(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/169462 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 25/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/007792

(22) 国際出願日: 2017 年 2 月 28 日(28.02.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-065284 2016 年 3 月 29 日(29.03.2016) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関１丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 天谷　康孝(AMAGAI Yasutaka); 〒3058563 茨城県つくば市梅園１－１－１　中央第３　国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 島崎　毅(SHIMAZAKI Takeshi); 〒3058563 茨城県つくば市梅園１－１－１　中央第３　国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 藤木　弘之(FUJIKI Hiroyuki); 〒3058563 茨城県つくば市梅園１－１－１　中央第３　国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

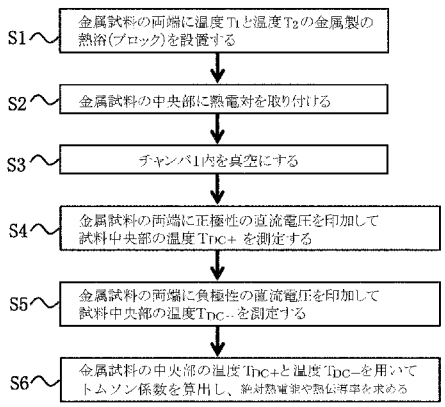
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2017/169462 A1

(54) **Title**: METHOD FOR MEASURING THERMOPHYSICAL PROPERTY AND DEVICE FOR MEASURING THERMOPHYSICAL PROPERTY

(54) 発明の名称 : 熱物性測定方法及び熱物性測定装置



S1 Install metal-made hot baths (blocks) having temperature T_1 and temperature T_2 at both ends of metal sample
S2 Attach thermocouple to center part of metal sample
S3 Establish vacuum inside chamber 1
S4 Apply positive-polarity direct-current voltage to both ends of metal sample and measure temperature T_{DC+} of center part of sample
S5 Apply negative-polarity direct-current voltage to both ends of metal sample and measure temperature T_{DC-} of center part of sample
S6 Calculate Thomson coefficient using temperature T_{DC+} and temperature T_{DC-} of center part of metal sample and determine absolute thermoelectric power or thermal conductivity

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a method for measuring a thermophysical property and a device for measuring a thermophysical property, whereby absolute thermoelectric power or thermal conductivity can be obtained easily and with high precision. In order to achieve this purpose, the present invention provides a method for measuring a thermophysical property, having a first step for applying a direct-current voltage or a direct-current electric current to both ends of a metal endowed with a temperature gradient and measuring a first temperature in a center part of the metal, a second step for applying a direct-current voltage or a direct-current electric current having a different polarity to both ends of the metal and measuring a second temperature in the center part of the metal, a third step for calculating the Thomson coefficient of the metal using the first and second temperatures measured in the first and second steps, and a fourth step for calculating the absolute thermoelectric power and/or the thermal conductivity of the metal using the Thomson coefficient calculated in the third step, the third step including a step for calculating the average value of a difference between the first temperature and the second temperature, a step for calculating the average value of the sum of the first temperature and the second temperature, and a step for dividing the product of the magnitude of the electric current flowing through the metal, the electrical resistance of the metal, and the average value of the abovementioned difference by the difference between the first temperature and the second temperature, and by the average value of the abovementioned sum.

(57) 要約:

[続葉有]

本発明は、簡便に精度の高い絶対熱電能や熱伝導率を得ることのできる熱物性測定方法及び熱物性測定装置を提供することを目的とする。　本目的を実現するため、本発明は、温度勾配を与えた金属の両端に直流電圧または直流電流を印加して、上記金属の中央部における第一の温度を測定する第一のステップと、上記金属の両端に極性の異なる直流電圧または直流電流を印加して、上記金属の中央部における第二の温度を測定する第二のステップと、第一及び第二のステップで測定された第一及び第二の温度を用いて上記金属のトムソン係数を算出する第三のステップと、第三のステップにおいて算出されたトムソン係数を用いて上記金属の絶対熱電能または熱伝導率の少なくとも一方を算出する第四のステップとを有し、第三のステップは、第一の温度と第二の温度の差の平均値を算出するステップと、第一の温度と第二の温度の和の平均値を算出するステップと、上記金属を流れる電流の大きさ、上記金属の電気抵抗、及び上記差の平均値との積を、第一の温度と第二の温度の差、及び上記和の平均値で除するステップとを含む熱物性測定方法を提供する。

明　細　書

発明の名称 ： 熱物性測定方法及び熱物性測定装置

技術分野

[0001] 本発明は、熱物性値を測定するための方法及び装置に関するものである。

背景技術

[0002] 未利用熱発電として期待される熱電変換発電デバイスの変換効率の指標となることから、信頼性の高い熱電能測定技術の確立は重要な課題である。一般に熱電能は白金に対する相対値として計測されるものであり、熱電発電モジュールの効率推定や最適な熱設計に必要なパラメータの中で唯一、材料単体の物性測定が困難な物理量であった。このため、トムソン熱の測定により、基準となる白金、鉛、銅などの材料単体の絶対熱電能を精密に決定する試みがなされている。

[0003] ここで、既存のトムソン係数算出法では、試料の熱伝導率、寸法、及び熱電対からの熱損失係数について正確な値が必要となるが、これらの物理量を正確に測定するのは困難であるため、本願に係る出願人は特許文献１において、交流電源を利用した絶対熱電能の測定法を提案した。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：ＷＯ／２０１５／０２５５８６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献１に開示された測定法を実施するためには、交流電源のほか、直流電源とこれら両電源を選択的に測定対象へ接続するためのスイッチを備えた測定装置を制御する必要があり、測定装置及び測定法が複雑化するという問題がある。また、本測定法は交流電源を利用することに伴い、測定空間への交流周波数に応じた電磁放射、測定試料のインダクタンスや浮遊静電容量による熱損失を考慮する必要が生じるという問題がある。さらに、

