

ヘリウム冷凍機を用いた熱伝導率の完全自動測定

保原 夏朗, 松川 倫明*, 松浦 伸悌**, 藤代 博之*, 能登 宏七*

* 東京電力新岡部変電所 埼玉県大里郡岡部町大字榛沢1465

* 岩手大学工学部材料物性工学科 盛岡市上田 4-3-5

** 日立製作所日立研究所 日立市大みか町 7-1-1

(1993年1月25日受理)

A Fully Automated Measurement System of Thermal Conductivity Using a Helium Refrigerator

Natsuo HOBARA, Michiaki MATSUKAWA,* Nobuyoshi MATSUURA,**
Hiroyuki FUJISHIRO* and Koshichi NOTO*

Shin-Okabe Substation, Tokyo Power Co., Inc., Okabe-cho, Saitama Prefecture 396-02

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

** Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., Ohmika 7-1-1, Hitachi 319-12

(Received January 25, 1993)

Synopsis:

We have developed a fully automated measurement system of thermal conductivity combining a helium refrigerator and a data acquisition, processing and control system (NEC-9800 series) with RS 232 C-GPIB lines. The thermal conductivity is measured by a conventional steady-state heat flow method in the range of 15-200 K. It is found that a measurement of a NIST standard reference material ensures high accuracy of 3% for this apparatus. Furthermore, the measured thermal conductivity of high- T_c oxide superconductor (BPSCCO) agrees with the typical data reported by a number of groups, and shows a clear enhancement below T_c .

1. はじめに

我々は1991年よりヘリウム冷凍機を導入し、熱伝導率の完全自動測定に向けて開発研究を始めた。二重断熱クライオスタット¹⁾を用いた熱伝導率の測定では、冷媒を温度範囲によって取り替えて測定を行う必要がある。それに対し、ヘリウム冷凍機を用いた完全自動化のメリットは、冷媒を必要とせず、温度制御と測定のタイミングを自動で行うことが出来ることであり、広い温度範囲での信頼性の高いデータの大量生産が可能になる。

2. 実験装置

熱伝導率の測定は、定常熱流法によって行った。試料の上端に取り付けたヒーターからヒートシンクに接続した他端へ熱流 \dot{Q} を定常的に流し、この時試料に生じた温度勾配 ΔT を測定することにより、熱伝導率 κ を次式によって求める。

$$\kappa = \frac{l}{S} \cdot \frac{\dot{Q}}{\Delta T}$$

ここで、 S は試料の断面積、 l は温度計間の距離、 ΔT は温度勾配、 \dot{Q} は試料に流す熱流である。

我々は、ヘリウム冷凍機の温度制御装置とRS-232CおよびGPIBインターフェース付きの電源、デジタルマルチメーター等の精密測定可能な計測器をそれぞれパソコンに接続することによって、熱伝導率の完全自動測定を行っている。

実験装置は大別すると①ヘリウム冷凍機 (SUMITOMO SRD-204)、真空排気装置からなる冷却部、②デジタルマルチメーター (YOKOGAWA 2501 A, KEITHLEY Model 196)、電源 (ADVANTEST TR 6142, KEITHLEY 220)、スキャナー (ADVANTEST TR 7200) からなる測定部、③パーソナルコンピュータ (NEC PC-9801 RX)、プリンター、フロッピーディスクドライブからなる制御および記録部に分けることができる。その熱伝導率測定装置ブロックダイ

