固体熱物性標準*

Thermophysical Property Standard in Solid

山田修史**
Naofumi YAMADA

Key words

thermophysical property standard, solid material, calibration service, reference material, thermal expansion

1. はじめに

現代社会においては地球温暖化の進行を緩和することを目的とした低炭素社会の実現に向けて、省エネルギーに対するさまざまな取り組み（エネルギー利用の高効率化、エネルギー消費の抑制、再生可能エネルギーの活用技術開発など）が重要な技術開発課題となっている。これらの技術開発では、エネルギー消費の最終的な終着点の大部分が熱の形態であるということから、熱エネルギーをさまざまな場面でどのように的確に扱えるかがキーポイントとなっている。そのためにはそれぞれの機器に用いられる各種機能材料の熱的性質を正確に計測し、シミュレーションなどにおいて信頼性の高い物性値を用いることが不可欠となっており、それに伴い熱物性に関する標準に対する要求も強くなっている。

本解説では固体熱物性標準の現状と将来への展望および特に精密工学と関わりの深い熱膨張の標準に関する計測技術および産総研での取り組みを紹介する。

2. 固体熱物性標準

2.1 熱物性と固体熱物性標準の現状

熱物性量は対象物質固有の熱に関連する物理量である。特に固体材料に関してよく用いられるものとして熱伝導率、熱拡散率、比熱容量、熱膨張率（線膨張率）などがある。これらの物性量は物質固有の性質として評価可能であり、計量標準の設定の対象量として扱うことができる。

固体材料の熱物性量は学術的・産業的に重要な基礎的パラメータであるため、その計測法に関してもさまざまな方法が開発されている¹⁾。このうち、汎用的かつ有用な計測法に関してはJIS規格に取り上げられている。表1に熱物性の計測に関する主なJIS規格とその適用範囲となる計測法を示す。

表にある各種計測法の信頼性を確保するために不可欠と

なるのが、物性値を具現化するための標準器としての参照試験片である。参照試験片は絶対測定法に基づいた計測器では測定妥当性の確認のために、比較測定法にもとづいた計測器では測定における参照標準としての位置づけとなるものであり、可能な限り信頼性が明確なものを使うことが推奨される。一般ユーザが市販の計測器を使用する現場では参照試験片としてユーザが独自選定した試験片を入手

表1 固体の熱物性計測に関連する主なJIS規格および適用計測法

規格番号：規格名	適用計測手法
熱伝導率/熱拡散率	
A 1412-1：熱絶縁材の熱抵抗及び熱伝導率の測定方法—第1部：保護熱板法（GHP法）	保護熱板法（GHP法）
H 7801：金属のレーザフラッシュ法による熱拡散率の測定方法	レーザフラッシュ法
R 1611：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	（レーザ）フラッシュ法
R 1689：ファインセラミックス薄膜の熱拡散率の測定方法	パルス光加熱
—パルス光加熱サーモリフレクタンス法	サーモリフレクタンス法
R 2251-1：耐火物の熱伝導率の試験方法—第1部：熱線法（直交法）	熱線法
比熱容量	
K 7123：プラスチックの比熱容量測定方法	示差走査熱量法（DSC法）
R 1611：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	（レーザ）フラッシュ法
R 1672：長繊維強化セラミックス複合材料の示差走査熱量法による比熱容量測定方法	示差走査熱量法（DSC法）
熱膨張率	
K 7197：プラスチックの熱機械分析による線膨張率試験方法	熱機械分析法（TMA法）
R 1618：ファインセラミックスの熱機械分析による熱膨張の測定方法	熱機械分析法（TMA法）
R 2207-1：耐火物の熱膨張の試験方法—第1部：非接触法	非接触法（投影法、光走査法）
R 3251：低膨張ガラスのレーザ干渉法による線膨張率の測定方法	レーザ干渉法
Z 2285：金属材料の線膨張係数の測定方法	熱機械分析法（TMA法） 光走査法

*原稿受付 平成26年4月18日

**独立行政法人産業技術総合研究所計測標準研究部門材料物性科（茨城県つくば市梅園1-1-1つくば中央第3）

図1 産総研から現在供給中の熱物性標準整備項目

し、それと過去の論文やハンドブックにある文献値、科学技術委員会 CODATA などの公的機関による推奨値²⁾などを組み合わせることがよく行われる。しかしながら、過去に評価された試験片の諸元が明確ではない場合や着目する特性量が材料の状態のわずかな違いに大きく依存する場合は思わぬ値の逸脱を生じることがある。また、最近では測定信頼性の表明に不確かさを付加することが求められるが、過去のデータでは不確かさの評価が不十分であったり全くなされていなかったりする場合も多数あり、参照標準として取り扱うには不都合である。

