

特集：高温熱測定のための材料技術

Techniques and Materials for Calorimetry and Thermal Analysis
at High Temperatures

本特集の編集にあたって

原子力工学・宇宙工学，金属・鉄鋼業，化学工業など広い分野において，高温熱力学・熱物性データの必要性が強まり，より高温・より高精度の高温熱測定が要求されてきている。そのような中で，高温熱測定の現状は，新材料の導入，エレクトロニクスの発達などが相まって，地味ではあるが，様々な装置の開発・改良が行なわれつつある。そのような熱測定装置の開発・改良のためには，熱流の制御・精度の高い温度測定といった熱測定に固有な問題に加え，高温に特有な多くの問題の克服を必要とした。そのためには，新材料に関する知識，多くの技術上のノウハウの集積を必要としたことは言うまでもない。

今回の特集において，そのような新材料に関する知識・高温熱測定に関するノウハウの技術・案外知られていない注意事項等を集約し，今後の発展に資することをめくろんだわけである。しかし，一人の人間の持っているノウハウの知識は限られているし，また仮にそれを持っていたとしても，限られた紙面にそれを表現することは困難であることを痛感する。我々の目標は遥か彼方にして，今一步を踏み出したばかりの感があるにしても，このような試みが少しでも読者の参考になれば幸いである。

(担当編集委員：稲場 秀明)

1. 高温熱測定のための材料技術の諸問題

Problems on Techniques and Materials for Calorimetry
and Thermal Analysis at High Temperatures

稲場 秀明*

1. はじめに

高温熱測定の高温化，高精度化を目指すためには，多くの材料技術上の課題がある。それらの課題は，装置によって様々であるが，本稿ではまず高温熱測定に共通する問題について述べ，あとで，いくつかの熱量計について具体例を述べる。

2. 高温熱量測定をする際の材料技術の課題

熱量測定においては，周囲との熱の出入りを絶った(あるいはそれに近い)状態において，試料部における熱の吸収・放出を温度測定を通して測定する(断熱，等温壁型)，試料部と一定温度の外壁に設置した温度センサを流れる熱流を測定する(伝導型)¹⁾，一定昇温速度下において，試料部と参照試料部との間の温度差をゼロにするために必要な熱量を測定する(DSC)²⁾などの方法がとら

れる。これらの熱量計に固有な理想的条件を満たすためには，(i)温度分布をなくしたい所(熱伝導率無限大)と熱の流れを断ちたい所(熱伝導率無限小)の制御，(ii)温度の正確な測定が必要となるが，更に高温熱測定をする場合には，(iii)高温に特有な問題の解決が求められる。以下，各項目について検討してみよう。

2.1 熱流の制御の問題

図1に各種材料の熱伝導率を示した³⁾。図から分るように固体の熱伝導率の大きさは，高々4桁までしか変えられない。電気的測定においては，電気伝導率が $10^8 \sim 10^8 \text{ Sm}^{-1}$ 程度と，十数桁も変化し，良導体と絶縁体の区別が明確なものと対照的である。更に問題なのは，熱の伝導機構には固体伝導の他に，気体の伝導，対流；放射の寄与が含まれ，総括熱伝達係数はそれらの項の和として表わされる。特に高温では T^3 に比例して放射の寄与が大きくなり，たとえ真空中であっても熱の流れを遮断することが事実上不可能となる⁴⁾。このことは断熱型熱量計の場合は言うにおよばず，伝導型熱量計やDSCなど

*名古屋大学工学部原子核工学科：名古屋千種区不老町 464

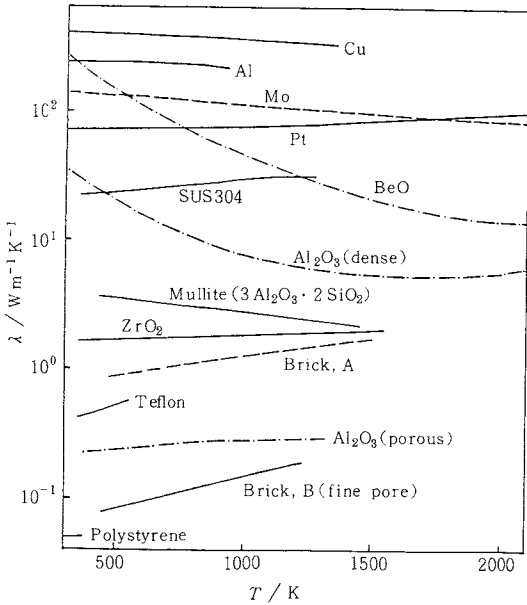


図1 各種材料の熱伝導率の温度依存性

においても、感度の低下、誤差の増加となって表われる。

このような熱伝導機構に特有な性質から来る困難さを少しでも克服するためには、温度分布を小さくしたい箇所には、Cu, Ag, Pt, Mo, Wなどの熱伝導率の大きい金属を配置するか、金属を用いることが不可能な場合には、高密度のBeO, MgO, Al₂O₃などのセラミックスを用い、かつ温度分布が大きくならないような形状・配置を選ぶ必要がある。また、熱流を遮断したい場合には、熱伝導率の小さい、細孔を含むセラミックス、断熱レンガ、各種断熱材(本特集12. 栗田の解説参照)を用い、適当な形状・配置を選ぶ必要がある。また、高温で放射による熱流が支配的な場合には、放射率の小さい金属(Ag, Pt, Mo, Ta, Wなど)の遮蔽板を用いることもある。

2.2 温度測定の問題⁵⁾

接触式温度計による温度測定の場合は、温度計の存在そのものが誤差要因となる。温度計の熱容量が測温体のそれに比べて無視し得ぬ場合、温度計と測温体とが同じ温度であるという保証はないし、熱電対などを伝わって漏れる熱量も誤差要因となる。要は、温度計と測温体との熱接触の良し悪しが問題となるが、接触性を良くするための接着剤の選定などが鍵となる(本特集3. 八田の解説および13. 門倉の解説参照)。熱電対の場合、細い方が応答性、熱リーク、接触性などの点からは良いが、逆に高温での劣化、ノイズの増大などの問題があり、太さの最適条件を見極めることが重要となる。非接触型温度計の場合は、応答性が良く、高温での劣化などないが、一般に測定精度が落ち、測定対象の実効放射率を知る必

要があるなど測定にあたって解決しなければならない問題点が多い(本特集7. 山田らの解説参照)。

2.3 高温に特有の問題

高温に特有の問題として、(i)高温では材料の反応等による劣化が激しく、高温の達成そのものが困難となる(本特集9. 岸の解説参照)、(ii)高温になるに従って、熱電対等の温度計に、迷起電力、ノイズの発生が起り易く、温度計そのものの劣化も起り、温度測定精度が落ちる、(iii)高温になるに従って放射による熱流が大きくなり誤差要因が大きくなる、(iv)高温になるに従って、供給される電源の電力が大きくなり、電氣的絶縁の低下と相まって、各種測定信号のノイズが大きくなる、等が挙げられる。これらの問題には、その場合に適した解決法が考えられなければならない。

2.4 材料技術の課題

今まで述べてきたように、高温熱量測定をする際に、その熱量計に固有な理想的条件(設計原理)というものがあり、その理想的条件から来る要請と現実の間にはギャップがあり、それは熱流の制御、温度測定、高温に特有な問題の困難さに由来する。そのようなギャップを少しでも小さくし、少しでも理想に近づけるのが高温の材料技術の課題だと言って良いであろう。温度の均一化、断熱、高温での温度計測などのためには、まず高温での材料の知識が不可欠であり、設計目標の実現のために材料をどのように組み合わせるかが重要であり、また温度計測に関する独特な注意が必要となる。これらのノウハウ的な知識は、主として熱量計の設計・製作段階に必要なものであり、場合によっては職人芸的な技術を要求する原因ともなっている。しかし、問題は設計・製作段階に止まらず測定・解析段階においてもそのような知識が必要とされることが多い。測定において、試料を取り換えるということは、熱量計の条件を変えてしまう要因の一つだからである。しかし、ノウハウ的な知識と言っても、要は熱伝達の機構と温度測定の問題点を把握しさえすれば、誰でも問題解決に当たることができるであろう。以下、具体例について、各種熱量計の理想条件(設計原理)と現実の姿(材料技術の現状)の一部について述べる。

3. 各種熱量計の原理と材料技術

3.1 断熱型熱量計

表1に断熱型熱量計の原理とそれに対応するGrönvoldの熱量計⁶⁾の実際についてまとめた。その他、平衡到達時間がかかるべく短いことも望ましい要素であるが、試料容器部の狭い空間内に、石英試料容器、ヒーター、白金抵抗温度計、銀製容器を巧みに配置して、試料容器部内の温度分布を極力抑えている。

表1 断熱型熱量計の理想条件と Grönvold の高温熱量計

理想条件	Grönvold の熱量計 ⁶⁾
試料容器部(試料容器, ヒーター, 温度計とそれらを入れる容器)と断熱シールドとの間に熱流なし(試料容器部表面と断熱シールド表面の温度分布をなくし, かつ同一温度とする)。	1) 試料容器部と断熱シールド部を空間的に離し, 各部の温度を上, 中, 下部の3点で, 精密に断熱制御する。 2) 断熱シールド部の外側に, ガードを二重設け, 各ガードの温度を制御する。 3) 試料容器部, 断熱シールド, ガードには放射率が小さく, 熱伝導率の大きいAgを使用。
試料温度の正確な測定	特別製の白金抵抗温度計使用

表2 レーザーフラッシュ熱量計の設計原理と Takahashi らの熱量計

設計原理	Takahashi らの熱量計 ⁷⁾
レーザーエネルギーが全て試料に吸収される。	放射率の大きいガラス状カーボンの薄板(～0.2mm厚さ)をレーザービーム径よりやや大きくして, 試料の受光面に貼りつける。
熱損が無視できる程度の短かい時間内に試料の温度上昇幅を測定する。	1) レーザーの照射時間は1ms程度と短かい。 2) 熱電対の応答速度を速くするために, 熱電対の線径を50μmに選び, 試料との接着には点溶接(金属の場合)か, 銀ペーストを用いる。 3) 熱損を小さくするため, 試料台は熱伝導率の小さい石英を用いる。 4) 試料温度上昇幅は, 温度降下曲線の時刻ゼロへの外挿より求め実質的に熱損を補正する。

表3 直接加熱パルス型熱量計の設計原理と Naito らの熱量計

設計原理	Naito らの熱量計 ⁸⁾
試料を直接ジュール加熱するので, 極めて短時間に, 均一に試料温度が上昇し, その間の熱損は無視できる。	1) 金属のみでなく半導体でも測定可能にするため高圧電源を配置。1秒間に10K程度の昇温可能。 2) 測定中の熱損を防ぐため試料の周囲にMo製の断熱シールドを設け, 試料と同時にシールドにも通電加熱して, 試料とシールドの温度上昇幅が同じになるようにする。更に, シールドを二重化する。 3) パルス終了後の試料の温度降下曲線の時刻ゼロへの外挿により実効的に熱損を補正する。

3.2 レーザーフラッシュ熱量計

レーザーフラッシュ法による熱容量測定の実原理と Takahashi らの熱量計⁷⁾の例を表2にまとめる。この熱量計の場合, 他の条件が一定のとき, 測定精度が測定時間(試料の熱拡散率)によって決まってしまうので, 粉体試料の場合などは, 測定時間が非常に長くなるから測定誤差が大きくなる。こういう場合の対策については, 三橋が本特集2で述べているので参照されたい。

3.3 直接加熱パルス型熱量計

表3に直接加熱パルス型熱量計の設計原理と, Naito と筆者らの熱量計⁸⁾(現在改良中)の例を示す。表に示していない問題に試料の温度測定の問題がある。試料温度測定は, 応答速度, 熱電対を通しての熱損の誤差などを考慮して, 従来, 直径0.05mmのPt/Pt-Rh13%熱電対をPtペーストを用いて試料表面に貼りつけていたが, 1000Kを越えるあたりからノイズが大きくなり, 1270K付近で熱電対の断線か, ノイズの増大のどちらかによって測定不能になってしまう。熱電対に入るノイズ, 迷起電力発生の原因として, (1)先端溶接時の歪みや配線

の時の曲げによる歪みによって, 熱電対素線中に生じた格子欠陥による起電力の発生, (ii)高温測定時の酸化, 絶縁用碍子からの不純物混入による起電力の発生(Pt線側で特に著しい), (iii)交流電源, ヒーター等からの誘導起電力の発生, などが考えられる。この中でも(1)の問題が一番重要で, 熱電対接着の仕方, 配線の仕方等によってノイズの発生が違う原因となる。これらの問題の解決のためには, (1)熱電対を配線した後で(但し, 試料に接着する前に)熱電対に直接電流を流して赤熱・アニールし(切れない程度に)熱電対の歪みを十分にとる, (2)熱電対の2本の線の配線方法は, 温接点から冷接点に到るまでなるべく平行に近接させ(例えば2mm以上離さない), 絶縁のための碍子も不均等にならないように配置する(特に, 高温部, 温度勾配の大きい所は注意する), (3)指などで線(特に高温になる部分)に触れないようにする, (4)ヒーターなどは無誘導巻きとし, 電源は直流化し, 更に, 絶縁が高温でも悪くならないよう配慮する, (5)可能であれば熱電対を太くする, などが考えられる。実際, (1)～(4)までの配慮によってかなり

ノイズを減少させることができたが、それでもなおノイズが問題となる、より高温領域の測定のためには、熱電対を太くするという考えざるを得ない。その場合、(i)熱電対の熱容量が大きくなり、かつ熱電対を通しての熱損が大きくなるので熱電対先端の温度が必ずしも試料の温度を代表しなくなる、(ii)熱電対の応答速度が遅れる、といった問題が生ずる。(ii)は止むを得ないにしても(i)は測定精度に直接影響する問題である。その解決策としては、(1)熱電対の配線は、試料表面から直接外部に引き出さず、ほぼ試料と等温条件が満たされているMo製のシールド附近を伝わらせる。(2)熱電対と試料との熱的接触を保証するため、熱電対と試料との接触面積を大きく取る(例えば、熱的接触長さ2cm)。そのためには、試料と熱電対を電気的に絶縁しながら接着力が強く、室温附近で塗布してもある程度の接着強度があり、耐熱温度が高く、かつ熱電対起電力が変化しないような接着剤を選ぶ必要がある。この目的のためにスミセラムS301を用いた(耐熱性接着剤については、本特集13. 門倉の解説参照)。以上のような対策をした上で、熱電対直径を0.05から0.2mmとし、測定上限温度を1300Kから1600Kとすることができた。

3.4 高温用双子型伝導熱量計*1

伝導型熱量計では、試料部(内壁に連なる)からの熱が熱電堆(多くの熱電対を直列に連結したもの)を通して、外壁を経て、一定温度で(熱容量無限大の)恒温体に流れる時の熱流を熱電堆の出力を通して測定しようとするものであり、熱電堆の出力の時間積分から、試料での熱の吸収、発生量を得る。双子型にする理由は、一定温度という条件が厳密には満たされないからであり、温度ドリフトが多少あっても、それによるベースラインの変動が無視できるように、試料側と参照側とを対称になるように

配している。しかし、現実の熱量計においては、両者を全く対称にするということは不可能で、内壁部及び外壁部の形状の非対称はもち論、内壁部と熱電対、外壁部と熱電対の一つ一つの接触の程度による熱伝達の非対称がベースライン変動の要因の一つとなる。現実には、筆者らがベースライン変動要因を解析するために、恒温体の外側の温度を意図的に変化させた所、その温度変動に相似した形のベースラインの変動を観測した⁹⁾。そのような恒温体外部の温度変動によるベースラインの変動を減少させるためには、ベースライン変動の方向に合わせて、試料側あるいは参照側のどちらか一方の恒温体とヒーターとのすき間に適当な断熱材を調節して入れることによって、製作時の非対称によるベースライン変動をある程度緩和することができる⁹⁾。

表4には、各研究者による熱量計の構成を示した。表4から熱量計の原理が同じであっても、それを実現するための方法が研究者によってかなり違っていることが分る。言い換えると、各研究者の方法のそれぞれの長所を組合せることによって更に良い方法を生み出す方法があり得ることを示しているとも言えよう。

文 献

- 1) 崎山 稔, 熱測定 **10**, 76 (1983).
- 2) 高橋洋一, 神本正行, 熱測定 **10**, 115 (1983).
- 3) Y. S. Touloukian et al. "Thermophysical Properties of Matter, The TPRC Data Series" (IFI-PLENUM, 1970).
- 4) 内藤奎爾, 稲場秀明, 熱測定 **3**, 14 (1976).
- 5) 三井清人, 熱測定 **3**, 92 (1976); 熱測定 **4**, 20 (1977).
- 6) F. Grønvd, *Acta Chem. Scand.* **21**, 1695 (1967).

表4 各研究者による高温用双子型伝導熱量計の比較

内壁及び外壁の材質と構成	熱電堆の種類・本数 直径・接点の固定方法	恒温体 (直径・高さ)	使用温度 (最高温度)	研究者 (文献)
Machinable ceramic・大リングと小リングを旋盤加工により、はめ込み式に作り積み上げ(12段)	Pt/Pt Rh 13%・12×6 0.3mm・熱電対の接点にちょうどセラミックスリングが来るよう配置(重みによる接触)	Hastelloy X (~30 cm・~40 cm)	986 K (~1175 K)	A. Navrotsky (私信による)
高密度アルミナ・大リングと小リングの積上げ(15段)	プラチネル-2・15×12 0.5mm・大リングの溝にきっちり入るよう設計(溝の許容誤差50μm)	高密度アルミナ (上中下に3分割・垂直に2分割しセメントで接着) (20 cm・27 cm)	973 K (~1200 K)	三橋 ¹⁰⁾ (一部私信による)
高密度アルミナ・大リングと小リングをスミセラムS301で接着しながら積上げ(14段)	Pt/Pt Rh 13%・12×8 0.5mm・大リングと小リングに各々つけた溝にはめ、スミセラムS301で接着	高密度アルミナ+アルミナセメント (21 cm・23 cm)	1073 K (~1300 K)	Inaba et al. ⁹⁾ の改良型(未発表)

*1 これに関しては、本特集4. 萩原による解説参照。

- 7) Y. Takahashi, H. Yokokawa, H. Kadokura, Y. Sekine, T. Mukaibo, *J. Chem. Thermodyn.* **11**, 379 (1979).
- 8) K. Naito, H. Inaba, M. Ishida, K. Seto, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **12**, 712 (1979).
- 9) H. Inaba, S. Takahashi, T. Mima, K. Naito, *J. Chem. Thermodyn.* **16**, 573 (1984).
- 10) 三橋武文ら, 無機材質研究所報告書第38号, p. 48 (1984).

