

高温熱物性に関する計測標準開発

渡辺 博道

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

研究課題

高温熱膨張率標準物質の開発と供給維持

新規標準物質の開発

既存標準物質の供給維持

パルス通電加熱法による高温熱物性測定法の開発

多段階パルス通電加熱法によるエンタルピー・比熱・全放射率測定

酸化物融体の高温XAFS測定への応用

3次元物体表面へのカーボンナノチューブ（CNT）成長技術の開発

多孔質セラミックス表面への成膜

アルミナ粒子ブラスト処理を用いた金属表面への成膜

高温熱膨張率標準物質の開発と供給維持 ～新規標準物質の認証値の値付け&不確かさ評価～

多結晶アルミナ CRM 5801-a
 供給開始年度：2020年度
 頒布試料形状：30×6×6 mm³
 使用可能温度：293.15 K～1100 K
 頒布予定数：227個
合成石英ガラス CRM 5802-a
 供給開始年度：2022年度
 頒布試料形状：30×6.35×6.35 mm³
 使用可能温度：293.15 K～800 K
 頒布予定数：300個



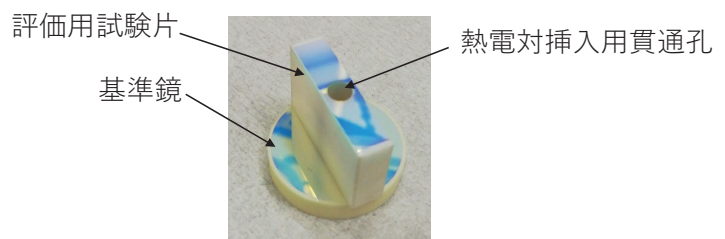
JIS R 1618 「ファインセラミックスの熱機械分析による熱膨張の測定方法」

CRM 5801 多結晶アルミナ標準物質の評価用試験片

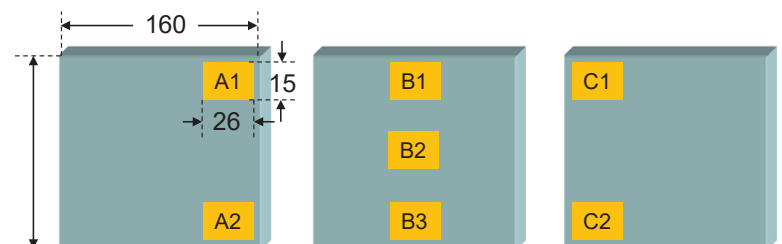
標準物質母材の諸元

材質：アルミナ焼結体
 寸法：160×160×6 mm³
 枚数：3枚（同一ロット）
 純度：99.9 %以上
 比重：3.99 g/cm³

↓ 残材から頒布用試験片作製



母材焼結板3枚からの評価用試験片の切り出し位置（単位 mm）



評価用試験片（光干渉測定用）

呼び寸法：26×6×15 mm³
 測定方向：上記15 mmの辺方向
 測定面間平行度：(0.079～0.211) μm
 測定面間平面度：(0.05～0.087) μm
 測定光反射膜厚：1.767 μm
 個数：7個

標準物質母材の諸元

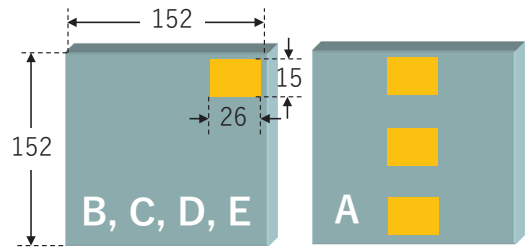
材質 : 合成石英ガラス
 寸法 : $152 \times 152 \times 6.35 \text{ mm}^3$
 枚数 : 5枚 (同一ロット)
 純度 : 不純物濃度が1 ppb以下
 比重 : 2.202 g/cm^3



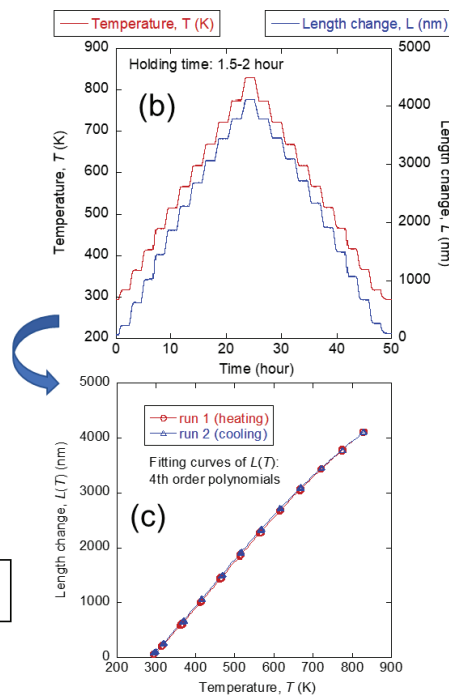
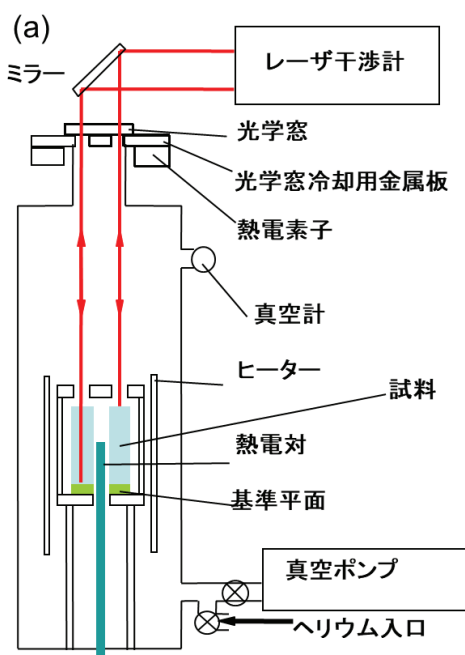
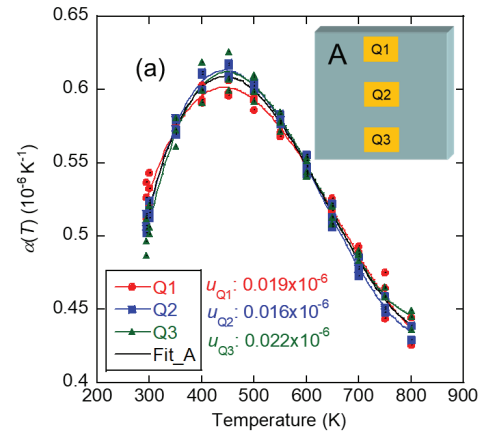
残材から頒布用試験片作製

