

解 説

超高温熱容量測定法

松井恒雄

(平成8年2月19日受理)

New Methods for Heat Capacity Measurement at Ultra High Temperatures

Tsuneo Matsui

(Received February 19, 1996)

Several methods such as the direct heating pulse (intermittent) method, the high-temperature differential-scanning method with triple cells, the laser autoclave technique and the high-speed cooling method are described for the heat capacity measurement of both metallic and ceramic materials at high temperatures above 1300 K. The principles, instrumentations, recent developments and some experimental results of the two new dynamic techniques at ultra high temperatures above 2000 K *i.e.* the laser autoclave technique and the high-speed cooling method are mainly discussed in detail.

1. はじめに

エネルギー関連材料, 宇宙工学材料および原子力材料などの高温挙動や事故時の熱的挙動を予測評価する為に, 高温域での熱容量データはますます重要になってきている。熱含量の温度依存性から熱容量を計算で求める落下法(温度ジャンプカロリメトリー)が, 高温での熱容量決定に従来から用いられてきているが, それ以外に現在までに報告されてきている高温域(この表では800K以上の温度を指す)の熱容量を直接的に決定する種々の方法を^{1) - 9)} Table 1にまとめた。

従来より, 高温熱容量を決定する為に落下法は非常によく用いられてきており, 有力な方法ではある。しかしながら特に試料が高温相転移を持つ場合には, 相転移付近の正確な熱容量の値(温度依存性)を与えない場合が多いこと

に注意すべきである。比較的多くの研究者によって, 種々の方法で調べられている UO_2 の熱容量の測定結果^{10) - 18)}を, 1例としてFig. 1に示す。1000 K以上の熱容量の大部分の報告値は, 落下法によって得られている。注目すべきは, Hein¹³⁾ら, Szwarc¹⁵⁾ら, Kerrisk and Clifton¹⁶⁾, Bredig¹⁸⁾およびRalph and Hyland¹⁷⁾らは, 同じHeinらの熱含量(エンタルピー)の実験値に基づきながら, 熱容量に換算するときの処理方法の違いによって最終的に異なった熱容量の温度依存性を決定していることである。前者の4種類の報告値の差は, 選択(仮定)するエンタルピーの温度依存性を表す多項式の違いや, データ点の重みの付け方(選択の仕方)の違いが原因である。特にBredig¹⁸⁾は, データ点をわずか1個除外して約2610K付近での熱容量のピークが存在を見いだしたとしている。一方, Ralph and Hylandは, エンタルピーの温度依存性の十分狭い(局所)構造

名古屋大学工学研究科量子工学専攻: 〒464-01 名古屋市千種区不老町

Department of Quantum Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-01, Japan

(変化)に敏感であり、かつ統計的誤差も最小にする方法としてQLLR (Quasi Local Linear Regression) 法を提唱し、その解析方法に基づき熱容量を計算し、融点の約8割の温度で相転移の存在を示すピークを得ている。これら5種類の結果はいずれも2000 K以上の温度領域で熱容量の急激な増加を与えてはいるものの、相転移に基づく2600 K付近でのピークの存在を正確に議論するには落手法では限界があることを示している。したがって、高温領域の熱容

Table 1 Summary of various kinds of methods for the precise heat capacity measurements at high temperature above 800 K (excluding the drop method) .

Methods	Objective materials		Temperature range/K
	Metals	Ceramics	
Adiabatic intermittent heating method (Nernst method) ¹⁾	○	○	T ≤ 1050
Adiabatic scanning method ²⁾	○	○	T ≤ 1000
Laser flash method ³⁾	○	○	T ≤ 1000
Direct heating AC method ⁴⁾	○	×	T ≤ 3000
Direct heating pulse (intermittent) method ⁵⁾	○	○	T ≤ 1600
High-speed direct heating method ⁶⁾	○	×	T ≥ 1500
Laser autoclave technique ⁷⁾	○	△	T ≥ 1800
High-temperature differential scanning method (triple-type) ⁸⁾	○	○	T ≤ 1500
High-speed cooling method ⁹⁾	○	○	T ≥ 1700

Note: ○; possible, ×; not suitable, △; probably needs several improvements

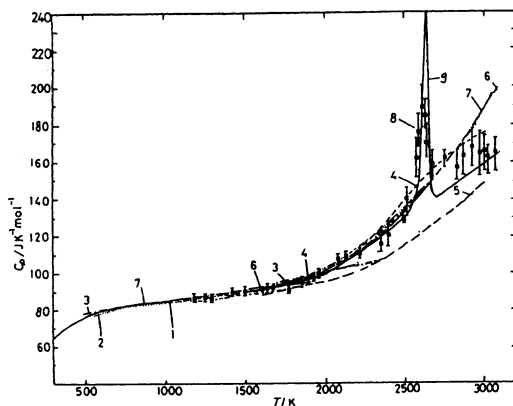


Fig. 1 Heat capacity of UO_2 at high temperatures measured by various authors. 1: Grønvold *et al.*¹⁾, 2: Fredrickson and Chasanov¹¹⁾, 3: Ogard and Leary¹²⁾, 4: Hein *et al.*¹³⁾, 5: Affortit and Marson¹⁴⁾, 6: Szwarc¹⁵⁾, 7: Kerrisk and Clifton¹⁶⁾, 8: Ralph and Hyland¹⁷⁾, 9: Bredig¹⁸⁾.