2. レーザーフラッシュ法のための材料技術

Techniques and Materials for Laser Flash Calorimetry

三橋武文*

1. はじめに

熱容量および熱拡散率, 熱伝導率測定法としてのレーザーフラッシュ法は, 多機能性以外に, (1) 80~1200 K (熱容量), 又は, 80~2500 K (熱拡散率) までの広い温度で比較的高い精度で測定が可能, (2) 試料量が比較的小量(0.2~1 g), (3) 測定が迅速, などの他の測定法にない優れた特徴を持っている。しかし, 実際には, 測定を阻害する多くの要因があり, これらの特徴を生かすことができないことも多い。ここでは, 熱容量測定で, フラッシュ法の機能を生かすのに有効な二, 三の材料技術について紹介する。

2. 受光材料

熱容量の絶対値測定の際に使用される受光板は, 6 J/パルス(≒ 5 kW・cm²)程度のレーザー光に対し, 光吸収率が高く熱的に安定で, 機械的強度もできるだけ大きいことが望ましい。グラッシーカーボンが良く用いられるが, 薄い円板(厚さ≤0.3 mm)に加工するのに手間がかかり, また熱伝導率(≒6 W・m⁻¹ K⁻¹)が悪く, 低熱伝導率試料用には適当でないので, 代わりに表面を黒色アルマイト処理した Al 板が用いられることもある。ただし, この黒化処理面はかなりポーラスで吸着水を含有しており, 使用前に熱処理をしないと, 測定結果に1~2%の誤差(経時変化)をもたらすことがある。一方, 400℃以上では表面が変質する可能性があり, レーザー光を強く照射する時にも注意が必要である。

熱容量の温度依存性を測定する場合には, レーザー光の吸収率の温度変化が無視できるように炭素又は黒鉛微粒子(フロンガスや水に分散したもの)を試料の受光面に塗布するのが通例である。しかし, この手法では受光膜が剥離しやすい。特に, 低熱伝導率試料に塗布すると,

700~800 K 以上では測定不能になることが多く, フラッシュ法の大きな問題点になっている。膜の剥離現象は膜と下地との熱膨張率の差が最大の原因(照射時に数十 K 以上の温度差が生じる)と思われるが, 気体などの異種物質の介在や塗布粒子と下地の凹凸の相対的なサイズも大きく影響するので, 炭素の真空蒸着, レーザー溶射, 気相分解法などを試みた。溶射法では安定な膜が形成されず(下地: YAG 結晶), 真空蒸着法では蒸着速度が遅く(膜厚として 200 nm 以上が必要), 実用的でなかった。しかし, 気相分解法では比較的簡単に, 安定な膜ができた。図 1 に示す装置で, N₂ ガス(10~100 cm³・min⁻¹)をベンゼンに通し, 放出してきたガスを 1170 K 以上で, 10~30 分間分解することにより, 数 μm の安定な炭素膜が形成される。低熱伝導率試料である六チタン酸カリウム焼結体(熱伝導率: 1.9 W・m⁻¹ K⁻¹(1200 K))に, この方法で堆積させた炭素膜は 1300 K における照射に対し十分安定であった。分解温度はできるだけ低温の方が望ましいこともある。文献¹⁾には, ジクロロエチレン(キャリアー: Ar ガス)を用いると, 870 K で安定な膜が堆積することが報告されている。

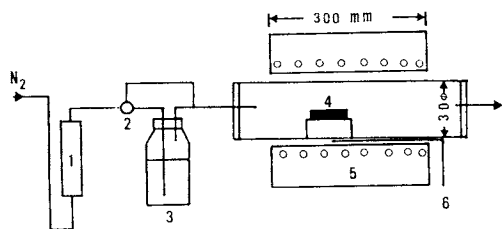


Fig. 1 Apparatus for carbon coating.
1: Flow meter, 2: Three way stopcock,
3: Feed stock, 4: Sample, 5: Resistance furnace, 6: Thermocouple.

* 無機材質研究所: 茨城県桜村並木 1-1 〒305

3. 熱媒体と粉末試料

レーザー照射後の試料円板の熱履歴曲線の指数曲線部からの外挿温度と真の温度上昇との偏差は(試料の厚み×熱伝達係数/熱伝導率)が 10^{-3} 以下のときは殆んど無視できるが 10^{-2} を越えると急激に大きくなる²⁾。従って、粉末試料の熱容量をフラッシュ法で測定するのは難かしいとされているが、粉末試料に金属粉を混合し、金属容器に充填・加圧することにより、試料系の熱拡散速度が大きくなり、測定が可能になる。実験的には、熱履歴曲線が指数関数で近似できる最初の時間を t_0 とすれば、 t_0 が10 s以下になれば、0.5~1%の精度で測定できる。厚み0.15×高さ10×直径10mmの銀製容器(質量:720 mg)にアルミナ粉末(粒度:200メッシュ以下)と銀粉(粒径:0.3~5 μ m)の質量の和が約200mgになるように秤量し、加圧したときの t_0 と銀粉量の関係を図2に示した。比較的小量(>6 wt%)でも銀粉は試料系の熱拡散速度を増加させるのに十分な効果を示している。この方法で求めたアルミナ粉末の熱容量はNBS値と1%以内で一致したが、容器の質量はできるだけ少ない方が望ましい。我々は金膜と金粉の使用も検討している。20 μ m厚の金膜を上記の容器と同じサイズに加工すると金の全質量は200mg程度まで軽減できる。熱処理温度に注意すれば、任意の粉体試料を1300Kまで1~1.5%の精度で測定できると考えている。熱損が大きくなったときの外挿温度の誤差は理論的にも補正できるが、外挿温度に影響

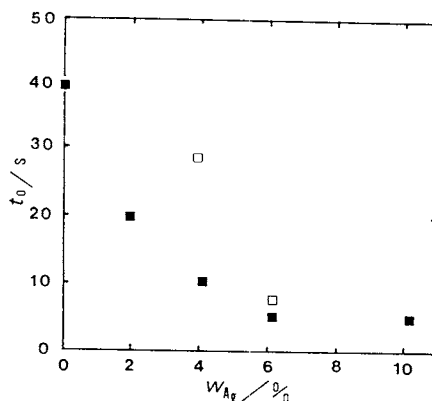


Fig. 2 Correlation between t_0 and silver content.

□ : pressed at 5 MPa,
 ■ : pressed at 20 MPa.

を与える因子は多数あり、全ての因子を実験的に制御するのはかなり難かしい²⁾。従って、熱伝導率の悪い焼結体や単結晶なども、微細化してこの方法で測定した方が精度は向上するはずである。

文 献

- 1) 大谷杉郎, 小島 昭, 榎田高志, 堀江慎悟, 日本化学会誌, **12**, 1690 (1979).
- 2) 三橋武文, 無機材質研究所研究報告書, **38**, 48 (1984).

3. acカロリメトリーのための試料づくり

Sample Preparation for ac Calorimetry

光照射型のacカロリメトリで固体試料の熱容量を測定する場合、試料容器を必要とせず、また交流熱(断続加熱)を非接触で試料に与えるのでヒーターなどの熱源を試料に付着する必要もない。このようなacカロリメトリの利点としては小さな試料で、短時間に熱容量測定が行えることがあげられる。しかし、最低限の付加物として光による熱エネルギーを効率良く一様に吸収させるための吸収物質、および試料の交流、直流温度を測定するための測温体を必要とする。全体の熱容量に対してこれらの付加物の量を少なくし、試料の熱容量に比べてこ

れらの寄与を小さくしたい。試料を小さくすればするほどこれらの量を少なくしなければならない。一方、短時間測定のためには測定周波数を高くすることが必要である。この場合、もう一つの問題として熱エネルギー吸収体と試料、交流、直流温度測定用の測温体と試料の間の熱接触を良くすることが重要となる。ここでは主として、交流、直流温度測定のための測温体の試料への付け方について述べる。

上で考えた熱系を単純化し、Fig.1のような熱系を扱う。試料と測温体の熱容量をそれぞれ C_s, C_θ とし(ただし、 $C_s > C_\theta$)、また試料と熱浴または測温体の間の熱抵抗をそれぞれ R_s, R_θ とする。このような試料に光照射

* 名古屋大学工学部応用物理学科: 名古屋市千種区不老町 〒464

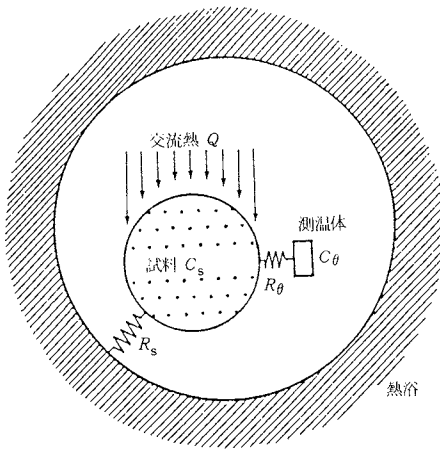


Fig. 1. Schematic view of a light-irradiation-type ac calorimeter, in which the thermal resistances R_s between a sample and a thermal bath and R_θ between the sample and a thermometer are specially emphasized in the heat conduction mechanism.

により角周波数 ω の交流熱 Q が加えられたとき、測温体で観測される交流温度 T_θ は

$$T_\theta = \frac{Q}{i\omega C} \left(1 + \frac{1}{i\omega\tau_e} + i\omega\tau_\theta \cdot \frac{C_s}{C} + \frac{\tau_\theta}{\tau_e} \right)^{-1}$$

で与えられる。ここで、 $C = C_s + C_\theta$ 、 $\tau_e = CR_s$ 、 $\tau_\theta = C_\theta R_\theta$ である。したがって、ac カロリメトリで用いられる $T_\theta = Q/i\omega C$ の関係式へ導くためには、良く知られた条件 $\omega\tau_e \gg 1$ の他に $\omega\tau_\theta \ll 1$ の条件を満たすようにしなければならない。このためには、測温体として熱容量の小さいものを用い、測温体の試料への取付には接着剤を少量用い、さらにその接着剤としては熱抵抗の小さいものを用いる必要がある。このような場合の測温法と

しては非接触温度測定が最も優れているが、実際には測温体として極細熱電対が用いられることが多い。

われわれは通常直径 $25\mu\text{m}$ のクロメルとアルメル線より成る熱電対を用いている。室温付近の測定においては面積約 $1\sim 5\text{mm}^2$ 、厚さ約 $100\mu\text{m}$ の試料にその熱電対はGeneral Electric社製の絶縁ワニス兼接着剤#7031で接着する。その際、接着剤をアルコールとトルエンの比が1:1の溶剤でうすめ、できるだけ少量の接着剤を使うようにする。この接着剤はたいがいの物質に対して接着効果がある。ただし、この接着剤で溶けるような有機物質の場合には使えない。 τ_θ の見積りのためにGE7031の熱伝導率の値が必要であるが、残念なことにこの接着剤が良く用いられる低温領域でしかわかっていない。4~10Kで $32\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ である。一方、この熱容量については多くの報告があり、 $200 \leq T/\text{K} \leq 330$ の温度領域で、 $0.9836 + 0.004516(T - 200.0)\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ で与えられる¹⁾。熱電対の熱定数も必要であるが、筆者はそれに関してあまり知らない。Hoskins製造会社のだしている表によれば、クロメルとアルメルの熱容量はそれぞれ0.448, 0.523 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり、熱伝導率は0.192, 0.297 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (100℃において)である。われわれは上に述べた熱定数を用いて τ_θ の大きさの検討を行うとともに、 T_θ の周波数依存性を測定することによって $\omega\tau_\theta \ll 1$ の成りたつ周波数領域を決定する。また、測定された全熱容量における付加物の寄与は上の熱容量を用いて検討し、試料の熱容量に対して無視できるほど小さくする。

文 献

1) K. D. Jayasuriya, A. M. Stewart and S. J. Campbell, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **15**, 885 (1982).

4. 双子型高温伝導熱量計

Twin Type High-Temperature Conduction Calorimeter

萩原清市*

1. はじめに

100℃より高温の領域における諸物質の熱力学量、あるいはぬれ、混合、反応(吸着も含む)に関する熱量測定は、装置的な問題およびそれに関連する測定精度的困難さから、余り多くの報告をみることがない。にもかか

* (株)東京理工: 東京都保谷市北町3-2-16 〒202

わらず、それに対する要求は大きい。

高温で作動する双子型伝導型熱量計は、溶融塩の融体混合熱を測定するために、Kleppa¹⁾により最初に試作された。その後、Tamuraら²⁾は、それと同種の熱量計を用いて投下法により種々の温度における BeF_2 のエンタルピー変化を測定し、融解熱および固相、液相での熱容量を決定した。また、Dervingtonら³⁾は、 PbF_2 のdiffuse

transition近傍でのエンタルピー変化を測定している。最近、神本ら⁴⁾は、双子型高温伝導熱量計を試作し、NBSの標準試料であるサファイアのエンタルピー変化の測定について報告している。一方、双子型高温伝導熱量計は堤ら⁵⁾によっても試作され、塩基の吸着による固体酸触媒の酸強度分布の測定などに用いられた。

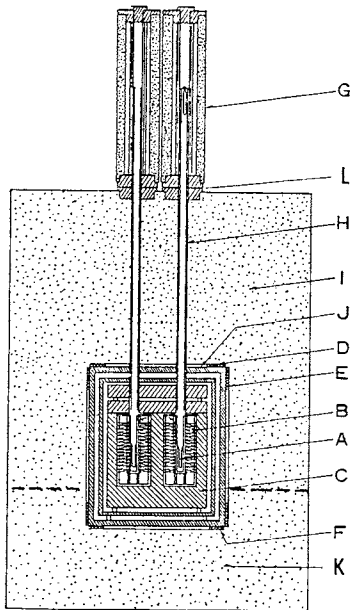
ここでは、当社で製作した双子型高温伝導熱量計を中心に、その構造、使用材料および測定における2,3の注意すべき事柄について述べる。

2. 双子型高温伝導熱量計の構造

この熱量計の測定原理については、神本ら⁴⁾および堤ら⁵⁾によって詳細に述べられているので参照していただき、ここでは、割愛させて頂くことにする。

図1に双子型高温伝導熱量計の構造の概略を示す。図示したように、この双子型高温伝導熱量計は、主として、試料セル部、熱検出部、恒温体、恒温制御部および高温断熱部から成り立つ。

熱量計セルは、熱容量が無限大と仮定できる程大きな熱容量をもつステンレス・スチール製円形ジャケットを



A, Calorimeter cell; B, thermopile; C, stainless-steel jacket; D, top heater; E, main heater; F, bottom heater; G, upper furnace; H, protection tube; I, insulating wool; J, heavy shield; K, insulating brick; L, insulating and fixing ring.

Fig. 1 Layout of twin-type high-temperature conduction calorimeter.

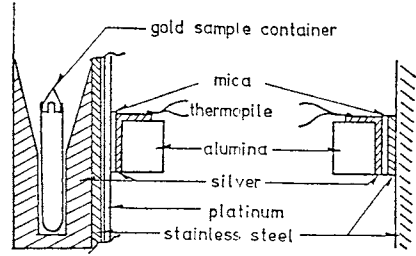


Fig. 2 Detail of calorimetric unit.

熱的に等価な双子型(それぞれは円筒形)にくり抜き、その中に納めてある。図2は投下法による物質のエンタルピー測定用熱量計セル付近の構造を示す。この場合には、熱量計セル本体にはセル内の温度分布を小さくするために銀を用い、また金製試料容器がスムーズにセル内に落下するように銀製のセル本体には上部にテーパをつけ、金製試料容器の径より極く僅か大き目にくり抜いてある。銀製セルの外側はステンレス・スチール製保護チューブで補強し、その外周は温度分布を均一化するために白金の薄板が配置してある。セルと恒温体との温度差は、通常、200対の白金/白金-ロジウム(13%)熱電対により成るサーモパイルにより検出する。熱電対は、図3に示すように、銀の薄板上に8対、放射状に直列接続し、その薄板はセルと恒温体との間にマイカを挟むことにより電気的に絶縁し、ぴったり納まるように焼結したアルミナ製の2種類のリングにより固定する。これを25段積み重ね、各段の熱電対線をさらに直列接続して合計200対のサーモパイルとする。2つのサーモパイルは正負逆に直列に接続して差動起電力を検出する。

図1中のD, EおよびFで六す top heater, main heater および bottom heater から成る3ゾーン温度制御により熱量計全体を希望する温度に制御する。

図1および図2には、主として投下法によるエンタル

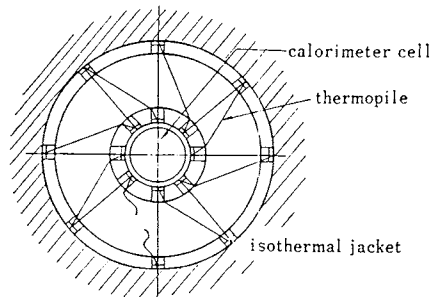


Fig. 3 Thermocouples connected in a checkerboard pattern. Each thermopile for a calorimetric unit consists of sixteen such assemblies.

ピー測定用熱量計を示してあるが、例えば、高温ガス吸着熱測定の場合には、それ用の試料セルに換え、ガス吸着および真空系にその上部を接続すればよい。

サーモパイルからの出力電圧は、目的に応じて、高感度増幅器を通し、レコーダに入力する。または、増幅器の出力を A/D 変換してコンピュータに入力し、データ処理を行う。

(株)東京理工製双子型高温伝導熱量計 HTC-450 の場合には、検出体はクロメルコンスタンタン熱電堆 200 対よりなり、検出体感度は約 12 mV/°C であり、熱量測定感度は 500 μ J/sec 程度である。測定温度範囲は室温から 450°C までで、熱量測定の再現性は、熱量の大小によって異なるが通常 $\pm 0.5\%$ 程度である。

3. 用いる材料について

図 2 に示した熱検出部は前述の通り、熱電対として白金/白金-ロジウム(13%)を用いているが、その熱起電力は小さく、1 対当り約 10 μ V/°C に過ぎない。熱検出感度を上げる必要のある場合は、500°C 以下の温度領域では熱電対として熱起電力の大きいクロメル-コンスタンタン(約 63 μ V/°C)を用いた方が有利である。また、約 500°C 以上の高温領域は、熱起電力が約 40 μ V/°C と大きい外国製のプラチネル-2 を用いるとよい。

図 1 の D、E および F の 3 ゾーン温度制御用ヒータには無誘導巻きしたカンタル線を用いる。まず、恒温体(C)の外壁をカオウルウエットフェルト(イソライト工業(株))にて被覆し、その上にヒータをセットし、さらにそのヒータをサイドイチ状にカオウルウエットフェルトにて包埋する。このカオウルウエットフェルトは SiO₂ 及び Al₂O₃ を主成分とした毛布状カオウルウエットフェルトにコロイド状無機質バインダーを含ませ、浸潤状態にした高温断熱材で、包埋後、ヒータの通電加熱により乾燥させると硬化した弾力性高温断熱材となる。最高使用温度は 1200°C である。

図 1-I の高温断熱材としては、綿状カオウルバルク(イソライト工業(株))を用いている。これは、前述のカオウルウエットフェルトと主成分は同じであるが、それよりも Al₂O₃/SiO₂ 比が大きく、最高使用温度は 1260°C である。しかし、カオウルバルクは 700~750°C 付近以上で電気抵抗が極端に低下し、交流電源を用いる場合には、電流がセンサーの方にリークして商用周波数のノイズの発生の原因となる。したがって、このような場合には、ノイズによるトラブルを解消するためには直流電源を用いる必要がある。また、他の方法としては、イソライト耐火断熱レンガ LBK-20(イソライト工業(株))を用いるとよいが、装置全体の重量が増大すると

いう不利な点がある。

本来、断熱材の断熱効果は均一であることが望ましいが、図 1 の点線より下の部分 K の高温断熱材には、通常、重量が約 100 kg 以上になる熱量計部の支持台としての役目も考慮して、イソライト高温耐火断熱レンガ LBK-20 を用いる。このレンガは、品質試験結果によれば、再加熱収縮率が 0.05%、カサ比重が 0.49、圧縮および曲げ強度がそれぞれ 8 および 7 kg/cm²、熱伝導率が 350°C で 0.13 kcal/mh°C、熱間線膨張収縮率が 1000°C で 0.44% である。すなわち、軽量で、熱伝導率が低く、かつ熱安定性のよいレンガである。

図 1-L の断熱および固定用リングの材料としては、易加工性高温断熱材マリナイト(スウェーデン、カンタル社製、島津金属(株)扱い)がある。しかし、この素材のリングは、使用中しばしばコーナの部分が損傷し粉状に飛散する恐れがあるので、約 260°C 以下の使用であるならば、易加工性断熱材の多孔性テフロン((株)東京理工・化成部品)を用いるとよい。他には BN(デンカポロンナイトライド、電気化学(株))などもある。

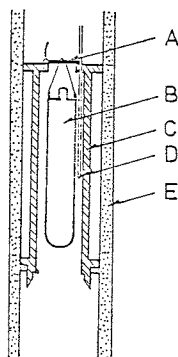
耐熱性接着剤はアロンセラミック(東亜合成化学(株))を用いている。アロンセラミックには、主成分がアルミナのものでシリカのものであり、いずれも加熱硬化性で、1 液ペーストあるいは 1 粉 1 液混合で使用する。硬化後の耐熱性は、アルミナ系で 1300°C 以上、シリカ系で 1100~1200°C である。

4. 測定における二、三の注意事項

一般に、ジュール熱供給用発熱体には白金線を用いる。白金線は抵抗値に対する温度係数が比較的大きいので、各温度での抵抗値をあらかじめ正確に測定したのち用いなければならない。その場合、白金線と試料セルとの熱接触をよくするために、粒子径分布のシャープな石英粉末を充てんとする。また、系内の熱容量を等しくするために、2つの熱量計のうちの比較側にも同一量の石英粉末を充てんしておくべきである。

投下法による物質のエンタルピーの温度変化を測定する場合には、精度のよい値を得るために、投下前の試料を初期温度に正確に保持しなければならない。そのために、図 1-G の上部炉の中央部には、図 4 に示すように、銀製の円筒状均熱体を置き、試料を入れた金製容器をその中に吊し、均熱体内部に固定した CA 熱電対により投下前の試料温度を正確に決定する。

また、ガス吸着熱測定の場合には、試料セル(通常はガラス製)の試料充てん部を除いて真空 2 重管にし、断熱効果を上げるとよい。



A, Alumina rod; B, sample container; C, silver cylinder; D, chromel-alumel thermocouple; E, stainless-steel tube.