トムソン効果による発熱や吸熱が充分小さくなる遮断（カットオフ）周波数は試料の幾何形状や物性に依存するため、測定対象の材質や形状が制限されるという問題もある。

[0006] 本発明は、このような問題を解決するためになされたもので、簡便に精度の高い絶対熱電能や熱伝導率を得ることのできる熱物性測定方法及び熱物性測定装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するため、本発明は、温度勾配を与えた金属の両端に直流電圧または直流電流を印加して、上記金属の中央部における第一の温度を測定する第一のステップと、上記金属の両端に極性の異なる直流電圧または直流電流を印加して、上記金属の中央部における第二の温度を測定する第二のステップと、第一及び第二のステップで測定された第一及び第二の温度を用いて上記金属のトムソン係数を算出する第三のステップと、第三のステップにおいて算出されたトムソン係数を用いて上記金属の絶対熱電能または熱伝導率の少なくとも一方を算出する第四のステップとを有し、第三のステップは、第一の温度と第二の温度の差の平均値を算出するステップと、第一の温度と第二の温度の和の平均値を算出するステップと、上記金属を流れる電流の大きさ、上記金属の電気抵抗、及び上記差の平均値との積を、第一の温度と第二の温度の差、及び上記和の平均値で除するステップとを含む熱物性測定方法を提供する。

[0008] また、上記課題を解決するため、本発明は、温度勾配を与えた金属の両端に直流電圧を印加する電圧印加部と、電圧印加部により直流電圧を印加したときにおける上記金属の中央部の第一の温度と、電圧印加部により極性の異なる直流電圧を印加したときにおける上記金属の中央部の第二の温度とを測定する温度測定部と、温度測定部により測定された第一及び第二の温度の差の平均値と、第一及び第二の温度の和の平均値を算出した上で、上記金属を流れる電流の大きさ、上記金属の電気抵抗、及び上記差の平均値との積を、第一の温度と第二の温度の差、及び上記和の平均値で除することによって上

記金属のトムソン係数を算出し、上記トムソン係数を用いて上記金属の絶対熱電能または熱伝導率の少なくとも一方を算出する熱物性算出部とを備えた熱物性測定装置を提供する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、簡便に精度の高い絶対熱電能や熱伝導率を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の実施の形態に係る熱物性測定装置５０の構成を示すブロック図である。

[図2]図１に示された測定部５５の構成を示す図である。

[図3]本発明の実施の形態に係る熱物性測定方法を示すフローチャートである。

[図4]金属試料４の両端に直流電圧を印加したときにおける金属試料４の温度分布を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下において、本発明の実施の形態を図面を参照しつつ詳しく説明する。なお、図中同一符号は同一又は相当部分を示す。

[0012] 鉛、銅、白金等の金属材料の熱電能の絶対値は、物性測定の分野において広く用いられている熱電能の相対測定法に欠かせない物性値である。絶対熱電能は、金属材料の熱電能がゼロとなる状態を利用し、超伝導体を基準物質とした比較測定によって導かれている。この方法は、測定可能な温度領域が超伝導転移温度より低い温度に制限されてしまうことから、測定温度領域を拡大するためには、測定可能なトムソン係数からケルビンの関係式を用いて絶対熱電能を導くことが必要となる。

[0013] ここで、一般的に熱電能Ｓは、金属や半導体に温度差ΔＴを与えた時に発生する電圧ΔＶを用いて、Ｓ＝ΔＶ／ΔＴと定義される。この定義に基づく熱電能の測定値は、正確には測定対象金属と配線材料(金属)との相対値、すなわち熱電能の差に該当するため、測定対象金属の絶対熱電能を求めるため

には、配線材料の熱電能を考慮した補正が必要となる。特に、測定対象金属の熱電能が数十μＶ／Ｋ程度の場合には、このような補正の影響を無視することはできない。

[0014] 一方、上記のトムソン係数μは以下の式(１)で表されることが知られている。

[数1]

$$\mu = \frac{4\kappa a \delta T}{(T_2 - T_1) I \ell} \qquad (1)$$

[0015] なお、上式において、T_1とT_2は測定対象とされる金属の両端に電圧が印加されるときにおける当該両端の温度［Ｋ］、Ｉは上記金属に流れる電流［Ａ］、分母の小文字エル（以下「ｌ」とも表す。）は上記金属の端から中点までの長さ［ｍ］、κは上記金属の熱伝導率［Ｗ／ｍＫ］、ａは上記金属の断面積［m^2］、δＴは後述するように、極性を反転させた直流電圧を測定対象に印加したときに生じる上記金属の中点における温度変化の１／２［Ｋ］をそれぞれ示し、以下同様である。

[0016] そして、絶対熱電能Ｓはケルビンの式、すなわち以下の式(２)により算出される。

[数2]

$$S = S(T_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{\mu(T)}{T} dT \qquad (2)$$

なお、上式においてT_0は、超伝導転移温度を意味する。

ここで、式(２)より、精度の高い絶対熱電能Ｓを求めるためには、正確なトムソン係数μが必要となることが分かる。

[0017] そこで、以下においては、測定によって精度の高いトムソン係数μを得るための熱物性測定装置及び熱物性測定方法について詳しく説明する。

[0018] 図１は、本発明の実施の形態に係る熱物性測定装置５０の構成を示すブロ

ック図である。図１に示されるように、熱物性測定装置５０は、ユーザインタフェース５１と、記憶部５３と、演算部５４と、測定部５５と、これらを互いに接続するバス５２とを含む。