量を直接的に求める方法を開発することは、高温材料のより正確な高温挙動を予測評価する上で非常に重要であると考えられる。1000 K 付近までの高温域の熱容量を直接測定する方法の開発は、Grønvold の高温断熱法 (ネルnst 法) に始まって最近の筆者らの高速冷却型高温熱量計まで約30年間続けられてきているが、1300 K 以上の高温域の熱容量の直接測定を目指して開発されてきたものは、金属試料のみに適用できる Cezairliyan らの高速 (連続) 直接通電加熱法⁶⁾、内藤と稲場らによって開発され、我々の研究室に受け継がれて改良されつつある直接 (断続) 加熱パルス熱量計⁵⁾、筆者も含めた超ウラン元素研究所の Ohse らのグループによって開発されたレーザーオートクレーブ法⁷⁾、最近高橋らによって開発されたトリプルセル方式高温示差走査熱量計⁸⁾ や筆者らが8年ほど前から開発してきている高速冷却型高温熱量計⁹⁾ の4種類の方法である。

本稿では、まず直接 (断続) 加熱パルス熱量計とトリプルセル方式高温示差走査熱量計を簡単に説明し、筆者が開発に関与していたレーザーオートクレーブ法と筆者の研究室で現在も開発されつつある高速冷却型高温熱量計について少し詳しく紹介する。

2. 直接加熱パルス熱量計

数1000 K/s という超高速加熱によって金属試料の高温熱容量を瞬時に決定する Cezairliyan ら⁶⁾ の連続高速直接加熱法とは異なり、内藤ら⁵⁾ によって開発された本方法は、各温度で熱平衡状態にある試料にパルスの電流を流し、比較的ゆっくりした昇温速度で試料に小さな昇温幅を与えて熱容量を決定する、いわば断続低速加熱法である。直接加熱パルス型熱量計の概要を Fig. 2 に示す。

真空容器内に、無誘導巻き白金・ロジウム製の主ヒータ、モリブデン製二重断熱円筒シールドおよび円柱 (筒) 状試料があり、主ヒータの内側に断熱シールドと試料が配置されている。また軸方向の熱の流れを防ぐために、試料の両端を固定するステンレス (またはモリブデン) 製パイプ状電極の外側にも補助軸ヒータがある。試料に外部から最大数百ボルトの電圧が0.2~1秒間パルスの供給され、生じた温度上昇幅 (通常2~8 K) を試料中央部に接触させた熱電対または中央部の小孔からの光を介して光高温計によって測定し、トランジェントコンバータで記録する。また試料に直接取り付けたい白金ロジウム線の間の電位差と標準抵抗を用いて電圧に変換した試料に流れた電流とを測定し、トランジェントコンバータで記録後、コンピュータでデータ解析する。さらに、試料と同時に熱シールドにも電流を流し、熱シールドと試料が同じ温度上昇幅となる様にして測定中の熱損 (熱交換量) を減らすように工夫をしている。内藤らはこの熱量計を用いて黒鉛や炭化ケイ素の熱容量を

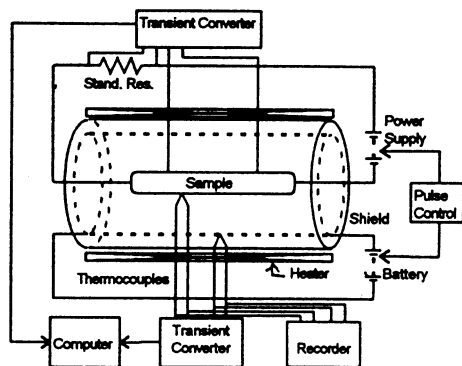


Fig. 2 Block diagram of the direct heating pulse calorimetry.

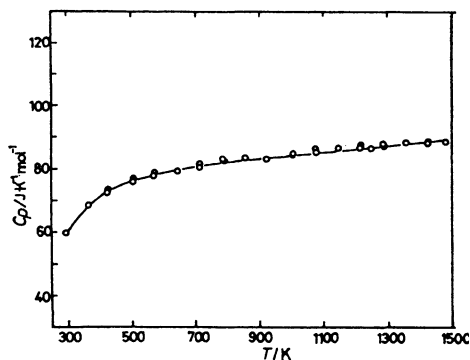


Fig. 3 Heat capacity of $(\text{U}_{0.99}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_2$ (○) and pure UO_2 (—) ²⁰⁾.

