

固体熱物性クラブ 第4回研究会 2009. 1. 16

於：秋葉原コンベンションホール

産総研における 固体熱物性標準整備の現状と開発計画

熱拡散率／熱伝導率

(独)産業技術総合研究所

計測標準研究部門 熱物性標準研究室

阿子島めぐみ、馬場哲也、阿部陽香、加藤英幸

熱の伝導に関連する物性値

- 熱伝導率 λ [W/(m·K)]
 - 定常的な温度勾配が存在する時の熱エネルギーが伝わる割合
- 熱拡散率 α [m²/s]
 - 温度分布が緩和して熱的な平衡状態になる速さ
- 比熱容量 c [J/(Kg·K)]
 - 単位重量の物体の温度が単位温度上昇するために必要な熱エネルギー

室温以上の温度領域におけるバルク材料の熱伝導率

$$\lambda = \alpha c \rho$$

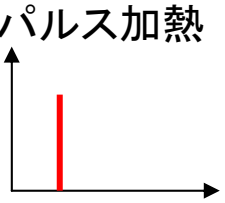
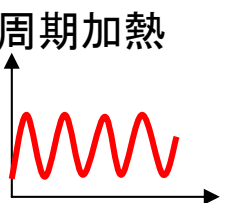

laser flash method

(物質・構造に敏感)

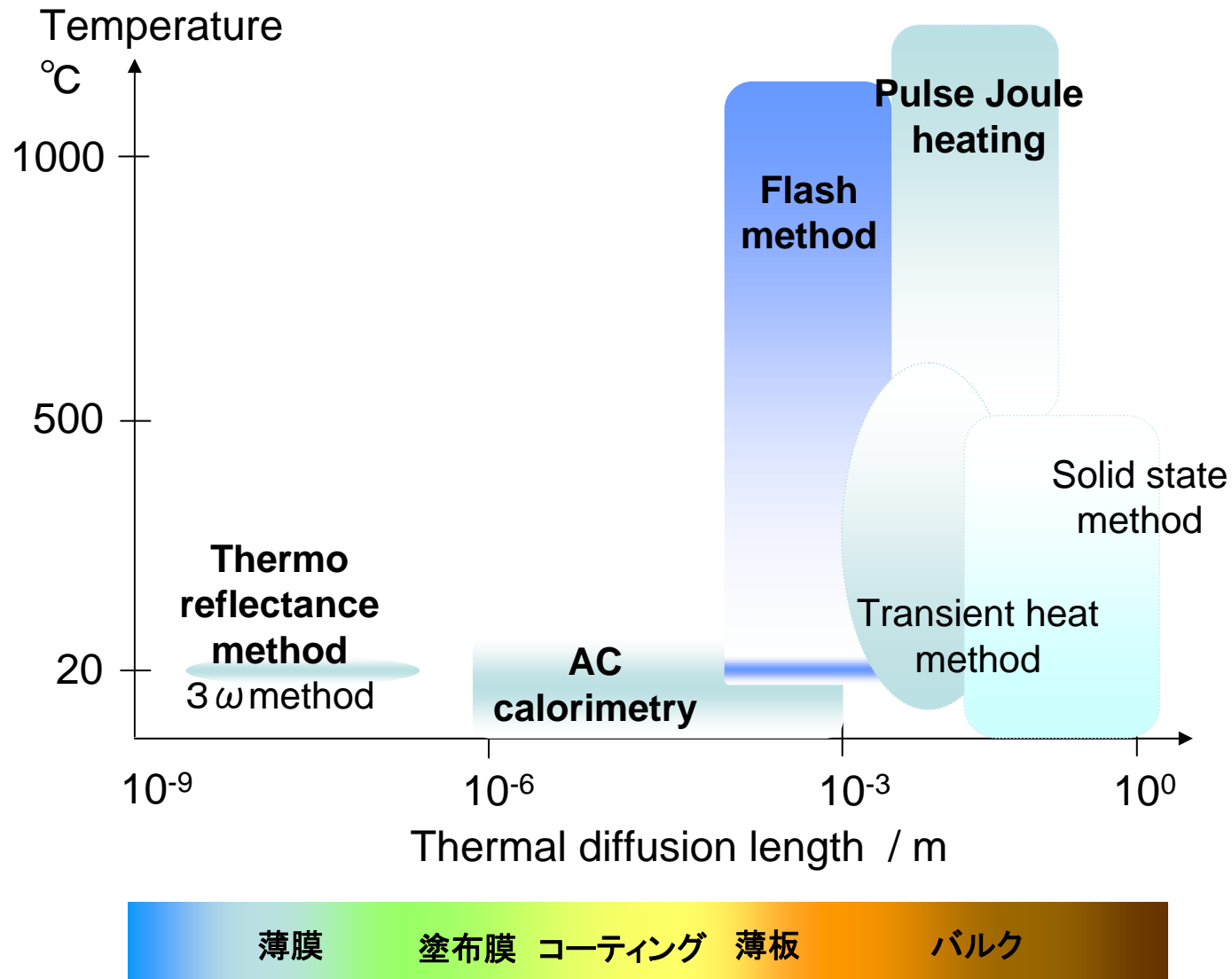
DSC

(物質に依存)

熱拡散率(熱伝導率)測定法の分類例

		接触式観測		非接触式観測		特徴
		温度変化 (温度センサ)		放射率変化 (放射計)	反射率変化 (サーモリフレクタン ス)	
加熱方法	定常		GFP法 熱流計法			簡潔で分かりやすい 信頼性が高い 試料が大きい 測定時間が長い 大型装置
	非定常	パルス加熱 	LF法 パルストランジエント 法	LF法	ピコ秒・ナノ秒 サーモリフレク タンス法	簡潔で分かりやすい 信頼性が高い 試料が比較的小さい 比較的大型装置
		周期加熱 	光交流加熱法 3ω法	周期加熱放 射測温法	周期加熱サー モリフレクタン ス法	異方性測定が容易 試料形状が汎用的 空間分解能が高い 小型装置
		ステップ加熱 	細線加熱法 ホットディスク法 ホットストリップ法	強制レイリー散乱法		異方性測定も可能 操作性が良い 試料形状が汎用的 小型装置

