

平成22年度 固体熱物性クラブ全体会合 2011. 2. 22

於：秋葉原コンベンションホール

# 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

# NMIJの熱拡散率・熱伝導率の標準整備の取り組み

- 標準整備計画

『2001～2010 物理標準 250件、化学標準 250件 を整備する』

- 熱拡散率 依頼試験 RT～1200K(2002FY), ~1500K(2004FY)
- 熱拡散率 RM RT～1500K(2005FY)
- 熱伝導率 RM RT～ 900K(2009FY)

- コンセプト

測定方法： レーザフラッシュ法

信頼性： 『SITレーザブル』、『インヒレント』、『不確かさ評価』

標準物質： 黒化処理が不要な材料

- 成果(熱拡散率・熱伝導率の標準整備)

熱拡散率： 依頼試験(2004～)、標準物質(RM-1201a)(2006～)、

熱伝導率： 標準物質(RM-1401a)(2009FY開発完了)

整備計画通りに  
供給開始

※ NMIJ = National Metrology Institute of Japan

(独)産業技術総合研究所 計量標準総合センター

# 研究の着眼点と目的

レーザフラッシュ法を用いた熱拡散率測定技術を高度化し、SIトレーサブルでインヒレントな熱拡散率の標準と標準物質を開発する。

- インヒレントな熱拡散率の実現  
“インヒレント” = 測定条件に依存せず、材料固有であること
- SIトレーサブルな熱拡散率測定の実現  
熱拡散率 = 長さ、時間、温度の組立量  
測定システムも、『長さ』『時間』『温度』毎に校正・不確かさ評価が可能
- レーザフラッシュ法の不確かさ評価の確立  
ISO文書 “ Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM) ” に沿った不確かさ評価
- 標準供給の方法の検討
  - 校正試験
  - 標準物質 ( Reference Material, Certified Reference Material )

NMIJ RM-1201aを認証標準物質化

## NMIJ認証標準物質:

### 熱拡散率標準物質 NMIJ CRM-5804a(旧 NMIJ RM 1201-a)

#### • 仕様:

- 材質: 等方性黒鉛(IG-110)
- 形状: φ10 mm 円板
- 厚さ: 1.4 mm, 2.0 mm, 2.8 mm, 4.0 mm 各1枚 (合計4枚)
- 認証値: 熱拡散率 (温度依存性の関係式、100 K毎の代表値と不確かさ)



