

# 高温熱物性

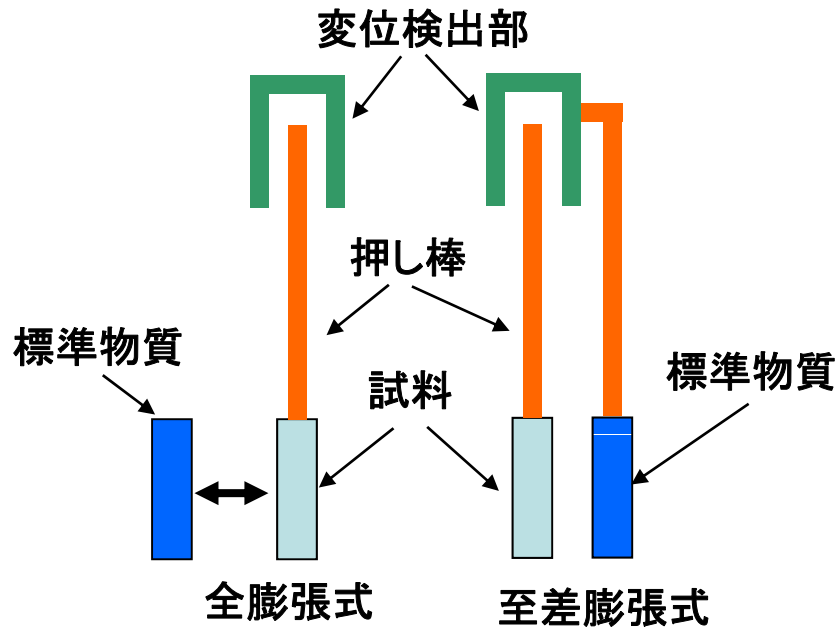
～1600 Kまで使用可能な熱膨張率標準物質の開発～

渡辺博道

熱物性標準研究室 物性統計科  
計測標準研究部門(NMIJ),  
産業技術総合研究所(AIST)

# 熱膨張率標準物質の重要性

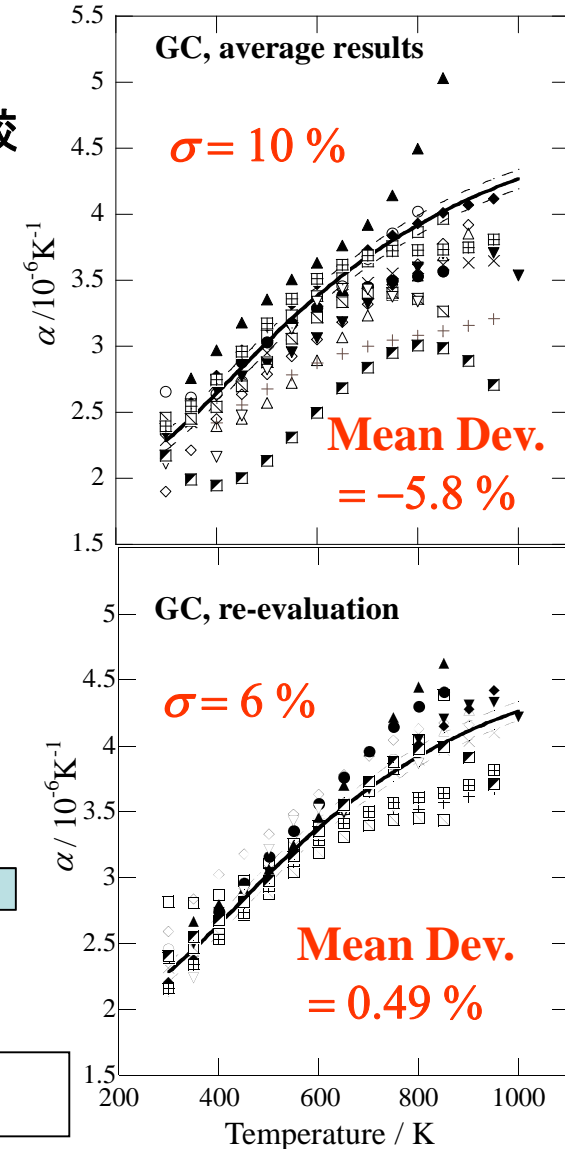
一般的な熱膨張測定装置  
(押し棒式膨張計、熱機械分析装置)