熱拡散率／熱伝導率の測定手法



熱伝導率・熱拡散率の校正試験・標準物質

- NIST (米国標準技術局)
 - GHP法 (Guarded Hot Plate法)
 - NPL (英国物理学研究所)
 - GHP法 (Guarded Hot Plate法)
 - 平板法 (定常法)
 - 平板比較法 (Comparative apparatus)
 - レーザフラッシュ法 (Laser Flash Method)
 - 熱流計 (Heat-flow meter)
 - ホットワイヤ法 (Hot wire technique)
 - LNE (フランス標準研究所)
 - GHP法 (Guarded Hot Plate法)
 - レーザフラッシュ法 (Laser Flash Method)
 - NMIJ (計量標準総合センター)
 - レーザフラッシュ法 (Laser Flash Method)
- NIST (米国標準技術局) 1960年代～
 - Stainless steel (~~SRM1460~~~1462)
 - Electrolytic Iron (RM8420, ~~RM8421~~)
 - Graphite (RM8424, ~~RM8425~~~8426)
 - NPL (英国物理学研究所)
 - Pure Iron (PR.41.01, PR.41.05)
 - Inconel (PR.41.02, PR41.06)
 - Stainless steel (PR.41.03, PR.41.07)
 - Nimonic (PR.41.04,08)
 - Almina (PR.42.01)
 - Aluminium (PR.42.03)
 - IRMM (国際標準物質計測研究所)
 - Pyrex glass (BCR-039)
 - Ceramics glass (BCR-724)
 - JFCC (日本ファインセラミックスセンター)
 - Almina (TD-AL)

国内の整備状況（熱拡散率／熱伝導率の標準）

- 緻密なバルク材料（高熱伝導材料、金属、セラミックスetc.）

- NMIJ[ASNITE 0001CR]

- 熱拡散率依頼試験（レーザフラッシュ法） 2004～ 供給中
 - 熱拡散率標準物質[RM]（レーザフラッシュ法） 2006～ 頒布中
 - 熱伝導率標準物質[CRM]（レーザフラッシュ法＋DSC法）FY2009開発予定

- JFCC

- 熱拡散率標準物質[RM]（レーザフラッシュ法） 1991～ 頒布中

- 緻密でない材料（断熱材、建築材料etc.）

- 建材試験センター[JCSS 0210]

- 依頼試験[国際MRA対応JCSS校正]（GHP法）FY2007～ 供給中
 - 熱伝導率校正板[RM]（GHP法） 頒布中

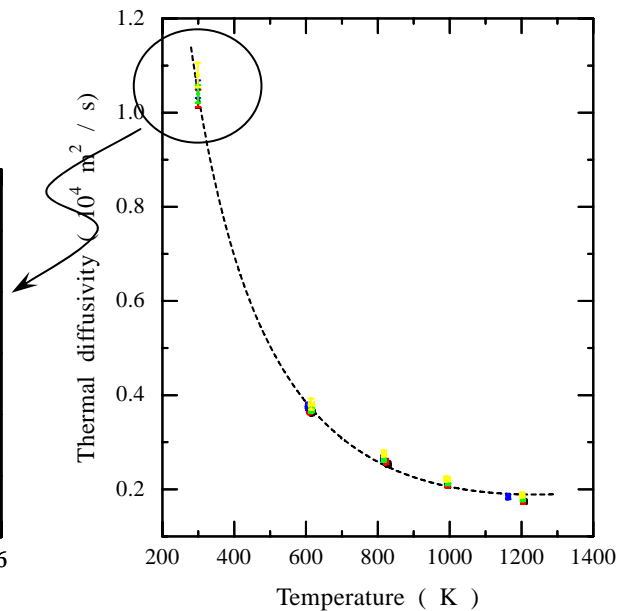
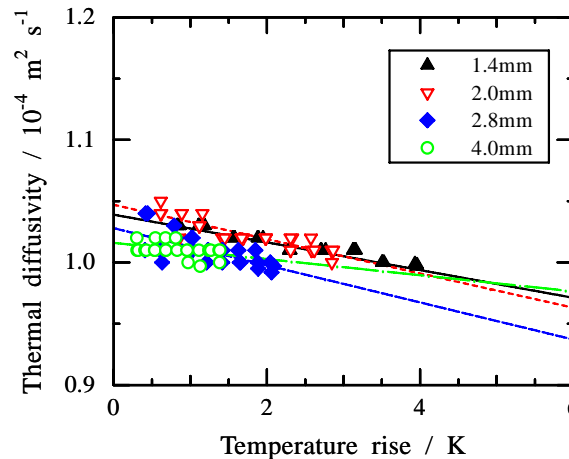
NMIJの熱拡散率校正サービス・標準物質

- 値付け(校正)サービス (2004年度～)
- 標準物質(2006年度～)

対象(材料): 等方性黒鉛(厚さ1.4mm～4mm)
 温度範囲: 室温～1500 K
 雰囲気: 真空中
 不確かさ(k=2): 約3～6%(校正)、約5～7%(RM)



高精度な熱拡散率



レーザーフラッシュ法

< Half time method > Parker et al., J. Appl. Phys. 32 (1961) 1679.

< Data analysis considered heat loss based on the half method >

Cape et al., J. Appl. Phys. 34 (1963) 1909.

