

フォトサーマル赤外検知法による断熱材内フロン残存量センシングに関する研究

—フォトセレクトィブフィルムを用いた高感度化の検討— Study of Sensing Technique for Remaining Fluorocarbon in Insulation by Photothermal Radiometry

- Sensitivity Enhancement using Photoselective Film -

80716029 吳双(So Go) Supervisor: 長坂雄次(Yuji Nagasaka)

1 緒 論

オゾン層破壊や地球温暖化の原因物質の一つであるフロンは、近年使用が禁止され回収され始めている。しかし、断熱材に残存するフロンについては、技術的・経済的に難しいため回収・処理が義務化されていない。地球環境保護の観点から、断熱材内のフロンについても適切な回収・処理の実施が求められ、その方法が議論されている。断熱材の使用条件によってフロン残存量は大きく異なる。残存量に応じた効率的な処理を行うためには、残存量を現場で簡易に確認できる試験方法が必要不可欠である。しかし、ガスクロマトグラフィーを用いた従来のフロン量測定法では試料を採取する必要があり、かつ装置が大型なため、現場での測定に適用できない。

本研究ではフロン残存量と断熱材の熱的性質の関係に着目し、非破壊測定及びその場測定を可能とするフォトサーマル赤外検知法を用いて温度伝導率を測定することで、フロン残存量を現場で簡易に評価する方法の開発を目的としている。

2 断熱材内フロン残存量と温度伝導率の関係

断熱材内のフロンは時間の経過と共に大気中に拡散し、空気と置換する。空気の温度伝導率はフロンより7倍以上大きいので、フロン量の減少に伴って断熱材の温度伝導率は増加すると予測される。断熱材を気体と固体の複合材料とし、気体部分をフロンと空気の混合気体としてフロン量と温度伝導率の関係を推算した結果を Fig. 1 に示す^[1,2]。現場簡易測定法として要求されるフロン量の分解能は1 wt%程度と考えられる。この分解能を達成するために、±5%程度の精度で温度伝導率を測定する必要がある。

3 測定原理および装置

Fig. 2 にフォトサーマル赤外検知法の装置図を示す。ファンクションジェネレータにより光強度を正弦変調した半導体レーザーで試料表面を周期加熱し、試料内部の温度変化に伴う試料表面からの熱放射エネルギー変化を赤外線検出器で検知する。検知した信号はプリアンプにより電圧信号に変換・増

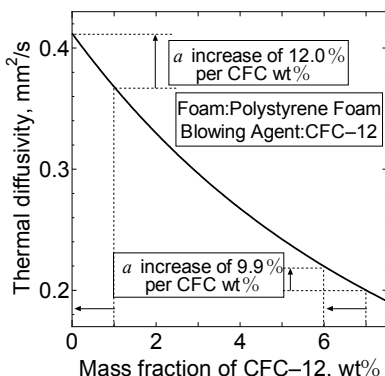


Fig. 1 Estimated thermal diffusivity change corresponding to the mass fraction of the CFC-12 in polystyrene foam.

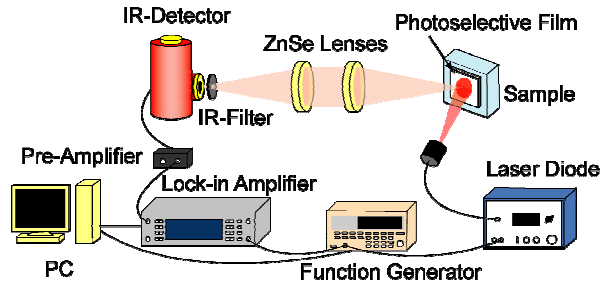


Fig. 2 Experimental apparatus.

