

名古屋大学図書



20123530

超高温熱量計の高度化と精密超高温熱容量測定

17560596

平成17年度～平成18年度科学研究費補助金
(基盤研究(C)) 研究成果報告書

平成19年5月

研究代表者 有田裕二

名古屋大学エコトピア科学研究所助教授

<はしがき>

本報告書は名古屋大学エコトピア科学研究所において平成17～18年度に行われた「超高温熱量計の高度化と精密超高温熱容量測定」の成果をまとめたものである。

研究組織

研究代表者 : 有田裕二 (名古屋大学エコトピア科学研究所准教授)
研究分担者 : 松井恒雄 (名古屋大学大学院工学研究科教授)
(研究協力者 : 鈴木圭輔)

交付決定額 (配分額) (金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
平成17年度	1,400,000	0	1,400,000
平成18年度	1,900,000	0	1,900,000
総計	3,300,000	0	3,300,000

研究発表

- (1) Yuji ARITA, Keisuke SUZUKI and Tsuneo MATSUI, "Development of high temperature calorimeter: heat capacity measurement by direct heating pulse calorimetry", Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol.66, 231-234,2005
- (2) Kazuyuki HASHIYA, Yuji ARITA and Tsuneo MATSUI, "Applicability study of high temperature calorimeter to isotopically enriched sample", International Symposium on Isotope Science and Engineering from Basic to Applications, ISE2005, Nagoya, Japan, 2005.9.

目次

はじめに	3
第1章 直接加熱パルス熱量計	
1.1 測定原理	4
1.2 装置概略	4
1.2.1 熱量計本体	4
1.2.2 計測系	6
1.2.3 制御系	8
1.3 測定方法の概要	11
1.4 設計理論	15
第2章 実施項目及び結果	26
2.1 6波長放射温度計を用いた高温温度測定とハイブリット化	26
2.2 黒鉛ヒーター使用による高温化	29
2.3 高電気伝導物質の測定	30
2.4 低電気伝導物質の測定	35
2.5 フィードバック温度制御による測定精度向上	38
第3章 まとめ	39
参考文献	40

はじめに

新しい耐熱材料や機能材料の開発に伴って、その安定性や信頼性確保のために高温における材料の熱物性値を正確に計測・評価する技術開発の必要性が指摘されている。とりわけ高温耐熱材料の熱力学的安定性や状態変化に関する詳細な評価のためには熱容量を直接測定する事が不可欠である。しかしながら1500K以上の高温で、金属のみならずセラミックスの両方の高温熱容量を直接測定できる装置は非常に限られており、特に1700から2200Kの温度範囲で精度よく測定する方法はほとんど開発されていない。1800Kまでであれば示差走査熱量計が市販されているがそれ以上の高温では装置の構成上測定はほとんど不可能である。一方、2200K以上の温度では高精度放射温度計を使用した装置があるがこれも2100K以下では十分な光量が得られない事から精度よい測定は困難である。その中で本研究者らが自ら開発した直接加熱パルス熱量計はそのような制限を受けにくい事から、このような問題を解決する唯一の方法であると考えられる。また本研究者らはこれまでに断熱走査法に始まり、高速冷却方式熱容量測定装置等種々の熱量計を開発するなど熱量計開発において世界的に先導的な研究を行ってきた。

本研究では、従来の直接加熱パルス熱量計を①2300Kの温度まで金属とセラミックスの両方の熱容量を測定できるようにし、②試料の温度変化測定を高速で、しかも低ノイズで行うことによって熱容量を高精度（誤差3%以下）で測定すること、および③電気抵抗の大きなものまで測定可能な対象を広げることが目的とした。

第1章 直接加熱パルス熱量計

直接加熱パルス熱量計 (Direct Heating Pulse Calorimeter : DHPC) は、金属および半導体セラミックスの熱容量を直接測定することを目的として、内藤ら[1]によって作製された。その後、松井・有田らによって改良が施され測定温度範囲の拡大がなされた。[2]