Fig. 4 Detail of sample holding device in the upper furnace.

5. おわりに

以上、双子型高温伝導熱量計の構造と材料にしぼって述べたが、測定原理、操作などについては、初めに紹介した報告などを参照して頂きたい。

文 献

- 1) O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.* **64**, 1937 (1960).
- 2) S. Tamura, T. Yokokawa, K. Niwa, *J. Chem. Thermodyn.* **7**, 633 (1975).
- 3) C. F. Derrington, A. Navrotsky, M. O'Keefe, *Solid State Commun.* **18**, 47 (1967).
- 4) 神本正行, 萩原清市, 電総研彙報, **46**, 520 (1982).
- 5) K. Tsutsumi, S. Hagiwara, Y. Mitani, H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 2572 (1982).

5. 落下型熱量計用の透明石英製試料容器

Quartz Sample Vessel for Drop Calorimetry

板 垣 乙未生*

1. はじめに

筆者は、落下型熱量計を用いて 1000~1500 K の高温域における硫化物、砒化物などの各種カルコゲン化合物のエンタルピー変化および比熱容量の測定を試みており、試料容器として真空封入型の透明石英アンプルを用いている。

3. 石英容器の問題点

カルコゲン化合物は金属と反応しやすく、白金などの金属容器は不適であるが、透明石英ガラスは軟化点以下の 1800 K 程度の高温域まで、熔融塩、塩基性酸化物、アルカリなどの活性金属を除く殆ど金属無機物質と反応せず、カルコゲン化合物に対しても安定である。カルコゲン化合物は高温で大きな解離蒸気圧を呈するので、開放型の試料容器を用いた場合には、解離揮発による試料量の減少、試料組成の変動、揮発蒸気の蒸着による装置の損耗など、実験上重大な問題をもたらす。また、雰囲気中の酸素とも反応しやすい。揮発ならびに酸化防止のため密閉型容器の使用が不可欠であるが、透明石英は細密加工が容易であり、素人でも真空封入操作を比較的楽にこなすことができる。この他、石英ガラスはサーマルショックにも強く、落下型熱量計のような試料の落下

急冷操作に際しても破損し難い特徴を有している。

3. 石英容器の問題点

落下型熱量計による熱測定では、試料の相対エンタルピー ΔH_T は (1) 式により導出される。

$$\Delta H_T = H_T - H_{298.15} = W(\Delta\theta' - \Delta\theta'') \quad (1)$$

ここで W は熱量計のエネルギー当量で、筆者らの装置は 10.75 kJ K^{-1} の値を有している。 $\Delta\theta'$ 、 $\Delta\theta''$ はそれぞれ試料落下時および空試料落下時の熱量計の温度上昇を表わすが、相対エンタルピーの測定精度を上げるためには試料容器による寄与分 $\Delta\theta''$ をできるだけ小さくすることが望ましい。ところが、石英ガラスのエンタルピー変化は通常の金属と比べて単位重量あたり 2~2.5 倍程度のかかなり大きな値を呈するので、 $\Delta\theta''$ を小さい値に保持する上で問題がある。容器の肉厚を薄くする、試料の充填率を高める、などして容器と試料との重量比をできるだけ小さくするよう配慮が要求される。石英ガラスの軟化点は 1773 K 近傍であるが、真空封入容器を大気圧下で加熱した場合、軟化点よりもかなり低い温度で変形ないしは圧潰する。圧潰温度は容器の肉厚および高温保持時間に依存するが、0.5~1 mm 程度の肉厚容器の場合、使用最高温度が 1530 K 程度に限定されてしまうことも問題点の 1 つである。なお、石英ガラスは熱伝導度が小さいため熱量計の試料容器材質として不適とされる場合が多

* 東北大学選鉱製錬研究所：仙台市片平 2-1-1 〒980

いが、落下型熱量計の場合には熱伝導度の大小は本質的な問題とはならない。

4. 石英容器の使用例

筆者の用いた試料容器の形状は外径18mmφ、高さ14mm、肉厚0.5mmの円筒状で、内容積は3.1cm³、重さは2.7gである。これを外径20mm、高さ22mm、肉厚0.2mmの白金ルツボ(11.0g)に入れ、測定試料系としている。本測定試料系の妥当性を検討するため、5.2gのニッケル標準試料を用いてエンタルピー変化の測定を試みた。この場合、(1)式の $\Delta\theta''$ 、 $\Delta\theta'$ の比は、 $\Delta\theta''/\Delta\theta' = 0.25/0.49$ (817K)、 $0.55/0.86$ (1485K)であり、試料系全体の熱含量のうち半分以上が石英試料容器と白金ルツボの熱容量で占められている。しかし、ニッケルの熱含量測定値は推奨値と±2.2%以内で一致しており、かなり妥当な結果が得られている。

カルコゲン化合物の測定例として、図1にFe-S 2元系の相対エンタルピー $J_T (=H_T - H_{1000})$ (基準温度は1000

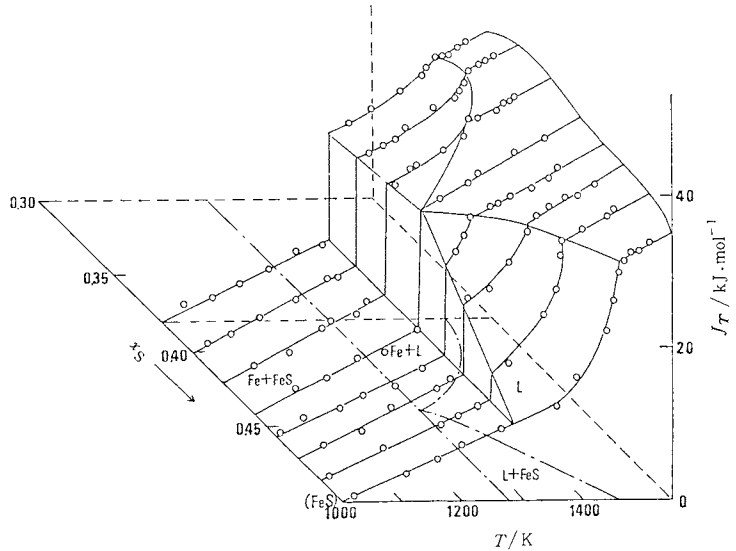


Fig. 1 Relative enthalpy, $J_T (=H_T - H_{1000})$, of the Fe-S binary system.

K)とイオウのモル分率との関係を立体的に示した。用いた試料の重量は5.0gで、試料系全体のエンタルピー変化のうち試料そのものが占める割合は40~50%である。

6. 示差走査熱量計(DSC)による高感度測定

High Sensitivity Measurement by Differential Scanning Calorimeter

桃田道彦*・太田秀男*

1. はじめに

示差走査熱量計(DSC, differential scanning calorimetry)は、その簡便性と情報の多様性から、最も広く普及している熱分析装置の一つで、装置の性能も日進月歩である。大別すると入力補償形DSCと熱流束形DSCがあり、それぞれ特色がある。入力補償形DSCは温度に対する感度の変化が少なく、分解能が優れている。熱流束形DSCはベースラインが安定し、ノイズレベルが小さく、微少な熱変化の検出にも優れ、最近では高感度測定が可能な装置が次々と開発されている。ここでは、0.042 mJ/s (0.01 mcal/s) フルスケールの高感度レンジ

を持った熱流束形DSC装置と高感度測定の利点、測定例、測定上の留意点などについてふれる。

2. 高感度測定の利点

高感度領域での測定の利点は次の通りである。

- ① 微少な熱変化の検出ができ、今まで検出できなかった試料や分野が測定の対象となる。
- ② 分解能が向上し、細部の変化が明確になる。
- ③ 微量な試料でも測定が可能のため、熱伝導の悪い物質(例えば高分子材料)も、試料内熱伝達の遅れや、温度分布の影響が少なく、真の熱物性に近い曲線を得ることができる。
- ④ 少量しか入手できない貴重な試料も測定の対象になる。

* 理学電機(株)分析センター：東京都昭島市松原町3-9-12 〒196

- ⑤ 通常感度の測定も安定したベースライン上に測定できるため、測定が容易で熱変化が明確である。

3. 装置

高感度領域を測定する装置の一例として、熱流束形高感度 DSC のブロックダイアグラムを図 1 に示す。熱流束形 DSC は加熱部の構造と単純な回路構成により、高感度測定の必要条件であるベースラインの安定性と、低ノイズレベルの信号が得やすい。さらにこの装置は検出用センサーに複数個の熱電対で構成するサーモモジュールを採用しているため、一対の熱電対出力よりも高い感度で試料の変化を検出することができる。一方、熱流束形 DSC では、基準物質と測定試料との間の熱抵抗を大きくすると、DSC の検出感度は増加するが分解能が悪くなる。したがってサーモモジュールを構成する熱電対素線の設計を適切に行なうことにより、検出感度を落すことなく、測定に支障のない分解能を確保している。測定試料と基準物質をヒートシンク上のサーモモジュールの上に置く。試料の熱変化はサーモモジュールを通してヒートシンクに流れる熱流束の変化となり、両試料の温度差を測定することによって検出する。温度差と熱量の関係は測定温度により異なる。したがって全温度領域を等しい検出感度で記録するために、主だった温度で熱量既知の試料を用いて装置の補正曲線を作り、温度の信号により補正値を加えた値をレコーダに記録する。こうしてどの温度でもピーク面積を計ることにより熱量測定を行なうことができる。

4. 微量試料の熱変化の検出

検出感度が高いと、微量試料の熱変化の検出や、熱変化の小さな試料の測定が可能になる。微量試料の例として薄膜試料の DSC 曲線を図 2 に示す。試料はガラス基板上に蒸着した厚さ約 90~100 nm の Te 系薄膜で、基板に蒸着した状態での熱変化を検出したい。このような試料を試料容器に入れて測定すると、薄膜のわずかな試料に対して、ガラス基板や試料容器の熱容量が大きく、センサーへの熱抵抗も増える。このため試料の熱変化がセンサーの温度を変えることができず、熱変化が検出できない場合が多い。したがってこのような試料を測定する場合は、試料容器を用いずに薄膜の試料面を直接センサーの上に乗せて測定するとよい。図 2 は昇温速度 5K/min で昇温し、0.042mJ/s フルスケールのレンジで測定したもので、アモルファス金属の結晶化の発熱ピークが、ピークの高さ約 0.0042mJ/s で 105℃ 附近に検出されて

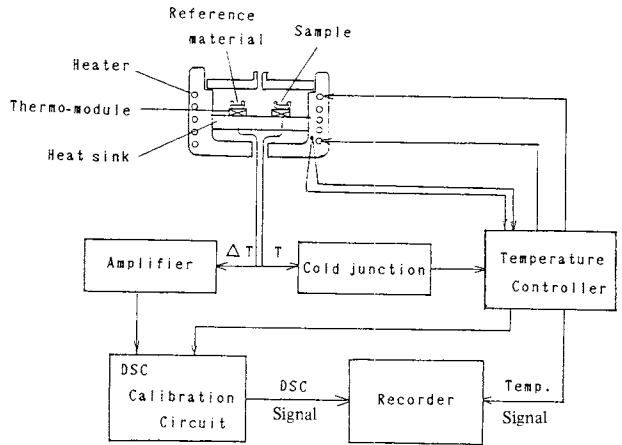


図 1 Schematic diagram of the DSC apparatus.

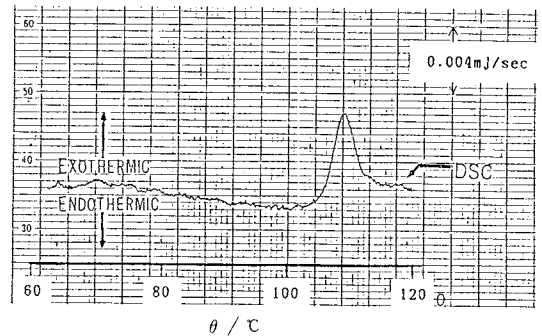


図 2 DSC curves of a thin film in the transition region. Heating rate, 5K/min. Sample thickness, 90~100 nm. Full scale range, 0.0024mJ/s.

いる。このように基板上的薄膜を直接センサー上に置く方法は、正確な試料量と、ガラス基板上へ伝わる熱量が不明のため、定量性には吟味の余地が残るが、熱変化の温度の検出には有効な手段である。また熱変化が更に小さな場合は、試料を二枚、三枚と重ねることも効果がある。但しセンサーと反応する試料の場合は注意を要する。

5. 微少な熱変化の検出

BaTiO₃ の誘電転移は、微少なエネルギーを持つ現象として装置の感度試験に利用できるといわれている¹⁾。図 3 は BaTiO₃ 27.9mg を用い、昇温速度 10K/min、フルスケールレンジ 0.75mJ/s で測定したもので、113℃ 附近に頂点を持つ λ 形の転移が明確に検出されている。このピークの頂点の高さは 0.12mJ/s、転移エネルギーは 0.75mJ/g であり、高感度領域ではこのような微少な熱変化の検出が可能である。

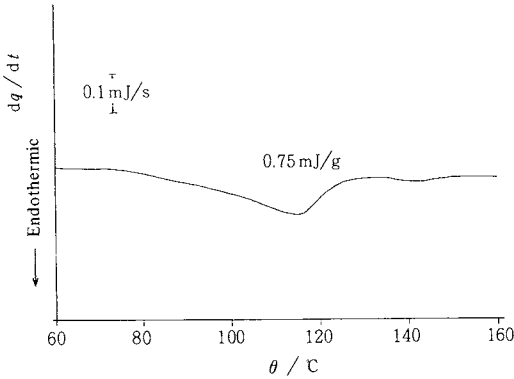


図3 DSC curves of BaTiO₃ in the transition region. Heating rate, 10K/min. Sample weight, 27.9mg.

6. 試料量と分解能

分解能のよい熱分析装置は、利用価値の高いデータを得るために欠くことのできない条件である。一般に分解能を上げるためには、試料内温度分布をよくするために昇温速度を遅くするか、試料量を少なくする方法が採用される。昇温速度を遅くする方法は測定時間を多く必要とするため、できればさけない。高感度レンジの測定が可能になれば、適切な試料量を用いて短かい時間で分解能の良いデータを得ることができる。図4にドトリアコンタンCH₃(CH₂)₃₀CH₃の転移と融解ピークについて、試料量と分解能の関係を示す。試料は半井化学薬品製分析保証試薬を融点まで一度昇温したものをを用いた。試料量は0.06mgから4.09mgで、ピークの高さが同じになるよう各試料の記録レンジを変えて同一チャートに記録し

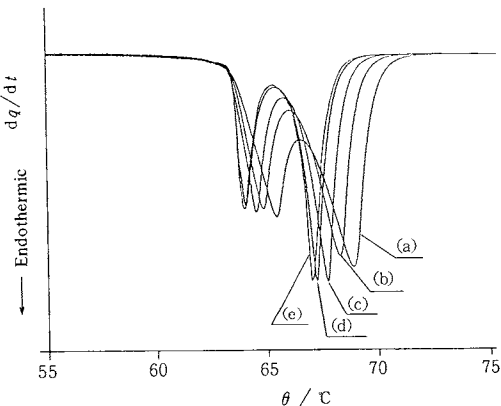


図4 Comparison of DSC curves of dotriacontane. Heating rate, 5K/min. Sample weight: (a) 0.06mg; (b) 0.31mg; (c) 0.92mg; (d) 2.05mg; (e) 4.09mg.

た。試料量が少ない程二つのピークの分離がよく、シャープになっている。このように微少試料を用いて高感度レンジで測定することにより、短時間で分解能がよく、真の熱変化に近い熱分析曲線を得ることができる。

7. 熱伝導の悪い試料の高感度測定

高分子のような熱伝導の悪い試料は、試料内温度分布が大きくなり熱伝達の遅れを生じ²⁾、真の熱挙動からずれることが予想される。微少な試料で測定が可能であれば熱伝達の遅れが小さくなり、試料の熱変化を細部まで正確に検出することができる。図5は従来の通常感度の測定に用いる大きさのポリエチレンを熱処理し、その試料内の位置による熱履歴の差を示したものである。試料の熱処理は、直径約6mm、厚さ約2.5mmの試料を円周方向から加熱し、120°Cで約2分融解後、20K/minで90°Cまで下げ、次いで20K/minで110°Cまで昇温し1分間保持した。この操作を5°Cおきに70°Cまでくり返した。この試料の円周部と約3mm離れた中心部およびその中間部より約0.8mgの微少試料を取り出し高感度領域で測定した。図5より実効熱処理温度は円周部が一番高く、中間部、中心へと移って行くことがわかる。円周部と中心部のピークの頂点の温度の差は約1.2°Cで、熱伝達の遅れの程度がわかる。ピークの分離も円周部がシャープである。このように微少試料で高感度測定ができると、わずかな試料位置の差が観測できるとともに、試料のより正確な熱変化をとらえることができる。

図6にポリエチレンフィルムの場合を示す。市販のポリ袋のポリエチレン(厚み約30μm)を試料容器の形状に打ちぬき、試料容器の中に1枚(約0.5mg)、5枚、10枚、20枚つめて試料とした。試料のつめ方は、試料間の熱接

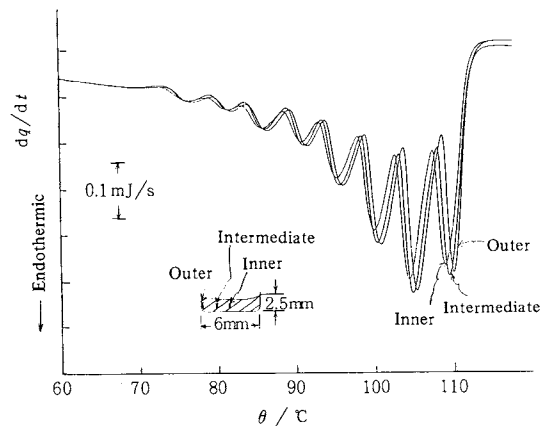


図5 DSC curves of polyethylene in the melting region. Heating rate, 5K/min. Sample weight, 0.8mg.