評価用試験片 (光干渉測定用)

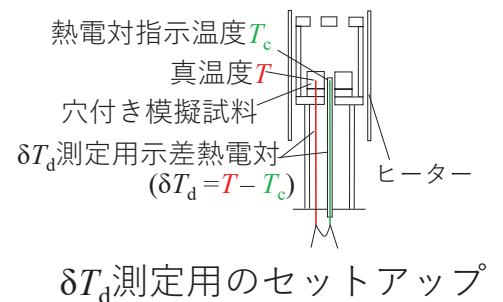
呼び寸法 : $26 \times 6.35 \times 15 \text{ mm}^3$
 測定方向 : 上記15 mmの辺方向
 測定面間平行度 : $(0.01 \sim 0.23) \mu\text{m}$
 測定面間平面度 : $(0.05 \sim 0.10) \mu\text{m}$
 測定光反射膜厚 : $2.813 \mu\text{m}$
 個数 : *7個
 *5個(値付け・均質性評価兼用) + 2個(均質性評価専用)



板Aの3個の試験片の測定から板内均質性を確認

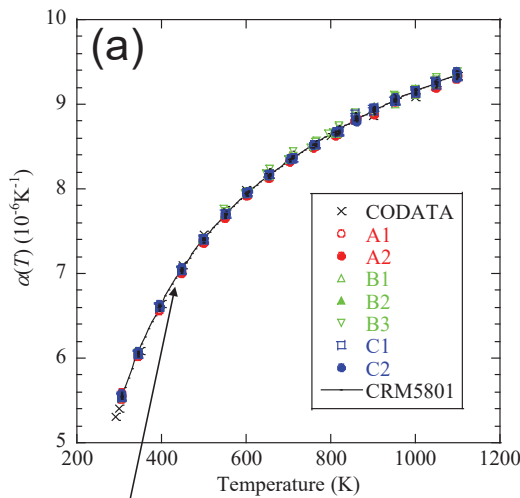


反射膜成膜後の試験片と基準鏡



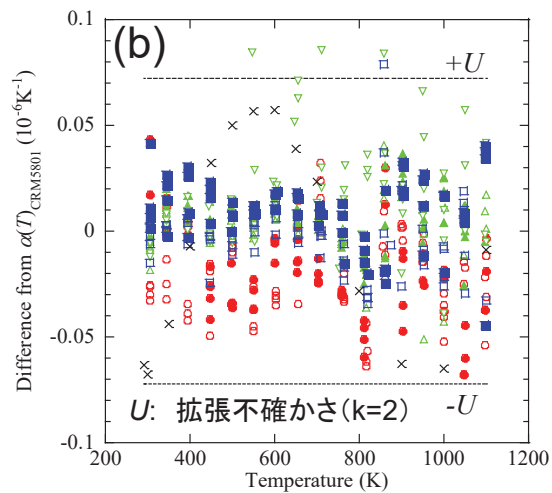
δT_d 測定用のセットアップ

認証値とその導出に用いた測定結果



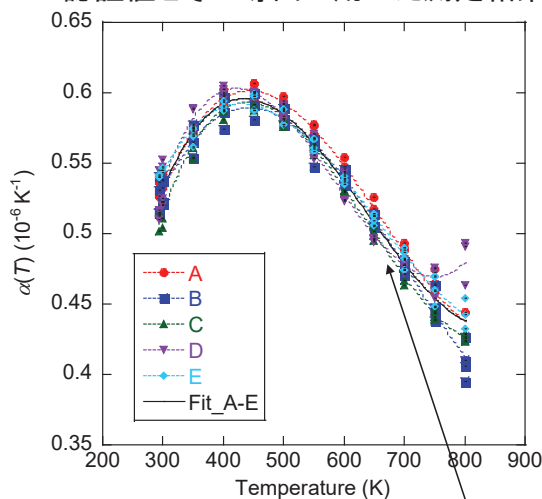
認証値(5次の温度多項式として表式)
7試料の全測定値(476点)から外れ値(11点)を除外した結果に対して最小二乗法を適用して導出

