低温用差動式線膨張率測定装置

岡路 正博, 奈良 広一, 加藤 英幸

計量研究所 つくば市梅園 1-1-4

(1991年1月7日受理)

Low Temperature Differential Dilatometer

Masahiro OKAJI, Koichi NARA and Hideyuki KATO

National Research Laboratory of Metrology, 1-1-4 Umezono, Tsukuba 305

(Received January 7, 1991)

Synopsis:

A high precision fused silica differential dilatometer has been developed with a basis on a TMA (Thermo-Mechanical Analyser) in order to measure the linear thermal expansion coefficient (LTEC) of solids in the temperature range of 20 to 400 K with total uncertainties of 10 nm and 50 mK in length and temperature, respectively. To improve the performance of the measurement system, the sensitivity of LVDT (Linear variable differential transformer) is absolutely determined by using a laser interferometer, the temperature of LVDT system is highly stabilized to minimize the zero point drift of the system, and the temperature of the specimen is accurately measured by a combination of a calibrated PRT (Platinum resistance thermometer) and a differential AuFe-Chromel thermocouple. LTECs were measured under a constant heat/cool mode to improve the measurement efficiency. An error analysis shows that the length and temperature measurements under such a non-equilibrium condition maintain the same accuracy as the measurements under the equilibrium condition. The performance of the apparatus was evaluated by measuring copper (SRM 736) and tungsten (SRM 737) certified by NIST (National Institute of Standards and Technology). The present data of LTEC agree with the NIST reference values within $0.1 \times 10^{-6}/\text{K}$ on both specimens.

1. はじめに

固体材料の線膨張率は低温用機器の設計・製作を行う上で、比熱、熱拡散率、弾性率、各種強度、靱性値、などの熱的・力学的物性値とともに重要な量の一つである。なぜなら、温度変動を伴う環境下では異種材料の接合境界面あるいは熱的な勾配が存在する場合には不可避免的に熱応力が発生するが、この熱応力（線膨張率とヤング率の積）による変形あるいは破壊を未然に予測し防止するためには、これらの物性量の正確な値が広い温度範囲にわたって必要となるからである。

線膨張率の測定法には、試料の伸縮を検出棒により室温部に伝達しそれを差動トランス等の変位センサで

測定する押し棒式膨張計、押し棒式に応力付加機構を付属した TMA (Thermo-Mechanical Analyser, 熱機械分析装置) 式、主として低温で用いられ高感度性を有する静電容量式や光てこ式、高温下での測定に適した 2 連の測微望遠鏡による直視式や X 線回折法、高精度絶対測定法である光干渉法などさまざまな方法が考案されている¹⁾が、最近では TMA が一般に用いられる実用的な測定装置として主流となっている。

低温領域においても、押し棒式膨張計や TMA 式測定装置が材料データの取得のために用いられてきたが、これらの市販装置は、通常は測定温度範囲が液体窒素温度以上に限られ、変位検出の感度および総合精度がそれぞれ $0.1 \mu\text{m}$ と $1 \mu\text{m}$ 程度、測温精度が 1 K 程度のものが一般的である。用途としては、室温と低

温の間の平均線膨張率の測定などに用いられているが、線膨張率の温度依存性を詳しく調べるといったより高度な要請に答えるには十分な性能を持つとはいえない。

しかしながら、TMA は取扱いが簡便であるとともに試料形状を任意に選べるという特長がある。そこで我々は、実用材料データの蓄積という目標に向けて TMA を基礎とした線膨張率測定装置の開発を進めることとした。測定の正確さを確立するためには、変位センサのレーザ干渉計による絶対校正や高精度白金抵抗温度計を用いた温度測定系の採用、そして測定系の高安定化や高感度化を併せて行うことによって線膨張率測定の総合精度の向上を図り、標準試料の測定により装置の信頼性の確認を行った。本稿では、装置の構成、装置の校正方法、測定の高精度化の方策、標準試料による装置の性能評価、および測定誤差の解析について述べる。

2. 測定装置の高精度化

2.1 装置の構成

装置の概要を Fig. 1 に示したが、石英ガラス製の検出棒および支持管を垂直に配置し、それを囲んでステンレス製の2重断熱管、液体 He 槽、液体窒素槽を設置した。2重断熱管の内壁の最下部は温度均一性を

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus.