信頼性の高い参照試験片としては、各国の標準研究所およびそれに準じた公的機関により生産・頒布される認証標準物質 (CRM: Certified Reference Material) や標準物質 (RM) がある。特に CRM は、ISO Guide34 に適合したマネジメントシステムに基づき生産されたものである。その値付けのための測定は SI や国家標準にトレーサブルな計測法が採用され計量計測トレーサビリティが確保されており、あわせて不確かさの評価も行われている。現在入手できる熱物性に関する CRM や RM については COMAR³⁾ や RMInfo⁴⁾ などのインターネット上のデータベースにより検索することができる。熱物性標準物質に関しては、以前は米国 NIST から提供の SRM⁵⁾ に多くの標準物質があったが大部分がストックアウトし、残念ながら現在入手できる種類はそれほど多くない。こういった状況に対応して独立行政法人産業技術総合研究所計量標準総合センター (NMIJ) では、2001 年に策定した知的基盤整備としての標準整備計画の中で 10 項目以上の固体熱物性関連の標準整備項目を掲げ、研究開発を進めている。2014 年 4 月時点で NMIJ より供給中の固体熱物性に関する標準整備項目を図 1 に示す。

3. 熱膨張に関する計量標準

本章では NMIJ で取り組んでいる熱物性標準に関する実例として、精密工学との関わりの深い固体の熱膨張に関する標準整備である長さの実量器であるゲージブロックの室温付近での熱膨張率校正試験および単結晶シリコンやガラス状炭素などによる熱膨張率標準物質の開発を紹介する。

3.1 ゲージブロックの精密熱膨張計測—室温での超精密熱膨張校正—

本項目はゲージブロックの熱膨張率の校正である。一般的なゲージブロックの材質はスチールやセラミックスであり、それらの室温付近での熱膨張率は $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度である。工業製品であるゲージブロックの熱膨張率値には許容値としての幅があるため、特に高度な精密さが要求される現場での室温に対する熱膨張率補正には個別のゲージブロックの熱膨張率の正確な値が必要となる。また、最近開発・市販されているゼロ膨張材料によるゲージブロックでは目標とする熱膨張率の絶対値が非常に小さく、これを絶対値として評価・校正するためにも有用な試験項目となっている。

3.1.1 実施概要

本校正の受入対象器物は、JIS B 7506 に規定された寸法精度をもった呼び長が 20 mm～100 mm の短尺ゲージブロックおよびこれと同等な寸法精度をもった固体ブロックである。校正温度範囲は常温である $5^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ とし、当該温度範囲での任意の温度変化量での校正が可能である。ただし、次の項で述べるように寸法変化検出をレーザ干渉計で行うため、レーザ光が透過する材質の場合は別途測定面への反射コーティングが必要となる。この場合の熱膨張率の校正値は反射コーティング膜の熱膨張分を含んだ校正値となる。

3.1.2 熱膨張率校正システムの概要⁶⁾

被校正器物の熱膨張率は温度変化に伴う寸法変化を測定することにより決定する。ここで、本校正システムのコンセプトは、温度と長さをそれぞれ SI にトレーサブルな方法により決定することで熱膨張率値を SI トレーサブルに校正することである。

熱膨張率校正システムである室温用レーザ干渉式熱膨張計の構成図を図 2 に示す。当該熱膨張計では被校正器物の温度および寸法変化をそれぞれ白金抵抗温度センサーおよびレーザ干渉計により行っている。白金抵抗温度センサーは SI トレーサブルに校正されたものを用い、熱膨張率校正の際は被校正器物に表面に直接取り付けられる。また、レーザ干渉計の光源としては、ヨウ素安定化レーザのレーザ光波長の国際度量衡委員会 (CIPM) 勧告値を元に校正された周波数安定化 He-Ne レーザを用いている。また、温度制御は熱電デバイスにより温度制御される温槽を採用している。NMIJ は本校正システムにより短尺ゲージブロックの熱膨張率測定に関する国際比較に参加し、良好

図2 室温用レーザ干渉式熱膨張計の構成

な結果を得ている⁷⁾。精密な熱膨張率測定は国立標準研の技術レベルでも困難であり、当該国際比較に参加した機関の中で NMIJ 同等のレベルを達成しているのはドイツ国立理工学研究所 (PTB) のみである⁸⁾。