測定結果の認証値からの偏差



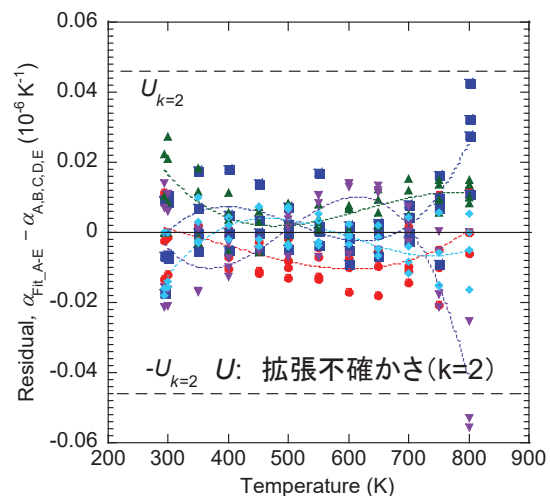
均質性に関する不確かさ: u_{homo}

認証値とその導出に用いた測定結果



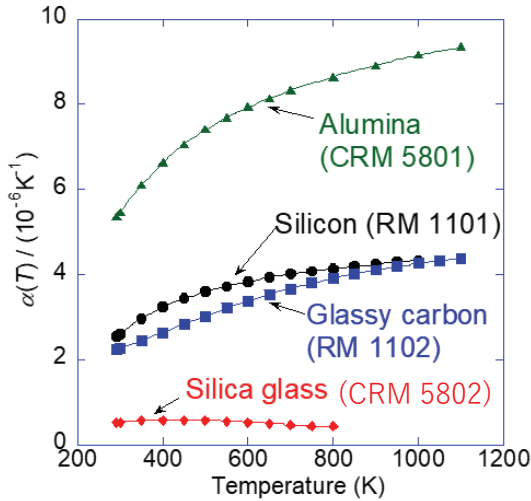
認証値(3次の温度多項式として表式)
5試料の全測定値(240点)から外れ値(17点)を除外した結果に対して最小二乗法を適用して導出

測定結果の認証値からの偏差



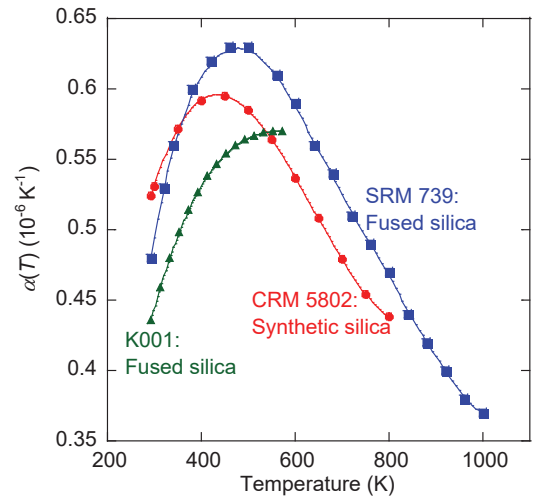
均質性に関する不確かさ: u_{homo}

産総研が頒布する標準物質との比較



産総研の標準物質のみで広い膨張率範囲をカバー

欧米の石英ガラス標準物質との比較



NISTが頒布していたSRM 739と良い一致

高温熱膨張率標準物質の供給維持

～ガラス状炭素の長期的安定性評価～

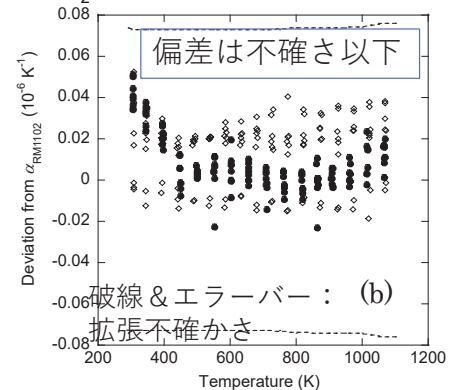
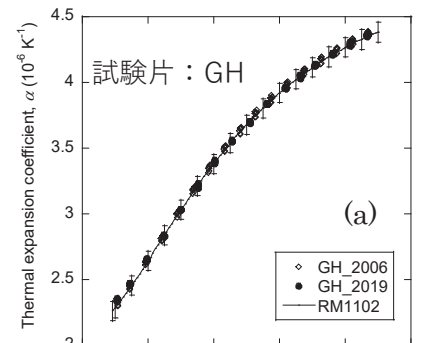
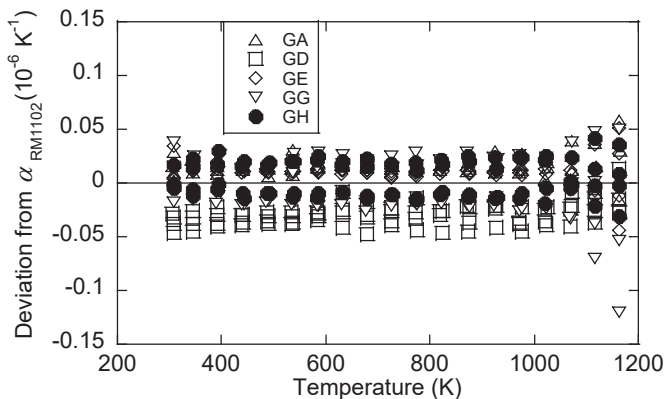
ガラス状炭素 RM 1102-a

供給開始年度：2006年度

頒布試料形状：6×6×10/20 mm³

使用可能温度：293.15 K～1100 K

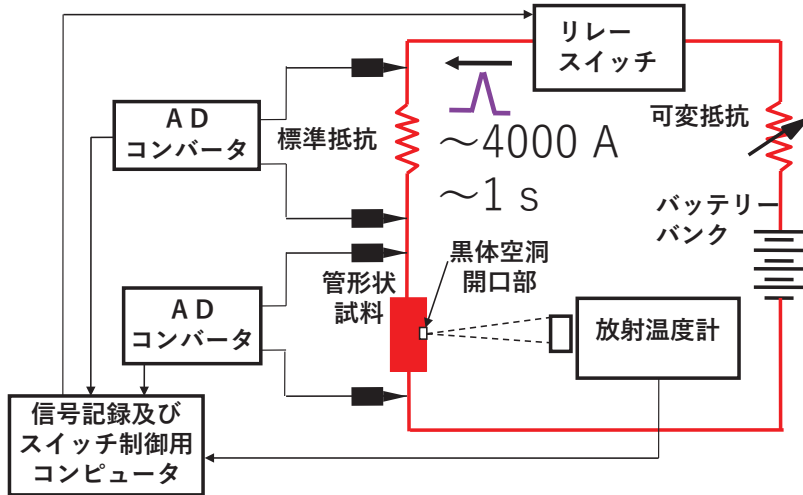
開発時（FY 2006）の評価用試験片の測定値の偏差



パルス通電加熱法による高温熱物性測定法の開発 ～多段階パルス通電加熱法による比熱(エンタルピー変化)・全放射率測定～

パルス通電加熱法の古典的なシステム

A. Cezairliyan, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 74A:65 (1970).



測定物性

比熱 (エンタルピー変化)