高めるため銅製とし、温度制御用センサ（金鉄クロメル熱電対）およびヒータ（マンガン線、 $65\ \Omega$ ）を取り付けた。支持管および検出棒は、装置上部の真空槽（上部真空槽）内に設置された測長系（変位検出用差動トランス、検出棒位置調整用マイクロメータ、および荷重付加機構から成る）に接続した。差動トランスの検出範囲とマイクロメータの調整範囲は $\pm 5\ \text{mm}$ 、荷重付加範囲は $\pm 300\ \text{g}$ である。全般に、温度範囲として液体 He 温度近傍から $400\ \text{K}$ 程度まで測定できる装置としての設計を行った。

試料室（断熱管より内側の空間）内には、試料とヒータの間の熱交換を容易にするために、約 $10\ \text{Pa}$ 程度の He ガスを GAS INLET (A) から導入した。また、試料系の冷却のために2重断熱管の断熱空間に $0.5\ \text{Pa}$ 程度の He ガスを GAS INLET (B) から導入した。

温度制御系および変位・温度測定系のブロックダイアグラムを Fig. 2 に示した。試料系の温度制御には金鉄クロメル熱電対を温度センサとして使いプログラムブル PID コントローラ（真空理工, TA 7000）により任意パターンの温度設定を行えるようにした。今回は、後述するように一定昇降温（ $+1\ \text{K/min}$ 、または $-1\ \text{K/min}$ ）のパターンを標準的に用いたが、試料の昇降温速度の均一性は測定温度範囲の両端近傍を除いて $\pm 1\%$ 以内で制御できた。

変位および温度データの収録・処理は、ホストコンピュータを通じてすべての計測器を GPIB 制御することで行った。差動トランスの出力、PRT の抵抗値

Fig. 2 Block diagram of the length and temperature measurement system, and temperature controlling systems.

および熱電対の起電力はスキナナ (Advantest, R 7210 + R 72101 D) を通した後、デジタル電圧計 (Keithley, Model 196) で各 20 回ずつ取り込み、その平均値を 1 回の測定の実表値とした。

2.2 測定系の高精度化

変位測定系の時間安定性の向上のために以下に示す方策を施した。測長系は、検出棒、差動トランス支持系、マイクロメータヘッドなど線膨張率の異なる種々の材料の組合せで構成されるため、室温部で温度変動が生じると差動トランスのゼロ点移動が生じる。実際、本装置ではこのゼロ点移動の温度係数は $0.5 \mu\text{m}/\text{K}$ 程度である。そこで、差動トランス系の温度安定化のために上部真空槽の外側にシート型のヒータを張り付け、サーミスタ温度計 (Takara, D 641, 分解能 0.01 K) と温度制御器 (大倉理研, RTC 5130 A) によって、室温変動や低温槽への熱流失などによる測長系の温度変動の低減化を図った。それにより、上部真空槽内の温度変動は 0.05 K/h 以内に安定化され、結果として差動トランスのゼロ点移動を $0.03 \mu\text{m/h}$ 以下に抑制できた。

温度測定は、Fig. 3 に示した構成によって行った。白金抵抗温度計 (PRT, PTF 7: 抵抗値は、室温で約 $1 \text{ k}\Omega$, 15 K で約 35Ω) を銅パイプ (外径 3ϕ) 内にスタイクキャスト (2850 GT) で接着し、それを無酸素銅のブロック ($8 \phi \times 8 \text{ mm}$) に開けた貫通孔に挿入しアピエゾン N で固定した。そのブロックを試料支持管の下部底面に銀ペーストで接着した。この PRT は、 $15 \sim 400 \text{ K}$ の範囲で標準 PRT および高精度サーミスタ温度計によって、それぞれ絶対精度 2 mK ($15 \sim 300 \text{ K}$) および 10 mK ($293 \sim 400 \text{ K}$) で校正したものである。銅ブロックと試料の間の温度差の測定には金鉄クロメル熱電対を差動式で用いた。熱電対の先端は、銅ブロックおよび試料の表面にアピエゾン N を薄く塗布して接触させた。一定昇降温 (1 K/min) 条件下では銅ブロックと試料間の温度差は全温度範囲で

Fig. 3 Arrangement of the temperature measurement system.