本章では、直接加熱パルス熱量計の測定原理および装置概略、設計理論について述べる。また、本研究を行うにあたり行った装置の改良についても装置概略の項に示す。

1.1 測定原理

本測定方法は、直接通電加熱方式の断続型 (積分型) 測定に分類される。試料を傍熱加熱により所望の温度とした後、パルス電流を 0.2 ~ 1 秒間直接通電することで試料温度を 2 ~ 5 K 程度昇温させ、その際の温度上昇幅 ΔT を熱電対および非接触の放射温度計によって測定する。Fig. 1. 1 にパルス加熱による試料の温度変化を示す。

さらに試料に直接取り付けられた降下電圧測定端子間の電位差、および標準抵抗を用いて電圧に変換された試料通過電流を測定し、試料に投入された熱量 Q を算出する。

これらの測定値より、熱容量 C_p は次式で決定される。

$$C_p = \frac{Q}{n \cdot \Delta T} \quad (1.1)$$

n : 試料の mol 数

ここで、式(1. 1)は試料外部への熱損失がないとしたときに成立する。しかし実際には外部との温度差による熱輸送が存在し、投入された熱量がすべて試料の温度上昇に使われるわけではない。したがってこの熱損失を最小限に抑える工夫が必要となる。熱の移動形態として考えられるのは“熱伝導” “対流熱伝達” “熱輻射” の3つであるが、高温においては温度の3乗に比例して増大する“熱輻射”が支配的である。したがって、高温での試料と周囲の間の熱交換量 q は次式のように表される。

$$q \propto S \cdot \Delta T_m \cdot T_s^3 \cdot \Delta t \quad (1.2)$$

S : 試料の表面積

ΔT_m : 試料と周囲の温度差

T_s : 試料の温度

Δt : 測定時間

式(1.2)に示す熱交換量 q は、試料に与えられる熱量 Q に影響するので、式(1.1)は次のように書き換えられる。

$$C_p = \frac{Q - q}{n \cdot \Delta T} \quad (1.3)$$

したがって相対誤差 δ は次のように表される。

$$\delta = \frac{q}{Q} \propto \frac{S}{C_p} \cdot \frac{\Delta T_m}{\Delta T} \cdot T_s^3 \cdot \Delta t \quad (1.4)$$

式(1.4)から分かるように、高温において熱交換による誤差を小さくするためには、

- ・ 試料の比表面積を小さくする。
- ・ 温度上昇幅に対して試料と周囲の温度差を小さくする。
- ・ 測定時間を短くする。

ということが挙げられる。

直接加熱パルス型熱量計について考えると、直接通電加熱方式と試料の周囲に通電断熱シールドを持つという特徴から以下の点で高温における測定に対し有効であることがわかる。

1. 試料に直接パルス電流を通電・加熱するので、試料が均一であれば瞬時に、しかも一様に昇温することができ測定時間が比較的短くて済む。
2. 試料の周囲に断熱シールドがあり、試料と同時に同じ温度幅だけ昇温することで試料を周囲との温度差が大きくなるように配慮されている。

1.2 装置概略

本節では直接加熱パルス熱量計の主な構成について記述する。

装置の概略図を Fig. 1.2 に示す。真空容器内に円柱状および円筒状の試料を配置し、その外側にモリブデン製の通電断熱シールド、試料および雰囲気を加熱するためのヒーター、さらにその外側にモリブデン製の 4 重断熱シールドが配置されている。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モリブデン製のパイプ状電極棒の外側にも補助ヒーターが配置されている。測定される熱電対起電力、降下電圧測定端子間および標準抵抗間の電位差は、ノイズ除去および一定の増幅を施された後トランジェントコンバータに記録され、コンピューターで解析される。室温から 1600 K までの測定では直接熱電対により、1600 K から 2000 K までの測定では熱電対と放射温度計の併用により上昇温度を測定している。

