

論文

熱機械分析装置による固体物質の熱膨張測定に関する ラウンドロビン試験

渡辺博道, 西本右子, 加藤英幸, 小棹理子, 川路 均, 木村隆良, 古賀信吉,
澤田 豊, 清水由隆, 山崎淳司, 吉田博久, 山田修史

(受取日: 2008年3月10日, 受理日: 2008年3月31日)

Round-Robin Test for Measurement of Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analyzer

Hiromichi Watanabe, Yuko Nishimoto, Hideyuki Kato, Riko Ozao, Hitoshi Kawaji,
Takayoshi Kimura, Nobuyoshi Koga, Yutaka Sawada, Yoshitaka Shimizu,
Atsushi Yamazaki, Hirohisa Yoshida, and Naofumi Yamada

(Received March 10, 2008; Accepted March 31, 2008)

A round-robin test of the thermal expansion measurement for solid materials using thermal mechanical analysis (TMA) has been carried out. Fourteen participating laboratories of the test have measured linear expansion coefficients of single crystalline silicon and glass-like carbon, both of which have been established as the thermal expansion standard materials by the National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), in the temperature range from room temperature to 1000 K. For both sample materials, the average data of linear expansion coefficients measured by all the participants were less by over 5% than the corresponding reference data determined by AIST using the interferometric dilatometer. The analysis of all experimental results reveals that the measurement uncertainty of the results was mainly due to the reference samples used in the calibrations of TMA. To improve the accuracy of the measurement, it is very important to use reference samples having the same dimensions as the sample and similar characteristics for thermal expansion of the sample.

Keywords: round robin test; calibration; reference material; TMA; thermal expansion; silicon; glass-like carbon

1. はじめに

現在, 固体物質の熱膨張測定に一般的に使用される装置は熱機械分析装置 (TMA) であり, 多くの研究機関・試験所に市販装置が広く普及している。TMA を用いて正確に熱膨張を測定するためには, 適切な装置の校正や運用を行う事が重要である。それゆえ, 現在, 日本工業規格 (JIS) から TMA による熱膨張測定に関して測定規格が 8 本発行され

ている。¹⁻⁸⁾ 一般的な TMA 使用者が行う熱膨張率測定の正確さを向上させるためには, 測定装置の性能と測定規格の改善を行うことが重要である。測定装置や測定規格の改善を行う上で, 一般的な TMA 使用者の測定能力や問題点をラウンドロビン試験 (RRT) により把握することは非常に重要である。そこで, 日本熱測定学会標準化作業グループと産業技術総合研究所 (AIST) は, TMA による固体物質の熱膨張率測定に関する RRT を共同で実施した。

Table 1 Details of measurements by the participants.

Participant	Apparatus maker	Apparatus model	Measurement type	Reference sample	Thermo-couple	Temperature correction*
Company						
C1	SII	TMA/SS6100	Total	Silica	K type	Done
C2	Shimadzu	TMA-60	Total	Silica	Unknown	Not done
C3	Rigaku	TMA8310	Differential	Silica	Platinel	Done
C4	Ulvac-Riko	DL-9600	Total	Silica	R type	Done
C5	Bruker AXS	TD5010SA	Differential	Silica	R type	Done
C6	Mettler Toledo	TMA/SDTA841e	Total	Silica	Unknown	Not done
C7	SII	TMA6100	Total	Silica	K type	Not done
C8	SII	TMA/SS6100	Total	Silica	K type	Done
University						
U1	Rigaku	TMA8310	Differential	Silica	Platinel	Not done
U2	Rigaku	TMA8310	Differential	Silica	Platinel	Done
U3	SII	TMA100	Total	Silica	Unknown	Not done
U4	SII	TMA120	Total	Silica	K type	Not done
Testing lab.						
O1	Bruker AXS	TD5010	Differential	Silica	Platinel	Not done
O2	PerkinElmer	TMA7	Total	Sapphire	K type	Not done

* Temperature correction using displacement changes caused by melting transitions of pure materials.

2. ラウンドロビン試験

2.1 試料

AISTでは、熱膨張測定用の標準物質として単結晶シリコン（標準物質番号：RM 1101）とガラス状炭素（標準物質番号：RM 1102）の直方体を有償頒布している。^{9,10} 両物質は、等方的な熱膨張特性を持つと共に熱履歴に対しても安定であるため、熱膨張率標準物質に適している。¹⁰ 今回のRRTでは、参加した全試験室に測定試料として上記2種類の標準物質を1個ずつ配付した。配付試料の形状は、シリコンが4.5 mm×4.5 mm×10 mm、ガラス状炭素が6 mm×6 mm×10 mmの正四角柱であり、4.5 mm角もしくは6 mm角の正方形面で挟まれた長さ10 mmの面間隔を測定箇所規定した。両試料共に、機械加工により測定面間の平行度公差を25 μm以下とした。上記標準物質の線膨張係数 $\alpha(T)$ の参照値は、AISTが開発したレーザ干渉式熱膨張計^{11,12}を用いて高精度に決定した。本RRTに参加した試験室へは、両標準物質の参照値を伏せた上で試料を配付した。