$1 \sim 2 \text{ K}$ 程度、その温度差の測定誤差は 50 mK 以内であった。

2.3 校正法の高精度化

TMA の場合、差動トランスの出力変化を ΔV_m とすると、測定される変位 ΔL_m 、試料の伸縮量 ΔL_{sp} および支持棒の伸縮量 ΔL_{rod} との間の関係は次式で表される。

$$\begin{aligned} \Delta V_m &= C \cdot \Delta L_m \\ &= C \cdot (\Delta L_{sp} - \Delta L_{rod} + \Delta L_{bl}) \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、係数 C は差動トランスの感度、 ΔL_{bl} は支持棒と検出棒の温度差に起因して生じる成分である。

通常の校正方法によれば、これら二つの装置定数は 2 種類の標準試料を用いれば (1) 式により原理的に決定できる²⁾。しかしながら、一般にこれらの定数は、測定条件や温度領域により変化する。 ΔL_{bl} は、検出棒と支持棒の間の温度差に起因する量だが、これは試料の温度変化の速度を変えればそれに伴って変化し、さらに、温度領域によって検出棒や支持棒自身の熱伝導率、また交換ガスの熱伝導率が大きく変化するため、それに伴っても変化する事が十分考えられる。したがって、実際の測定条件と同一の条件で温度領域をいくつか区切って、校正のための測定を繰り返す必要がある。このような校正方法では、校正のための測定に伴う誤差が積算され最終的な測定結果の精度を大きく損なう可能性がある。

そこで、今回我々は、より一層の高精度化が期待できる直接的な校正方法によりこれらの定数の決定を行った。まず、 C の値はレーザ干渉計を用いて絶対校正した。差動トランスと検出棒のそれぞれに反射鏡 (キューブコーナプリズム) を取り付けマイケルソン干渉計を構成し、検出棒をマイクロメータにより上下させて差動トランス出力電圧と干渉計の干渉縞の移動量の計数値 (分解能 $0.01 \mu\text{m}$) を測定した。その結果から直線性の評価を行ったが、 $\pm 500 \mu\text{m}$ の変位スパンに対して C の誤差として 0.2% 以内 (電圧出力の値としては、 $1,000 \mu\text{m}$ レンジで、 $10.29 \pm 0.02 \text{ mV}/1,000 \mu\text{m}$) で決定できた。また、係数 C の長期間変動は非常に小さく数カ月程度ではほとんど変化がないことを確認した。次に、 $\Delta L_{rod} - \Delta L_{bl}$ については、試料として NIST の熔融石英標準試料 (Fused Silica, SRM 739, Table 1 参照) を用いた測定を行い、次式に従って決定した。

$$\Delta L_{rod} - \Delta L_{bl} = \Delta L_{cal} - \Delta V_{meas}/C \quad (2)$$

ここで、 ΔL_{cal} は標準試料の推奨データを用いた計算

Table 1 Standard reference materials for thermal expansion coefficient supplied by NIST.

Materials		Range of LTEC	Total uncertainty	Measured temperature range	Composition
		($\times 10^{-6}/\text{K}$)		(K)	(wt. %)
Borosilicate glass	SRM 731	2.64-5.29	0.06	100-640	70 SiO ₂ , 17 B ₂ O ₃ , 8 K ₂ O, 3 Al ₂ O ₃ , 1 Na ₂ O, 1 Li ₂ O
Copper	SRM 736	0.27-20.51	0.06	20-800	99.99
Tungsten	SRM 737	2.30-6.07	0.03	80-1,800	99.96
Stainless steel	SRM 738	9.76-12.66	0.37	293-780	24.14 Cr, 0.58 Si, 0.315 Mn, 0.29 Ni, 0.093 C, 0.018 P, 0.015 S, Res. Fe
Fused silica	SRM 739	-0.70-0.63	0.03	80-1,000	99.8

The total uncertainty includes the differences among the specimens and the uncertainty in the measurement. LTEC means a linear thermal expansion coefficient.

