# 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ている1)。 これ らの熱物性値は  $\kappa = \rho \cdot C \cdot \alpha$  (ただし,  $\rho$  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 α=υℓ/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<sup>2)</sup>, 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<sup>6)</sup>, 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り、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<sup>10)</sup>, 温度の減衰曲線から解析する方法<sup>11,12)</sup> 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

Vol. 28 No. 9 (1993)

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10~200Kの温度範囲 で,2%の精度で測定できることを報告した<sup>13)</sup>。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。

## 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<sup>18)</sup>。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<sup>#</sup>, 長さ 50 mm) を, α=0.01~0.5 cm<sup>2</sup>/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<sup>4</sup>, 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パイレッ クスガラス (Corning #7740: Corning 社製:サイズ 5mm×1mm×15mm)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。パ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 kΩ (アルファ・エレクトロニクス(株)製:サ イズ 3.2 mm×2.5 mm×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<sub>2</sub> 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-7  $\square$  X IV-Au + 0.07 at. % Fe 差動熱電対)を用いて測定した P1, P2 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、12~200K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*<sub>1</sub>, *T*<sub>2</sub> 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

低温工学



Fig. 2 The principle of determination of the thermal diffusivity  $\alpha$ . (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-

を求めた。熱伝導率の測定は,各測定温度で熱拡散率 を測定した後, ヒータに P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> 間の温度差 dT が約 1K となるように一定の電流を流し、 $\kappa = Q/L(dT \cdot S)$ (ただし、Qは熱量、Sは試料の断面積)を用いて定 常熱流法によって求めた。

#### 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。

 $dT/dt = \alpha (d^2T/dx^2)$ (1)ここで、Tは温度、tは時間、xは距離、 $\alpha$ は熱拡散 率である。ここで、時間軸を時間刻み幅 4t (刻み数 i),距離軸を距離刻み幅 4x (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。

(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])(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 種の熱拡散率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 4t を 0.32 秒,距離刻み幅 4x 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 P2 点

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

53

の温度変化  $T_{2}'(t)$  を任意の $\alpha$ に対して 数値計算 し て,実験値  $T_{2}(t)$  と一致する $\alpha$ 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 dt 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。dt 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±0.05)×10<sup>-2</sup>cm<sup>2</sup>/s と ±1.25% の精度で決定することができた。

## 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<sup>16)</sup>。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 windth 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 3~5K 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  $\kappa \epsilon$ , Fig. 5 (b) に熱拡散率 $\alpha$ 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 $9^{210}$ 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

低温工学



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

Vol. 28 No. 9 (1993)



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.<sup>24)</sup>

拡散率<sup>22)</sup>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 200K で約10%の違いで一 致した。測定された 200K 以下 でのステンレス 標準 試料の熱拡散率は 100K 付近まではほぼ一定で ある が,その後急激に増大して 12K では  $\alpha$ =0.26 cm<sup>2</sup>/s であった。Fig.5(c) に,  $\kappa$ ,  $\alpha$ ,  $\rho$ (=8.00 g/cm<sup>3</sup>) 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<sup>23)</sup>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 120K 以上で 3%, 120K 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  $\alpha$ 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<sup>24)</sup>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 での熱拡散 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 cm<sup>2</sup>/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100K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<sup>25)</sup>。 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.<sup>25</sup>

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  $\alpha o 100~200$  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<sup>55)</sup>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  $\alpha$  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%:6N)を 12~200 K の温度範囲で測 定した。  $10^{-3}$ ~2 cm<sup>2</sup>/s の範囲にある試料の熱拡散率  $\alpha$  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ので、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くださった 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

- H. Shibata, H. Ohta and Y. Waseda : Materials Transactions, JIM 32 (1991) 837
- 2) R. Berman : Proc. Roy. Soc. A 208 (1951) 90
- H. Suga and S. Seki : Bull. Chem. Soc. Jpn. 38 (1965) 1000
- 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
- P. F. Sullivan and G. Seidel : Phys. Rev. 173 (1968) 679
- 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
- S. B. Peralta, Z. H. Chen and A. Mandelis : Appl. Phys. A 52 (1991) 289
- 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)
- 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

低温工学

- 日本熱物性学会編:熱物性ハンドブック,養賢 堂,584
- 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
- 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 老鶴圃新社,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)