

標準整備状況/技術開発進捗報告 — 熱膨張率関連 報告 —

- ・ 熱膨張率標準（低温～室温）
 - ・ CRM5805-a 有効期間期限延長
 - ・ その他

産業技術総合研究所
物質計測標準研究部門
熱物性標準研究グループ

山田修史

● 2022年度のトピック

熱物性標準物質

(NMIJ認証標準物質カタログ2021-2022)より

CRMs for Thermophysical Properties

< 熱膨張率 (Coefficient of Thermal Expansion) >

CRM No.	物質名 Description	認証値 Certified Value 熱膨張率 Thermal Expansivity	仕様 Specification 形状等 Sample Form
5803-a (注4)	熱膨張率測定用 単結晶シリコン (低温用) Single-Crystal of Silicon for Thermal Expansivity Measurements (at Cryogenic Temperature)	代表温度における認証値 Certified value at representative temperatures : At 20 K, (-0.0038 ± 0.0080) $\times 10^{-6}$ K ⁻¹ At 300 K, (2.6190 ± 0.0050) $\times 10^{-6}$ K ⁻¹	・ 試料 1 の形状 Size of sample No.1 : 10 mm × 10 mm × 30 mm ・ 試料 2 の形状 Size of sample No.2 : 10 mm × 10 mm × 60 mm 使用温度範囲 Operating temperature range : 20 K – 300 K 使用雰囲気 Operating atmosphere : 真空または不活性ガス vacuum or inert gas
5805-a	熱膨張率測定用 高純度銅 High-purity copper for Thermal Expansivity Measurements	代表温度における認証値 Certified value at representative temperatures : At 20 K, (0.279 ± 0.052) $\times 10^{-6}$ K ⁻¹ At 300 K, (16.713 ± 0.034) $\times 10^{-6}$ K ⁻¹	使用雰囲気 Operating atmosphere : 真空または不活性ガス vacuum or inert gas 1 個入り one piece packaged

CRM5803-a

熱膨張率測定用単結晶シリコン

CRM5805-a

熱膨張率測定用高純度銅

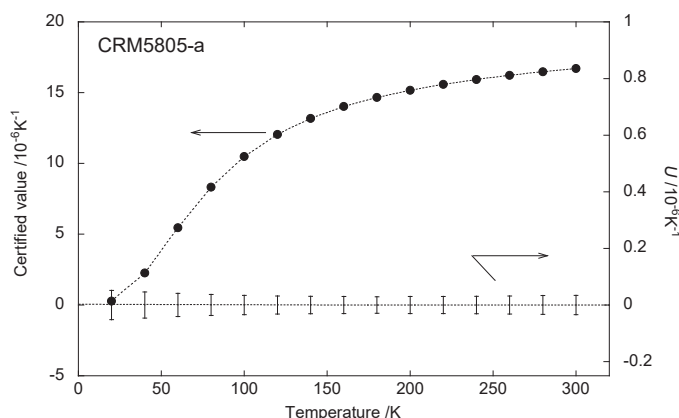
● CRM5805-aの概要

5805-a	熱膨張率測定用 高純度銅 High-purity copper for Thermal Expansivity Measurements	代表温度における認証値 Certified value at representative temperatures : At 20 K, (0.279 ± 0.052) $\times 10^{-6}$ K ⁻¹ At 300 K, (16.713 ± 0.034) $\times 10^{-6}$ K ⁻¹	試料の形状 Size of sample : 10 mm × 10 mm × 30 mm 使用温度範囲 Operating temperature range : 20 K – 300 K 使用雰囲気 Operating atmosphere : 真空または不活性ガス vacuum or inert gas
--------	--	--	---

履歴

- ・2014年3月に認証
- ・有効期間の期限は2024.03.31

※CRM5803-aの認証値と拡張不確かさ



● CRM5805-a (原材料)