値, ΔV_{meas} は測定値である。ただし, NIST は溶融石英の値付けを 80 K 以上でしか行っていないため, 80 K 以下については文献値³⁾を使用した。

3. 測定装置の性能評価

3.1 装置の安定性

装置の基本性能を確認するために, まず温度一定の条件において変位・温度測定系の長時間安定性と雑音レベルを調べた。Fig. 4 (a), (b) に示したデータは, He 槽に液体窒素を満たし試料室の温度を温度コントローラにより 320 K に設定して長時間保持し, 変位測定系と温度測定系の出力を観測したものである。変位測定系の安定性とばらつきは, それぞれ 3 nm/10 min

と 3 nm 程度であった。温度がほぼ一定に保持されているにもかかわらずドリフトが見られるのは, 液体窒素の液面が時間とともに低下し, 支持管と検出棒間の温度分布が変動することが原因と考えられる。しかし, これらの管の全長が 1 m オーダーであることを考えると 3 nm はその 3 ppb に相当し, 安定性に関してはこれ以上の向上は機構的に困難であると考えられる。さらに, 寒剤に液体 He を用いた場合は He 液面の低下速度がより大きいため, ドリフトは 10 nm/10 min 程度まで増加した。温度測定の結果は, 熱電対の起電力測定雑音レベル (約 0.3 μV) に起因される 20 mK 程度のばらつきを示している。

3.2 測定の効率向上

線膨張率を高精度で測定するためには, 一定温度間隔で試料を熱平衡状態に保持しその二つの温度間の平均膨張率を求める方法が普通であり, その手法による結果はすでに報告した⁴⁾。しかしながら, この方法では一点当りの測定時間が長時間 (本装置では約 90 分程度) かかるので, 効率の良い測定ができないという問題がある。液体窒素温度以下の測定では, 液体 He の蒸発の速さと熱平衡状態に至る時間との競争となる。本研究ではこの点も考慮して, 温度を止めずに一定昇降温させることで測定の効率化を図った。

実際の測定においては, 温度範囲 80~400 K では寒剤として液体窒素を用い, 10~100 K では液体 He を用いた。測定はすべて, 一定荷重 60 g/cm² のもとで一定昇温 + 1 K/min および一定降温 - 1 K/min という共通の条件下で行った。昇降温速度については, 0.5~10 K/min の範囲で予備測定を行った結果, 1 K/

Fig. 4 Long term stability and noise level of (a) the length measurement system, and (b) the temperature measurement system.

min 以内ならば熱平衡条件での測定に対し系統誤差が生じないことを確認した。これは、このような“動的”な測定に対しても、Fig. 3 に示した温度測定系が有効に機能していることの現れであると考えられる。この点については、さらに 4.2 節において述べる。

3.3 標準試料の測定による精度評価

線膨張率の標準試料としては、熔融石英、ホウ珪酸ガラス、タングステン、ステンレス鋼、および銅の 5 種類の試料が米国の NIST (旧 NBS) によって供給されている⁹⁾。それぞれの試料の測定温度範囲、測定精度等を Table 1 にまとめて示した。また、いくつかの代表的な物質 (銅、タングステン、シリコン、アルミナ) については、国際組織である CODATA (Committee on Data for Science and Technology, International Council of Scientific Unions) のタスクグループが、数多くの公表された測定値の中から信頼度の高いと認められたものを選択し標準データとして取りまとめて報告している¹⁰⁾。

今回、線膨張率の測定に用いた試料は、NIST の標準試料、銅 (SRM 736) とタングステン (SRM 737) である。銅とタングステンは線膨張率の大きさが約 3 倍程度の違いがあり、線膨張率の測定誤差は、変位・温度で線膨張率の大きさに比例する部分としない部分があるため、測定装置の信頼性の確認を行うためには適当な選択であると考えられる。