熱膨張率測定に  
関する試験所間比較  
試料: ガラス状炭素  
参加機関数: 14

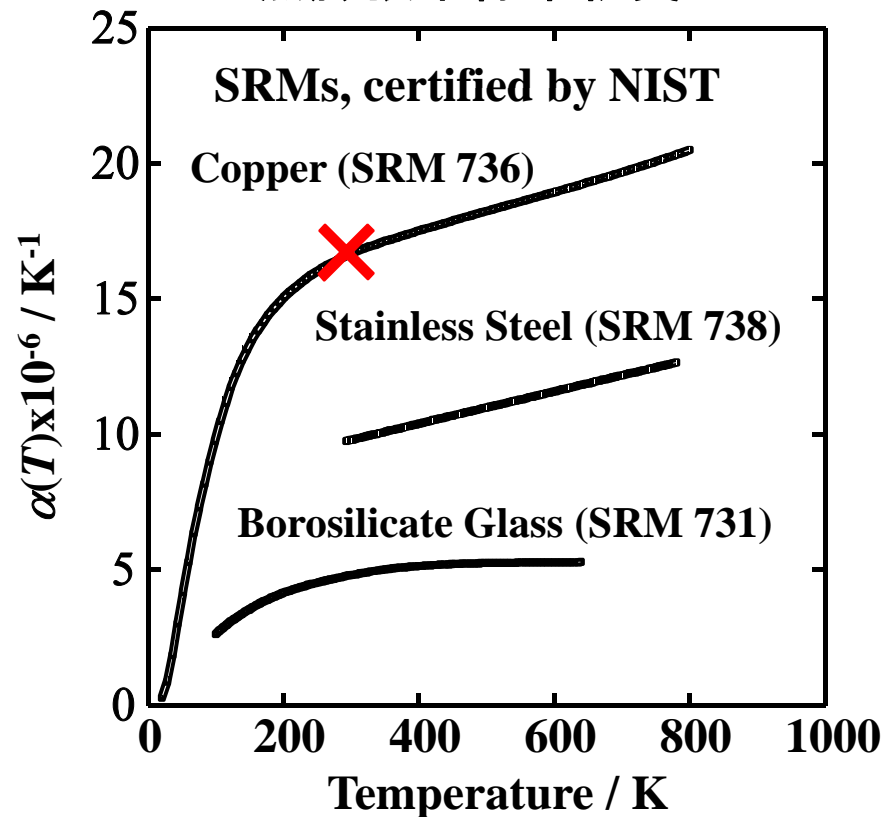
用いる標準  
物質を統一

熱膨張率標準物質が関与する不確かさが支配的



# 熱膨張率標準物質の現状

米国NISTが頒布する  
熱膨張率標準物質



最も一般的に使用される  
熱膨張率標準物質

## 熔融石英

○: 低熱膨張率、押し棒の代表的素材

×: 熱膨張特性のばらつき(熱処理の違い)

室温でのばらつき:

$$\alpha = 0.3 \times 10^{-6} \sim 0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

## 単結晶アルミナ

○: 高融点、高温用押し棒の素材

×: 熱膨張特性のばらつき(異方性)

結晶方位による $\alpha$ の違い: 約10%

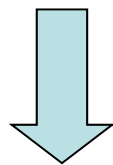
## 問題点

バラエティの少なさと温度範囲の狭さ

# 産総研による標準物質の開発指針

## 測定方法の条件

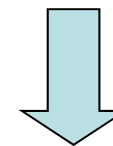
1. 長さ変化と温度の絶対測定
2. 国家計量標準とトレーサブル
3. 高分解能
4. 不確かさが小さい



光干渉式熱膨張測定

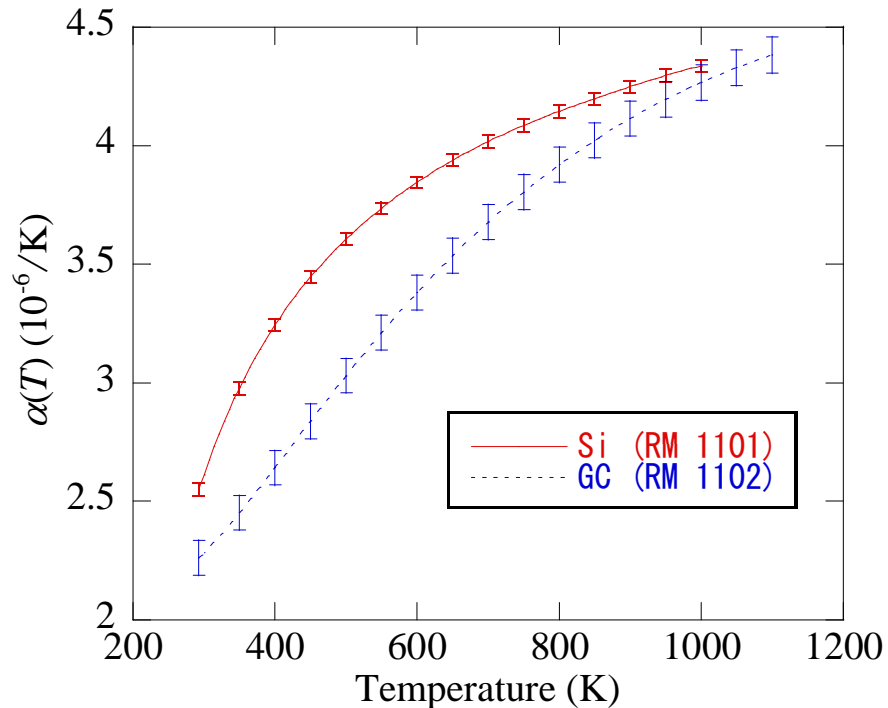
## 標準物質の条件

1. 熱膨張が安定
2. 熱膨張が均質
3. 熱膨張が等方性
4. 鏡面加工が可能
5. 安価・安定供給



単結晶シリコン (RM 1101)  
 ガラス状炭素 (RM 1102)  
 多結晶アルミナ (次期候補)