- 高純度銅ブロック(400 °C × 1 hアニール)日鉱金属株式会社製
- サイズ:(150 × 150 × 62) mm³; 重量12.4 kg

不純物分析結果

成分	定量値 /wt.ppm	成分	定量値 /wt.ppm
Cu	balance	Na	<0.01
Ag	0.15	Ni	<0.01
Al	<0.01	P	<0.01
As	<0.01	S	<0.01
Bi	<0.01	Sb	<0.01
Ca	<0.01	Sn	<0.01
Co	<0.01	Th	<0.0001
Cr	<0.01	U	<0.0001
Fe	<0.01	Zn	<0.01
K	<0.01	N	<1
Mg	<0.01	C	<1
Mn	<0.01	O	<1

※比較データ: 米国NIST; SRM736

- ・素材; OFHC(無酸素銅; 多結晶)/Shape; 1/4inch rod
- ・RRR(273K/4K): 62.53
- ・811 Kの真空中でアニール
- ・Purity: 99.99 mol%, 0.012 mol%の不純物
- ・評価用試験片数は5(70 フィートの rodからsampling)

J. Appl. Phys. **41**, 5096, 1970

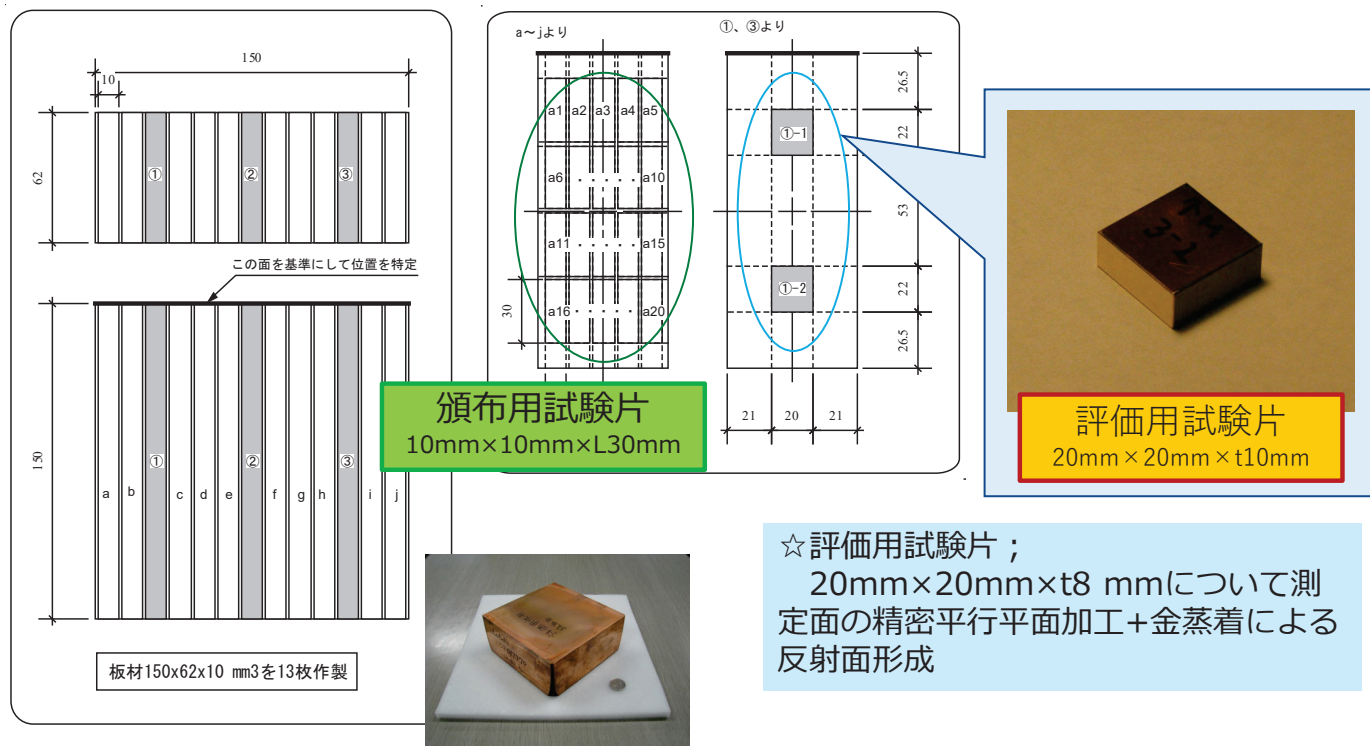
不純物量0.0014 mol%未満
(純度99.9985 mol%以上)



