Au(Fe) 合金を用いた極低温用熱電対

高野 安正*・阿部 仁志*・信貴豊一郎*

松原 洋一**・柳井 正誼**

*大阪市立大学理学部 大阪市住吉区杉本町

**大阪酸素工業(株)開発部 大阪市西淀川区歌島 2-12-4

(1973年12月3日受理)

“Low Temperature Thermocouples Using Au+0.07at%Fe Alloy”

Yasumasa TAKANO*, Hitoshi ABE**, Toyoichiro SHIGI*,
Yoichi MATSUBARA* and Masayoshi YANAI**

*Faculty of Science, Osaka City Univ. Sugimoto-cho, Sumiyoshi-ku, Osaka-shi

**Development Eng. Div., Osaka Oxygen Ind. Ltd. 12-4, 2-chome, Utajima,
Nishiyodogawa-ku, Osaka-shi

(Received December 3, 1973)

Synopsis :

It has been known since systematic study by Berman et al that dilute alloy of Au containing small amount of Fe is an excellent material for low-temperature thermocouples, but so far there was no Au(Fe) wires made in Japan commercially. Recently Osaka Oxygen Ind. Ltd. has developed Au+0.07at%Fe wires. This paper describes the tested results on Au(Fe)-Chromel and Au(Fe)-Cu thermocouples from room temperature down to 1.5K. Temperature variation of thermoelectric power and sensitivity, influence of magnetic field on the thermoelectric power, reproducibility and difference among thermoelectric powers of several specimens are examined. And also temperature variation of electrical resistivity of an Au(Fe) wire is determined to calculate its thermal conductivity.

1. はじめに

熱電対は小さな部分の温度測定が可能であり、また内部抵抗の大きな低電圧電圧計さえあれば手軽に温度を測ることができるので、大変重宝な温度計である。しかし普通の Cu-Constantan や Chromel-Alumel 等の熱電対は、Fig.1 に示されているように、極低温では殆んど感度がなくなってしまう。Au+2.1at%Co 合金を用いた熱電対は極低温でも比較的大きな感度を持っているが、この合金は Co を過飽和に含んだ固溶体であるため常温での経時変化が大きく、温度計として使用するには適当でないことが明らかになってき

た¹⁾。Au や Cu に遷移金属を僅かに溶かした希薄合金が極低温で大きな熱起電能を持つことは1930年代の初めに Leiden の Borelius 等²⁾によって初めて明らかにされた。1962年カナダの MacDonald 等³⁾が、Au(Fe) 合金の性質を種々の Fe 含有量について測定し、この希薄合金が Au(Co) に代って極低温用熱電対材料として有望であることを提唱した。その後 Oxford の Berman 等⁴⁾は、Au+0.03at%Fe 合金線について極低温用熱電対としての性質を種々の方面から入念に吟味して、その優秀性を確証した。最近米国宇宙計画の一環として、NBS⁵⁾で種々の低温用熱電対について検討が加えられたが、特に Au+0.07at%Fe 合金線が

極低温用熱電対材料として注目されている。今までわが国では熱電対用の Au(Fe) 合金線を入手することは困難であった。昨年大阪酸素工業 K K で $\text{Au}+0.07\text{at}\%$ Fe 合金線の製作を始めたので、これに Chromel 線や Cu 線を対として熱電対を作り、極低温用温度計としての性質を種々の方面から測定吟味してみた。

Au(Fe)-Chromel 熱電対は室温から液体 He 温度にわたって大きな感度を保有している。しかし Chromel の持つ大きな磁化率が、磁気に関する精密測定では邪魔になるものと考えられる。こんな場合 Au(Fe)-Cu 熱電対が便利である。ただしこの熱電対は液体窒素温度以下でないと感度が大きくならないという欠点がある。しかしいずれもそれぞれ固有の特徴を持っているので、両者について室温から 1.5K までその熱起電力の温度変化を測定し、それから各温度における感度を計算した。また 3 ヶ月の間に室温と 1.5K の間の温度サイクルを繰返して熱起電力に変化が生ずるかどうかを調べた。更に 6 K Oe にいたる外部磁場をかけて熱起電力がどの程度の影響を受けるかを吟味してみた。また熱電対素線を通じての熱流入について目やすを得るため、Au(Fe) 合金線の熱伝導度の温度依存性を電気抵抗の測定から推測した。最後に、同一母材から線