原理: 1次元の熱拡散現象

- 試料: 断熱保持
- パルス加熱: 一様な表面加熱
- 測定: 裏面の温度変化の観測

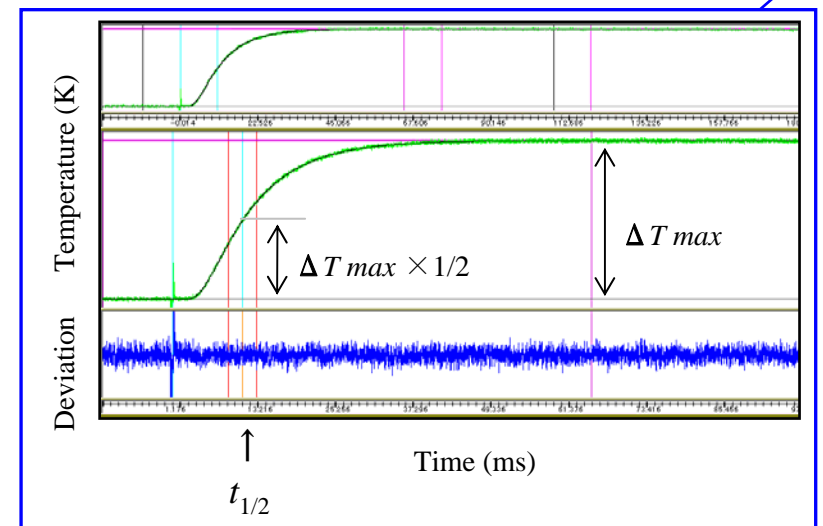
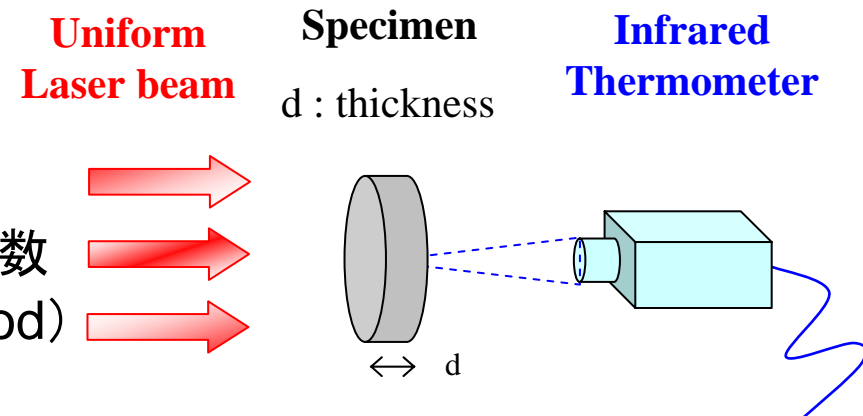


熱拡散率は、試料厚さと熱拡散時間の関数

$$\alpha = \frac{0.1388 \times d^2}{t_{1/2}} \quad (\text{half-time method})$$

特徴

- 高い信頼性⇒標準測定法
- 実用測定法としての実績、普及
- 適応範囲(一般的に):
 - 試料 バルク材(金属、セラミックス、、、、)
 - 温度範囲 \geq room temperature
 - 熱拡散時間 1ms - 1s
 - 熱拡散長 1mm - 5mm
 - 試料形状 disk with ϕ 3mm - 25.4mm



Transient Temperature Curve

熱拡散率 依頼試験(校正サービス)

測定対象:

- 材質: 等方性黒鉛(IG-110)
- 形状: $\phi 10\text{mm}$ 円板 (厚さ: $1.0\text{mm} \sim 4.0\text{mm}$)
- 依頼試験用の試験片セットも有償頒布

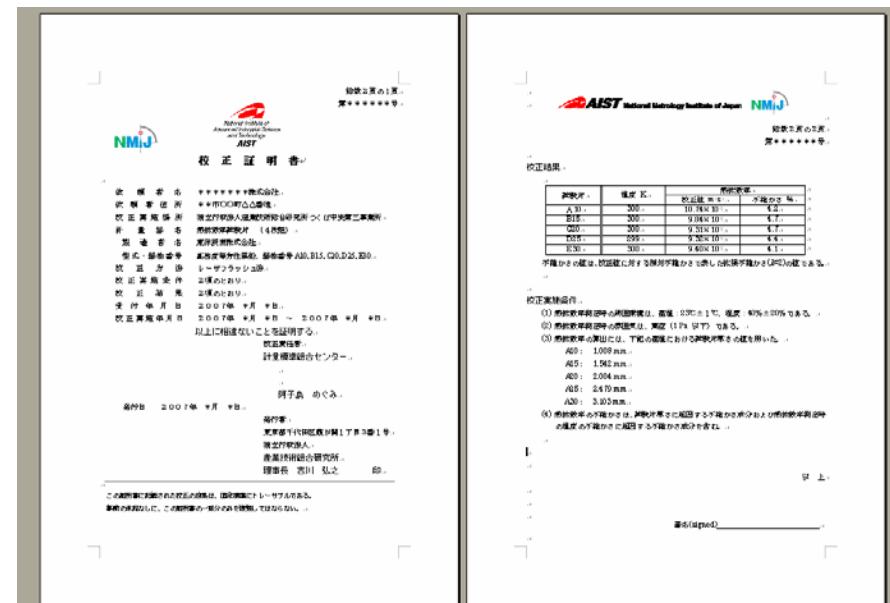


測定範囲:

- 温度範囲: $297\text{ K} \sim 1500\text{ K}$
- 熱拡散率: $5.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1} \geq \alpha > 1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
- 不確かさ: 3.1 % 以上 ($k=2$)
- 雰囲気: 真空