約1300 Kまで±0.5%の精度で決定した⁵⁾。その後、稲場ら¹⁹⁾や筆者ら²⁰⁾はヒーターの径を太くして更に高温化を計り、 UO_2 および添加物入り UO_2 の熱容量を1500 Kまで測定してきている。また、得られた UO_2 の高温熱容量の値はGrønvoldら¹⁰⁾の断熱法による報告値とよく一致しており (Fig. 3), 本方法のセラミックの高温域の熱容量測定への有効性を示した。筆者の研究室では、本方法を用いて現在では、ヒーターの寿命を気にしなければ酸化物の熱容量を最高1600 Kまで測定できるようになってきている。しかしながら、本方法では試料が絶縁体でないこと、長尺で太径の円柱状試料を必要とするなど、必ずしもすべての試料に容易には適用できないことが問題である。また高温での温度測定方法の難しさや熱損などから最高測定可能な温度は、1600 K程度が限界であろう。

3. トリプルセル方式高温示差走査熱量計

一方、高橋ら⁸⁾は、簡便な熱容量および熱量測定法とし

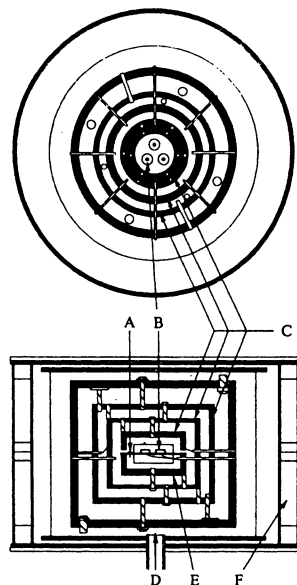


Fig. 4 Schematic view of the new DSC apparatus. A: thermocouple for program control, B: sample cell, C: adiabatic heater wall, D: Ar gas, E: program control heater wall, F: coolant.

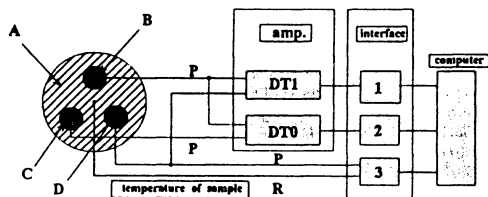


Fig. 5 Block diagram of the temperature-sensing system. A: isothermal plate, B: empty side, C: reference side, D: sample side.

て約1000 K以下の温度範囲で従来から幅広く用いられてきている示差走査熱量計 (DSC) を最近改良し、最高1500 Kまでの高温域の熱容量を高精度 (3%) に測定できるトリプルセル方式高温示差走査型熱量計を開発した。トリプルセル方式高温示差走査型熱量計の概要⁸⁾を Fig. 4に、温度制御システム⁸⁾を Fig. 5に示した。DSCには入力補償型と熱流束型があるが、高温で必要な信頼性の高いマイクロヒーターなどの機器が得られやすいという理由で後者の熱流束型を基本として採用して改良を行った。本装置の特徴としては、まず第一には、熱的に等価な3つのセルを用いるトリプルセル方式を採用し、従来の2つのセルの方式に比べて少ない測定回数で1つのデータを得るようにして、測定精度とデータの生産性の両方の向上を計ったこと。さらに、従来の最高測定温度を1000 Kから1500 Kまで上昇さ

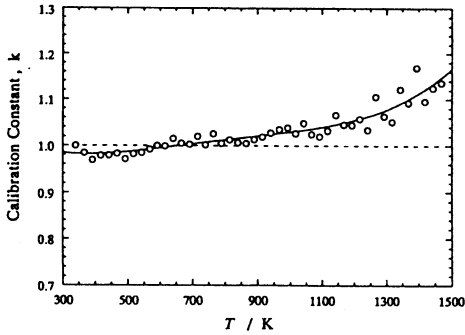


Fig.6 Calibration constant k for heat capacity measurements. ○: experimental values, ----: polynomial expression.

せても、高精度の測定の実現を確実にするため、試料周辺の電気炉の外部に二重の断熱加熱の容器を同心円状に配置し、定速昇温容器の上部と下部との間も断熱制御して合計3カ所の三重断熱制御方式を採用したことである。また熱伝導率、輻射率、電気伝導率、耐酸性などを考慮して熱量計の各部の材料を選択しており、例えば、定速昇温容器、断熱容器A、BおよびCには窒化アルミニウムセラミックを採用し、そのうえで定速昇温容器の内部は白金箔を内張りして熱放射による熱損を抑えている。ヒータ線と試料容器には白金ロジウム10%合金、温度計測はRタイプの熱電対、感温板は白金ロジウム13%合金を用いた。さらに感温板とヒートシンク間の熱橋の抵抗と緩和時間を検討し最適化を図っている。NBS標準物質 α - Al_2O_3 (SRM-720) の300～1500 Kにおける熱容量を測定し、装置の校正係数(試料側と標準試料側との出力感度の比)の温度依存性を調べた(Fig.6)。

校正係数は1000 K以下では、ほぼ1であるが1000 K以上では均熱板からの輻射による熱損によって温度とともに増加し、約1500 Kで1.16になった。この校正係数を実際に用いてエンタルピー法と走査法によって得た UO_2 の熱容量の値は、従来報告されている投下法によって得た値¹¹⁾に比べて全温度範囲に渡って約3%小さくなっている。その他NiやTiの相転移の際の熱容量ピークを明確に得ている。今後の課題としては、断熱制御のPID定数の最適化と校正係数の誤差の原因追究などがある。筆者の二重断熱制御方式の熱量計を用いた経験では、高温域での三重断熱制御方式の正確で安定した(再現性のある)運転にはかなりの熟練が必要と思われる。本装置を用いて将来、セラミックの熱容量が1500Kの高温まで $\pm 3\%$ の精度で安定に測れることを期待したい。

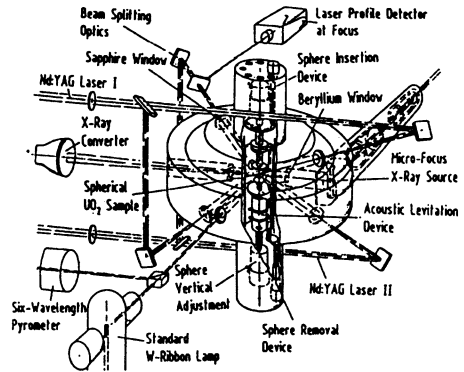


Fig.7 Perspective drawing of the laser autoclave technique.

