

1. はじめに

高温における熱測定は、低温に比べてその発展がかなり遅れこの十数年間に急速に発展し始めた分野であるといえよう。その理由としては、実験上の困難がまず挙げられる。高温での正確な温度測定、高温に耐えるヒーター、高温材料など非常に困難な問題が多く存在し、更に致命的な問題として高温での輻射による熱交換の急激な増加がある。しかし、最近になって宇宙工学、原子力工学などの分野で高温材料への要求が高まり、高温での正確な熱測定データを必要とするようになった。この結果、高温の熱測定は最近の電子技術の発達とあいまって大きな進歩を遂げるに至った。そのような最近の進歩の著しい例として、レーザーフラッシュ法やパルス直接加熱法による熱容量の測定がある。このような高温熱測定の発展の結果、従来は殆んど明らかでなかった熱容量の膨張項、非調和項、¹⁾欠陥生成熱容量、¹⁾ショットキー熱容量^{2,3)}の項などの寄与が次第に明らかになり高温熱物性についての理論的な興味も増加してきた。高温熱測定については既にいくつかの秀れた紹介があるが、^{4),5),6)}本講では、高温熱容量の測定法として、従来 of 投下法、断熱法と、最近のフラッシュ法、パルス直接加熱法について例を挙げて説明し、主として、熱リークの観点から、各測定法の比較を行ってみた。

2. 高温熱容量測定と熱交換

熱容量測定において、高温では輻射による試料と周囲との熱交換が急増して、これが測定誤差の最大要因となる。そこで、断熱型熱量計を例にとり、この量がどの程度のものであるかを見積ってみよう。輻射熱量は、表面積に比例するので、同一試料容積に対しての輻射面積比を小さくするため、さらに、表面の温度分布を小さくするため、試料容器およびこれを囲む断熱シールドは球形であることが望ましい。さらに、試料容器及び断熱シールドは、表面の温度分布を小さくし、輻射熱による熱交換を小さくするため熱伝導度が大きく輻射率の小さい金属が選ばれる。実際には、Ag, Pt, Taなどが用いられている。つぎに熱量計の大きさであるが、輻射熱量が

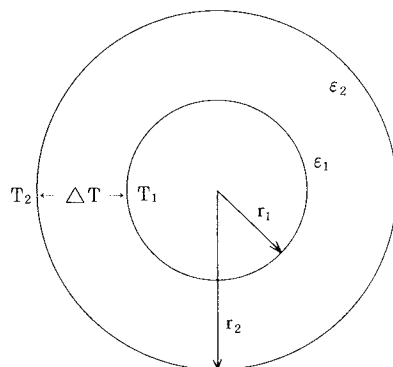


図1 熱量計の概念図

表面積(半径の2乗)に比例するので体積当りの輻射熱量は半径に反比例する。しかし、試料容器を大きくすると、容器表面の温度分布が大きくなり、試料寸法を増すことが直ちに精度の向上にはつながらない。ここで、試料容器(添字1)と断熱シールドなどが図1のように同心球状に配置されていて、半径、輻射率、温度をそれぞれ、 r, ϵ, T として、 $\alpha = r_2/r_1$ とすれば、

(1) 輻射による熱交換量 Q_R は、

$$Q_R = \sigma (T_2^4 - T_1^4) 4\pi r_1^2 \frac{\alpha^2 \epsilon_1 \epsilon_2}{\alpha^2 \epsilon_2 + \epsilon_1 - \epsilon_1 \epsilon_2} \quad (1)$$

従って、輻射による熱伝達係数 K_R は、

$$K_R = \frac{Q_R}{\Delta T} \approx QT^3 4\pi r_1^2 \frac{\alpha^2 \epsilon_1 \epsilon_2}{\alpha^2 \epsilon_2 + \epsilon_1 - \epsilon_1 \epsilon_2} \quad (2)$$

σ : ステファン-ボルツマン係数 $r_1 = 1.5 \text{ cm}$, $r_2 = 3 \text{ cm}$
 $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0.1$ としたときの K_R を図2に示す。

(2) 固体伝導による熱交換

断熱型熱量計では、試料容器から、内部ヒーターリード線、温度計(白金抵抗温度計、熱電対など)断熱制御用熱電対などが断熱シールドを通して外側に導びかれている。これらの線の長さ l_i , 断面積 S_i , 熱伝導度 K_i とすれば、固体伝導による熱交換量 Q_s は、

$$Q_s = \sum_i \frac{K_i S_i \Delta T_i}{l_i} \quad (3)$$

で表わされる。添字 i は、各リード線の種類に対応する

* 名古屋大学工学部原子核工学科: 名古屋市千種区不老町

Keiji Naito, Hideaki Inaba: Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University

