

高温熱物性標準の現状と計画

産業技術総合研究所 計測標準研究部門
渡辺博道

内容

1. 標準物質の必要性
2. 高温熱物性の測定法と標準供給の現状
3. 産総研の測定技術紹介
4. 今後の計画

標準物質の必要性

- 1.比較測定法(例 TMAやDSC)の校正に必要
- 2.絶対測定法・装置の健全性評価に有用
- 3.ラウンド・ロビン試験に有用
- 4.測定法・装置の選定に有用

熱機械分析 (TMA) に関する ラウンド・ロビンテストの実施例

目的: 市販TMAによる標準的な熱膨張率測定能力と問題点の把握

参加機関: 14機関(企業8社、大学4校、公設試2所)

試料: 単結晶シリコン(RM 1101) & ガラス状炭素(RM 1102)

測定温度範囲: 室温以上かつ1000 K以下で測定可能な範囲

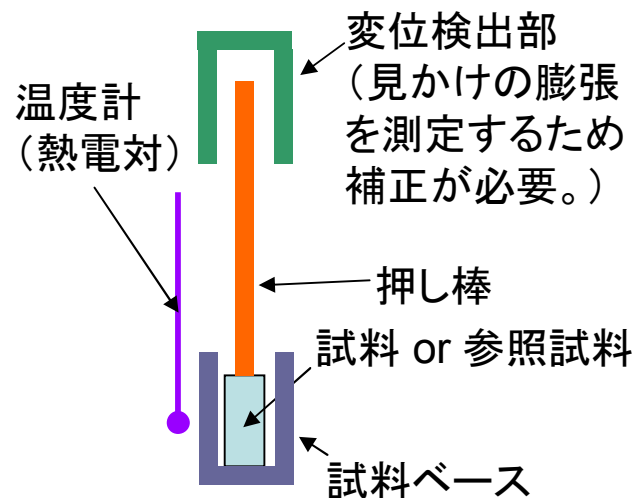
測定回数: 1試料について3回

参加機関の測定方法の詳細

	分類名	装置メーカー	モデル	測定方式	標準物質	温度計と試料の温度差補正の有無	温度計	温度計の校正	雰囲気	治具材質	加圧量
民間企業	C1	SII	TMA/SS6100	全膨張式	石英	有	K型熱電対	In, Zn点	N2 200ml/min	石英	0.05 N
	C2	島津製作所	TMA-60	示差膨張式	石英	無し			N2 50ml/min	石英	0.02 N
	C3	リガク	TMA8310	示差膨張式	石英	有	プラチネル熱電対	In, Sn, Pb, Al点	N2 300ml/min	石英	0.05 N
	C4	アルバック理工	DL-9600	全膨張式	石英	有	R型熱電対	In, Zn, Al点	N2 200ml/min	石英	0.1 N
	C5	ブルカーAXS	TD5010SA	示差膨張式	石英	有	R型熱電対	In, Sn, Pb, Al点	N2 200ml/min	石英	0.1 N
	C6	メトラートレド	TMA/SDTA841e	全膨張式		無し			N2 30ml/min		0.1 N
	C7	SII	TMA6100	全膨張式	石英	無し	K型熱電対	In, Zn点	N2 100ml/min	石英	0.05 N
	C8	SII	TMA/SS6100	全膨張式	石英	有	K型熱電対		N2 200ml/min	石英	0.05 N
大学	U1	リガク	TMA8310	示差膨張式	石英	無し	プラチネル熱電対	LaCrO3の相転移温度(240°C)	N2 200ml/min	石英	0.1 N
	U2	リガク	TMA8310	示差膨張式	石英	有	プラチネル熱電対	Al, In, Pb点	N2 500ml/min	石英	0.1 N
	U3	SII	TMA100	全膨張式	石英	無し			N2 200ml/min	石英	0.1 N
	U4	SII	TMA120	全膨張式	石英	無し	K型熱電対	In, Zn点	Ar 140ml/min	石英	0.05 N
公的試験所	O1	ブルカーAXS	TD5010	示差膨張式	石英	無し	プラチネル熱電対		Ar 200ml/min	石英	0.2 N
	O2	Perkin Elmer	TMA7	示差膨張式	サファイア	無し	K型熱電対	In, Zn点	N2 100ml/min	石英	0.1 N