引きされた Au(Fe) 合金線と Chromel 線からそれぞれ数個の試料をとって、Au(Fe)-Chromel 熱電対を作り、それらの間で熱起電力にどれだけのばらつきがあるかを吟味した。

ここに述べる測定は十分な余裕を持って行われたものではないので、筆者等にとっても満足なものではないが、製作された Au(Fe) 合金線の極低温用温度計としてのアウトラインをつかむ上で意味があると考えてあえて報告する次第である。

2. 熱電対の素線

Au(Fe) 合金線は 99.999% の Au に微量の Fe を溶解したもので、分析の結果 Fe 含有量は $0.070\text{at}\%$ であった。線の直径は 0.1mm 及び 0.2mm の 2 種類である。これに対として使用したのは直径 0.1mm または 0.2mm の Chromel 線および直径 0.05mm の Cu 線である。Au(Fe) 線および Chromel 線はいずれも裸線で、線引きされたままの状態では特別な熱処理は行っていない。Cu 線は普通の市販フォルマル被覆線を使用したか、その不均一性は相当大きなようで、Cu 線を取り換えるたびに熱起電力は大きな変化を示した。

3. 熱起電力の温度変化

Au(Fe)-Chromel 及び Au(Fe)-Cu 熱電対の熱起電力は Fig. 2 に示す装置を用いて、1.5K から室温まで測定を行った。温度は校正された Ge 温度計によって決定された。熱電対の素線は 0.1mm の Au(Fe) 線、0.1mm の Chromel 線および 0.05mm の銅線で、これら 3 本の線の先端を銅小片の穴に Cd-Bi 半田を使って半田付けした。Au は比較的低温でも Pb や Sn 等と低融点合金を作りやすいため、0.1mm の Au(Fe) 線を普通の半田 (融点 $180\sim 230^\circ\text{C}$) で接合しようとしてもすぐ溶けてしまう。Wood's metal (融点約 70°C) 等の低融点半田を使用するとうまくゆく。ここでは接合材料の超電導転移を避けるため、融点 140°C の Cd-Bi 半田を用いている。さてこの銅小片に GE ワニスで薄い紙をはりつけて電気的に絶縁した後、シリコングリスをつけて下部銅ブロックの孔に挿入した。Ge 温度計も同じ銅ブロックのすぐ隣りの孔にグリスとともに埋込んである。熱電対素線及び銅のリード線 (直径 0.05mm) は、下部及び上部の銅ブロックに十分サーマルアンカーした後、Cu-Ni 管の中を通して外部に導かれている。熱電対の各線他端

Fig. 1 Comparison of sensitivity for three kinds of low-temperature thermocouples

Fig. 2 Apparatus for measuring temperature variation of thermoelectric powers of Au(Fe)-Chromel and Au(Fe) thermocouples, influence of magnetic field on them and electrical resistance of an Au(Fe) wire.