試料形状は、直径 6.4 mm、長さ 20.0 mm の円柱状とし、両端面を平行平面に加工した。Table 1 に示したように、NIST の測定値の温度範囲は、銅が 20~800 K、タングステンが 80~1,800 K である。これらに、タングステンの文献値によるデータ (CODATA の推奨値: 20~80 K、および Rodrigues の測定結果: 20~300 K⁴⁾) を加えて、得られた測定結果 (30~380 K) と比較し、測定精度を評価した。

各試料の測定結果を Fig. 5 (a), (b) に示した。図中の各測定点は以下の手順で求めている。変位および温度測定データをコンピュータで 2 分ごとに自動収録し、それらの 5 点 (すなわち、10 分または約 10 K) おきのデータの ΔT と ΔL を求め、 $\alpha = \Delta L / (L_0 \cdot \Delta T)$ に従って線膨張率を計算した。ここで、 L_0 は室温での試料の長さである。したがって、各測定点は温度間隔 10 K での平均線膨張率を 2 K ごとの温度間隔で求めたという意味を持つ。 $\Delta T = 10$ K での平均線膨張率は厳密には $\Delta T \rightarrow 0$ の極限值とは異なるが、その差は本測定におけるデータ点のばらつきの数分の 1 程度と

Fig. 5 Measurement results of Standard Reference Materials. (a) Copper (SRM 736), (b) Tungsten (SRM 737).

見積られるため特に補正は行わなかった。Fig. 5 において、実線で示した曲線は本節の始めて述べたそれぞれの試料の標準データ (基準値) を表している。

4. 測定結果の解析

4.1 各誤差要因の大きさと総合精度

本装置における誤差要因には、測長の誤差としては、差動トランスの感度誤差 (定数 C の決定誤差)、ゼロ点の移動 (長時間安定性)、および出力ノイズがあり、測温の誤差としては、PRT の絶対精度、熱電対の温度差測定誤差と出力ノイズがある。それぞれの誤差要因の大きさと線膨張率への寄与について Table 2 にまとめて示した。これらの値は Fig. 4 で示した“静的”な測定から求めたものである。これらの誤差要因の中で S は系統誤差を表し、 R は偶然誤差を表している。さて、測定の総合誤差は $[S$ の絶対値の和 + R の 2 乗和の平方根] で表すことができ、これを温度範囲別 (a: $T < 80$ K, b: $80 < T < 300$ K, c: $300 < T < 400$ K) に線膨張率への寄与を計算すると、それ

Table 2 Sources of uncertainty, and estimated amount for a 20 mm long specimen over 10 K interval of temperature.

Source		Amount	Temp. range	Contribution to LTEC
Length measurement				
Sensitivity error	S	2×10^{-3}		$2 \times 10^{-3} \cdot \bar{\alpha}$
Long term stability	R	10 nm/10 min 3 nm/10 min	$T < 80$ $80 < T < 400$	0.5×10^{-8} 1.5×10^{-8}
Noise level	R	3 nm		1.5×10^{-8}
Temperature measurement				
Absolute error of PRT	S	2 mK 10 mK	$T < 300$ $300 < T < 400$	$2 \times 10^{-4} \cdot \bar{\alpha}$ $1 \times 10^{-3} \cdot \bar{\alpha}$
Differential TC error	R	50 mK		$5 \times 10^{-3} \cdot \bar{\alpha}$
Noise level	R	20 mK		$2 \times 10^{-3} \cdot \bar{\alpha}$

$\bar{\alpha}$ means an average linear thermal expansion coefficient over measured temperature range. S and R mean the systematic and random error, respectively.

それぞれ次式で表される。

$$a: 2.2 \times 10^{-3} \cdot \bar{\alpha} + [5.5 \times 10^{-16} + 5.8 \times 10^{-5} \cdot \bar{\alpha}^2]^{1/2} \quad (3)$$

$$b: 2.2 \times 10^{-3} \cdot \bar{\alpha} + [9 \times 10^{-16} + 5.8 \times 10^{-5} \cdot \bar{\alpha}^2]^{1/2} \quad (4)$$

$$c: 3 \times 10^{-3} \cdot \bar{\alpha} + [9 \times 10^{-16} + 5.8 \times 10^{-5} \cdot \bar{\alpha}^2]^{1/2} \quad (5)$$

ここで、 $\bar{\alpha}$ はそれぞれの温度領域における線膨張率の大きさの平均値である。

4.2 測定結果の絶対精度

まず、線膨張率の絶対値について検討する。今回の測定値の最小2乗近似式を次式のような形で求めた。

$$\text{銅} : \alpha = \sum_{i=0}^{10} a_i \cdot T^i (\times 10^{-6}/\text{K}) \quad (6)$$

Table 3 Coefficients of polynomial fits of two measured specimens ($30 < T < 380$ K).