4. レーザーオートクレーブ法

今から約10年程前に、欧州共同体原子力機構カールスルーエ超ウラン元素研究所のOhse⁷⁾らのグループと筆者は、核燃料・炉材料の通常運転時の高温安定性および事故時の熱的挙動評価のために必要な2000～5000 K以上の超高温熱物性(熱容量と密度)測定法の開発プロジェクトに着手した。超高温熱容量測定法の開発目標を(1)測温範囲を2000 K以上5000 Kまたは10000 Kまで、(2)固体および液体状態の金属とセラミックスの両方の、(3)熱容量($\pm 10\%$ の誤差で)、輻射率、温度および熱膨張率(密度 $\pm 2\%$ の誤差で)などを同時に、(4)高速で(1秒以内で)決定することとした。このような目標を達成するために開発した方法はレーザーオートクレーブ法⁷⁾と呼ばれるものであり、その装置全体の概要をFig.7に、配置図をFig.8にそれぞれ示す。

高温時の試料の蒸発を抑え、さらに試料と容器との反応を防ぐために、高圧(1000気圧)にしたオートクレーブ炉の中央で、微小球状(直径約1～0.5 mm)試料が超音波浮揚されている。試料表面をできるだけ均一に加熱するため、YAGレーザーを四方向からわざと集光性を落として照射し加熱する。試料を短時間(1秒以内)加熱し、レーザーを切った後の試料の冷却曲線を今回開発した高速六波長(550～1000 nm)光高温計によって測定する。この時の半径 r の微小球の冷却過程のエネルギー収支は、次式で表すことができる。

$$4/3\pi r^3 \rho C_p (dT/dr) = -4\pi r^2 (\epsilon \sigma T^4 + \alpha T) \quad \dots (1)$$

ここで ρ は密度、 C_p は熱容量、 ϵ は輻射率、 σ はステファンボルツマン定数、 T は試料温度、 α は対流による熱損失の割合、 dT/dr は冷却速度をそれぞれ表す。高温では対流によ

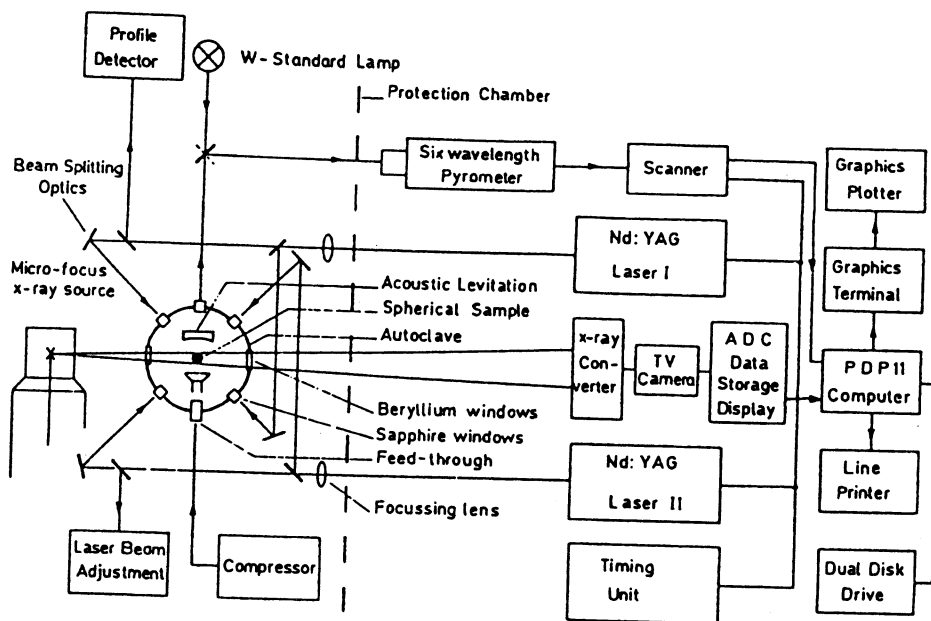


Fig. 8 Schematic set-up of the laser autoclave technique involving pulsed multi-beam laser heating under pressurized inert gas atmosphere, six-wavelength pyrometer, microfocus X-ray shadow technique and acoustic levitation.