ものであるが、リード線は全部一様であると仮定すれば、(実際には、ヒーターリード線の ΔT は仮定した一様な温度差よりも大きいと考えられる。また、 Q_s を小さくするため、リード線は最短距離を引出さず容器の外周に沿って長く引出される。)固体による熱伝達係数 K_s は、

$$K_s = \frac{Q_s}{\Delta T} = \sum \frac{K_i S_i}{r_2 - r_1} \quad (4)$$

と表わされる。今、リード線、熱電対等が全部0.3mmφのPt線と仮定して K_s を計算した結果を図2に示す。

(3) ガス伝導による熱交換

通常、高温熱量計では、真空中で測定されることが多い。ところが、中温域では(300~1000K)制御の応答を良くし、温度分布を小さくする目的で、わずかな圧力の不活性ガスを入れて測定することもある。⁷⁾ここでは、輻射の項と比較する意味もあって、ガス伝導による熱交換量 Q_G を計算すると、対流による項を無視すれば、ガスの熱伝導度を λ 、試料容器と断熱シールドの表面積の対数平均を A_{av} とすれば、

$$Q_G = \frac{\lambda A_{av} \Delta T}{l} \quad (5)$$

ガスによる熱伝達係数 K_G は

$$K_G = \frac{Q_G}{\Delta T} = 2\pi \lambda \frac{r_1 + r_2}{\ell_n r_2 / r_1} \quad (6)$$

今、ガスを減圧の A_r として計算した結果を図2に示す。以上3つの項による熱交換量の総和を Q 、総括熱伝達係数を K とすれば、

$$K = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{Q_R + Q_S + Q_G}{\Delta T} = K_R + K_S + K_G \quad (7)$$

各温度における K を図2に示す。図を見ると、600K以下では、 K_R の寄与は小さいが、600Kを越えると一番寄与が大きくなり、1000K以上になると K_R の項が圧倒的に大きくなって、その他の項は無視してもよい位になる。今、この熱量計を用いて、試料の熱容量を各温度で1%の確度で測定しようとするとき、試料容器と断熱シールドとの間の平均温度差 ΔT をいくらにすればよいかを計算してみると、試料の熱容量を C_p 、温度が1K上昇するのに必要な時間を Δt とすると

$$\Delta T = \frac{Q}{K} = \frac{0.01 C_p}{K \Delta t} \quad (8)$$

となる。 $r_1 = 1.5 \text{ cm}$ の場合、試料容器の容積は 14 cm^3 になるが、ヒーター(ボビン等含む)、温度計、試料封入容器などに空間がとられるので試料の実容積は半分位になる。体積当りの熱容量は、試料の種類、形状などによって異なるが、例えば、セラミックス粉体試料では 7 cm^3 で、 5 J K^{-1} 程度である。昇温速度(断続加熱式では、昇温速度の平均)を 1 K min^{-1} とすれば、 ΔT は(8)

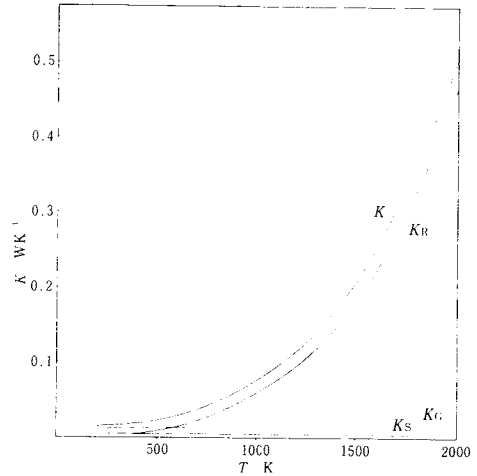


図2 各温度における熱量計の熱伝達係数

式より500Kで0.04K, 1000Kで0.01K, 2000Kでは0.002Kとなる。同じ確度を得るのに高温ではいかに精密な断熱制御が必要であるかがよく分る。今回の計算では、輻射率を全て0.1としたが、実際は、これが温度と共に変わり、2000K程度の高温ではかなり大きくなり、これが高温における熱交換をさらに大きくすることに注意する必要がある。

3. 各種高温熱量計

3.1 断熱型熱量計

試料と試料加熱用ヒーターを容器で包んで一体とし、その周囲に断熱用のシールドを設けて、容器(および試料)の温度と断熱シールドの温度が等しくなるように、シールドの温度が等しくなるように、シールドの温度をその外側にある断熱制御用ヒーターで制御する。試料加熱用ヒーターに供給されたエネルギー ΔW は、断熱制御が完全であるとしたら、試料、ヒーター及び容器の温度上昇 ΔT に費やされるから

$$\Delta W = (C_S + C_C) \Delta T \quad (9)$$

ここに、 C_S, C_C は、それぞれ試料、容器(ヒーター含む)の熱容量である。 ΔW と ΔT の値を精密に測定することにより、 $(C_S + C_C)$ の値が得られる。同様に、試料の入っていない測定をすることにより、 C_C の値も得られるから C_S の値を得ることができるわけである。この方法は、試料を一定時間加熱した後、全体が熱平衡になるまで待つて ΔT を測定するので断続加熱方式と呼ばれる。これに対して、連続して試料を加熱し、 ΔW と ΔT の時間微分値を測定するものは、連続加熱方式と呼ばれる。この熱量計の誤差要因は、(1)断熱制御の不完全による誤差。(2)試料容器部および断熱シールドに温度分が