[0019] ここで、ユーザインタフェース５１は、ユーザの熱物性測定装置５０に対する動作命令を受け付けると共に、生成されたデータをユーザが目視により認識できるよう表示する機能を有する。また、記憶部５３は、演算部５４が実行するプログラムを格納すると共に、バス５２を介して供給されたデータを記憶する。また、演算部５４は、記憶部５３に予め格納された上記プログラムを実行することにより、供給されたデータについて所定の演算を行い、後述するトムソン係数と、絶対熱電能や熱伝導率を算出する。そして、測定部５５は、金属細線（以下、「金属試料」という。)等の測定対象が持つ熱電特性を測定する。

[0020] 図２は、図１に示された測定部５５の構成を示す図である。図２に示されるように、測定部５５はチャンバ１と、金属ブロック２，３と、熱電対５，６１，６２と、加熱用ヒータ６３，６４と、温度コントローラ６５と、電圧印加部１００とを含み、電圧印加部１００は正極性直流電源６と、負極性直流電源７と、スイッチ９とを含む。

[0021] また、図２に示されるように、金属ブロック２の温度を測定するための熱電対６１と金属ブロック３の温度を測定するための熱電対６２の測定点はそれぞれ、金属試料４と金属ブロック２，３とが接続される部分に配置される。そして、温度コントローラ６５は、熱電対６１，６２で測定された温度に応じたヒータ制御信号を加熱用ヒータ６３，６４へ供給することによって、金属ブロック２，３の温度がそれぞれ温度T_1，T_2となるような熱量を供給するよう加熱用ヒータ６３，６４を制御する。

[0022] そして、かかる構成を有する測定部５５に、測定対象として例えば金属試料４が設置される。

ここで、測定部５５は、熱解析における熱的境界条件を十分に満足できるように設計されている。具体的には、チャンバ１内は熱の対流伝達を抑制す

るために真空とされ、金属試料４の両端には上記のように、当該金属試料４に温度勾配を与えるために温度T_1，T_2の金属ブロック２，３が接続される。これらの金属ブロック２，３は熱浴としての機能を有するが、熱電対６１，６２で温度をモニタリングしつつペルチェ素子等を用いることにより、精度のよい温度制御を実現することができる。

[0023] なお、金属試料４に温度勾配を与える方法としては、雰囲気制御を可能とする管状炉を用いる他、安定なヒータを利用すること等も考えられる。

[0024] また、金属試料４の中央部（原点０）には、トムソン効果による吸熱及び発熱を測定するために熱電対５が取り付けられる。このとき、熱電対５からの熱の流出を低減するため、熱コンダクタンスの十分小さな熱電対が取り付けられ、熱電対５からの出力電圧は直流電圧計によって測定される。なお、高温領域では、放射温度計を用いることにより温度を測定することも考えられる。

[0025] また、金属試料４の両端間には、極性の異なる直流電圧を発生することが可能な直流電圧発生器１００が接続される。

[0026] また、スイッチ９は、制御信号Ｃｔに応じて、正極性直流電源６と負極性直流電源７のいずれか一方を、選択的に金属試料４の両端に接続する。

[0027] 図３は、本発明の実施の形態に係る熱電能測定方法を示すフローチャートである。以下において、当該熱電能測定方法を図３を用いて詳しく説明する。

[0028] まずステップＳ１において、金属試料４の両端に温度T_1と温度T_2の金属ブロック２，３を設置する。具体的には、金属試料４の両端に金属ブロック２，３を配設し、上記のように、温度コントローラ６５を用いて金属ブロック２，３の温度をそれぞれ温度T_1，T_2とする。なお、温度コントローラ６５による金属ブロック２，３の当該温度制御は、以下のステップＳ４に入る前であれば、いずれのタイミングで行っても良い。

[0029] 次に、ステップＳ２において、金属試料４の原点に熱電対５を取り付け、ステップＳ３において、チャンバ１内を真空にする。次に、ステップＳ４に

おいて、金属試料４の両端に正極性の直流電圧V_{+DC}を印加して、金属試料４の原点における温度T_{DC+}を熱電対５で測定する。次に、ステップＳ５において、金属試料４の両端に負極性の直流電圧V_{-DC}を印加して、金属試料４の原点における温度T_{DC-}を熱電対５で測定する。

なお、ステップＳ４及びステップＳ５において金属試料４の両端に直流電圧V_{+DC}，V_{-DC}を印加することは、同試料の両端に直流電流を印加することになることは言うまでもない。

[0030] そして、ステップＳ６において、金属試料４の原点における温度T_{DC+}と温度T_{DC-}を用いてトムソン係数を算出し、算出されたトムソン係数を用いて上式(２)により金属試料４の絶対熱電能Ｓを求める。以下において、本ステップにおけるトムソン係数の算出について詳述する。

[0031] 図２に示されるように、金属試料４の両端には温度差が与えられ、同時に、金属試料４には直流電流が流される。このとき、発生する損失熱流は、金属試料４とその原点に取り付けられた熱電対５を介して、熱電対５に接続された温度一定（この場合は室温）の熱浴（図示していない。）に流れることになる。