※ 測定点などは要相談

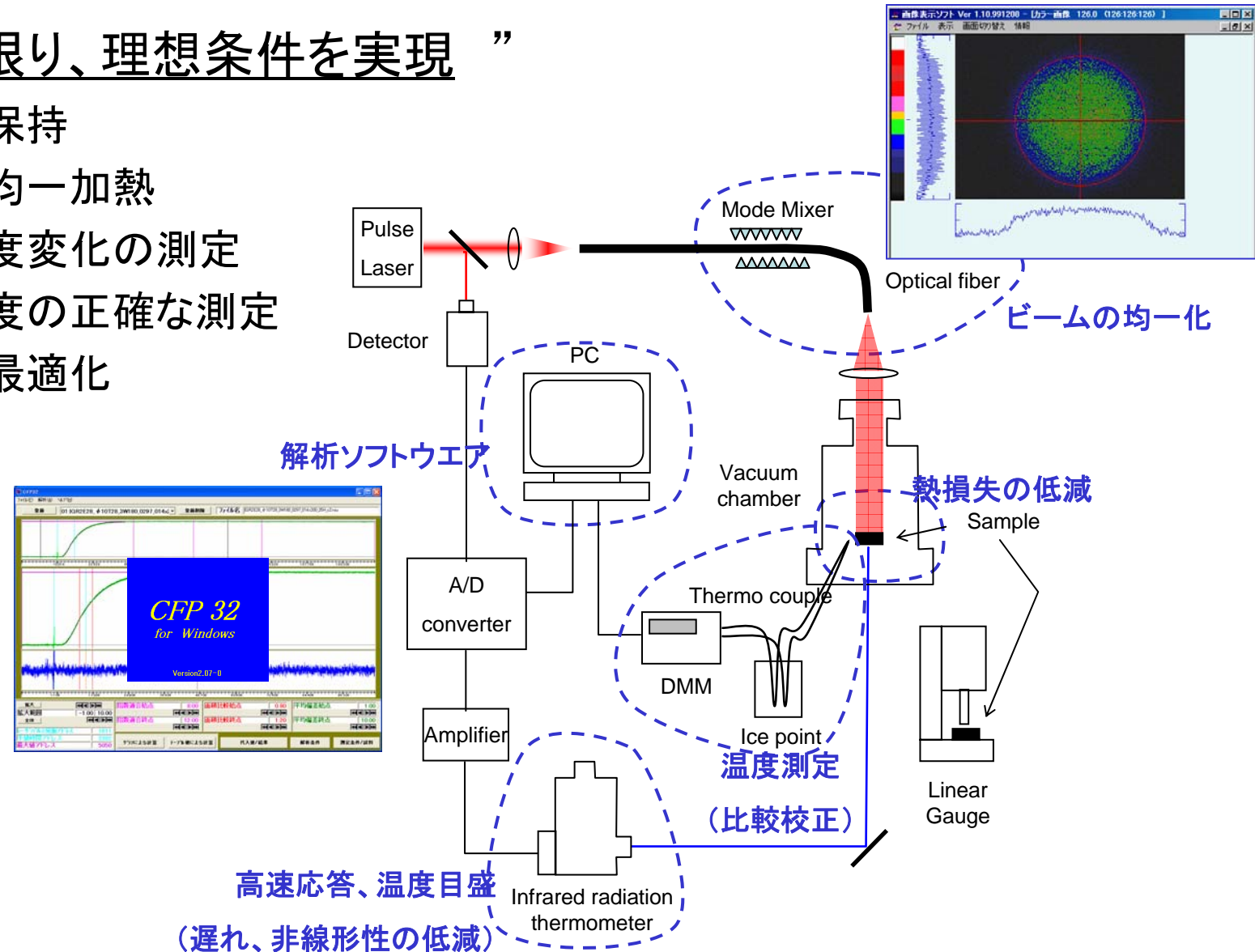
- 2004年度 サービス開始
- 2005年度 品質システムの運営開始
- 2006年度 ASNITE認定



測定装置の高度化

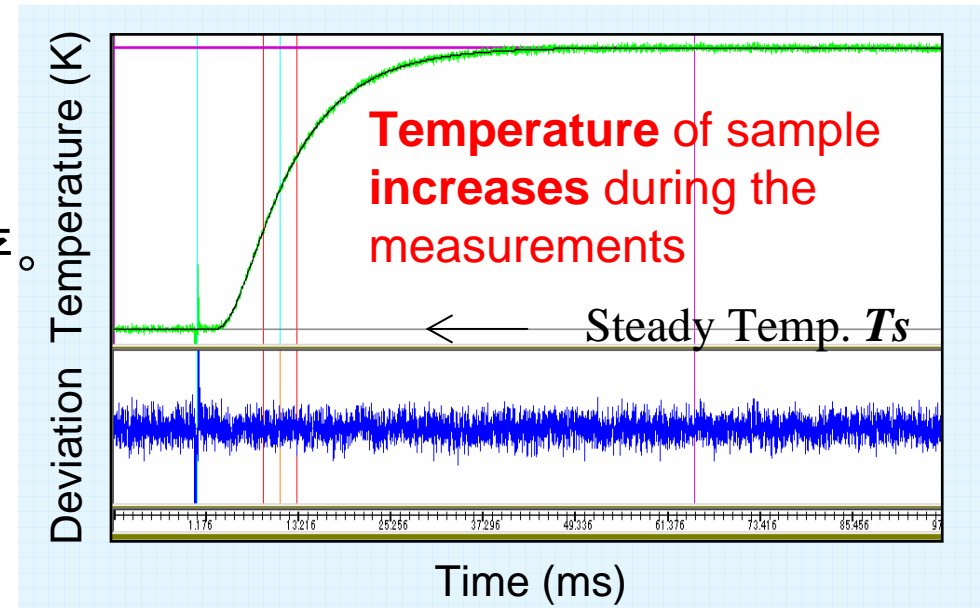
“ 出来る限り、理想条件を実現 ”

