低温における熱拡散率と熱伝導率の 同一セッティング測定

藤代 博之, 内藤 智之, 池 部 學, 能登 宏七

岩手大学工学部材料物性工学科 盛岡市上田 4-3-5

(1993 年 4 月 12 日受理)

Low Temperature Thermal Diffusivity and Conductivity Measurements under an Identical Experimental Setup

Hiroyuki FUJISHIRO, Tomoyuki NAITO, Manabu IKEBE
and Koshichi NOTO

Department of Materials Science and Technology, Faculty of Engineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020

(Received April 12, 1993)

Synopsis:

A thermal diffusivity measuring system employing a closed cycle helium refrigerator was developed, which also enabled the thermal conductivity measurement under an identical experimental setup. The diffusivity was measured by a discretional heating method and the conductivity was measured by a steady-state heat flow method. The errors and the accuracy in measurements were evaluated by measuring the diffusivities of an austenitic stainless steel standard sample (SRM 1460), a Pyrex glass (Corning #7740) and a high purity copper between 12 to 200 K. The diffusivity ranging from 10^{-3} to $2 \text{ cm}^2/\text{s}$ could be determined with an uncertainty of 3 %. The results agreed with the reported values within 10 %.

1. はじめに

近年, 酸化物超伝導体に代表される低温工学, 低温物理学の発展に伴い, 低温領域における諸材料の熱的物性値(熱伝導率 κ , 熱拡散率 α , 比熱 C など)は, 実用的見地からも重要な物理量である。例えば, 超伝導機器やクライオスタットを設計する場合には, 固体の熱容量が低温になるほど極端に小さくなるために, 使用する材料を伝わる熱侵入が重要な問題となる。また, 最近では新しい機能を持った各種複合材料, 薄膜状材料の熱的測定も基礎, 応用の両面から重要となり, 測定技術の確立も必要となってきた¹⁾。これらの熱物性値は $\kappa = \rho \cdot C \cdot \alpha$ (ただし, ρ は密度)という関係で結び付けられているので, ρ が既知の場合, κ と α を独立に測定できれば比熱 C を算出することが可能である。また, 熱拡散率は $\alpha = v\ell/3$ という関係で, 熱キャリアの速度 v と平均自由行程 ℓ に結び付けられるので, 熱キャリアがフォノンのみでありフォノンの速度(音速) v が温度に依らず一定である場合に

は, α を測定することによってフォノンの平均自由行程 ℓ を直接測定することが可能になる。低温における固体の熱伝導率測定は一般に定常熱流法で行われ²⁾, 比熱の測定は断熱法³⁾, 熱緩和法⁴⁾, 交流法⁵⁾などによって行われており, これまで多くの研究が報告されている。固体の熱拡散率測定は, ほとんどが非定常熱流法で行われ, レーザフラッシュ法に代表されるようなパルス状加熱による方法⁶⁾, ステップ状加熱による方法^{7,8)}, 周期加熱による方法⁹⁾などが一般的である。これらの方法は, 熱拡散方程式を解くための境界条件(例えば, 理想的なパルス状, ステップ状の温度変化)を実験的にも実現する必要がある。また等方的で均一な試料を準備する必要がある。 κ と α の同時測定は, 異なった試料や異なった実験から生じる誤差を少なくし, 比熱 C の計算精度を上げることができる利点を持っており, 低温における測定においても Photopyroelectric 法¹⁰⁾, 温度の減衰曲線から解析する方法^{11,12)}など, いくつかの報告が行われている。

我々は, すでにヘリウム冷凍機を用いた熱伝導率の

完全自動測定システムを開発し、オーステナイト系ステンレス標準試料の熱伝導率を 10~200 K の温度範囲で、2% の精度で測定できることを報告した¹³⁾。また、種々の酸化物超伝導体の熱伝導率を測定し、熱的散乱機構の解析を行っている^{14,15)}。本研究では、この測定システムに改良を加え、熱伝導率の測定と同時に熱拡散率の測定を可能にした。低温における熱物性測定の場合に問題になる輻射損失を極力少なくするため、光学窓の必要なレーザ光などの熱源を用いずに、微小な金属皮膜チップ抵抗を熱源に用いた。熱伝導率 κ は定常熱流法により求め、熱拡散率 α は任意加熱法と呼ばれるパルス状加熱による非定常熱流法によって測定した。この方法は、任意の形状、大きさの熱パルスに対して熱拡散率 α を求めることができるという利点を持ち、測定精度を向上させることができる^{16,17)}。また、試料の形状が薄板状である場合、面内方向と厚さ方向の両方向の熱拡散率測定が可能であり、異方的な熱物性値を持つ酸化物超伝導体単結晶のような試料に対して、多くの情報を得ることができる。