は0.14mmの銅線に半田付けし、その接点を絶縁油を入れたガラス細管に挿入して、それを融けつつある氷の中に埋めた。これから出る銅線は熱起電力フリーの切換えスイッチを経てデジタル低電圧電圧計 (0.1 μ Vまで読み取り可能) につながれる。電圧計の内部抵抗は10M Ω で、各熱電対の総電気抵抗に比して十分大きいので、測定された電圧はそのまま熱起電力と見なすことにした。試料を納めた銅ケース内には熱伝達のため室温で1atmのHeガスを封入してある。4.2K以下の測定は魔法瓶に液体Heを入れて行うので、完全な熱平衡が得られる。しかしそれ以上の温度の測定には、液体Heを蒸発させた後、魔法瓶の底に入れたヒーターを用いて銅ブロックの温度を望むところまで上昇させる。ヒーターを切ると銅ブロックの温度は少し下がり、以後4~5分間一定の温度が保たれた後、極めて徐々に温度が上昇してゆく。測定はこの一定温度の間に行われるので、完全な熱平衡が保たれている

わけではない。使用したGe温度計は液体窒素温度付近で感度がなくなるので、装置を液体窒素につけてその温度を77.3Kと見なした。また常温付近では装置を水につけてヒーターで加熱し、よく攪拌しながら水銀寒暖計で水温を測定し、その読みを試料温度とした。窒素温度およびそれ以上では銅ブロックの温度を直接測定していないので、熱平衡が得られるまで十分の時間をおいた。

Au(Fe)-Chromel 及び Au(Fe)-Cu 熱電対の、測定された熱起電力Eの温度変化をそれぞれ Fig. 3及び

Fig. 3 Temperature variation of thermoelectric power and sensitivity of an Au(Fe)-Chromel thermocouple (Broken lines indicate NBS data)

Fig. 4 Temperature variation of thermoelectric power and sensitivity of an Au(Fe)-Cu thermocouple (Broken lines indicate NBS data)

Fig. 4 に示した。それから計算した感度（温度が 1 K 変った時の熱起電力の変化量, dE/dT ）も一緒に図示されている。測定点が多くないので感度はあまり精確ではない。熱起電力の曲線は 10K 以下でほとんど感度がないように見えるが、これは温度軸を対数で目盛っているためで、実際には図に示したような感度曲線になる。NBS で測定された Au(0.07at%Fe)-Chromel 及び Au(0.07at%Fe)-Cu 熱電対に対する値⁵⁾を比較のために破線で示しておいた。われわれの結果はいずれも NBS の値より小さい。熱起電力そのものでは Au(Fe)-Cu 熱電対が非常に大きな相違を示しているが、感度に関しては 20K 以下で両熱電対ともほぼ同程度、すなわち数%の相違である。これはわれわれの熱電対素線が線引きしたままの状態であるため、大きな歪を残しており dislocation やその他の格子欠陥を多く含んでいるので、それらによる電子の散乱の影響で感度が小さくなっているものと考えられる。

Au(Fe)-Cu 熱電対の感度は室温付近で非常に小さくなり、 $2\mu\text{V}/\text{deg}$ 程度である。このことはこの熱電対の有用性を損うものではなく、かえって極低温用温度計としての利点であると考えられることもできる。そもそも温度測定の精度は $\Delta T/T$ によって考えるべきであるから、10K で 0.1K の誤差を含む場合、300K では 3K の誤差があってもよい。これを熱起電力で言えばそれぞれ $1.2\mu\text{V}$ 及び $5\mu\text{V}$ の誤差に相当するから、この熱電対を使っても室温では 10K 付近に比べて約 4 倍の精度が得られることになる。しかし Au(Fe)-Cu 熱電対の積極的な利点は、室温付近で感度が悪いため、零接点にあまり注意を払う必要がないことである。たとえば銅ブロックに孔を穿ちここに絶縁油を入れて零接点を差込んでおき、この銅ブロックの温度を普通の寒暖計で測っておけば、十分の精度で極低温温度測定ができる。

4. Au(Fe) 線の比抵抗及び熱伝導度

熱起電力の測定に用いた Fig. 2 の装置を利用して、その銅ブロックに 0.1mm の Au(Fe) 線を約 50cm 巻きつけ、直流 4 端子法によってその電気抵抗の温度変化を測定した。比抵抗に換算した結果を Fig. 5 に示す。数 K あたりに磁性不純物を含んだ希薄合金に特有なブロードな抵抗極小が見られるようである。この曲線をもとにして Wiedemann-Franz の法則から Au(Fe) 線の熱伝導を算出してみた。Au(Fe) 線は純金属ではないから伝導電子による熱伝導の他に格子熱伝