特徴

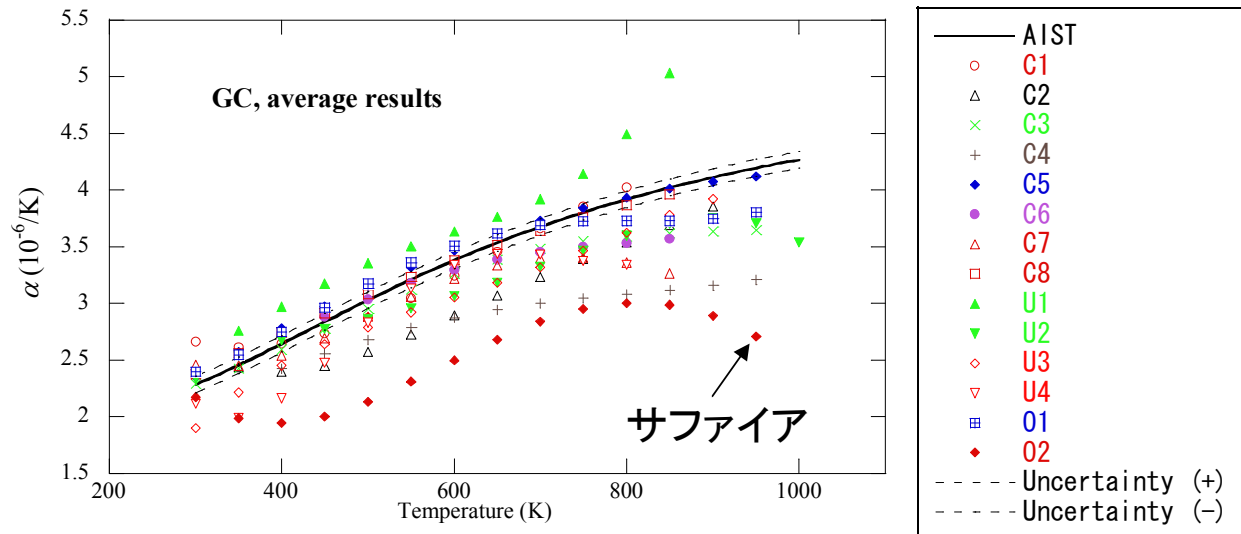
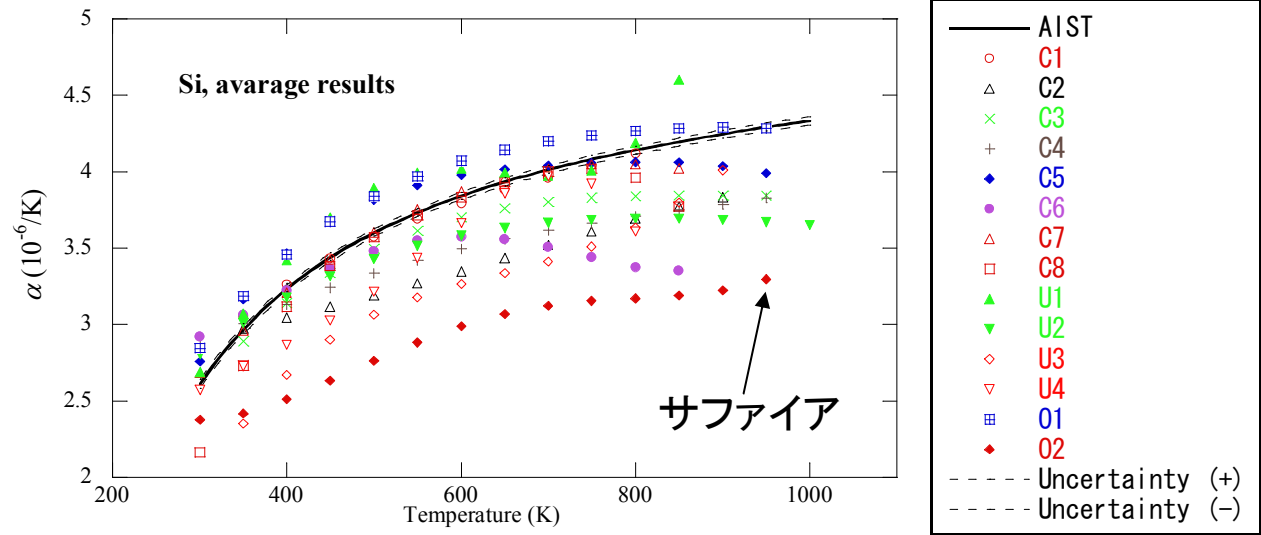
- ・ほとんどの参加機関が石英を参照試料に使用
- ・試料と温度計の温度差補正を行った機関は半数



測定結果

測定結果の傾向

- ・参照値 (AIST) より小さい値
- ・高温で α の温度係数が負であるとの報告があった。
- ・石英とサファイアを参照試料に用いた測定値の間に有為な差がある。
- ・GCでは800 K以上でばらつきが大きい



参照試料の影響

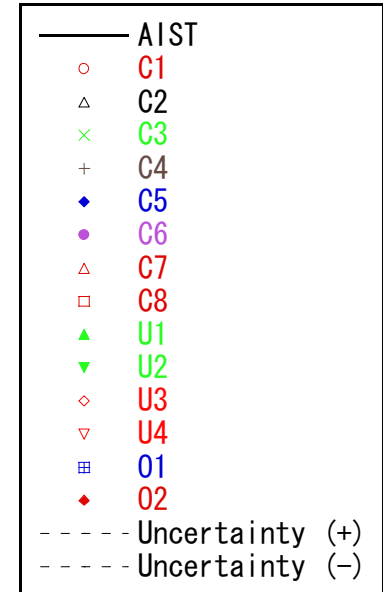
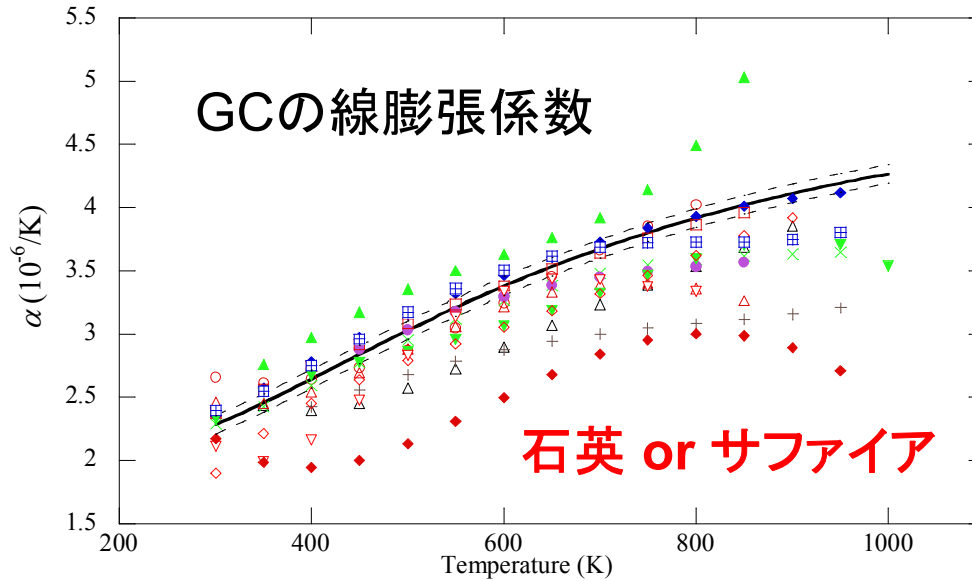
参照試料による補正式

$$\alpha_c = \alpha_m - \Delta\alpha_r$$

α_c : 補正後の α

α_m : 見かけの α (測定値)