[0032] ここで、熱的な境界条件を満たす金属試料４に直流電流Ｉを流した場合、金属試料４の定常状態における熱伝導方程式は、次式（３）のように表現される。

[数3]

$$a\kappa\frac{d^2T}{dx^2}-\mu I\frac{dT}{dx}+\frac{I^2\rho}{a}-p\sigma\varepsilon(T^4-T_0^4)=0 \qquad (3)$$

[0033] なお、式（３）において、ｘは金属試料４における中点を原点とした位置座標［ｍ］、Ｔは位置ｘにおける金属試料４の温度［Ｋ］、μは金属試料４のトムソン係数［μＶ／Ｋ］、ρは金属試料４の電気抵抗率［Ω／ｍ］、ｐは金属試料４の周囲長［ｍ］、σはステファン・ボルツマン（Stephan-Boltzmann）定数［Ｗ／ｍ^{2}Ｋ^4］、εは輻射率、T_0は熱電対のゼロ点温度［Ｋ］を

それぞれ示し、以下同様である。

[0034] そして、式（３）の左辺第一項は金属試料４における熱伝導、同第二項はトムソン効果による発熱と吸熱、同第三項はジュール発熱、同第四項は輻射熱をそれぞれ意味し、定常状態の解析を行っていることから右辺はゼロとなる。

[0035] 式（３）の両辺をａκで割ると、次式（４）となる。

[数4]

$$\frac{d^2T}{dx^2}-\frac{\mu I}{a\kappa}\frac{dT}{dx}+\frac{I^2\rho}{a^2\kappa}-\frac{p\sigma\varepsilon}{a\kappa}(T^4-T_0^4)=0 \qquad (4)$$

[0036] 式（４）の左辺第四項の輻射に起因する熱損失は、測定温度領域においてはジュール熱の１／１００以下であることから無視できる。ここで、金属試料４の温度分布は固体を介した熱伝導により決定されるものとし、境界条件では真空中での測定を想定した上で、対流熱伝達による損失も考慮に入れない。さらに、金属試料４内の温度分布は十分小さいものとし、トムソン係数、電気伝導率、熱伝導率などの物性値も定数として扱う。これらの仮定の下では、式（４）を次式（５）のように簡素化することができる。

[0037] [数5]

$$\frac{d^2T}{dx^2}+C\frac{dT}{dx}+D=0 \qquad (5)$$

なお、式（５）において、Ｃはトムソン項に関する係数、Ｄはジュール項に関する係数をそれぞれ示し、以下同様である。

[0038] ここで、トムソン効果に起因する定数Ｃと、ジュール発熱に起因する定数Ｄは、次式（６）のように定義される。

[数6]

$$C=-\frac{\mu I}{a\kappa},\quad D=\frac{I^2\rho}{a^2\kappa} \qquad (6)$$

[0039] 図２を参照すると、境界条件は以下の式（７）及び式（８）で与えられる。

[数7]

$$T(-\ell)=T_1,\quad T(\ell)=T_2 \tag{7}$$

[数8]

$$\left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_{x=0-}-\left.\frac{\partial T}{\partial x}\right|_{x=0+}=-\frac{K_1}{a\kappa}\left(T(0)-T_0\right) \tag{8}$$

なお、式（８）において、K_1は熱電対５の熱コンダクタンスを示し、以下同様である。

[0040] 式（８）で示される境界条件は、金属試料４の原点に取り付けられた熱電対５からの熱損失を表している。ここで、位置ｘについて二次以上の項を無視して級数展開すると、直流電圧印加時における金属試料４の中点（原点）の温度T_{DC}［Ｋ］を得ることができる。

[0041] [数9]

$$T_{DC}=\frac{Dl^2}{2N}\left(1-\frac{C^2l^2}{2}\right)+\frac{T_1+T_2}{2N}-\frac{Cl}{4N}(T_1-T_2) \tag{9}$$

なお、金属試料４の熱コンダクタンスをK_0とする（以下同様）と、式（９）におけるＮは（１＋K_1／K_0）となり、金属試料４の熱電対５を介した熱損失係数を意味する（以下同様）。

[0042] 式（９）において、第一項はジュール発熱及び二次のトムソン効果による温度上昇を表し、第二項は金属試料４の原点における初期温度に相当し、第三項は一次のトムソン効果による温度変化を表す。

[0043] 式（９）に示されるように、一次のトムソン効果による吸熱及び発熱は、金属試料４に印加する直流電圧の極性に依存するのに対し、ジュール効果及び二次のトムソン効果による発熱は本極性に依存しない。そこで、金属試料

４の両端に正極性直流電源６を接続して金属試料４に位置座標が正の方向へ直流電流を流した際の温度分布をT_{DC+}、金属試料４の両端に負極性直流電源７を接続して金属試料４に位置座標が負の方向へ直流電流を流した際の温度分布をT_{DC-}とすると（以下同様）、式（９）から以下の式（１０）及び式（１１）を得ることができる。

[0044] [数10]

$$T_{DC+}=\frac{DI^2}{2N}\left(1-\frac{C^2I^2}{2}\right)+\frac{T_1+T_2}{2N}-\frac{CI}{4N}(T_1-T_2) \quad (10)$$

[数11]

$$T_{DC-}=\frac{DI^2}{2N}\left(1-\frac{C^2I^2}{2}\right)+\frac{T_1+T_2}{2N}+\frac{CI}{4N}(T_1-T_2) \quad (11)$$