あるために、断熱制御をいかに精密に行っても、制御点はその容器またはシールドの温度を代表しないことによる誤差。(3) 試料を入れた場合の測定とブランクの測定では、通常ヒーター周辺部の温度分布が異なるため、試料容器の温度分布が異なり、(2)の原因による誤差に加算されること。⁸⁾ (4) 試料用ヒーター、試料、温度計、容器の位置関係から、これらが熱的な接触が十分でないために試料と試料の温度を計る温度計が同じ温度になっていないことによる誤差。これは、連続式加熱法の場合、特に問題となるが、適当な実験を行えば補正も可能である。⁷⁾ 以上のような誤差要因と共に、輻射、ガス、固体伝導による試料容器と断熱シールドとの間の熱伝達係数 K を小さくする工夫が必要である。これは、(1)、(2)、(3)による温度差と、 K の両方で熱交換量を決定する。以上のような誤差要因を減らすために、各研究者は様々な工夫をしている。とくに、金属の場合、試料ブロックそのものを容器として用いれば、金属の熱伝導度が大きいために温度分布も小さく、熱電対を直接試料に溶接できるため応答速度も速いので、外界との熱交換を比較的容易に小さくできる。これが断熱型の高温熱量計としては、金属試料用のものが多い理由である。著者、測定最高温度、確度を示すと、Backhurst (1873 K, 2%)⁹⁾, Stansburyら (1273 K, 0.5%)¹⁰⁾, Dench (1673 K, 0.2%)¹¹⁾, Braunら (1900 K, 2%)¹²⁾, Stansburyら (1300 K, 1%)¹³⁾, Sale (1750 K, 1.5%)¹⁴⁾, Malinskyら (1800 K, ---)¹⁵⁾のものがある。金属試料は測定し易いとはいっても試料とヒーターの位置関係によっては、かなりの温度分布を生じうるし、ほとんどの装置で試料形状が円筒形であるため上下方向に温度分布が生じ易いので断熱制御用ヒーターを3つに分けて制御するなどの工夫をしているものがある。セラミックスなどの熱伝導度の小さい試料を1000 K以上の温度領域で測定できる断熱型熱量計は殆んどないといっている。これは、試料を石英などの容器に封入しなければならず、試料容器部と、石英容器との間の熱接触が悪いため試料容器部表面の温度分布が大きくなったり、熱平衡に達するのに長い時間がかかったりするため精度の高い実験が困難だからである。わずかに、Grønvd (1048 K, 0.25%)¹⁶⁾および筆者ら (1000 K, 2%)⁷⁾のものが挙げられる。Grønvdの熱量計は、中央にくぼみをつけた約50 cm³の容積の石英試料容器があり、そのくぼみに細いアルミナ管に巻かれた0.2 mmφ、長さ8 mの白金抵抗温度計と、0.2 mmφ、長さ0.5 mのカンタル線試料用ヒーターが配されている。それらは、内径3 cm、高さ12.8 cmの円筒形の銀の容器に入っている。この熱量計の特長は、断熱機構に対する周到な配慮であるといつてよい。

銀の容器の外側に厚さ1 mmの2重の円筒形銀製シールドが置かれ、その間に Pt-Rh 10%のヒーターが入っている。このシールドの上下にも中にヒーターを持ったふたが取り付けられる。断熱制御は、12対の Pt-Pt-Rh 熱電対で、上下のふた、シリンダー部の3つに分けて行なわれる。シールドの外部にガードを設け、シールドより0.4 Kだけ低い温度に制御され、さらに外側の炉の温度は、ガードの温度より10 Kだけ低い温度に制御される。このようにして、873 K以上で、±0.001 K程度の制御が期待できるとしている。それでもなお、熱平衡状態での温度ドリフト、昇温時の断熱制御の乱れなどが生じるので、これらを補正して、精度0.15%、確度0.25%を得たと報告している。銀の試料容器部、白金抵抗温度計、石英の試料容器との間の熱的接触が悪いこと、均熱化のために、シールド等にかなり厚手の材料を使っていることから熱的な応答速度を遅くしている点が問題であるが、昇温速度をかなり遅くして、(約10分間で10 Kの温度上昇、熱平衡まで更に10分)それを補っていると考えられる。また“試料容器”(銀容器、白金抵抗温度計および保護アルミナチューブ、ヒーターおよびアルミナチューブ、石英容器等を含む。)の熱容量が試料の熱容量と比べてかなりの大きさとなるが、これは、金属以外の試料をこの方法で測定しようとする限り避けられない問題である。