$\Delta\alpha_r$: 参照試料の見かけの α と参照値との差



Siを参照試料とした結果の傾向

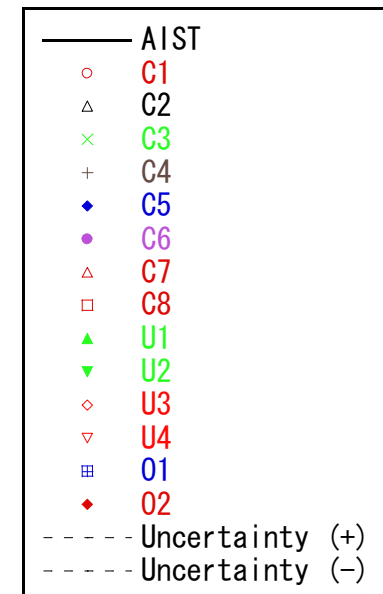
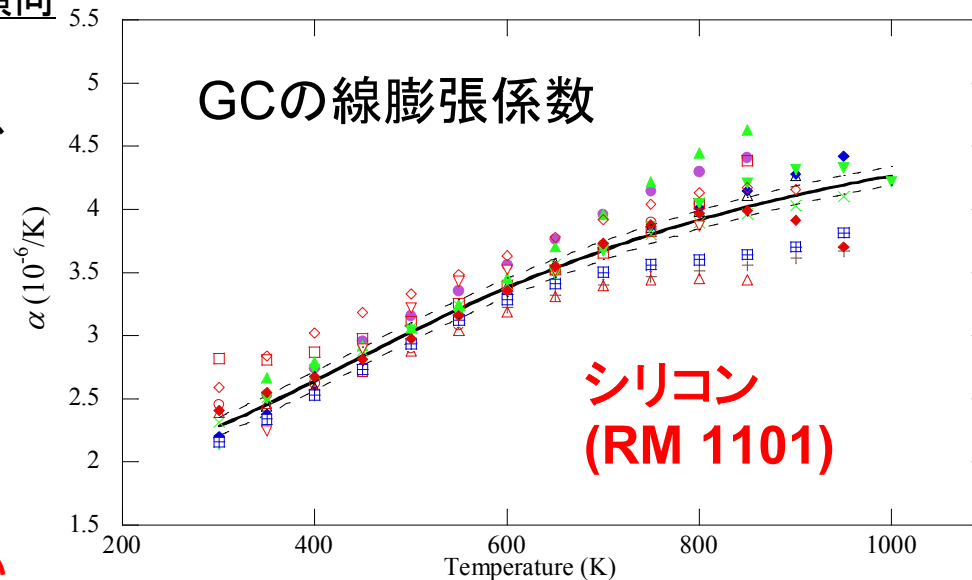
- ・参照値(AIST) への接近
- ・ラボ間のばらつきの減少