# 産総研による熱膨張率標準物質の開発



## 長所

- NISTが供給する標準物質より高温で使用可能
- 長さや温度の国家計量標準にトレーサブル
- 詳細な不確かさ評価

## 短所

- 使用温度範囲が一般の市販熱膨張計の最高測定温度(1000~1200°C)に達していない。

## 単結晶シリコン RM 1101

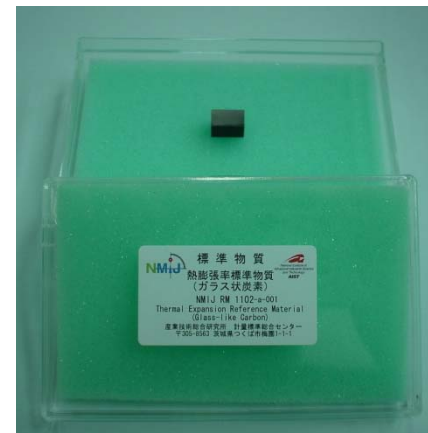


### 頒布試料の形状

- 試料1:  
4.5 × 4.5 × 60 mm
- 試料2:  
9.0 × 9.0 × 60 mm

2005年度供給開始

## ガラス状炭素 RM 1102



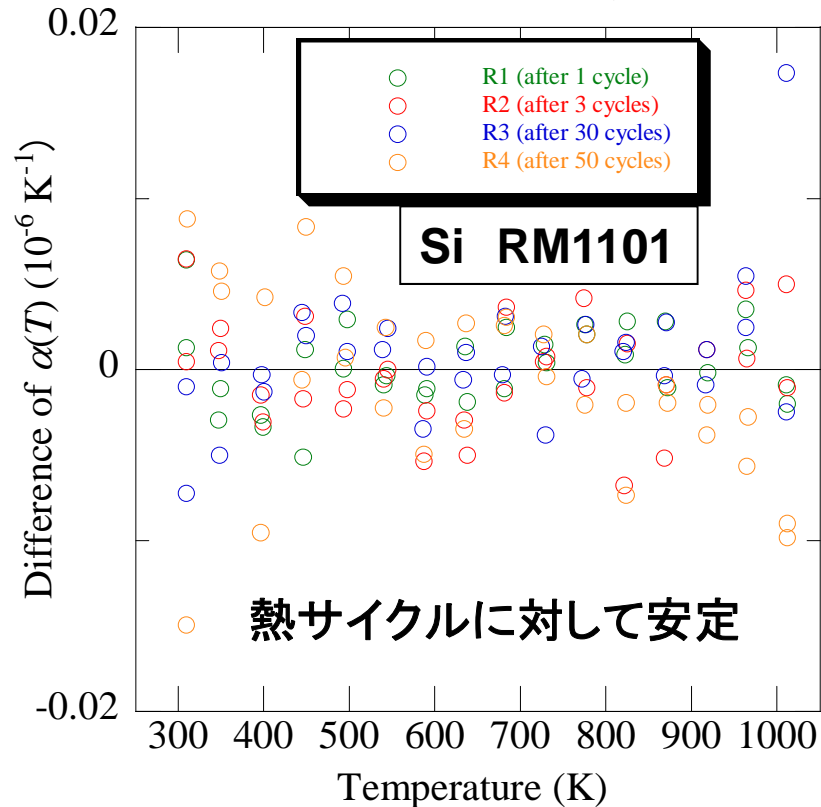
### 頒布試料の形状

- 試料1:  
6.0 × 6.0 × 10 mm
- 試料2:  
6.0 × 6.0 × 20 mm

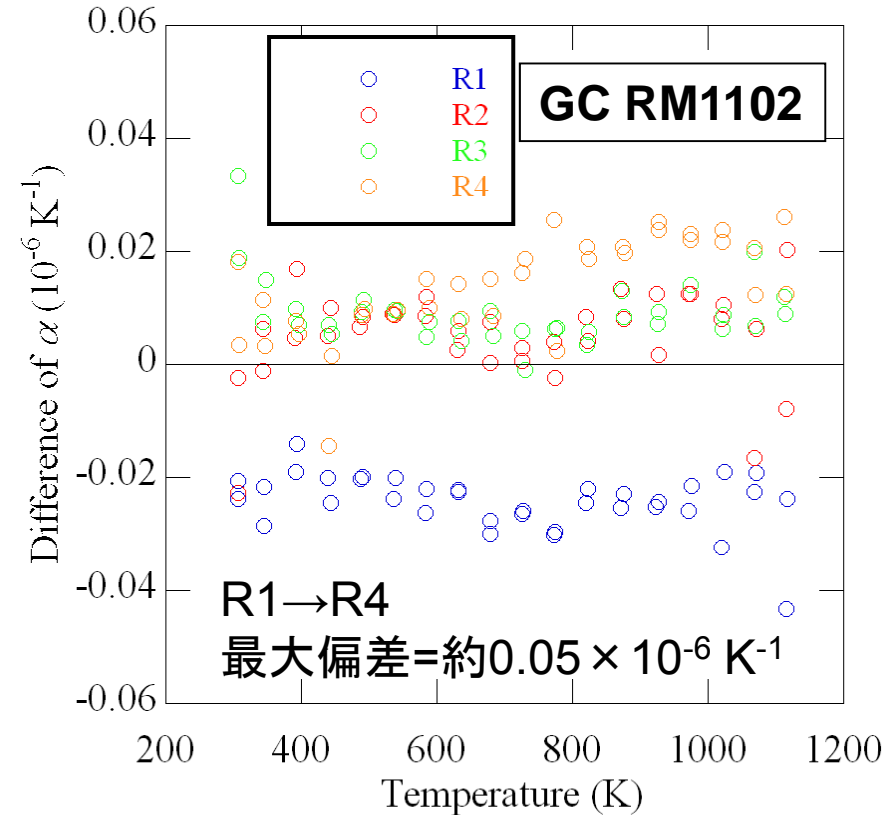
2007年度供給開始

# 熱膨張特性の安定性

熱サイクル: 293 K  $\rightleftharpoons$  1000 K



熱サイクル: 293 K  $\rightleftharpoons$  1200 K