本校正システムでは試験片の寸法測定をレーザ干渉計により行うため、高分解能かつ絶対測定が両立している。これは特に精密機器の構成部材として重要な機能材料であるゼロ膨張材の特性評価に威力を発揮する。図3に低膨張ガラスブロックの熱膨張率校正時の変位データを示す。測定条件は試験片が呼び長 50 mm、温度変化を 2 温度間の繰り返しとし温度変化量は 5 K である。本試験片で検出された温度変化に伴う寸法変化量は約 5.5 nm であり、熱膨張率として約 $0.022 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ に相当する。

本装置での校正・測定能力としての校正値の不確かさは、試験片長と熱膨張率値の大きさおよび校正条件である温度変化量に依存する。試験片長が長く、温度変化量を大きくとるほど校正・測定能力は高くなる。呼び長 100 mm で熱膨張率値が $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ のゲージブロックを温度変化量 10 K で校正した場合は $4.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ となっている。

3.1.3 今後の開発と展開

現在の校正実施温度は 5 °C ～ 35 °C と JIS 規格の常温に対応する温度領域に限っている。今後、有用な機能材料であるゼロ膨張材料の利活用を室温以外の温度範囲へ展開を促進するため、当該校正システムでの校正温度範囲を -10 °C ～ 60 °C への拡張する準備を進めている。

また、本校正システムの変位分解能はサブナノメートルのレベルに達している。この高分解能性を活用することにより薄板や薄膜の厚さ方向の熱膨張率特性の評価が可能となる。例えば、アルミニウムの熱膨張率は室温で $23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であり、厚さが 1 μm であれば 20 K の温度変化で約 0.5 nm の厚さ変化が予想され、十分検出可能なレベルとなる。より薄い場合またはより熱膨張率が小さい対象の場合は温度変化を大きくする必要がある、今後測定不確かさへの影響などを検証する必要があると考えている。

図3 温度変化による低膨張ガラスの寸法変化の検出例

3.2 熱膨張率標準物質の開発

固体材料の熱膨張率の測定に関して、表1にある熱機械分析装置 (TMA: Thermo-Mechanical Analysis) がその汎用性の高さや操作の容易さなどにより最も普及しているものとなっている。TMA は加熱炉中などに置かれた試験片の寸法変化を検出棒を介して変位検出器に伝達する構造であるため、検出棒自体の熱膨張の影響を標準物質による測定結果に基づいて補正する必要がある。また、光干渉法などの絶対測定法による熱膨張計においても測定妥当性の検証や測定結果の信頼性の確保のため標準物質による装置の定期的な性能の検証が重要である。

先に述べた通り従来最も普及していた米国 NIST の熱膨張率標準物質 (SRM730 番台) の入手が困難となっており、NMIJ では国産の新たな熱膨張率標準物質の開発を精力的に進めている。

3.2.1 熱膨張率標準物質の生産

熱膨張率標準物質の候補材の選定においては特性値の大きさと適用可能な温度範囲のほかに、保存時および温度サイクル暴露での特性値の安定性、使用が想定される計測器との適合性と利用実績、取り扱いの容易さや毒物および劇物取締法などの関連法規への適用確認、価格などの経済性、原材料供給の継続性などを考慮する必要がある。

選定された候補材に対して、産総研保有の極低温領域 (～10 K) から高温領域 (～2000 °C) をカバーするレーザ干渉式熱膨張計群を用いて評価用試験片に対する熱膨張率校正を行い、その校正結果を元にロット内での均質性および安定性を考慮して参照値を決定している。標準物質ユーザへの頒布用試験片は薬品メーカーなどを通じて有料頒布となっている。

3.2.2 熱膨張率標準物質の整備状況

現在、NMIJ から供給中の熱物性標準物質をその材質ごとに紹介する。以下の頒布試料はいずれも角柱状であり、購入したユーザが使用する機器に対応した形状に加工することができる。

単結晶シリコン：FZ 法により作製された高純度単結晶シリコンインゴットを母材として開発したものである。単結晶シリコンは電子デバイスの基幹物質であることから、高純度で品質が安定した候補材が継続的に生産されること

図4 熱膨張率標準物質 CRM5803-a の外観

が期待できる。頒布中の標準物質には同グレードの母材から生産された高温用の RM1101（適用温度：293.15 K～1000 K）と低温用の CRM5803-a（適用温度：20 K～300 K）[図4]の2種類が頒布中となっている。室温での参照値は約 $2.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である。