2. 実験方法および解析

2.1 熱拡散率および熱伝導率の測定方法

熱伝導率に関する標準物質は、米国国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology : NIST) などにより、数種類の標準物質が確立され供給されている。しかし熱拡散率に関しては、公的な機関によって認定された標準物質は存在しない¹⁸⁾。したがって、本研究では $\alpha = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$ 以上の大きな熱拡散率を持つ物質として高純度銅 (99.9999% : 6N : 同和鉱業(株)製 : サイズ 1 mm ϕ , 長さ 50 mm) を、 $\alpha = 0.01 \sim 0.5 \text{ cm}^2/\text{s}$ 程度の熱拡散率を持つ物質としてオーステナイト系ステンレス標準試料 (SRM 1460 : NIST 製 : サイズ 6.4 mm ϕ , 長さ 50 mm) を、それ以下の小さな熱拡散率を持つ物質としてバイレックスガラス (Corning #7740 : Corning 社製 : サイズ 5 mm $\times$ 1 mm $\times$ 15 mm) を測定し、測定システムの精度、信頼性を評価した。高純度銅は、精製した原料を線状に鋳造後、熱処理により鋳造欠陥を取り除き測定を行った。バイレックスガラスは、ダイヤモンドカッターで切り出した後、ミラー研磨し測定を行った。Fig. 1 に測定装置の試料周辺部分の概略図を示す。試料の一端をヘリウム冷凍機の cold head にインジウム半田または、GE 7031 ワニスを用いて熱的に接触させ、他端に熱伝導率測定の場合は温度差用ヒータ、熱拡散率

Fig. 1 Schematic diagram of the thermal diffusivity measurement system using a closed cycle helium refrigerator.

測定の場合は熱パルス用ヒータとなる金属皮膜チップ抵抗 10 k Ω (アルファ・エレクトロニクス(株)製 : サイズ 3.2 mm $\times$ 2.5 mm $\times$ 1.2 mm) を GE 7031 ワニスを用いて接着した。cold head 側 (低温側) の P_2 点の温度 T_2 は、直径 73 μm の Au+0.07 at. % Fe-クロメル熱電対を用いて測定し、距離 L だけ離れたヒータ側 (高温側) の P_1 点の温度 T_1 は、differential thermocouple (Au+0.07 at. % Fe-クロメル-Au + 0.07 at. % Fe 差動熱電対) を用いて測定した P_1, P_2 の間の温度差 dT を用いて $T_1 = T_2 + dT$ より求めた。輻射による熱流入、熱損失を少なくするため、ニッケルメッキを施した銅製の輻射シールドを cold head に熱的に接触させた。雰囲気気体による対流と熱伝導を防ぐために、試料室全体を油拡散ポンプを用いて 10^{-6} Torr 程度まで真空中に引き測定を行った。測定装置は closed cycle type のヘリウム冷凍機、デジタルボルトメータ (DVM)、定電流源、パソコン等を GPIB ケーブルで接続した自作の熱伝導率、熱拡散率自動測定システムを用い、12~200 K の温度範囲で測定を行った。熱拡散率の測定は、試料温度を安定させた後、ヒータに 5 秒から 10 秒の電流パルスを加え、その後の T_1, T_2 の時間変化を毎秒 3.1 回、100 (または 200) 秒間記録するという非定常熱流法により行った。用いた直径の熱電対の応答時間は 1 ms 程度という報告があり¹⁹⁾、十分正確に試料の温度変化を測定していると考えられる。この結果を、2.2 節で述べる熱拡散方程式の数値解析の結果と比較することにより熱拡散率 α

Fig. 2 The principle of determination of the thermal diffusivity α . (a) the temperature changes ($T_1(t)$, $T_2(t)$) at the two measuring points (P_1 , P_2) for the stainless steel specimen (SRM 1460) at 150 K, after applying the current pulse (9 mA, 5 s). (b) the comparison of the mea-

sured temperature changes ($T_1(t)$, $T_2(t)$) with the calculated curves, $T_2'(t)$, for various thermal diffusivity α : the measured change $T_1(t)$ was used as the boundary condition. (c) the mean square sum of the time differences, $\langle(t' - t'')^2\rangle$ to fulfill the equivalent condition for the two curves, $T_2(t') = T_2'(t'')$, against the parameter α . Eighty points between the reduced temperatures 0.1 to 0.9 were used to evaluate the time difference, $\langle\Delta t\rangle^2$.