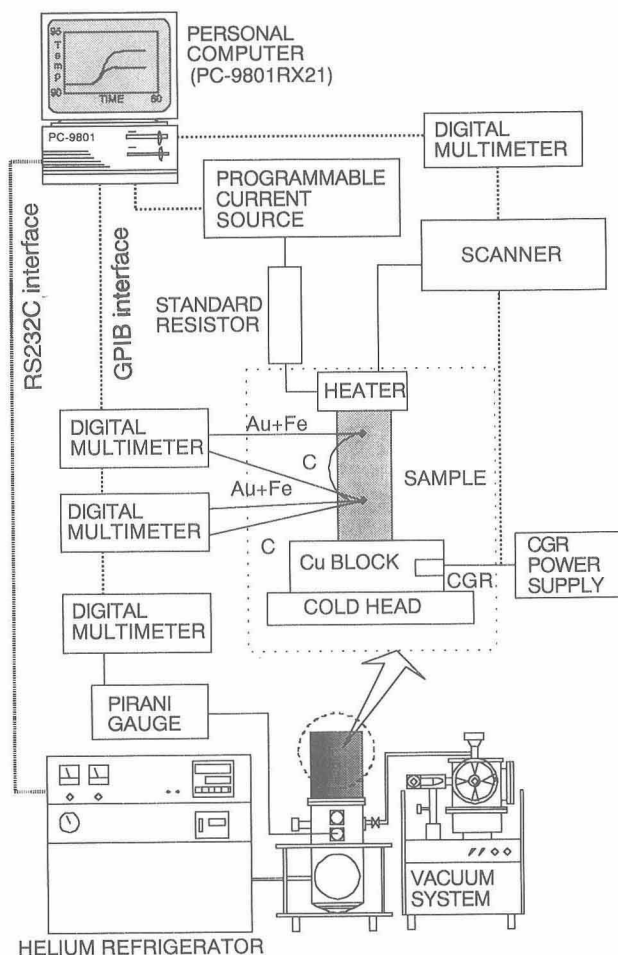


Fig.1 Schematic diagram of a fully automated measurement system of thermal conductivity.

アグラムを Fig.1 に示す。小型ヘリウム冷凍機の最低到達温度は 10 K で、その冷凍能力は 4 W (20 K) である。

次にクライオスタットの構造は、最外部に真空容器（アルミ合金製）が取り付けられ、室温からの熱輻射を防ぐためにその内側に輻射シールドカバーが置かれる。さらにコールド・ヘッド（直径 77 mm）に銅製の輻射シールドカバー（高さ 70 mm）が取り付けられる。この 2 段目の輻射シールドカバーは、熱伝導率測定時にサンプルからの熱輻射を防ぐ役目を果たしている。コールド・ヘッドの下部に、温度制御用のヒーターが巻き付けてあり PID 制御によって、常に測定温度に維持される。温度制御用の Pt-Co 温度計は、コールド・ヘッドの一部に埋め込まれている。温度制御

可能な範囲は約 10 K~300 K までである。

3. 実験方法

3.1 試料の取り付け

ここでは、酸化物高温超伝導体を例にして説明する。まず試料を直方体に切り出し、サンドペーパーで整形する。次に温度計を取り付ける為の準備として、温度勾配を測定する試料の 2 箇所、直径 0.08 mm の銅線を 3 巻程度巻き、熱伝導の良い絶縁ワニスで固定する。試料の上端にはヒーターとなる $2 \times 3.5 \text{ mm}^2$ のチップ抵抗 (10 k Ω) をワニスによって固定し、その両端に熱流出を防ぐために 100 Ω 程度のマンガン線を取り付けた。ワニスを乾燥させた後、試料をヒートシンクとなる銅ブロックに超音波半田ごてを使いイン

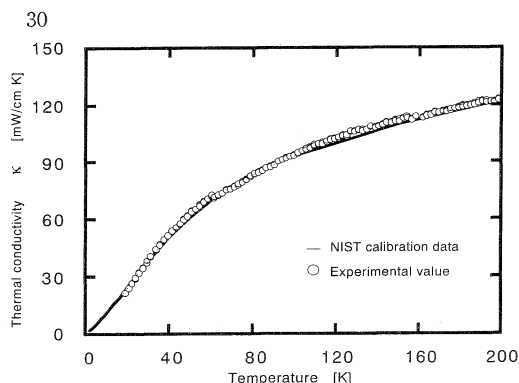


Fig.2 Temperature dependence of the thermal conductivity for the NIST standard reference material. The NIST calibration data are also shown for comparison.

ジウム半田で固定する。更に熱接触を保つために、銅ブロックの下部とサンプルステージにアピエゾンNを用いる。熱伝導率測定用温度計として直径70 μmのAu+0.07% Fe-クロメル熱電対を用いた。Fig.1に示した様に、試料の2点間の温度勾配 ΔT は金鉄-クロメル-金鉄の示差熱電対 (TC 2) で測定し、試料の下端の温度 (T_1) は金鉄-クロメルの熱電対 (TC 1) で測定する。熱電対を試料に直接取り付けのではなく、試料の断面方向 (熱流に垂直な方向) における温度分布の不均一さを考慮して試料に巻いた銅線の一部に、ワニスで固定する。また、熱電対の較正は、銅ブロックに埋め込まれている較正された CGR 温度計によって行う。最後に2重の輻射シールド、真空容器を取り付ける。