る項が輻射項に比べて小さく無視できるようになる為、(1)式は次のように簡単になる。

$$dT/dt = -(3\epsilon\sigma T^4) / (\rho C_p r) \dots\dots\dots (2)$$

したがって、輻射率を光高温計で、密度を微小焦点X線投影法とともに温度(時間)の関数で求めれば、冷却曲線から熱容量が温度の関数で求まる。

2～3年前までに、タングステン標準ランプによる六波長光高温計の高速応答性及信頼性、高压オートクレーブ炉の200気圧までの耐圧性は確認し、当初の目標の一部は達成した。しかしながら、肝心の熱容量測定については、セラミックスの熱伝導率が低いため、レーザー加熱による試料表面と内部との温度の不均一分布や試料表面の局所加熱(融解と変形)、超音波をだす圧電素子の耐熱性が良くないことに起因した試料の超音波浮揚状態(位置)の不安定性などの多くの困難に直面し、なかなか開発が進まなかった。

一方、本方法は、微小X線点源からのX線を球状試料にあててX線-光コンバータスクリーン上に生じたシャドウ(影)の濃度分布をデータストレージシステムによって解析して試料の膨張率から密度を決定することも目標としている。しかしながら、超高温時の試料の蒸発を抑えるために、オートクレーブ炉では高压になっておりX線の吸収が大きいこと、試料中のX線の透過を適度にするために

はX線のエネルギーをそれほど高くできないこと、X線-光コンバータスクリーンまでの距離にもよるが、約0.5 mm直径の試料の膨張を±2%の誤差内で決定するには、X線点源の大きさを5 μm以内にしなければならないことなど、この場合も多くの困難な問題点が出た。最終的には、試料加熱時の超音波浮揚状態の不安定性とX線微小点源の大きさが5 μm以内にならないことなどから密度測定については断念した。

しかしながら、最近になって超ウラン元素研究所のグループは本方法の改良を行い、2500～8000 Kという超高温域で測定した定比のUO₂の熱容量の結果を報告した^{21), 22)}。彼らは前述の問題点を次のように“一応”解決したとしている。まず超音波浮揚はあきらめて、約0.02 mmの先端径のタングステン針に、レーザーで微小孔をあけた直径0.5～0.8 mmの球状UO₂試料を刺して試料を固定した状態でレーザー加熱した。また、表面温度と熱容量と熱伝導率(ともに温度と試料の表面から中心への距離の関数)の関係式を用いて、実測した試料の表面温度から、逐次近似法で解析的に熱容量を温度の関数で求めた。この方法は、仮定した熱伝導率(試料内の温度勾配)や、レーザー加熱による試料に生成するクラックや試料の球状からの変形などの影響を受けやすく、彼らの報告によると高温では15～20%の熱容量の誤差となっている。ごく最近の彼らのUO₂の測

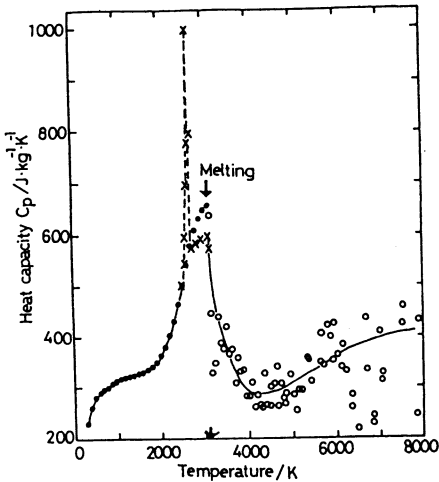


Fig. 9 Heat capacities of nominally stoichiometric UO_2 in the solid (X) and liquid states (O) measured by the laser autoclave technique above 2500K and those in the solid state (●) taken from a critical review of literature data.

定結果を、2500 K以下の従来の報告値とともに**Fig. 9**に示した。

他の蛍石型化合物と同様に、副格子の半融解（無秩序化）に基づく酸素のフレンケル対濃度の急激な増加に因ると考えられる鋭い入型の熱容量ピークを、融点（約2800 K）の約8割の温度（2670 K）付近で見いだしている。融点から4000 Kまでは熱容量の値は低下し、ノイマン・コップの9Rの値に近づくが、5000 K以上では電子励起に基づいて再び上昇開始し、8000 K付近で約1.3倍の値をとる。6000 K以上の実験データは、加熱していたレーザーを切った直後の超高温域のデータであり、試料内の温度勾配の不安定さ（高温液体のパイロメータ測定部への流入または流出による）によって解析的に得た熱容量が大きくばらついている。従来考えられなかったような超高温域の熱容量測定を可能にした努力に敬意を表したい。またこのような超高温域の熱容量の温度依存性は大変興味深い、熱容量の値自体に誤差が大きいこと、熱容量異常に及ぼす試料の組成の依存性（定比組成と亜定比組成の UO_2 には相転移が存在するが過定比組成の化合物にはないことなど）が不明確であり今後検討しなければならないことも多い。

5. 高速冷却型高温熱量計

筆者ら^{9), 23)}は、カールスルーエ超ウラン元素研究所のグループとは独立に、約8年程前から、新しい高温熱量計として高速冷却型高温熱量計の開発を行ってきた。開

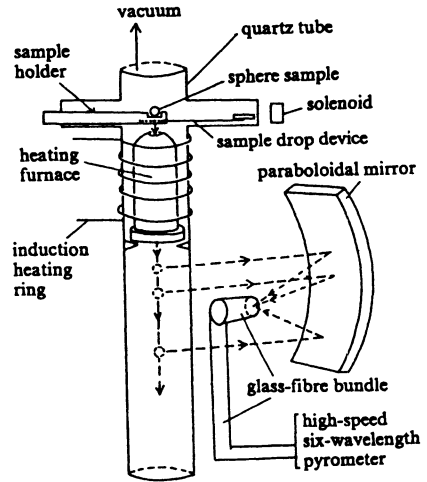


Fig. 10 Schematic diagram of the high-speed cooling calorimeter.