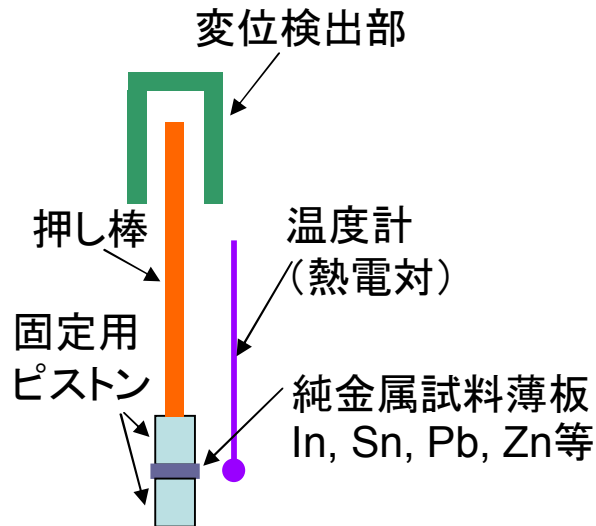
参照試料は大きな
不確かさ要因



ラボ間のばらつきの
主原因は参照試料の違い



温度計と試料の温度差補正の有無についての比較

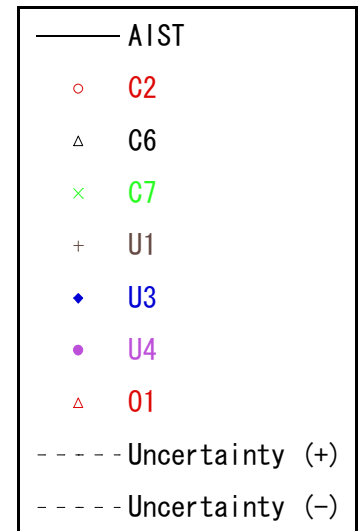
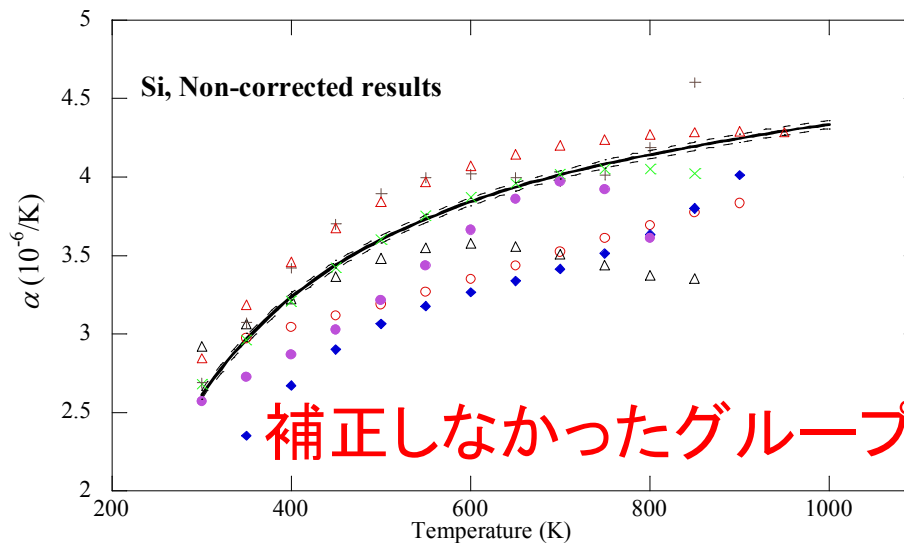
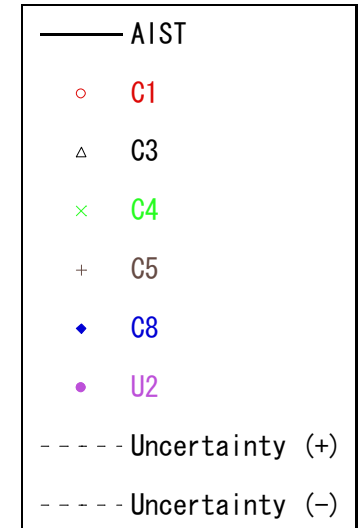
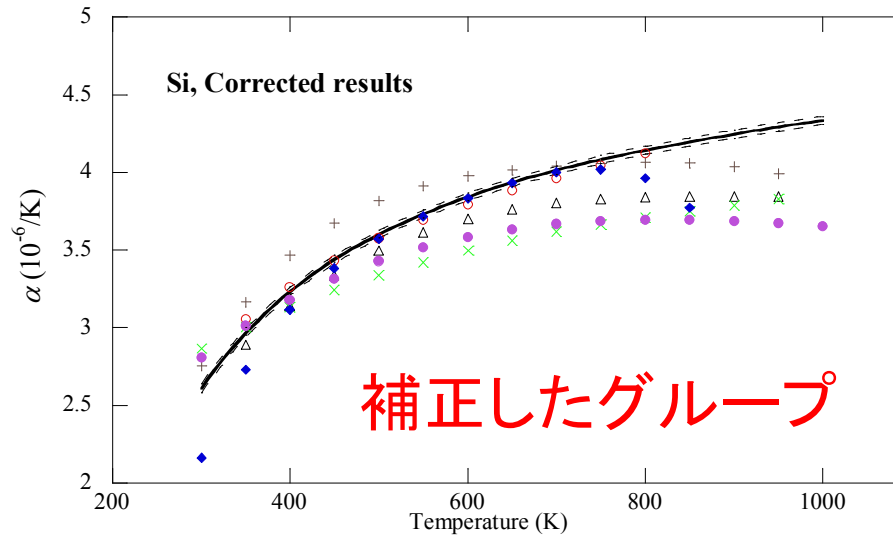


純金属融点を利用した
温度差の補正方法

温度計と試料の温度差補正を
行った測定結果の傾向

- ・参照値(AIST)に近い。
- ・ラボ間のばらつきが小さい。

温度計と試料の温度差補正は
大きな不確かさ要因



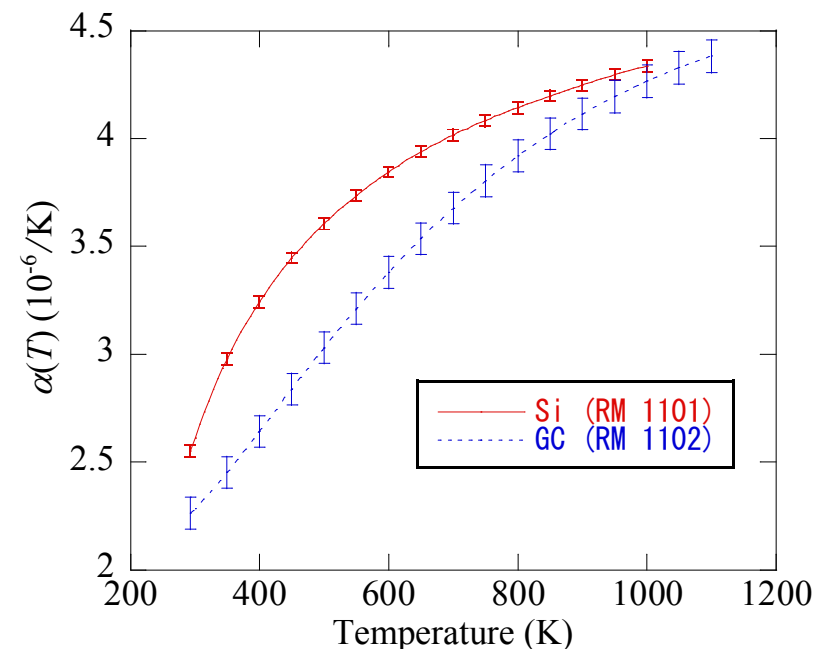
ラウンドロビン試験から得た結論

標準物質のバラエティーの重要性

- ・測定試料と同様な特性を持つ参照試料の使用が重要
- ・2種類の標準物質により測定装置の健全性をチェック可能

理想的な参照試料

- ・試料と同一形状
- ・試料と同様な熱膨張特性



高温熱物性のニーズ

高温器機・システム設計には伝熱解析が不可欠



原子力発電所



宇宙往還機



ジェットエンジン

不十分な伝熱解析 → 安全性低下、エネルギー効率低下

必要な熱物性

熱拡散率(熱伝導率)、比熱容量、全放射率、
熱膨張率、電気抵抗率

高温熱物性標準物質の現状

入手可能な高温1500 K以上で使用できる熱物性標準物質

エンタルピー&比熱

- ・合成サファイア (SRM 720、範囲: 10 - 2250 K、NIST頒布)
- ・モリブデン (SRM 781、範囲: 273.15 - 2800 K、NIST頒布)