3.2 フラッシュ熱量計

平板状の薄い試料を用いて、その片面に一樣なレーザー光を短時間あて、反対側の面でその温度上昇を測定する。もし、その温度上昇の時間が十分短かくて、その間に起こる外界と試料間の熱交換が入射した光のエネルギーに比べて無視できるなら、

$$\Delta W = C \Delta T \quad (10)$$

ここに、 ΔW は入射光の単位面積当りのエネルギー、 ΔT は試料の温度上昇巾、 C は試料の単位面積当りの熱容量である。ただし、試料表面の輻射率(吸収率)が1でないと(10)式は成立しない。この方法の特長は、試料に直接エネルギーを与えるため熱平衡に達する時間が比較的短かく、従って、試料と外界との熱交換の時間が短いこと、試料容器が要らないためブランク実験の必要がないことなどであろう。一方問題点としては、(1)断熱法と比べれば確かに測定時間が短かくてすむが、熱拡散率の小さい物質の場合は、測定にかんがりの時間がかかるため試料と外界との熱交換が大きくなる。試料の厚さを薄くすれば測定時間は短かくてすむが試料量が減るので効果は相殺される。(2)試料表面の輻射率を1にしないと(10)式が成立しないのでそのための工夫ないしは補正が必要となる。(3)レーザーエネルギーは絶対測定ができ

ないので標準試料を用いて較正を行なう必要がある。

(4) 較正用試料と測定しようとする試料の熱拡散率が著しく異なるとき、測定時間がかなり変わってしまうので、それぞれの測定時における熱交換量が違ってしまふ。

(5) 試料の片面だけが急速に加熱されるので遅い速度の相転移現象の測定などには適さない。

実際、この型の熱量計を用いて、高温の熱容量測定を行なった例はほとんどない。Murabayashiら¹⁷⁾は、(2)の問題を試料表面にグラスカーボンに被覆することにより解決し、(グラスカーボンの熱容量を補正する必要があるので、) (3)の較正を0.5%以内の誤差で行なうことによって、973Kまでの温度領域で1.5%の確度を得たと報告している。

3.3 パルス直接加熱熱量計

棒状の導電性試料に直接電流を流して加熱し、温度上昇を測定する。入力エネルギーは、試料上に適当な距離(通常数センチ)離してとりつけた電圧端子線間の電圧 V と電流 I の積を通電時間で積分して得られる。温度上昇巾を ΔT とすると、電圧端子間の試料の熱容量 C は、

$$C = \frac{\int I V dt}{\Delta T} \quad (11)$$

このように、入力エネルギーを電流と電圧の積分値から求める断続加熱方式に対して、入力エネルギーと温度上昇 ΔT の微分値を測定する連続加熱方式があり、測定時間が短かくてすむため最近ではこの方法を採用している装置が多い。この熱量計の特長は、フラッシュ法と同じように短時間で測定が完了するため熱交換量を非常に小さくできること、試料の密度、形状が均一であれば試料全体が一樣に温度上昇すること(これが、1秒間に1000Kまでの連続測定を可能にしている。)などであろう。なお、熱容量以外に試料の電気伝導度が同時に求まることも有利な点であろう。一方、問題点としては、(1)絶縁体試料は測定できないこと。 $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 程度の電気伝導度のものなら測定可能であるが、電圧を高くするなど、実際の測定においては、かなりの工夫が必要であろう。(2)試料の密度、形状が一樣でなければならないので、セラミックスなどの場合、試料の成型が困難であること。(3)試料の半径方向及び軸方向からの熱リーク。半径方向からの熱リークは測定時間の長さとの関係で問題となる。軸方向からの熱リークは試料長さを十分長くすれば半径方向からの熱リークに比べて無視できる位小さくなる。特に、熱伝導度の小さい試料の場合、その長さは小さくてすむ。

この方法は、Lapp¹⁸⁾によって1929年に始められているが、最近金属の高温熱容量の測定にさかんに用いられるようになった。^{19)~27)} Pallister²⁰⁾の熱量計は図3