全放射率

電気抵抗率

↓産総研による改良↓

熱拡散率 (熱伝導率) ← + LF法

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

熱膨張率 ← + シャドーグラフ法

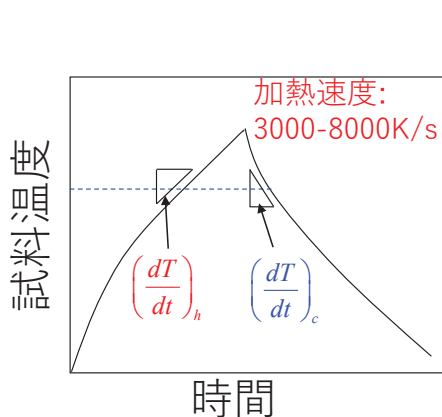
H. Watanabe and Y. Yamashita, *Proc. 32nd Jpn. Symp. Thermophys. Prop.*, (2011) A108.

現在の課題

比熱・全放射率の測定正確性向上

ジュール熱 ≡ エンタルピー変化 + 熱放射

古典的パルス通電加熱法による放射率測定の問題点



比熱

$$c_p(T) = \frac{VI}{m(dT/dt)_h \left[1 - \frac{(dT/dt)_c}{(dT/dt)_h} \right]}$$

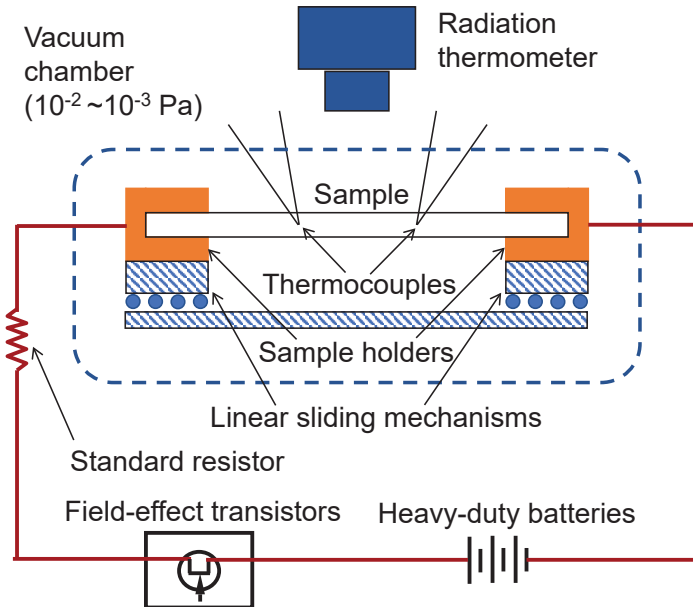
全放射率

$$\varepsilon_{ht}(T) = \frac{VI}{A\sigma_{SB}(T^4 - T_e^4) \left[1 - \frac{(dT/dt)_h}{(dT/dt)_c} \right]}$$