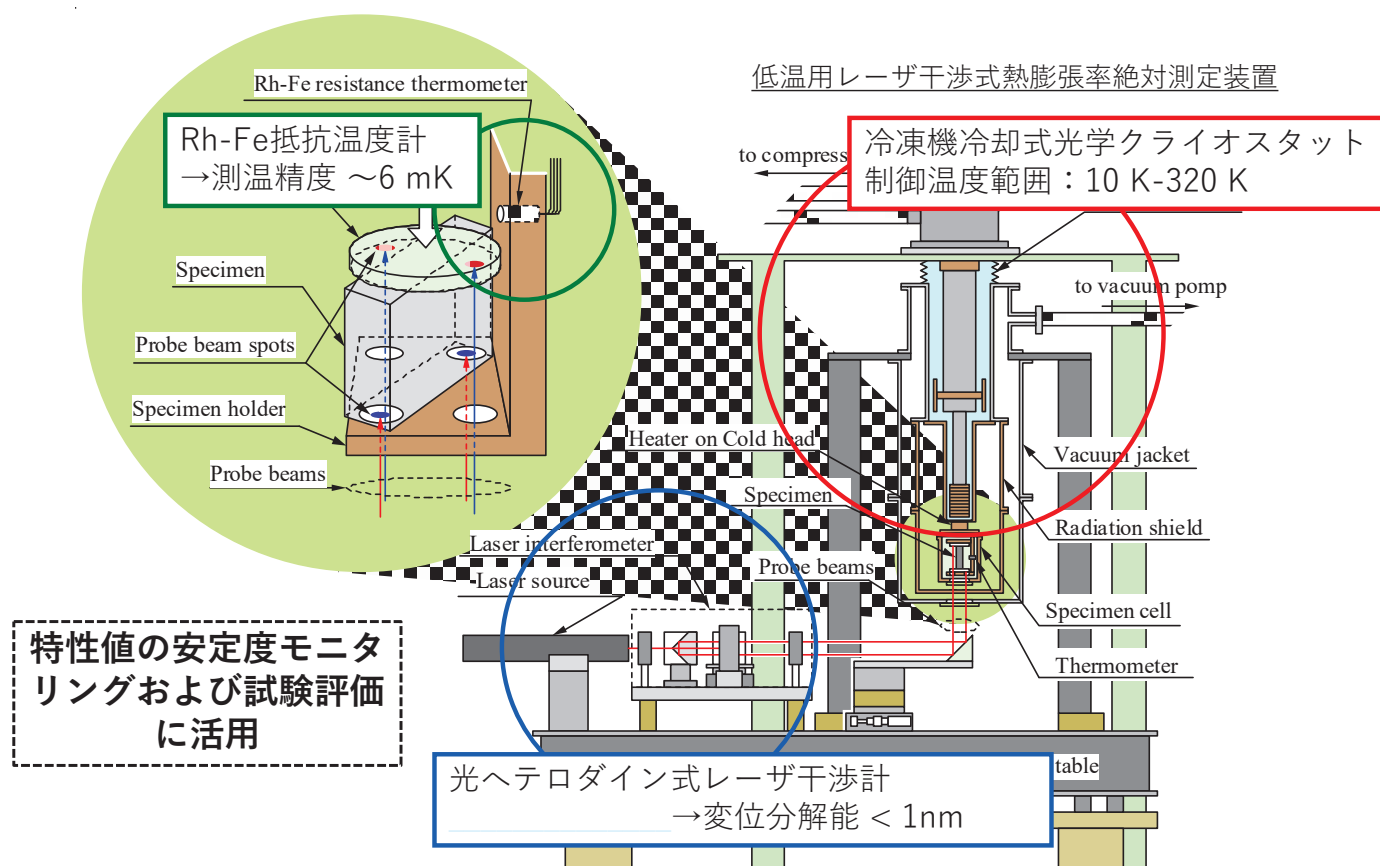
● 頒布用/評価用試験片の作製

銅インゴットを素材として評価用試験片および頒布用試験片の作製

- ・ワイヤーカットによる切断加工
- ・インゴット内での位置の特定による品質管理

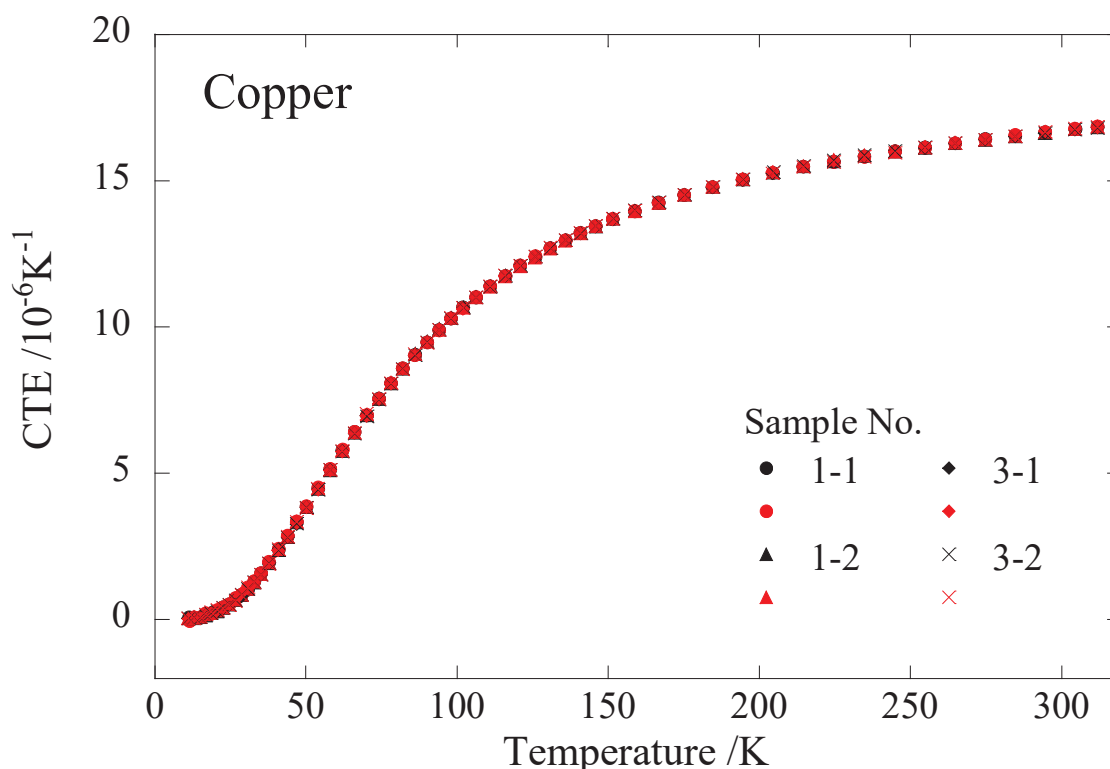


● 低温用レーザ干渉式熱膨張計の構成



● 評価用試験片の熱膨張率測定結果

(低温用レーザ干渉式熱膨張計による評価用試験片の測定)



● CRM5805-aの認証値

(評価用試験片の測定結果に対して、最小2乗法によるフィッティング)

$$\text{at } 20 \text{ K} \leq T < 31 \text{ K}, \quad \alpha / (10^{-6} \text{ K}^{-1}) = -1.559444 \times 10^{-4} \cdot (T / \text{K})^2 \\ + 4.133681 \times 10^{-5} \cdot (T / \text{K})^3 + 1.663047 \times 10^{-7} \cdot (T / \text{K})^4 - 4.939234 \times 10^{-9} \cdot (T / \text{K})^5$$