直接加熱パルス熱量計は大別して、熱量計本体、計測系、制御系の 3 つに分類することができる。以下にそれぞれについて詳しく述べる。

1.2.1 熱量計本体

熱量計本体は次のものにより構成される。

- ・ 真空容器
- ・ 炉

真空容器

真空容器（ステンレス製）は外径 350 mm、長さ 550 mm の円筒形で、表面には冷却水を流すための銅製パイプが銀ロウ付けされている。銅製パイプはテフロン製のチューブによって冷却水循環装置（東京理化器械株式会社製、CA-2600 型）につながれている。また側面には真空計、リークバルブ、放射温度計用の石英ビューイングポートが取り付けられている。真空容器の両端にはステンレス製の蓋が取り付けられており、その一方にはターボ分子ポンプが直結されている。他方には 4 つのソケット・ターミナルが取り付けられており、そこから熱電対、降下電圧測定端子、ヒーター用の導線などを真空容器内に導入している。またこの蓋には、炉を配置するためのステンレス製ステージが接続されおり、蓋とステージが連動して移動する構造となっている。このステージは、ス

ステンレスの角材を溶接して骨組みを作製し，その上から適当な形状に加工された厚さ 3 mm のステンレス板がネジ止めされている．また，裏側には滑車が 4 つ取り付けられており，真空容器内の 2 本のレール上を円滑に移動させることができる．

炉

炉の中心部に試料が配置される．試料の形状は円柱状もしくは円筒状で，その長さは 50 ~ 100 mm，外径は 5 ~ 10 mm 程度が望ましい．また，試料に直接通電させる関係上，導電性でなければならない．試料形状および導電性についてはそれぞれ第 2 章，第 3 章で詳しく述べる．

試料両端の電極には直径 8 mm，長さ 200 mm のモリブデン円筒を使用する．電極としての役割とともに，試料の保持も目的としている．モリブデン製で，電極棒を差し込む穴，試料をセットする溝を両面にそれぞれ設けたホルダーにより，長手方向に挟み込むことで試料を保持する．試料ホルダーの外観図を Fig. 1. 3 に示す．試料両端が平行ならばセットすることが可能である．

試料周辺の全体図を Fig. 1. 4 に示す．試料の固定は，取り付け部分の後部のボルト (M10) を締め，試料を長さ方向から挟み込むことで行っている．試料が高温になった際の熱膨張も考慮して，電極棒とボルトの間にはステンレス製のスプリングをかませている．高さの調節は，最下部でステージを挟んでいる 2 つのナットを回すことにより行う．

試料のすぐ外側には，モリブデン製の通電断熱シールドが配置される．この形状は，直径 20 mm，長さ 340 mm，板厚 0.3 mm の半円筒で，上下 2 つを合わせることで 1 対をなす構造となっている．またそれぞれが 2 重構造をとっており，実際に通電するのはその内側のみである．シールドの両端には通電するための電極が取り付けられている．材質はシールド本体がモリブデン，電極部分が銅である．また内側のシールドの中央部分には熱電対が取り付けられている．

試料加熱用主ヒーターはモリブデン製 2 重ヒーターボビン，タンタル製ヒーター線 (直径 0.5 mm)，絶縁用アルミナ管 (SSA-S) から構成される．半円筒形のボビンにアルミナ管で保護されたヒーター線が無誘導巻きにして，対となる 2 つを重ねて断熱シールド内に格納するという構造をとっている．

電極棒の外側に配置される補助ヒーターは，試料軸方向への熱損失を抑える役割を持つ．これは石英管の 2 重構造となっており，その間にヒーター線が巻かれている．ヒーター線には直径 0.5 mm のロジウム 30 % を含む白金ロジウム合金線を用いる．

これらのものはモリブデン製4重断熱シールドに格納され、上述のステンレス製ステージの上に配置される。このシールドは内から順に直径 53, 70, 100, 150 mm, 長さ 160, 170, 200, 250 mm の半円筒で、それぞれ上下2つを合わせることで1対をなす構造となっている。また、全て厚さ 0.3 mm のモリブデン板により作製されている。

1.2.2 計測系

計測系は次のものにより構成される。

- ・ 試料・通電断熱シールドの温度測定用熱電対
- ・ 降下電圧を測定するための端子
- ・ 試料通過電流を電圧に変換する標準抵抗
- ・ 起電力、電圧値の増幅器
- ・ その他計測機器