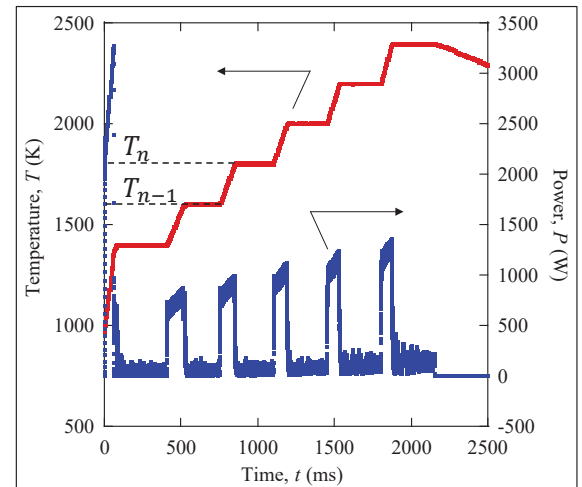
問題点

- ・ 同一温度における温度変化率測定が困難
- ・ 冷却時の試料温度分布の不均一化

多段階パルス通電加熱法の装置



FETゲート電圧の高速フィードバック制御による
温度の階段状時間変化



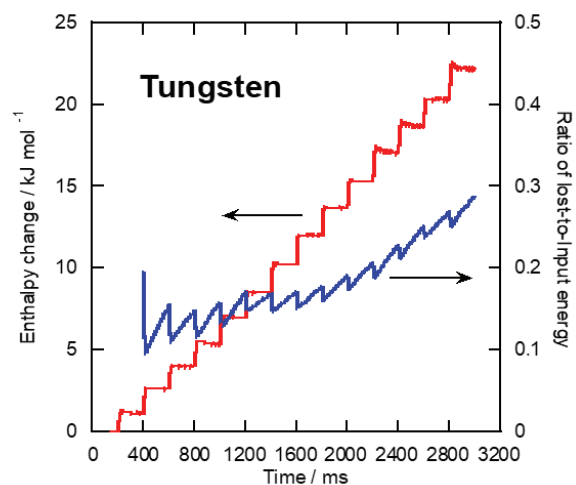
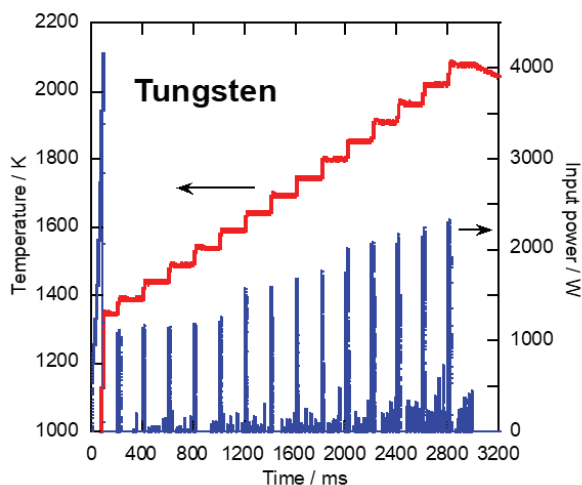
定常温度間のエンタルピー変化から比熱を導出

$$\Delta H_n = H(T_n) - H(T_{n-1}) \rightarrow$$

$$C_p = \frac{dH}{dT}$$

多段階パルス通電加熱法による測定結果 1

試料：タングステン&モリブデン丸棒 ($\phi 2 \times 100$ mm)
温度制御ステップ数：15点
温度ステップ保持時間：200 ms

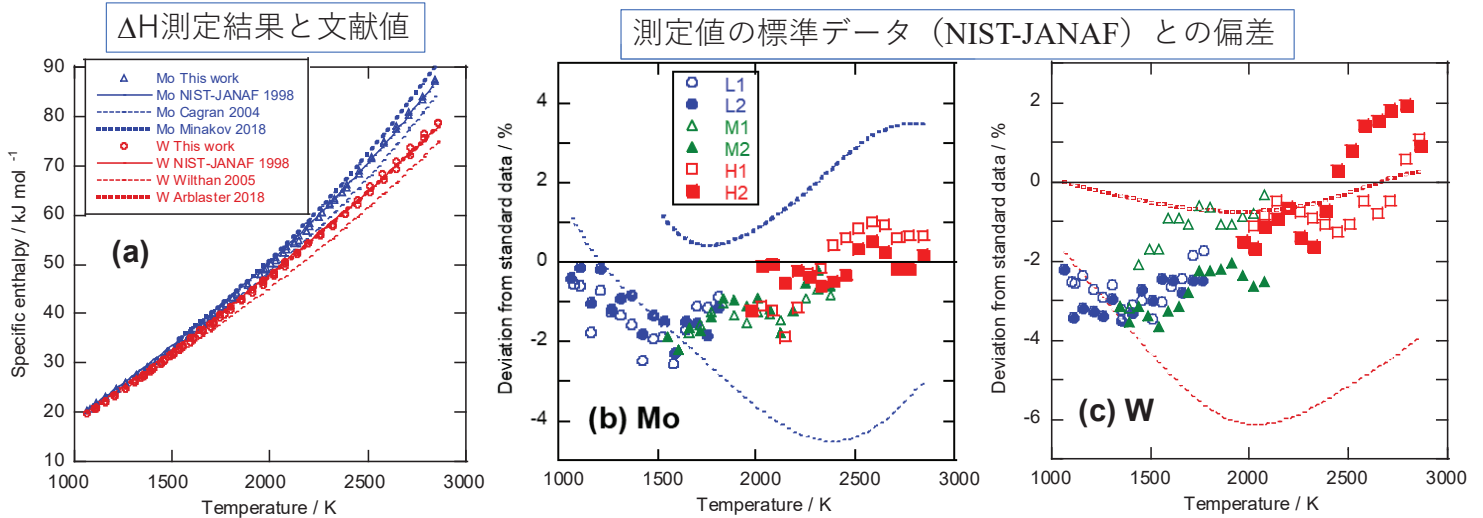


利点

- ・ 冷却時（温度分布不均一）の測定が不要
- ・ 温度変化率の測定が不要 ← 温度ステップ間のエンタルピー変化を測定

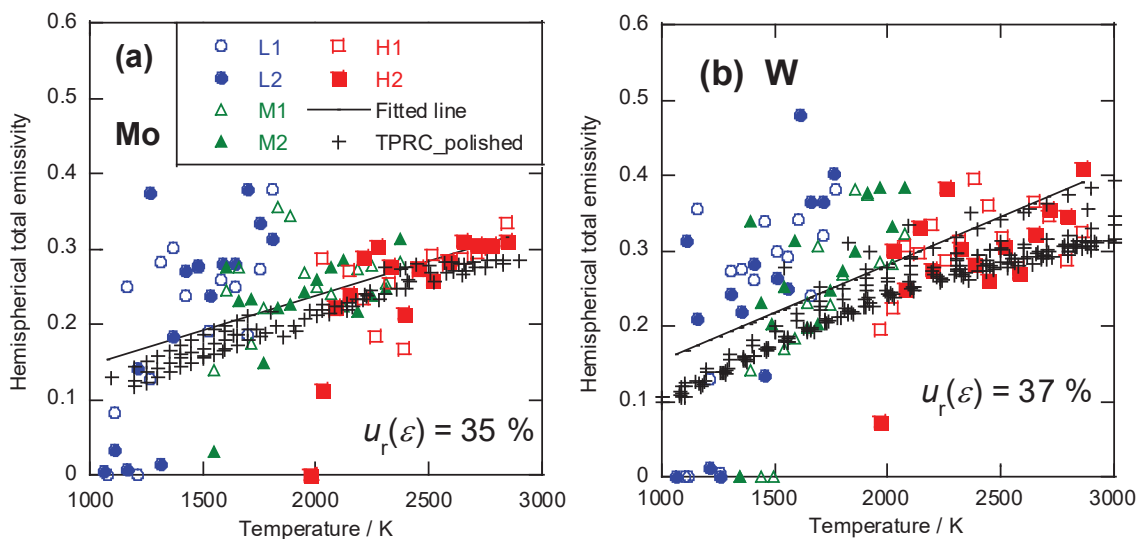
H. Watanabe *et al.*, *Thermochim. Acta*, **693** (2020) 178763.