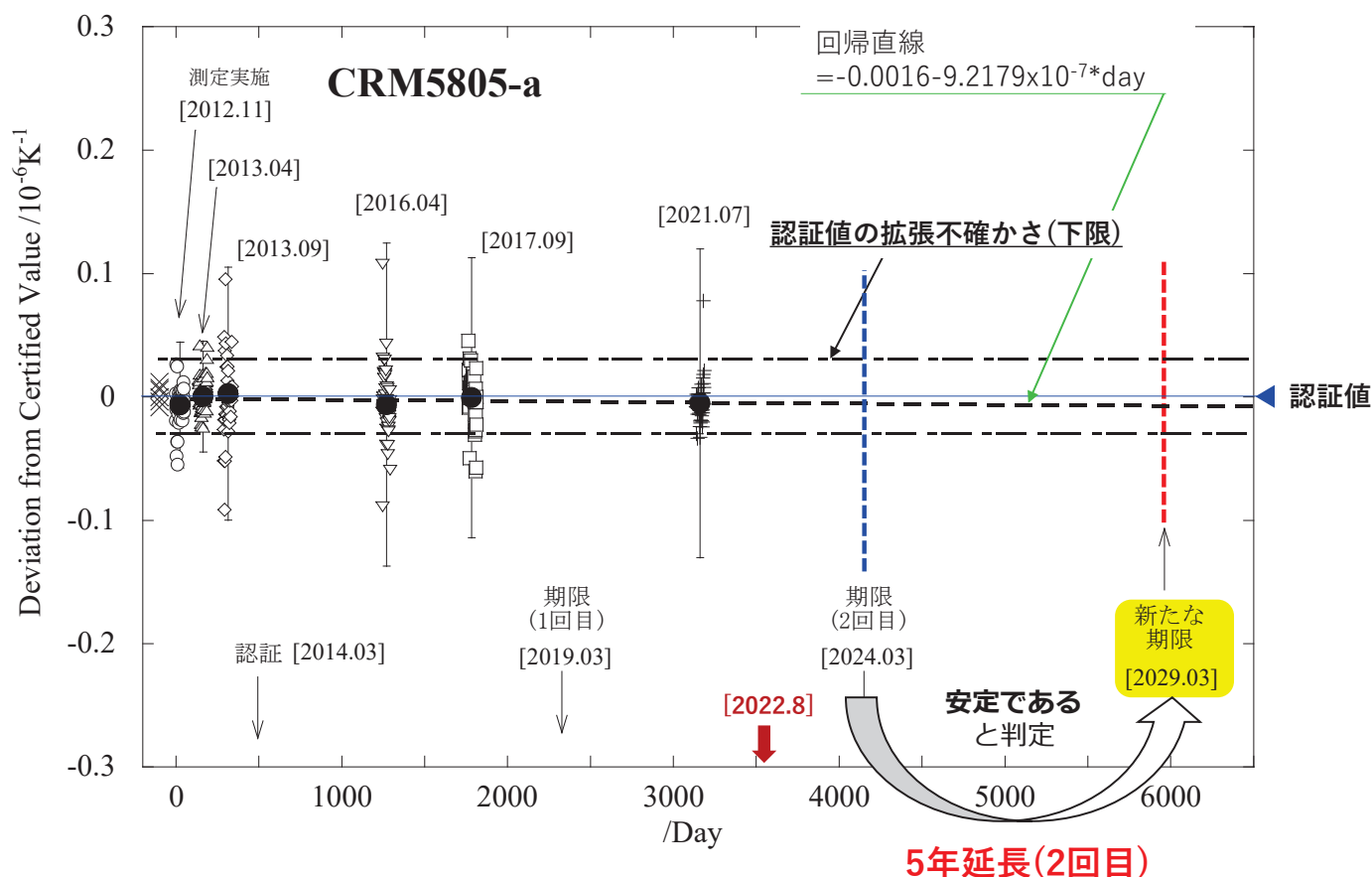
$$\text{at } 31 \text{ K} \leq T < 100 \text{ K}, \quad \alpha / (10^{-6} \text{ K}^{-1}) = 3.716863 - 3.917249 \times 10^{-1} \cdot (T / \text{K}) + 1.446383 \times 10^{-2} \cdot (T / \text{K})^2 \\ - 1.753929 \times 10^{-4} \cdot (T / \text{K})^3 + 9.827042 \times 10^{-7} \cdot (T / \text{K})^4 - 2.157414 \times 10^{-9} \cdot (T / \text{K})^5$$