Fig. 5 Temperature variation of electrical resistivity of an Au+0.07at%Fe wire

導も無視できないはずであるが、ここではそれを考えないことにした。真の熱伝導度は、温度によっては計算値の 1.5 倍程度になる可能性があると思われる。計算の手順は White⁶⁾に従って、電子熱伝導に対する抵抗 W は不純物によるもの W_0 と格子振動によるもの W_i の和であるとする。すなわち

$$1/K = W = W_0 + W_i$$

W_0 は He 温度の残留比抵抗 ρ_0 を用いて、Wiedemann-Franz の法則 $W_0 = \rho_0 / 2.45 \times 10^{-8} T$ cm. deg./watt から求められる。また W_i は次式より計算する。

$$W_i = W_{295} \times 2 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})}$$

Fig. 6 Temperature variation of thermal conductivity of an Au+0.07at%Fe wire calculated from electrical resistivity

ただし θ_D は Debye の特性温度で、今の場合純粋な Au の値 (164K) をそのまま用いることにした。また W_{295} はやはり Wiedemann-Franz の法則を使って

$$W_{295} = (\rho_{295} - \rho_0) / 2.45 \times 10^{-8} \times 295 \text{ cm} \cdot \text{deg} / \text{watt}$$

から求めた。ここに ρ_{295} は 295K における比抵抗である。得られた熱伝導率は Fig. 6 に示されている。この熱伝導率の値は通常の黄銅に比較すると数倍の大きさであるから、Au(Fe) 線を通じての熱流入に対して充分注意を払う必要がある。

5. 熱起電力に対する磁場の影響

Fig. 2 に示した layout で、温度を 4.2K に保ち、

Fig. 7 Influence of magnetic field on thermoelectric powers of Au(Fe)-Chromel and Au(Fe)-Cu thermocouples at 4.2K

Fig. 8 Apparatus for estimating magnetic disturbance of the Au(Fe)-Cu thermocouple on susceptibility measurements

超電導コイルにより 6 KOe にいたる種々の磁場を発生させて熱起電力の変化を調べた。測定結果は Fig. 7 に示されている。熱起電力に対する磁場の影響は 4 KOe 付近から現れ始め、6 KOe で Au(Fe)-Chromel, Au(Fe)-Cu 熱電対とも $1 \mu\text{V}$ の熱起電力増加が認められた。これを温度で言えば約 0.1K の変化に相当する。Berman 等⁴⁾ や Knittel⁷⁾ 等の報告によれば、温度が下がるほど磁場の影響は大きくなるようである。

次に Au(Fe)-Cu 熱電対を Fig. 8 のナイロンケースに入れて、熱電対自身の示す帯磁率の大きさを調べてみた。0.1mm の Au(Fe) 線と 0.05mm の Cu 線を熱電対素線として用い、その接合部は前と同様に non-superconductive な Cd-Bi 半田を使用している。帯磁率測定には 20Hz で作動する Hartshorn Bridge を特殊な方法で使用した。series につながれた 2 枚の 2 次コイルは互いに逆巻きになっていて、試料がない場合両者の発生起電力はほぼ打消し合うようになっている。ナイロンケースは上下できるようになっていて、試料を上 の 2 次コイルの中心においた時発生する起電力を外部的可変相互インダクタンスと可変抵抗を調節して零ならしめる。次に試料を下のコイルの中心に移動させて同様な測定を行い、2つの場合の可変相互インダクタンスの読みの差をとれば、これが試料の帯磁率の大きさに比例する。測定の結果、この装置では 1.5 K にいたるまで Au(Fe)-Cu 熱電対の帯磁率は測定にからなかった。すなわち $\pm 7 \times 10^{-7} \text{ CGSEMU}$ 以下の大きさであると言えることができる。従って Au(Fe)-Cu 熱電対を使用する限り、普通の目的にはその帯磁率の影響を考える必要はないであろう。