なお試料・通電断熱シールドの温度測定および降下電圧の測定端子には温度領域によって2つの設定が存在する。室温から 1600 K では、試料・通電断熱シールドに取り付ける R 型熱電対、白金ロジウム合金線を用いた端子により温度、端子間の降下電圧を測定する。1600 K から 2000 K ではタングステン-レニウム熱電対を取り付け、放射温度計と併用して試料の温度上昇を求める。

試料・通電断熱シールドの温度測定用熱電対

室温から 1600 K までの試料の温度測定には、直径 0.15 mm の R 型熱電対（+脚：ロジウム 13 %を含む白金ロジウム合金 一脚：白金）、通電断熱シールドの温度測定には 0.20 mm の R 型熱電対を用いる。熱電対は両脚を寄り合わせた後、アーク溶接により作製する。本測定では時間応答性の良さが求められるため、熱電対の先端をできるだけ小さく作製することが望ましい。アーク溶接後、熱電対の歪みを除去するため 2 A 程度の直流電流を流すことで加熱し、その後電流値を調節しながら約 20 分かけて徐冷する。

試料への接着は無機接着剤アロンセラミック（株式会社東亜合成製）もしくはスミセラム（住友化学工業株式会社製）を用いて行う。測温接点の接着後、熱電対の脚は熱伝導による自身からのリークを防ぐために、薄くスミセラムを塗った試料の降下電圧測定端子の手前まで接着する。その後アルミナの保護管に

通され通電断熱シールド・主ヒーター・4重断熱シールドに設けられた導入孔を通して炉の外部に引き出される。

通電断熱シールドへの接着はスポット溶接により行う。熱電対の脚はアルミナの絶縁間に通され、シールドの長手方向に沿って引き出される。

試料、通電断熱シールドの熱電対は基準接点（氷点式基準接点）で銅線に接続し、後述のマイクロボルトメーターに入力する。

尚、熱電対の較正は JIS の規準熱起電力表（JIS C1602）により行う。

1600 K 以上の測定には、3000 K までの温度範囲で使用することができるタングステン-レニウム熱電対（+脚：レニウム 5%を含むタングステンレニウム合金、-脚：レニウム 26%を含むタングステンレニウム合金）と放射温度計を併用する。このタングステン-レニウム熱電対は非常に酸化し易く、白金-ロジウム系の熱電対のようにアーク溶接により作製することは不可能である。したがって、両脚をタンタルの薄片にスポット溶接することにより熱電対を作製する。このようにして作製したタングステン-レニウム熱電対を Fig. 1.5 に示す。これは先端のかなり大きな、応答性のわるいものである。そこで放射温度計によってパルス加熱による温度上昇分を測定、またタングステン-レニウム熱電対によってパルス加熱前の基準温度を測定することで、幾何学的条件および試料の放射率の較正を毎回行う。熱電対の較正は、ASTM の規準熱起電力表（ASTM E988）を用いて行う。

降下電圧を測定するための端子

1600 K までの降下電圧測定端子には、直径 0.20 mm の白金線およびロジウム 30%を含む白金ロジウム合金線を用いる。1600 K 以上の降下電圧測定端子には、直径 0.30 mm のタンタル線を用いる。試料への取り付け方法は、試料に端子と同じ径の穴を開けそこに差し込む、もしくは試料表面に円周に沿って溝を彫りそこに巻きつけ、その上から無機接着剤で固定する。熱電対同様、アルミナの保護管に通され通電断熱シールド・主ヒーター・4重断熱シールドに設けられた導入孔を通して炉の外部に引き出される。

試料通過電流を電圧に変換する標準抵抗

試料通過電流を求めるための標準抵抗は、0.01, 0.1, 1, 10 Ω (横河電機株式会社製) の4種類から適切なものを選択して用いる。

起電力, 電圧値の増幅器

増幅器にはマイクロボルトメーター (AM1001, 大倉電気株式会社製), およびアイソレーションアンプ (LX444, 株式会社東京無線製) を使用する。熱電対の出力電圧は AM1001, LX444 を用いて約 4×10^4 倍に増幅され, 降下電圧および標準抵抗端子間電圧は LX444 を用いて 1 ~10 倍に増幅される。AM1001 にはオフセット機能が備わっており, これを利用することでパルス加熱による温度上昇分を有効に増幅させることができる。