$$\text{at } 100 \text{ K} \leq T < 170 \text{ K}, \quad \alpha / (10^{-6} \text{ K}^{-1}) = -1.631489 \times 10^1 + 6.048822 \times 10^{-1} \cdot (T / \text{K}) - 5.705181 \times 10^{-3} \cdot (T / \text{K})^2 \\ + 3.203064 \times 10^{-5} \cdot (T / \text{K})^3 - 9.990485 \times 10^{-8} \cdot (T / \text{K})^4 + 1.324350 \times 10^{-10} \cdot (T / \text{K})^5$$

$$\text{at } 170 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}, \quad \alpha / (10^{-6} \text{ K}^{-1}) = -1.281768 + 1.845905 \times 10^{-1} \cdot (T / \text{K}) - 7.519537 \times 10^{-4} \cdot (T / \text{K})^2 \\ + 1.279893 \times 10^{-6} \cdot (T / \text{K})^3 - 1.157627 \times 10^{-10} \cdot (T / \text{K})^4 - 1.368713 \times 10^{-12} \cdot (T / \text{K})^5$$

$$\text{at } 20 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}, \quad U / (10^{-6} \text{ K}^{-1}) = 5.80 \times 10^{-2} - 3.80 \times 10^{-4} \cdot (T / \text{K}) + 1.55 \times 10^{-6} \cdot (T / \text{K})^2 - 1.86 \times 10^{-9} \cdot (T / \text{K})^3$$

CRM5805-aの安定性モニタリングの結果



今後の安定性モニタリング方針

- 認証値（熱膨張率）は銅の物性値である（物理的）

← 物質として銅である限り、変化はしない

- 値付け後10年間程度、特性値の変化がない（実績）

← これまでの保管条件に問題はない

☆ 次回以降の有効期間延長では、

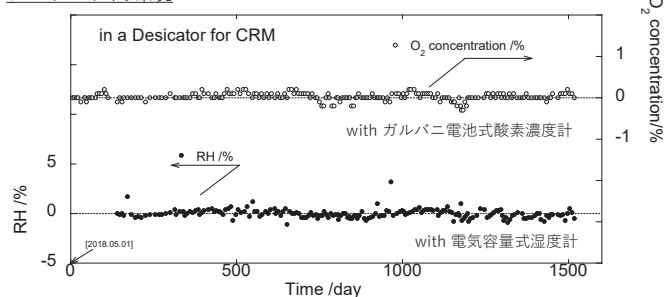
特性値の実測評価から保管状態のモニタリングへ変更

→ 目視による変質の有無の確認（+写真撮影による外観の記録）

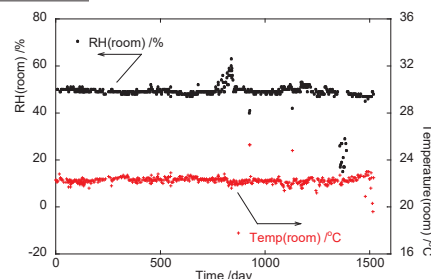
保管環境の記録・管理

（ただし、目視検査により明らかな変質が確認された場合、もしくは深刻な変質が懸念される保管環境における事象が発生した場合は、レーザ干渉式熱膨張計による特性値の実測を行う）

デシケータ内環境



実験室環境



■ まとめ

- CRM5803-a 熱膨張率測定用高純度銅に関して、
 - ・ 認証値の安定性評価のための検証試験(安定性モニタリング)を実施
↓ **安定であると判定**
 - ・ 有効期間の期限を延長
旧) 2024年3月31日 → **新) 2029年3月31日**
 - ・ 継続的な供給体制を維持するため、安定性モニタリングの手法を変更
旧) 特性値の実測評価 → **新) 目視による外観の観察と記録**
新) 保管状態の継続的な管理と記録

■ 補足

- **新しくTMA（熱機械分析装置）を導入しました。**

★島津製作所製 TMA-60【本体】
+低温炉(LTB-60; -150 °C to 600 °C)
+液体窒素自動冷却システム(TAC-60T)
(LN2容器 35 L)

- ・ 試料回り：石英ガラス製
- ・ 試験片形状：Φ8×20 mm以下
- ・ 荷重：(0±5) N
- ・ 分解能：変位0.25 μm/荷重0.1 mN