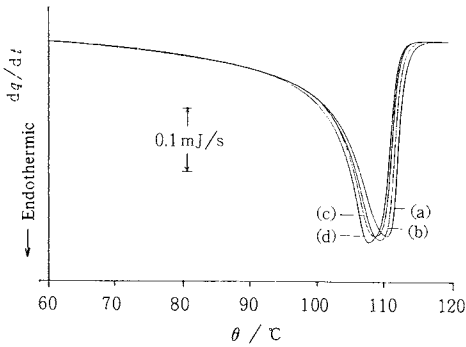


図6 DSC curves of polyethylene films in the melting region. Heating rate, 5K/min. (a), 1 sheet (0.5mg); (b), 5 sheets (2.5mg); (c), 10 sheets (5mg); (d), 20 sheets (10mg).

触を良くするため一度バック治具で封入した試料を更に万力でプレスした³⁾。昇温速度 5K/min, 図6はピークの頂点が同じ高さになるよう記録レンジを変えて一枚のチャート上に重ね合わせた。ピークは試料量が多くなるに従って高温側へずれ、1枚と20枚の場合、ピークの頂点の温度で約23℃, 終了点で1.2℃の差を生じる。この高温側へのずれは、試料内温度分布や、熱伝達の遅れのために生じ、試料の熱変化そのものではない。高感度測定が可能であれば、試料量が少ない程真の熱物性に近い変化を検出することができる。

以上の他に、高感度測定は微少なガラス転移の測定や、金属にコーティングした薄い塗膜、微少な酸化や脱水など、各方面での新しい熱変化の検出が期待される。

文 献

- 1) 神戸博太郎：熱分析，講談社（1975）。
- 2) 中川英昭，市原祥次，熱測定7，p.11（1980）。
- 3) 金子崎良，理学電機ジャーナル，Vol.15，No.2。

7. 超高温イメージ炉の温度測定

Temperature Measurement at High Temperature Image Furnace

山田豊章*・吉村昌弘**・宗宮重行**

1. はじめに

最近の急速な科学技術の発展に伴い、工業界、研究室内でより高温を扱うプロセスが急増し、それに対応する形で温度測定技術も進歩してきている。現在、無機材料、特にセラミックスの分野において固相反応等に利用されている反応炉、焼結炉の最高到達温度は1500℃から2000℃程度である。また、単結晶製造などに用うるイメージ炉¹⁾、高温での蒸発問題を取り扱う電子ビーム加熱装置、高温での溶融反応、相図作成に使われる太陽炉^{2,4)}、アークイメージ炉^{3,5)}、プラズマ加熱、炭酸ガスレーザ等の装置が達しうる温度は2500℃から5000℃にもなる。これら超高温領域での熱的現象を正確に把握するには、そのパラメータの1つである温度を正確に知る必要があり、一般に2000℃以上の測定には非接触式温度計を用いることが多い。この非接触式温度計にも各

種あり、実験装置、目的、被測温度物体、測定温度領域等により使用される温度計が異なる。また、測定方法も、温度計と同様に、各々の装置等により異なり、様々な工夫が行われ、多様化している。

今回は上記の高温発生装置のうち、太陽炉およびアークイメージ炉を主としたイメージ炉の利用とその超高温測定の手段の概略について述べる。

2. イメージ炉

イメージ炉は熱源に熱放射を用いるため、一般の炉の概念とは異なり、一種の光学系である。その中の太陽炉では太陽光を熱源とし、放物面鏡、レンズ等により集光して、その焦点で高温を得る装置である。地球より望む太陽は視角32'を有し、地表で受ける太陽光は完全に平行でないため、仮に、放物面鏡が完全に放物面であったとしても、焦点に結ぶ太陽像は点ではなく大きさを持っている。太陽の地表での熱放射は0.1~0.08 W/cm²であり、この値を基に、太陽炉の炉心の最大放射束密度E_dを算出し⁴⁾、このE_dと、ステファンボルツマンの法則を用いて、次式により、太陽炉の最高理論到達温度T_mを算出

*名古屋工業技術試験所：名古屋市北区平手町1
〒462

**東京工業大学工業材料研究所：横浜市緑区長津田町
4259 〒227

する。

$$T_m = \sqrt[4]{E_d/5.77} \times 10^3$$

ただし、実際には、太陽炉を用いて試料加熱を行った場合、その試料の形状あるいは物性値に起因する、反射率、放射率、熱伝導率等の因子が、到達温度に影響を及ぼして、その値は 3000℃ から 3500℃ となる。

また、アークイメージ炉では熱源が太陽炉の場合の自然光源とは異なり、カーボンアーク、プラズマジェット Xe ランプ等の人工的光源を利用して、楕円面鏡、放射面鏡、レンズ等の組み合わせにより、光源よりの放射光を集光して高温を得る装置で最高到達温度は 3000℃ から 5000℃ である。

上記の様な放射加熱方式のイメージ炉では、加熱容器や炉壁などからの汚染がなく、加熱場の雰囲気制御をはじめ、電場、磁場等の制御も可能である。

また、アークイメージ炉は太陽炉に比べ、①天候に左右されず、夜間においても使用できる、②比較的長時間均一加熱できる、③人工的に光源の光量を容易に調節できる、等の利点を有するものの、その反面、太陽光の様な平行度を有する光源が得難いという欠点もある。

現在、イメージ炉は種々の方面に利用されており、特に、高温物性の研究⁶⁾、高温化学反応の研究⁶⁾、結晶成長¹⁾、熱電子放射材料の研究⁷⁾、超微粒子の製造の研究、水の熱分解による水素製造の研究⁸⁾、高温材料の分光特性の研究⁹⁾等があげられる。

3. イメージ炉用温度計

イメージ炉での温度測定には 2000℃ 以上の酸化雰囲気で行うため、W-Re 熱電対は使用できず、放射温度計、輝度温度計、二色温度計¹⁰⁾などが多く使用される。

これ等の温度計は、使用する受光素子の特性により、測温領域が異なる。放射温度計と輝度温度計^{11,12)}の測温原理は同じであるが、測定波長帯で区別する。放射温度計は測定波長に幅が有るため、その波長帯での実効放射率を得るのが困難である。従って、温度の絶対値を求めるといよりも、むしろ放射温度で温度管理するための温度計に向いている。それに対して輝度温度計は測定波長が単一であるため、放射温度計に比し、実効放射率の測定が容易なため、イメージ炉でその放射率の測定が可能な場合は、この温度計により真温度を求めることができる。

また、二色温度計は二波長間の分光放射率が同一であるとの仮定のもとに真温度¹³⁾を測定しているが、応答速度が遅いため¹⁴⁾、温度平衡時での測定には十分使用が可能であるが、過渡的な現象の測定には不向きである。

一般に放射温度計の出力 V は次式により求まる。

$$V(T) = K \int_0^{\infty} \frac{\partial L}{\partial \lambda}(\lambda, T) \cdot \tau(\lambda) \cdot s(\lambda) \cdot \epsilon(\lambda \cdot T) d\lambda$$

ここで $\partial L / \partial \lambda(\lambda, T)$ は $T(K)$ における分光放射エネルギー、 $\tau(\lambda)$ は測定器の光学系の分光特性、 $s(\lambda)$ は受光素子の分光特性、 $\epsilon(\lambda \cdot T)$ は被測温試料の温度 $T(K)$ における分光放射率、 K は比例定数である。

分光放射エネルギー $\partial L / \partial T(\lambda, T)$ はプランクの放射公式より与えられ、輝度温度計の如く測定波長が単一波長である場合は、 $\tau(\lambda)$ 、および $s(\lambda)$ は定数となる。また $\epsilon(\lambda \cdot T)$ については温度のみの関数となる。

この事を考慮に入れて前式を書き換えると、

$$V(T) = K_1 \cdot \epsilon(T) \cdot (\exp(C_2 / \lambda \cdot T) - 1)^{-1}$$

となる。ここで、 K_1 は $K \cdot \tau(\lambda) \cdot s(\lambda) \cdot C_1 / \lambda^5$ 、 C_1 および C_2 はプランクの第 1 および第 2 放射定数、 λ は測定波長である。

ここでは、イメージ炉の測温に用いる温度計の概要を記したが、実験目的、方法に応じて最適の温度計を選択する必要がある。

4. イメージ炉の測温

イメージ炉で加熱した試料の測温で常に問題となるのは、試料表面で光源からの反射光、つまりアークイメージ炉ではアーク光、太陽炉では太陽光の反射成分、が温度計内に混入することである。従って、測定に際しては反射成分を除去することが不可欠である。この点に留意して、工夫されたイメージ炉の代表的な温度測定法には次の 4 つがある。

(1) 特定波長またはフィルタを用いて入射エネルギーの分光特性を変え、その波長を利用して行う方法^{15~18)}

加熱源の反射成分が試料よりの熱放射に混入するが、加熱源の分光特性中に特定波長が含まれないこと、例えば CO_2 、 H_2O の吸収波長帯は地表面上の太陽光中に含まれず、また光源に石英ガラスを用いたランプを使用すると石英ガラスを透過しない波長帯は光源には含まれていないことを利用して、その波長帯で測温を行う。この方法では測定波長での実効放射率を求めることは困難であるため、真温度は得られないが、管理温度として温度制御を行う場合には十分使用できる。この測定法を太陽炉に利用した例を図 1 に示した。これは太陽炉を用いて 2000℃ 以上での X 線回折時の温度管理を目的としたもので、 H_2O 、 CO_2 の吸収波長帯 2.62 μm の波長を用いて測温を行った。また、単結晶育成につかわれるイメージ炉では今まで測温が困難であったため、温度制御を手動で行ってきた。しかし、加熱源に石英ガラスを用いたランプを使用することにより、5 μm 以上の波長がカットできるので、それを利用して、その波長帯での測温及び

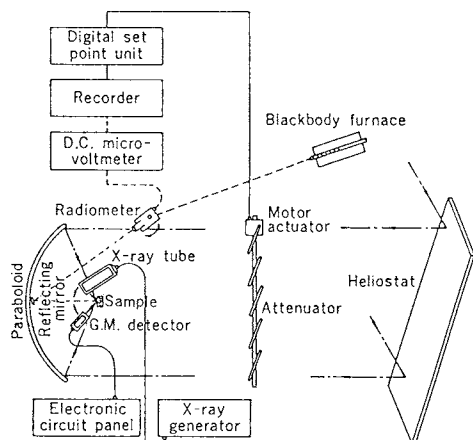


Fig. 1 Schematic diagram of the temperature measurement and its control at 2.62 μm

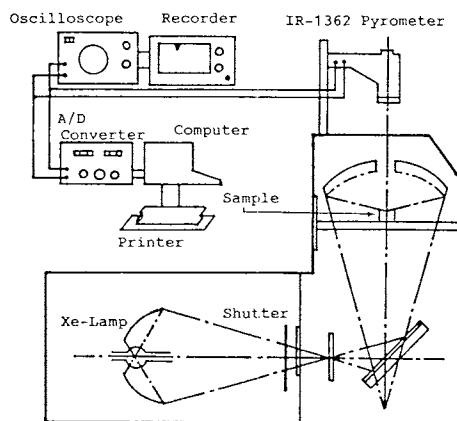


Fig. 2 Digital pyrometry with arc imaging furnace

温度制御の自動化の研究が進められている。

(2) セクタ、またはチョップ等を試料の前面で回転させ、それらの通過する瞬間に温度放射のみを取り出す方法^{19~21, 9)}

楕円面鏡、または放物面鏡の光軸に平行にチョップ等を回転させ、試料への入射光を周期的にカットし、その瞬間に試料の測温を行う。チョップ等が試料面より除かれた時には加熱源の反射成分と温度放射との和が温度計の出力となる。従って、この方法では過渡的な現象の測定は不適当で、温度変化の少ない定常状態に近い温度測定に向いている。また、試料面が鏡面であるならば、試温の温度放射成分、加熱源の反射成分が測定でき、分光器を用いれば相対反射率の測定も可能である。

(3) 溶融試料面の規則反射を利用して反射成分を除去する方法^{22, 23)}

規則反射面での測温であるが、入射光の一部を遮蔽板で遮断すると溶融面上にその遮蔽板の陰影が認められる。その陰影上を測温点とすれば、加熱源の反射成分は除去される。また、人為的に遮蔽板を移動させ、加熱源の反射成分を混入させて測定を行い反射成分のみを得ることにより、分光放射率を求め、この値と輝度温度とから真温度が算出できる。

また、この方法では過渡的な現象も測定が可能であるが、この場合の温度は輝度温度である。この方法でアークイメージ炉に 0.65 μm 輝度温度計を付設し、冷却曲線の測定を行った時の測定系を図 2 に、また、これにより得られた Al_2O_3 の冷却曲線を図 3 に示した。

(4) 試料の形状を黒体空洞に近似する方法^{24, 26)}

イメージ炉の焦点に試料ホルダを設置し、試料の溶融した状態で、試料ホルダを回転させ、その回転による遠

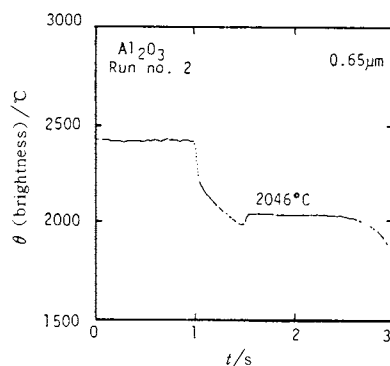


Fig. 3 Graphic display of cooling curve for Al_2O_3

心力を利用して、試料に空洞を作り、その空洞の中心を測定点として測定を行う方法で、直接に真温度が得られる利点はあるが、その空洞状態が常に一定の形状に制御できないため、実効放射率の値に変動が生じ、測温精度が落ちる欠点がある。

5. おわりに

以上、イメージ炉の装置、温度計、および測定方法とその利用について概略を述べてきたが、各測定方法にはまだまだ問題点が多く、その解決が今後の高温での温度計測、物性値の高精度測定の実現のカギにならう。

文 献

- 1) K. Kitazawa *et al.*, *J. Crystal Growth* **39**, 211 (1977).
- 2) 例えば、野口哲男, “新しい工業材料の科学”, 金原出版(1967); F. Trombe, Le Fhat Vinh, *Rev. Int. Htes. Temp. et Refract.* **4**, 199 (1973).
- 3) 例えば、G. E. Dalan, “Thermal Imaging Tech-

- niques”, Plenum Press (1964); 三原俊朗, 羽木繁久, 金野充春, 高温学会誌 **3**, 79 (1977).
- 4) 福尾信平, 三井寿雄, 名工試報告 **6**, 1 (1957).
 - 5) 例えば, A. Watanabe, M. Shimazu, *J. Appl. Cryst* **9**, 466 (1976).
 - 6) 例えば, J. Nuster, *J. Solar Energy* **6**, 129 (1962).
 - 7) 例えば, J. C. Rifflet, These L’Universite d’Orleans (1981).
 - 8) 伊原征治郎, 電総研彙報 **40** (2), (1976).
 - 9) T. Noguchi, T. Yamada, S. Nishimoto, COMPLES 1st semester (1974).
 - 10) 例えば, 学振温度計測部会編, “温度計測”, 計測自動制御学会出版部 (1981); 佐多敏之, セラミックス **15**, 782 (1980); 菱刈 功, セラミックス **15**, 807 (1980); 野口哲男, “熱・温度測定と熱分析”, 科学技術社 (1972), p. 1.
 - 11) 福尾信平, 小塚 健, 藤城郁哉, 吉田昌家, 名工試報告 **11**, 70 (1962).
 - 12) 河村昭利, 林田 洋, 服部 晋, 計測自動制御学会論文集 **15**, 71 (1979).
 - 13) 高田誠二, 応用物理 **66**, 12 (1966).
 - 14) 伊藤 寿, 計量研報告 **24**, 65 (1975).
 - 15) O. Kamada, *App. Opt.* **3**, 1397 (1964).
 - 16) K. Mann, *J. Solar Energy* **9**, 136 (1965).
 - 17) T. Noguchi, 1970 Solar Energy Society Conference, Melbourne (March 1970).
 - 18) 山田豊章, 水野正雄, 川上省二, 石井英一, 野口哲男, 第29回人工鉱物討論会要旨集 (1984, 山梨), p. 29.
 - 19) W. M. Conn, J. Braught, *J. Opt. Soc. Am.* **44**, 45 (1954).
 - 20) T. S. Lazlo, *J. Solar Energy* **8**, 105 (1964).
 - 21) D. F. Comstock, Jr., “Temperature — Its Measurement and Control in Science and Industry”, Vol. 3, Part 2, Reinhold, New York (1962), p. 1063.
 - 22) T. Noguchi, T. Kozuka, *J. Solar Energy* **10**, 125 (1966).
 - 23) 山田豊章, 吉村昌弘, 宗宮重行, 水野正雄, 野口哲男, 第20回記念熱測定討論会要旨集 (1984, 大阪), p. 30.
 - 24) M. Foëx, *Bull. Soc. Chim.* **31**, 137 (1962).
 - 25) 山田豊章, 水野正雄, 町田充秀, 田口 昭, 野口哲男, 窯業協会誌 **92**, 50 (1984).