熱伝導率&電気抵抗率

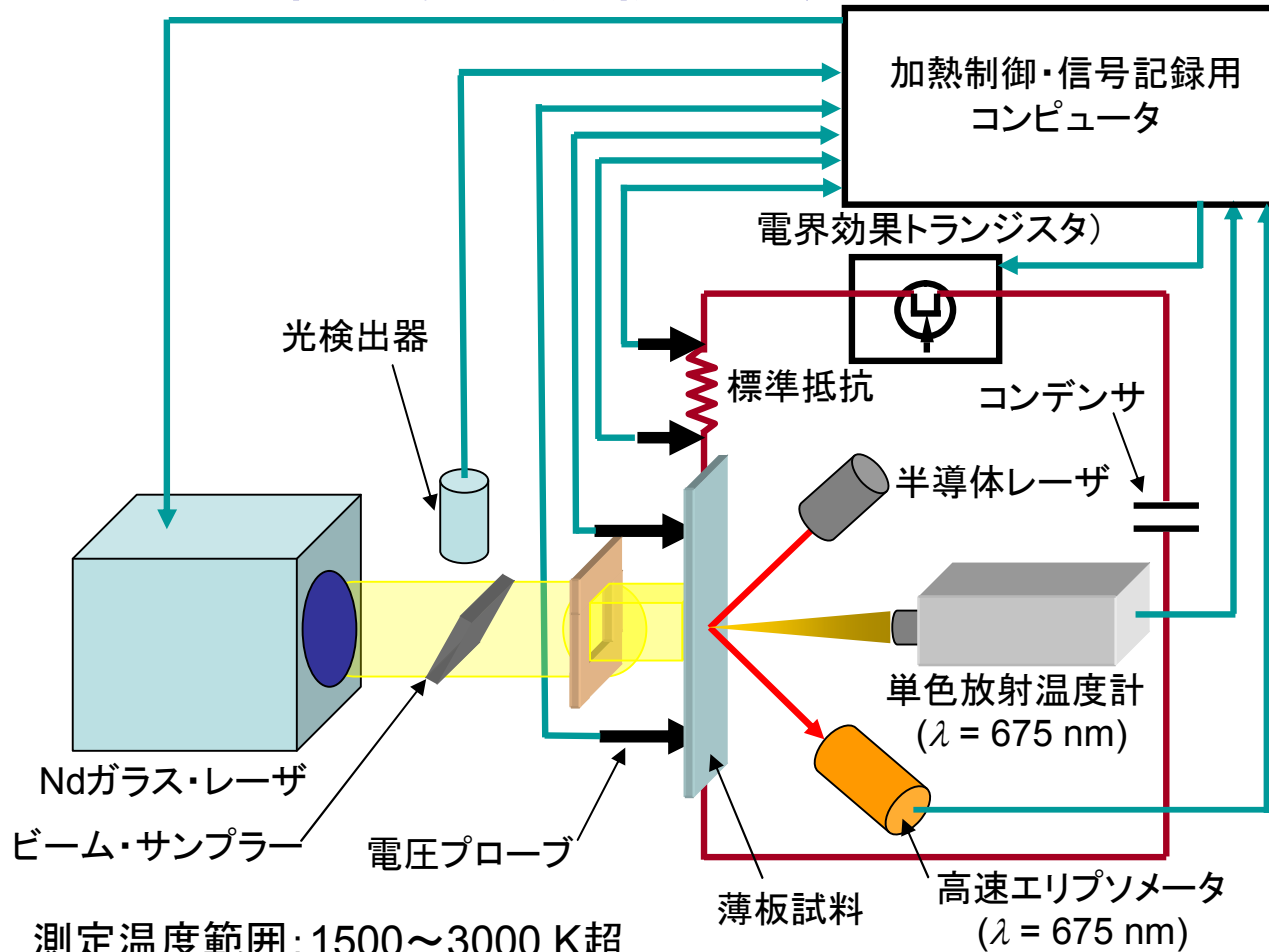
- ・黒鉛 (RM 8424、範囲: 5 - 2500 K、NIST頒布)

問題点

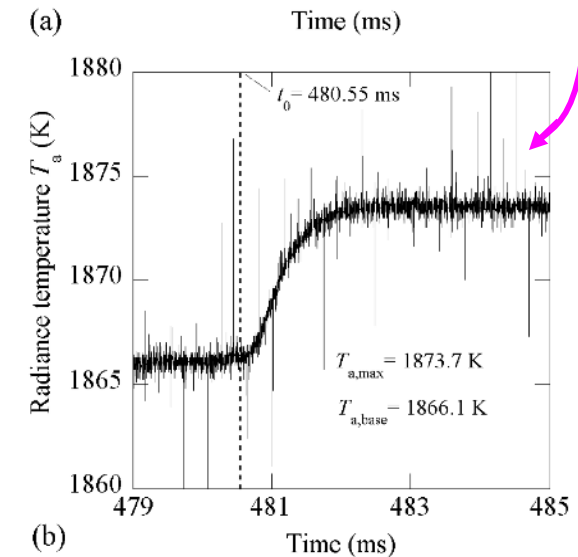
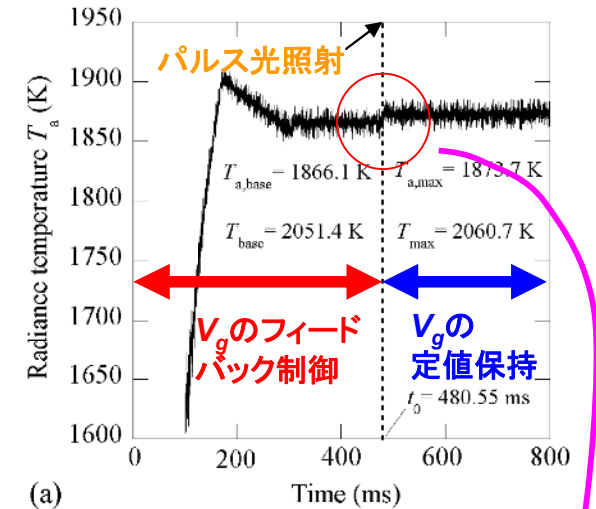
- ・熱膨張率と全放射率の高温標準物質が皆無
- ・熱拡散率(熱伝導率)の高温標準物質の種類が不足