2.2 測定条件と報告項目

今回のRRTに参加した試験室に対しては、下記条件での測定を依頼した。

- (1) 装置の校正：通常業務で行う方法で校正
- (2) 測定温度範囲：室温～1000 Kまたはその温度範囲内で測定可能な温度域
- (3) 測定雰囲気：窒素ガスまたは不活性ガス（流量は使用する装置の推奨値）

- (4) 昇温速度：5 K min⁻¹（測定は昇温時に実施）
- (5) 参照試料及び参照値：通常業務で使用するもの。
- (6) 測定回数：1個の試料に対して3回
- (7) 測定データの形式：試料長さ又は膨張量の温度に対する点列データ
- (8) 測定時のデータ収録頻度：6回 min⁻¹以上

2.3 ラウンドロビン試験へ参加した試験室

今回のRRTでは、日本熱測定学会誌「熱測定」2006年3月号に参加者募集の告知を行い、TMAの装置メーカーを含む民間企業8社、大学4校、公的試験所2所の計14試験室が参加した。いずれの試験室の担当者も日本熱測定学会に加盟しており、TMAによる熱膨張率測定に関して豊富な経験を持っていた。Table 1に、各試験室が用いた装置や装置校正方法等に関する情報を提示する。使用された装置は、全て市販のTMAであり、代表的な国内外7社の製品であった。測定方式としては、9試験室が全膨張式、5試験室が示差膨張式であった。装置校正に用いた参照試料については、13試験室が石英ガラス、残りの1試験室が単結晶アルミナ（サファイア）を採用している。試料温度は、5試験室がK型熱電対、4試験室がPlatinel熱電対、2試験室がR型熱電対を用いて測定したとの報告があったが、残りの3試験室からは使用熱電対の種類について報告がなされなかった。試料温度と熱電対の温度指示値に生じる偏差を考慮して、6試験室は純物質の融解に伴う寸法変化を利用した温度補正を行っている。測定雰囲気にについては、12試験室が窒素、

U4とO1の2試験室がアルゴンを使用している。また、雰囲気ガスの流量は50～500 mL min⁻¹、検出棒の加圧量は0.01～0.1 Nの範囲であった。全試験室の検出棒の材質は石英ガラスである。

3. 結果

3.1 線膨張係数の導出

各試験室において1個の試料について3回の測定を行ったが、シリコンとガラス状炭素試料どちらについても多くの試験室で1回目と2回目以降の測定結果との間に大きな偏差が生じた。このような偏差は、熱膨張測定ではしばしば生じる現象であり、試料もしくは装置部材の残留歪みや試料と検出棒の間に塵が挟まれていた事等が原因と考えられる。このような影響を排除するため、本RRTでは2回目と3回目の測定結果のみを試験室間での比較対象とした。今回のRRTでは、各試験室の測定結果から下記の定義で表される線膨張係数 $\alpha(T)$ を導出し比較した。

$$\alpha(T) = (dL/dT)/L_0 \quad (1)$$

式中の L_0 は測定開始温度における試料長さ、 dL/dT は温度 T における試料長さ L の温度微分を表す。各試験室の dL/dT の値は、測定された L と T の点列データから最小自乗法により L の実験結果を近似する温度の5次多項式を導出し、その多項式を温度微分することにより決定した。したがって、各試験室の $\alpha(T)$ 測定結果の近似関数は全て温度の4次多項式である。 L の近似多項式の次数を5次とした理由は、次数を5以上にすることで各試験室の近似多項式の相関係数 R が全て0.9999以上に統一できるためである。また、各試験室の結果の最小自乗近似は、重み付けを行わない標準的なアルゴリズムにより行った。

3.2 単結晶シリコン

各試験室のシリコンに関する2回目と3回目の $\alpha(T)$ の測定値を温度に対してプロットした図をそれぞれFig.1(a)とFig.1(b)に示す。各試験室の $\alpha(T)$ は3.1節に記述した測定結果を近似する温度の4次多項式を用いて300 Kから50 K毎に1000 Kまで導出した。ただし、図中には各試験室の測定温度範囲に含まれる点のみをプロットしてある。図中の実線はAISTが決定した参照値を表す。また、実線を挟む2本の破線は参照値の拡張不確かさ(包含係数 $k=2$)の範囲を表している。測定値の参照値に対する偏差の平均は、2回目の測定では $-1.6 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (-3.9%)、3回目の測定では $-2.4 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (-6.1%)であった。試験室間での結果の標準偏差は、2回目の測定が $3.1 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (8.1%)、3回目の測定が $3.4 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (9.0%)であった。