6. 熱起電力の経時変化

Fig. 8 のナイロンケース中に種々の試料を入れ、試料に穿った孔へグリースとともに Au(Fe)-Cu 熱電対を挿入して、1.5K から室温にいたる帯磁率測定を行った。本年 8 月にこの装置を作ってから 11 月までに同じ熱電対を使って 10 回の測定が行われたので、この実験記録から Au(Fe)-Cu 熱電対に対する温度サイクルの影響、あるいは経時変化等を調べてみた。各回の He 沸点における熱起電力を Fig. 9 に示してある。測定点は 3 つの群に分けられ、各群内での変化は比較的小さく $0.1 \sim 0.3 \mu\text{V}$ 程度 (温度で言えば $0.01 \sim 0.03 \text{ K}$) であるが、群と群の間の変化は非常に大きい。8 月 29 日 ~ 10 月 11 日の間は期間的にも長い、熱起電力の変

Fig. 9 Reproducibility of an Au(Fe)-Cu thermocouple measured at 4.2 K after each of temperature cycles during four months

化は $3.2\mu\text{V}$ に達している。この原因は試料をセットする際熱電対がねじれて大きな歪がはいったためである。10月13日～21日の間では $1.6\mu\text{V}$ の変化が認められる。この原因は、今までナイロンケースの底に穴があるだけであったのをこの期間に側面にも穴をつけるようにしたため、ケース内の液体 He 温度が下がって 4.2K に接近したからであろう。従って熱電対自身の自然の経時変化あるいは温度サイクルによる変化は各群内でしか考察できないことになる。もちろんこの間にも試料取り換えごとに熱電対にある程度の無理が加わるので、それが熱起電力の微小変化に直接影響しているのかも知れない。結局問題点については明確な結論を下すことは不可能であるが、いずれにしても上述のような熱電対の使用状況では Fig. 9 に示す程度の熱起電力変化が起こり得ると考えていただければよい。

7. 素線による熱起電力のバラツキ

同一母材から線引きされた 0.2mm の Au(Fe) 線及び Chromel 線から素線をとって 4 組の Au(Fe)-Chromel 熱電対を作り、種々の温度で素線による熱起電力のバラツキを調べてみた。この測定には Cryomech 社の GB 12 型冷凍機を使用し、その低温ヘッドにプローベを取りつけた (Fig. 10)。プローベは Fig. 10(b) に示すように、蒸気圧温度計の Cu 液溜の孔へ熱電対素線先端を差し込んで Wood's metal で半田付けしたものである。蒸気圧温度計に用いるガスは温度領域によって N_2 または H_2 を用いた。ただし 4.21K ではプローベを冷凍機からはずし、直接液体 He につけて測定を行った。熱電対の零接点は冷凍機の外に設け、液体 N_2 につけた場合と氷につけた場合の 2 通りの実験を行った。結果はそれぞれ Fig. 11 及び Fig. 12 に示されている。これらの図から熱電対による熱起電力の最大バラツキ値を 3 つの温度で読みとり、

Fig. 10 Apparatus for comparing thermoelectric powers of four Au(Fe)-Chromel thermocouples sampled from long Au(Fe) and Chromel wires on the same spools, using a small refrigerator (a). Details of the test section including a thermocouple junction and a vapour pressure thermometer (b).

Fig. 11 Comparison of the rmoelectric powers of four Au(Fe)-Chromel thermocouples sampled from long Au(Fe) and Chromel wires on the same spools, at three temperature regions. Reference junctions are at liquid- N_2 temperature.

Table 1 を作った。

表からまずわかることは、すべての温度を通じて零

Fig. 12 Comparison of thermoelectric powers of four Au(Fe)-Chromel thermocouples sampled from long Au(Fe) and Chromel wires on the same spools, at three temperature regions. Reference junctions are at ice point.