高温標準物質の整備目標: **熱膨張率、全放射率、熱拡散率**

光通電ハイブリッド・パルス加熱法による 高速多重熱物性測定システム



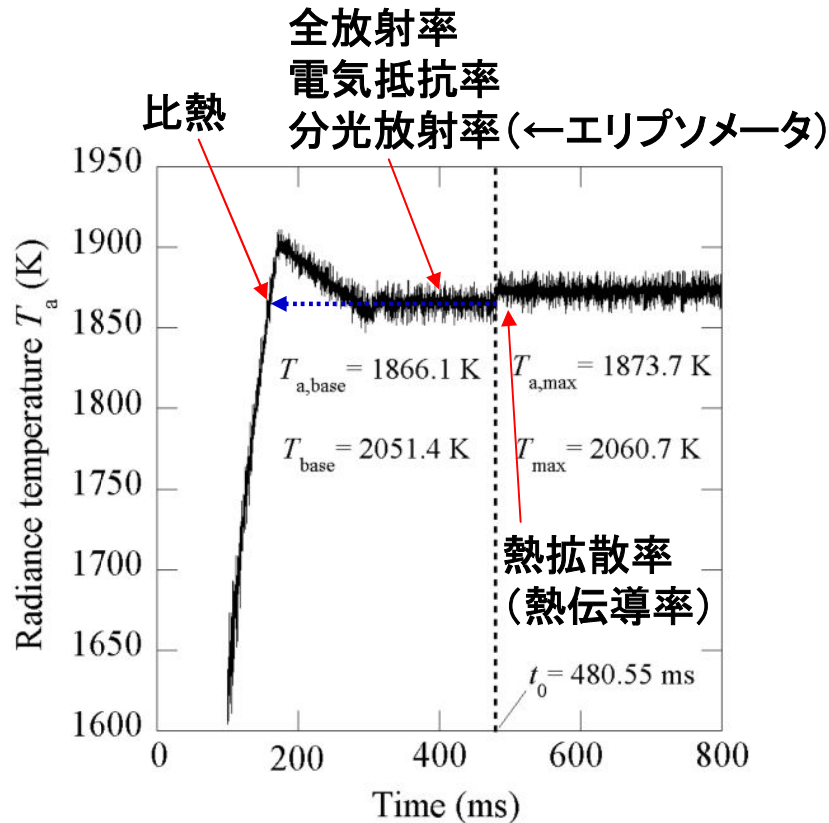
測定温度範囲: 1500~3000 K超
 測定対象: 金属/合金、炭素材料
 測定物性: 熱伝導率、**熱拡散率**、比熱容量、**全放射率**、
 分光放射率、電気抵抗率、ローレンツ比、(相変態点)



モリブデン試料の温度変化

H. Watanabe and T. Baba, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 241901 (2006).

多重熱物性測定の原理式



電気抵抗率 ρ $\rho = \frac{S V}{l I}$

全放射率 ε $0 = VI - A\varepsilon\sigma_{SB} (T^4 - T_0^4)$

比熱 c_p $mc_p \left(\frac{dT}{dt} \right)_h = VI - A\varepsilon\sigma_{SB} (T^4 - T_0^4)$

熱拡散率 (熱拡散時間 τ_0)

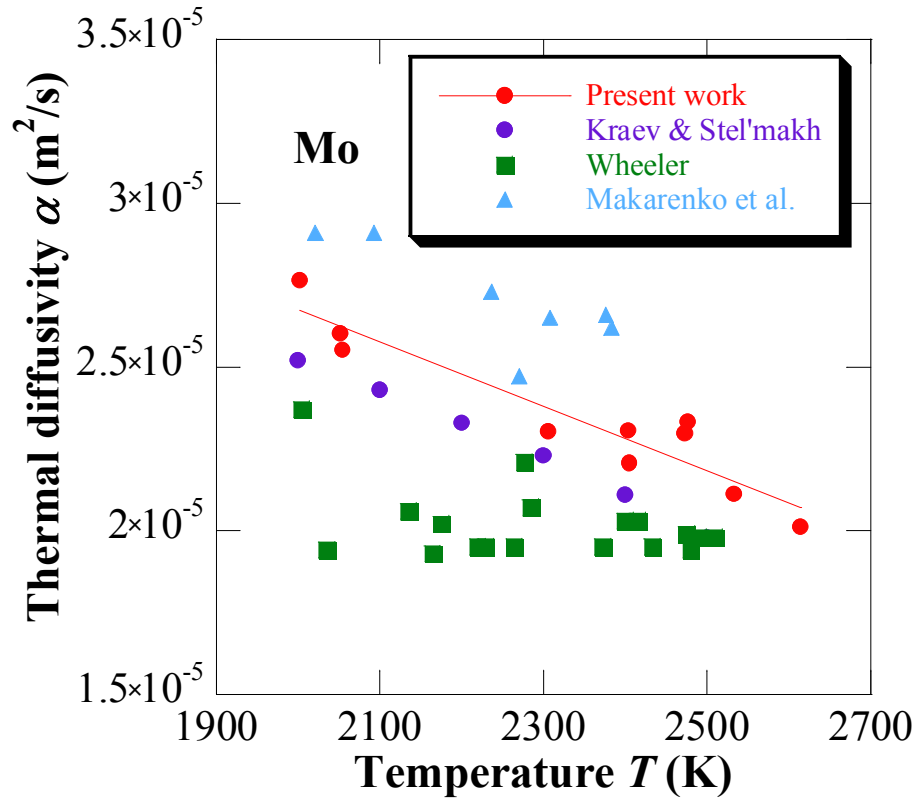
$$T(t) = \Delta T \sum_m A_m \exp\left(-X_m^2 \cdot \frac{t}{\tau_0}\right)$$