GCについては熱サイクルを3回以上行った結果についてはほぼ同一の結果

- 焼き鈍し処理によりGCの熱膨張特性は安定する。
- 焼き鈍し処理によりRM1102の認証値の不確かさの低減が可能

# 本研究の目的

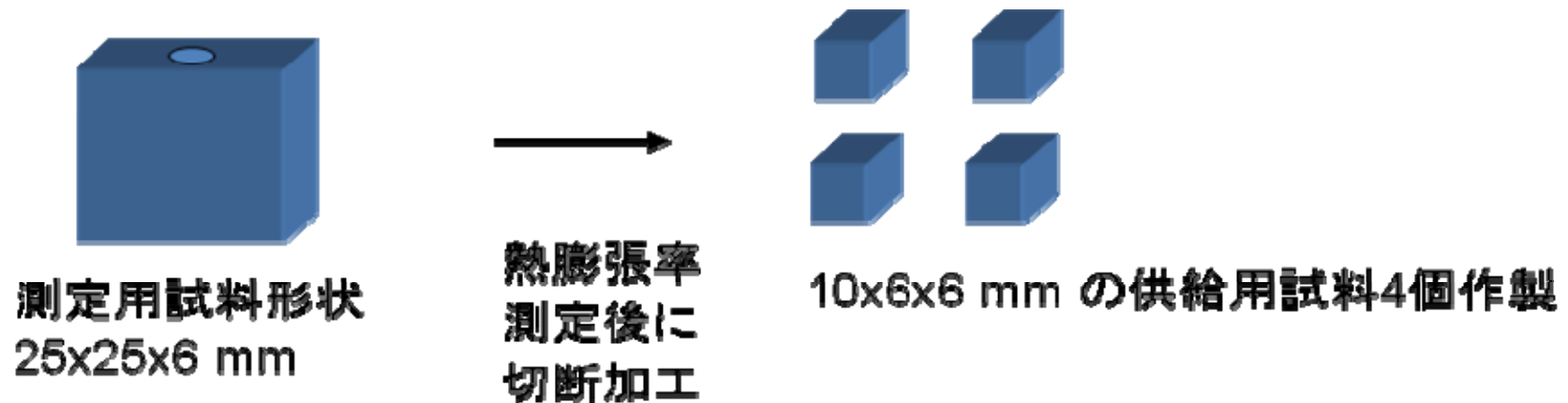
従来より広い温度範囲（室温～1600 K）での使用が可能な熱膨張率標準物質を開発・供給する。

## 手段

既に供給を行っているガラス状炭素（RM1102）の認証温度範囲を拡張する。

# ガラス状炭素熱膨張率標準物質の作製手順

1. ガラス状炭素製の板から熱膨張率測定に用いる直方体試料（状25 mm×25 mm×6 mm、25×25の面の中心にφ4 mmの貫通孔）を作製する。
2. 直方体試料を真空下（ $10^{-4}$  Pa以下）で1200 K以上に加熱して8時間以上焼き鈍し処理する。
3. 熱膨張率測定を293～1600 Kの範囲内で行う。
4. 下図に示すように、熱膨張率測定を行ったあとの試料からユーザーに頒布する試料の形状（10 mm×6 mm×6 mm）の直方体を4個作成する。
5. 標準物質頒布委託業者を介して希望するユーザーに6 mm角の試料を有償頒布する。