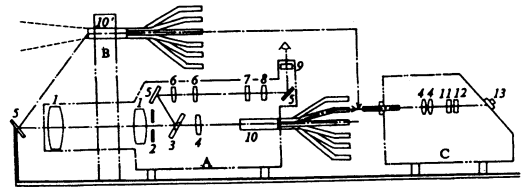


Fig. 11 Optical system of the six-wavelength pyrometer with silicon photodiode detectors. A: pyrometer, B: supporting frame for glass-fiber bundle, C: sixphotodiode detectors. 1: objective lens, 2: fixed aperture stop, 3: aperture mirror, 4: condenser, 5: mirror, 6: relay lens, 7: reticle, 8: eye piece, 9: angle finder, 10: glass-fiber bundle, 11: interference filter, 12: silicon photodiode detector, 13: zero adjustment dial.

発目標はレーザーオートクレーブ法のそれと基本的には同じであり、(1) 測定温度範囲を2000 K以上、(2) 固体および液体状態の金属とセラミックの両方の、(3) 熱容量（±10%の誤差で）、輻射率と温度を同時に、(4) 高速で（1秒以内で）、(5) 非接触（試料容器無し）で決定することとした。しかしながら、我々は高価な加熱用のレーザーを用いないシステムがもっと簡便（安価）であることを重要視した。開発を現在も行っている高速冷却型高温熱量計の概要を**Fig. 10**に示す。今回筆者らが製作した六波長光高温計の光学系を**Fig. 11**に示す。

我々が開発したこの光高温計は、筆者も含めた超ウラン元素研究所のグループが開発してレーザーオートクレーブ

法で用いているものに比べてコンパクトとなっており、ファイババンドルを取り外すことができ種々の目的に使えるようになっている。なお応答速度は1 msec以内である。微小球状試料を装置の上部から自然落下させ、高周波加熱炉通過中に試料を加熱し、加熱炉を出た後の自然落下冷却中の試料からの放射光を放物面鏡(40 mm幅で長さ300 mm)の焦点位置に置いた光ファイババンドル(直径10 mm)を集光センサーとする六波長(500~1000 nm)光高温計で計測し、試料表面温度と放射率を時間の関数で決定し、最終的にそれらから温度の関数で熱容量を求める装置である。この方法でも、前述のレーザーオートクレープ法のところで示した(1)および(2)式と同じ温度、放射率および熱容量の間の基本関係式(原理式)を用いて熱容量を決定している。ここでは、温度と放射率を六波長光高温計を用いて決定する原理を簡単に紹介する。温度と放射率はPlanck-Wienの次式(3)に基づいて関係づけられる。

$$J_B(\lambda, T) = C_1 \lambda^{-5} \exp(-C_2 / \lambda T) \quad (3)$$

ここで $J_B(\lambda, T)$ は黒体の光のフラックス、 λ は波長、 C_1 と C_2 は放射定数、 T は絶対温度を表す。実際の黒体条件でない試料からの光フラックス J_R は放射率 $\varepsilon(\lambda, T)$ に依存し式(4)のようになる。

$$\begin{aligned} J_R(\lambda, T) &= \varepsilon(\lambda, T) C_1 \lambda^{-5} \exp(-C_2 / \lambda T) \\ &= J_B(\lambda, T_R) \quad (4) \end{aligned}$$

ここで T_R は分光輝度温度であり T は真温度である。実際には、フォトダイオードの出力電圧 $V(\lambda, T)$ を計測することになり、温度には依存しなく波長に依存する校正係数 $A(\lambda)$ を用いると次の関係式が成り立つ。

$$V(\lambda, T) = A(\lambda) J_R(\lambda, T) \quad (5)$$

分光放射率の波長依存性はそれほど広い波長領域でなければ、次式のように温度の関数である a と b を用いて近似できる。

$$\ln \varepsilon(\lambda, T) = a + b\lambda \quad (6)$$

これらの(4)、(5)と(6)式から次の(7)式を得る。

$$\ln(V(\lambda, T) \lambda^5 / A(\lambda)) = (C_2 / \lambda T) + a + b\lambda \quad (7)$$

式(7)を2種類の波長 λ_1 と λ_2 に適用して差をとると、

$$\begin{aligned} 1/(\lambda_1 - \lambda_2) [\ln(V(\lambda_1, T) \lambda_1^5 / A(\lambda_1)) \\ - \ln(V(\lambda_2, T) \lambda_2^5 / A(\lambda_2))] \\ = C_2 / (T \lambda_1 \lambda_2) + b \quad (8) \end{aligned}$$

六波長に対して結局15個の上式ができ、最小二乗法処理によって真温度 T が求まる。(6)と(7)式から分光放射率は

$$\ln \varepsilon(\lambda, T) = \ln(V(\lambda, T) \lambda^5 / A(\lambda)) + (C_2 / \lambda T) \quad (9)$$

となり、 T と $\varepsilon(\lambda, T)$ から次式を用いて全放射率が求まる。

$$\begin{aligned} \varepsilon(T) = \int \varepsilon(\lambda, T) \lambda^{-5} \exp(-C_2 / \lambda T) d\lambda / \int \lambda^{-5} \exp(-C_2 / \lambda T) d\lambda \\ \quad (10) \end{aligned}$$