熱伝導率 λ $\lambda = \delta c_p \alpha$

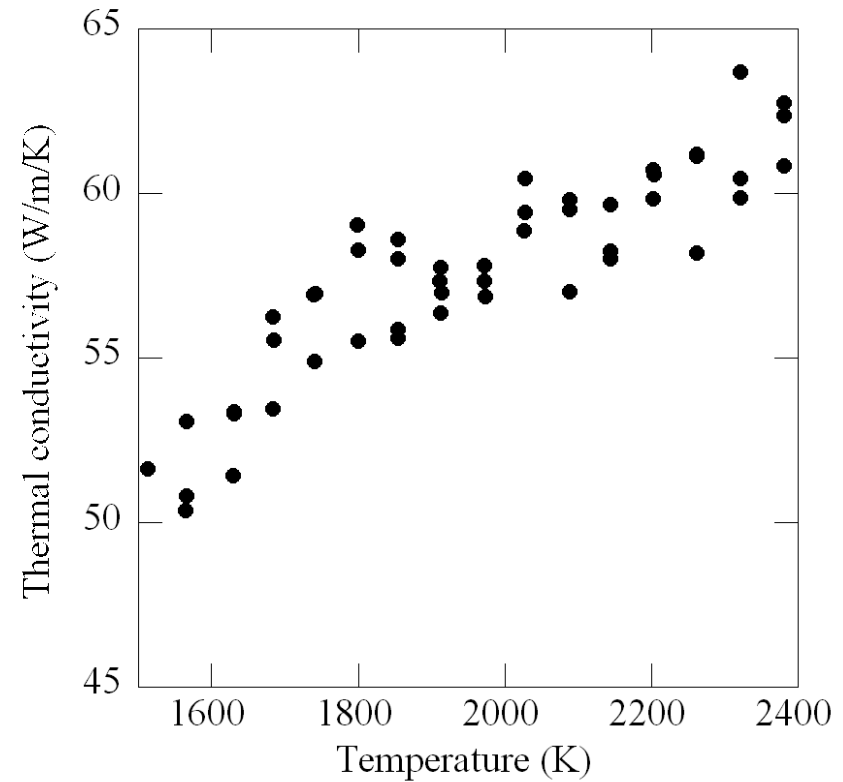
ローレンツ比 L $L = \lambda \rho / T$

温度変化と電流・電圧変化から物性値を算出する。

熱拡散率(熱伝導率)の測定結果例 (Mo & Ta)