#### • 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 or 高温(800°C)以上への暴露40時間まで

#### • 認証標準物質として、

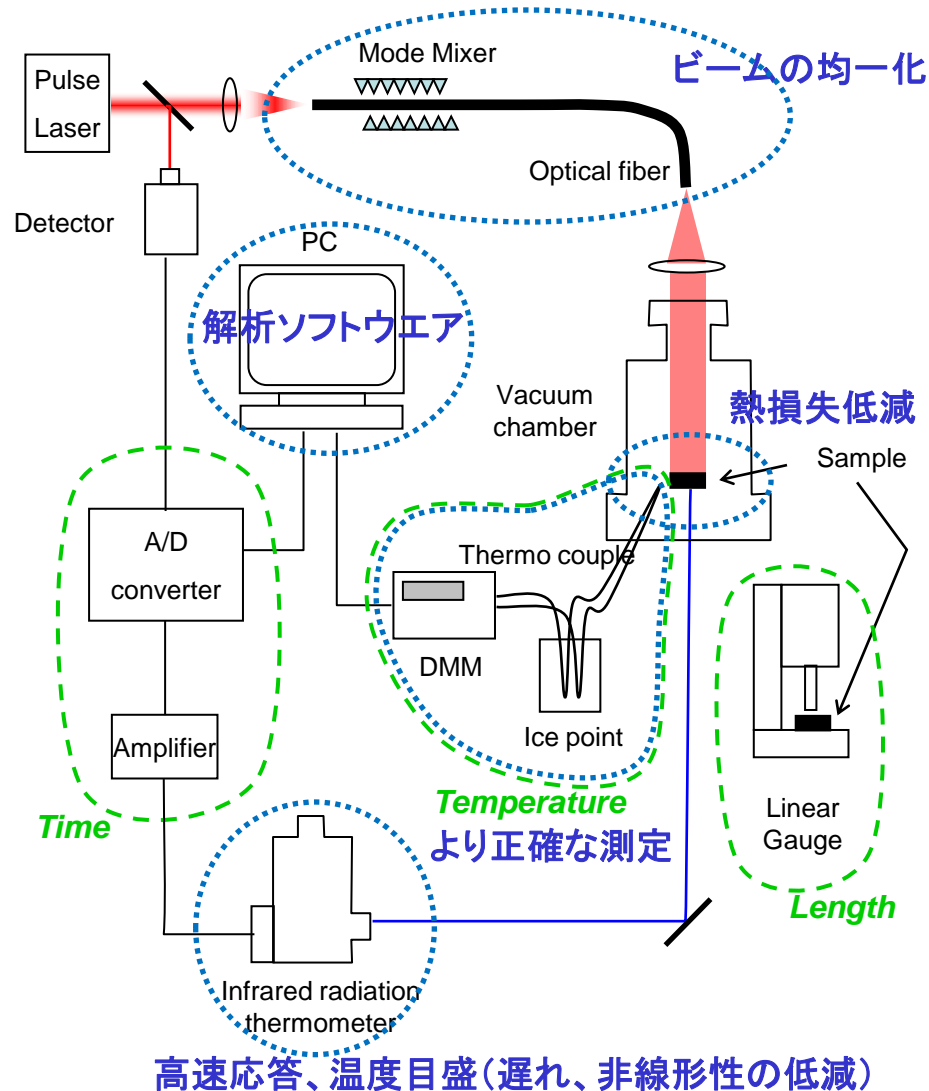
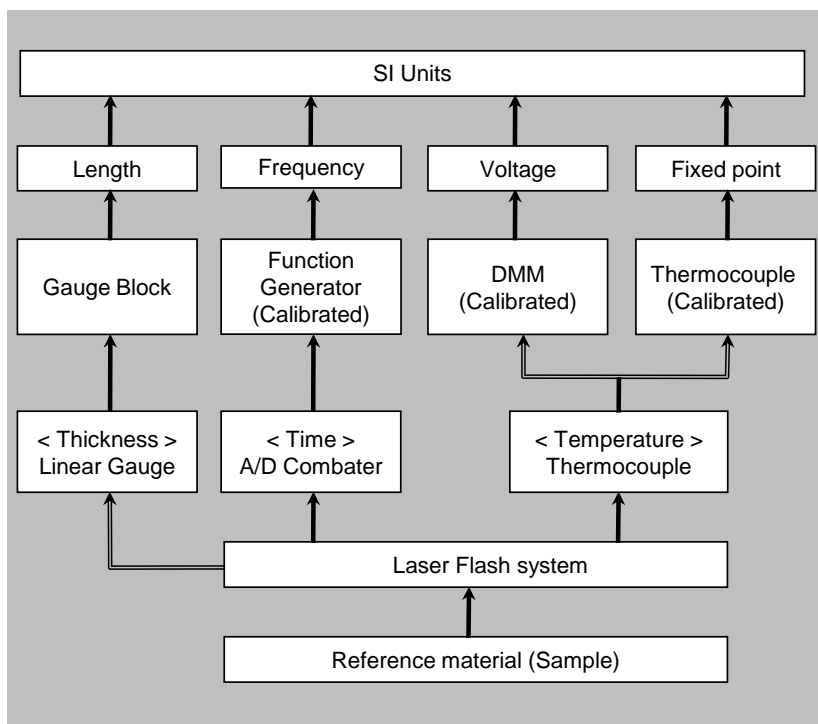
- 2010年12月の認証委員会を経て承認
- 2011年2月中旬から頒布開始予定

# レーザーフラッシュ熱拡散率測定の概要

- 熱拡散率:  $\alpha(T) = d^2 / \tau_0$
- 長さ・時間・温度の組立量
- 測定装置の校正(長さ、時間、温度)