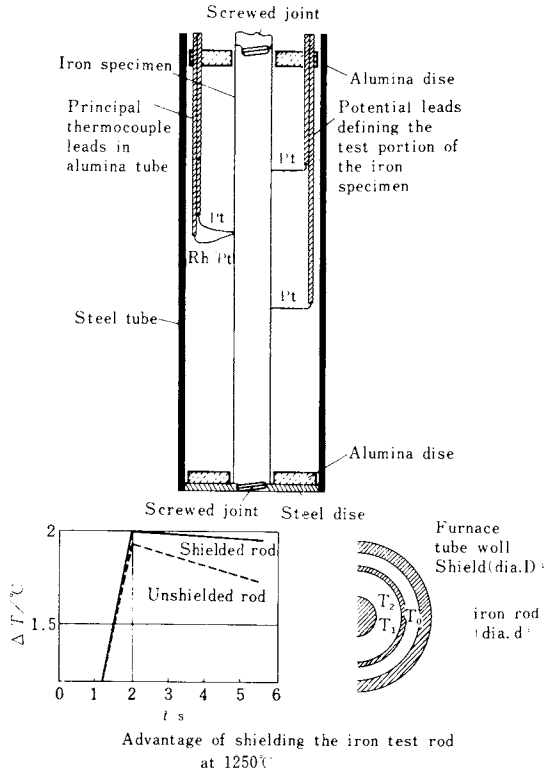


図3 Pallisterのシールドのついたパルス直接加熱熱量計と昇温曲線

のように中央に試料である鉄の棒を置き、その中央に熱電対を、その上下各2cmの所に電圧測定端子を溶接している。この熱量計は試料の外側に試料と同程度の断面面積の鋼製シールドが配置されている点に特色がある。このシールドは試料と電氣的に直列につながれているので、比抵抗が試料と同程度であれば、シールドと試料はほぼ同じ昇温速度をもつことになり、断熱効果をもつことになる。この様子は図3に示してある。昇温速度が 2Ks^{-1} 程度と比較的遅いのでシールドのない場合、かなりの熱交換が起っていることが分る。この方法で、Feの熱容量を1523Kまで2%の確度で測定したと報告している。Cezairlyanら²³⁾は、2800Kまでの熱容量の測定を報告している。図4のように試料の中央に小さな穴をあけ、そこからくる光の放射を光高温計で読んで温度を測る。電源は28Vのバッテリーで電流は標準抵抗両端の電位差から、電圧は試料につけた端子(図4)間の測定より得られる。昇温速度は 300Ks^{-1} から 700Ks^{-1} で1回の測定は約1秒で終る。そのため電圧、電流および温度の測定には高速のデジタルボルトメーターを用い磁気記憶装置に数千個のデータが記憶される。その後、輻射による熱リ

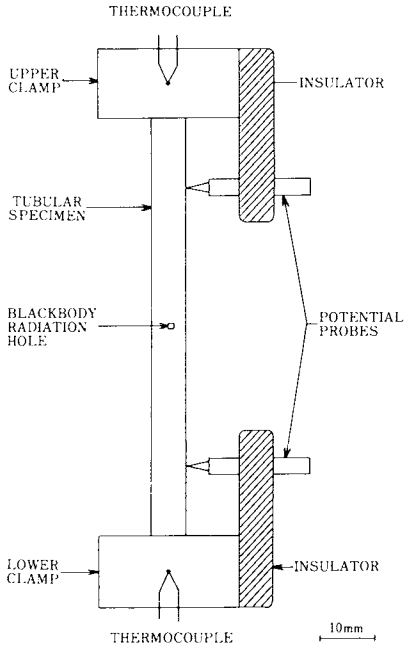


図4 Cezairlyan らのパルス直接加熱熱量計

ークを補正するため自然冷却速度を測定する。この結果得られる熱容量の精度は0.6%、確度は2000Kで2%、2800Kで3%と報告している。Dikhter²⁷⁾らの熱量計はW線の熱容量を2600から4600K(融点以上)までの高温で測定しており、温度測定にはルミネッセンスオシログラムを用いている。Affortit^{28), 29)}のものはUC, UN, UO₂などの金属以外の試料の測定ができる点に特長があるが精度の点ではやゝ劣る。

3.4 投下式熱量計

この方法は、試料を高温に保ってその温度を測定した後、恒温槽に落下させ、その吸熱量 ΔQ を測定して

$$\Delta(H_s + H_b) = \Delta Q \quad (12)$$

H_s ; 試料のエンタルピー、 H_b ; 容器のエンタルピーの式より試料(容器を含む)のエンタルピー変化を求める方法である。図5はその代表的な型⁶⁾を示したもので上部は高温に保つための炉で、試料はその温度分布の均一な位置に細い金属線で吊り下げられる。Mのゲートを開いて試料を一定温度に保たれた銅のブロックに落下させる。銅ブロックの熱容量は予め較正されているので、その温度上昇を白金抵抗温度計で測定することにより、吸熱量 ΔQ を知ることができる。銅ブロックは $\pm 0.001^\circ\text{C}$ 程度に制御された油浴の中に配置されている。この熱量計の誤差要因は、(1)高温時の試料の平均温度測定の正確さ(2)落下時の熱リーク(3)落下後の熱リークの3つによって規定される。(1)については、試料温度は通常熱電対によって