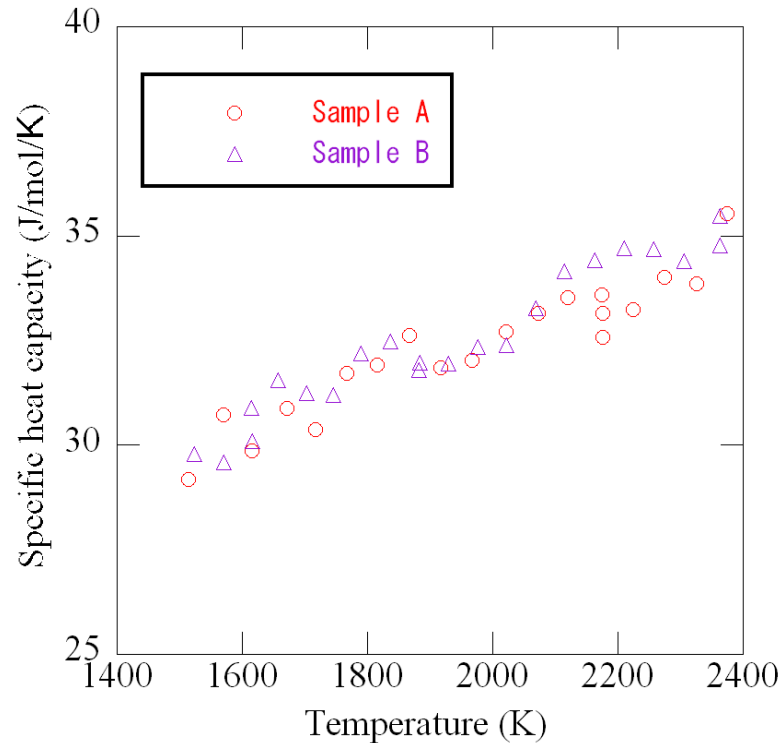
Moの熱拡散率測定結果と
文献値との比較



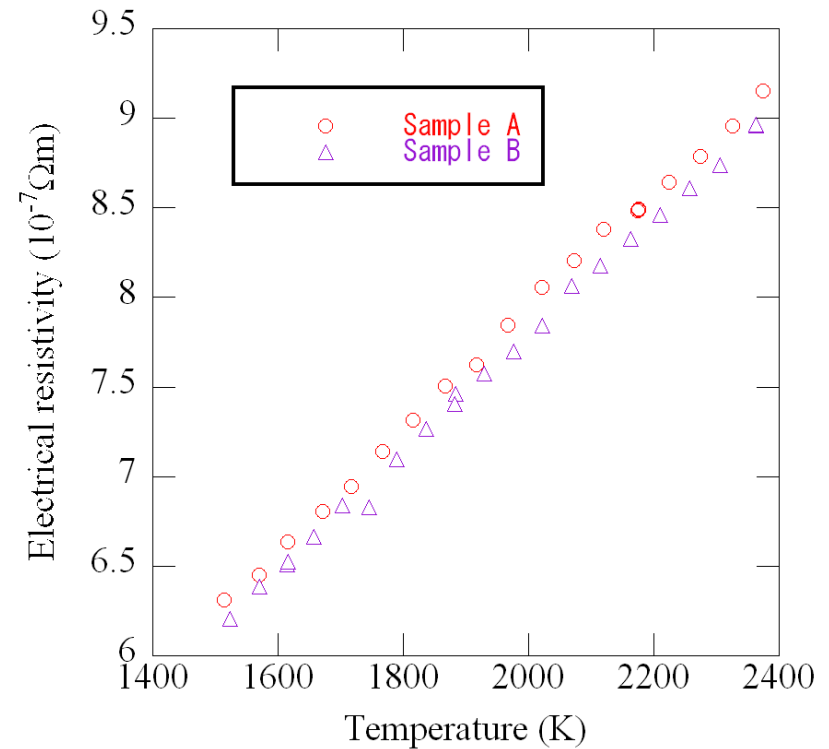
比熱と熱拡散率の測定結果から
導出したTaの熱伝導率

Taの比熱と電気抵抗率の測定結果

比熱: C_p
(バルク物性、フォノン物性)

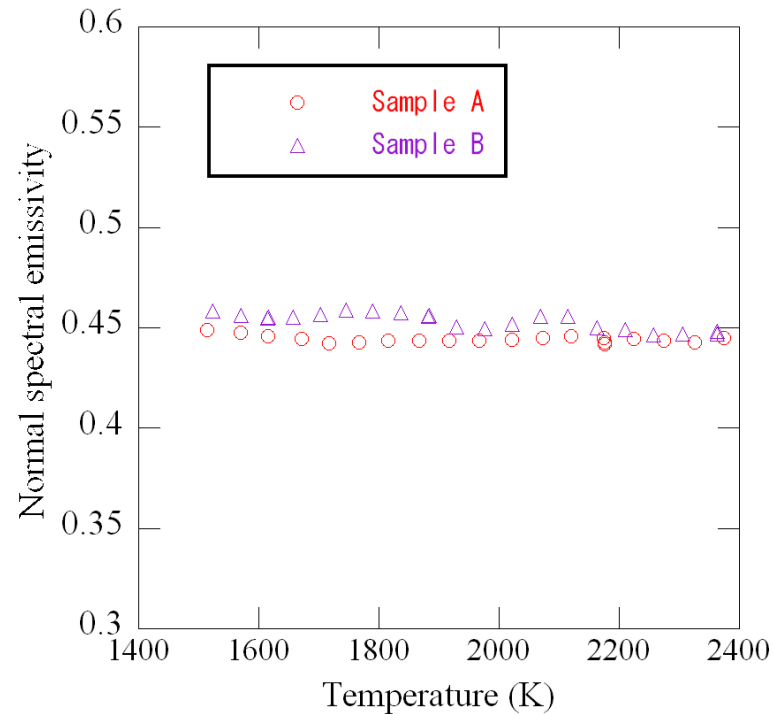


電気抵抗率: ρ
(バルク物性、電子物性)

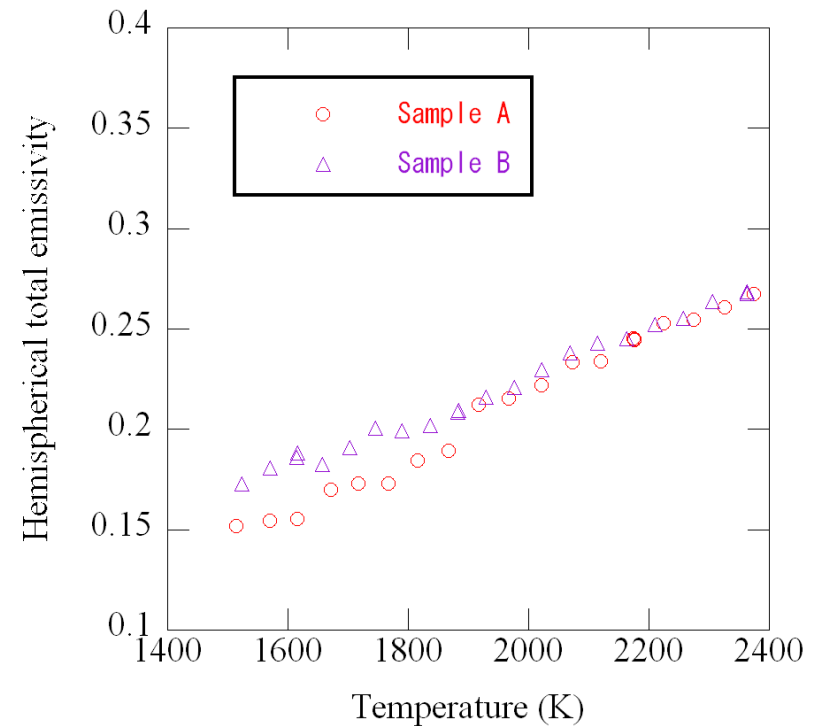


Taの分光 & 全放射率の測定結果

分光放射率: ϵ_s
 (表面物性、光学的測定)



半球全放射率: ϵ_h
 (表面物性、熱量法的測定)



高温熱物性標準開発計画（第1案）

赤字: 決定項目

黒字: 未定項目

	FY2008	2009	2010	2011	2012	2013
・熱膨張率		装置整備・ 不確かさ評価 の完了	標準物質供給開始 物質: ガラス状炭素 温度: 1000-2000 K		標準物質供給開始 物質: タンタル 温度: 1000-2000 K	
・全放射率			装置整備・ 不確かさ評価 の完了	標準物質供給開始 物質: タンタル 温度: 1000-2500 K		標準物質供給開始 物質: ガラス状炭素 温度: 1000-2300 K
・熱拡散率				装置整備・ 不確かさ評価 の完了	標準物質供給開始 物質: タンタル 温度: 1000-2500 K	

標準物質候補物質の利点

ガラス状炭素: 表面の鏡面加工が容易

タンタル: 可視域の分光放射率の温度依存性が小さい

計画についての皆様のご意見・ご要望をお願いします。