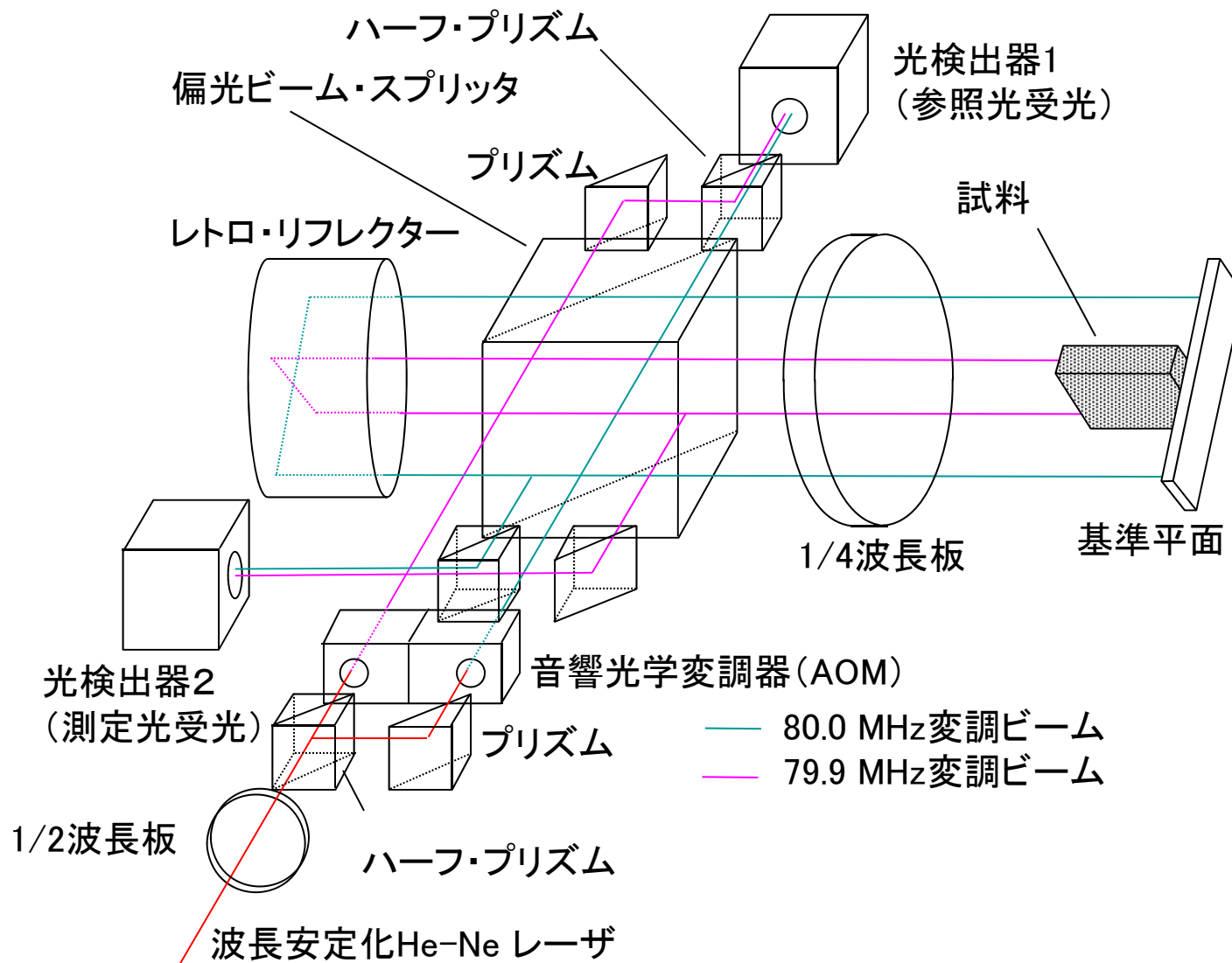


利点：直接測定による値付け → 不確かさの低減

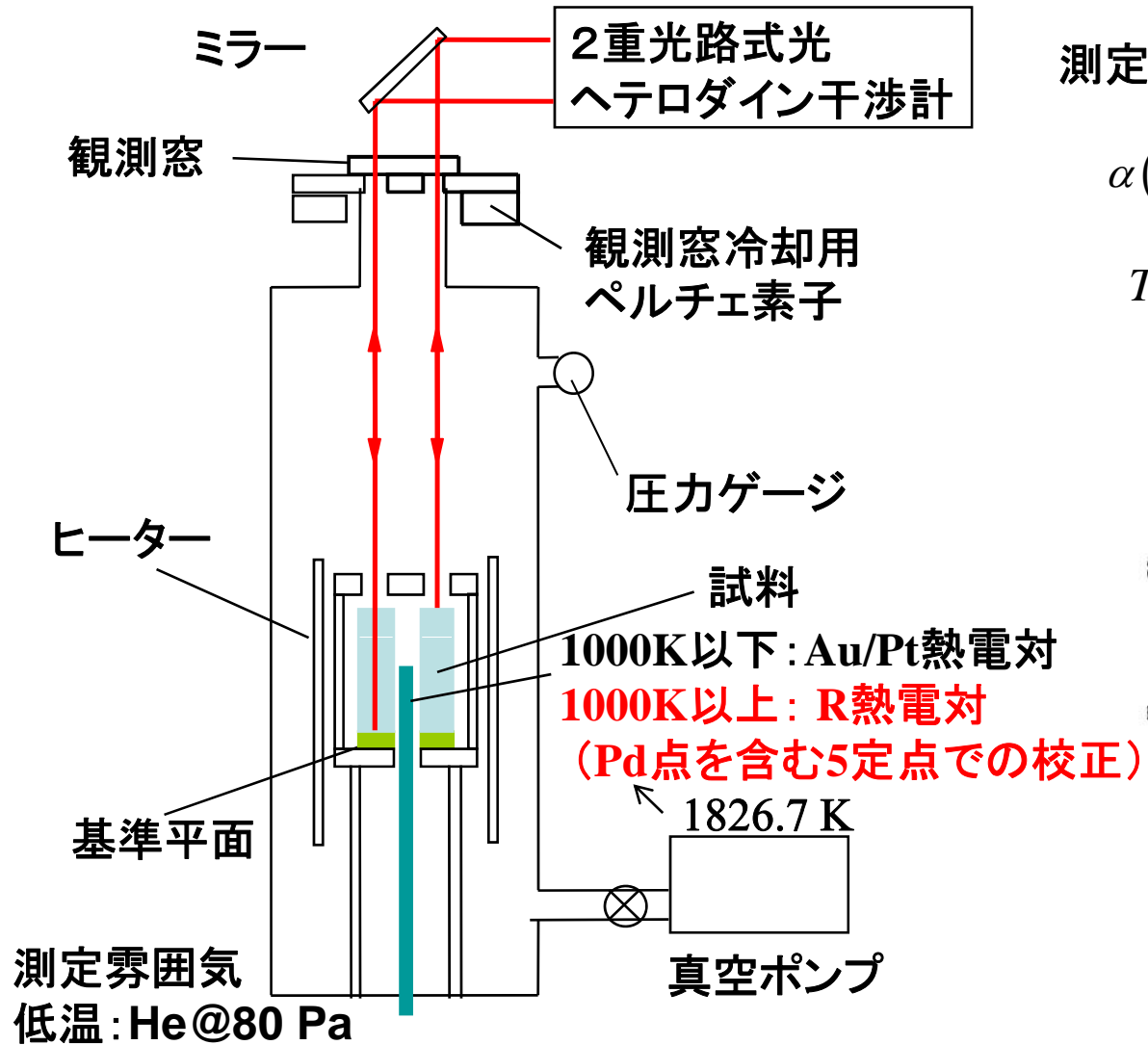
欠点：1回の測定で値付けできる試料の数が4個 → 価格の増大