2.2 熱拡散率の決定方法

試料にヒータから熱パルスを加えた場合、輻射による損失がなく熱が cold head 側に一方方向に流れると仮定すると、次の 1 次元の熱拡散方程式が成立する。

$$dT/dt = \alpha(d^2T/dx^2) \quad (1)$$

ここで、 T は温度、 t は時間、 x は距離、 α は熱拡散率である。ここで、時間軸を時間刻み幅 Δt (刻み数 i)、距離軸を距離刻み幅 Δx (刻み数 j) で分割し格子点 ($u[i, j]$) を作る。この微分方程式を (2) 式のようにクランク・ニコルソン法²⁰⁾を用いて陰的な差分をとり近似差分方程式を作る。

$$\begin{aligned} (1+C)u[i, j+1] - (C/2)(u[i-1, j+1] \\ + u[i+1, j+1]) = (1-C)u[i, j] \\ + (C/2)(u[i-1, j] + u[i+1, j]) \end{aligned} \quad (2)$$

これに境界条件を代入すると、(1)の微分方程式は n 元の線形代数方程式に書き換えることができる。この連立方程式をガウスの消去法を用いて解くことで任意の時間 t 、任意の距離 x における温度 $T(t, x)$ を種類の熱拡散率 α に対して計算することができる。本研究では、時間刻み幅 Δt を 0.32 秒、距離刻み幅 Δx を 0.5 mm で分割し、一連の計算を FORTRAN 言語でプログラムし、パソコンで計算を行った。実験においては、ヒータに電流をパルス状に流しているが、ヒータ部分の温度はヒータが有限の熱容量を持っているために理想的なパルス状の温度変化をせずに、時間遅れを生じて変化する。そのため、境界条件として理想的なパルス状の温度変化 (例えば、 $0 \leq t \leq 5$ で $T = T_0$ (一定)) を代入することはできない。そこで、実験で求められた P_1 点の温度変化 $T_1(t)$ を熱拡散方程式の境界条件として代入し、距離 L だけ離れた P_2 点

measured temperature change $T_2(t)$ with the calculated curves, $T_2'(t)$, for various thermal diffusivity α : the measured change $T_1(t)$ was used as the boundary condition. (c) the mean square sum of the time differences, $\langle(t' - t'')^2\rangle$ to fulfill the equivalent condition for the two curves, $T_2(t') = T_2'(t'')$, against the parameter α . Eighty points between the reduced temperatures 0.1 to 0.9 were used to evaluate the time difference, $\langle\Delta t\rangle^2$.

の温度変化 $T_2'(t)$ を任意の α に対して数値計算して、実験値 $T_2(t)$ と一致する α の値を最小自乗法により決定した。この方法を用いれば、熱パルスの幅、大きさが任意であっても試料中の距離 L だけ離れた 2 点の過渡的な温度変化から熱拡散率を決定することが可能となる。

Fig. 2 (a) に 150 K でステンレス標準試料に 5 秒間、9 mA の電流パルスを印加した場合に測定された温度変化 $T_1(t)$, $T_2(t)$ を示す。また、Fig. 2 (b) に $T_1(t)$ を境界条件として (2) 式に代入し、種々の α の値に対して計算した温度変化 $T_2'(t)$ と、実際に測定された温度変化 $T_2(t)$ とのフィッティングの様子を最大温度変化を 1 に規格化して示す。フィッティングを系統的に行うため、立ち上がりの 10 % から 90 % の間の 80 点の温度について計算値 $T_2'(t)$ と測定値 $T_2(t)$ の時間のずれ Δt の平均自乗和を計算し、この和が最小になるように α を決定した。 Δt の平均自乗和と α の関係を Fig. 2 (c) に示す。この図から 150 K における α の最確値は $(3.95 \pm 0.05) \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ と $\pm 1.25\%$ の精度で決定することができた。

3. 結果および考察

3.1 任意加熱法の検証実験

本研究で用いている任意加熱法は、文字どおり任意形状の熱パルスに対して熱拡散率が求められるという利点を持っている¹⁶⁾。本研究で用いた測定システムでこのことを確認するために、入力電流パルスのパルス幅や大きさと、求められる熱拡散率の関係について検討した。Fig. 3 にステンレス標準試料についてヒータ電流値を一定とし電流パルス幅を変化させた場合の 150 K, 45 K, 12 K での熱拡散率の値を示す。電流パルス幅が極端に短い場合 (2 秒以下) には温度変化が DVM の測定限界に近づくため測定精度が悪くなるが、4 秒から 12 秒まで電流パルス幅を変化させても、熱拡散率はばらつき 2 % 以内でほぼ一定の値となることがわかった。Fig. 4 に同じ試料について電流パルス幅を 10 秒 (一定) とし、電流パルスの大きさを変化させた場合の 150 K, 45 K, 12 K における熱拡散率の値を示す。電流パルスの大きさを変化させても、熱拡散率はばらつき 3 % 以内でほぼ一定の値となることがわかった。同様の確認実験は、熱拡散率の絶対値が異なる高純度銅とパイレックスガラスに対しても行い、同程度のばらつきで熱拡散率が決定できることを確認した。以上のことより、この熱拡散率測定法は任意形