SITレーザブルな熱拡散率

- GUMに沿った不確かさ評価
- ISO 17025(JIS Q 17025)に沿った運営



# レーザフラッシュ熱拡散率測定の概要

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

測定中 = 試料温度が上昇

熱拡散率: 温度に依存する物性値

温度上昇曲線: 有限の温度幅内の変化

⇒ 見かけの熱拡散率は、測定条件に依存

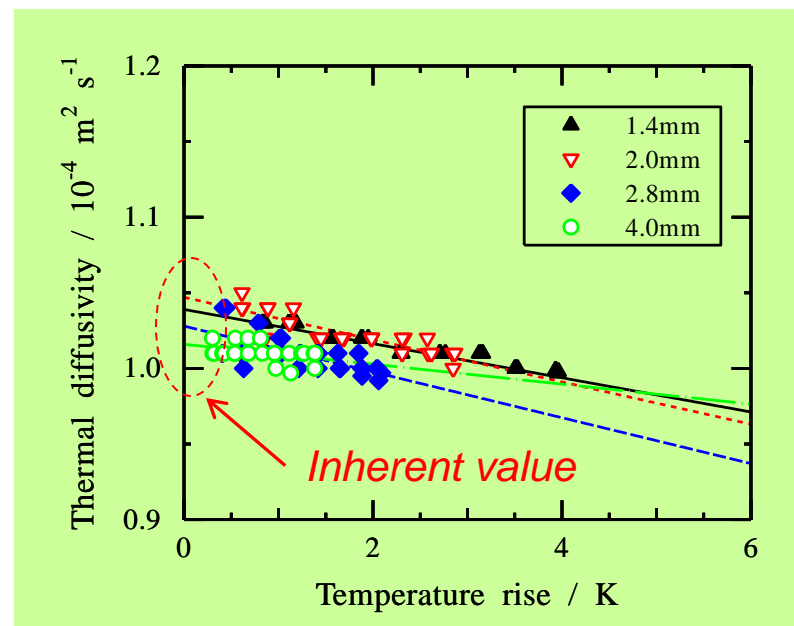
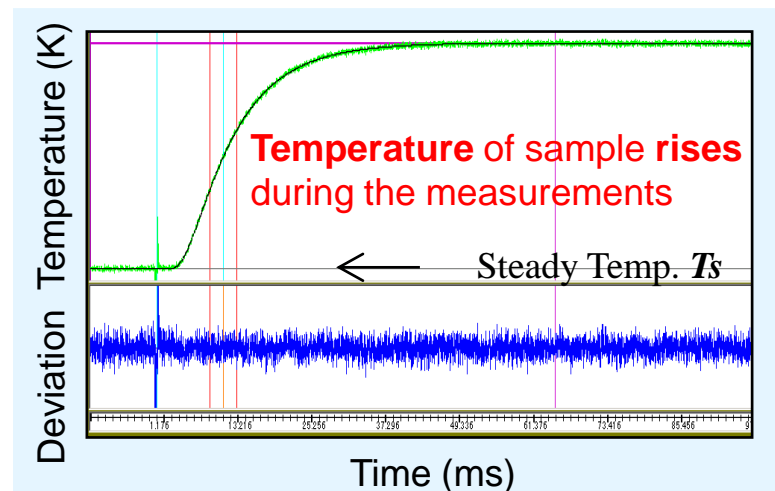
温度上昇ゼロ時の測定結果が厳密な値

一定温度のもと、

- i. パルス加熱強度を変えて熱拡散率を測定
- ii. 見かけの熱拡散率をパルス加熱強度 (最高温度上昇幅) に対してプロット

i. ゼロ外挿値 を求める

『 $T_s$ における温度上昇ゼロ時の熱拡散率』  
 (定義) **インヒレント (inherent) な熱拡散率**  
 更に、試料厚さに依存しない熱拡散率の確認

