

Hot thermocouple

高見沢 徹一郎*

標題の hot thermocouple とは耳なれない言葉である。加熱・測温兼用熱電対とでも訳したらよいか、1952年 Ordway¹⁾の命名によるものである。熱電対を単に温度検出として用いるだけでなく、ヒータとさらには試料保持の役割りをも兼ねて使用する方式のことである。ほかに簡明、適切な表現がないので、これを踏襲する。

この測定原理は古く1919年にまで遡るとされ、トピックスとはいいがたい。しかしながら、この方式は熱分析の各分野に広い応用性をもつと考えられるにも拘らず、必ずしも広く知られていないので、敢えて本欄で紹介することとした。最近、われわれはこの原理を採用して、液体媒体による高圧下の示差走査熱電計を試作し、その適用性にかんがりの見通しが得られた²⁾。これについてはなお検討すべき点が残されているので、本稿は hot thermocouple に関する文献の紹介にとどめる。

この方式を最初に具体化したのは Ordway¹⁾であった。立体顕微鏡で観察しながら、1,900 K までの高温下融液小滴から単結晶を成長させるのに用いた。試料温度の測定に熱電対を用いると、非常に細い線を用いても熱伝導により測温誤差が生ずる。これを防ぐため本方式を採用した。高周波電流で熱電対を加熱し、一方熱起電力は低

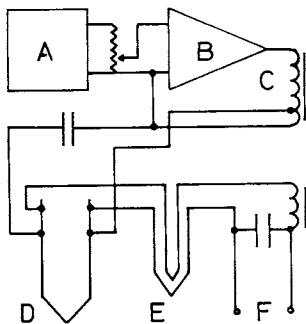


図1 Ordway¹⁾によるホット・サーモカップルの回路図
A, 発振器; B, 増巾器; C, 出力トランス;
D, 熱電対(白金/10%ロジウム-白金);
E, 冷接点; F, 測定回路用端子

域フィルターを通して連続的にとり出して測温する。回路を図1に示す。加熱電流は発振器(5 kHz)とアンプ(50 W)により、出力トランス、阻止コンデンサーを介して熱電対に加えられる。加熱部分は直径0.25 mm、長さ2 cmの白金/10%ロジウム-白金熱電対を使用した。接続端子の過熱を防ぐため、これら素線に直径0.6 mmの同一材質の延長線を熔着した。熱起電力は通常の方法で測定する。単結晶成長用だけでなく、光学的融点決定に用いるため、測温精度を検討した。補正した熱電対を用い5種類の無機化合物の融点を測定し、1,000~1,700 Kの範囲で±5 Kの精度を得た。試料は粉末として熱電対のV字形先端部に固着させた。また、熱電対接点近傍の試料の挙動を観察して、温度勾配による誤差を小さくした。得られた結果は満足すべきものといえよう。

加熱・測温にはもう一つの方式がある。これは Welch³⁾により考案されたもので、加熱電流の調節が容易であるので以後の展開はすべてこの方式にもとづいている。回路を図2に示す。商用交流の低電圧整流半波により熱電

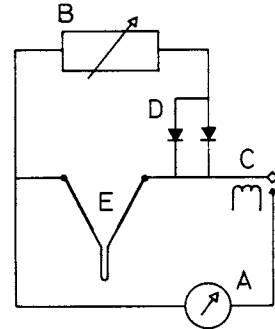


図2 Welch³⁾によるホット・サーモカップルのブロック回路図

A, 測温装置; B, 可変低電圧電源(50 Hz);
C, チョッパー; D, シリコン整流器;
E, 熱電対(5%ロジウム-白金/20%ロジウム-白金)