幅され、ロックインアンプに入力される。入力された信号は加熱光に対して位相遅れを持っており、この位相差には試料の熱物性値や吸収係数等の情報が含まれている。よって、加熱光の変調周波数を適切な周波数領域で変化させて、各周波数での位相差を測定・解析することで試料の温度伝導率を求めることができる。

本測定法をフロン残存量測定に適用した場合の利点を以下に挙げる。

- 試料に対して非破壊で測定できるため、フロンを放出することなく検知可能。
- 装置をコンパクトにまとめられ、かつ持ち運びができるため、フロン残存量のその場測定が可能。

4 高感度化の検討

4.1 フォトセレクトィブフィルムの適用

本研究では、試料の厚みによらない非破壊測定を実現するために、試料表面に選択的に光を透過・吸収する薄い材料を貼り付けて測定を行っている。この材料を本研究ではフォトセレクトィブフィルムと呼んでいる。フォトセレクトィブフィルムを用いた場合の位相差 $\Delta\phi$ は以下のパラメータに依存する関数となる。透過した加熱光が試料まで届くことによって試料内部でも発熱が生じるため、試料の温度伝導率を求めることができる。

$$\Delta\phi = F \left(f: \frac{\lambda_g}{\sqrt{a_s}} / \frac{\lambda_p}{\sqrt{a_p}}, \frac{\lambda_s}{\sqrt{a_s}} / \frac{\lambda_p}{\sqrt{a_p}}, \sqrt{\frac{\pi f}{a_p}}, \sqrt{\frac{\pi f}{a_s}}, \ell_p, \beta_p, \beta_s \right) \quad (1)$$

λ_i : 熱伝導率[W/m/K] a_i : 温度伝導率[m²/s] f : 変調周波数[Hz]
 β_i : 吸収係数[m⁻¹] ℓ_i : 厚み[m]

SUBSCRIPT $i = g, s, p$

(g : 気体, s : 試料, p : フォトセレクトィブフィルム)

現装置で温度伝導率の測定を可能にするためには、以下の条件を満たすフォトセレクトィブフィルムが必要となる。

- ① 加熱光(波長 810 nm)を一部吸収、一部透過
- ② 検知波長領域 7.5~13 μm に対し非透過
- ③ 単層構造
- ④ 高熱伝導性

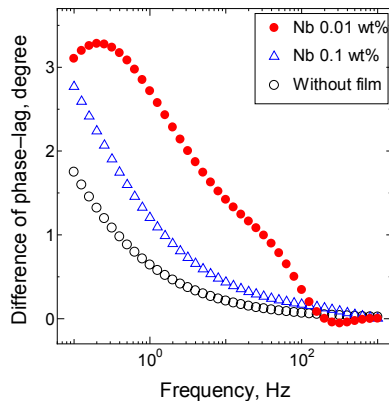


Fig. 3 Sensitivity of the measurement using different photoselective films.

本研究では、以上のような条件を満たす材料を探索し、高分子フィルム、熱線吸収ガラス、光学結晶など多種の材料について実験的検討を行ってきた。その結果、測定感度はフォトセレクトティブフィルムの光学特性（加熱光に対する吸収の度合い）に大きく依存することがわかった。

4.2 フォトセレクトティブフィルムの設計

多数の材料で試行錯誤を行ったが、高感度で測定可能な材料を見つけることは困難であった。そこで、本研究では最適なフォトセレクトティブフィルムを設計することにした。まず、条件を満たす候補材料について、温度伝導率変化に対する位相差の変化を理論計算により求め比較を行い、最も感度の高い材料を絞った。次に、それぞれの材料について最適な吸収係数の理論値を求め、吸収係数を最適値に近づけるための対策を検討した。その結果、Nb をドーピングすることで吸収係数をコントロール可能なチタン酸ストロンチウム(SrTiO_3 , STO)が最も実現可能性の高いフォトセレクトティブフィルムであることがわかった。

STO の吸収係数と Nb ドープ量の関係を見積もるために、異なるドーピング量の STO で物性値既知試料の予備測定を行なった。測定によって得られた信号波形のフィッティングを行い、STO の物性値を逆算して求めることで吸収係数を見積もり、Nb ドープ量と吸収係数の関係を推算した。現装置での信号検知の可能性を考慮し、最終的にはフォトセレクトティブフィルムとして Nb を 0.01 wt% ドープした厚み 250 μm の単結晶 STO を作製した。理論上温度伝導率が 2 倍変化した場合の位相差変化を Fig. 3 に示す。Fig. 3 より、Nb を 0.01 wt% ドープした STO を用いることで、フォトセレクトティブフィルムなしに比べ、約 2 倍高い感度を得ることができる。