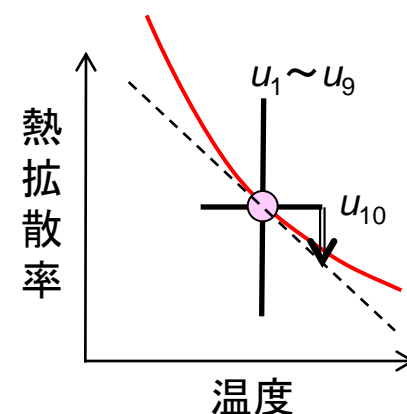


# レーザーフラッシュ熱拡散率測定の概要

## 熱拡散率測定の不確かさ評価

### <不確かさ要素>

- 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: $u_{10}$



### <不確かさの合成>

- 組立量なので、各項目を相対不確かさで算出して合成
- 温度依存性を利用して、 $u_{10}$ を熱拡散率の不確かさ $u_{10a}$ に換算して合成

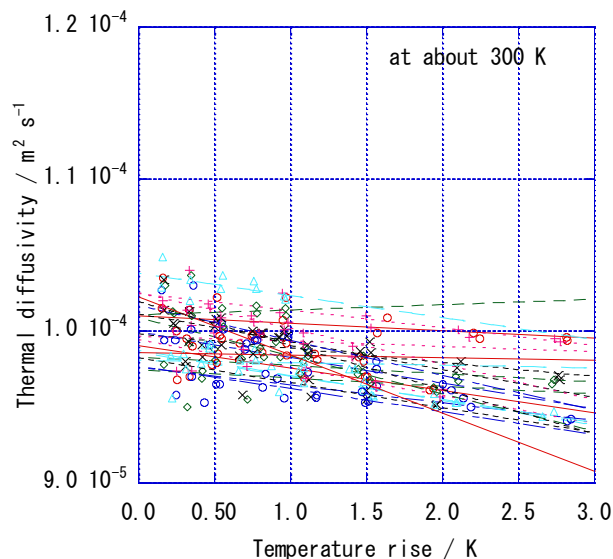
$$\text{合成相対不確かさ: } u = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 + u_5^2 + u_6^2 + u_7^2 + u_8^2 + u_9^2 + u_{10a}^2},$$

$$\text{相対拡張不確かさ: } U = 2u. \quad (\text{coverage factor } k=2 [95\%])$$

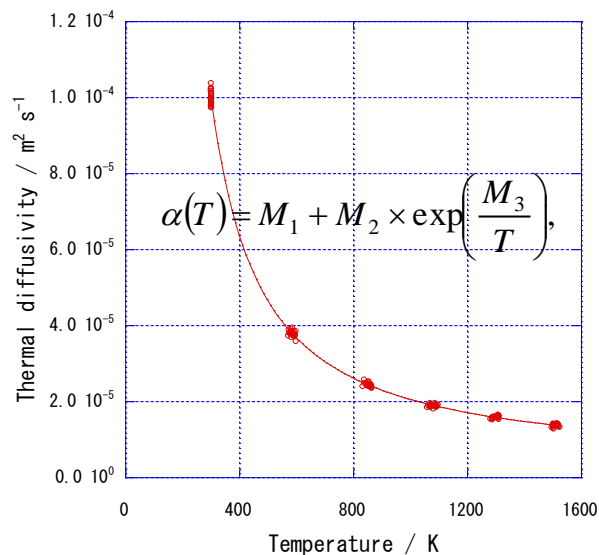
# 熱拡散率標準物質 NMIJ CRM 5804-a

## 特性値(熱拡散率)の測定

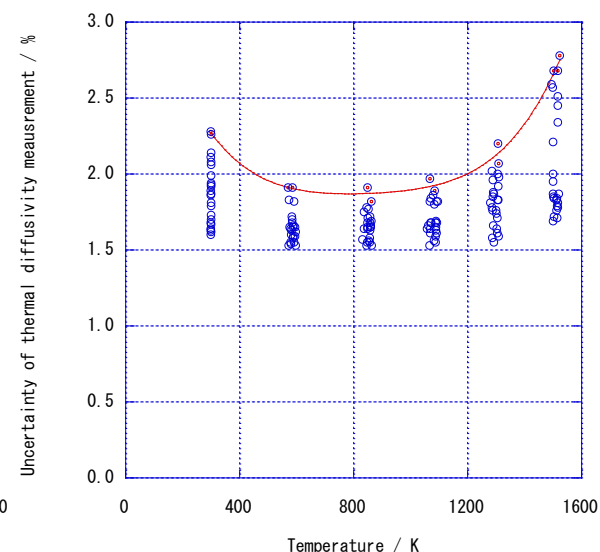
- 1ロット(60組)から6組を評価用試験片としてサンプリング
- 温度範囲(設定温度): 300 K ~ 1500 K
- パルス加熱強度依存性のゼロ外挿値により個々の熱拡散率を決定
- 個々の測定値の不確かさを算出



