

温度波熱分析法

講義内容

アイフェイズ社の装置開発方針

熱物性の定義と測定上での問題

熱拡散率・熱伝導率測定法の比較

アイフェイズ装置の実際

アイフェイズ・モバイルM3	type1	省エネ 高感度型
アイフェイズ・モバイルM3	type2	温度依存性型
アイフェイズ・モバイルM10	type1	熱伝導率直読型
アイフェイズ・モバイルM10	type2	面内熱拡散率測定型

アイフェイズシステム基本構想

- 温度波を利用した高感度・高性能装置群
- 小型軽量 モバイル型
- 省エネマシンとしての徹底
- 迅速その場測定器として
- サンプルの簡素化そのままの状態での測定
- 少量サンプル
- 経験不要
- メンテの迅速化宅配を利用
- 標準化



熱の発生から拡散へ

- 熱の発生 仕事の損失成分
- 拡散 温度の低い方へ伝導
- 界面では 伝達または反射
- 温度計測と熱量計測 熱量は換算で求める
- 計測値と物性値 規格化
- 物性値としての評価 均一系
- 見かけ値としての評価 不均一系・複合系
- 輻射と対流の影響 流体 試料界面放熱

測定的基础

- 刺激に対する 応答を観測する
- 線形性の範囲内を確認する
- 標準物質・基準物質での比較検定
- 用語の定義 単位で確認する

何を知りたくて何を測定するのか

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad \text{熱の4定数}$$

$$\text{熱伝導率} \quad J = -\lambda (dT/dx)$$

$$\text{熱拡散率} \quad dT/dt = \alpha (d^2T/dx^2)$$

$$\text{定圧比熱} \quad C_p = (dH/dT)_p$$

$$\text{密度} \quad \rho = \text{mass/volume}$$

$$\text{潜熱} \quad dH = TdS$$

$$J = \text{熱流束} = q / (\text{m}^2 \text{ sec})$$

時間・温度・長さ(体積)・質量・熱量(計算値)

物性値とは

- ある物質固有の性質で, 実用値ではない
- 加成性はない
- 試料サイズに依存しない

- 熱伝導率 λ $J = -dT/dX$ $J \cdot m^{-1} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1}$ (W/m·K)
- 熱拡散率 α $\lambda = \alpha \cdot C$ $m^2 \cdot s^{-1}$
- 体積当たりの比熱 $C = C_p \cdot \rho$ $J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$
- 定圧比熱 C_p $(\partial H / \partial T)_p$ $J \cdot kg \cdot K^{-1}$
- 密度 ρ $kg \cdot m^{-3}$
- 熱浸透率 $e = C \cdot \sqrt{\alpha} = \sqrt{\lambda \cdot C}$ $J \cdot m^{-2} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1/2}$

計測値とは

- 実際に測定できる値 実用製品で問題になる量
- 線形応答を原則として加成性が成り立つ
- 大きさ・量に比例する

- 長さ d, x m
- 熱抵抗 R $J^{-1} \cdot m^2 \cdot K \cdot s$
- 温度抵抗 R_t $m^{-1} \cdot s^{1/2}$
- 体積熱容量 C^* $J \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
- 熱拡散時定数 $\tau = RC^*$ s
- 周波数 ω s^{-1}
- 位相遅れ $\Delta\theta$
- 熱拡散長 μ m

実際の温度波熱分析装置

温度波振幅で 0.1mK—2K程度

周波数で 0.01—2kHz

温度波の定常拡散状態での測定

ロックイン増幅の高感度性を利用

位相遅れ= 環境によらず正確=比較試料が不要な絶対測定

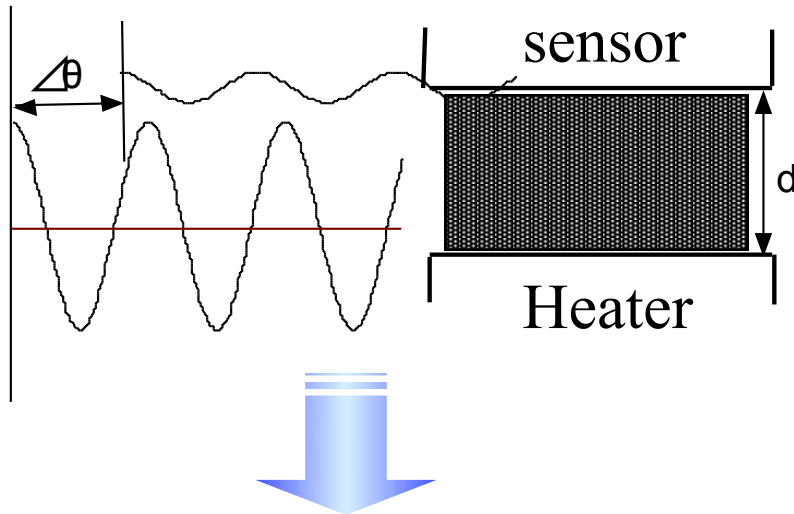
微量または薄膜測定に適する=周波数の選択にて可能

ベースラインとしてブランク測定分を差引き可能とする

どんなものが測定できるか(実績)

材料と厚さ	M1 (両面平滑)	M10 (片面平滑)
ポリマーフィルム	5-2000 μm	5mm以上
金属 フォイル	10-3000	不可(改良中)
無機結晶・ガラス	20-2000	5mm以上やや難しい
粒子分散系ポリマー	10-2000	5mm以上
多層系フィルム	20-500	薄いので工夫が必要
液体・粉体・ゲル	50-800	5mm以上
紙・布(炭素)	20-1000	2mm以上(重ね可)
ダイヤモンド 3mm 角	700	不可
発泡材	薄片切りだし	2mm以上
サイズ	最低で0.3×0.5mm	10mm×5mm以上無制限

TWA測定の原理

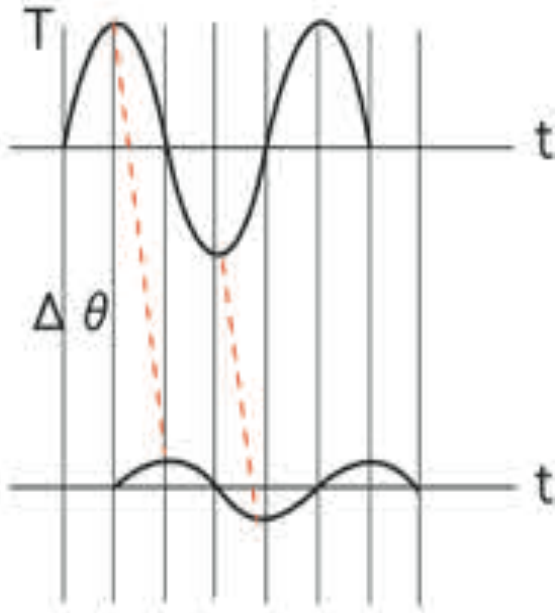
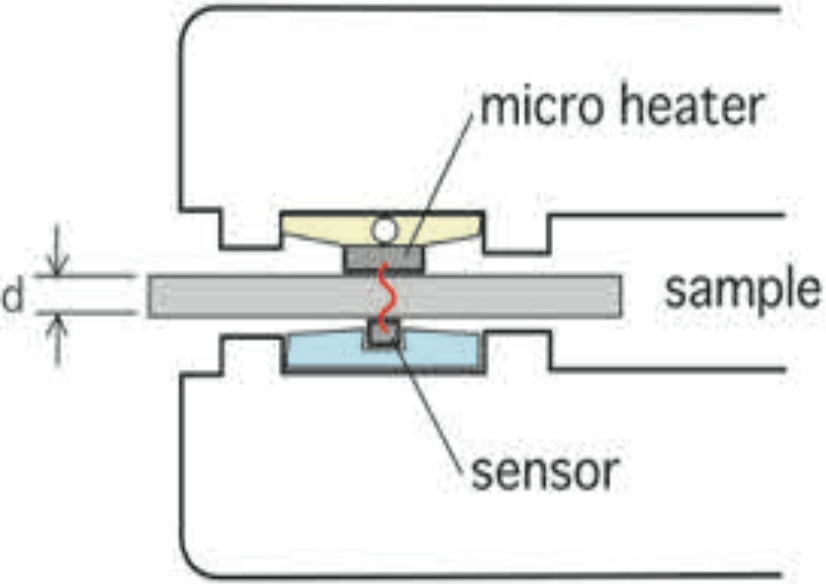