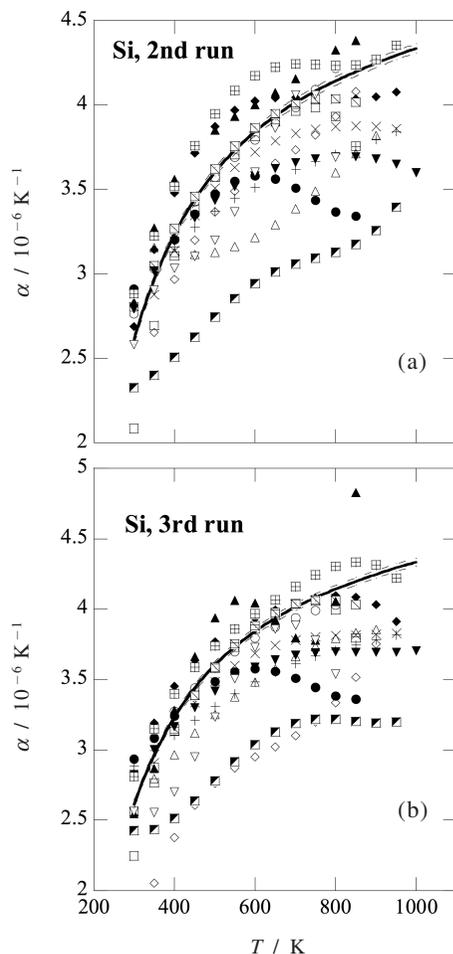


Fig.1 Linear expansion coefficients of silicon as a function of temperature obtained in the (a) second and (b) third measurement runs. Symbols in this figure represents as follows; AIST: solid line, C1: ○, C2: △, C3: ×, C4: +, C5: ◆, C6: ●, C7: □, C8: ◻, U1: ▲, U2: ▼, U3: ◇, U4: ▽, O1: 田, O2: 𠮟.

3.2 ガラス状炭素

各試験室のガラス状炭素に関する2回目と3回目の $\alpha(T)$ の測定値を温度に対してプロットした図をそれぞれFig.2(a)とFig.2(b)に示す。各試験室の $\alpha(T)$ はシリコンと同様に測定結果を近似する4次多項式を用いて300 Kから50 K毎に1000 Kまで導出した。ただし、図中には各試験室の測定温度範囲に含まれる点のみをプロットしてある。図中の実線はAISTが決定した参照値を表す。また、実線を挟む2本の破線は参照値の拡張不確かさ($k=2$)の範囲を表している。測定値の参照値に対する偏差の平均は、2回目の測定で

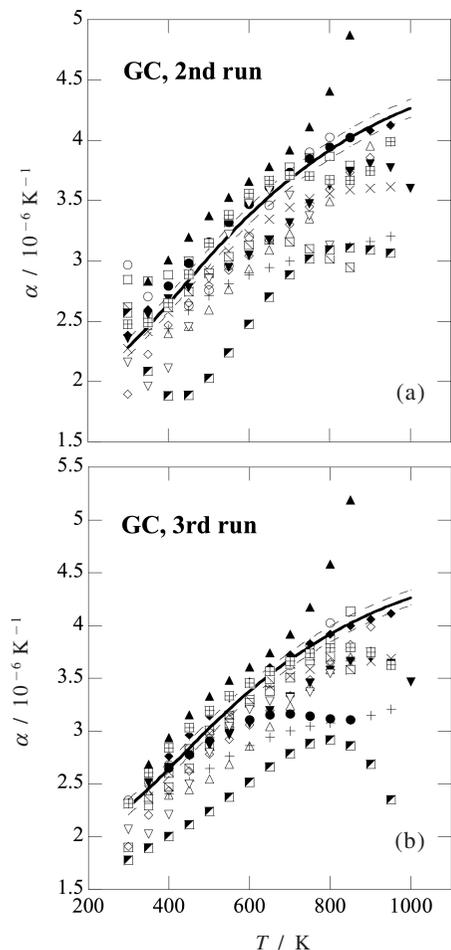


Fig.2 Linear expansion coefficients of glass-like carbon as a function of temperature obtained in the (a) second and (b) third measurement runs. Symbols are the same as those in Fig.1.