Fig. 3 Dependence of the determined thermal diffusivity on the current pulse width applied to the heater.

Fig. 4 Dependence of the determined thermal diffusivity on the current pulse height applied to the heater when the current pulse width is fixed at 10 s.

状の熱パルスに対してばらつき 3 % 以内で熱拡散率を決定できることが明らかになった。DVM の分解能や輻射損失の影響を考慮して、入力電流パルスの幅と大きさは、 $T_1(t)$ の変化が 3~5 K となるように各測定温度で設定した。

3.2 ステンレス標準試料 (SRM 1460) の測定結果

Fig. 5 (a) にステンレス標準試料の熱伝導率 κ を、Fig. 5 (b) に熱拡散率 α の温度依存性の測定結果を示す。Fig. 5 (a) 中には、熱伝導率の NIST による較正データ²¹⁾を実線で示した。測定された熱伝導率は NIST の較正データと比較して 150 K 以下で約 2 %, 150 K 以上で約 4 % 以内で精度よく測定された。Fig. 5 (b) には、NIST により計算されたステンレス標準試料の熱

(a)

(b)

(c)

Fig.5 The results of simultaneous measurement of (a) the thermal conductivity κ and (b) the thermal diffusivity α for the austenitic stainless steel standard sample (SRM 1460), respectively. (c) shows the calculated specific heat using κ , α and ρ .

Fig.6 Temperature dependence of the thermal diffusivity of the Pyrex glass (Corning #7740). The thick line in the figure represents the data reported by Hulstrom, et al.²⁴⁾

拡散率²²⁾を実線で示した。NIST のデータを低温側に外装した結果、実験値と 200 K で約 10 % の違いで一致した。測定された 200 K 以下のステンレス標準試料の熱拡散率は 100 K 付近まではほぼ一定であるが、その後急激に増大して 12 K では $\alpha=0.26 \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。Fig. 5(c) に、 κ , α , $\rho (=8.00 \text{ g/cm}^3)$ から計算されたステンレス標準試料の比熱の温度依存性を示す。文献²³⁾のステンレス鋼が今回測定したステンレス標準試料 (SRM 1460) と同一であるかどうかは不明であるが、文献値と比較して 120 K 以上で 3 %, 120 K 以下で約 15 % 以内で一致した。

3.3 パイレックスガラスの測定結果

Fig. 6 にパイレックスガラスの熱拡散率 α の温度依存性を示す。図中には、レーザフラッシュ法で Hulstrom らにより測定された室温以上の熱拡散率の値²⁴⁾を実線で示した。200 K 以下のパイレックスガラスの熱拡散率の報告例は現在のところ見つからず直接的な比較はできないが、Hulstrom らのデータを低温側に外挿した結果、測定値は 200 K で約 2 % 以内の誤差で一致した。測定された 200 K 以下の熱拡散率は、50 K 付近まではほぼ一定であるが、その後急激に増大して 12 K では $\alpha=0.026 \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。

3.4 高純度銅の測定結果

高純度銅の熱拡散率は、ステンレス鋼やパイレックスガラスに比べ 2 ~ 3 桁大きく、かつ 100 K 以下の低温では指数関数的に大きくなると報告されている²⁵⁾。そのため、高純度銅の測定では大きな熱拡散率の測定も可能になるように、温度計距離 L を長くして (38

Fig. 7 The temperature dependence of the thermal diffusivity of the high purity copper (6 N). The thick line represents the recommended data by Touloukian, et al.²⁵⁾

mm) 測定を行ったが、測定器のサンプリング速度や GPIB によるデータ転送速度で決定される毎秒 3.1 回のサンプリング速度では 100 K 以下の大きな熱拡散率は決定できなかった。Fig. 7 に高純度銅の熱拡散率 α の 100~200 K の温度依存性を示す。図中には、高純度銅に対して推奨されている熱拡散率の文献値²⁵⁾を太い実線で示す。測定された熱拡散率は文献値と比較して、この温度範囲で最大誤差 7% 以内で一致した。高速 AD 変換などの手法を用いれば、さらに大きな熱拡散率の測定も精度よく行うことが可能になるとと思われる。