その他の計測機器

その他の計測機器として次のものがある。

- ・ 熱電対起電力測定用のデジタルマルチメーター (株式会社アドバンテスト製)
- ・ 測定したデータの A / D 変換および記録用のトランジェントコンバータ (TCDC-12-8000E, 理研電子株式会社製)
- ・ 解析用コンピューター (PC-9821 Xp, NEC 製)

1.2.3 制御系

直接加熱パルス熱量計は高温測定装置であり, 試料および雰囲気温度を加熱・制御する電源装置が必要である。また, パルス加熱には電源装置とともにパルスの制御を行う部分が必要となる。

さらに試料, 設備の酸化反応による消耗を避け, 同時に熱伝導, 対流熱伝達による熱損失を防ぐために, 高真空を達成・維持する真空ポンプが必要となる。

制御系は大別して次のように分類できる。

- ・ 電源装置
- ・ パルス電流制御回路
- ・ 真空ポンプ

電源装置

電源装置はヒーター用電源、パルス加熱用電源に分類される。さらにヒーター用電源は主ヒーター用、補助ヒーター用に分けられ、パルス加熱用電源は試料用、通電断熱シールド用に分けられる。

加熱性能との兼ね合いから、主ヒーターに用いるタンタル線は2～3 mの長さとなる。その結果、高温では全体の電気抵抗が30 Ω前後となり、例えば1500 Wの出力を得るためには200 V以上の電圧が必要となる。このため主ヒーター用電源には定格出力0～250 V, 0～10 Aの直流安定化電源（NH-25010C, スタビライザー株式会社製）を用いる。尚、主ヒーター用電源の出力は、外部に取り付けた温度コントローラー（EC2700A, 大倉電気製）によって制御される。

補助ヒーター用の電源は主ヒーターと同様、抵抗値と必要な電力との関係から定格出力0～120 V, 0～10 Aの直流安定化電源（NH-12010C, スタビライザー株式会社製）を用いる。

試料のパルス加熱用電源についても同様で、試料の電気抵抗に応じて定格出力の異なる電源（NT-20, NC-150M, NC130M, スタビライザー株式会社製）を選択して用いる。

通電断熱シールドのパルス加熱には100 Aを超える大電流が必要となる。これまでは定格電圧6 Vの鉛蓄電池（ユアサ電器株式会社製）を並列に10個つないで使用していたが、本研究では10 V-300 Aの電源装置（松定プレジジョン株式会社製）を採用した。

パルス電流制御回路

パルス制御回路は1つのパルスに対してその時間幅の制御を行い、スイッチに指令を出すと同時に、トランジェントコンバータに対してデータの記録時刻を指令するなどの役割を果たす。スイッチ回路に関しては測定において十分な精度を持つために、昇温・測定時間幅に対し十分に動作時間幅が充分に短いことが求められる。その回路概略図をFig. 1.6に示す。

真空ポンプ

真空ポンプはターボ分子ポンプ (PT151, LEYBOLD 社製), 油回転ポンプ (D4B, LEYBOLD 製) の 2 段構成となっている。ターボ分子ポンプは真空容器と直結され, ターボ分子ポンプと油回転ポンプは内径 45 mm, 長さ 1000 mm のフレキシブルチューブで接続されている。

1.3 測定方法の概要

ここで実際に熱容量測定がどのように行われるかについて簡単に述べる。

まずポンプで容器内を真空雰囲気とし、試料が目的の温度で定常になるように主ヒーターと軸ヒーターの出力を調整する。次に試料と通電断熱シールドの温度上昇幅が等しくなるようにそれぞれの直流電源装置の出力を調整する。現在のところこの調整については、レコーダーに記録された試料とシールドの起電力変化を参考にして手動により行う。