は $-1.9 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (-4.9%), 3 回目の測定では $-2.4 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (-6.7%) であった。試験室間での $\alpha(T)$ の標準偏差は, 2 回目の測定が $3.7 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (11%), 3 回目の測定が $3.6 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (10%) であった。

4. 考 察

TMA を用いた熱膨張測定に関する米国の測定規格の制定作業時に行われた 8 試験室が参加した RRT では, $\alpha(T)$ の大きさが $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である物質の測定における試験室間の測定値の標準偏差は 12% であった。¹³⁾ 今回の RRT で行った単結晶シリコンとガラス状炭素の測定値についての試験室間の標準偏差はどちらも 11% 以下であり,

米国で行われた RRT の結果よりも小さかった。それゆえ, 今回の試験室間の結果のばらつきは妥当な大きさと見なせる。しかし, 全試験室の測定値の平均が参照値に対して 5% 以上も低い結果となった事を考慮すると, 測定精度に関して向上の余地があると言える。測定精度を向上させるためには, 測定結果の主要な不確かさ要因を明らかにすることが重要である。そこで, 測定に影響を与えたと考えられる不確かさ要因に関して考察を行った。

4.1 参照試料の影響

今回の RRT では参照試料については各試験室の裁量に任せため, 使用された参照試料の形状・寸法, 物質の種類, 作製条件, 熱履歴, 母材からの切り出し方向等は試験室間で異なる。このことが試験室間での測定結果のばらつきに関連している可能性がある。4 本の JIS 規格^{3-5,8)} は参照試料の形状・寸法を試料と同じにすることを推奨しており, 参照試料の形状・寸法が測定結果に影響を与えることが知られている。シリコンとガラス状炭素それぞれについて, 2 回目と 3 回目の平均値の参照値からの偏差を温度に対してプロットした図を Fig.3(a) と Fig.3(b) に示す。これらの図を概観すると, 試験室 O2 の測定値の偏差が他の試験室よりかなり大きい事が判る。試験室 O2 とその他の試験室の測定方法を比較すると, 試験室 O2 のみが参照試料として単結晶アルミナ (サファイア) を用い, 他の試験室は全て石英ガラスを用いている。従って, 参照試料の物質の違いが試験室 O2 と他の試験室との測定結果の違いを生じさせた可能性を指摘できる。White は, 熱膨張特性の安定性や等方性を考慮した場合, 石英ガラスと単結晶アルミナは参照試料として理想的な物質ではないと指摘している。¹⁴⁾ 彼は, 室温の石英ガラスの $\alpha(T)$ の値は作製条件や熱履歴の違いによって $0.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \sim 0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ の範囲で異なること述べている。¹⁴⁾ 実際, 日本石英硝子が製造した不純物濃度や製法が異なる 7 種類のグレードの石英ガラスの $\alpha(T)$ を $223 \sim 523 \text{ K}$ の温度範囲について AIST が測定した結果, 種類により最大 $0.08 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 異なっていることが実際に確認された。¹⁵⁾ 一方, 単結晶アルミナの $\alpha(T)$ は, 結晶の対称軸に対して垂直方向と平行方向で約 10% 異なるという異方性を持つ。¹⁴⁾

本 RRT における参照試料の影響を評価するため, ガラス状炭素の $\alpha(T)$ を各試験室が異なる参照試料を用いて測定した場合の結果群 (第 1 群) と全試験室が同じ参照試料を用いて測定した場合の結果群 (第 2 群) について比較を行った。第 1 群として, Fig.3(b) に示すガラス状炭素の 2 回目と 3 回目の測定結果の平均値の参照値からの偏差群を選択した。ここで, $\alpha(T)$ の測定値ではなく参照値からの偏差を比較対象とした理由は, $\alpha(T)$ の温度依存性の影響を比較結果

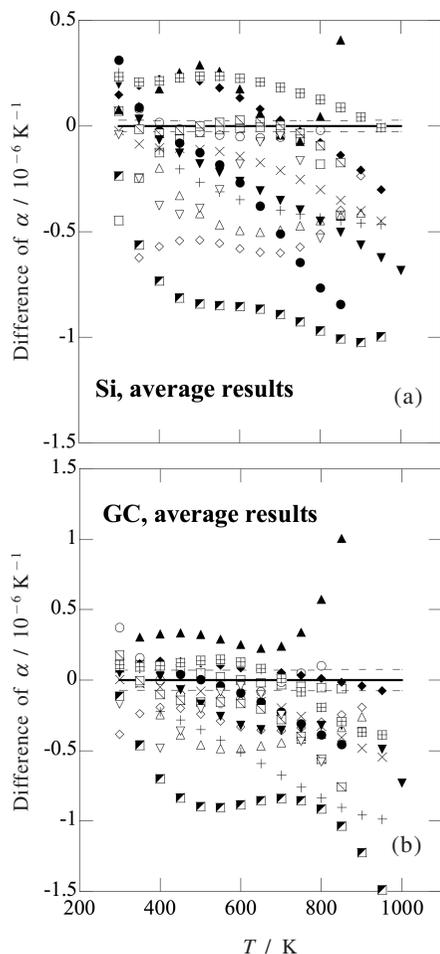


Fig.3 Deviations of the average data of the linear expansion coefficients obtained in the second and third runs from the reference data of (a) silicon and (b) glass-like carbon. Symbols are the same as those in Fig.1.