5 測定結果および検討

5.1 物性値既知の標準試料の測定

作製した STO を用いて、物性値既知のポリスチレンフォーム標準試料の測定を行なった。測定結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 より、理論波形と同様に、周波数が高くなるにつれて位相差が小さくなり、最終的に 90 度に収束するという傾向を示す信号波形を得ることができた。しかし、全体的に測定値と理論値にずれが見られる。これは、ポリスチレンフォーム試料の表面が粗いために、試料表面において加熱光の散乱や反射が生じたことが主な原因であると考えられる。STO の加熱光に対する吸収係数が比較的高いため、試料からの散乱光や反射光は STO に吸収されると予想される。よって、STO はレーザによる加熱と同時に、試料側からも加熱されていると考えられる。

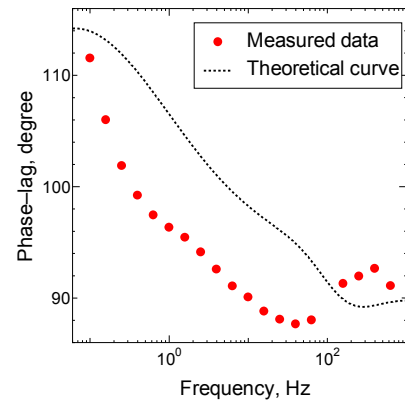


Fig. 4 Measurement results of polystyrene foam using Nb 0.01 wt% doped STO.

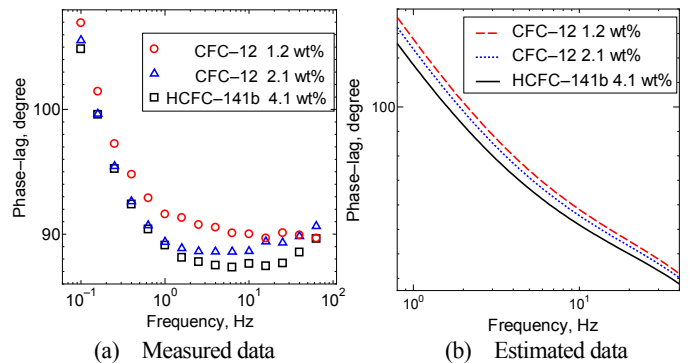


Fig. 5 Measurement results of polystyrene foams with different concentrations of fluorocarbon.

5.2 フロン残存量の異なる試料の測定

STO を用いた測定法での感度を確かめるために、フロン残存量の異なるポリスチレンフォームの測定を行なった。フロン残存量は(財)建材試験センターのガスクロマトグラフィーによる測定値である。測定結果を Fig. 5(a)に示す。また、フロン残存量より推算した熱物性値を用いて描いた理論曲線を Fig. 5(b)に示す。Fig. 5(a)より、フロン残存量が減少するにつれて、信号波形が上にシフトするという系統的な波形変化を得ることができた。Fig. 5(b)からわかるように、理論的にもこの周波数領域では、フロン量の減少に伴って信号波形が上にシフトする。よって、理論と同様な系統的信号変化の取得に成功した。

測定結果に誤差要因が含まれているが、フロン残存量に対応した系統的な信号変化の取得に成功したことから、フォトサーマル赤外検知法による断熱材内フロン残存量センシングの可能性を示した。

6 結論

- ◆ 試料の温度伝導率変化に対する測定感度を向上させるために、フォトセレクトティブフィルムを設計した。
- ◆ フォトセレクトティブフィルムとして STO を用いることで、従来に比べ約 2 倍高い感度で測定可能であることを明らかにした。
- ◆ 本測定法を用いてフロン残存量の異なる試料を測定し、理論と同様なフロン残存量に対応した系統的な信号変化の検知に成功した。

参考文献

- [1] 呉ほか, 第 28 回日本熱物性シンポジウム, (2007), 241.
- [2] S. Go et al., 18th Euro. Conf. Thermophys. Prop., (2008).