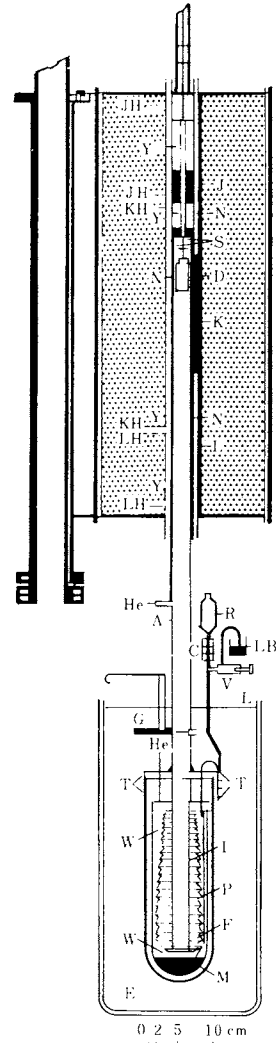


Diagram of silver-core furnace and ice calorimeter

- | | |
|----------------------------------|-----------------------------|
| A, Calorimeter "well" | M, Mercury |
| B, Beaker of mercury | N, Inconel tubes |
| C, Glass capillary | P, Pyrex vessels |
| D, Sample container | R, Mercury reservoir |
| E, Ice bath | S, Platinum shields |
| F, Copper vanes | T, Mercury "tempering" coil |
| G, Gate | V, Needle valve |
| J, Ice mantle, | W, Water |
| | Y, Porcelain spacers |
| JH, KH, LH, Furnace heater leads | |
| J, K, L, Silver cylinders | |

図5 落下式熱量計

測定されるので試料と熱的に完全に接触しないことが問題となる。これは、炉の設計の場合に工夫が必要であろう。(2)については、落下時間、ゲートが開いている時間、試料容器表面の輻射率等の再現性が悪いと、ブランク実

験によって熱リークが打消されなくなる。(3)については、測定時間がかなり長いので、かなり大きな量になるので補正の方法が問題となる。Westら³⁰⁾は定温環境下の熱量計の熱の流れについて二体モデル(落下式の場合、試料と銅ブロックに相当)を提出し、これを使ってOetting³¹⁾は(3)の熱リークの補正を行なっている。しかし、落下直後の場合は、試料と周囲との温度差が非常に大きいので単純な式では記述し難く、補正が完全とはいえないであろう。最近Grønvold³⁰⁾は逆落下式熱量計を報告している。これは、試料を上方にある熱量計中に上げる方法で、熱量計は800Kまでの温度を設定することができ周囲と断熱されている。落下式熱量計は熱容量ではなくエンタルピーを測定する装置なので、熱容量は滑らかにされたエンタルピー曲線を微分することにより与えられる。落下式熱量計の欠点は、試料が高温から急冷されるため相転移などがある試料の測定に向かない点である。しかし、この欠点にもかかわらず金属以外の高温熱容量の測定に殆んどこの方法が使われてきたのは他に秀れた方法がなかったためであろう。

4. 各種熱量計の比較

4.1 試料

断熱型、落下式の場合は試料を容器に密封できるので雰囲気の影響を受けないこと、試料の形状は容器に入ればどんな形でもよいということが利点となる。パルス直接加熱式、フラッシュ法の場合、試料の形状は、棒状、薄い平板状と制限があり試料が外気にさらされるので、組成が変わらないうちに手早く測定を完了するか、雰囲気調整を行なうことが必要である。一方、容器が必要な熱量計は、必ずブランク実験をして容器の熱容量(又は、エンタルピー)を測らねばならない。試料の入った場合と、ブランクの場合とで周囲の温度分布が変わることが誤差の一つの要因となる。

4.2 試料と外界との熱交換

熱容量は、既知のエネルギーを試料に与えてその温度上昇から求められるので、エネルギーの測定が正確であり、温度計が正しいものとする、試料と外界との熱交換量が熱量計の精度を決めることになる。この量は通常直接測定ができないからである。高温において、熱交換の殆んどが輻射によって起るので、その量 W は試料の表面積 S とその輻射率 ϵ 及び試料と外界との平均温度差 ΔT_s に比例する。

$$W \propto \epsilon S \Delta T_s \quad (13)$$

エネルギーを試料に注入し始めてから温度上昇巾を測定するまでの時間を Δt_m とすると、その間の熱交換量 Q は、

$$Q = \int \Delta t_m W dt \propto \epsilon S \int \Delta T_s dt = \epsilon S \overline{\Delta T_s} \Delta t_m \quad (14)$$