対を加熱する。半サイクルの間加熱電流を流し、次の半サイクルではチョッパーを用いて熱電対を測温回路に接続する。加熱電流の整流には漏洩電流の小さいシリコン整流器を用い、10V程度の逆電圧がかかっても、0.1 Kまで読めるガルバーで漏洩電流を検出し得ないようにする。チョッパーの接点接続時間は加熱電流と熱起電力とが重なり合わないよう同期をとって調節する。一般に測温側接続時間を33±5%と短くする。起電力測定回路には平滑化して導き、またチョッパーを通して誘導誤差が生じないように注意する。

Welchはこれを用いて偏光顕微鏡用 hot stage を作製した³⁾。熱電対として冷接点を使用せずすみ、またさらに高温まで可能な、5%ロジウム-白金/20%ロジウム-

*九州大学工学部応用理学教室：福岡市東区箱崎
Kan'ichiro Takamizawa: Department of Applied
Science, Faculty of Engineering, Kyushu University

白金を用いた。熱電対温度を 1.800K で 8 時間にあたり ± 3 K、また 1 週間では $+6$ K の範囲に維持出来た。融点決定の精度を上げるためには試料中の温度勾配を小さくしなければならない。まず、熱電対接点作製には太さの変化がないよう仕上げるという熟練を必要とする。また、加熱電流が一方に流れるので、Peltier 効果による接点近傍でのわずかな熱の吸収、または発生がある。Welch は局所的な冷却が起る方向に電流を流し、また熱電対先端部を平行にしその間に試料をおくようすすめている。

Welch らはまたこの装置を粉末 X 線カメラ用の高温炉として使用した⁵⁾。利点として操作の容易さ、カメラを過熱せずに高温が得られること、また温度校正の困難さが避けられるなどが挙げられる。一方、難点はヒータの部分的遮蔽効果であるが、広い角度範囲にわたる強度の定量を必要としない限り問題とはならない。

Miller, Sommer らは Welch の装置を展開し hot stage の機能をもつ熱解析⁶⁾、さらに示差熱分析装置⁷⁻⁹⁾を作製した。测温方式は Welch の方式にもとづくが、精密な温度プログラムが可能のように改良された。図 3 に DTA 回路⁹⁾を示す。加熱電流は SCR を用いて制御する。点孤回路のパルス周期をプログラムに従って変化させ、SCR 導通時間を変える。熱電対は Welch の採用したもの以外に、操作温度に応じ種々の組合せをえらんだ。加熱部および延長部熱電対の線径はそれぞれ 0.3, 0.5 mm

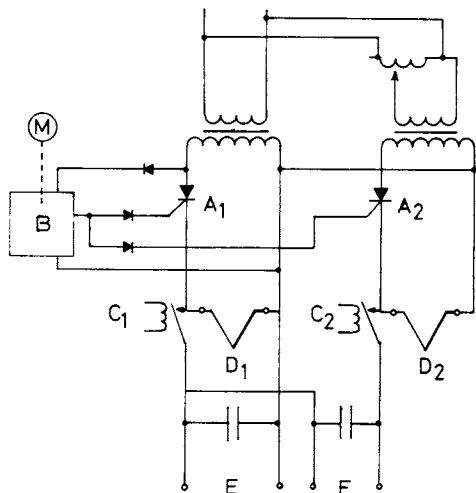


図 3 ホット・サーモカップル型マイクロ DTA の回路ブロック図⁹⁾
 (添字 1. 試料側; 2. 参照側)
 A. SCR; B. 単接合トランジスタ点孤回路;
 C. チョッパー; D. 熱電対; E. 試料温度端子;
 F. 温度差端子; M. プログラム用モーター

である。熱電対端子を水冷式とし、一定温度の冷接点となるようにした。試料側および参照側熱電対の先端は上下に位置し、いずれにも焦点を合せ得る。図 4 に示す熱電対アセンブリをカバー・ガラスの窓付きセルに取付ける。