[0045] ここで、金属試料４の原点における温度の平均差δT_{DC-}及び平均値δT_{DC+}を、次の式（１２）及び式（１３）のように定義する。

[数12]

$$\delta T_{DC-}=\frac{T_{DC+}-T_{DC-}}{2} \quad (12)$$

[数13]

$$\delta T_{DC+}=\frac{T_{DC+}+T_{DC-}}{2} \quad (13)$$

[0046] 式（１２）に式（１０）及び式（１１）を代入すると、平均差δT_{DC-}は以下の式（１４）で示される。ここで平均差δT_{DC-}は、ジュール発熱の項と二次のトムソン効果の項が相殺されるため、一次のトムソン効果の項で表すことができることになる。

[数14]

$$\delta T_{DC-} = -\frac{Cl}{4N}(T_1 - T_2) \tag{14}$$

[0047] 一方、式（１３）に式（１０）及び式（１１）を代入すると、平均値δＴ$_{DC+}$は一次のトムソン効果が相殺され、ジュール発熱の項と二次のトムソン効果の項で表すことができる。ここで、金属ではＣとｌ（小文字エル）の積が小さな値となり、二次のトムソン効果の項であるＣ^{2}ｌ^{2}を無視できるため、平均値δＴ$_{DC+}$は次式（１５）のように近似できる。

[0048] [数15]

$$\delta T_{DC+} = \frac{Dl^2}{2N}\left(1 - \frac{C^2 l^2}{2}\right) \cong \frac{Dl^2}{2N} \quad (Cl << 1) \tag{15}$$

[0049] また、式（１４）は、ジュール発熱項、トムソン係数、電気抵抗、電流、及び金属試料４の両端の温度差という物理量を用いて、次式（１６）のように変形できる。

[数16]

$$\delta T_{DC-} = -\frac{Cl}{4N}(T_1 - T_2) = \frac{\frac{Dl^2}{2N}\cdot\mu}{R\cdot I}(T_1 - T_2) \tag{16}$$

なお、式（１６）において、Ｒは金属試料４の電気抵抗［Ω］を示し、以下同様である。

[0050] そして、式（１６）に式（１５）を代入してトムソン係数μについて解くと、次式（１７）が得られる。

[数17]

$$\mu = \frac{IR}{(T_1 - T_2)}\frac{\delta T_{DC-}}{\delta T_{DC+}} \tag{17}$$

[0051] 式（１７）は、変数として金属試料４の熱伝導率や寸法、熱損失係数を含まず、上記平均差δＴ$_{DC-}$及び平均値δＴ$_{DC+}$を含む。以下において、式（１７）を利用したトムソン係数及び絶対熱電能の算出について、図４を参照しつつ詳しく説明する。

[0052] 図４は、金属試料４の両端に直流電圧を印加したときにおける金属試料４の温度分布を示すグラフである。ここで、横軸は金属試料４の中点を原点とした位置座標、縦軸は金属試料４の温度を示す。上記のように、全長２ｌ（小文字エル）の金属試料４の両端には温度Ｔ$_1$と温度Ｔ$_2$の金属ブロック２，３が設置されるため、グラフ４０に示されるように、金属試料４は初期状態において温度Ｔ$_1$，Ｔ$_2$間で一端からの距離に定比例した温度勾配を有する。このことから、金属試料４の原点における初期温度Ｔ$_S$は（Ｔ$_1$＋Ｔ$_2$）／２となる。

[0053] そして、上記のようにステップＳ４において金属試料４の両端に正極性の直流電圧Ｖ$_{+DC}$を印加したときの金属試料４の温度分布はグラフ３０で示され、ステップＳ５において金属試料４の両端に負極性の直流電圧Ｖ$_{-DC}$を印加したときの金属試料４の温度分布はグラフ２０で示される。

[0054] このとき、電流によるジュール熱の効果がないときの金属試料４の温度分布は、上記のように極性の反転した電流を流すことにより該効果が相殺されることから、グラフ２０とグラフ３０の中間に位置するグラフ１０で示される。

[0055] これより、金属試料４に直流電圧を印加した場合において、電流による効果を捨象したときの原点における温度は（Ｔ$_{DC+}$＋Ｔ$_{DC-}$）／２、すなわち上記の平均値δＴ$_{DC+}$と評価することができる。なお、図１に示された演算部５４は、温度Ｔ$_{DC+}$と温度Ｔ$_{DC-}$との差の１／２を計算することにより、上記の平均差δＴ$_{DC-}$を算出する。

[0056] そして、ステップＳ６において、演算部５４は、記憶部５３に予め格納されたプログラムを実行することにより、得られた温度Ｔ$_{DC+}$及び温度Ｔ$_{DC-}$を用いて上式（１７）によりトムソン係数μを算出し、算出されたトムソン係数

μを用いて上式(２)により金属試料４の絶対熱電能Ｓを算出する。ここで演算部５４は、算出されたトムソン係数μを用いて、以下の式（１８）により熱伝導率κを算出することもできる。

[数18]

$$\kappa = \frac{I\ell\left(T_2 - T_1\right)}{4a\delta T_{DC-}}\mu \qquad (18)$$

[0057] なお、上記のように算出された絶対熱電能や熱伝導率の値は記憶部５３に記憶され、ユーザインタフェース５１は、熱物性測定装置５０のユーザにより入力された所定の動作命令に応じて、当該値をユーザが目視により認識できるよう表示する。

[0058] 以上より、本発明の実施の形態に係る熱物性測定方法及び熱物性測定装置によれば、金属試料４に流れる直流電流の大きさ及び電気抵抗を測定すると共に、金属試料４の両端に印加する直流電圧や直流電流の極性を制御して金属試料４の温度を測定することによりトムソン係数を算出することができるため、簡便に絶対熱電能や熱伝導率の値を得ることができる。