# 2重光路式光ヘテロダイン干渉計



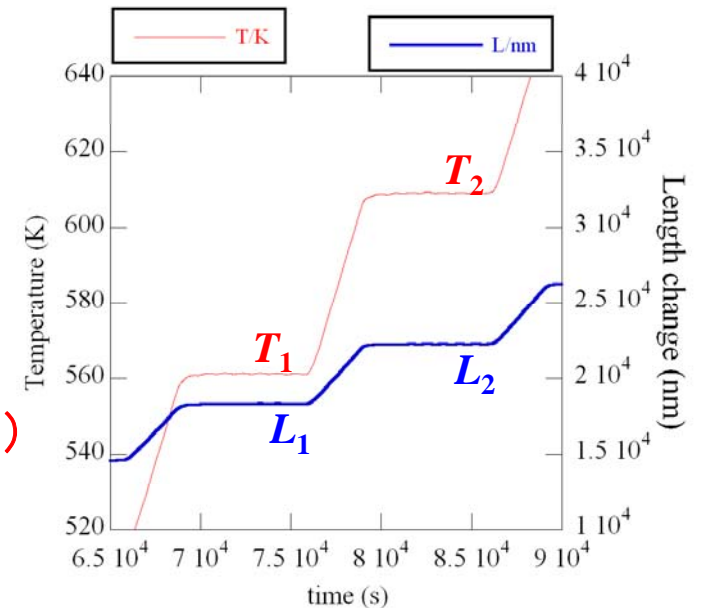
# レーザー干渉式絶対熱膨張率計



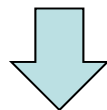
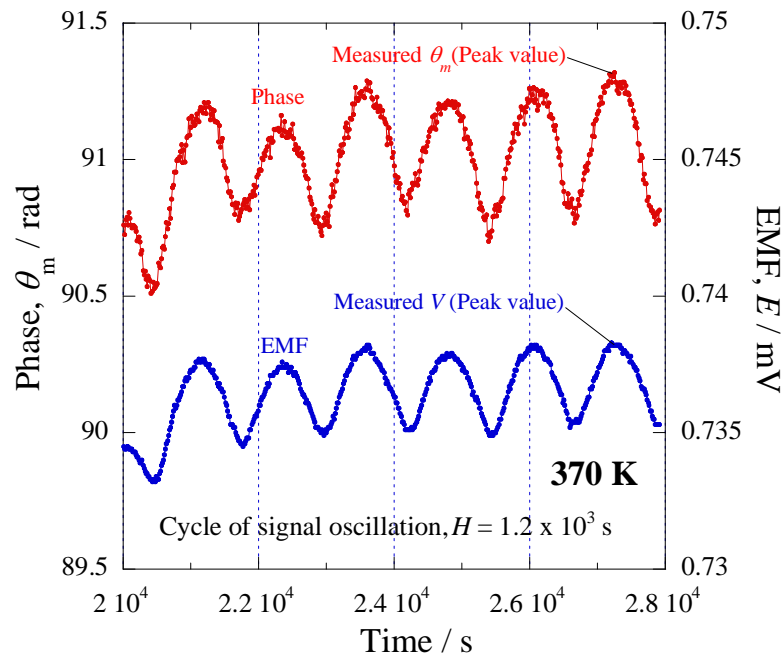
測定原理式