8. 荷重制御型TMA

Dynamic Load Thermo-Mechanical Analyser

中村信隆*・寺本芳彦*

1. はじめに

TMA 技法は非振動的荷重における物質の寸法変化の計測をする技法と定義されている¹⁾。従って荷重を時間に対し任意の関数で変化させた場合には, TMA 技法の定義を逸脱することもありうる。しかし, 動的粘弾性測定器の例を見るまでもなく, 荷重と試料の変形との間には物性値を通しての関係があり, TMA 測定において一般的におこなわれている熱膨張率測定, 針入測定などの技法以外の物性に関する知見を得るためには荷重の制御を様々な形態でおこなう必要性がでてきている。

本稿においては荷重を制御対象としたセイコー電子工業製 TMA/SS10 型の構成と製品開発を通して得られた装置設計における留意すべき点について紹介する。測定例としては主に高分子フィルム試料の例を示す。

2. 装置の構成

図1に示すように, 装置は三つのブロックに分かれている。(1)温度制御, データ収集部(SSC580型サーマルコントローラ), (2)変位センサ, 力発生器, 加熱炉などから成る機械体部, 及び(3)変位-力関係を制御する力学系制御部である。SSC580サーマルコントローラは温度のコントロール及び変位量, 荷重量, 試料温度を一組としてデータ収録し, アナログ及びデジタル値として出力する等の機能を持つが, 詳細説明は割愛する。

図2は機械体部の構成図である。フィルム状試料を固定する基準棒は差動トランス(変位検出器)の本体に接続され, 検出棒はコアに接続される。この構成により, 試料長以外の部位の熱膨張量は相殺される状態で試料の変形量を計測する。検出棒は天秤部を介して力発生器に連結される。図3は力学系制御部のブロック図である。CPUとしてはモトローラ製MC68000を採用した。測定モードの選択, 条件の設定などはキーボードを介して

*セイコー電子工業(株)分析機器部: 静岡県小山町竹の下36-1 〒410

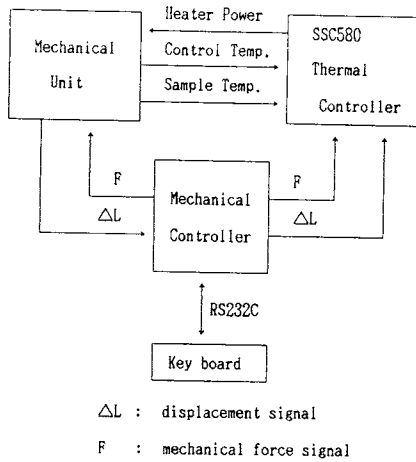


Fig. 1 Block diagram of TMA/SS10

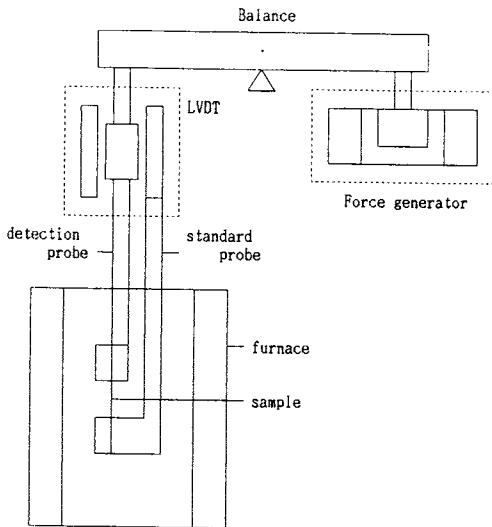


Fig. 2 Schematic diagram of mechanical unit

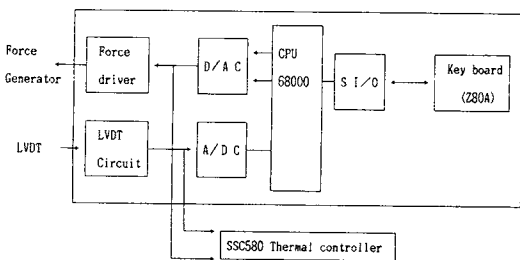


Fig. 3 Block diagram of mechanical controller

おこなわれる。変位信号はA/D変換部を通り、CPUに送られる。また荷重信号はCPUからD/A変換部を介して電磁ドライブ回路に入り、前記の力発生器を駆動する。

3. 装置開発における留意点

本装置においては様々なモードにおける力と変形の関係を求め得るようにするため、基本的事項として、荷重の分解能を小さく(荷重プログラムモード: $\pm 1.5 \text{ mg}$)、かつ全荷重スパンを広く($\pm 500 \text{ g}$)し、同時に制御の応答を速くした。このため、A/D変換部、D/A変換部ともに逐次比較型の16ビット相当の素子を採用した。特にD/A変換部は荷重分解能と荷重全スパンの関係が広いことから2系統のD/A変換部構成とし、CPUによりD/A変換器への出力を制御し、分解能と全スパンの比率が19ビット相当となるようにした。また、前述の分解能を確保するために機械系、アナログ回路系のノイズ除去、電磁駆動部からのリード線の処置(例えば、リード線は天秤支点の近傍から出す等の配慮)等に留意した。荷重範囲 $\pm 500 \text{ g}$ を達成するために、天秤系を中心とした機械系は許容弾性変形量、各部材の使用温度範囲を基準とした熱膨張量などを基準に設計した。基準棒、検出棒については最高使用温度が 600°C となることを考慮し、耐熱合金であるインコネルを使用している。制御の応答性については、比例、積分、微分制御以外に制御時点における荷重量を基準とした制御定数計算から比例制御を可変する方式とし、 0 g 近傍における制御と、 500 g 近傍における制御を同様な制御状態とし、かつ荷重変化に対し応答のよい制御方式とした。

以上のような装置の基本事項に対する工夫を基に応用面を考慮した設計上の留意点を以下に述べる。

1) フィルムサンプルの引張り試験

薄いフィルム状サンプルでは、装置へのサンプルの設定において、サンプルにあまり力が加わらず、適当な張力のかかった状態を必要とすることが多い。力を加え過ぎると測定前に変形し、また、たるみを持った状態では測定時に物性値を反映した測定値とならないためである。この問題を解決するために、天秤系のバランス制御動作(測定系の荷重風袋除去機能)と最大制御荷重をサンプルに応じて任意に設定できる F_t 制御動作の2系統動作を組み合わせた。サンプルを固定する前にバランス制御動作を実行させ最適値を演算し、一定値として記憶する。その後自動的に F_t 制御動作へ移行する。サンプルにとって測定前の変形が無視できる荷重量を F_t 値として入力する。その後サンプルを緊張状態とするための操作をしても加わる力の上限は F_t 値で限定され、それ以上の力は加わらない。図4はテフロンフィルム(厚さ: $100 \mu\text{m}$)

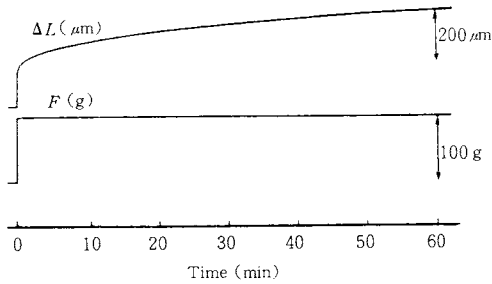


Fig. 4 Creep curve of PTFE film

のクリープ特性を測定した例である。t=0で100gの力を加える以前に試料に大きな力が加わるのを防止するため、 $F_t=1g$ とし測定前荷重1gで測定した。

2) 周期荷重モードでの測定

周期荷重モードを使用する場合、昇温速度を荷重の周期と比較し、適度に遅くすると1回の昇温で各温度における引張り弾性率を観測できる²⁾。この種の測定では周期的荷重の他に試料に加わる一定の張力の設定を正確にかつサンプルに合わせた任意性を持たせる必要がある。このため、CPUから正確に設定し得るようにした。図5に測定者が指定する周期モードの条件を示す。図6は周期荷重振幅±0.5g、オフセット0g、周波数0.1Hz、波形sin波の条件でエポキシ樹脂の熱硬化反応を観測した例で、サンプル容器中に未硬化エポキシ樹脂を入れ、検出棒と直結した針を挿入し、昇温測定した(昇温速度5°C/min)。針は約70°C付近まではほぼ一定の振幅で振動しているが、70°C付近から振幅は小さくなり、80°C付近ではほぼ針は動かなくなる。熱硬化性樹脂の硬化反応を流動性から観測した例である。

4. おわりに

本装置は単にTMAの荷重量を可変することにとどまらず、熱分析装置の温度に対する制御と同等のレベルで試料に加わる力を制御するという考えから構成された。従って装置構成の工夫も力の制御に重点がおかれていた

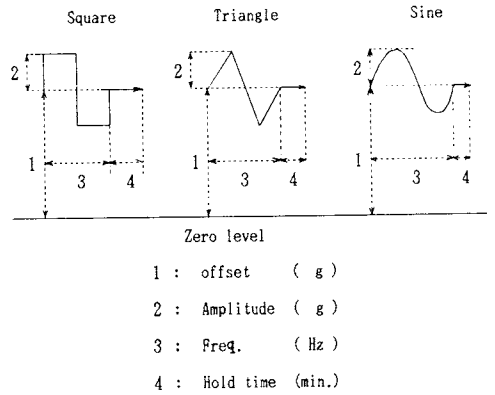


Fig. 5 Programmable parameters on dynamic load TMA

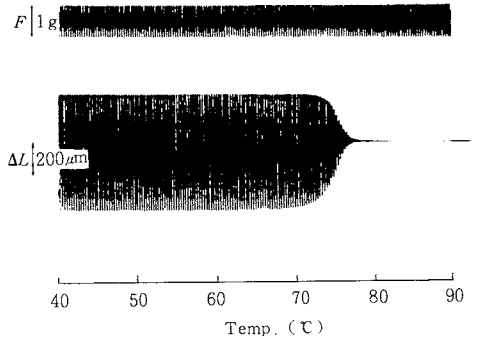


Fig. 6 Dynamic load TMA curves of epoxy resins on curing.

が、試料部への工夫により曲げ変形などへの対処も可能で、今後応用範囲の拡大が期待される。

文 献

- 1) G. Lombardi, "For Better Thermal Analysis" (2nd ed.), ICTA (1980).
- 2) B. Andrejs, J. P. Shulz, E. Wappler, *Proc. 6th ICTA*, p. 225, Bayreuth, 1980.

9. 熱測定用超高温炉の設計・使用上の諸注意

Design of Ultra High Temperature Furnace for Calorimetry and Thermal Analysis

岸 証*

1. はじめに

1500℃以上の超高温熱測定装置用の電気炉としては、高周波炉、タンマン炉、各種のイメージ炉、ケラマックス炉、高融点金属を発熱体にした炉などがある。弊社では、タングステンのメッシュヒータを用いた超高温熱物性測定装置をこれまでに10数台製作しているが、いずれもトラブルなく安定に作動している。ここでは、タングステンメッシュヒータを用いた熱測定用超高温炉の設計上および使用上のポイントを紹介する。

2. タングステンメッシュヒータの特長

高融点金属を発熱体としたものでは、W、Ta、Mo製がある。形状としては、メッシュ状、プレート状、線状がある。この中で、Wのメッシュヒータは、次の諸特長をもち、熱測定装置用には最も使いやすい。

- (1) くり返し加熱・冷却にも安定で、加熱冷却によるひずみが入りにくい。プレートヒータでは、加熱冷却によるひずみが入り、ヒータのそり、割れがおこりやすい。
- (2) 温度分布の均一性がよい。線状ヒータは温度分布が悪い。
- (3) 最高使用温度が高い。Wメッシュヒータでは、2800～3000℃まで使用可能であるが、Taメッシュヒータ、Moメッシュヒータはそれぞれ1800～2000℃、1500～1700℃と低くなる。
- (4) 100℃/min以上の高速加熱も可能である。

図1には、Sylvania社製の各種のタングステンメッシュヒータの写真を、図2には、単相用ヒータの外形図を示す。単相用ヒータでは、内径1インチから0.5インチおきに、高さ1インチから0.5または1インチおき(いずれも呼び寸法)に各種のものがそろっている。

3. 熱測定装置用炉体例

図3は超高温レーザーフラッシュ法熱定数測定装置TC-3000UVH型に使用しているWメッシュ炉の内部写真である。主な仕様は次の通りである。

* 真空理工(株)：横浜市緑区白山町300 〒226

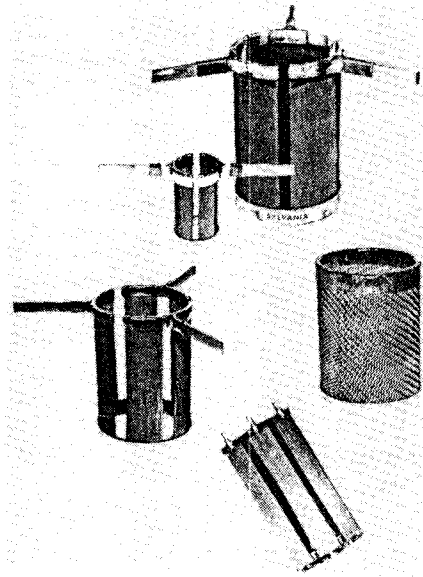


図1 各種タングステンメッシュヒータ (Sylvania社カタログより)

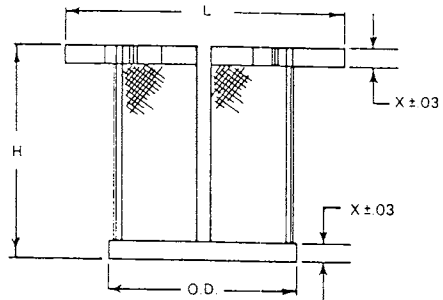


図2 単相用タングステンメッシュヒータ外形図

- (1) 発熱体：内径2インチ、高さ5インチ(呼び寸法)、単相用、室温時抵抗：約13mΩ。
- (2) リフレクタ：側面、上面、下面とも5～6層で、内側2～3層はTa、外側3層はMo製。
- (3) 炉体収納容器：水冷ステンレス鋼製。
- (4) 電極：水冷銅パイプ電極。

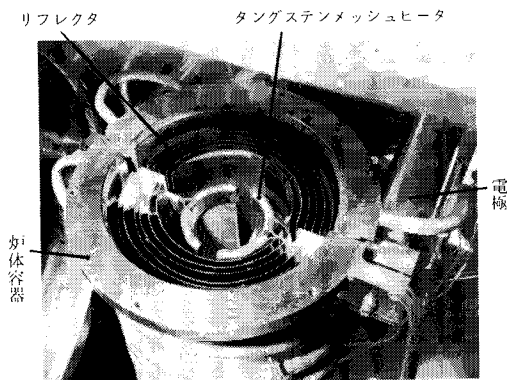


図3 超高温熱定数測定装置用タングステンメッシュ炉内部写真

- (5) 制御熱電対：5-26 W-Re 熱電対。
- (6) 絶縁板：発熱体リード部とリフレクタとの接触防止に、アルミナ、ベリリア等の板を使用している。
- (7) 消費電力：12 kW の電力で、真空中 2200℃ まで昇温可能。最高昇温速度 100℃/min。

4. 設計・使用上の諸注意

- (1) 熱膨張によるひずみが一ヶ所に集中しないよう、逃げを何ヶ所に設ける。

(2) 使用する材料の高温での熱的特性（熱膨張率，熱伝導率，放射率，反射率，蒸気圧，反応性など）を十分調査し，しっかりした熱計算をおこなうこと，十分な水冷をおこなうこと。高温での熱的特性を調べるには，次のものが便利である。

- a) Y. S. Touloukian ら著，“Thermophysical Properties of Matter. The TPRC Data Series”，IFI-PLENUM(1970)。
- b) エル・ベ・カテリニコフら著，「超高温融点材料便覧」，日ソ通信社(1977)。
- c) エル・イエ・クルジジャンフスキーら著，「酸化物の熱物理的性質」，日ソ通信社(1975)。

図4は，TPRC記載のTaの分光反射率のグラフである。Ta, Moとも，よく研磨されたものでは，近赤外部での反射率が0.8~0.9と高いが，少し酸化したものは可視部での反射率が0.15~0.4といちじるしく低くなる。リフレクタの必要枚数を考えるうえで，この点も十分考慮しなければならない。

(3) 測温孔，観察窓などを通して，思わぬ所が放射加熱されるので，要注意である。ヒータの代りに白色電球をいれて点灯してみると，簡単にチェックできる。

(4) W, Ta, Moとも非常に酸化しやすい金属である。

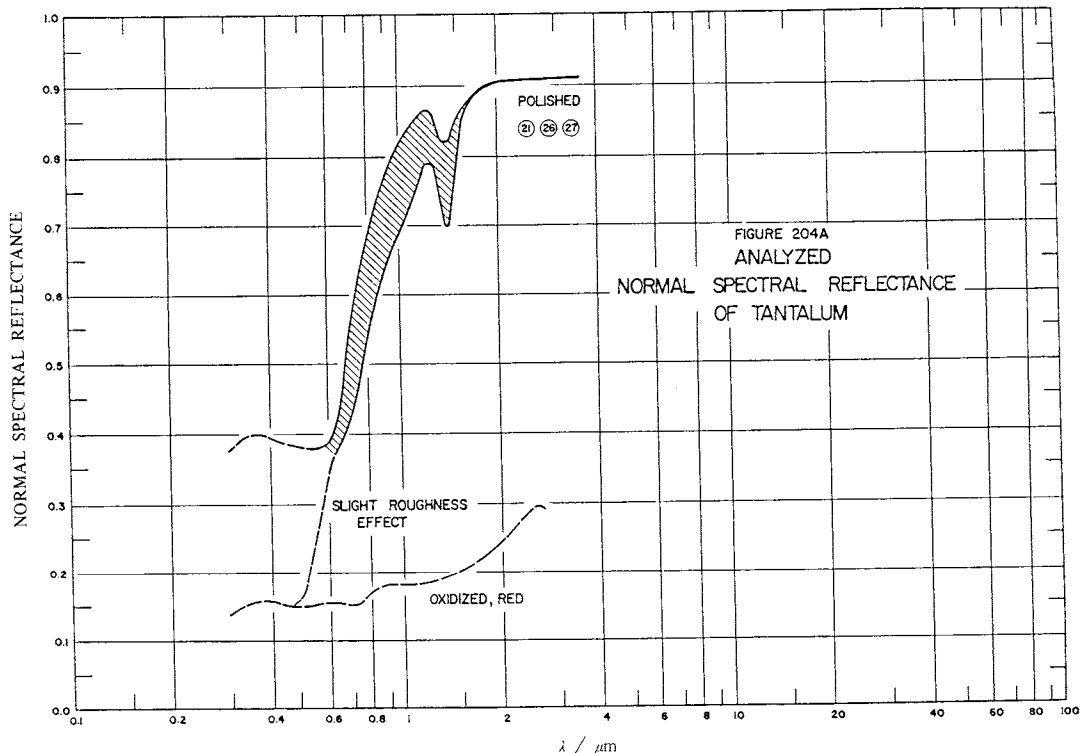


図4 Taの分光放射率

真空排気装置は、十分な能力をもったものを用いる必要がある。また不活性ガス中で使う場合には、酸素濃度をできる限りへらしてから導入すること。

(5) W, Ta, Moなどは、高温で長期間使用していると、再結晶、粒成長がおこり、もろくなる。Moは特にこの傾向が強いので、余分な力やひずみがかからないような設計が必要である。また、保守時の部

品の取扱いを慎重におこない、破損などのないような注意がいる。

以上を要約すると、超高温下での使用による材料や部品の劣化や特性の経時変化を十分考慮し、俗な言い方をすれば、あまりケチらず、多少余裕をもった設計をすることが、確実な装置を安く作るコツであろう。

10. 高温質量分析用材料

Materials for High Temperature Mass-Spectrometry

松井恒雄*

高温で蒸気圧測定を行なう際に用いる材料の使用上の注意および新しい材料について紹介する。

1. クヌッセンセル材料

蒸気圧測定用試料を入れる容器(ルツボ)をクヌッセンセルと言い、気密で(ルツボに作られたオリフィスと呼ばれる細孔以外からの蒸発ガスの流出がないこと)、試料と化学的に反応しない材料を選ぶ必要がある。一般的に言えることは、1300K以下では石英やステンレスのセルも使え、1700K以下で酸化性ガスを放出する試料には白金セル、その他の場合は Al_2O_3 セル、1700K以上の高温では、Mo, Ta, Wセルを用いることができる。MoやTaはWに比べて加工性に優れているが強度や耐酸化性で劣る。質量分析計を用いて調べてみると、高温では高真空中($\sim 10^{-5}$ Pa以下)でもMoO(g)やTaO(g)を放ち劣化していくことがわかる。従ってWが高温材料として最も優れていると考えられるが、加工が難しいのが欠点である。Wは粉末焼結後スエージング等によって各種寸法に加工される為、メーカーによっては(加工条件が異なる為か?)機械的性質(脆性)や気密性が異なる場合もあるので注意を要する。筆者の研究室では、日本タングステン(株)から丸棒を購入し旋盤を用いてルツボに加工している。気密性の面から考えて、単結晶Wを放電加工したルツボを用いている例もある。最近、新しいW粉末としてNi-P合金を少量($\sim 0.5\%$)添加したL.T. タングステン[®]が発売されている。これは純粋なWとほぼ同じ耐熱性、機械的性質を有し、低い温度(1500~1800K)で容易に焼結できる為、複雑な形状をしたW容器を作ることができるので興味深い。