$A(\lambda)$ の値は、放射率と輝度温度が校正されてわかっているアルゴンガス封入標準タングステンランプによって決定した。さらに、そのようにして得た $A(\lambda)$ の値を用いて標準タングステンランプを一定(輝度)温度にした定常状態で、標準タングステンランプの輝度温度、真温度、放射

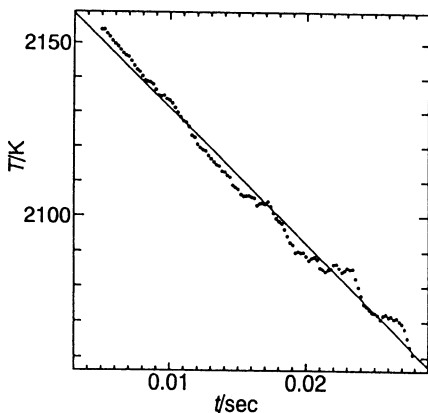


Fig.12 Time dependence of temperature (cooling curve) .

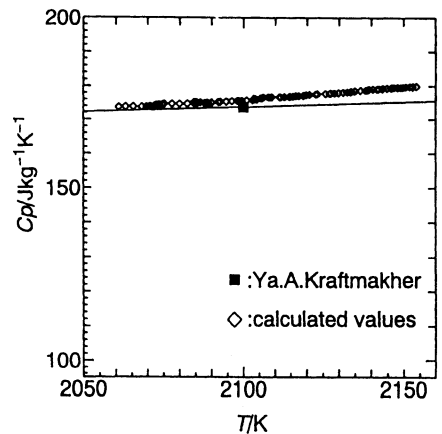


Fig.13 Temperature dependence of the heat capacity of the tungsten lamp.

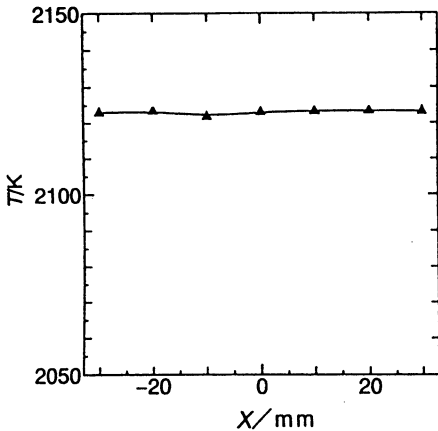


Fig.14 (a) Variation with vertical position of the tungsten lamp of measured temperature T .

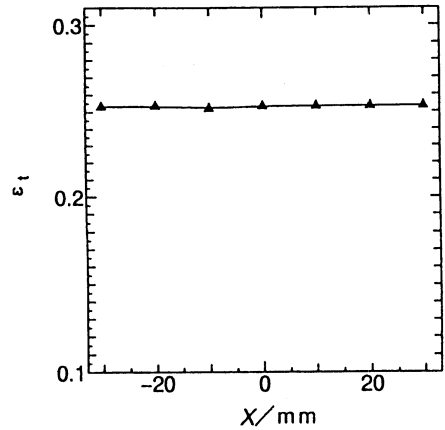


Fig.14 (b) Variation with vertical position of the tungsten lamp of measured total emissivity, ϵ_t .

率を種々の温度で求め、今回開発した光高温計の信頼性をまず確認した。

次いで、非定常状態での測定として、(1) 急冷実験と(2) 試料の落下模擬実験を行った²³⁾。試料の表面温度の急激な低下に対する応答性を確認するために、急冷実験として、一定温度にしてあった標準タングステンランプのスイッチを消した直後の温度の急激な変化を光高温計で測定した。最初に約2180 Kにしてあった標準タングステンランプを消した後の温度の時間依存性(冷却曲線)をFig.12に示す。

式(2)から冷却曲線は高温では直線に近似でき、傾きから輻射率と熱容量が温度の関数で求まる。そのようにして得た標準タングステンランプの熱容量の温度依存性を従来のKraftmakher²⁴⁾の結果とともにFig.13に示した。計算の過程で、標準タングステンランプを球形近似していること、輻射以外の伝導の影響を無視していることなど多くの問題点があり、この比較がどれほど意義があるかは別にして、熱容量の温度依存性が従来の結果²⁴⁾と比較的近いことがわかる。

また、加熱された試料が落下していく時の模擬実験として、標準タングステンランプの位置を上下に動かしながら、温度と輻射率の変化を測定した。1例として、一定温度2134 Kの標準タングステンランプを上下させて得られた温度と輻射率の測定結果をそれぞれFig.14(a)と(b)に示す。

放物面鏡の焦点位置から ± 30 mmの上下動による真温度の誤差(変化量)は1 K以内と非常に小さかった。また同時に決定した全輻射率の変動は1%以内とやはり小さかった。

以上、筆者らが開発している高速冷却型高温熱量計の概要を述べた。おわかりのように、本方法はいまだ完成されていなく、いわば予備実験の段階であると考えている。実際の微小球状試料の落下によるシステムの検討など基本的