- 断熱的保持
- 表面の均一加熱
- 裏面温度変化の測定
- 定常温度の正確な測定
- 解析の最適化



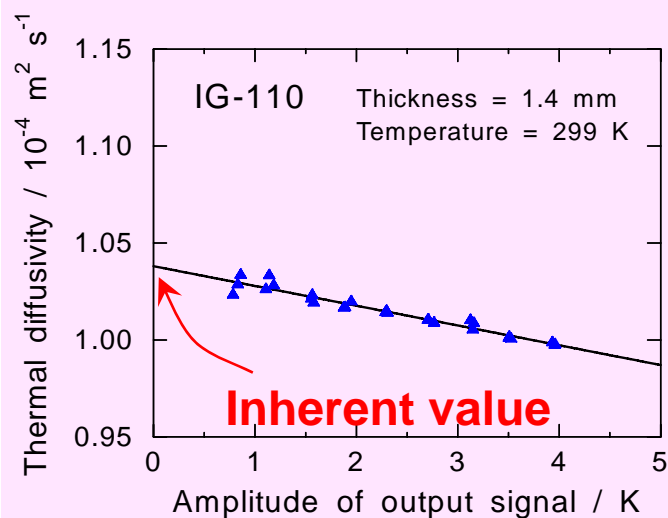
測定条件に依存しない材料固有の熱拡散率を求める手順

- 熱拡散率：温度に依存する物性値
 - 温度変化曲線：有限の温度幅の変化
- ⇒ 見掛の熱拡散率は、測定条件に依存。



Tsでの熱拡散率

= 温度上昇ゼロの測定



各見掛の熱拡散率の測定から、

- 1) 一定温度のもと、パルス加熱強度を変化させた測定を行う。
- 2) 温度上昇値に対して熱拡散率をプロットする
- 3) ゼロ外挿した値を“熱拡散率”とする

SIトレーサブルな熱拡散率測定

熱拡散率: α (T) [m²/s]

着眼点

- $\alpha = d^2 / \tau_0$
 $= 0.1388 \times d^2 / t_{1/2}$
T : Temperature d : Sample thickness
 τ_0 : Heat diffusion time $t_{1/2}$: Half-time
- 実験的に
 - 試料厚さ
 - 熱拡散特性時間
 - ある一定温度の条件下で測定

熱拡散率は、
長さ、時間、温度の組立て量

- 測定装置の評価
各量の計測に関わるユニット毎に評価
 - 長さ
 - 時間
 - 温度
- 不確かさ評価
 - “Guide to the expression of uncertainty in measurement”
に基づく表記
- ISO 17025 :” General requirements for the competence of testing and calibration laboratories ”
- JIS Q 17025:「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」

不確かさ

ISO document

“Guide to the expression of uncertainty in measurement” (GUM)

「計測における不確かさの表現のガイド」

- Standard uncertainty (標準不確かさ) u_i :

標準偏差で表される測定の結果の不確かさ

- A type = 一連の観測値の統計的解析による成分
- B type = 統計的解析以外の方法で評価される成分

- Combined standard uncertainty (合成標準不確かさ) u_c :