$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

表面で交流 $T_0 \exp(i\omega t)$ を与えた時 厚さ d での温度変化

$$T(d, t) = \frac{\sqrt{2} J_0 \lambda k \exp(-kd)}{(\lambda k + \lambda_s k_s)^2} \exp \left[i \left(\omega t - kd - \frac{\pi}{4} \right) \right]$$

M3type1 原理图



$$\Delta \theta = - \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} \cdot d - \frac{\pi}{4}$$

測定試料サイズ

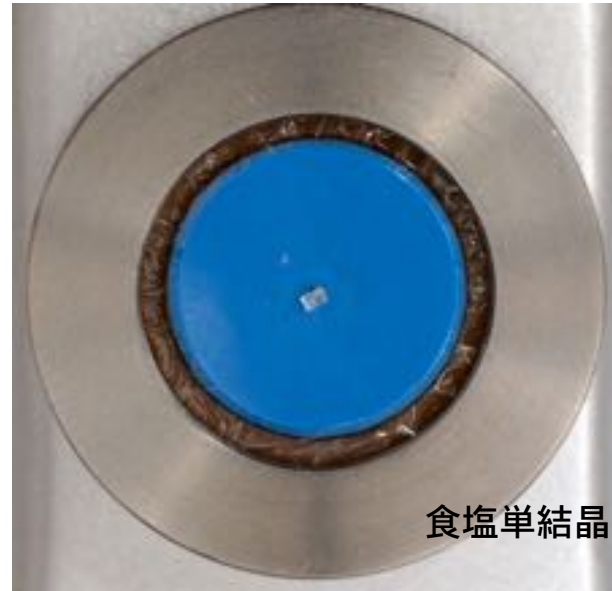
- 本機は上下にマイクロレジスタヒータと温度センサーを持っている構造で,両者の間に試料を挟んで測定する
- ヒータサイズは 2.00mmx1.26mm
- 温度センサーは 0.5mmx0.25mm
- 有効な圧力を受ける面積はヒータサイズである約 2.5mm²

有効な測定面積はセンサーサイズ

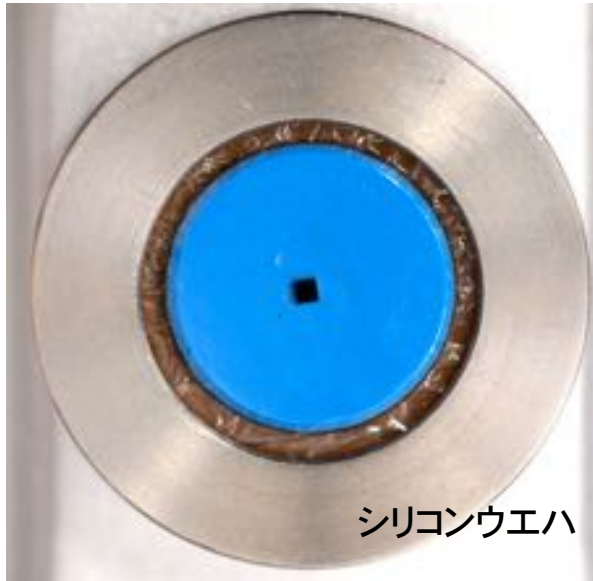
熱拡散率が高分子以下であれば 試料サイズの影響はない
熱拡散率の大きなものは,横方向への熱逃げを減らすため小さくカット