< 300 Kの測定データ >



< 300 K ~ 1500 Kの測定データと不確かさ >

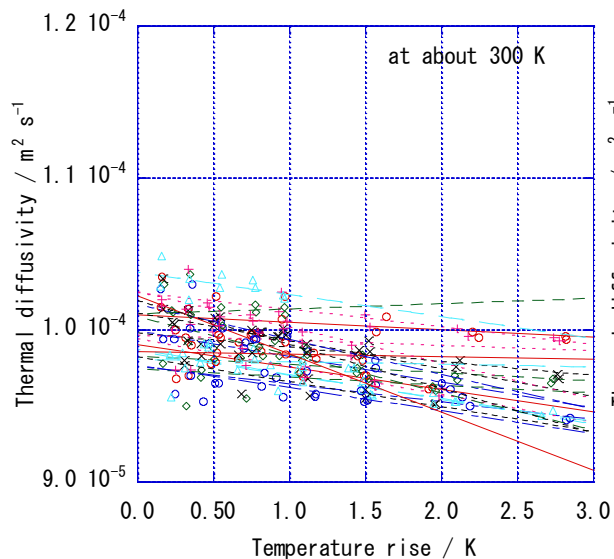




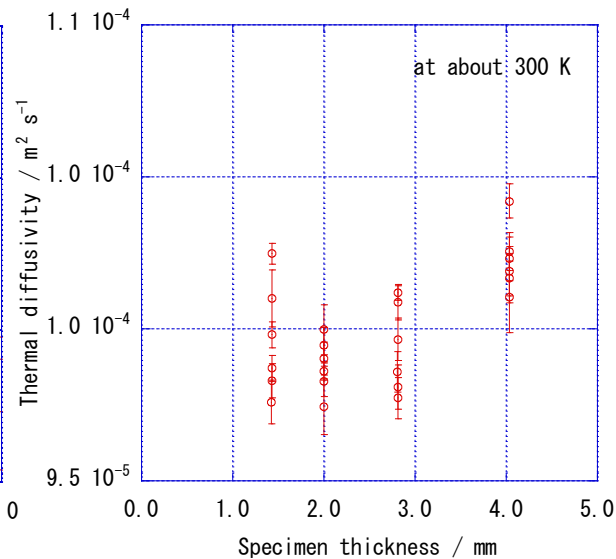
# 熱拡散率標準物質 NMIJ CRM 5804-a

## 標準物質の不均質性評価

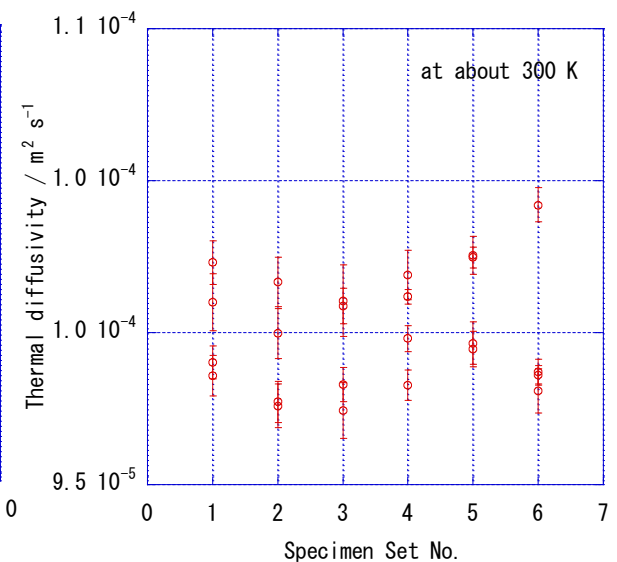
- 300Kにおける測定値のばらつきとして評価
- 分散分析
  - 試料厚さに起因するばらつき 1.86 % ( $k=1$ )
  - 試料の組No.に起因するばらつき “有意差なし”



<室温の測定データ>



<不均質性 (厚さ)>



<不均質性 (組No.)>

# 熱拡散率標準物質 NMIJ CRM 5804-a

## 標準物質の熱拡散率の不確かさの決定

- 測定の不確かさと不均質性から算出
  - A) 測定の不確かさ: 全ての測定結果の不確かさから決定 (温度依存性を考慮)
  - B) 測定の不確かさを表す式の不確かさ
  - C) 熱拡散率の温度依存性 (特性値) の関数の不確かさ
  - D) 不均質性に起因する不確かさ: 室温の測定結果を分散分析