本 DTA の利点の一つは非常に高い昇、降温速度を実現し得ることであり、また光学観察の併用により mismatching による偽の熱効果を適確に判定しえることである。彼等が報告した、硫酸リチウムの結晶化および立方・六方晶転移の DTA 曲線⁸⁾を図 5 に示す。試料量は 200 μ g、測定範囲での冷却速度は 3.7 Ks⁻¹ である。なお、参照側には硼砂をおいた。1 K のピーク高さは約 3 mJ の熱変

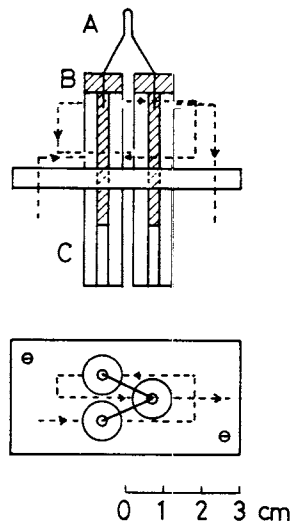


図 4 hot stage 兼用マイクロ DTA の熱電対部⁸⁾
 A. 熱電対; B. 水冷式熱電対支持具;
 C. 接続端子. 点線は冷却水の流れ

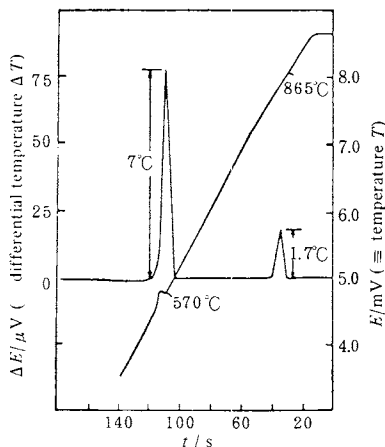


図 5 硫酸リチウムのホット・サーモカップル型マイクロ DTA 曲線⁸⁾

化に対応する。彼等はまた、 100Ks^{-1} という quench の DTA 曲線を与えている。

図3のDTA回路に変更を加え、試料側と参照側温度を常に平衡させるよう加熱電流を制御し、その消費電力差を読み出せば示差走査熱量計回路となる。

最後に、hot thermocouple を御示唆頂いた理学電機(株)内田博氏に感謝する。

文 献

- 1) F. Ordway, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 48, 152 (1952)
- 2) 高見沢徹一郎ほか, 第11回熱測定討論会(1975).

福岡)要旨集 p15.

- 3) J. H. Welch, *J. Sci. Instrum.* 31, 458 (1954)
- 4) J. H. Welch, *ibid.* 38, 402 (1961)
- 5) E. Aruja, J. H. Welch, W. Gutt, *ibid.* 36, 16 (1959)
- 6) R. A. Mercer, R. P. Miller, *ibid.* 40, 352 (1963)
- 7) R. A. Mercer, R. P. Miller, G. Sommer, in "Thermal Analysis 1965" Ed. by J. P. Redfern, McMillan (1965) p 20
- 8) R. P. Miller, G. Sommer, *J. Sci. Instrum.* 43, 293 (1966)
- 9) G. Sommer, P. R. Jochens, D. D. Howat, *ibid.* Ser. 2, 1, 1116 (1968)

関西地区大学セミナーハウス利用案内

[Inter University Seminar House of Kansai]

このセミナーハウスは広く国公立大学、学会、教育関係団体および経済関係団体の研修会、あるいは国際的文化交流の場として利用することができる。

1. 所在地 神戸市北区道場町生野字ロクゴウ
 2. 施設 大セミナー室(120人)
中セミナー室(30人)×2
国際交流セミナー室(30人)×3
約100名の宿泊施設, 食堂その他
 3. 使用料(1日)

大セミナー室	会員大学 無料,	非会員大学 10,000円
中セミナー室	会員大学 無料,	非会員大学 6,000円
宿泊室	会員大学学生 800円より	
	教師 1,000円より	
	非会員大学 1,200円より	
 4. 予約申込先 大阪事務室(06-443-5061 ext. 342)
大阪市北区常安町36 大阪大学内
-