幾つかの量から求められる測定の結果の標準不確かさ $u_c^2 = \sum |c_i|^2 u_i^2$

- Expanded uncertainty (拡張不確かさ) U : $U = k \cdot u_c$

測定の結果について、合理的に測定量に関連する値の分布の大部分を含むと期待される区間を定める量

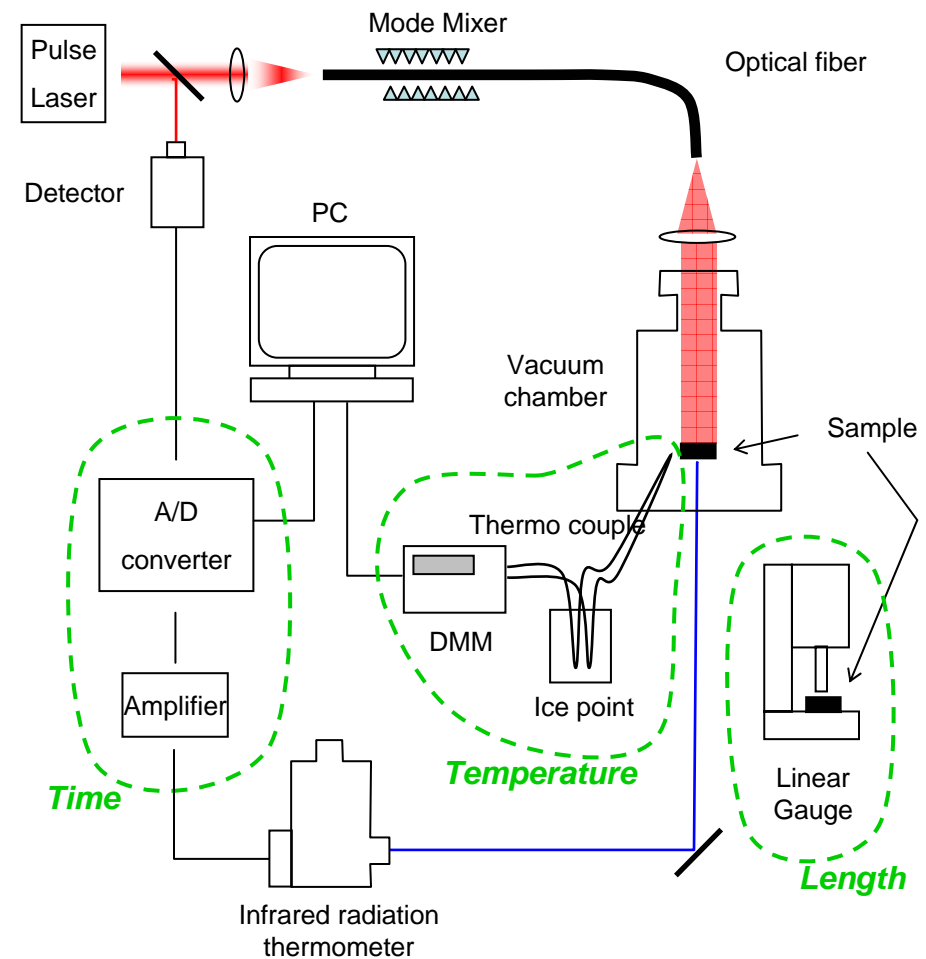
※ 包含係数 $k=2$: 約95%の信頼の水準を持つ区間

$k=3$: 約99%の信頼の水準を持つ区間

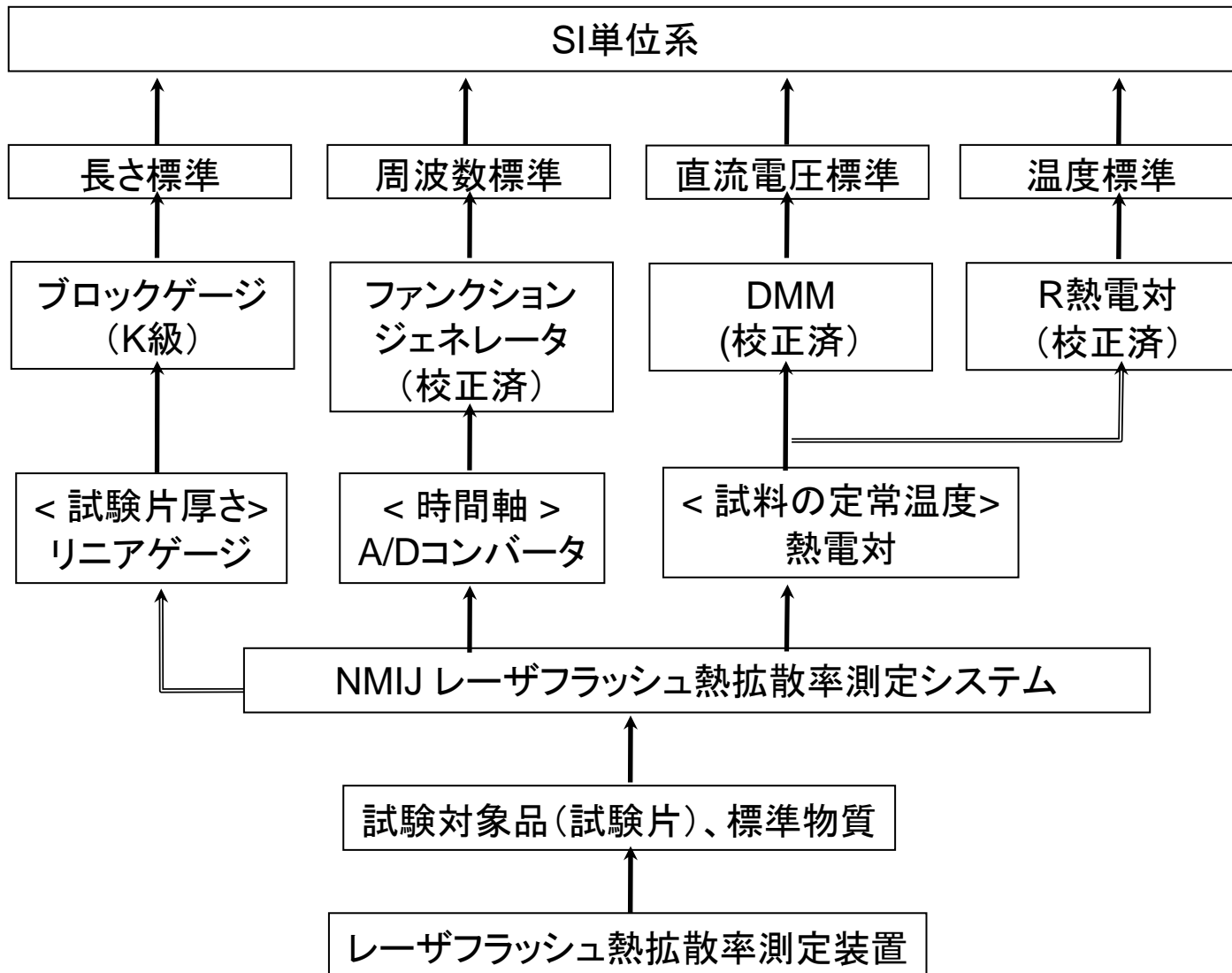
装置の健全性のチェック(校正)

$$\text{熱拡散率: } \alpha(T) = \frac{d^2}{\tau_0}$$

- 長さの計測に関わるユニット
 - 装置: リニアゲージ
 - ブロックゲージを用いた校正
- 時間の計測に関わるユニット
 - 装置: A/D変換データ収録部
 - 周波数標準にトレーサブルな Function Generatorからの信号を用いた評価
- 温度の計測に関わるユニット
 - 装置: 熱電対とその周辺機器
 - 基準熱電対との比較校正
 - 試料ホルダ内の温度勾配の評価