3.2 熱伝導率の測定

測定開始前に、残留ガスによる熱伝導を防ぐためにクライオスタット内を油拡散ポンプで 2×10^{-6} Torr 程度の高真空にする。その後、冷凍機と温度調節用ヒーターで試料の温度を測定温度に安定させる。試料の温度勾配が1~2 K以内になるように試料ヒーターの電流値を決定する。以上の測定準備終了後、測定を開始する。はじめに測定開始および終了温度、測定温度間隔、試料温度の安定性の判定条件 (測定温度に安定する時間および試料ヒーター加熱後に定常状態に達する時間)、ヒーター電流値等の初期設定をして測定を開始する。

4. 実験結果

4.1 標準サンプルの熱伝導率の測定

装置の精度を確認するために、NIST (National In-

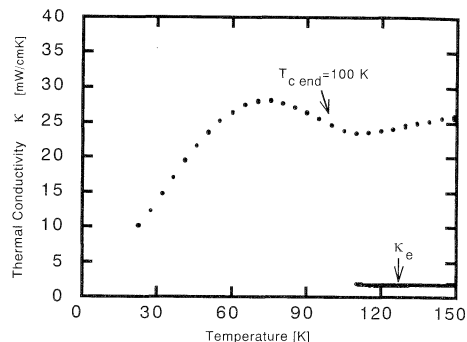


Fig.3 Temperature dependence of the thermal conductivity for the high- T_c oxide superconductor (BPSCCO). The electronic thermal conductivity (κ_e) is also shown with a solid line.

stitute of Standards and Technology) のオーステナイトステンレススチールを用いて熱伝導率を測定した。試料サイズは直径 6.4 mm, 長さ 50 mm, 測定温度範囲は 15 K~200 K であり, 2 K 毎に測定した。その結果と NIST の較正データを Fig.2 に示した。NIST の較正データと我々の測定データを比較すると, 100 K 以下の温度領域で, 最大3%の誤差を示し, 100 K 以上では熱伝導率の測定誤差は2%以内収まっている。

4.2 Bi 系酸化物高温超伝導体の熱伝導率の測定

三菱マテリアル作製の Bi 系 2223 酸化物高温超伝導体の熱伝導率を測定した。試料サイズは, 断面積 $6.0 \times 1.4 \text{ mm}^2$, 長さ 19 mm, 温度計間の距離は 8.6 mm である。熱伝導率の温度依存性は Fig.3 に示すように, 温度が低下するにつれて熱伝導率は T_c 付近まで徐々に減少し, T_c 以下でやや急激に増大し最大値をとり, 低温では零に向かって減少する。 T_c 以下で熱伝導率のエンハンスメントは, 酸化物超伝導体の熱伝導率の振舞いに特徴的なものであり, 多くの研究者によって報告されている^{2,3)}。

5. 精度および誤差要因の評価

• 輻射損失 (Q_{rad})

試料に温度勾配 ($\Delta T = 2 \text{ K}$) ができたとき, サンプルから銅製の輻射シールドカバーへの熱輻射量を計算する。ステンレス・標準サンプルの輻射損失 (Q_{rad}) は, 測定温度 200 K で 0.11 mW (輻射率 0.1 と仮定) となる。熱伝導率測定において, 熱流のパワーは, $Q_h \sim 40 \text{ mW}$ なので輻射損失による誤差は 0.28% となる。

Table 1 Estimation of error sources in the measurement of the thermal conductivity for the NIST standard reference material.

Temperature [K]	Radiation loss (Q_{rad}) [%]	Conduction loss (Q_c) [%]	Heating loss in manganin wire (Q_m) [%]	Geometrical error (Δl) [%]	Total error [%]
20	0	0.68	1.0	1.6	3.3
200	0.28	0.07	1.0	1.6	2.95

• 熱電対からの熱伝導損失 (Q_c)

熱電対はコールド・ヘッドおよびコールド・ヘッドの下部に十分巻き付けて、サーマル・アンカーを取っている。熱電対(金鉄線)からの熱伝導による損失(Q_c)を計算すると、20 K の低温で $Q_c=2.62 \times 10^{-2}$ mW となる。ステンレス・サンプルの熱伝導率の測定の場合、ヒーター・パワー $Q_h \sim 3.83$ mW (at 20 K) の0.68%である。