2. イオン源の熱陰極

質量分析計ではクヌッセンセルから流出した中性の蒸発ガスをイオン化して電流に変えて計測している。このイオン化の際にW, Re, Ir フィラメント等の熱陰極から放出される電子が用いられる。従来より希土類硼化物の熱電子特性が調べられており¹⁾、硼化ランタン(LaB_6)が高熱電子放射率、高融点、低蒸気圧、長寿命で最も優れている。図1に代表的熱電子放射材料の加熱温度と電流密度との関係を示す¹⁾。 LaB_6 をイオン源に用いるとWに比べて高いイオン化効率が得られる為、非常に低い蒸気圧($\sim 7 \times 10^{-9}$ Pa)も測定されている²⁾。最近、日本電気化学工業(株)から単結晶 LaB_6 熱陰極が発売されている。

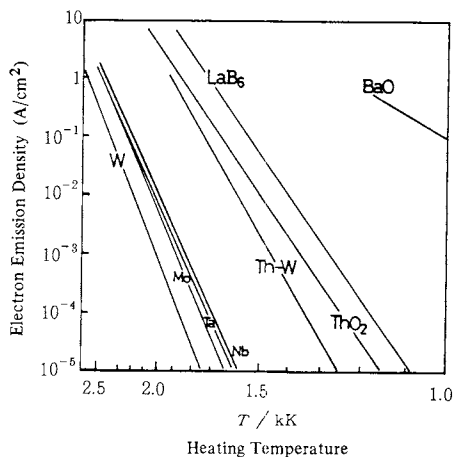


Fig. 1 Electron emission of some cathode materials¹⁾

* 名古屋大学工学部原子核工学科：名古屋千種区不老町 〒464

3. 拡散ポンプ油

真空度を上げることおよび真空中の蒸気を低減することは、S/N比を上げる意味で大切である。イオンポンプやターボ分子ポンプを用いることにより、これらの問題は或る程度は解決できるが、これらポンプが高価である事、寿命・振動等の問題の為、一般には油拡散ポンプを用いる事が多い。拡散ポンプ油としてアピエゾン、シリコン、フォンブリン®(パーフロロポリエーテル)およびサントバック5®(ポリフェニルエーテル)等が考えられる。この中で蒸気圧が低く化学的に安定な為、到達真空度が最も高いと考えられるのがサントバック5であり、耐放射線性、耐荷電粒子性が一番良いのがフォンブリン

である。質量分析計を用いて各種油の熱安定性・蒸発ガスの測定が成されており、油の蒸発がスピークが少なく単純であるという点でサントバック5が推奨されている³⁾。しかしながら質量数が200以下の蒸発ガススピークの複雑さは、安価なシリコン油とそれほど変わらず試料から放出されるガスの質量数に応じて油を選択する事が望ましい。

文 献

- 1) J. M. Lafferty, *J. Appl. Phys.* **22**, 299 (1951).
- 2) E. K. Storms, *30th Ann. Conf. Mass Spectr. Abstract* 449 (1982).
- 3) J. S. Cleaver, P. N. Fiveash, *Vacuum* **20**, 49 (1970).

11. 耐熱性高分子材料

Heat-Proof Polymeric Materials

綾 敏 彦*

1. はじめに

高分子材料は金属に比べて力学特性および熱特性が劣っているが、成形加工が容易である、軽量である、耐薬品性がすぐれている、電気絶縁性であるなどの長所を有しており、歴史が比較的新しいにもかかわらず、その用途は金属代替分野に急速に拡大している¹⁾。しかし、高分子材料は、力学的性質に関して粘弾性的挙動をとり、外力がかかった場合に時間の経過とともにクリープを起こす傾向があり²⁾、しかも熱劣化を起こしやすいという欠点を有しているため、その用途が相当に制約されていることも事実である。高分子材料を金属代替分野に活用するにあたっては、その長所と欠点を十分にわきまえておくことが肝心である。筆者は、いわゆる「熱測定」は全くの専門外なので、本稿では、今後その方面の専門家の方々に使っていただけるように、耐熱性高分子材料のポテンシャルの一端を紹介する。

2. 高分子材料の耐熱性³⁾

高分子材料が実用的意味において熱に安定であるということは、高温で長時間、機械的性質を一定レベル以上に維持し、外力によるクリープの発生が十分に遅く、化学的熱分解が起こらないことである。しかし、同一の高

分子材料であっても、その耐熱性は判定基準によって著しく異なってくる。そしてその判定基準に影響を与える大きな因子としては、温度、時間、荷重および測定環境の4つがあげられる。

2.1 基本的特性⁴⁾

高分子の耐熱性挙動には、大きくわけて2つの基本的な異なったメカニズムがある。第1は可逆のプロセスであり、温度因子のみで一義的に決ってくる軟化現象である。この軟化現象は、ガラス転移温度(T_g)および融点(T_m)という2つの物理量で特徴づけられる。第2は材料の熱分解による不可逆プロセスであり、温度、時間および雰囲気によって左右される。不活性ガスまたは真空中での熱分解挙動は、空気または酸素中でのそれと相当に異なってくる。また、分解室がシールされているかいないかによっても大きな影響を受ける。高分子材料の熱分解挙動については、過去において幅広い研究が行なわれたが、材料そのものが分解に先立って軟化して実用性を失なうので、実用面ではほとんど重要でない。

(1) ガラス転移温度(T_g)

通常、示差走査型熱量計(DSC)で測定される2次転移点であり、主として高分子の主鎖が運動しはじめる温度に対応する。したがって高分子の分子内融点とみなすことができる。 T_g/K と T_m/K の間には次のような経験式が成り立つ⁵⁾。

$$T_g/T_m = 0.58 \sim 0.78 \approx 2/3$$

* 東レ(株)名古屋事業場樹脂研究所：名古屋市港区大江町9-1 〒455-91

T_g は平衡現象ではないので測定速度(昇温速度)によって影響を受ける。昇温速度が速いほど T_g は高い値になる。

(2) 融点(T_m)

通常, DSC で測定される1次転移点であり, 高分子結晶の融解温度に対応する。結晶性高分子にとっては重要な特性であるが, 非晶性高分子には存在しない。

(3) 熱分解温度(T_D)

熱重量分析法で測定され, 実務的には1重量%減量点で表示される。

2.2 実務的特性

(1) 熱変形温度(HDT) ASTM D648

短期に昇温した際に一定の力学特性(主として曲げ弾性率)を維持しうる耐熱限界を示す尺度であり, 高分子材料の分野では最も一般的な実務データのの一つとして取扱われる。この耐熱限界における曲げ弾性率は, 概略 $7,000 \sim 10,000 \text{ kg/cm}^2$ に対応する。

(2) UL長期耐熱温度(T_{UL})⁶⁾

アメリカの電気製品に適用されるUL 766B規格で規定される耐熱温度であり, 無荷重長時間熱処理にともなう力学特性低下の耐熱限界を示す尺度である。この測定条件には高分子の熱酸化劣化機構が関与している。通常, 60,000時間エージングした場合に, 常温における引張強度が半減するエージング温度を意味する。

(3) 連続使用温度(T_{CS})

T_{CS} は長期連続使用可能温度(Long Term Continuous Service Temp.)または常用温度とも呼ぶ。高分子材料は, 大きな荷重のかかることから無荷重のところまでさまざまな環境下で使用されるため粘弾性挙動に関与してその材料が何度まで長期連続使用可能であるかを一概に決めることはむずかしい。しかし, 各種高分子材料の実務耐熱度を比較検討する際に連続使用温度に関する何らかの指標を設定しておくことが望ましい。

筆者は, 各種高分子材料に関する実務データ解析結果をふまえて T_{CS} を経験的に次のように定義している。すなわち実務的弾性率保持指標としてのHDTおよび長期エージングにおける熱酸化劣化保証指標としての T_{UL} を必要2因子とし, その2つの指標のうち小さい値を支配因子とみなして T_{CS} とする。

$$\text{HDT} \leq T_{UL} \text{ の場合 } T_{CS} = \text{HDT}$$

$$\text{HDT} > T_{UL} \text{ の場合 } T_{CS} = T_{UL}$$

高分子材料には, 非晶性と結晶性の2つのジャンルがあり, しかも, 最近ではガラス繊維補強が多用される。この定義にもとづいた T_{CS} を用いると, これらの高分子材料の広がりの中で, 比較的公平な基準で実務耐熱度の相互比較を行なうことができる。

3. エンジニアリングプラスチック⁷⁾

3.1 歴史的背景

工業用素材としての耐熱性高分子材料は, 別名エンジニアリングプラスチック(略称:エンブラ)と呼ばれている。これまでに実用化されてきたエンブラ類の開発年度と T_{CS} との関係を示したのが図1である。エンブラ開発の過程は, 熱可塑性と非熱可塑性の2つの流れの中で, それぞれが年度の進行とともにその耐熱性を向上させてきた歴史であるといえる。エンブラの開発は, まず非熱可塑性が先行し, 続いて非熱可塑性の成形加工性を改善することを主眼として熱可塑性が登場した。熱可塑性は, 非熱可塑性に比べて成形加工性が大幅にすぐれている反面, 耐熱性は相対的に低いレベルにとどまっている。しかし, 1965年以降, 熱可塑性の耐熱性向上を目指した特殊エンブラ類の開発が目ざましい勢いで進行し, 最近では連続使用温度が 200°C を越えて, 耐熱度が非熱可塑性と重なり合うものも出現している。

3.2 種類と分類

エンブラの種類と分類をまとめたのが図2である。エンブラは低価格(約 $1,000 \text{ 円/kg}$ 以下)かつ需要規模の大きいものを主体とした汎用エンブラと高価格のため需要規模は比較的小さいが, 連続使用温度が 150°C 以上という耐熱度を有し, 金属代替用途向けに一步前進した特殊エンブラの2種類に分けられる。特に, 最近熱硬化性樹脂は, 成形加工技術も大へん進歩し, そのすぐれた難燃性, 耐熱性, 機械強度, 耐薬品性などの特性を生かして工業部品用途に広く進出しており⁸⁾, 熱硬化性樹脂群の中で, 工業分野に多用されているフェノール樹脂, 不飽和ポリエステル樹脂, ジアリルワタレート樹脂, エポキシ樹脂およびケイ素樹脂の5種類は汎用エンブラの中間として取扱われる。

3.3 エンブラの耐熱性

射出成形可能な各種エンブラ類の熱特性をナチュラルグレードおよびガラス繊維(GF)30重量%グレードにわけてまとめたのが表1および表2である。表中の T_{CS} は, 上記2.2の定義にしたがって求めたものであり, ナチュラルグレードにおいては $55 \sim 240^\circ\text{C}$ の範囲に, またGF強化グレードにおいては $105 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲に広がっている。エンブラ類の熱特性は, その材料が結晶性であるか非晶性であるかによって, 高分子特性である T_g と実務特性である T_{CS} の大小関係が逆転する。たとえば, ナチュラルグレードの場合, 結晶性材料においては $T_{CS} = T_g + (10 \sim 50^\circ\text{C})$, $T_{CS} > T_g$ であるのに対して非晶性材料においては $T_{CS} = T_g - (25 \sim 70^\circ\text{C})$, $T_{CS} < T_g$ である。また, GF強化グレードの場合, 結晶性材料においては T_{CS}

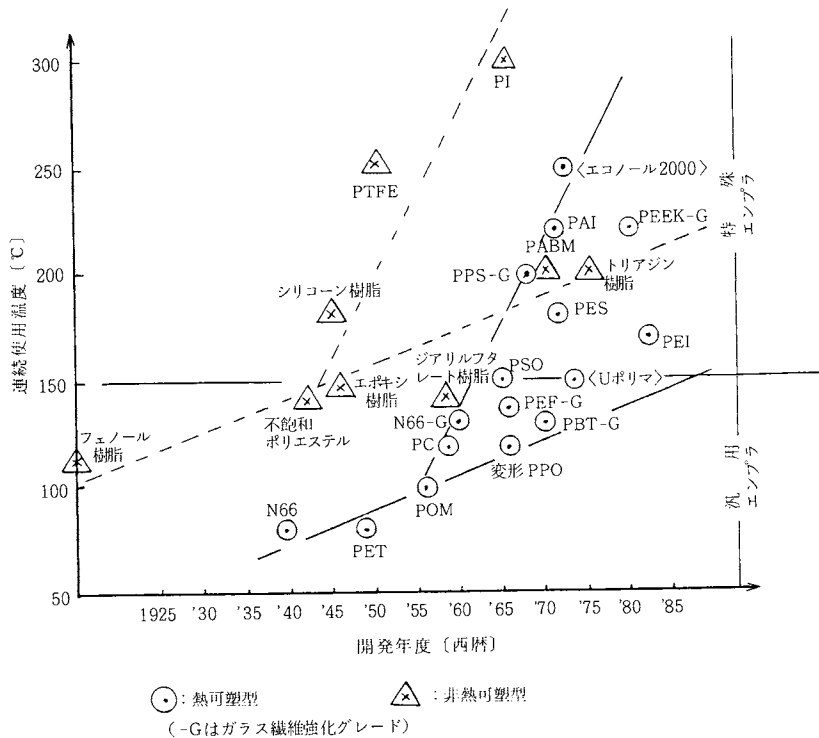


図1 エンブレ類の開発年度と連続使用温度の関係

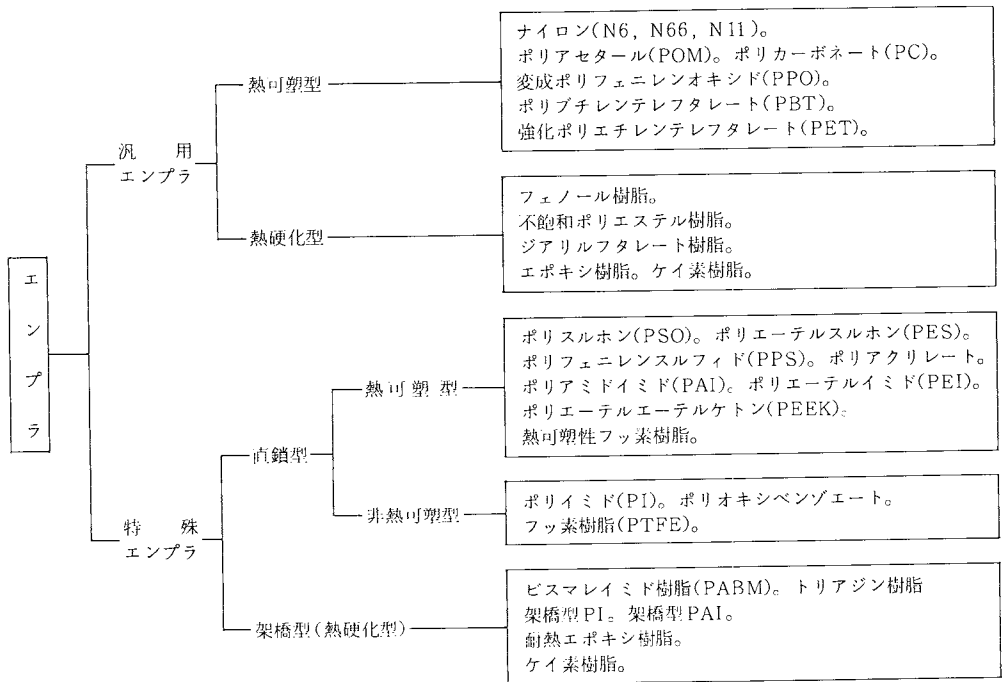


図2 エンブレの種類と分類

高温熱測定のための材料技術

表1 エンプラ類の熱特性(その1)ナチュラルグレード

エンプラの種類		T_g (°C)	HDT (°C)	T_{UL} (°C)	T_m (°C)	T_{CS} (°C)
結晶性	POM	-56	123	> 85	180	85
	PBT	22	58	< 120	224	58
	N-11	37	55	< 90	187	55
	N-6	50	63	< 105	220	63
	N-66	50	70	< 105	260	70
	PPS	88	137	< 180	282	137
	PEEK	143	150	< 200	334	150
非晶性	変性PPO	ブレンド	130	> 100	X	100
	PC	150	135	> 110		110
	PSO	189	175	> 150		150
	“U-ポリマ”	190	175	> 150		150
	PEI	217	200	> 170		170
	PES	230	203	> 180		180
	PAI	289	274	> 220		220
	“エコノール2000”	310	293	> (240)		240

表2 エンプラ類の熱特性(その2)GF30%強化グレード

エンプラの種類		T_g (°C)	HDT (°C)	T_{UL} (°C)	T_m (°C)	T_{CS} (°C)
結晶性	POM	-56	163	> 105	180	105
	PBT	22	210	> 140	224	140
	N-11	37	173	> 115	187	115
	N-6	50	190	> 115	220	115
	N-66	50	240	> 125	260	125
	PET	69	235	> 150	265	150
	PPS	88	260	> 200	282	200
	PEEK	143	286	> (220)	334	220
非晶性	変性PPO	ブレンド	140	> 110	X	110
	PC	150	145	> 130		130
	“U-ポリマ”	190	178	> (155)		155
	PSO	190	185	> (160)		160
	PEI	217	210	> (180)		180
	PES	230	216	> (190)		190
	PAI	289	275	> (230)		230
	“エコノール2000”	310	300以上	> (250)		250

表3 スーパーエンプラの分類と市場の情況

分類	商品名	タイプ	メーカー	T_g [°C]	連続使用温度* (°C)	推定価格 [円/kg]	推定生産量 1983 [t/年]
熱可塑性	“Ryton”G40	PPS	フィリップス	88	200	3,000	7,000
	“PEEK”G30	PEEK	ICI	143	220	16,000	100
	“Torlon”	PAI	アモコ	288	220	14,000	200
	“TI-5000” “Ekonal-2000”	PAI ポリアリレート	東レ 住友化学	285 310	220 240	成形品 15,000	20
(直鎖)非熱可塑性	“PI-2080”	PI	アップジョン	310	240	15,000	△
	“Ekonal-1000”	ポリアリレート	住友化学	310	260	15,000	△
	“VespeI-sp”	PI	デュボン	410	300	成形品	100
熱硬化型	“BTレジン”	ポリトリアジン	三菱瓦斯化学	260~310	200	5,000	10
	“Kerimide”	PI	ローンブーラン	290	200	8,000	300
	“TI-2000”	PI	東レ	290	200	成形品	△
	“TI-1000”	PAI	東レ	320	230	成形品	△
	“LARC-160”	PI	King Mar Lab.	350	230	20,000	△
	“Thermid 600”	PI	ガルフオイル	370	300	50,000	△

*: 推定値を含む。△: 開発中(10t/年以下)

$=T_g + (60 \sim 120^\circ\text{C})$, $T_{CS} > T_g$ であるのに対して非晶性材料においては $T_{CS} = T_g - (30 \sim 60^\circ\text{C})$, $T_{CS} < T_g$ である。さらに、上記関係式からわかるように、GF強化による T_{CS} 向上効果(ΔT_{CS})も、結晶性材料と非晶性材料とではきわ立った差がみられる。たとえば、結晶性材料においては、 ΔT_{CS} は50~70℃に達するのに対して、非晶性材料においては、 ΔT_{CS} は高々10~20℃にとどまる。

3.4 スーパーエンブラ⁹⁾

特殊エンブラの中で連続使用温度が200℃を越えるものがスーパーエンブラと呼ばれる。その分類と市場の状況をまとめたのが表3である。これらの中には、まだ事業的成功からはほど遠いものも含まれているが、一応材料の入手は可能であり、耐熱性高分子材料としては最先端材料であるといつてよい。

文 献

- 1) 平井利昌(監修), “エンジニアリングプラスチック”(1984), プラスチック・エージ.
- 2) L. E. Nielsen, 小野木重治(訳), “高分子と複合材料の力学的性質”(1976), 化学同人.
- 3) 神戸博太郎(編), “高分子の耐熱性”(1970), 培風館.
- 4) A. H. Frazer, “High Temperature Resistant Polymers”(1968), John Wiley & Sons.
- 5) R. G. Beaman, *J. Polymer Sci.* **9**, 470 (1952).
- 6) UL社マニュアル, UL746B Standard for Safety. Polymeric Materials - Long Term Property Evaluations”(1982).
- 7) 綾 敏彦(共著), “構造材料(II)非金属系”(1985), 東大出版会.
- 8) “フェインポリマー&エンジニアリングプラスチック—その解説と物性表” p.592 (1978), 化工日報社.
- 9) 綾 敏彦, 化学と工業, **37**(11), 775 (1984).