から排除するためである。一方、第2群は以下の手順にて導出した。各試験室に配ったシリコン試料は全て同一形状・寸法で同じ $\alpha(T)$ の参照値を持つ。それゆえ、今回のシリコン測定を参照試料測定と見なすことにより、全試験室が同一の参照試料を使用した場合のガラス状炭素の測定値群を得ることができる。具体的には、次式を用いてシリコンを参照試料とした場合の測定結果を得ることができる。

$$\alpha_{GC,t} = \alpha_{GC,m} - (\alpha_{Si,m} - \alpha_{Si,t}) \quad (2)$$

式中の $\alpha_{GC,t}$ はシリコンを参照試料として再導出したガラス状炭素の線膨張係数、 $\alpha_{GC,m}$ は最初に報告された石英ガラス

またはサファイアを参照試料として測定されたガラス状炭素の線膨張係数、 $\alpha_{Si,m}$ は最初に報告された石英ガラスまたはサファイアを参照試料として測定されたシリコンの線膨張係数、 $\alpha_{Si,t}$ はAISTが決定したシリコンの参照値である。したがって、Fig.3(a)に示したシリコンに関する測定値の参照値からの偏差が(2)式の右辺の括弧内の項の値に対応している。このようにして導出したガラス状炭素の $\alpha(T)$ と参照値からの偏差を温度に対してプロットした図をFig.4(a)とFig.4(b)にそれぞれ示す。第1群を表すFig.3(b)と第2群を表すFig.4(b)を比較すると、参照試料をシリコンに統一することで試験室間の結果のばらつきが顕著に減少していることが判る。次に、第1群と第2群に関してデータ間に対応がある2群t検定を実施した結果、99%信頼度(検定統計量 $p < 0.005$)で有意差があることが示された。全試験室の測定値の参照値からの偏差の平均値は、参照試料をシリコンに変更することによって $-2.1 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (-5.8%)から $1.0 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ (0.49%)へ大きく減少した。このことは、参照試料をシリコンに変更することによって全試験室の測定値の平均は参照値の拡張不確かさの範囲内で一致したと見なせる。また、試験室間で得られた結果の標準偏差に関しても参照試料をシリコンに変更することによって $3.5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (10%)から $2.0 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (6.0%)へ減少した。特に大きく参照値から外れていた試験室O2の測定値は、参照試料をシリコンに変更することにより参照値と良く一致した。これらのことから、本RRTにて報告された測定結果の主要な不確かさは、装置や測定手順ではなく参照試料やその使い方に起因すると考えられる。全試験室は4本のJIS規格^{4,6-8)}が推奨する石英ガラスまたは単結晶アルミナを参照試料に用いて測定を行ったが、今回のRRTの結果はシリコンを参照試料に用いた方がガラス状炭素の $\alpha(T)$ を正確に測定できることを示している。熱膨張測定に関するJIS規格¹⁻⁸⁾や文献¹⁶⁾から総合的に判断すると、理想的な参照試料は試料と同一形状・寸法であると共に試料と同様の熱膨張特性を持つ物質である。実際、今回用いたガラス状炭素試料とシリコン試料の長さは等しいと共に熱膨張特性は互いに類似しており、一方を測定する上で他方を参照試料として用いる事は理想的である。

4.2 熱電対指示温度の補正の影響

通常のTMAでは、試料と試料温度測定用熱電対は接触していないため、試料の温度と熱電対指示温度の間には偏差があると考えられる。そこで、4本のJIS規格^{3,4,7,8)}では純金属を挟んだ2個1組の試料の熱膨張測定を行い、その金属の融点において生じる急激な寸法変化を検出することで熱電対指示温度を補正することが推奨されている。今回のRRTに参加した試験室の中では、6試験室(C1, C3, C4,