• ΔQ の評価

ヒーターでのジュール加熱量の評価は、次の手順で行う。ヒーターに直列に接続された2本のマンガン線線の両端の電圧(V)および電流(I)を測定し、マンガン線線で発生する熱量を引く。マンガン線線で発生する熱(Q_m)によってマンガン線線の温度がサンプルの高温端より高くなれば、サンプル側に Q_m の一部が流れ込む可能性がある。コールド・ヘッド側とサンプル側に半分ずつ流れ込むと考えると、サンプル・ヒーターの抵抗値(10 k Ω)のとき、 Q_h の1%の誤差として評価する必要がある。

• マンガン線に沿った熱伝導について

マンガン線線(100 Ω)の熱抵抗(W_m)を計算すると、 $W_m=1.25 \times 10^7$ K/W \cdot m となる。酸化物超伝導サンプルは、 $W_s=2.26 \times 10^8$ K/W \cdot m (at 20 K) となる。マンガン線線(100 Ω)の熱抵抗はBPSCCO 酸化物超伝導サンプルの熱抵抗よりも4桁程度大きいのでヒーターでの熱流は完全に試料側に流れていると考えられる。

• Δl の評価

温度勾配を測るために付けた2本の細い銅線($\phi=80$ μ m)の内側の距離を Δl と決めた。ステンレス・サンプルの場合は、2本の細い銅線($\phi=80$ μ m)を二対巻いているので、 $\Delta l=20$ mm のとき1.6%の uncertainty になる。他方、熱電対の線径は、 $\phi=75$ μ m なので、二対で1.5%の誤差になる。銅線の幅と熱電対の線径による誤差の大きい方を Δl 評価の誤差とする。

• 温度制御の安定性について

コールド・ヘッドの温度はPt-Co 温度計によってモニターされており、 ± 10 mK/min 以内の安定度を示す。また熱伝導率の測定用サンプルは、熱容量のある銅ブロックに半田で取り付けてある。この銅ブロックの役割は熱浴の温度がゆらぐのを軽減するのが目的であり、実際に銅ブロック内に差し込まれたCGR 温度計によって、安定度を調べると、 ± 5 mK/min 以内に収まっている。従って、温度勾配は、1~2 K の間にとっているため、熱浴の温度のゆらぎによる誤差は、1%以下である。

以上の結果を Table 1 に示す。20 K と 200 K では、伝導損失と輻射損失の影響が逆転していることに注意されたい。

6. まとめと今後の課題

(1)ヘリウム冷凍機とパソコンおよび GPIB 付測定器等を用いた測定制御方式により、熱伝導率の完全自動測定装置を完成させた。

(2)この装置による熱伝導率の測定精度は、20 K から 200 K の広い温度範囲でステンレス標準サンプル程度の試料に対しては、3%程度と見積もられる。

(3)この測定装置を用いて、酸化物高温超伝導体の熱伝導率を測定した結果、 T_c 以下で熱伝導率のエンハンスメントが測定された。酸化物超伝導体でのこのようなふるまいは多くの研究者によって報告されている。

(4)酸化物超伝導サンプルの場合は、現状では5%以上の誤差を含むことが予想されるが、以下の改善により3%程度に誤差を低減できる。

サンプルの熱伝導が小さくなると、低温では熱電対からの伝導損失が無視できない。しかし、クロメル・コンスタンタン等の熱電対を使うことで、 Q_c の損失を1%以下に抑えられる。また、前に述べたようにマンガン線線の抵抗を10 Ω 程度に減らしても問題はないので、 Q_m の誤差を1桁小さくできる。さらに、熱電対の線径を細くすることで、 Δl 評価の誤差を極力

低減できる。以上の改良によって、低温での誤差は、3%程度にすることは十分可能である。高温での誤差は、この改良によっても4%程度はあるので、輻射損失を低減するために熱ガードを取り付けるなどの対策が必要であると思われる。

本研究を行うにあたり、実験に協力していただいた富山大学教授森克徳先生、岩手大学教授池部學先生、

ならびに本研究室の岡沢隆君に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 森 克徳他：富山大学教養部紀要 **22** (1989) 1
- 2) C. Uher and A. B. Kaiser : Phys. Rev. **B 36** (1987) 5680
- 3) M. F. Crommie and A. Zettl : Phys. Rev. **B 41** (1990) 10978