に重要なことが残っている。今後は、実際の試料の落下実験を行うとともに、試料—放物面鏡—光高温計の間の幾何学的配置の最適化による誤差の減少および放物面鏡と光ファイバーバンドルの両方の大型化による一回の測定による測定温度範囲の拡大と精度向上などを図っていくつもりである。

6. おわりに

本稿から明かなように超ウラン元素研究所のレーザーオートクレープ法も、筆者らが開発してきている高速冷却型高温熱量計も、実際にセラミックスの超高温域の熱容量を正確に決定する(使用耐えうる)精度を達成するには現在のところ至っていない。したがって、今後とも、セラミックス、金属を問わず少量で任意の形状の試料を用いて、短時間に非接触加熱測定ができる装置と解析法の両方の改良開発を行っていく必要がある。

これまでに筆者が関係した高温熱量計の開発に協力していただいた共同研究者諸氏および御激励いただいた方々に心から感謝申し上げますとともに、今後とも温かいご支援をいただきたく思います。また、熱力学の研究分野に筆者を導き、学問に対する眼を開かせて戴き、さらに、超高温熱容量測定装置の開発を激励し、数多くの貴重な助言をいただいた名古屋大学名誉教授内藤奎爾先生に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) F. Grønvold, *Acta Chem. Scand.* **21**, 1695 (1967).
- 2) K. Naito, H. Inaba, M. Ishida, Y. Saito and H. Ari-ma, *J. Phys.* **E7**, 464 (1974).
- 3) Y. Takahashi, *J. Nucl. Mater.* **51**, 17 (1974).

- 4) Ya. A. Kraftmakher, *High Temp.-High Press.* **5**, 433 (1973) .
- 5) K. Naito, H. Inaba, M. Ishida and K. Seta, *J. Phys.* **E7**, 712 (1979) .
- 6) A. Cezairliyan, M. S. Morse, H. A. Berman and C. W. Beckett, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A74*, 65 (1970) .
- 7) R. W. Ohse, C. Cercignani, A. Frezzotti, J-P. Hiernaut, M. Hoch, G. J. Hyland, J. Magill, T. Matsui and P. Werner, presented orally at the 115th American Institute YMS-AIME Annual Meeting (1986), R. W. Ohse, *Pure. & Appl. Chem.* **60**, 309 (1988) , and R.W. Ohse, *Intern. J. Thermophys.* **11**, 753 (1990) .
- 8) Y. Takahashi and A. Asou, *Thermochim. Acta* **223**, 7 (1993) .
- 9) T. Matsui, T. Ishii, R. Sasaki and K. Naito, *High Temp.-High Press.* **25**, 531 (1993) .
- 10) F. Grønvold, N. J. Kveseth, A. Sveen and J. Tichy, *J. Chem. Thermodyn.* **2**, 665 (1970) .
- 11) D. R. Fredrickson and M. G. Chasanov, *J. Chem. Thermodyn.* **2**, 623 (1970) .
- 12) A. E. Ogard and J. A. Leary, Proc. Symp. on Thermodynamics of Nuclear Materials (IAEA, 1967) .
- 13) R. A. Hein, P. N. Flagella and J. B. Conway, *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 291 (1968) .
- 14) C. Affortit and J. P. Marcon, *Rev. Int. Hautes Temp. Refrat.* **7**, 236 (1970) .
- 15) R. Szwarc, *J. Phys. Chem. Solid* **30**, 705 (1969) .
- 16) J. F. Kerrisk and D. G. Clifton, *Nucl. Technol.* **16**, 531 (1972) .
- 17) J. Ralph and G. J. Hyland, *J. Nucl. Mater.* **132**, 76 (1985) .
- 18) M. A. Bredig, *Collog. Int. C. N. R. S.* **205**, 183 (1971) .
- 19) H. Inaba, K. Naito and M. Oguma, *J. Nucl. Mater.* **149**, 341 (1987) .
- 20) T. Matsui, Y. Arita and K. Naito, *J. Nucl. Mater.* **188**, 205 (1992) .
- 21) J. P. Hiernaut, G. J. Hyland and C. Ronchi, *Intern. J. Thermophys.* **14**, 259 (1993) .
- 22) C. Ronchi and G. J. Hyland, *J. Alloya and Comp.* **213/214**, 159 (1994) .
- 23) T. Matsui and R. Sasaki, *High Temp.-High Press.*, to be submitted (1996)
- 24) Ya. A. Kraftmakher, *High Temp.-High Press.* **5**, 433 (1973) .

要 旨

材料の高温挙動の評価のために高温熱力学データの重要性がますます高まってきている。従来より、1300 K以上の高温域の熱容量は落下法（温度ジャンプカロリメトリー）によって主として求められてきているが、エンタルピーから熱容量に換算する処理方法に任意性があること、さらに相転移がある場合の熱容量の正確な決定が難しいことなどから、熱容量を直接的に測定する新しい方法の開発が望まれている。本稿では、1500 Kまで金属とセラミックの両方試料の熱容量測定が可能な方法として開発された、直接（断続）加熱パルス熱量計とトリプルセル方式高温示差走査熱量計についてその原理や測定装置（構造）について解説した。また、筆者を含めたグループによって、ごく最近開発された（されつつある）超高温域（2000 K以上10000 Kまで）用の新しいダイナミック熱量計として、レーザーオートクレープ法と高速冷却型高温熱量計について特に詳細に紹介した。