ガラス状炭素：超高温領域までの拡張を視野にいて開発した、炭素材料を母材とした標準物質である。候補材は製造時の焼成温度が 2000 °C 以上であり、高温までの繰り返し使用においても実用上十分な特性値の安定性が期待できる。頒布中の標準物質には RM1102 と RM1104 があり、室温から 1600 K までの温度範囲をカバーしている。室温での参照値は約 $2.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である。

高純度銅：高純度銅は米国 NIST の SRM736 として、実績のある材料である。前2者の熱膨張率が比較的小さいことから高熱膨張率領域に対応した標準物質として開発した。候補材としては特性値の均質性の向上を目的として SRM736⁹⁾に比べて不純物濃度が約 10 分の 1 の素材を選定した。当該標準物質は CRM5805-a（適用温度範囲：20 K～300 K）として、平成 26 年度より供給が開始されている。高純度銅は高温では酸化しやすく、また再結晶温度が 150°C と比較的低いことから、適用温度を室温以下に限定した。室温での参照値は約 $16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であり、単結晶シリコンの約 6.5 倍となっている。

3.2.3 今後の開発と展開

熱膨張率の標準物質による校正を行う際は、測定したい試験片の熱膨張率値と近い標準物質を用いることにより測定結果の信頼性が高くなる場合が多い。したがって、熱膨張率と適用温度を2つの軸としたマップをくまなくカバーする標準物質群を開発することによる熱膨張計測全体の信頼性の底上げが一つの目標として挙げられる。これについて現在開発を計画している候補材料としては、アルミナと石英ガラスがある。アルミナは室温で単結晶シリコンの2

倍程度特性値をもち、耐熱性があり、TMA 等の構成部材にも使用されている物質である。工業用材料としても非常にトレードショナルであり、ユーザにも受け入れられやすい物質であると考えている。石英ガラスは低熱膨張領域をカバーすることを目的とした候補材（室温で $0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 前後）であり、SRM739 として実績がある。

また、化学系で用いられる標準物質は使い切ることを想定しているものが多いが、熱膨張率標準物質の場合は適正な用法により同一の試験片を繰り返し使用することが可能である。実際にユーザの用途としても機器性能確認の定期的な実施では同じ試験片で検証することへの要求が高いと考えられる。現状は、装置の構造上の点で、ユーザが使用している標準物質の形状のままでの熱膨張率の再校正はできないが今後ニーズの検証を進め、再校正できる標準物質と校正システムの整備を検討している。

4. ま と め

固体材料の熱物性標準に関する現状と産総研での取り組みについて解説した。熱に関する問題に対する社会的関心が大きくなっている一方で、現状、熱物性標準の整備状況は十分とはいえない。今後、産業ニーズを捉え使える熱物性標準の整備を重点的に開発・展開していくことが重要であると考えている。

参 考 文 献

- 1) 新編熱物性ハンドブック 日本熱物性学会編 (6.3 章 固体の熱物性値の測定法の手引き), 養賢堂, (2008).
- 2) G.K. White and M.L. Minges: Thermophysical Properties of Some Key Solids, *Codata Bulletin*, **59** (1985).
- 3) International Database for Certified Reference Materials, <http://www.comar.bam.de/en/>
- 4) 標準物質総合情報システム, <https://www.rminfo.nmij.jp/>
- 5) SRM (NIST), <http://www.nist.gov/srm/>
- 6) M. Okaji et al.: Ultra Precise Thermal Expansion Measurements of Ceramics and Steel Gauge Blocks with an Interferometric Dilatometer, *Metrologia*, **37** (2000) 165-171.
- 7) N. Yamada et al.: Final Report on the Thermal Expansion Coefficient of Gauge Blocks, *Metrologia*, **45** (Technical Supplement 04001 at 2008).
- 8) R. Schödel: Ultra-high Accuracy Thermal Expansion Measurements with PTB's Precision Interferometer, *Meas. Sci. Technol.*, **19** (2008).
- 9) T.A. Hahn: Thermal Expansion of Copper from 20 to 800 K-Standard Reference Material 736, *J. Appl. Phys.*, **41** (1970) 5096.

山田修史

1993 年北海道大学大学院理学研究科博士課程後期修了。博士（理学）。同年、旧工業技術院計量研究所に入所。2001 年より独立行政法人産業技術総合研究所計測標準部門。固体材料の熱物性（主に熱膨張率）計測技術および標準物質の開発に従事。