A)~B)を合成し、熱拡散率の有効数字を考慮して、数%のオーダーで決定

$$U = 6 \% (300 \text{ K} \leq T \leq 440 \text{ K})$$

$$U = 5 \% (440 \text{ K} < T \leq 1200 \text{ K})$$

$$U = 6 \% (1200 \text{ K} < T \leq 1420 \text{ K})$$

$$U = 7 \% (1420 \text{ K} < T \leq 1500 \text{ K})$$

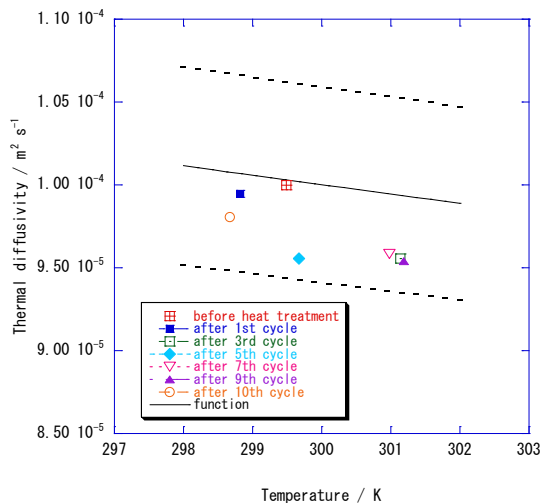
不確かさ要因			No.6-t14						No.6-t20						....
			300 K	586 K	846 K	1092 K	1308 K	1517 K	300 K	591 K	863 K	1089 K	1302 K	1514 K	....
試験片厚さ	$u_1$	%	0.942	0.942	0.942	0.942	0.942	0.942	0.293	0.293	0.293	0.293	0.293	0.293	....
測定時間間隔	$u_2$	%	0.0000751	0.0000751	0.0000751	0.0000751	0.0000751	0.0000751	0.0000751	0.0000751	0.0000751	0.0000751	0.0000751	0.0000751	
赤外放射测温	$u_3$	%	0.00199	0.00077	0.0005	0.00038	0.00033	0.00028	0.00103	0.00039	0.00025	0.00020	0.00017	0.00015	
パルス幅補正	$u_4$	%	0.252	0.268	0.246	0.214	0.252	0.29	0.290	0.268	0.338	0.320	0.250	0.290	
不均一加熱効果	$u_5$	%	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.39	1.39	1.39	1.39	1.39	1.39	
熱損失効果	$u_6$	%	0.0208	0.0320	0.0346	0.0756	0.0863	0.103	0.109	0.0420	0.1410	0.0704	0.0719	0.167	
定常温度のドリフトによる歪み	$u_7$	%	0.011	0.027	0.041	0.1	0.15	0.926	0.062	0.0027	0.042	0.001	0.263	0.473	
温度変化曲線の解析	$u_8$	%	0.850	1.08	0.59	0.57	1.33	1.65	1.087	0.51	0.361	0.739	0.693	0.698	
ゼロ外挿による解析	$u_9$	%	0.442	0.128	0.607	0.247	0.218	0.533	0.303	0.129	0.209	0.0755	0.254	0.285	
熱拡散率測定 of 合成標準不確かさ	%		1.83	1.90	1.77	1.67	2.07	2.51	1.84	1.54	1.53	1.63	1.64	1.71	....
校正熱電対の指示温度	$u_{10}$	K	1.07	1.27	1.11	1.03	0.928	3.89	1.07	1.27	1.11	1.03	0.928	3.89	....
定常温度測定 of 指示温度	$u_{11}$	K	1.60	2.47	2.16	2.01	1.82	3.74	3.97	2.47	2.16	2.01	1.82	1.74	
温度の安定性	$u_{12}$	K	0.191	0.260	0.344	0.340	0.367	0.262	0.185	0.350	0.304	0.297	0.291	0.262	
温度依存性の関数の標準偏差	$u_{13}$	K	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	
温度測定 of 合成標準不確かさ	K		2.21	2.98	2.66	2.52	2.31	5.50	4.61	2.97	2.64	2.50	2.31	2.23	
	%		0.573	0.215	0.13	0.0926	0.0717	0.0591	0.574	0.212	0.128	0.0932	0.0592	0.572	
熱拡散率測定 of 合成標準不確かさ ( $k=1$ )	%		1.92	1.91	1.77	1.67	2.07	2.51	1.93	1.55	1.54	1.63	1.64	1.80	....
			$u_{\text{measurement}}(T) = 3.77 - 8.27 \times 10^{-3}T + 1.37 \times 10^{-5}T^2 - 1.03 \times 10^{-8}T^3 + 3.01 \times 10^{-12}T^4$												
熱拡散率測定 of 合成標準不確かさ of 関数の残差の標準偏差 $\delta u_{\text{measurement}}$	%		0.0428												
温度依存性の関数の残差の標準偏差	%		$(9.94 \times 10^{-6}) / (M_1 + M_2 \exp(M_3/T))$ ※分母は認証値(熱拡散率)の温度依存性の式(相対値で算出するため)												
不均質性(分散分析の結果)	%		1.86												
合成相対不確かさ ( $k=1$ )	%		$u(T) = \sqrt{U_{\text{measurement}}(T)^2 + 0.0428^2 + \left( \frac{9.94 \times 10^{-6}}{M_1 + M_2 \exp\left(\frac{M_3}{T}\right)} \right)^2} + 1.86^2,$												
			ここで、 $M_1 = -3.692 \times 10^{-5}, M_2 = 3.964 \times 10^{-5}, M_3 = 3.719 \times 10^2$												
相対拡張不確かさ ( $k=2$ )	%		$2u(T)$												