多段階パルス通電加熱法による測定結果 2 ～エンタルピー変化～



- ・標準データとの偏差は測定に関する拡張不確かさの範囲内
- ・1500 K近傍の測定値と標準データとの偏差が比較的大きい

多段階パルス通電加熱法による測定結果 3 ～半球全放射率～

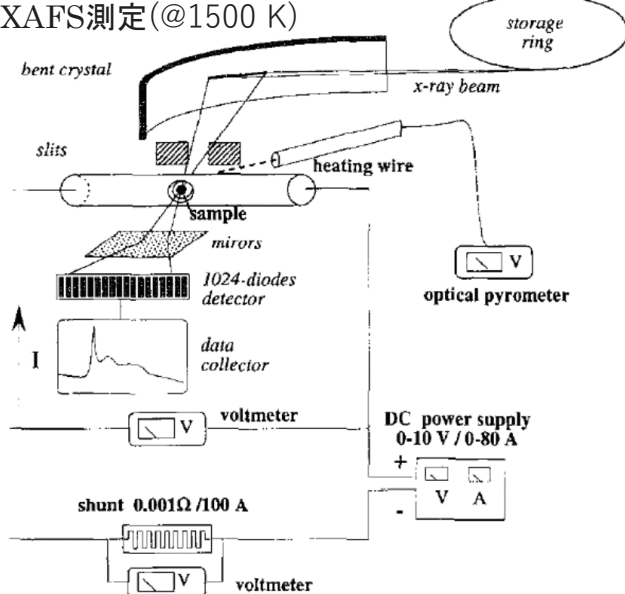


- ・2000 K以下の低温域の測定値が大きくばらつく
- ・高温域の測定値は標準データ (TPRC)と良い一致

パルス通電加熱法による高温熱物性測定法の開発 ～酸化物溶融体の高温XAFS測定への応用～

過去の測定例

穴開き金属線型セルを用いた溶融 GeO_2
透過XAFS測定(@1500 K)



日本原子力研究開発機構、東北大、福井大との共同研究

最終的な目標：

溶融酸化ウラン（核燃料）の構造・物性評価

シンクロトロン放射光源：SPring-8

試料加熱溶融手段：

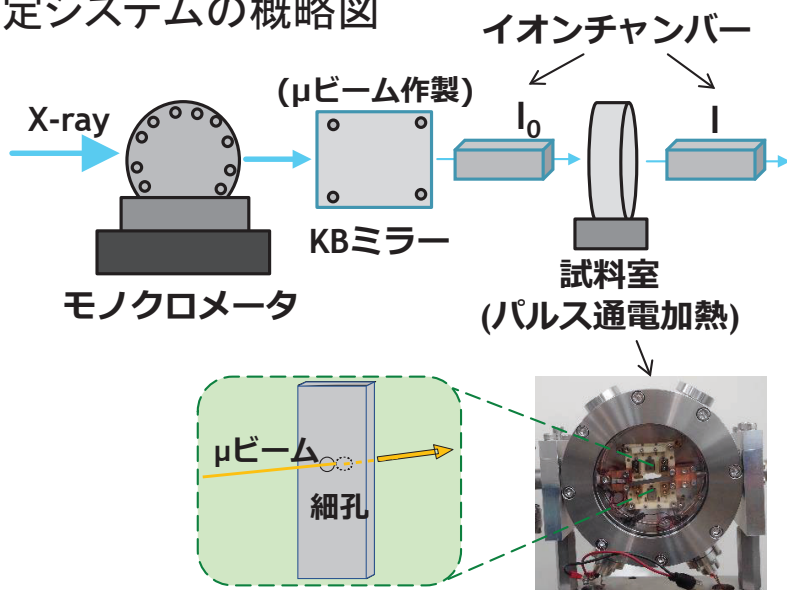
試料を装填したタングステン製試料セルをパルス通電加熱により高速加熱保持

現在の模擬試料：ジルコニア

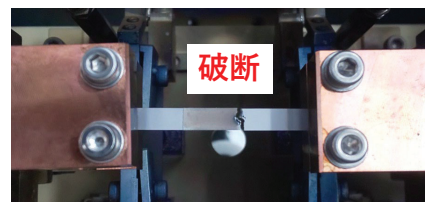
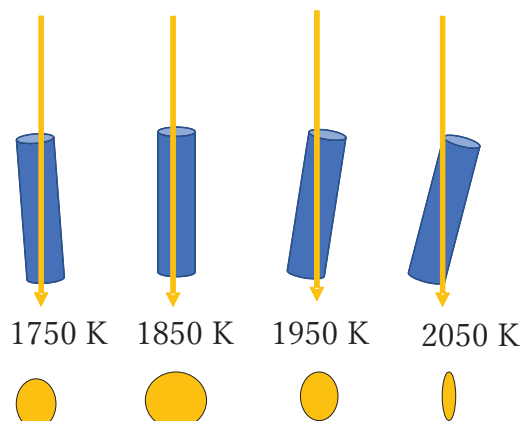
F. Farges et al., *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **101** (1995) 493.