12. 高温用断熱材の使用法

Thermal Insulation at High Temperatures

栗 田 満*

1. はじめに

断熱材は1800年代から使用されており、化学プラントや高温炉などの省エネルギーや温度管理に役立っている。しかし、断熱材はプラントや炉においては、メインな材料ではないため、断熱材のもつ特性が十分に生かされていない感がある。断熱材の特性を生かすための使用上の問題点についてのべる。

2. 断熱材を必要とする要因

断熱を行うことにより、次のことが可能となる。(1) 省エネルギー、(2) 温度管理(温度制御, 温度保持)、(3) 防護(やけど防止, 火災防止)。

昔は(3)の防護を中心として断熱が行われてきたが、現在では(1)、(2)を積極的にを行うために断熱が行われる。特に炉関係では、炉内温度の均一化および急速昇温、降温を行うために積極的に新規高性能断熱材が使用されている。

3. 断熱材の種類¹⁾

図1に断熱材の温度別分類を示した。形態別に見ると繊維質、発泡質(固体連続, 気体不連続)、粉末質(固体不連続, 気体連続)の3種類に区分できる(表1)。しかし構造的に発泡質と粉末質との中間的なものや高分子フォームの様に、両者の構造をとるものがある。

4. 断熱性能

熱の移動は、伝導・対流・輻射の3つによって生じる。このため断熱材の見掛けの熱伝導率は次式で表わされる。

$$\lambda_{app} = \lambda_g + \lambda_s + \lambda_{cv} + \lambda_{rd}$$

λ_{app} : 見掛けの熱伝導率

λ_g : 断熱材中の気体の熱伝導率

λ_s : 断熱材を形成する固体の熱伝導率

λ_{cv} : 対流伝熱による熱伝導率

λ_{rd} : 輻射伝熱による熱伝導率

物質の伝導に起因する λ_g と λ_s は断熱材の材質、空隙率、密度および気孔径に左右される。ただし繊維質断熱材では繊維の配向も重要である。対流による λ_{cv} は気孔の寸法により決まるが、対流が生じるのは気孔径が数ミリ以

* 三菱化成工業(株)総合研究所 炭素無機研究所: 横浜 市緑区鴨志田町3 〒227

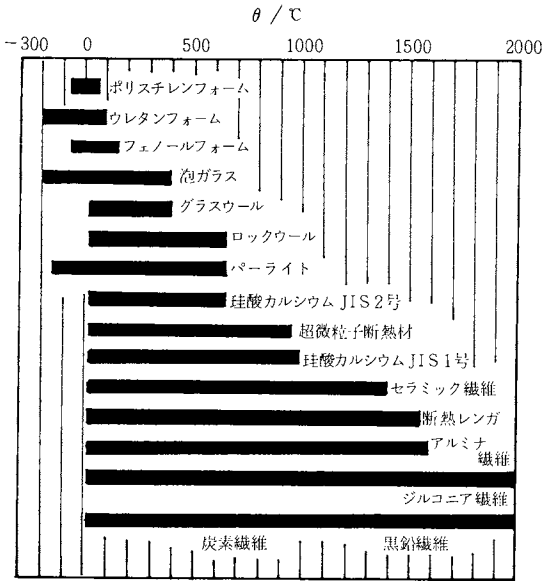
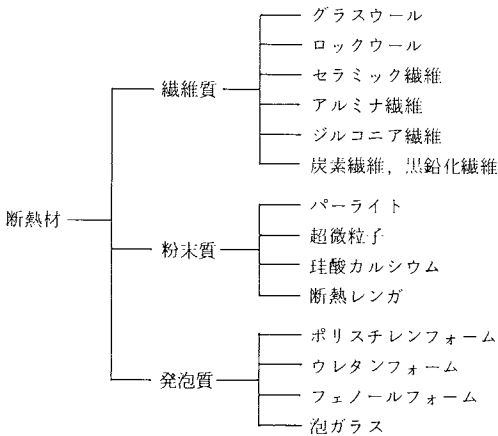


図1 各種断熱材の種類と使用温度範囲

表1 断熱材の形態別分類



上といわれており、普通の断熱材では無視できる。輻射による伝熱は、温度の4乗に比例するため、断熱材の密度および使用温度により大きく変化する。

以上より、 λ_{app} を低下させるには、 λ_g 、 λ_s 、 λ_{rd} を小さくすればよい。ただし低密度断熱材においては、固体の占める割合が小さいので、 λ_s の占める割合は小さい。 λ_g と λ_{rd} を低下させるために最近では以下の方法がとられている。

① λ_g の低下をはかる方策

- a) 気体の平均自由行程以下の気孔寸法とする。
- b) 低熱伝導率気体の使用(フロンガスの利用)。
- c) 真空中での使用。

② λ_{rd} の低下をはかる方策

- a) 輻射吸収剤の添加。
- b) 遮蔽板を入れる(壁の多い構造体とする)。

5. 断熱材を選択するポイント

断熱材を選択する判断基準の主なるものを列挙する。
①熱伝導率、②耐熱性、③熱衝撃抵抗性、④比熱、⑤熱間膨張・収縮率、⑥強度、⑦侵蝕抵抗性(耐環境性)、⑧組立て方、⑨価格。

断熱材は上記の性能をよくチェックし、使用条件に合わせて使うべきである。以下重要な点について述べる。

(1) 熱伝導率

前項において断熱材自身の熱伝導率について述べたが、実際に使用した場合は、組立て方や耐久性も含めた総合的な断熱性能が要求される。いかに熱伝導率の小さい材料を使用しても、使用方法を間違えると断熱性能は大幅に低下する。間違いやすい使用法2点を紹介する。

(a) 断熱材は一般に低密度のため、吸水・吸湿しやすい材料である。水の熱伝導率は空気に比べ非常に大きいので水を吸った断熱材の熱伝導率は非常に大きくなる(80℃で水の熱伝導率は0.578 kcal/m・hr・℃、これに対して空気の熱伝導率は0.026 kcal/m・hr・℃に過ぎない)。高温で使用するため、水分はすぐに蒸発すると考えられるが、断熱材の表面に保護カバーを取りつけると、水分はほとんど蒸発しないので断熱性能は大幅に低下する。

(b) 断熱材の熱間膨張率・収縮率を考えずに組立てると使用中に亀裂が生じ、断熱性能が低下する。

(2) 耐熱性

図1に示した耐熱温度は、JIS等で規定された温度である。この試験方法は最高温度での3~12時間後の収縮率を測定するものであり、常時使用を考えると、最高温度より100~200℃低い温度で使用すべきである。

(3) 熱衝撃抵抗性・比熱・膨張・収縮率

急速昇温、降温を行う場合、特に重要となる物性である。密度の低い繊維質断熱材は、繊維同志が強固に結合していないため熱応力が緩和されやすいので、この要求を満たすに優れた材料である。しかし、あまり熱容量が小さすぎると、外温の影響を受けやすく炉内の温度が不均一になる場合があり、注意を要する。

(4) 侵蝕抵抗性

いろいろな雰囲気で使用する場合は、特に注意を要する。還元雰囲気やアルカリ雰囲気では、断熱材自身が化学変化をおこし、内容物をよごす場合がある。また内容物から、腐食性のガスが出る場合は結露に注意しないと外装材を腐食させる。

6. 最近の高温用断熱材

最近、日本で実用化された断熱材について述べる。

(1) 超微粒子断熱材

超微粒子シリカを圧縮成形したもので、気孔径が空気
の平均自由行程以下の断熱材である。このため λ_g が非常
に小さくなり、見掛けの熱伝導率も小さい。図2に林²⁾
が非定常熱線法で測定した熱伝導率を示した。

(2) 輻射防止珪酸カルシウム

低密度(0.13 g/cm³以下)でゾノトライト系(耐熱温度
1000℃)の断熱材が実用化されているが、前記の通り、
高温になると輻射の影響を受けて、熱伝導率が急激に大
きくなる。このため高温での熱伝導率の低いものが開発
実用化されている。図2に熱線法で測定した熱伝導率を
示した。輻射吸収剤を含み、かつ壁を多くしているため
に急激な熱伝導率の増加が抑えられている。

(3) 高温用アルミナ繊維

セラミック繊維は非晶質のため、耐熱温度は1400℃が
限度である。アルミナ繊維はAl₂O₃が95~72 wt%を
含む結晶質であり、耐熱温度は1600℃である。繊維径も3
μmと細く、断熱性も良好のため鉄鋼用の加熱炉等で使
用されている。形態としては、セラミック繊維と同じ様
に、ボードやフェルトに加工されており、組立ても楽で
ある。図2に林ら³⁾により測定された、アルミナ繊維と
ジルコニア繊維の熱伝導率を示した。

7. おわりに

技術の進歩により、より高温で使用できる断熱材が望
まれており、開発もされている。材料開発と同様に、使
い方を考え、材料の持つ性能をうまく引出す努力も望ま

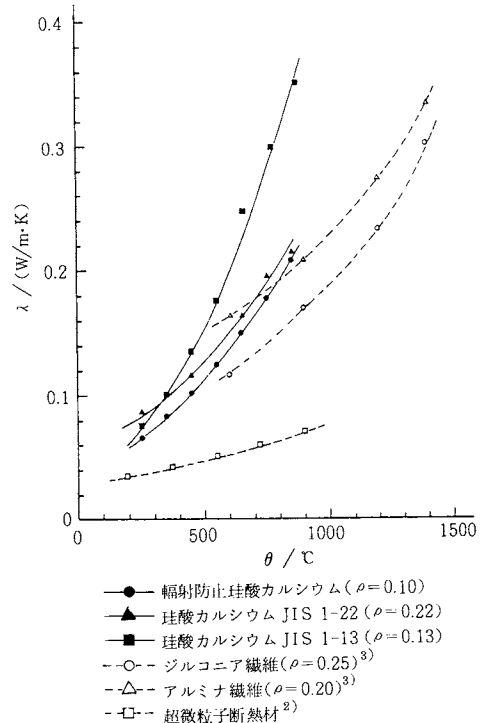


図2 熱線法による熱伝導率

れる。

文 献

- 1) 保温 JIS 解説(工業技術院監修)。
- 2) 林 国郎, 昭和 59 年窯業協会年会講演予稿集, p. 477.
- 3) 林, 藤野, 西川, 窯業協会誌 **91**, 450 (1983)。

13. 無機接着剤

Inorganic Adhesive Agents

門 倉 秀 公*

1. はじめに

無機接着剤は室温から 300℃と比較的低温で硬化が
でき、しかも1000℃以上の高温まで使用できるので、耐熱
性が必要な電気工業や窯業の分野で使用されている。実
験室では、電気炉の組立、実験装置の部品の接着、熱電

対の固定等に使用されている。ここでは、一液性加熱硬
化型無機接着剤の物性や使い方について、住友化学工業
のスミセラム®を例にとり述べる^{1~3)}。

2. 無機接着剤とは

一般に無機接着剤は(1)無機結合剤、(2)硬化剤、(3)
充填剤を主成分とする。硬化剤はできるだけ低温での加
熱で耐水性を向上させるために用いられるが、一液型で

*住友化学工業(株)愛媛研究所: 新居浜市菊本町 1-10-
1 〒792

表1 スミセラム[®]の物性

	S-10 A	S-18 C	S-208 B	S-301
主成分	シリカ・アルミナ	シリカ	アルミナ	ジルコニア
形状	一液ペースト	一液ペースト	一液ペースト	一液ペースト
pH	9	12	1	12
粘度 (P)	1,500	1,500	650	500
ポットライフ (月)	6	6	6	12
硬化温度 (°C)	室温以上	100 以上	300 以上	100 以上
硬化時間 (分)	30 以上	30 以上	30 以上	30 以上
耐熱温度 (°C)	1,600	1,200	1,500	2,400
圧縮強度 (kg/cm ²)	200	400	300	400
接着強度 (kg/cm ²)	15	100	100	100
モース硬度	2	6	6	6
熱膨張率 (1/°C)	30 × 10 ⁻⁷	145 × 10 ⁻⁷	80 × 10 ⁻⁷	95 × 10 ⁻⁷
耐電圧 (kV/mm)	6.5	5.5	3.5	6.0
比抵抗 (MΩ·cm)	5	10	280	7
耐水性	○	△	◎	△
耐酸性	○	△	○	◎
耐アルカリ性	x	○	△	◎
耐有機薬品性	◎	◎	◎	◎
主用途	充填接着	金属の接着	セラミックスの接着	金属・セラミックスの接着

は室温で作用する硬化剤は含んでいない。

2.1 結合剤

主に次の3種がある。

①アルカリ金属ケイ酸塩 $M_2O \cdot nSiO_2$

例 $Na_2O \cdot 3SiO_2$

強いアルカリ性。加熱によってシラノール間で脱水縮合反応を起こし、シロキサン結合を生ずる。加熱硬化は100°C以上(好ましくは150°C)必要で、硬化物は、融点(軟化点)までずっと非晶質である。

②金属リン酸塩 $M \cdot H_2PO_4$ 例 $Al(H_2PO_4)_3$

酸性。加熱により縮合してリン酸塩分子間の脱水縮合により $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{P}-\text{O}-\text{P}- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 結合や $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ -\text{P}-\text{O}-\text{M}-\text{O}-\text{P}- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 結合を生ずる。 $Al(H_2PO_4)_3$ 系は300°C以上の加熱が必要で、硬化物は昇温につれ結晶化していき、1200°Cで $AlPO_4$ (クリストバライト型)となる。

③シリカゾル SiO_2

弱アルカリ性。無水ケイ酸の超微粒子が水に分散したコロイド溶液。加熱乾燥によりシラノール基は脱水縮合して粒子間にシロキサン結合を形成して耐水性のある構造へ変化する。室温での乾燥でもよい。ただファン・デル・ワールス力による接着のため接着力は弱い。

2.2 充填剤

脱水による結合剤の体積収縮によっておこるひび割れを防止したり、水蒸発の逃げ路の空隙をつくり発泡を防止したり、接着剤の熱膨張を被着物へ合わせたりする目的のため、0.1~10 μ mのセラミック粒子(アルミナ、石英、ジルコニア等)が充填剤として使用される。

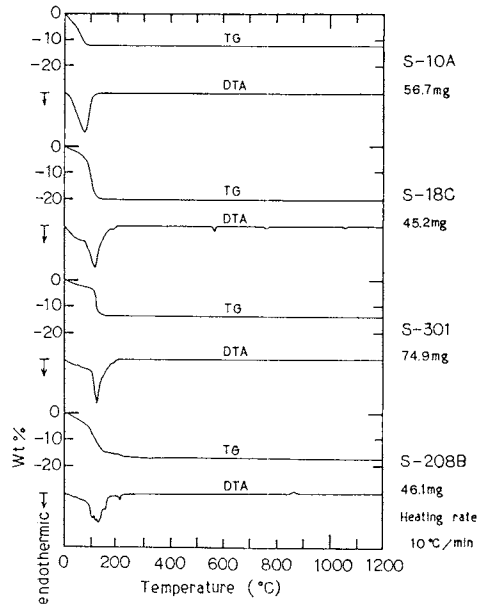


図1 接着剤の熱分析

3. 物 性

表1にスミセラムの一般物性を示した。

3.1 熱変化

接着剤の熱分析曲線を図1に示した。加熱していくと脱水反応だけでなく、結合剤、充填剤の結晶変化が起るので、精密な熱の出入りや温度測定に使用する場合は、使用温度付近に吸熱・発熱がないことをDTAにより確認しておく必要がある。

3.2 接着強度

被着物と接着剤の熱膨張率が接近している場合は、高

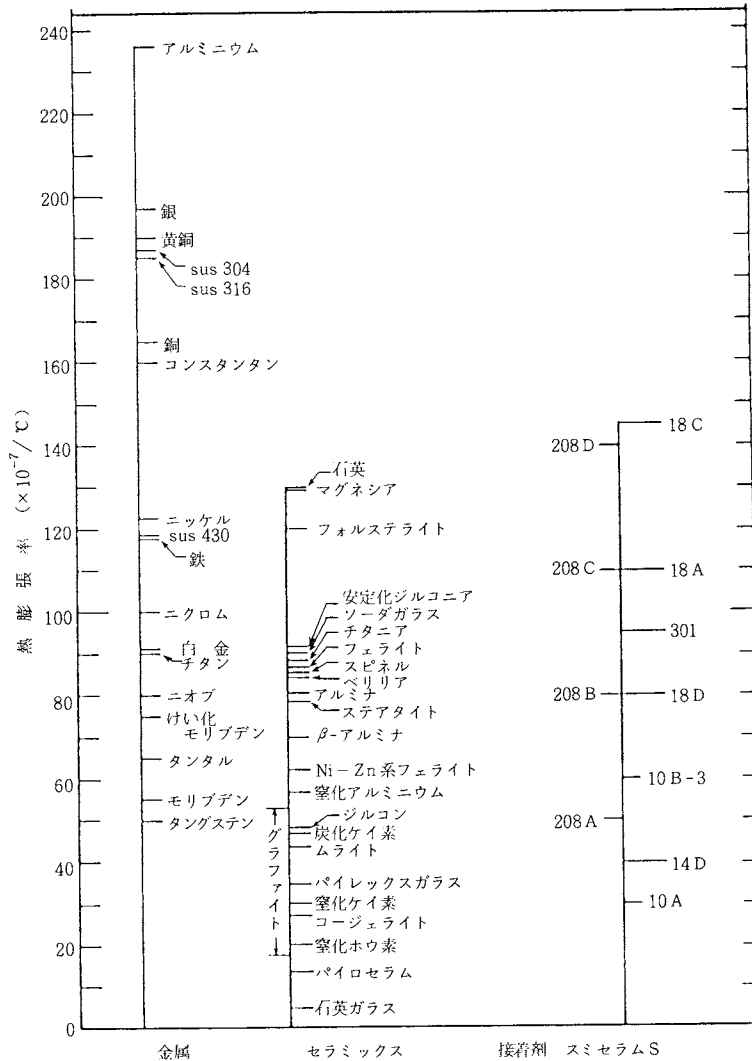


図2 各種材料の熱膨張率

温まで、室温での強度が保持される。充填接着の場合は熱膨張率の差の影響は小さくなる。各種金属，セラミックス，接着剤の熱膨張率を図2に示した。

3.3 熱物性

接着剤を厚さ0.8mmのペレット状に標準条件で硬化させた試料を用いてレーザーフラッシュ法により熱物性を測定した。熱容量を図3に，熱拡散率を図4に示した。

3.4 電気抵抗

硬化直後は10⁴ MΩ・cm以上の電気抵抗を示すが，室内に放置すれば，水分の吸着により低下する。しかし再加熱により水分は離脱し抵抗値は回復する。

3.5 気密性

硬化後は15~25 vol%の連続気孔(細孔半径0.1~1

μm)を有しているため気密性の接着はできない。外径8mm，内径5mmの緻密なアルミ管の端部に緻密アルミナ板をスミセラムで接着層の厚さが100μmとなるように接着し，真空ポンプで1mmHgに減圧したところ，接着部から0.02 atm・cm³/s^{*1}の速さで空気が漏入した。