4. ま と め

ヘリウム冷凍機を用いて、固体の熱拡散率 α を熱伝導率 κ と同一セッティングで測定するシステムを開発し、オーステナイト系ステンレス標準試料 (SRM 1460)、パイレックスガラス (Corning #7740)、高純度銅 (99.9999% : 6 N) を 12~200 K の温度範囲で測定した。10⁻³~2 cm²/s の範囲にある試料の熱拡散率 α をばらつきが 3% 以内で、また他の報告例と比較した誤差が 10% 以内で測定できることがわかった。熱電対の接点は有限の大きさを持ち、その接点をワニスを用いて試料に接着しているため、 L の測定精度が熱伝導率、熱拡散率の絶対精度に影響を及ぼすと考えられる。本研究の場合の L の測定には、ステンレス標準試料、高純度銅の場合は最大約 3%、パイレックスガラスの場合は約 8% の誤差を含むと考えられる。 L の測定精度の向上とデータサンプリングの高速化により

さらに大きな α の測定や、さらに絶対精度がよい α 、 κ の測定が可能になり、酸化物超伝導体の散乱機構の解明や各種低温材料の熱物性値の評価に役立つものと考えられる。

本研究を進めるにあたり有益なご助言をいただきました。岩手大学工学部、松川倫明助教授に感謝いたします。また、熱拡散率の報告例を提供して下さった計量研究所、計測システム部、計測情報研究室、新井照男氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) H. Shibata, H. Ohta and Y. Waseda : Materials Transactions, JIM **32** (1991) 837
- 2) R. Berman : Proc. Roy. Soc. A **208** (1951) 90
- 3) H. Suga and S. Seki : Bull. Chem. Soc. Jpn. **38** (1965) 1000
- 4) R. Bachmann, F. J. Di Salvo, T. H. Geballe, R. Green, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E. Schwall, H. U. Thomas and R. B. Zubeck : Rev. Sci. Instrum. **43** (1972) 205
- 5) P. F. Sullivan and G. Seidel : Phys. Rev. **173** (1968) 679
- 6) W. T. Parker, et al. : J. Appl. Phys. **32** (1961) 1679
- 7) 小林清志, 熊田俊明 : 日本原子力学会誌 **9** (1967) 58
- 8) 熊田俊明, 小林清志 : 日本原子力学会誌 **11** (1969) 462
- 9) 山田利之ら : 第 6 回熱物性シンポジウム論文集 (1985) 229
- 10) S. B. Peralta, Z. H. Chen and A. Mandelis : Appl. Phys. A **52** (1991) 289
- 11) R. S. Knok, et al. : Rev. Sci. Instrum. **61** (1990) 809
- 12) A. Khalil : Cryogenics **22** (1982) 310
- 13) 保原夏朗, 松川倫明, 松浦伸悌, 藤代博之, 能登宏七 : 低温工学 (印刷中)
- 14) K. Noto, M. Matsukawa, K. Mori, Y. Ogiso and K. Sato : Cryogenics **30** (1990) 868
- 15) M. Matsukawa, K. Noto, M. Ikebe and K. Mori : Proc. 7th US-Workshop on High Field Superconducting Materials, Wire and Conductors and Standardizing Procedures for HTSC Wires Testing (1991) 159
- 16) 飯田嘉宏, 重田治彦 : 日本機械学会論文誌 **47** (1981) 470
- 17) 斎藤彬夫ら : 日本機械学会論文誌 **52** (1986) 144

- 18) 日本熱物性学会編：熱物性ハンドブック，養賢堂，584
- 19) C. D. Henning and R. Perker : J. Heat Transfer Trans. ASME **39** (1967) 146
- 20) J. Crank : *The Mathematics of Diffusion*, 2nd Edition, Clarendon Press, London (1975) 144
- 21) J. G. Hust and A. B. Lankford : *NBS Special Publication* (1984) 260
- 22) H. Groot : *Proceedings of the 20th International Conference on Thermal Conductivity*, Plenum Press, New York (1989) 357
- 23) 低温工学協会編：低温工学ハンドブック，内田老鶴園新社，192
- 24) L. C. Hulstrom, R. P. Tye and S. E. Smith : *Proceedings of the 19th International Conference on Thermal Conductivity*, Plenum Press, New York (1988) 199
- 25) Y. S. Touloukian, et al. : *Thermal Properties of Matter*, Vol. 1, 4, 7, IFI/Plenum Press, New York (1970)