが予想される。

一方、面内方向の熱伝導率は、図4より、厚さ方向のそれと比較して約3倍大きいことがわかる。その理由は、ガスケットに含まれる繊維が配向構造を作っているためと考えられる。配向構造を持つと、面内方向を流れる熱は繊維中を伝播するため、熱抵抗が非常に小さくなるが、厚さ方向へは繊維同士の接触部分が大きな熱抵抗となるため伝播しにくくなり、両者の熱伝導率に大きな差が生じてしまうことになる。それが、今回の結果の原因になったと考えられる。ただし、約3倍の差というのはかなり大雑把な値であり、あくまでも参考値である。というのは、写真1 (b) にもあるように、面内方向の熱伝導率を測定した試料の表面にはかなりの凸凹があり、熱伝導率測定装置内の試料を加熱する加熱面と試料面との間に空気層ができてしまい、正確な測定ができなかったと考えられるからである。これについては、今後の課題としたいと考えている。

図13と図14に、試料のかさ密度 ρ と熱伝導率 λ の関係を示す。両グラフとも、丸、三角形、四角形、逆三角形は、それぞれ25、45、65、85℃の熱伝導率を表しており、さらに白抜き、黒、灰色の印は、それぞれT/#1995、T/#1120、T/#1100の熱伝導率を表している。例えば、灰色の丸は25℃のT/#1100の熱伝導率を表していることになる。

一般的に、多孔質体の熱伝導率は、固体、ふく射、気体に寄与する熱伝導率の和で表され、多くの研究者により実験式や経験式が提案されてい

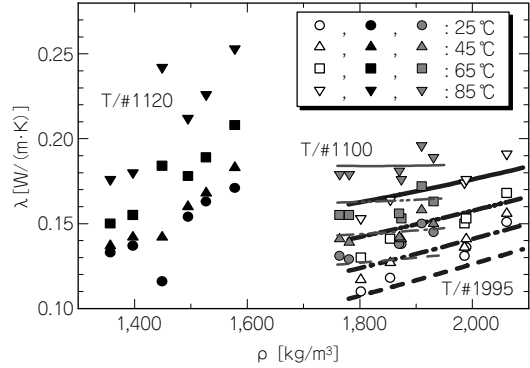


図13 ガスケット(厚さ1.5mm)の熱伝導率測定結果と式(7)による推定結果の比較

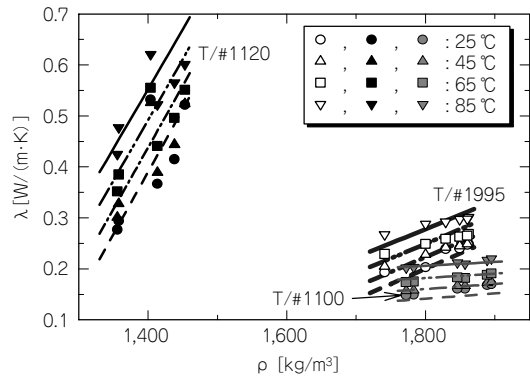


図14 ガスケット(厚さ3.0mm)の熱伝導率測定結果と式(7)による推定結果の比較

る。ここでは、筆者らが断熱材に対して提案している次式⁵⁾⁶⁾を使って解析を試みた。かさ密度を ρ 、絶対温度を T とすると、ガスケットの熱伝導率 λ は、

$$\lambda = A\rho + \frac{B}{\rho} T^3 + \lambda_g + E \dots \dots \dots (7)$$

となる。ここで、 λ_g は空気の熱伝導率、 A 、 B 、 E は係数であり、係数については測定により決定される。また、右辺の第1項は固体部分が寄与する熱伝導率、第2項はふく射が寄与する熱伝導率、第3項は空気の熱伝導率、第4項は繊維同士の接触部分や粒状物質同士が作り出す微小な空隙内で、気体が固体部分の熱抵抗に影響を及ぼす効果を表している。これらの係数を決定するには、まず測定で得られた熱伝導率 λ から、空気の熱伝導率 λ_g を差し引き、その値を絶対温度 T の3乗に対

表2 式(7)の係数

ガスケット	厚さ[mm]	A	B	E
T/#1995	1.5	1.28×10^{-4}	4.73×10^{-6}	-0.219
	3.0	6.55×10^{-4}	6.84×10^{-6}	-1.106
T/#1120	1.5	—	—	—
	3.0	2.61×10^{-3}	1.14×10^{-5}	-3.506
T/#1100	1.5	6.81×10^{-5}	4.91×10^{-6}	-0.0944
	3.0	1.50×10^{-4}	5.63×10^{-6}	-0.238

してプロットする。すると T^3 と $\lambda - \lambda_g$ との間に直線関係が得られ、その傾きが B/ρ であり、切片が $A\rho + E$ である。したがって、さらにかさ密度 ρ を変えて測定することにより、係数 A , B , E が決定されることになる。

今回使用した3種類のガスケットについて得られた係数を表2に示す。ただし、T/#1120 (1.5mm¹) については、係数を決定できなかった。これは、正の数であるべき係数 A が負になってしまったためであるが、その原因は、試料内部に含まれる水分の影響による測定誤差と考えられる。

式(7)および表2を使って得られた熱伝導率を図13と図14に示す。両グラフとも、破線、一点鎖線、二点鎖線、実線が、それぞれ25, 45, 65, 85℃における式(7)の推定結果であり、また、黒の太線、黒線、灰色線が、それぞれT/#1995, T/#1120, T/#1100の推定結果であることを示している。これらのグラフから、推定結果と測定結果が比較的良く一致しており、式(7)を使うことでガスケットの熱伝導率を、大雑把に推定できることがわかる。