[0059] また、本発明の実施の形態に係る熱物性測定方法及び熱物性測定装置によれば、トムソン係数を算出する際において、一般的に精度の高い測定が困難とされる金属試料４の熱伝導率や寸法、熱損失係数を測定する必要がなく、かつ、交流電源を使用することによって生じる交流周波数に応じた測定空間への電磁放射による熱損失を考慮する必要もないため、精度の高いトムソン係数と、絶対熱電能や熱伝導率を得ることができる。

符号の説明

[0060] ２，３ 金属ブロック

４ 金属細線(金属試料)

５，６１，６２ 熱電対

６ 正極性直流電源

７ 負極性直流電源

９　スイッチ

５０　熱物性測定装置

５４　演算部

５５　測定部

６３，６４　加熱用ヒータ

６５　温度コントローラ

１００　直流電圧発生器。

請求の範囲

[請求項1] 温度勾配を与えた金属の両端に直流電圧または直流電流を印加して、前記金属の中央部における第一の温度を測定する第一のステップと、

前記金属の両端に極性の異なる直流電圧または直流電流を印加して、前記金属の中央部における第二の温度を測定する第二のステップと、

前記第一及び第二のステップで測定された前記第一及び第二の温度を用いて前記金属のトムソン係数を算出する第三のステップと、

前記第三のステップにおいて算出された前記トムソン係数を用いて前記金属の絶対熱電能または熱伝導率の少なくとも一方を算出する第四のステップとを有し、

前記第三のステップは、

前記第一の温度と前記第二の温度の差の平均値を算出するステップと、

前記第一の温度と前記第二の温度の和の平均値を算出するステップと、

前記金属を流れる電流の大きさ、前記金属の電気抵抗、及び前記差の平均値との積を、前記第一の温度と前記第二の温度の差、及び前記和の平均値で除するステップとを含む熱物性測定方法。

[請求項2] 温度勾配を与えた金属の両端に直流電圧を印加する電圧印加手段と、

前記電圧印加手段により前記直流電圧を印加したときにおける前記金属の中央部の第一の温度と、前記電圧印加手段により極性の異なる前記直流電圧を印加したときにおける前記金属の中央部の第二の温度とを測定する温度測定手段と、

前記温度測定手段により測定された前記第一及び第二の温度の差の平均値と、前記第一及び第二の温度の和の平均値を算出した上で、前

記金属を流れる電流の大きさ、前記金属の電気抵抗、及び前記差の平均値との積を、前記第一の温度と前記第二の温度の差、及び前記和の平均値で除することによって前記金属のトムソン係数を算出し、前記トムソン係数を用いて前記金属の絶対熱電能または熱伝導率の少なくとも一方を算出する熱物性算出手段とを備えた熱物性測定装置。