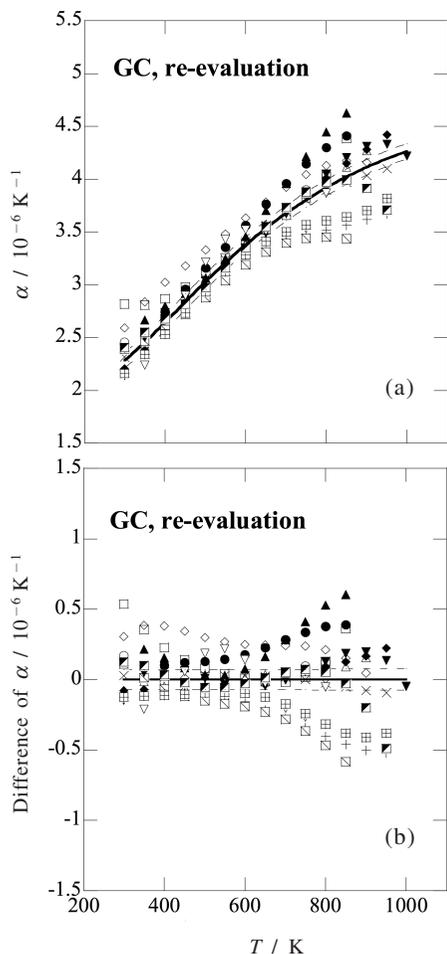


Fig.4 Plots of (a) linear expansion coefficients of glass-like carbon determined by using the silicon sample as the reference in the calibration and (b) their deviations from the reference data against temperature. Symbols are the same as those in Fig.1.

C5, C8, U2) がその補正を行っている。この補正の有無によって生じる測定結果への影響を評価するため、補正を行った6試験室の測定結果群と補正を行わなかった8試験室の測定結果群に対して独立2群t検定を行った。検定に用いたデータは、前節と同様にガラス状炭素の2回目と3回目の平均測定値の参照値に対する偏差である。ただし、参照試料の違いが検定結果に与える影響を排除するため、(2)式を用いて導出したシリコンを参照試料とする場合のガラス状炭素の測定結果について検定を行った。その結果、熱電対指示温度の補正を行った試験室と行わなかった試験室の測定

結果の間には95%信頼度の有異差は検出されなかった。したがって、今回のRRTでは温度測定用熱電対の補正の有無が測定に与えた影響は小さかったと見なせる。その原因については、以下に述べる事が考えられる。同じ長さ L_0 の試料と参照試料の熱膨張を測定する際、共に熱電対指示温度と試料温度の間に偏差 δT があったと仮定する場合、指示温度 T における試料と参照試料の見かけの長さはそれぞれ次式で表される。

$$L_{s,m}(T) = L_{s,t}(T) + L_0 \delta T \alpha_s(T) + L_{PR}(T) \quad (3a)$$

$$L_{ref,m}(T) = L_{ref,t}(T) + L_0 \delta T \alpha_{ref}(T) + L_{PR}(T) \quad (3b)$$

式中の $L_{s,m}(T)$ と $L_{ref,m}(T)$ は試料と参照試料の指示温度 T におけるそれぞれの見かけの長さ、 $L_{s,t}(T)$ と $L_{ref,t}(T)$ は試料と参照試料の指示温度 T におけるそれぞれの真の長さ、 $\alpha_s(T)$ と $\alpha_{ref}(T)$ は試料と参照試料の指示温度 T におけるそれぞれの線膨張係数、 $L_{PR}(T)$ は検出棒等が関与する長さの誤差成分である。見かけの長さから $L_{PR}(T)$ を消去するために(3a)式から(3b)式を差し引く操作が参照試料測定を用いた校正に対応しており、最終的に求めたい $L_{s,t}(T)$ の値は次式で導出される。

$$L_{s,t}(T) = L_{s,m}(T) - \{L_{ref,m}(T) - L_{ref,t}(T)\} - L_0 \delta T \{\alpha_s(T) - \alpha_{ref}(T)\} \quad (4)$$

この式の右辺の第3項が、指示温度の誤差成分 δT が関与する熱膨張誤差である。そして、(4)式の両辺の温度微分を L_0 で割ることで δT を補正しなかった場合に得られる線膨張係数が導出され、結果として δT が関与する線膨張係数の誤差 $\delta \alpha_s(T)$ は次式にて表される。

$$\delta \alpha_s(T) = - \frac{d(\delta T)}{dT} \{\alpha_s(T) - \alpha_{ref}(T)\} - \delta T \left\{ \frac{d\alpha_s(T)}{dT} - \frac{d\alpha_{ref}(T)}{dT} \right\} \quad (5)$$

(5)式から判るように、 $\alpha_s(T)$ と $\alpha_{ref}(T)$ の値とその温度微分が共に近い値であれば $\delta \alpha_s(T)$ を無視することができる。

Fig.1と**Fig.2**を比較すれば判るようにガラス状炭素とシリコンの $\alpha(T)$ とその温度微分は全測定温度範囲において互いに近い値である。このため、 δT についての温度補正を行わなかった試験室においても参照値に近い結果を得ることができたと考えられる。しかし、通常の測定では試料の熱膨張特性は未知であると共に入手可能な参照試料の種類・形状には限りがあるため、試料と熱膨張特性が類似した参照試料を常に使用できるとは限らない。 δT とその温度微分は、装置の構造以外に試料と接触物との熱伝達、試料の形状・寸法、測定時の昇温速度、雰囲気等の個々の測定条件によっても変動するため、それらの値を実測以外の方法で見積