# 熱拡散率標準物質 NMIJ CRM 5804-a

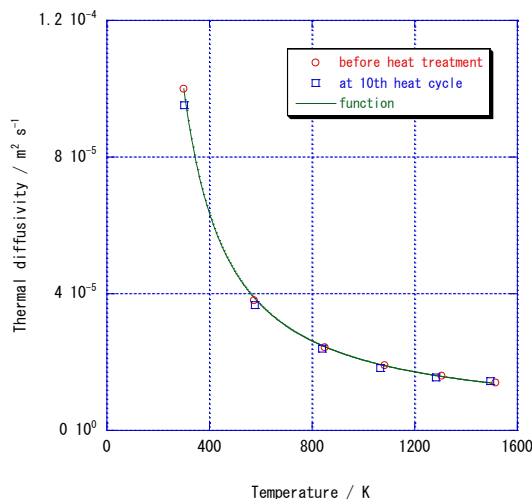
## 安定性の評価

熱拡散率標準物質は、ユーザが繰り返し使用することが想定される

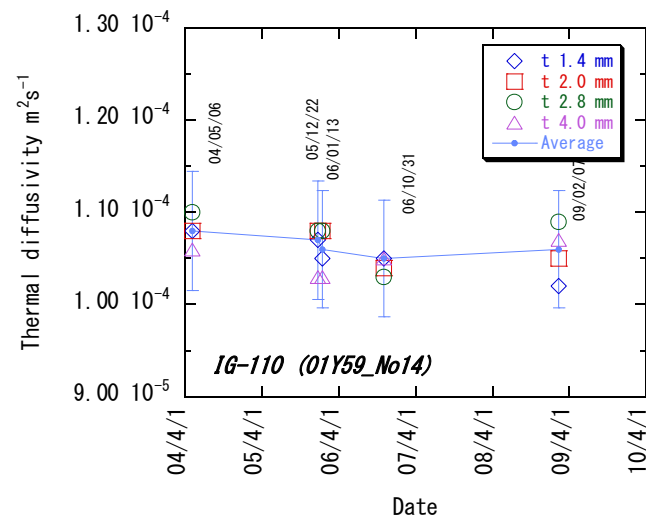
- 熱サイクルに対する安定性(耐性テスト)
  - 300 K~1500 Kまで10回昇温に対し、不確かさの範囲で安定であることを確認
- 常温・常圧での保管に対する安定性
  - IG-110は、5年は変化しないことを確認(※別ロット使用)



昇温後の300Kの熱拡散率  
(1, 3, 5, 7, 9, 10回目)



熱サイクル前と10回目後  
の温度依存性



保管に対する安定性  
(5年間)