Cu	Tungsten
$a_0 = 6.609829$	$b_0 = 0.3102442$
$a_1 = -0.7092111$	$b_1 = -0.05483987$
$a_2 = 0.02804281$	$b_2 = 2.070843 \text{ E-}03$
$a_3 = -4.782609 \text{ E-}04$	$b_3 = -1.463022 \text{ E-}05$
$a_4 = 4.928082 \text{ E-}06$	$b_4 = -4.612678 \text{ E-}08$
$a_5 = -3.346070 \text{ E-}08$	$b_5 = 1.226029 \text{ E-}09$
$a_6 = 1.528975 \text{ E-}10$	$b_6 = -7.735505 \text{ E-}12$
$a_7 = -4.640595 \text{ E-}13$	$b_7 = 2.510040 \text{ E-}14$
$a_8 = 8.936606 \text{ E-}16$	$b_8 = -4.526490 \text{ E-}17$
$a_9 = -9.850801 \text{ E-}19$	$b_9 = 4.250997 \text{ E-}20$
$a_{10} = 4.721258 \text{ E-}22$	$b_{10} = -1.584095 \text{ E-}23$

$$\text{タングステン} : \alpha = \sum_{i=0}^{10} b_i \cdot T^i (\times 10^{-6}/\text{K}) \quad (7)$$

それぞれの、係数については Table 3 に示した。

基準値と今回の測定値との差が明確に判別できるように、基準値からの今回の測定値(近似式)の偏差を求め拡大して Fig. 6 ((a)銅, (b)タングステン)に示した。ここで、基準値としては、銅の場合には、全温度範囲で NIST の測定値を、タングステンの場合には、80 K 以上では NIST の測定値を、80 K 以下では

Fig. 6 Deviation from reference data.

(a) Copper (SRM 736).

(b) Tungsten (SRM 737).

Table 4 Estimated and measured uncertainties on each specimen.

($\times 10^{-6}/\text{K}$)								
Specimen	Temp. range	No. data	$\bar{\alpha}$	I	II	III	IV	V
Copper	a	124	5	0.08	0.06	0.10	0.08	0.08
	b	171	13	0.13	0.06	0.12	0.10	0.09
	c	90	17	0.18	0.06	0.10	0.13	0.12
Tungsten	a	64	1.5	0.08	0.05*	0.07	0.07	0.08
	b	163	4	0.05	0.03	0.07	0.04	0.06
	c	89	4.6	0.06	0.03	0.04	0.05	0.07

Temperature range, a: $T < 80 \text{ K}$, b: $80 < T < 300 \text{ K}$, c: $300 < T < 400 \text{ K}$. I: estimated total measured uncertainty, i.e. $\sum S + [\sum R^2]^{1/2}$, II: measured uncertainty and the maximum probable error with reference values (NIST and CODATA*), III: maximum deviation of the present result from the reference value by NIST and CODATA, IV: estimated total random error, i.e. $[\sum R^2]^{1/2}$, and V: standard deviation of the measured points from the polynomial fit.