ここで、 ΔT_s の Δt_m にわたる時間平均を $\overline{\Delta T_s}$ とした。一方試料に吸収されたエネルギーは、試料の熱容量 C と、最終的な温度上昇巾 ΔT との積だから、熱交換による相対誤差 δ は、

$$\delta = \frac{Q}{C \Delta T} \propto \frac{\epsilon S \overline{\Delta T_s} \Delta t_m}{C \Delta T} \quad (15)$$

断熱型熱量計では、容器を持っているために S/C が大きくなるが ϵ は適当な金属を用いて小さいものを選ぶことができる。ヒーター、試料、試料容器、温度計等の相互の熱的接触があまり良くないために熱平衡に達するまでに長時間かかり、 Δt_m が大きくなる。それを $\overline{\Delta T_s}/\Delta T$ を小さくすることによって δ の値を小さくしようとするものである。断熱制御の巾は現在の技術では ± 0.001 K程度が最も良好なものであるが、試料および試料容器に温度分布があるので $\overline{\Delta T_s}$ はこれよりかなり大きなものになるであろう。この大きさが断熱型熱量計の精度の限界になる。この程度の温度制御をしようとする場合、温度計の精度および雰囲気に対する安定性が厳しく要求される。

フラッシュ法、パルス直接加熱法の場合は $\overline{\Delta T_s}/\Delta T$ が大きな値になる代りに Δt_m を小さくして δ の値を小さくしようとするものである。外界との温度差が100倍あっても1/100の時間で測定すれば、相対誤差は同じ計算になる。

温度計の精度は断熱型ほど厳しくなくて良いが応答速度は速くする必要がある。このため、熱電対を細くしたり、光高温計が用いられたりする。

つぎに、フラッシュ法とパルス直接加熱法の違いは、フラッシュ法が試料の表面を加熱して、そこからの伝熱によって試料全体の温度を上げるのに対して、パルス法では試料全体を均一に加熱することである。従って、フラッシュ法では光の照射を受けた側の面の温度が急激に上昇して次第に熱平衡に近づくので、外界との熱交換がより起り易いこと、遅い過程を併った相転移現象の測定などには適さない等の点が出てくる。パルス法では一定の電力が加えられると試料の温度は一樣に、ほぼ直線的に上昇する。従って、Pallister²⁰⁾の熱量計のようにこの型の熱量計にはシールドをつけこれを一樣に加熱して試料温度に追従させることが比較的容易になる。以上のことから $\overline{\Delta T_s}/\Delta T$ がフラッシュ法よりも小さくなり得ると考えられる。つぎに、 $\Delta t_m S/C$ については、パルス法では S/C を小さくすることは試料を太くすることを意味するが、それは Δt_m に影響を与えないが、フラッシュ法では S/C を小さくするのに試料を厚くすると Δt_m が大きくなってしまふ。

落下式熱量計は、エンタルピーを測定する方法なので直接の比較はできない。しかし、高温時の輻射による熱交換を減らすため高温にある時間(落下時間)をなるべく

く少なくしようという発想はフラッシュ法、ハルス法と相通ずる面がある。

(15)式の誤差を補正によって減らそうという試みがいくつかなされている。Grønvdold¹⁶⁾は断熱型熱量計で、加熱前後の定常状態での温度ドリフトと、加熱時の断熱制御点のずれの測定値から熱交換量を補正しているし、フラッシュ法ではWestら³³⁾が、パルス法では、Kollieら²⁵⁾、Wallaceら²⁶⁾等が補正の方法を提出している。これらの方法は有用なものであるが、元来熱交換量は、測定不能な温度分布に由来することが多いので、既知量からの補正もおのずから限界がある。