# NMIJ標準物質：熱伝導率標準物質 NMIJ RM 1401-a

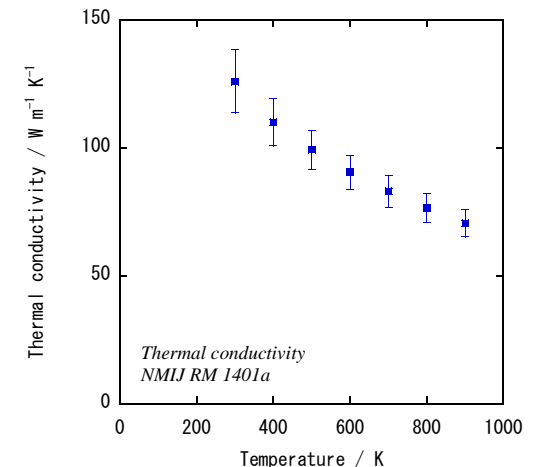
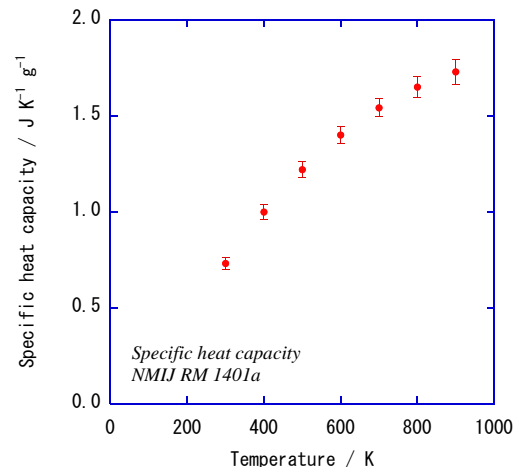
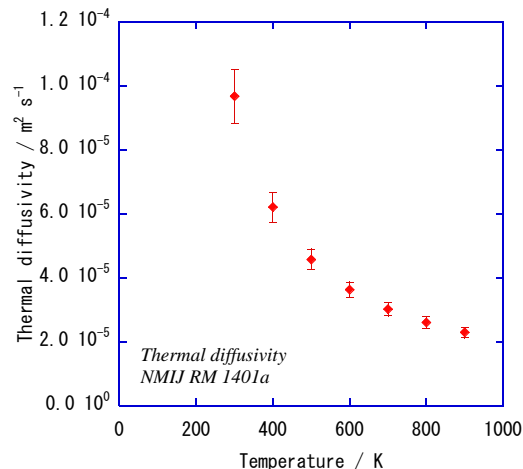
## 仕様:

- 材質: 等方性黒鉛 (IG-110)
- 形状:  $\phi 10\text{mm}$  円板
- 厚さ: 1.0mm, 2.0mm 各1枚 (合計2枚)
- 認証値: 熱拡散率・比熱容量・熱伝導率 (温度依存性の式、100K毎の値と不確かさ)



## 使用条件:

- 温度範囲: 300 K ~ 900 K
- 不確かさ(熱伝導率): 7.2 % ~ 9.8 % (包含係数  $k=2$ )
- 雰囲気: 真空 または 不酸化性ガス



# まとめ

- 熱拡散率／熱伝導率標準の整備状況
  - 熱拡散率
    - 依頼試験 (SITレーザブル・インヒレントな値、不確かさ評価)
    - 認証標準物質 NMIJ CRM-5804a (旧NMIJ RM 1201-a)
  - 熱伝導率
    - 標準物質 NMIJ RM-1401a (まもなく頒布開始予定)
  - 関連事項
    - JIS R1611「ファインセラミックスのフラッシュ法による熱拡散率・比熱容量・熱伝導率の測定方法」(改訂 2010.9.20)
      - 示差方式の比熱容量測定
      - (附属書) インヒレントな測定結果の求め方
      - (附属書) 標準物質を用いた装置の健全性評価方法
  - 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)
    - ラウンドロビンテスト

# ラウンドロビンテスト(案)

- 熱拡散率／熱伝導率 測定のラウンドロビンテスト
  1. レーザフラッシュ法のラウンドロビンテスト
    - JIS R1611改訂版の附属書を元にした精密測定
      - インヒレントな熱拡散率を求める測定方法
      - 不確かさ評価
    - 試料: 金属またはセラミックス(比較的熱拡散率が高い材料)
    - スケジュール: 2011年 春 参加者募集  
2011年 夏 測定開始
  2. 熱拡散率・熱伝導率測定のラウンドロビンテスト
    - 様々な材料の熱拡散率・熱伝導率を幾つかの測定方法で測定
      - 測定方法: レーザフラッシュ法、周期加熱法、細線法、定常法.....
    - 試料: セラミックス(黒鉛、マコール)、金属(SUS)、  
高分子材料(アクリル)
    - スケジュール: 2011年 春 参加者募集  
2011年 夏 測定開始

参加ご希望の方・ご興味のある方は、アンケートをご協力ください