$$\alpha(T) = \frac{1}{L_0} \left( \frac{dL}{dT} \right) \approx \frac{1}{L_0} \left( \frac{L_2 - L_1}{T_2 - T_1} \right)$$

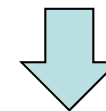
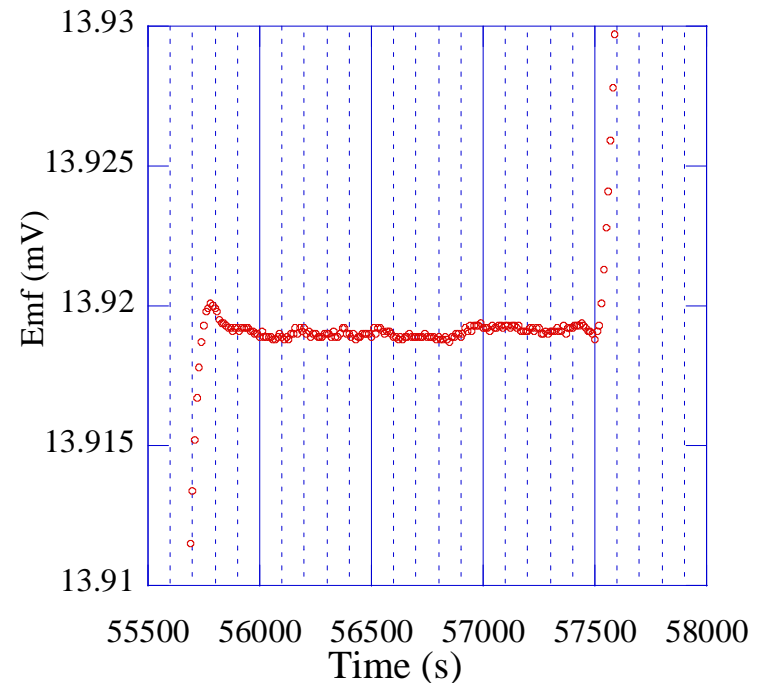
$$T = (T_2 + T_1) / 2$$



# 低温域と高温域の熱膨張導出方法の違い

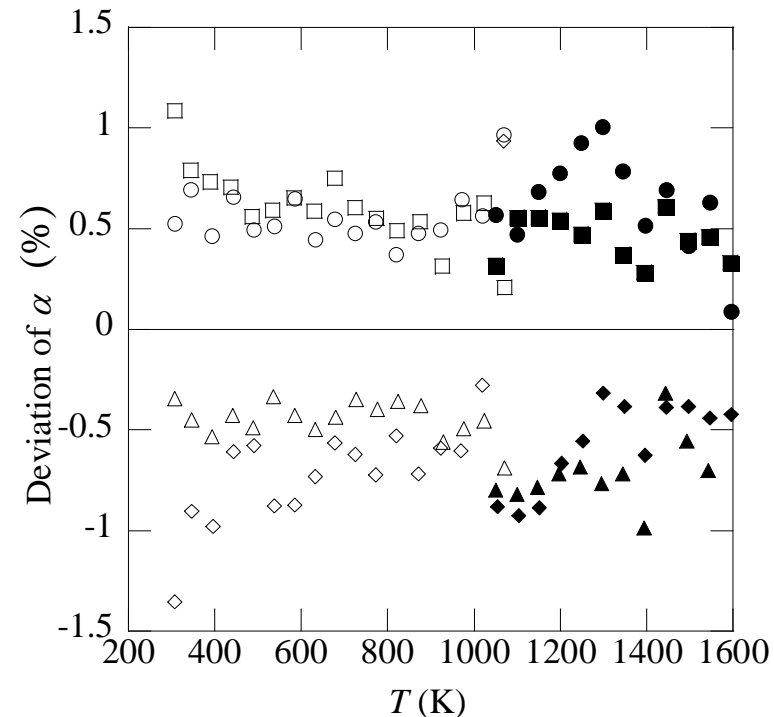
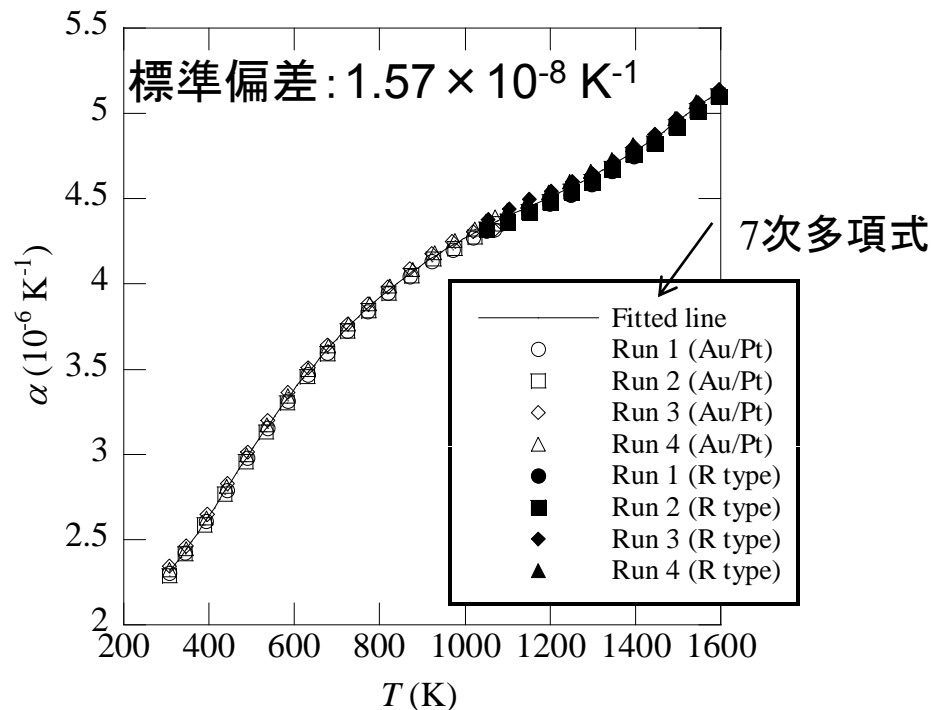