[請求項3] 前記電圧印加手段は、

前記金属に正極性の前記直流電圧を印加する第一の直流電源と、

前記金属に負極性の前記直流電圧を印加する第二の直流電源と、

前記金属の両端へ、前記第一若しくは前記第二の直流電源の一方を選択的に接続するスイッチング手段とを含む請求項２に記載の熱物性測定装置。

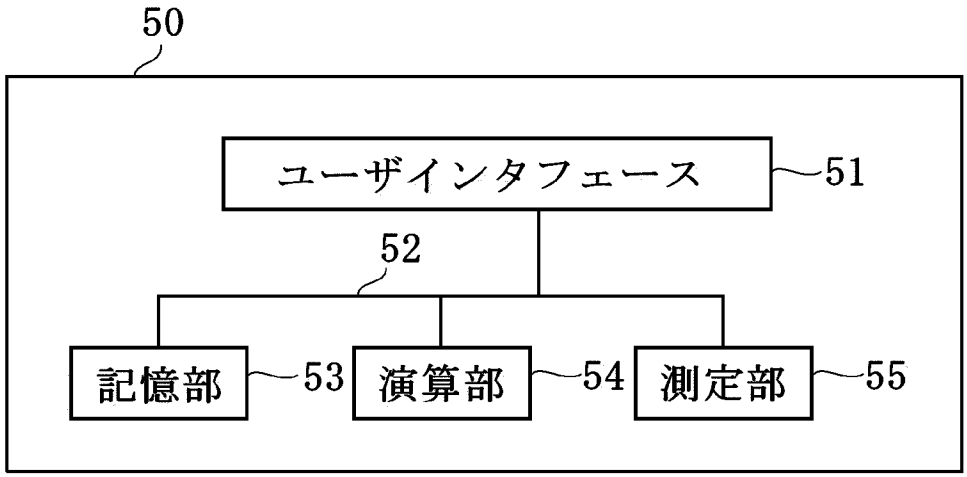
[請求項4] 前記金属の両端に接続された二つの金属ブロックと、

前記二つの金属ブロックを異なる温度に設定する温度設定手段とをさらに備えた請求項２に記載の熱物性測定装置。

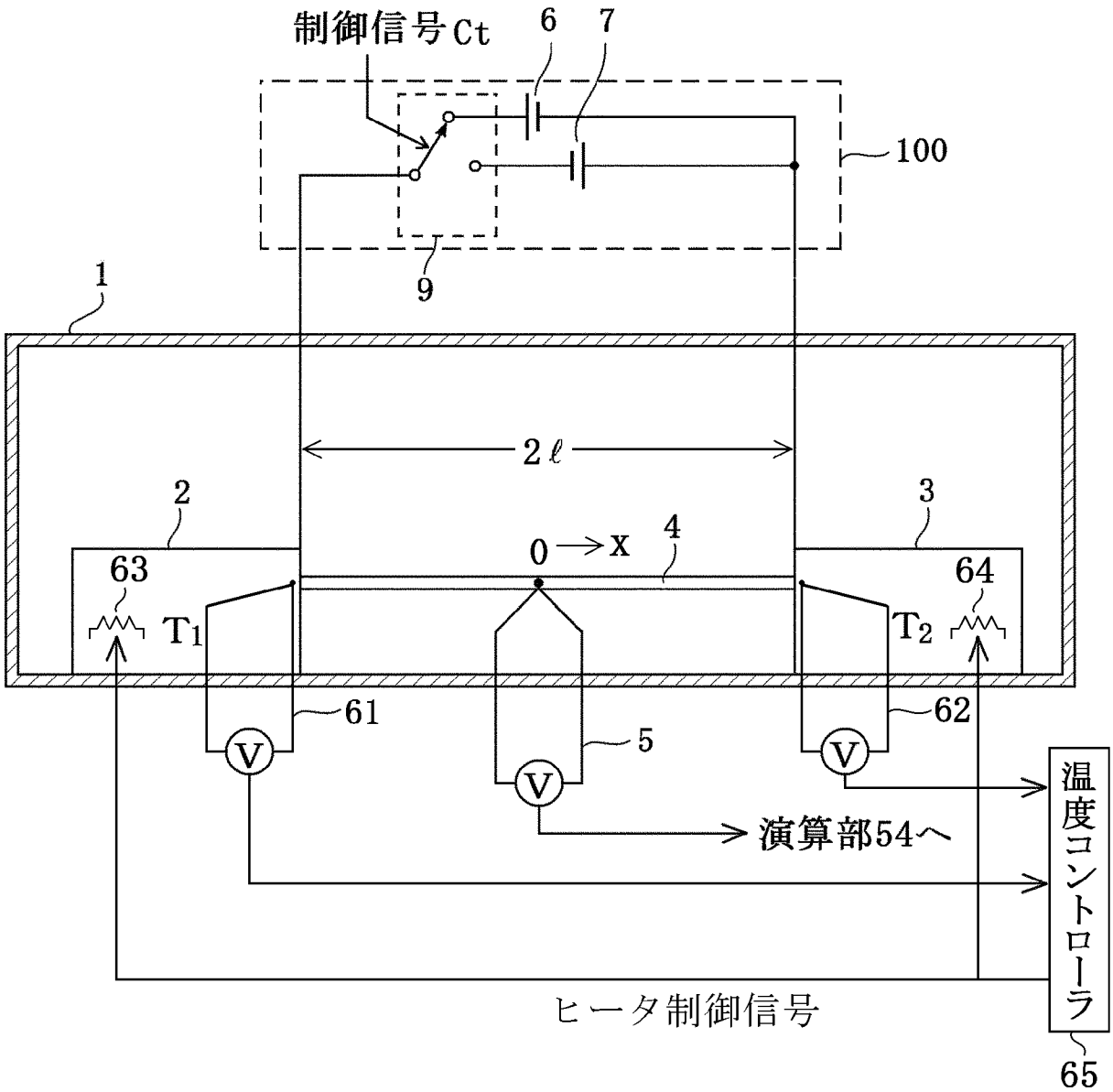
[請求項5] 前記金属ブロックの温度を前記金属との接続部分で測定する熱電対をさらに備え、

前記温度設定手段は、前記熱電対で測定された温度に応じて前記金属ブロックの温度を設定する請求項４に記載の熱物性測定装置。

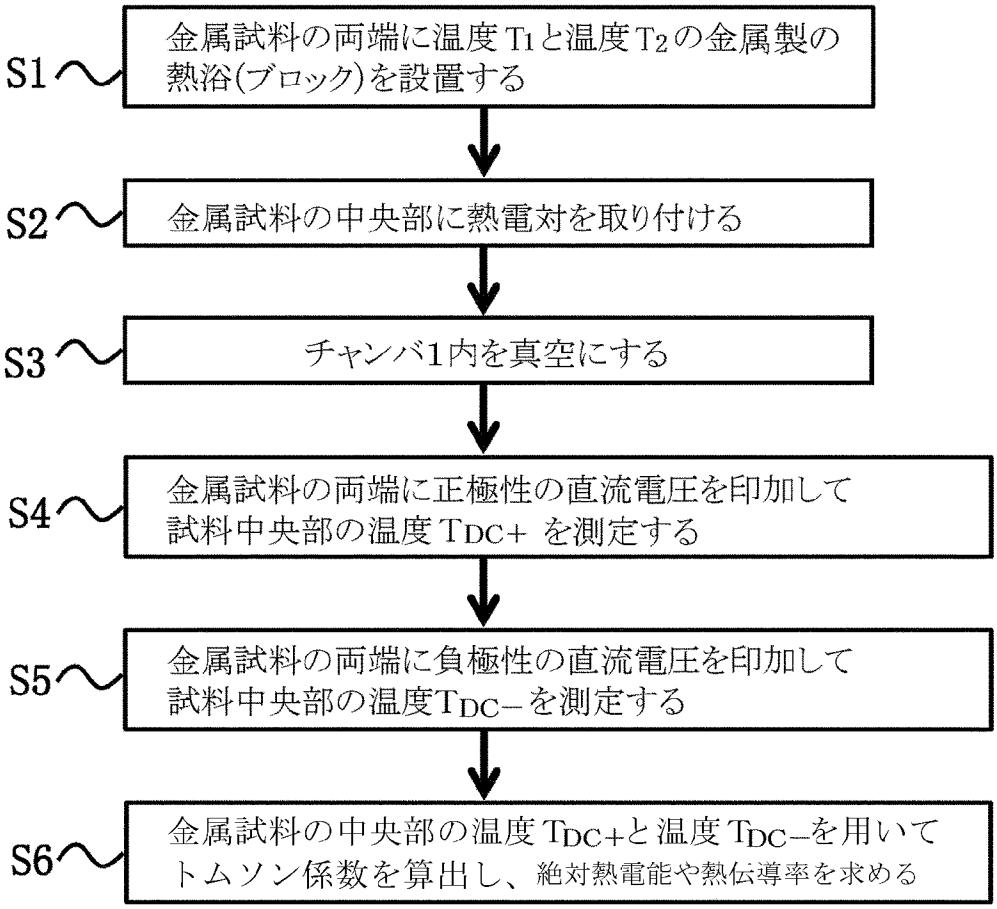
[図1]