パルス通電加熱法による高温熱物性測定法の開発 ～パルス通電加熱と高温XAFSの統合～

測定システムの概略図



問題：熱歪み/膨張によるセルの変形/破断



3次元物体表面へのCNT成長技術の開発

CNT製黒化膜の成膜方法

- (1) CNT分散溶媒をスプレー塗布 → 現在の一般的施工方法
- (2) 垂直成長配向体 → 最も高い放射率と使用波長範囲を実現

適用波長範囲

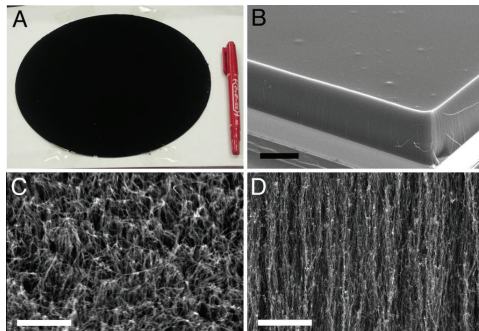
紫外波長からミリ波長

適用温度範囲

不活性雰囲気／真空：
40～1600 K(2300 K)

大気中：

80～800 K

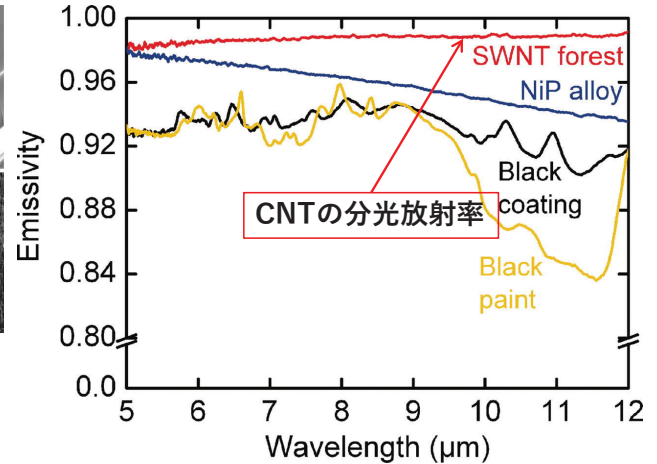


8インチSiウエハー状に成長させたCNTの配向体(膜厚:約0.5 mm)

K. Mizuno et al., PNAS, 106 (2009) 6044.



各種黒化膜の分光放射率

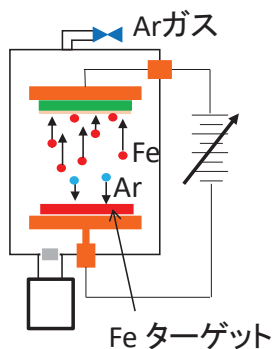


3次元物体表面へのCNT成長技術の開発

～金属への触媒担持層の成膜方法～

一般的な成膜方法：

乾式法（真空蒸着/スパッタリング）



利点：

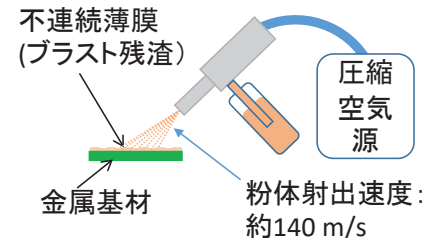
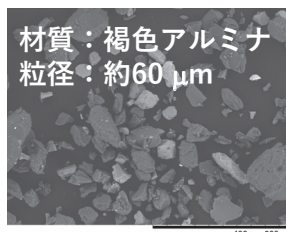
- 触媒層の厚さを制御可能
⇒単/多層の作り分け可能
- 基板との密着性が強固
⇒触媒の混入が少ない

欠点：

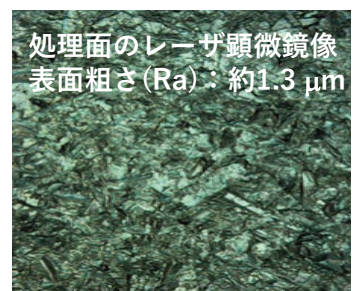
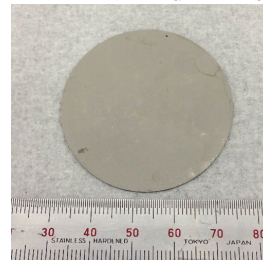
- 高コスト
- 空洞内壁等の複雑な3次元物体表面への製膜が困難