信号のピーク又はボトム  
の値を読み取り熱膨張係  
数を導出



温度ステップが終了する直前  
の100秒間の信号の平均値か  
ら熱膨張係数を導出

# ガラス状炭素の熱膨張係数の測定結果



## 測定結果の傾向

1. ほとんどの測定値の認証値からの偏差は1%以下(最大値1.4%)
2. ばらつき的大小に対する熱電対の違いの影響は認められない。

# 認証値と不確かさバジェット

温度 $T$ (K)	熱膨張率 $\alpha$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	拡張不確かさ( $k=2$ ) $U(\alpha)$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
293.15	2.272	0.038
300	2.292	0.037
350	2.455	0.036
400	2.642	0.036
450	2.836	0.036
500	3.028	0.036
550	3.210	0.036
600	3.380	0.036
650	3.536	0.036
700	3.677	0.037
750	3.805	0.037
800	3.919	0.037
850	4.021	0.038
900	4.112	0.038
950	4.193	0.038
1000	4.266	0.039
1050	4.332	0.040
1100	4.392	0.041
1150	4.450	0.042
1200	4.507	0.042
1250	4.566	0.042
1300	4.629	0.043
1350	4.698	0.043
1400	4.775	0.048
1450	4.860	0.050
1500	4.950	0.048
1550	5.039	0.049
1600	5.118	0.050



Uncertainty source	uncertainty ( $\text{K}^{-1}$ )
Length change, $\Delta L$	
1. Laser wavelength	$1.42 \times 10^{-14}$
2. Refraction index of gas	$5.00 \times 10^{-14}$
3. Optical alignment	$8.91 \times 10^{-12}$
4. Stability of interferometric signal	$5.99 \times 10^{-9}$
5. Zero drift	$4.32 \times 10^{-9}$
Temperature, $T$	
6. emf meas. and calibration	$1.58 \times 10^{-9}$
7. Temp. difference between thermocouple and sample	$2.23 \times 10^{-10}$
8. Stability of cold junction	$1.49 \times 10^{-11}$
9. Stability of thermocouple	$7.43 \times 10^{-11}$
Temperature change, $\Delta T$	
10. emf meas. and calibration	$1.26 \times 10^{-8}$
11. Temp. difference between thermocouple and sample	$1.04 \times 10^{-9}$
12. Stability of cold junction	$1.05 \times 10^{-10}$
Length at 293 K, $L_0$	
13. Reproducibility of $L_0$ meas.	$3.47 \times 10^{-10}$
14. Temp. difference from 293 K	$2.83 \times 10^{-11}$
15. Linear gauge calibration	$1.52 \times 10^{-10}$
16. Stability of $\Delta L/\Delta T$	$1.04 \times 10^{-8}$
17. Reproducibility of $\alpha(T)$	$1.57 \times 10^{-8}$
Expanded uncertainty	$4.78 \times 10^{-8}$

# 結論

ガラス状炭素の線膨張係数を光干渉式熱膨張率計により測定し、293K～1600 Kの温度範囲で使用可能な熱膨張率標準物質RM 1104の熱膨張係数の認証値を決定した。

RM 1104の認証値の相対拡張不確かさは上記の認証温度範囲において0.91～1.7 %であった。