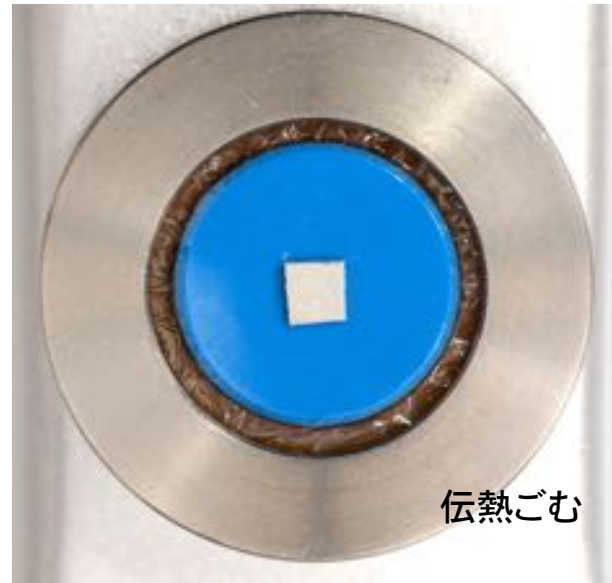
サファイア



食塩単結晶



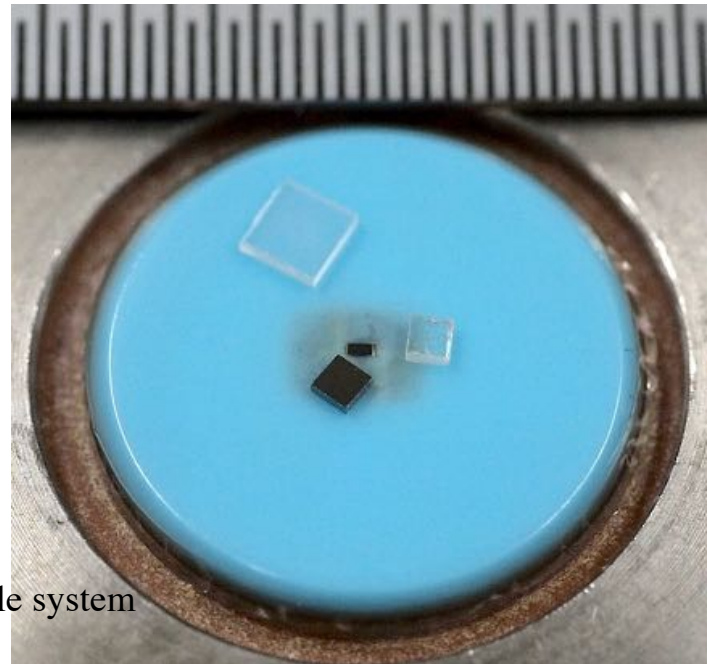
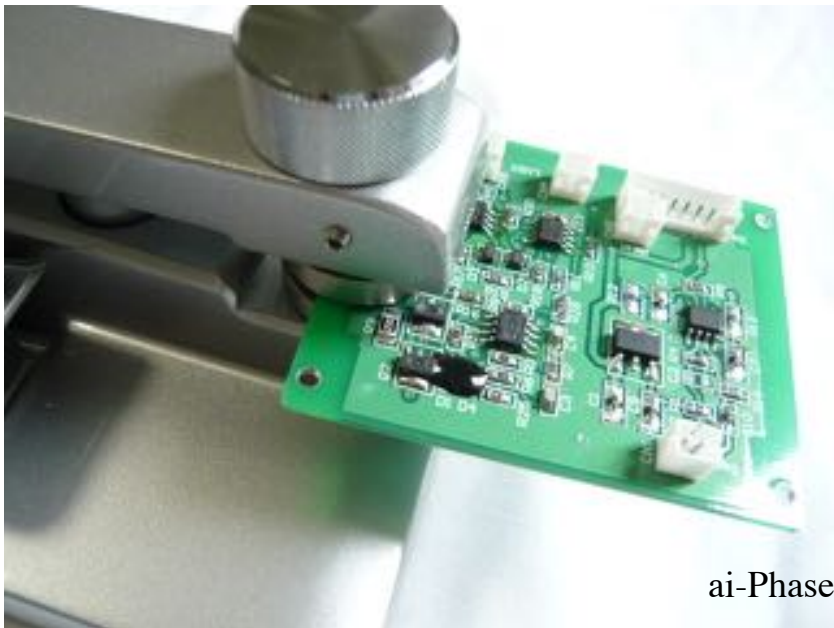
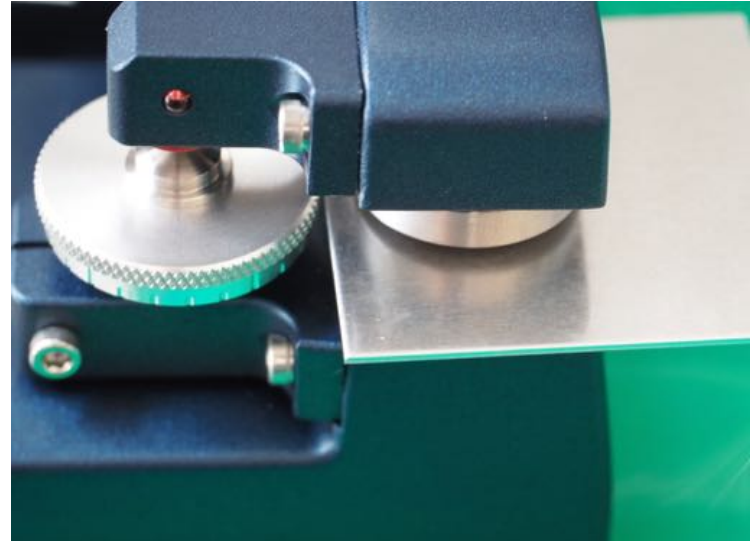
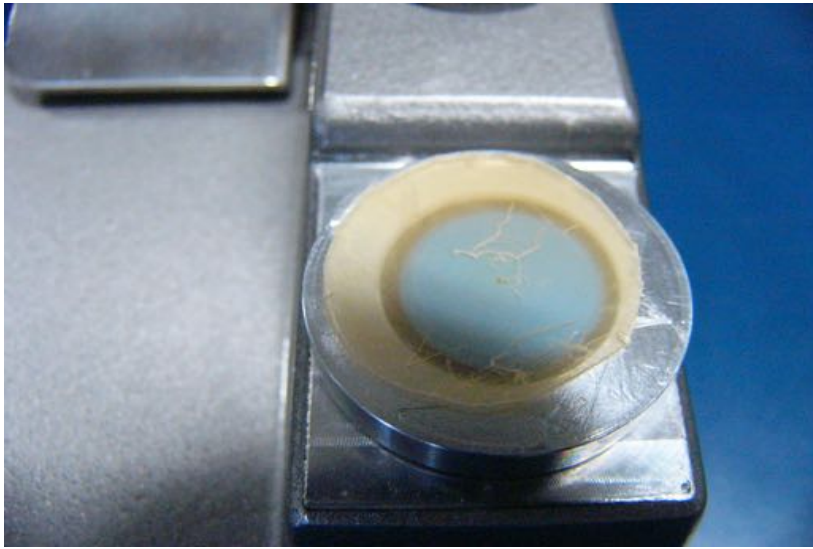
シリコンウエハ



伝熱ごむ

20/07/29

ai-Phase mobile system



熱拡散時間(時定数)と熱拡散長

時定数 $\tau = \text{熱抵抗} \times \text{熱容量} = [\text{s}]$

$$\tau = R \cdot C^* = (d/\lambda) \cdot (C \cdot d) = C_p \cdot \rho \cdot d^2 / \lambda = d^2 / \alpha$$

$\omega\tau = 1$ [無次元] 振幅が e^{-1} になる時間

熱拡散長 $\mu = \sqrt{(2\alpha/\omega)} = [\text{m}]$

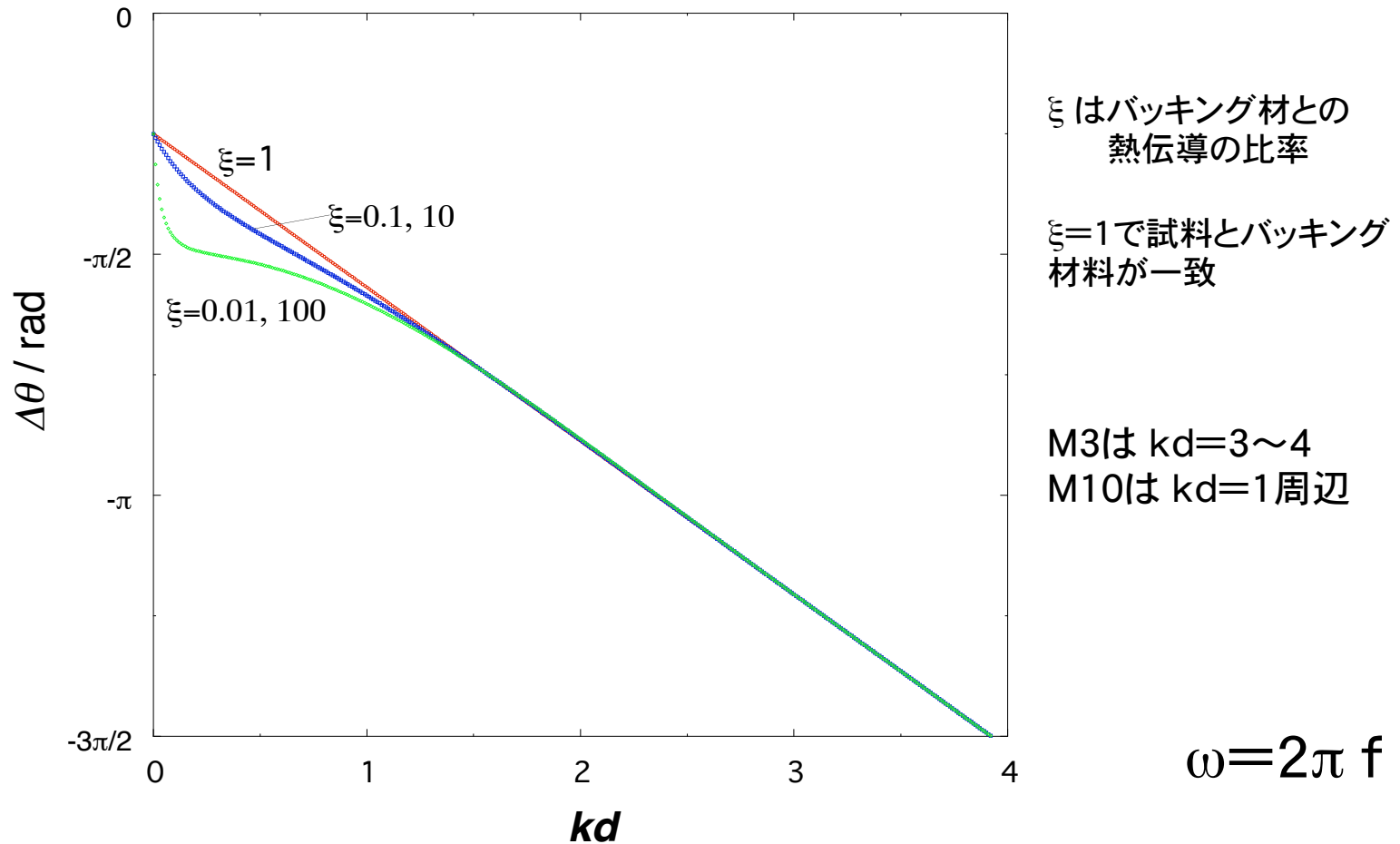
$$k = \mu^{-1} = \sqrt{(\omega/2\alpha)} = [\text{m}^{-1}]$$