もることは困難である。産総研は6種類の純金属融点での実測¹⁷⁾により δT が温度に依存することを確認しており、 δT を一定値と見なす仮定は測定誤差を増加させる可能性がある。また、 $\delta\alpha_s(T)$ は試料の $\alpha(T)$ とその温度微分にも依存するため、他の試料の測定結果から $\delta\alpha_s(T)$ の大きさを推定することも難しい。それゆえ、正確な熱膨張測定を行うためには、複数の純物質の融解現象を利用して実測した δT の温度関数を用いて指示温度を補正する必要がある。

4.3 測定方式・熱電対・雰囲気の影響

膨張量を測定する方式の違いが結果に影響を与えるかを評価するため、全膨張式を採用した9試験室と示差膨張式を採用した5試験室の測定結果群に対して独立2群t検定を行った。検定に用いたデータは、前節と同様にシリコンを参照試料として測定したガラス状炭素の2回目と3回目の平均測定値の参照値に対する偏差である。検定の結果、異なる測定方式で得られた結果の間には95%信頼度の有異差は検出されなかった。

熱電対の種類が測定結果に与える影響を評価するため、熱電対の種類について報告があった11試験室の測定結果に対して、熱電対の種類を変動因子と見なす1元配置分散分析を実施した。使用された熱電対は3種類であるため分析する因子の水準数は3である。検定に用いたデータは、前節と同様にシリコンを参照試料として測定したガラス状炭素の2回目と3回目の平均測定値の参照値に対する偏差である。分散分析により、熱電対の種類の違いによっては95%信頼度の有異差は検出されなかった。

雰囲気については、U4とO1の2試験室がアルゴン、残りの12試験室が窒素を使用した。したがって、標本数が大きく異なるためt検定を用いて雰囲気ガス種が測定結果に与える影響を評価することは適切ではない。しかし、**Fig.4(b)**に示されるU4とO1のガラス状炭素の結果を他の試験室の結果と比較すると、特段、大きな偏差が生じているとは認められない。

以上の議論より、測定方式、熱電対、雰囲気の種類が測定結果に与える影響は少なくとも参照試料の影響に比較すると非常に小さいと結論できる。

5. おわりに

単結晶シリコンとガラス状炭素を試料として、熱機械分析装置による熱膨張測定に関するラウンドロビン試験を実施した。その結果、TMAによる熱膨張測定の確度を向上させる上で、形状・寸法が試料に等しいと共に熱膨張特性が試料と類似した物質を参照試料として用いることが重要であることが判明した。また、今回の試験で行ったように、2種類の熱膨張率標準物質の一方を参照試料に用いて他方を

測定した結果を参照値と比較することにより測定装置の健全性をチェックできることが示された。今回の試験結果を参考にして、今後行われる既存の測定規格の改正や新しい測定規格の制定に際して参照試料の選択と使用法に関する指針の更なる改善が行われる事を期待する。

謝 辞

本ラウンドロビン試験に参加した試験室の関係者各位に感謝する。

文 献

- 1) JIS A1325, 建築材料の線膨張率測定方法 (1995).
- 2) JIS H7404, 繊維強化金属の線膨張係数の試験方法 (1993).
- 3) JIS K7197, プラスチックの熱機械分析による線膨張率試験方法 (1991).
- 4) JIS R1618, 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 (2002).
- 5) JIS R2207-2, 耐火物の熱膨張の試験方法-第2部:円筒試験片を用いる接触法 (2007).
- 6) JIS R2207-3, 耐火物の熱膨張の試験方法-第3部:棒状試験片を用いる接触法 (2007).
- 7) JIS R3102, ガラスの平均線膨張係数の試験方法 (1995).
- 8) JIS Z2285, 金属材料の線膨張係数の測定方法 (2003).
- 9) 下記HPに標準物質の概要及び購入方法を記載する。
<http://www.nmij.jp/>
- 10) 渡辺博道, 山田修史, 加藤英幸, 第43回熱測定討論会講演要旨集, p40 (2007).
- 11) H. Watanabe, N. Yamada, and M. Okaji, *Int. J. Thermophys.* **23**, 543 (2002).
- 12) H. Watanabe, N. Yamada, and M. Okaji, *Int. J. Thermophys.* **25**, 221 (2004).
- 13) ASTM E831-06, Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical analysis (2006).
- 14) G. K. White, *Thermochim. Acta* **218**, 83 (1993).
- 15) H. Wang, N. Yamada, and M. Okaji, Thermal Conductivity 25 / Thermal Expansion 13 (eds. C. Uher and D. Morelli), USA: Technomic Publishing Co., p.49 (2000).
- 16) J. D. James, J. A. Spittle, S. G. R. Brown, and R. W. Evans, *Meas. Sci. Technol.* **12**, R1 (2001).
- 17) N. Yanada, R. Abe, and M. Okaji, *Meas. Sci. Technol.* **12**, 2121 (2001).