6.2 TG-DTA

図5, 図6より、200℃を超えたところから急激な重量減少および発熱現象が生じていることがわかる。これは、試料に含まれる有機成分の融解や燃焼等によるものと考えられる。

6.3 比熱

図7より、T/#1120の比熱が他の二つに比べ、10%程度高くなっていることがわかる。これは、T/#1120に高い比熱を持つグラファイトが、かなり含まれているためと考えられる。

6.4 線膨張率

図8, 図9より、ガスケットの線膨張率が広い温度範囲で大きく変化しているのがわかり、特に、150℃以下における変化が激しいことが明らかとなった。この原因は、ガスケット内部に存在する水分の影響によるものではないかと推測している。図15と16に、ガスケット(厚さ1.5mmと3.0mm)の温度 θ に対する線膨張量 Δl を示す。両グラフとも、実線はT/#1995、一点鎖線はT/#1120、破線はT/#1100である。これらのグラフから、線膨張量が50~150℃の温度範囲において緩やかなカーブを描いていることがわかる。大凡ではあるが、この温度範囲ではガスケットに含まれる水分の蒸発が活発になり、試料温度は一定あるいは変化が非常に小さくなると考えられる。そのため、試料の膨張も抑制され、線膨張率に大きな変化をもたらしたと考えられる。

図10より、約160℃以上になると昇温速度にかかわらず線膨張率はほぼ一定となるが、160℃以

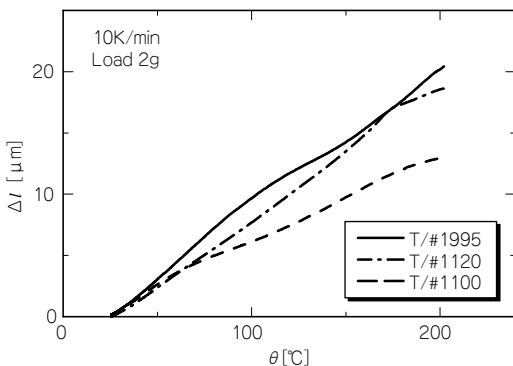


図15 ガスケット(厚さ1.5mm)の熱膨張量

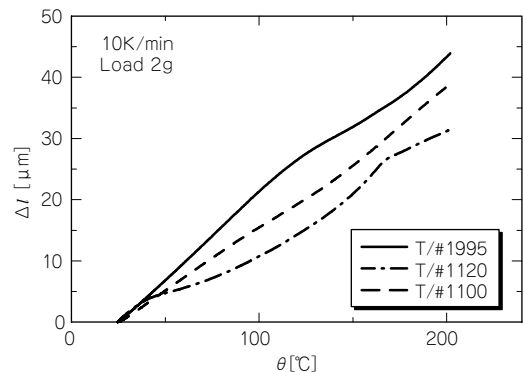


図16 ガスケット(厚さ3.0mm)の熱膨張量

下では大きくばらついているのがわかる。これは、水分の蒸発が昇温速度に大きく影響を受けるためと考えられる。また、図11に示すように、今回の実験により、試料にかける荷重によって線膨張率が大きく変わることがわかった。したがって、パイプフランジガasket締結体を設計する際には、それ自身の温度変化や締め付け荷重等を考慮に入れる必要があると考えられる。

7. 結 論

本研究により、以下の結論を得た。

1. ガasketの熱伝導率は、その厚さに依存しており、原因は、厚さの変化が中材の厚さのみの変化であるためであった。
2. ガasketの熱伝導率に関する推定式を提案し、その推定結果は測定結果と比較的良く一致した。
3. TG-DTA測定から、200℃以上で急激な重量減少と発熱が生じることがわかった。
4. ガasketの線膨張率は、150℃以下で大きくばらついており、その原因は、含有する水分の蒸発によるものと推定した。
5. 昇温速度に対する線膨張率の依存性は、160℃以上では非常に小さいが、それ以下では非常に大きく、その原因は内在する水分の蒸発による影響と考えられる。
6. ガasketの線膨張率は、それにかかる荷重に大きく依存することがわかった。

【転 載】

本レポートは、2006年7月23日～27日にカナダのバンクーバーで開催された国際会議、2006 ASME Pressure Vessels and Piping Conferenceにおいて発表したものである。

なお、本レポートに記載のT/#1100をはじめ、石綿ジョイントシートにつきましては、多くのユーザーさまから代替化推進のご理解を得ることができましたので、2006年12月末日をもって、販売を終了いたしました。

参考文献

- 1) Sawa T., Takagi Y., and Tatsuoka T., Proc. ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference, PVP2005-71427, (2005)
- 2) Kumano H., Sawa T., and Hirose T., ASME Journal of Pressure Vessel Technology, 116, pp. 42-48, (1994)
- 3) Wilthan B., Cagran C. and Pottlacher G., Proc. 15th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, Colorado, U.S.A., June 22-27, (2003)
- 4) National Bureau of Standards Certificate, Standard Reference Material 720, Synthetic Sapphire α -Al₂O₃. (Nat. Inst. Stds. Tech., Gaithersburg, Maryland, 1982)
- 5) 大村・富村, 日本機械学会講演論文集, Vol.3, 808, pp. 15-16, (2005)
- 6) 大村・富村, 日本機械学会山梨講演会講演論文集 410, pp. 103-104, (2005)

筆者紹介



大村高弘

浜松研究所 研究部門
熱音チーム チームリーダー
工学博士



入村純一

浜松研究所 研究部門
熱音チーム 研究員



花島完治

シール材事業部
パッキンガasketチーム リーダー



沢 俊行

広島大学 大学院 教授
工学博士