$$kd = [\text{m}^{-1}] \times [\text{m}] = [\text{無次元}]$$

$kd = 1$ 振幅が e^{-1} になる距離

($kd \approx 6$ で大体1周期 振幅は $e^{-2\pi} = 0.1\%$ 程度まで減衰)

バッキング材料の影響



$$Kd \gg 1 \quad \Delta \theta = - \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} \cdot d - \frac{\pi}{4}$$

モバイルM3型装置 位相型

一定厚みの平坦なフィルムの両端のそれぞれに、
マイクロヒーターと温度センサーを取り付ける

ヒータに交流を通電して温度波を発生させる

温度波は試料中を拡散してセンサーに到達

このときの振幅は周辺への逃げやヒータ出力等に依存する
一方 位相は環境に対して安定である

位相変化から熱拡散率を比較試料なしで計算できる

振幅は熱伝導率を含むが、振幅絶対値が、試料の状態や
熱環境、センサーの感度、ヒータ出力,などに依存する

位相変化と温度抵抗

TWA法で得られるのは,周波数の平方根に対する位相遅れ

この直線の傾きは $d/\sqrt{2\alpha}$ この値は温度抵抗とよぶ

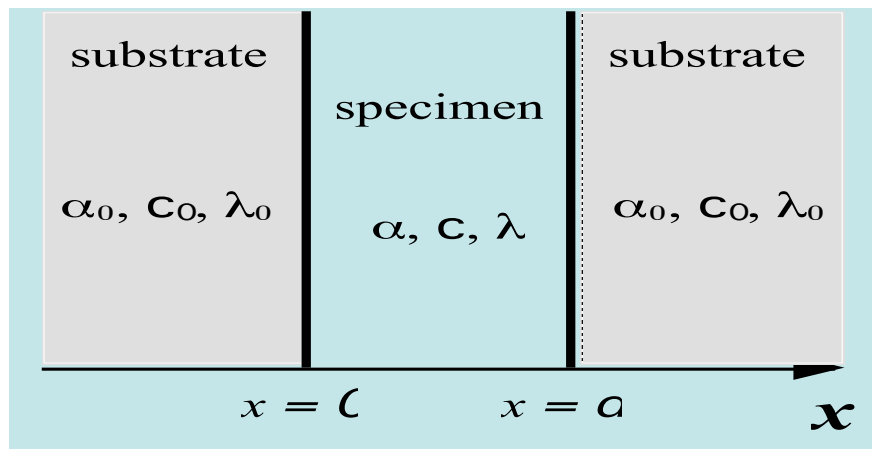
これは加性がある量で,厚さが2倍になると傾きも2倍

熱拡散率が10倍になると,3,16倍($\sqrt{10}$)となる

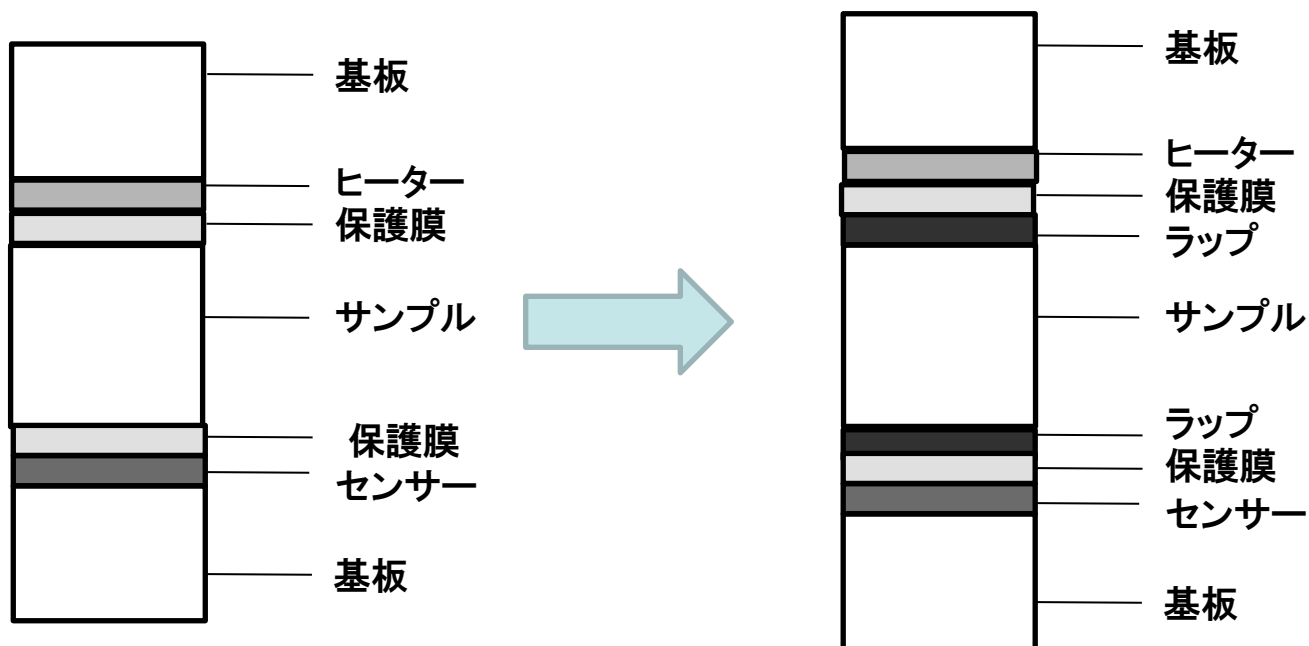
振幅と位相の周波数依存性



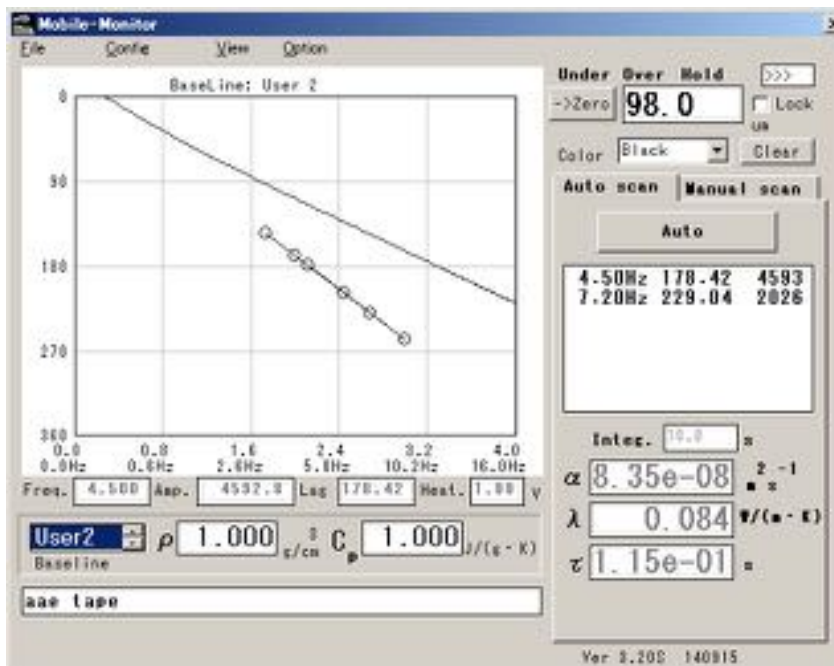
入力電圧を変化させると振幅は変化するが位相は同じになっている。



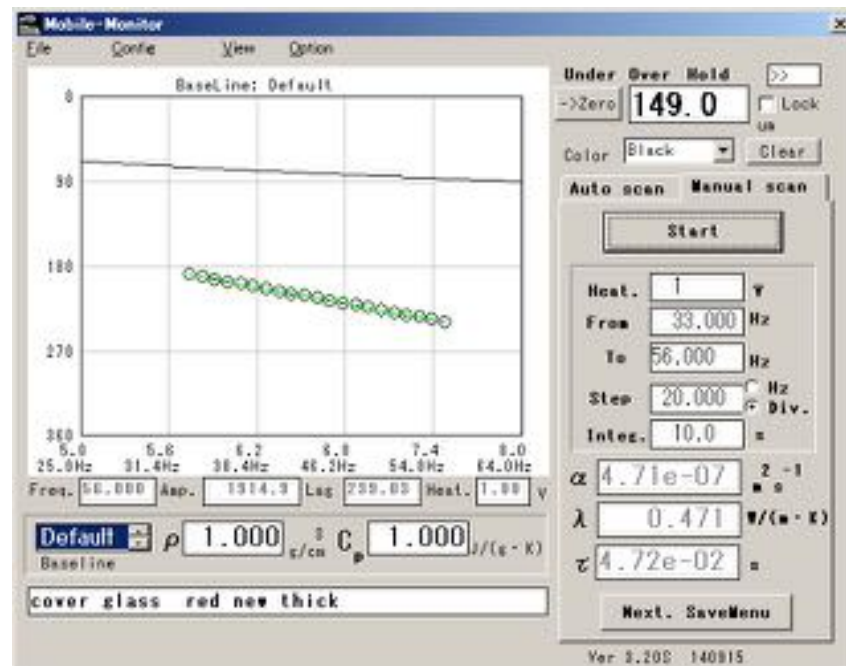
理論的説明図と実装置の較正の違いは大きいがサンプル以外をベースラインとして処理できる



ガラス板とセロハンテープ



セロハンテープの測定例(ガラスに貼り付け状態)
ガラス分のためベースラインが急になっている

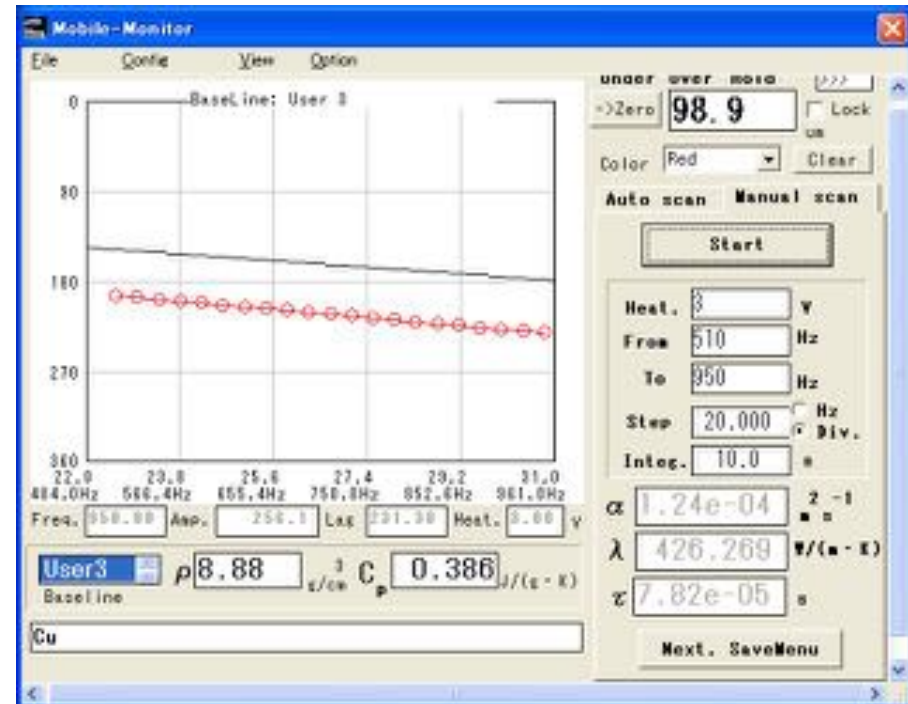
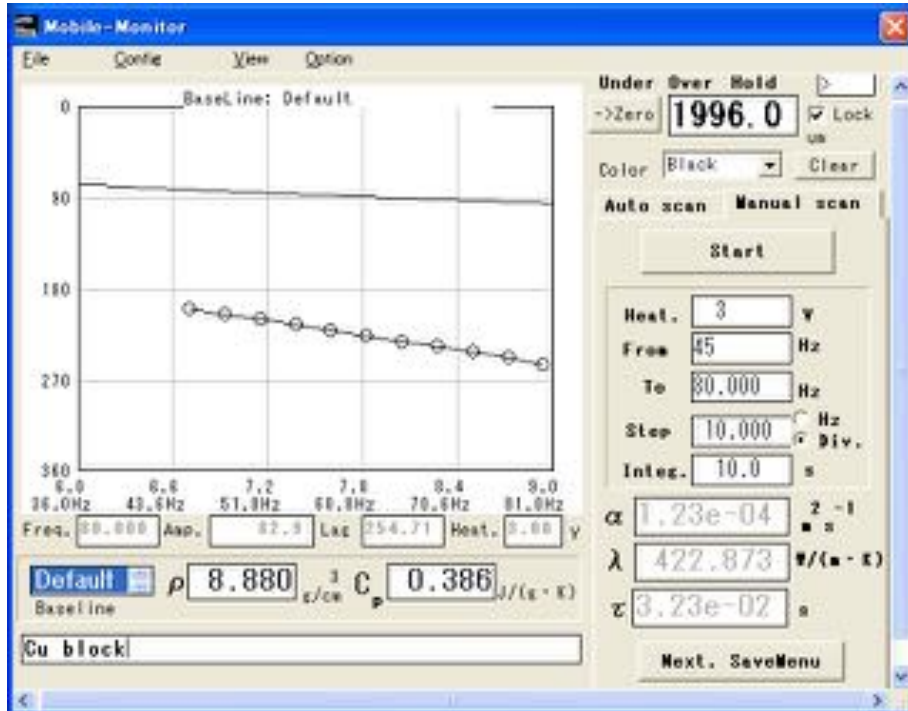