レーザフラッシュ熱拡散率測定の特ラサビリティ体系



不確かさ評価 ～不確かさ要因～

Length: 1. 試料厚さの不確かさ: u_1

Time: 2. サンプルング時間の不確かさ: u_{12}

For LF: 3. 放射計の応答速度の遅れ・不確かさ: u_3

4. 有限幅のパルス加熱による不確かさ: u_4

5. 不均一加熱による不確かさ: u_5

6. 熱損失効果による不確かさ: u_6

7. 定常温度のドリフトによる不確かさ: u_7

8. 温度履歴曲線のデータ解析の不確かさ: u_8

9. ゼロ外挿による解析の不確かさ: u_9

Temperature: 10. 試料温度測定の不確かさ: u_{10}

合成標準不確かさ: $u = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 + u_5^2 + u_6^2 + u_7^2 + u_8^2 + u_9^2 + u_{10}^2}$,

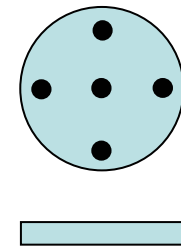
拡張不確かさ: $U = 2u$. (coverage factor $k=2$ [95%])

不確かさ評価 ～不確かさ要因～

Length: 1. 試料厚さの不確かさ: u_1

$$u_1 = 2 \times \sqrt{u_{dBG}^2 + u_{dLG}^2 + u_{dSD}^2}$$

- 試料厚さ d : 1個の試料で5点の測定値の平均値
- 試料厚さ測定の不確かさ要因
 - ブロックゲージの不確かさ: u_{dBG}
 - リニアゲージの校正の不確かさ: u_{dLG}
 - 5測定点のばらつき(標準偏差): u_{dSD}
- (感度)係数
 - 矩形分布の不確かさを仮定 (u_{dBG} と u_{dLG} の中に、 $1/\sqrt{3}$ の係数を含む)
 - 熱拡散率は d^2 の関数(×2の理由)



不確かさ評価 ～不確かさ要因～

Time : 2. サンプルング時間の不確かさ: u_2

$$u_2 = \sqrt{u_{f1}^2 + u_{fM}^2 + u_{tAD}^2} / \sqrt{3}$$

- サンプルング時間のチェック
校正済みファンクションジェネレータの信号を入力して位相遅れを見る。
- サンプルング時間の不確かさ要因
 - ファンクションジェネレータの周波数の不確かさ: u_{f1}
 - 観測した周波数の位相遅れ: u_{fM}
 - A/D変換の影響: u_{tAD}
- (感度)係数
 - 矩形分布の不確かさを仮定($1/\sqrt{3}$ の理由)
 - 熱拡散率は $1/t$ の関数 ($\times 1$ の理由)

不確かさ評価 ～不確かさ要因～

For LF: 3.放射計の応答速度の遅れ・不確かさ: u_3

- 放射温度計の応答速度

4.有限幅のパルス加熱による不確かさ: u_4

- 時間原点をパルス波形の重心とする場合の不確かさ(重心を±1アドレスずらした場合の差)

5.不均一加熱による不確かさ: u_5

- 理論計算を参考に、不均一加熱の影響を見積っています

6.熱損失効果による不確かさ: u_6

- ハーフタイム法とCFP法の解析結果の差の5%

7.定常温度のドリフトによる不確かさ: u_7

- 温度変化曲線のベースラインが歪んでいた場合の不確かさ

8.温度履歴曲線のデータ解析の不確かさ: u_8

- CFP32で解析において、fitting条件のパラメータを変化させた場合の影響

9.ゼロ外挿による解析の不確かさ: u_9

- ゼロ外挿をした時の標準偏差

不確かさ評価 ～不確かさ要因～

Temperature : 10. 試料温度測定の不確かさ: u_{10}

$$u_{10} = \sqrt{u_{TC}^2 + u_{TC1}^2 + u_{TC2}^2 + u_{SDTb}^2}$$

- 試料温度測定用熱電対: 2段階の比較校正で、標準熱電対から温度目盛を移す
- 温度測定の不確かさ要素
 - 標準熱電対の不確かさ: u_{TC}
 - 比較校正の不確かさ(1): u_{TC1}
 - 比較校正の不確かさ(2): u_{TC2}
 - ゼロ外挿用測定の間中の温度の安定性: u_{SDTb}
- 熱拡散率の温度依存性が既知である場合は、試料温度の不確かさを熱拡散率の不確かさに変換する
 - 温度感度係数(温度依存性の関数の微分): $C(T)$
 - 温度依存性の関数の不確かさ(フィッティングの標準偏差): u_{df}