CODATA の推奨値⁶⁾を用いた。これらの結果によると、基準値からの偏差は最大でも銅で $0.12 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、タングステンで $0.07 \times 10^{-6}/\text{K}$ に収まっていることがわかる。なお、Fig. 6 (b) に併せて示した、低温用の TMA (基本的には本装置と同類) による Rodrigues らの測定結果²⁾は低温領域で明らかに CODATA および我々の結果との違いを見せている。

Table 4 には、線膨張率の偏差や誤差についてそれぞれ測定値と推定値をまとめて示した。I 欄は式 (3)~(5) に基づいた今回の測定における総合誤差(系統誤差と偶然誤差を合わせたもの)の推定値である。II 欄は NIST および CODATA の基準値の総合誤差の大きさである。そして、III 欄は今回の測定値の NIST および CODATA の基準値からの偏差の最大値である。それぞれの偏差は、測定値と基準値の総合誤差の大きさを考慮すると明らかに統計的な有意差はないといえる。

4.3 動的測定条件の妥当性

Table 4 の IV 欄は各誤差要因の中で偶然誤差の 2 乗和の平方根であり、偶然誤差の推定値を表すものである。V 欄は多項近似式からのそれぞれの温度領域での測定点の標準偏差であり、これは偶然誤差の測定値に対応するものと考えられる。そこで、IV 欄と V 欄の値を比較して示したのが Fig. 7 であるが、Fig. 7 によれば、銅、タングステンともに推定値と測定値がよく一致していることがわかる。このことは、“静的”な測定を基にした偶然誤差の大きさから求めた推定値と“動的”な測定(一定昇降温での測定)による線膨張率の測定点のばらつき(測定値)がよく一致していることを意味している。つまり、“動的”な測定によっ

Fig. 7 Comparison between the estimated total random error and the standard deviation of the measurement points from the polynomial fit.

ても関係する各誤差要因の大きさは“静的”な場合とほぼ同程度に収まっていることがわかる。

5. ま と め

極低温から室温に至る広い温度範囲 (20~400 K) で測定できる差動式線膨張率測定装置を TMA (熱機械分析装置) を基に開発した。変位測定系を安定化し、また温度測定系に PRT と差動式熱電対の組合せを採用して高精度化を図り、変位測定精度として $0.01 \mu\text{m}$ 、温度測定精度として 0.05 K を達成した。また、レーザ干渉計による変位センサの絶対校正など校正法の工夫により、絶対精度の向上を図った。本装置により、米国 NIST の供給する標準試料(銅、タングステン)の線膨張率の測定を行った結果、標準データ (NIST の測定値および CODATA の推奨値) とは銅で 0.12

$\times 10^{-6}/\text{K}$, タングステンで $0.07 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以内で一致し、線膨張率の絶対値を正確に測定できることを確認した。測定の標準偏差はそれぞれ 0.12, $0.08(\times 10^{-6}/\text{K})$ 程度であったが、誤差解析の結果によれば、個々の誤差要因による総合誤差の推定値と測定値の最小 2 乗近似式から標準偏差とはよく一致することが確かめられ、本来正確な温度測定が行えるはずの二つの熱平衡状態間での“静的な”測定条件ではなく、はるかに効率の良い測定ができる一定昇降温という“動的な”測定条件によっても線膨張率の測定精度は低下しないことを確認した。これらの結果から本装置の信頼性が確認され、今後は各種実用材料についてのデータの蓄積に寄与することが期待される。また、動的測定条件によれば線膨張率の詳細な温度依存性について測定が可能となるため、高温超伝導体などを対象とした低温領域での構造相転移の研究などへの応用が期待される。

本研究を進めるに当たり、装置本体の試作を担当していただいた真空理工株式会社に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) Y.S. Touloukian, et al. ed.: *The TPRC Data Series, 12-13, Thermal Expansion*, Plenum Press, New York (1976) 17 a-25 a
- 2) C.A.V. de A. Rodrigues, et al.: *Thermal Expansion* 8, Plenum Press, New York (1984) 105-114
- 3) D.F. Gibbons: J. Phys. Chem. Solids 11 (1959) 246; G.K. White and J.A. Birch: J. Phys. Chem. Glasses, 6(3) (1965) 85
- 4) M. Okaji and K. Nara: Proc. 2nd Asian Thermophysical Properties Symposium (1989) 287
- 5) T.A. Hahn and R.K. Kirby: NBS Certificates
- 6) G.K. White and M.L. Mingos ed.: *Codata Bulletin, Thermophysical Properties of Some Key Solids*, No. 59, Pergamon Press, Oxford (1985) 13