5. 高温熱測定の問題

今まで高温熱測定をする場合の最大の問題である試料と外界との熱交換の問題を中心に各種の熱量計を見てきたわけであるが、高温では温度計の問題が非常に重要であり熱交換にも影響することを見逃すことはできない。高温になればなる程、正確な温度測定が困難になり、同種の温度計間でも誤差が増大し、さらに安定性が悪くなるからである。白金抵抗温度計は低温では精度の良い温度計として知られているが、高温ではかなり注意深く使ったとしても1000K位までの測定が限度であろう。1700K程度まではPt 10Rh/Ptまたは、Pt 13Rh/Ptが精度が良いのでよく用いられる。2000KまではPt 30Rh/Pt 6Rh、それ以上はW-Re系の熱電対がよく用いられる。Pt-Rh系は、空気中等の酸化雰囲気、真空中、不活性ガス中で用いられ、W-Re系は、真空中と不活性ガス中で用いることができる。Bedford³⁴⁾はPt 10Rh/Pt熱電対を6つのメーカーから取り寄せて、1000°Cで起電力を測ったところ最大10μVのばらつきがあり、これがPt中の不純物濃度と関係があることを示している。従って、熱電対は用いる前に必ず較正をすることが必要である。さらに、高温で温度測定をする場合、特に気を付けねばならないのは安定性であろう。熱電対の安定性は接触している保護管や雰囲気によって著しく影響を受ける。保護管の中にFeなどの不純物が含まれていると、起電力が違ってくるので再結晶アルミナ等の保護管を使うべきである。Glawe³⁵⁾はPt 13Rh/Pt 0.51mmφの熱電対を1600Kで、雰囲気を変えて10⁴時間程度放置したところ、アルゴン中では、27.6K、真空中で4.7K(時間は2×10³時間放置)、空気中で4.9K程度に相当する起電力変化があり、これが0.33mmφ程度に細くなると起電力変化が倍程度になると報告している。従って、応答速度を速くするために細い熱電対を用いる場合は、特にこの点の注意が必要であろう。その他、高温熱測定の際には、熱量計を構成する材料

および測定する試料と雰囲気との反応性に注意する必要がある。例えば、断熱のためにシールドを用いる場合、シールド表面が雰囲気との反応で酸化されると、その輻射率が変化し、熱交換を増大する。試料が外気と直接触れる構造の場合、その組成変化には特に厳重に注意しなければならない。また、試料が容器に封入されている場合は、容器が試料と反応しないものを選ぶ必要がある。

参考文献

- 1) C. R. Brooks, J. Phys. Chem. Solids **29**,1377 (1968)
- 2) B. H. Justice et al. J. Phys. Chem. **67**,339 (1963)
- 3) 内藤奎爾, 熱・温度測定と熱分析(科学技術社)P. (1973)
- 4) F. Grønvdold, in Thermodynamics, Vol. 1, "International Atomic Agency Vienna, 1967, P. 35
- 5) 高橋洋一, 「化学の領域」増刊 **78**, 21 (1967)
- 6) T. B. Douglas et al. Exp. Thermody. **1**,293 (1968)
- 7) K. Naito et al. J. Phys. E **7**,464 (1974)
- 8) K. Naito et al. J. Phys. E **6**,836 (1973)
- 9) I. Backhurst, J. Iron Steel Inst. **189**(1965)
- 10) E. E. Stansbury et al. Rev. Sci. Instr. **30**,121 (1959)
- 11) W. A. Dench, Trans. Farad Soc. **59**,1279 (1963)
- 12) M. Braun et al. Z. Naturforsch. **19a**,663 (1964)
- 13) E. E. Stansbury et al., High Temp. High Press. **1**,289 (1969)
- 14) F. R. Sale, J. Phys. E **3**,646 (1970)
- 15) I. Malinsky et al., J. Chem. Thermodyn. **5**,615 (1973)
- 16) F. Grønvdold, Acta Chem. Scand. **21**,1695 (1967)
- 17) M. Marabayashi et al., J. Nucl. Sci. Tech. **7**,312 (1970)
- 18) E. Lapp, Ann. Phys. **12**,442 (1929)
- 19) A. R. Avamesw, Z. Tech. Phys. **7**,213 (1935)
- 20) P. R. Pallister, J. Iron Steel Inst. **161**,87 (1949)
- 21) T. E. Pochapsky, Rev. Sci. Instr. **25**,238 (1954)
- 22) K. E. Grew, Proc. Roy. Soc. London **145 A**,509 (1934)
- 23) A. Cezairliyan et al., J. Res. Nat. Bur. Stand. **74A**,65 (1970)
- 24) T. G. Kollie, Rev. Sci. Instr. **38**,1452 (1967)
- 25) T. G. Kollie et al., High Temp.-High Press. **1**,167 (1969)
- 26) D. C. Wallace et al., J. Appl. Phys. **31**,168 (1960)
- 27) I. Ya. Dikhter et al., Teplofiz. Vys. Temp. **8**,55 (1970)
- 28) C. Affortit et al., Rev. Int. Haut. Temp. Ref. **5**,19 (1968)
- 29) C. Affortit, High Temp.-High Press. **1**,27 (1969)
- 30) E. D. West et al., J. Appl. Phys. **39**,4206 (1968)
- 31) F. L. Oetting, J. Chem. Thermodyn. **2**,727 (1970)
- 32) F. Grønvdold, Acta Chem. Scand. **26**,2216 (1972)
- 33) E. D. West et al. J. Appl. Phys. **41**,2705 (1970)
- 34) R. E. Bedford, High Temp.-High Press. **4**,241 (1972)
- 35) G. E. Glawe, NASA Tech. Note TND-7027 33pp. (1970)