50
ユーザインタフェース
51
52
記憶部
53
演算部
54
測定部
55

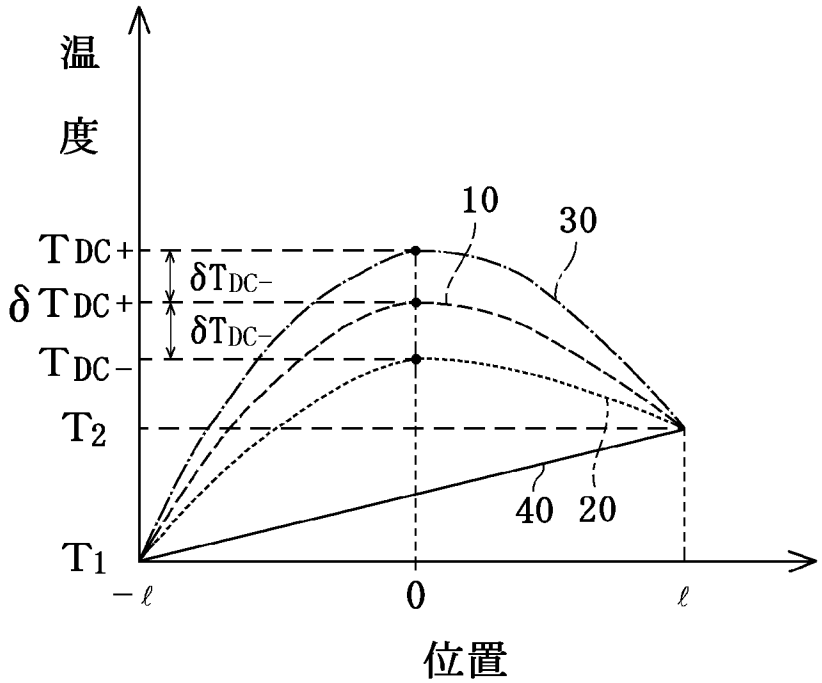
[図2]


制御信号Ct
6
7
100
9
1
2ℓ
2
3
0→x
4
63
64
T1
T2
61
62
5
V
演算部54へ
温度コントローラ
ヒータ制御信号
65

[図3]


S1
金属試料の両端に温度T1と温度T2の金属製の熱浴(ブロック)を設置する
S2
金属試料の中央部に熱電対を取り付ける
S3
チャンバ1内を真空にする
S4
金属試料の両端に正極性の直流電圧を印加して試料中央部の温度TDC+ を測定する
S5
金属試料の両端に負極性の直流電圧を印加して試料中央部の温度TDC−を測定する
S6
金属試料の中央部の温度TDC+と温度TDC−を用いてトムソン係数を算出し、絶対熱電能や熱伝導率を求める

[図4]


温度
TDC+
δTDC+
TDC−
T2
T1
δTDC−
δTDC−
10
30
40
20
−ℓ
0
ℓ
位置

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/007792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G01N25/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N25/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/025586 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 26 February 2015 (26.02.2015), entire text; all drawings & US 2016/0202196 A entire text; all drawings & JP 15-25586 A1	1-5
A	AMAGAI, Yasutaka et al., AC/DC Transfer Technique for Measuring Thomson Coefficient: Toward Thermoelectric Metrology, IEEE TRANSACTIONS ON INSTRUMENTATION AND MEASUREMENT, 2015.06, Vol.64, No.6, Pages 1576-1581	1-5
A	ROBERTS, R. B., The absolute scale of thermoelectricity, PHILOSOPHICAL MAGAZINE, 1977, Vol.36, No.1, Pages 91-107	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 May 2017 (22.05.17)	30 May 2017 (30.05.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／００７７９２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G01N25/18(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G01N25/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JST7580（JDreamIII）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2015/025586 A1（独立行政法人産業技術総合研究所） 2015.02.26, 全文、全図 & US 2016/0202196 A, 全文、全図 & JP 15-25586 A1	1-5
A	AMAGAI, Yasutaka et al., AC/DC Transfer Technique for Measuring Thomson Coefficient: Toward Thermoelectric Metrology, IEEE TRANSACTIONS ON INSTRUMENTATION AND MEASUREMENT, 2015.06, Vol.64, No.6, Pages 1576-1581	1-5

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２２．０５．２０１７	３０．０５．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｊ　９８０４
北川　創
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５２

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	ROBERTS, R. B., The absolute scale of thermoelectricity, PHILOSOPHICAL MAGAZINE, 1977, Vol.36, No.1, Pages 91-107	1-5