カバーガラスの測定 これを
ベースラインとして記憶させる

測定事例

試料	厚さ / μm	α / m^2s^{-1}
CVDダイヤモンド	407	8.51×10^{-4}
シリコンウェハ	309	9.36×10^{-5}
アルミ板	106	9.16×10^{-5}
モリブデンフォイル	50	5.48×10^{-5}
鉛フォイル	102	2.26×10^{-5}
金属ボロン(自然界)	2530	1.11×10^{-5}
(質量数11)	2040	1.83×10^{-5}
合成サファイア	420	1.37×10^{-5}
ジルコニア焼結体	500	1.10×10^{-6}
SUS304	20.6	3.94×10^{-6}
銀ペースト室温硬化	185	6.94×10^{-7}
銀ペースト100°C熱処理	127	2.49×10^{-6}
カーボンフェルト1000°C	280	2.80×10^{-7}
アントラセン単結晶	52	3.83×10^{-7}
水	150	1.43×10^{-7}
ポリプロピレン	255	1.38×10^{-7}

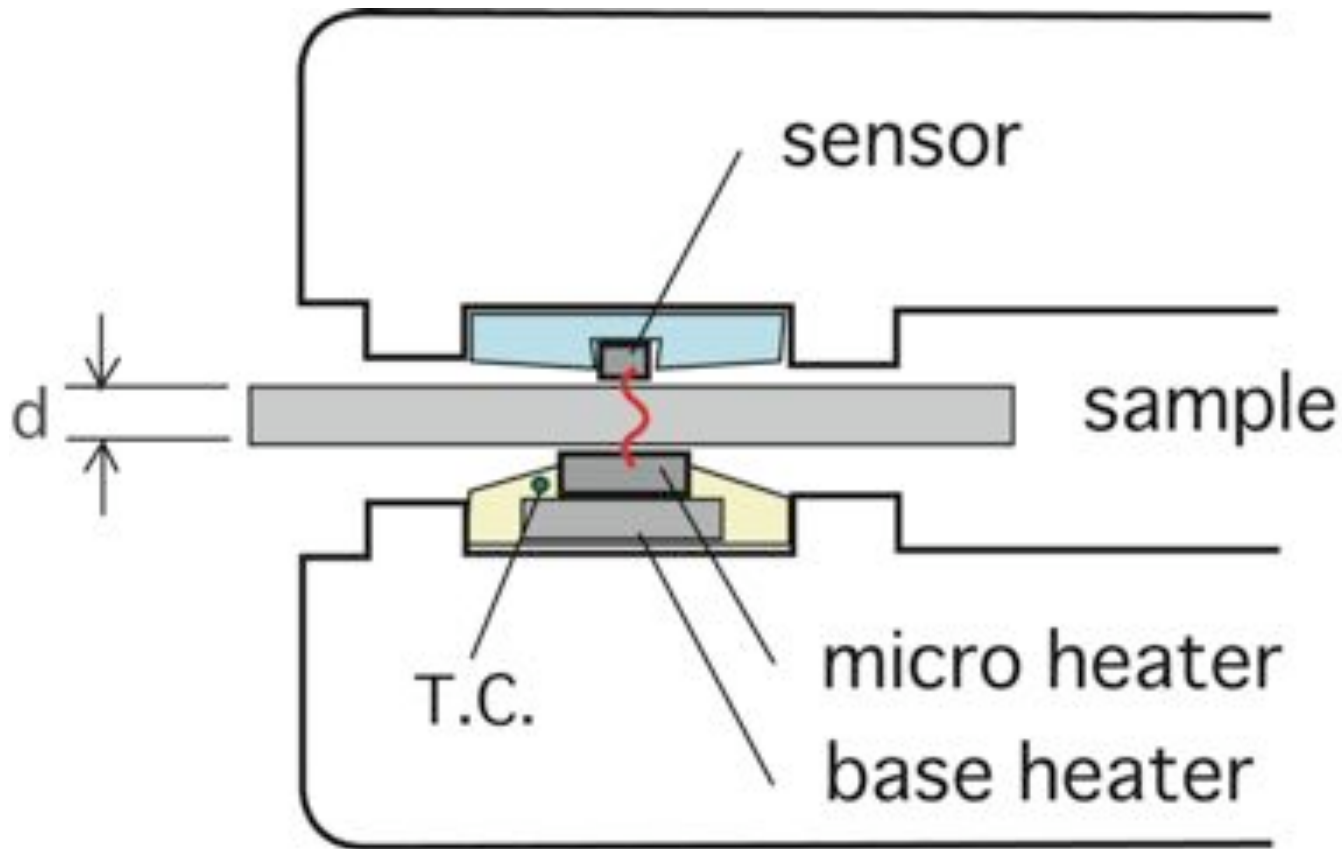
銅ブロックと銅ファイル



測定条件は大きく違うが,物性値熱拡散率は同じである. 計測値 τ は大きく異なることに注意

アイフェイズ・モバイルM3 type2

位相型・温度可変



測定法による差はあるか

- どんな方法でも 指定通りに測定すれば同一データになる
- 測定法に則した サンプル調製 測定環境がある
- 特に線形性が成り立つ範囲であることを確認する
- 熱量の測定はできない ジュール発熱量(電気量)で代替するか比較する
- 温度の絶対値は 環境温度(室温)と刺激温度とのミックスとなる
- 熱は保存できない 最終的に外界(大気)との出入り問題になる

熱伝導測定法の分類

刺激応答	複素応答	インパルス応答	階段関数応答	温度差保持
一般名称	温度波法	フラッシュ法	熱線法	定常比較法
試料厚	0.001 - 2 mm	0.5-5	数ミリ以上	10-100 mm
試料形状	1x1mm 以上	10x10mm 前後	10 mm 以上	300mm 角
測定時間	30-600 sec	10 min	30min 以上	2-5 hr
試料調製	特に不要	黒化処理等 サイズ調整必要	特に不要	装置によるサイズ指定
試料条件	両面平坦 薄膜フィルム 連続体可	両面平坦 コイン状のみ	方面平坦 液体は別装置で可能	両面平坦 装置で大きさに制限
特記事項	1 W 以下の省エネ	古くからの定番	装置・計測がシンプル	フーリエの式を直接適用
温度可変	広範囲で可能	非接触なので高温への展開可能	室温 高温まで特注で可能	絶縁体では困難
操作性	オートマチック	表面処理が面倒	接触到工夫必要	挟み込む

Proposed thermal conductivity methods as at Berlin meeting, 2001.