$$u_{10}' = \sqrt{(C(T) \times u_{10})^2 + u_{df}^2}$$

UNCERTAINTY OF THE LASER FLASH MEASUREMENT

in a case of IG-110 specimen at room temperature

Uncertainty of thermal diffusivity measurement					
Factor of uncertainty	Type	Value of uncertainty	Standard uncertainty	Correlate uncertainty %	Combined correlate uncertainty %
Specimen thickness : Block Gauge: $u(L_{BG})$ Calibration of a linear gauge: $u(D)$ Standard deviation of an average on measured specimen thickness: $u(d_M)$	B B A	1.2×10^{-8} m 9.5×10^{-8} m 7.0×10^{-6} m	7.0×10^{-6} m	0.4	1.7
Sampling time : Frequency of a function generator : δf_i Phase shift of recorded signal : Δf_M A/D conversion: $t_s / N_{1/2}$	B B B	1.3×10^{-8} m 1.3×10^{-4} m 1.6×10^{-6} m	1.2×10^{-4} %	0.0001	
Infrared radiation thermometry : Temporal responsibility for $t_{1/2}$: $t_{IR} / t_{1/2}$	B	1.0×10^{-5} s	2.1×10^{-4} %	0.0001	
Pulse width : Deviation depends on origin time: $\Delta \alpha_{t0}(u(t_0)) / \alpha_{1/2}$	B	1.2 %	0.6 %	0.7	
Non-uniform heating effect : Non-uniform heating effect : $\Delta \alpha_{NU} / \alpha_{1/2}$	B	1.8 %	1.0 %	1.0	
Heat loss effect : Heat loss effect: $\delta \alpha_{hl} / \alpha_{CP}$	B	0.8 %	0.4 %	0.5	
Distortion of a temperature history curve : drift of specimen temperature : $\delta \alpha_d / \alpha_m$	B	0.2%	0.1 %	0.1	
Analysis of temperature history curve : Selection of fitting parameters : $\delta \alpha_0$	A	0.4 %	0.2 %	0.2	
Extrapolating analysis : Standard deviation of a function: $\delta (SD_{ex})$	A	1.6 %	0.2 %	0.9	
Uncertainty of effective specimen temperature measurement					
Factor of uncertainty	Type	Value of uncertainty	Standard uncertainty	Combined standard uncertainty	Combined correlate uncertainty %
Temperature scale of a calibrated thermocouple : Uncertainty value from certification sheet: u_{10}	B	0.4 K	0.4 K	1.7 K	1.0
Temperature scale of thermocouple : Comparative calibration of thermocouple1: u_{TC1} Comparative calibration of thermocouple2: u_{TC2}	A A	0.9 K 1.3 K	1.6 K		
Stability of an effective specimen temperature : Fluctuation of effective specimen temperature: $\delta (SD_{Te})$	A	0.4 K	0.4 K		
Temperature dependence of thermal diffusivity : Standard deviation of a function: δf	A	1.0 %	1.0 %	1.0 %	
Combined standard uncertainty (k = 1)					2.1
Expanded uncertainty (k = 2)					4.1

熱拡散率標準物質 NMIJ RM 1201-a

仕様:

- 材質: 等方性黒鉛 (IG-110)
- 形状: ϕ 10mm 円板
- 厚さ: 1.4mm, 2.0mm, 2.8mm, 4.0mm
各1枚 (合計4枚)
- 物性値: 熱拡散率
不確かさ(100K毎)
温度依存性の関係式



使用条件:

- 温度範囲: 300 K ~ 1500 K
- 熱拡散率: $1.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1} \geq \alpha > 1.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
- 不確かさ: 5% ~ 7% (包含係数 $k=2$)
- 雰囲気: 真空 または 不活性ガス
- 使用限界: 1500Kへの昇温10回程度
または、高温(800°C)以上への暴露40時間以上

熱拡散率標準物質 NMIJ RM 1201-a

熱拡散率の決定方法

- 1ロット(60組)から6組をサンプリング
- 不確かさ: 測定の不確かさと不均質性から算出
 - 測定の不確かさ: 全ての測定結果の不確かさから決定 1.3~2.8%(k=1)
 - 不均質性: 室温の測定結果を分散分析 1.9%(k=1)

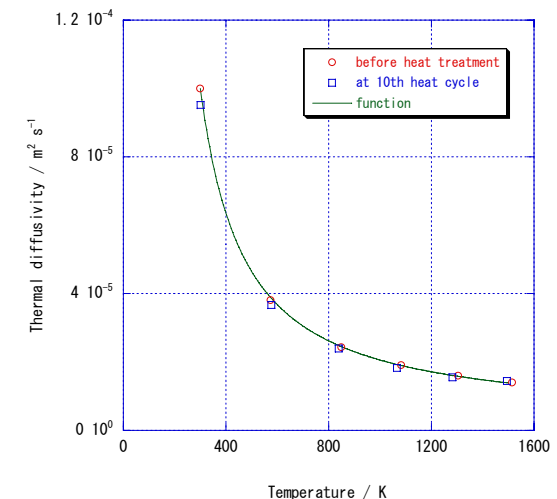
安定性の評価

- 熱サイクルに対する耐性テスト(1500Kまで10回のヒートサイクル)
 - 不確かさの範囲で安定(確認)
- 常温・常圧での保管に関して
 - 別ロットで5年は変化しない(確認)

温度依存性

- フォノン伝導による熱拡散率を考慮

$$\alpha(T) = M_1 + M_2 \times \exp\left(\frac{M_3}{T}\right),$$



熱伝導率の標準物質の開発予定

開発時期: 2009年度中に確立、2010年度 頒布開始

形態: Certificate Reference Material

仕様(予定)

- 材 料: 等方性黒鉛
- サ イ ズ: $\phi 5\text{mm}$ または $\phi 10\text{mm}$
- 物 性 値: 熱拡散率、比熱容量、熱伝導率
- 温度範囲: 300~900K

- スコープ: 緻密なバルク材料を対象とする熱伝導率測定装置
- ポイント: CRM、3つの物性値

まとめ

- 熱拡散率／熱拡散率標準の整備状況
 - － 国内の標準整備の現状
 - 標準物質・測定サービス
 - － NMIJが供給・開発する標準
 - 熱拡散率依頼試験／標準物質
 - － SITレーサブルな熱拡散率／熱拡散率標準物質
 - － 不確かさ評価(計算方法)
 - － トレーサビリティ
 - 熱伝導率標準物質の開発予定
 - － 今後の展開
 - 校正サービス・標準物質の試料サイズと材料の多様化
 - グローバル化:各国NMI間での国際比較(実施中)

熱拡散率の標準の利用(提案)

- 測定装置の健全性のチェック
熱拡散率、応答速度、温度
同材料で厚さの異なる試験片での測定
→ 測定装置の適応範囲を評価・チェック
 - NIST Graphite (RM8424)
 - NMIJ Graphite (NMIJ RM-1201)
 - JFCC Almina(TD-AL)
 - IRMM Ceramics glass(BCR-724)
 - 熱拡散率のオーダーの異なる材料の組み合わせ
→ 広範囲に渡るの測定装置の評価・チェック
- $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
- $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$

標準の値と比較して、補正を適宜行うことで、SIトレーサブルを実現