Table 1 Thermoelectric differences between several specimens of Au(Fe)-Chromel at each temperature

Ref. Temp.	4.21K	around 18K	around 77K
LN ₂	1 μ V	6 μ V	4.5 μ V
Ice	3 μ V	44 μ V	6 μ V

接点を液体 N₂ につけた方がバラツキは少ない。一般に測定温度の近くの温度定点に零接点を設けるのが精度を上げるのに賢明な方法であるが、今の場合でもそれに対応した結果となっている。第2に冷凍機を用いた場合のバラツキは液体 He につけた 4.21K の値に比べて非常に大きい。前者の実験では熱電対の測温用接点はアースにつながっているので、測定器のアースあるいは冷凍機の電源等と複雑な電氣的関連を持っている可能性がある。従って液体 He につけた場合のバラツキ値が正しい値を示しているのではないかと思われる。これを温度に直せば 0.1K ないし 0.3K のバラツキに相当している。

8. 結 論

わが国で製作された Au+0.07at%Fe 合金線を使って Au(Fe)-Chromel 及び Au(Fe)-Cu 熱電対を作り、その特性を吟味した結果、次の事柄が明らかとなった。

1) 熱電対素線は線引きされたままの状態で歪が大きいいため、熱起電力と感度はともに NBS の値に比べ

て小さかった。

2) 電気抵抗の測定から Au(Fe) 線の熱伝導度を計算したが、普通の黄銅の数倍に達する値となった。従ってこの線を通じての熱流入に十分注意する必要がある。

3) 磁場による熱起電力の変化は、両熱電対とも 4.2K で 4 KOe 付近から現れ始め、6 KOe で 1 μ V の変化が認められた。また 0.1mm の Au(Fe) 線と 0.05mm の Cu 線を使った熱電対の帯磁率は $\pm 7 \times 10^{-7}$ CGSEMU 以下の大きさで、普通の目的にはそれによる影響はないと考えてよい。

4) Au(Fe)-Cu 熱電対の経時変化、温度サイクルによる変化等について 3ヶ月にわたる実験記録から調べてみたが、明確な結論は得られなかった。

5) 素線による熱起電力のバラツキを同一母材から線引きされた4ケの Au(Fe)-Chromel 熱電対について調べてみたが、零接点を液体 N₂ につけたとき 4.2 Kで最大 1 μ V、氷につけた場合最大 3 μ V となった。

結局 Au(Fe) を用いた熱電対は、0.5K 程度の測温精度でよければ同一母材からとった熱電対の起電力表をそのまま使用してよいが、0.3K あるいはそれ以上の精度を要求する場合は、素線によるバラツキがありまた歪によって熱起電力が変化するため、熱電対を実験装置にとりつけた後温度一起電力の関係を測定して、その値を利用するのがよいと思われる。

なお Au(Fe)-Cu 熱電対の帯磁率の測定及び熱起電力の経時変化に関する実験は、大阪市大理学部佐々木直彰及び西元哲夫両君の行ったものである。

参 考 文 献

- 1) R. L. Powell, M. D. Bunch & R. T. Corrucini : Cryogenics 1 (1961) 139
- 2) G. Borelius, W. H. Keesom, C. H. Johansson & J. O. Linde : Proc. Kon. Akad. Amsterdam 35, (1932) 25
- 3) D. K. C. MacDonald, W. B. Pearson & I. M. Templeton : Proc. Roy. Soc. (London) A 266, (1962) 161
- 4) R. Berman, J. C. F. Brock & D. J. Huntley : Cryogenics 4, (1964) 233
- 5) L. L. Sparks & R. L. Powell : J. Research N. B. S. 76A, (1972) 263
- 6) G. K. White : "Experimental Techniques in Low-Temperature Physics" (1968) 357
- 7) T. Knittel : Cryogenics 13, (1973) 370