3.6 熱安定性

無機接着剤は熱電対の固定によく使用されるが，その起電力に対する影響を調べた結果を図5に示した⁴⁾。1000℃以上に保持した時間は32時間であるが，接着剤の熱起電力への影響は認められなかった。通常は0.05mmφよりかなり太い熱電対を使うので1200℃なら，かなり長時間安定して使えると思われる。

*1 1 atm=101325 Pa。

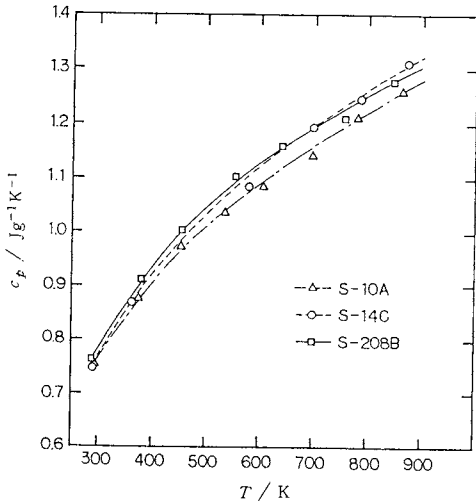


図3 接着剤の比熱容量

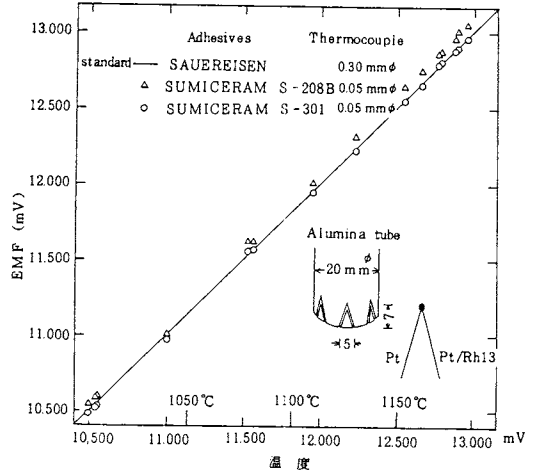


図5 熱電対の起電力に及ぼす接着剤の影響

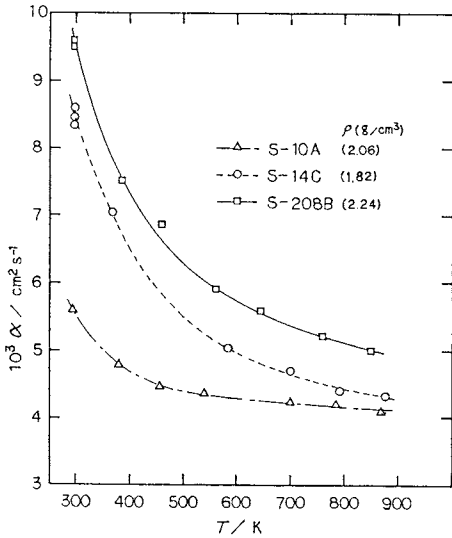


図4 接着剤の熱拡散率

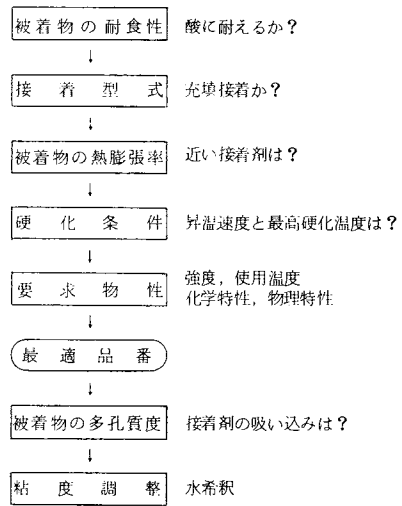


図6 接着剤選定のフロー図

4. 使用方法

4.1 接着剤の選定

図6に選定のフロー図を示した。

被着物の耐食性；鉄にはpH1のS-208B系は適さない。石英やガラスにはpH12のS-18C系は適さない。
熱膨張率；接着剤の熱膨張率は被着物と同じか、やや小さ目がよい。

粘度調整；あくまで最適品番を決めた後、水で調整する。3wt%の水添加で1000ポアズから100ポアズへ低下するが、接着強度はあまり低下しない。

4.2 接着方法

無機接着剤は、有機系や金属系に比し、欠陥による強度低下が大きい。作業上のポイントを以下に記す。

(1) 被着面の脱脂を完全に行い、水はじきのない状態にする。空焼(400℃×30分)または、アルカリ脱脂が好ましい。被着物面は100番程度の粗面であると接着強度が最も大となる。

(2) 塗布

接着層厚みが100~300μmで最も高い強度が得られる。多孔質被着物では、接着剤の液分が孔に吸い込まれパサパサの状態になりやすいので、塗布後すぐ(1分以内に)80~90℃のエアバスに入れ加熱硬化を開始するのがよい。

(3) 乾燥・硬化・昇温降温パターン

水分をスムーズに蒸発飛散させる昇温パターンが必須である。そのため接着層の形状(厚み, 面積)により最適の昇温パターンは異なる。水をスムーズに蒸発飛散させるためには, 接着層の中心部から外部までの距離が数 cm 以内で, 短いことが好ましい。被着物が緻密質で 2 cm 以上の面積である時は, 接着後, 室温~50℃で 5 時間~1 昼夜放置し, 中心部までの水分をゆっくり蒸発飛散させたのち, 2~5℃/分で所定の硬化温度へ昇温し, 1 時間保持後, 2~5℃/分で冷却し, 50℃以下にしてから取り出す。

無機接着剤は, 硬化前の粘着力が弱いので, 硬化が終るまで振動を与えないようにすることが重要である。急激に昇温すると, 水分の蒸発が急激におこり, 発泡したり, スがでたりする。減圧下での昇温も同じようなトラブルを生じやすい。

硬化は, 水分が飛散し, 加熱脱水縮合によりおこるの

で, 外界の雰囲気, 空気でも, 窒素でもかまわない。

5. おわりに

被着物の材質(主に耐食性, 熱膨張率), 接着層の形状, その他の要求特性により, 無機接着剤のメーカーでは, 多くの品番をそろえているので, 購入の際に, 使用目的や条件を言って適当な品番や使用上のポイントを聞くことをお勧めする。

文 献

- 1) 山田興一, 橋本忠紀, 古海好則, セラミックス, **11**, 785 (1976).
- 2) 堀切尚三, “接着便覧” 第 12 版, 高分子刊行会, p. 252 (1982).
- 3) 門倉秀公, “セラミック接着・接合技術”, シー・エム・シー, p. 24 (1985).
- 4) 稲場秀明, 私信.

14. 高温域 (~2400℃) の熱分析

Thermoanalytical Tests up to 2400℃

E. Kaisersberger, H. Pfaffenberger*

(訳: 十 時 稔)

1. はじめに

近年, エネルギー問題や安全性の面から, 高温材料への関心が高まっている。したがって, 新材料の開発の場合とか, 既存材料の最高使用温度を正確に知るために, 2400℃までの熱分析を手がける必要性が生じてきている。そこで本報では, 著者らが開発した高温 DTA-TG 装置の概要と測定例を紹介することにする。

2. 実験装置

NETZSCH STA429 は, メカニカルスイッチ-天秤を真空系にセットした, 一種の変位補償型の熱天秤である。図 1 に装置の概略を示す。二つのナイフエッジ式天秤にビームの変位を検知する誘導トランスジューサーが付いており, また支持部にはマグネット式の補償装置とダンピング装置が取り付け

である。さらにビームを直接動かせる渦巻電流式ダンピング回路も装備している。天秤の容量は試料容器込みで 15 g である。

装置の特徴は次のとおり:

- a) 直線性が非常に良い変位トランスジューサー(精度 0.4 級)とキャリヤ周波アンプを用いている。TG の最

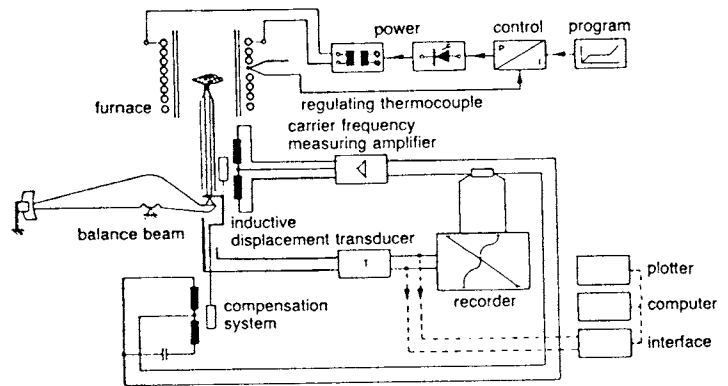


Fig. 1. Thermogravimetry - function principle and components

* NETZSCH-Gerätebau GmbH, D-8672 Selb, FRG.

高測定レンジは0.5mg/25 cmである。

b) マグネット式の補償天秤, 電子制御式の変位トランスジューサー(キャリア周波アンプ), 補償コイル, 強磁性体のコアなどが用いられている。そのため変位の補償性が良好で, 試料量を大きく変えても, また測定中に重さが極端に変わっても, 常に一定の感度を保つことができる。測定レンジは5mg~1250mgフルスケールである。また10倍の感度で二重記録も可能である。

上乗せ式の試料容器は, 巻上げ装置のついた可動型加熱炉の中にさし込まれるようになっている。加熱炉は同時に3つまでセットできるようになっているので, -160℃から2400℃までの温度範囲をカバーすることができる。ただし, 2400℃用の加熱炉は高真空下か, 無酸素のガス中でしか使えない。

雰囲気を制御しやすいように, ガスフローは試料部と天秤部とで完全に分離してある。その結果, 15 l h^{-1} のガスを流しても測定結果に何ら悪影響はない。また, 腐食性のガスを出す試料でも天秤に損傷を与える心配はない。もちろん, 試料部へのガスの導入口には耐腐食性の合金を使っている。

図2は2400℃用の加熱炉の断面図である。ヒーターにはタングステン製の網状のものを使用している。そしてその周りには, 熱放射を遮蔽するためにタングステンとモリブデン製の箔で囲ってある。炉壁は水冷により常時50℃以下に保てるようになっている。そのため冷却時間が短縮され, また一定速度での冷却も可能である。加熱炉は, W 3% Re-W 25% Re製の熱電対で試料温度を検出し制御している。2400℃までの昇温は, 最高100

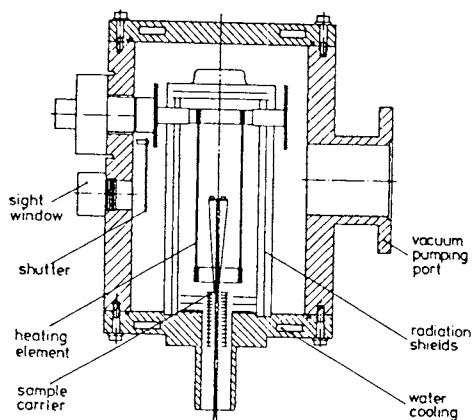


Fig. 2. Furnace to 2400°C (scheme)

K min^{-1} で行え, その時の消費電力は20 kWである。

炉と天秤部の脱気はオイル拡散ポンプで行う。特注のターボ分子ポンプも取り付け可能で, その場合の到達真空度は0.1 mPaである。真空度及び非酸素系ガスの純度は, もろにタングステンの寿命に響く。タングステンの酸化を防ぐためには, 酸素濃度は5 ppmを越えてはならず, 望ましくは1 ppm以下である。なお, 炉の標準寿命は2400℃で約1500時間である。測定試料はタングステン製またはグラファイト製の小さな容器に入れ, これを試料支持体にセットする(図3)。試料量は数mgから2gまでである。

タングステン製の試料支持体には, タングステン-レニウム熱電対が取り付けられており, これで試料温度および試料と標準試料との温度差を測定する。高純度タングス

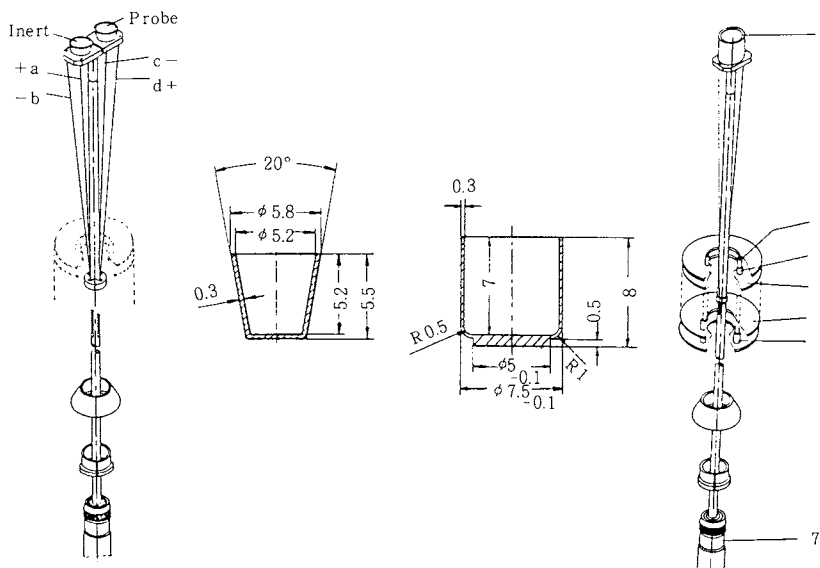


Fig. 3. Sample carrier systems and crucibles

テン製の上部部はアルミナ製のキャピラーにマウントする。このキャピラーは熱電対を冷却・保護する役目も兼ね合わせている。また天秤部は, 炉からの熱をささぎるために, タングステン製の輻射シールドで保護してある。

3. 測定例

耐熱酸化セラミックの中から、工業用コランダム、高純度 Al_2O_3 、 BeO 、 $ZrO_2 + CaO$ を選んで、異なった加熱雰囲気下で高温測定を行った。

グラインダーホイールの原料である工業用コランダムは、ヘリウムガス中の昇温過程の DTA 曲線で 2 段階に融解する。まず初期の融解が $1895^\circ C$ で始まる。次いで主融解が $2021^\circ C$ から始まり、 $2053^\circ C$ でピークとなる(図 4)。冷却過程では $1861^\circ C$ と $1826^\circ C$ に結晶化ピークが認められるが、先にのべた融点との比較から、これらはかなり過冷却していることがわかる。さらに $2107^\circ C$ にも発熱ピークが存在するが、昇温曲線ではこれに相当する吸熱ピークは見出すことはできない。一方、TG 曲線では $2100^\circ C$ までほとんど変化しない。

高純度アルミナは $2045^\circ C$ (開始点) に単一の融解ピークを呈するので、DTA 曲線の熱量校正用として利用できる。その結果、 $2000^\circ C$ 以上の領域の感度として $0.10 \mu V mW^{-1}$ なる値が見い出されたが、超高温 DTA としては相当良好なものといえよう。アルミナは $1700^\circ C$ までの DTA 測定の参照試料として用いられるだけでなく、熱分析装置自体の部品としても利用されている。

難加工性材料のベリリヤ (BeO) は、真空中昇温の場合はすでに $1350^\circ C$ で相当量の重量減少を示す(図 5)。さらに加熱を続けて、 $2100^\circ C$ 、 $8 \times 10^{-4} Pa$ の真空度では、全重量減少量は 18.2% にも達する。DTG 曲線の方は、 $\sim 1600^\circ C$ 、 $1600 \sim 2000^\circ C$ 、 $2100^\circ C \sim$ の間で、レベルが不連続的に変化する。とくに $2000^\circ C$ を越えると時間に対して直線的に蒸発するようになり、その速度は $600 \mu g min^{-1}$ にも達する。

加熱雰囲気が異なると熱安定性も変わってくる例を、超難燃加工性材料の $ZrO_2 + 3\% CaO$ 系 (少量の Al_2O_3 と

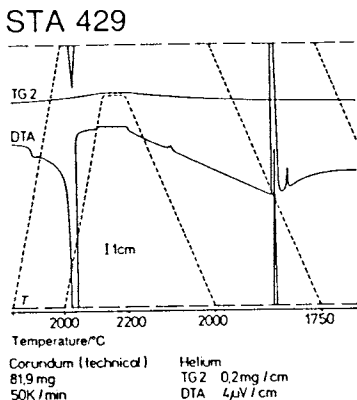


Fig. 4. Melting of technical corundum

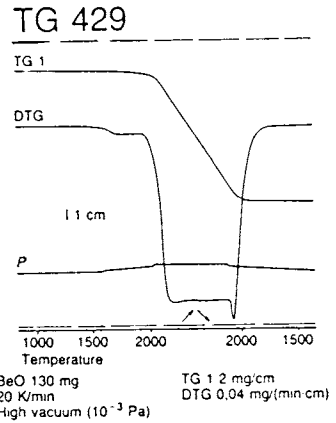


Fig. 5. Thermogravimetric test on BeO in high vacuum

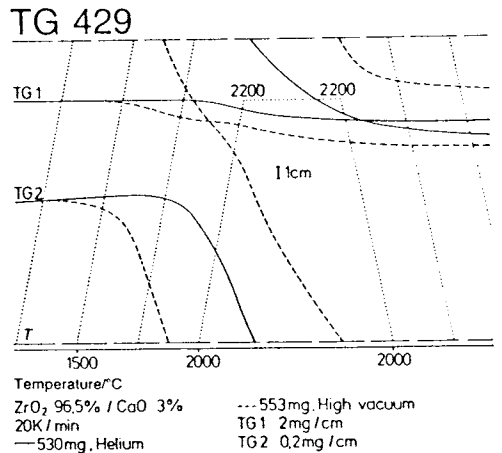


Fig. 6. Thermogravimetric test of $ZrO_2 + 3\%CaO$ in high vacuum and helium atmosphere.

SiO_2 を含有) について示そう(図 6)。ヘリウム中での加熱の場合は、 $1770^\circ C$ から重量減少が始まるが、高真空中では開始温度は $230^\circ C$ も低い $1540^\circ C$ となり、しかも減少量も倍増する。

その他、発生ガス分析 (EGA) は、昇温中に発生する物質の同定に非常な助けとなるが、現在 $2400^\circ C$ までのガスの捕集装置が提供可能である。

4. おわりに

高温熱分析で重要なことは、測定結果が加熱雰囲気に影響されるということである。本報では、蒸発挙動を例にとってこのことを示した。また、昇温速度のコントロールやデータ処理にマイクロコンピュータを使用すれば、 $2400^\circ C$ までの高温測定とはいえども、高感度でかつ信頼性の高い結果を得ることが可能である。