ISO

- Hot Wire Techniques group :

Hot Wire (Belgium) (ISO 8894)

Line Source (USA) (D 5930 ASTM)

Hot Disk (Sweden)

- Wave and Pulse methods group :

Temperature Wave Analysis (Japan)

Laser Flash (France) (ISO 18755)

- - Steady State methods group :

Guarded Hot Plate (UK) (ISO 8302)

Guarded Heat Flux (UK) (ISO 8301/E 1530 ASTM)

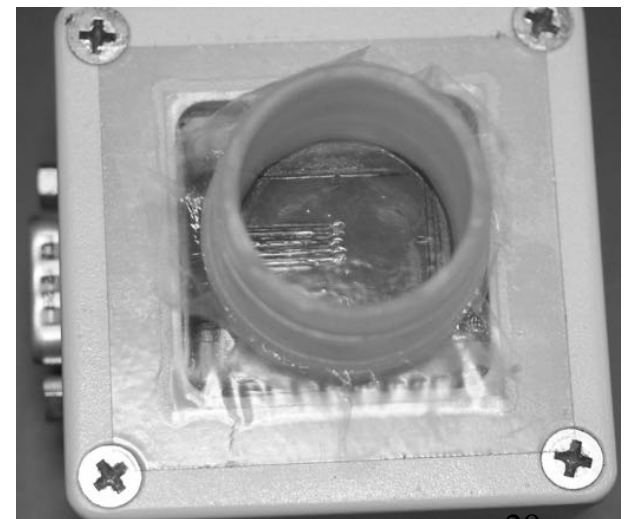
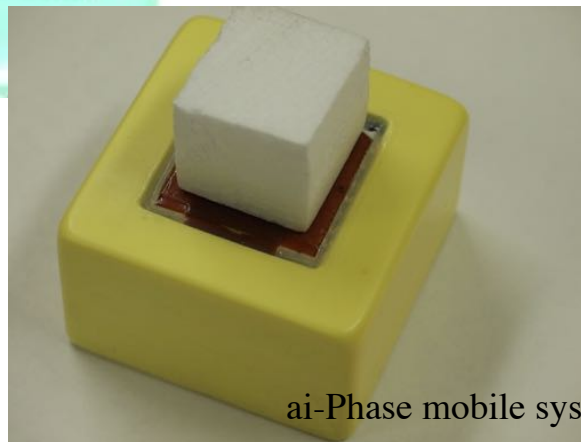
- Temperature Modulated DSC (see new separate series)

モバイル M10type1型

振幅型 バルク材熱伝導率直読

- 厚い材料をそのまま測る圧着型熱伝導率直読装置
- 小型軽量 現場型の測定装置
- 高性能プローブ開発で高感度・高分解能型
- 交流法によりロックイン増幅法による高感度化
- ヒータの出力変動を配慮した，ダブルロックインシステム
- 標準試料による振幅減衰比測定から熱伝導率へ直接変換
- 省エネルギー装置

アイフェイズ・モバイル10



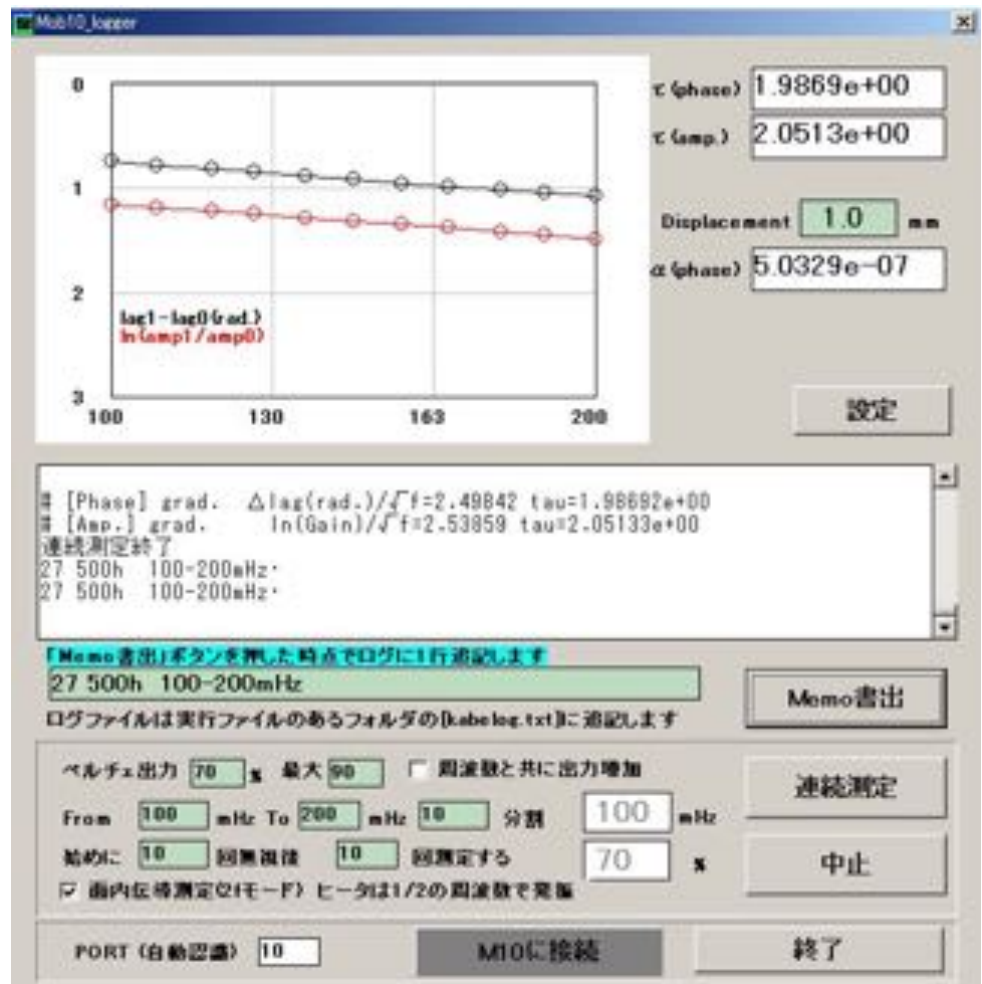
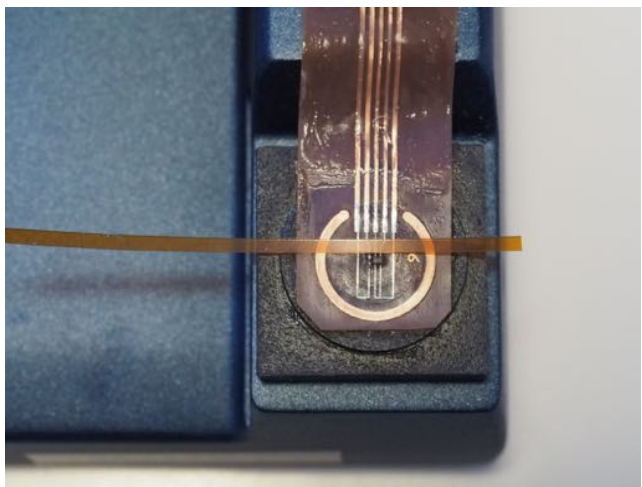
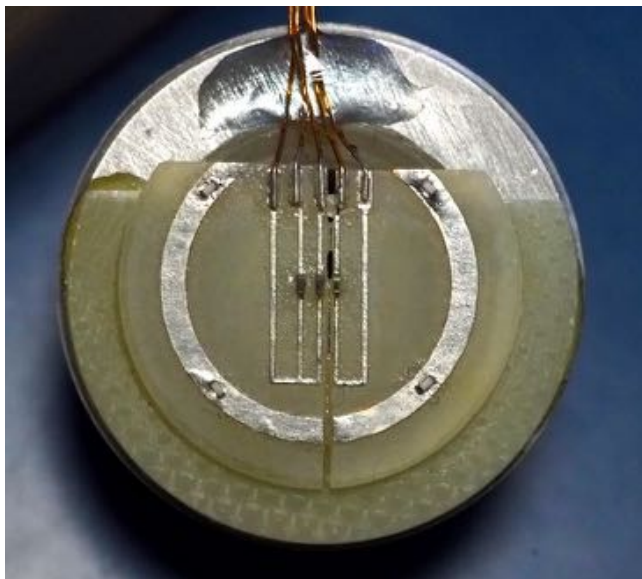
20/07/29