アルミナ粒子ブラスト処理による

触媒担持層の成膜方法

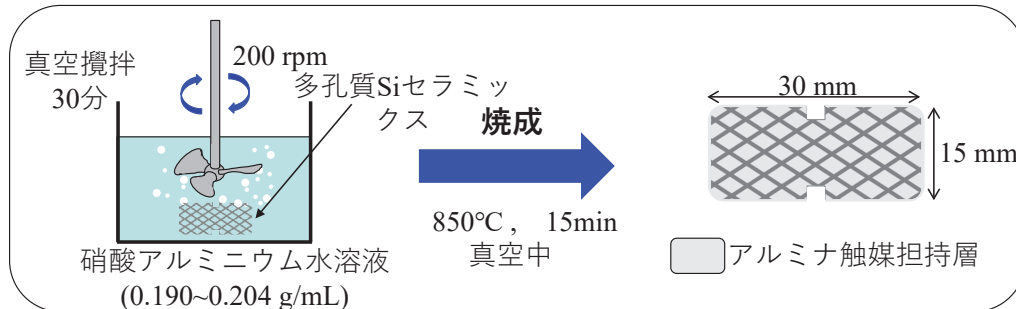


ブラスト処理後W基板

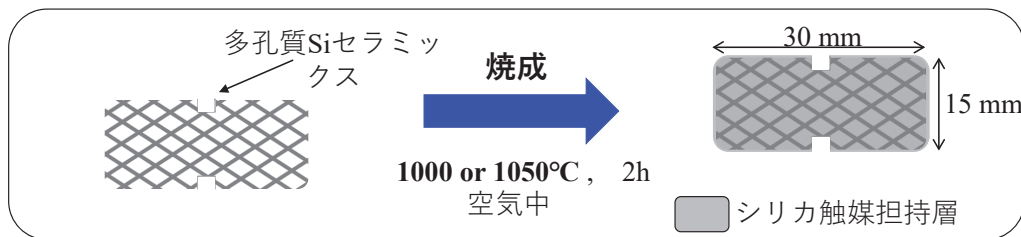


3次元物体表面へのCNT成長技術の開発 ～多孔質セラミックスへの触媒担持層の成膜方法～

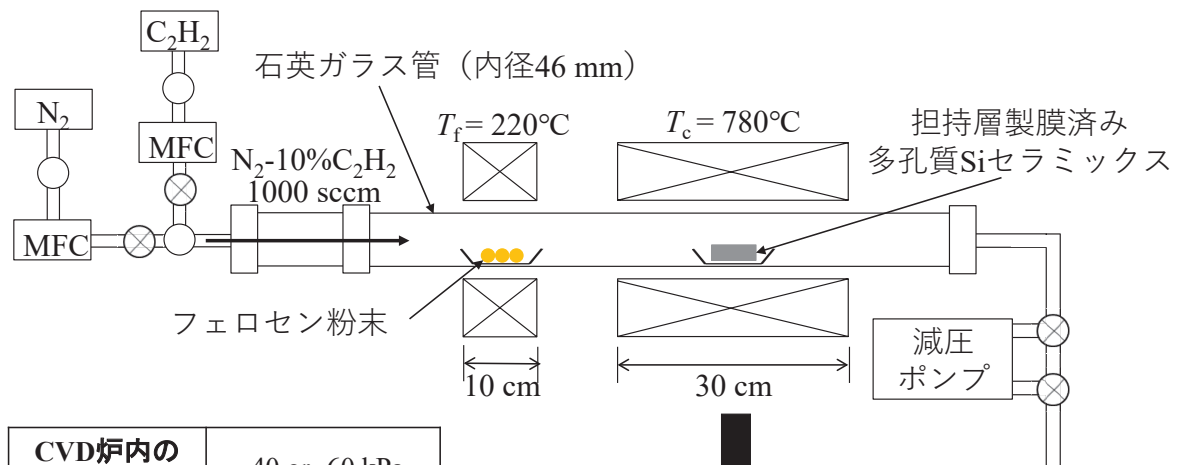
湿式法によるアルミナ担持層形成



基板の熱酸化による担持層形成



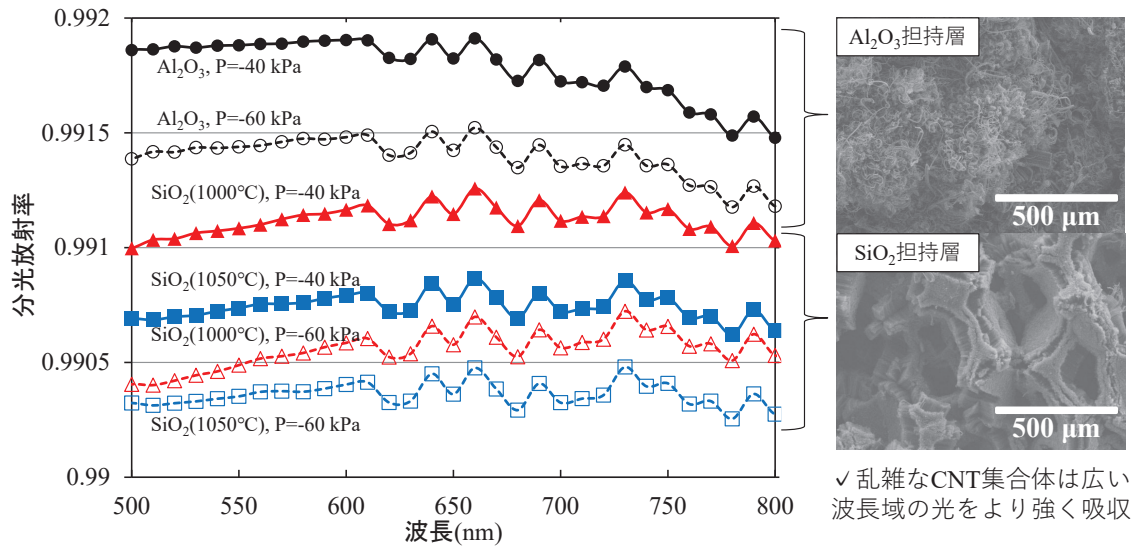
3次元物体表面へのCNT成長技術の開発 ～減圧雰囲気中での浮遊触媒CVD法によるCNT成膜～



CVD炉内のゲージ圧力	-40 or -60 kPa
成長時間	10 min

成膜最適条件の評価方法
SEM・EDS・TEM測定 (微細構造観察)
分光放射率測定 (黒体評価)
ラマン分光測定 (結晶性評価)

3次元物体表面へのCNT成長技術の開発 ～セラミックス多孔質体表面に成膜したCNTの分光放射率～



- 触媒担持層によらず、CVDガス圧力の増加に伴い放射率が高くなった。
- CVDガス圧力によらず、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2(1000^\circ\text{C}) \cdot \text{SiO}_2(1050^\circ\text{C})$ の順に放射率は高い