要 旨

熱機械分析装置を用いた固体物質の熱膨張測定に関する

ラウンドロビン試験を実施した。参加した14試験室は、産業技術総合研究所が熱膨張率標準物質として頒布する単結晶シリコンとガラス状炭素の室温から1000 Kの温度域における線膨張係数を測定した。両物質共にラウンドロビン試験の全参加者が測定した線膨張係数の平均値は光干渉式熱膨張計を用いて決定した参照値よりも5%以上小さかった。全参加機関の測定結果を分析することにより、測定結果の主要な不確かさが装置校正に用いた参照試料に起因することが判明した。熱機械分析装置による熱膨張測定の精度を向上させる上で、形状・寸法が試料に等しいと共に熱膨張特性が試料と類似した物質を参照試料として用いることが非常に重要である。

渡辺博道 Hiromichi Watanabe
産業技術総合研究所計測標準研究部門, National Metrology Institute of Japan, AIST, TEL. 029-861-4310, FAX. 029-861-4039, e-mail: hiromichi-watanabe@aist.go.jp
研究テーマ: 熱物性計測工学
趣味: 読書, 散策

西本右子 Yuko Nishimoto
神奈川大学理学部, Faculty of science, Kanagawa Univ., TEL. 0463-59-4111, FAX. 0463-58-9684, e-mail: y24moto@kanagawa-u.ac.jp
研究テーマ: 分析化学, 環境分析
趣味: 実験

加藤英幸 Hideyuki Kato
産業技術総合研究所計測標準研究部門, National Metrology Institute of Japan, AIST, TEL. 029-861-4308, e-mail: kato-hideyuki@aist.go.jp
研究テーマ: 熱物性標準
趣味: 篠笛

小棹理子 Riko Ozao
ソニー学園湘北短期大学, SONY Institute of Higher Education, TEL. 046-247-3131 (int 244), FAX. 046-250-8936, e-mail: ozao@shohoku.ac.jp
研究テーマ: バイオマス応用, 環境材料科学, データマイニング
趣味: ゴルフ

川路 均 Hitoshi Kawaji
東京工業大学応用セラミックス研究所, Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, TEL. 045-924-5313, FAX. 045-924-5339, e-mail: kawaji@msl.titech.ac.jp
研究テーマ: 熱容量, 相転移機構, セラミックス
趣味: アマチュア無線

木村隆良 Takayoshi Kimura
近畿大学理工学部, Dept. of Chemistry, Kinki Univ., TEL. 06-6721-2332, FAX. 06-6723-2721, e-mail: kimura@chem.kindai.ac.jp
研究テーマ: 溶液の熱力学的研究 包接化合物の熱力学 固体反応など
趣味: ハイキング

古賀信吉 Nobuyoshi Koga
広島大学大学院教育学研究科, Graduate School of Education, Hiroshima Univ., TEL.&FAX. 082-424-7092, e-mail: nkoga@hiroshima-u.ac.jp
研究テーマ: 固相反応論, 化学教育
趣味: JUDO, グラフィックアート

澤田 豊 Yutaka Sawada
東京工芸大学, Tokyo Polytechnic Univ., TEL.&FAX. 046-242-9532, e-mail: sawada@nano.t-kougei.ac.jp
研究テーマ: 透明導電膜の作製と評価, 薄膜と膜原料の熱分析など
趣味: 雑学的読書

清水由隆 Yoshitaka Shimizu
産業技術総合研究所計測標準研究部門, National Metrology Institute of Japan, AIST, TEL. 029-861-6875, FAX. 029-861-6867, e-mail: y-shimizu@aist.go.jp
研究テーマ: 標準物質
趣味: 読書

山崎淳司 Atsushi Yamazaki
早稲田大学創造理工学部環境資源工学科, Dept. of Resources and Environmental Engineering, Waseda Univ., TEL. 03-5286-3321, FAX. 03-3200-1245, e-mail: ya81349@waseda.jp
研究テーマ: 鉱物の結晶化学, 合成, 相変化機構
趣味: 読書, 博物鑑賞

吉田博久 Hirohisa Yoshida
首都大学東京大学院都市環境科学研究科, Graduate School of Urban Environmental Science, Tokyo Metropolitan Univ., TEL. 0426-77-2845, FAX. 0426-77-2821, e-mail: yoshida-hirohisa@tmu.ac.jp
研究テーマ: 多成分系分子集合体の構造制御
趣味: 散歩, 植物栽培

山田修史 Naofumi Yamada
産業技術総合研究所計測標準研究部門, National Metrology Institute of Japan, AIST, e-mail: naofumi-yamada@aist.go.jp
研究テーマ: 熱物性標準
趣味: 工作