ai-Phase mobile system

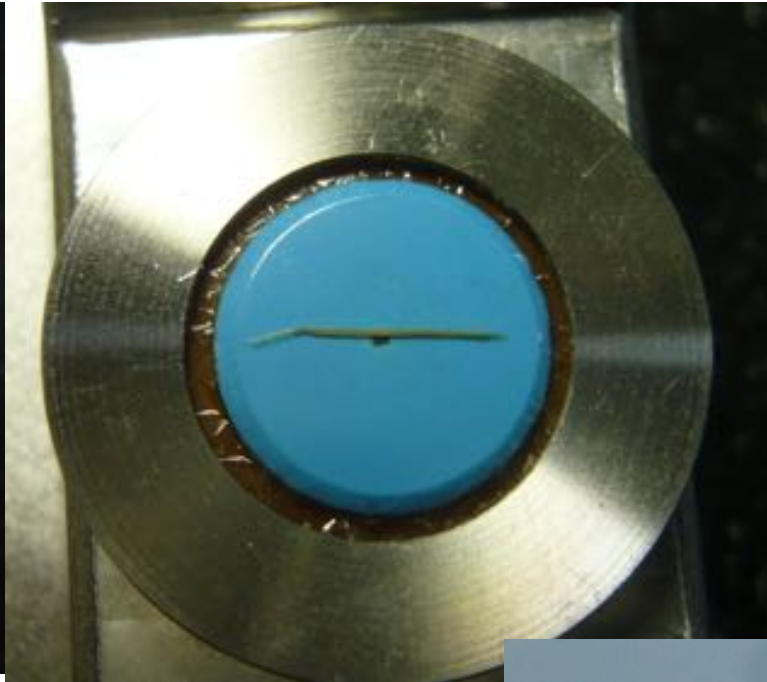
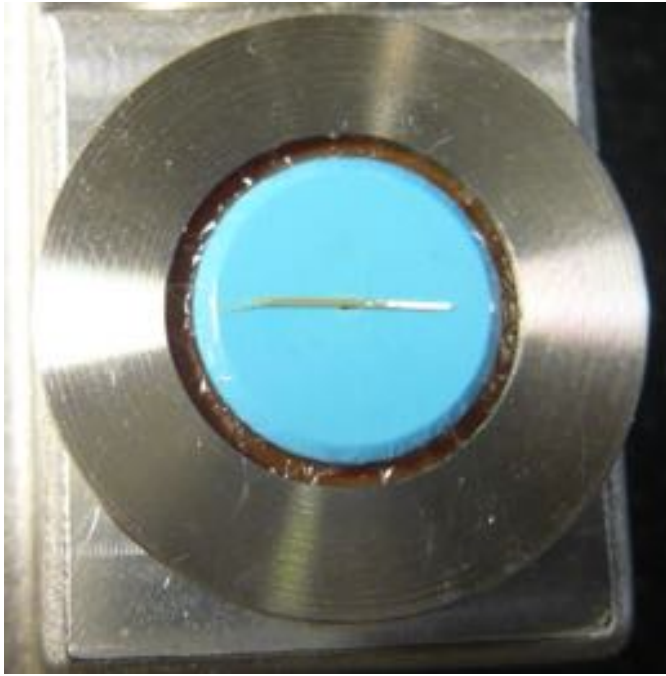
モバイル M10 type2

位相型面内方向熱拡散率

- 熱拡散長さを考慮すれば可能
- センサーと熱源の大きさと有効測定距離
- 空気(接触するもの)への逃げ
真空中でもセンサーが問題



M3での厚み方向と面内方向



上図 貼り合わせたPETフィルム ⊥と∥ 方向を測定できる

右図貼りあせた炭素フィルムの⊥方向

接着剤の影響はほとんどない。

熱伝導率・熱拡散率に及ぼす因子

物質の種類と添加物

温度・圧力・湿度など

結晶性

成型時の熱履歴と力学履歴

配向度とその方向

空孔・フィラーの量と配列

多層の接触界面・フィラー界面

温度波分析法まとめ

- 刺激として1°C程度以下の正弦温度波を与える
- 交流測定なので振幅と位相の2データを得る
- 二点間の位相遅れと振幅減衰比の測定 (M3,M10type2)
- 位相遅れは絶対測定で熱拡散率を与える
- 振幅減衰比は熱インピーダンスを与える
- 熱インピーダンスは熱浸透率の逆数
- 熱浸透率から 測定条件を固定し標準物質を用いて熱伝導率への換算可能 (M10type1)

物性測定とは,観測者(刺激)と 対象材料(応答)との対話である

- 適切なサイズ (一次元性の確保)
- 適切な周波数 (方程式の要請に合わせて)
- 適切な装置時定数 (積算回数)
- 適切な温度 (物性の温度依存性)
- 適切な刺激量 (線形応答の範囲)
- 適切なセンサー (応答速度と感度)

アイフェイズシステム基本構想

- 温度波を利用した高感度・高性能装置の数々
- あらゆるサンプル・測定に対応
- 小型軽量 モバイル型 ケース込みで5kg以内
- 省エネマシンとしての徹底 消費電力 M3type1では1W以下
- 迅速その場測定器として 測定時間1分程度を標準に 電池駆動
- サンプルングの簡素化 そのままの状態での測定
- 少量サンプル 多彩な比較試料を可能に
- 標準化 ISOを中心に提案 ISO22007-3, -6
- シミュレーションソフト プライベートデータベースと
- 経験不要 オート測定 ネット相談 オペレータ不要
- メンテ・納品の迅速化 宅配を利用

- **New テレワーク対応 (win2000,XP,7使用可)**