試料および通電断熱シールドの温度が定常であることを確認した後、パルス電流を0.2～1秒間通電して温度を2～5 K程度昇温させる。パルス通電加熱後、試料用熱電対と通電断熱シールド用熱電対の起電力変化、降下電圧測定端子間の電位差、標準抵抗端子間の電位差がトランジェントコンバーターに記録される。

降下電圧測定端子間部分の熱容量 C_{P0} は次のように計算される。

$$C_{P0} = \frac{Q}{\Delta T_s} \quad (1.5)$$

ここで Q は、

$$Q = \sum \frac{V_t V_{st}}{R_{st}} \Delta t \quad (1.6)$$

V_t : 降下電圧測定端子間の電位差

V_{st} : 標準抵抗端子間の電位差

R_{st} : 標準抵抗の抵抗値

Δt : パルス通電時間

として計算される。

パルス通電前の定常値のデータを最小自乗法によりパルスオフ時まで直線外挿し、起電力から温度 T_0 を計算する。パルスオフ後の温度下降曲線から適当な時間幅を選んでその間のデータを最小二乗法によりパルスオフ時まで直線外挿し、パルスオフ時まで外挿された両直線間の距離から温度変化 ΔT_s が計算され

る。またこの際の試料温度は $T_0 + 1/2 \Delta T_s$ とする。
 試料 1 モル当たりの熱容量 C_p は比例配分により

$$C_p' = \frac{M}{m \times L_t / L} \times C_{p0} \quad (1.7)$$

M : 試料 1 モルあたりの重量

m : 試料全体の重量

L_t : 電圧測定端子間の距離

L : 試料全長

とする。また、電気伝導率 σ は平均値として次のように計算する。

$$\sigma = \frac{L_t}{S} \cdot \frac{\sum \frac{V_{st}}{V_t R_{st}}}{n} \quad (1.8)$$

S : 試料断面積

n : データ点の数

測定後試料を取り出し、試料に取り付けた熱電対、降下電圧測定端子、および接着剤の質量を量る。パルス通電加熱の際にはこれらの部分を加熱するために投入された熱量の 1 部が失われたと考え、次のように補正を行う。

$$C_p = C_p' \times \left(1 - \frac{n_1 C_1 + n_2 C_2 + \dots}{Q} \right) \quad (1.9)$$

ここに、右辺の括弧内第 2 項は補正分であり、 n, C はそれぞれ付着物のモル数、熱容量を表す。また添字番号は付着物の種類を示す。

1600 K 以上での測定

1600 K 以上での測定における違いは温度測定の手法である。装置概要の項でも述べたがタングステン-レニウム熱電対と放射温度計を併用する。

放射温度計は、測定物体の表面から放出される熱放射を計測して、物体表面の温度情報を得る装置である。放射温度計は単色放射温度計、部分放射温度計、2色放射温度計などがあるが、直接加熱パルス熱量計において使用しているのは単色放射温度計である。

熱放射のエネルギーは、物体が完全黒体の場合、その分光放射輝度 $L(\lambda, T)$ と温度 T との関係はプランクの放射則によって次式で表される。

$$L(\lambda, T) = \frac{2c_1}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) - 1} \quad (1.10)$$

ここに、 λ は物体から発散する放射の波長、 c_1 、 c_2 は放射の第1定数および第2定数と呼ばれ、次式で表される物理定数である。

$$c_1 = c^2 h = 5.9548 \times 10^{-17} \quad [\text{W} \cdot \text{m}^2]$$
$$c_2 = \frac{ch}{k} = 0.014388 \quad [\text{m} \cdot \text{K}]$$

ただし、 c は真空中の光速 ($c = 2.997924 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)、 h はプランク定数 ($h = 6.6256 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)、 k はボルツマン定数 ($k = 1.38054 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$) である。放射温度計はその種類によって様々な検出器を用いて放射輝度を電圧に変換し、予め較正された温度と出力電圧の関係から物体の温度を測定する装置である。

直接加熱パルス熱量計で用いる放射温度計 (OEP-PM-650: 東京光学機械株式会社製) は、実効波長 $0.65 \mu\text{m}$ の単色型で、黒体定点を用いて温度と出力電圧の関係が次式で較正されている。

$$E = C \cdot \exp\left(-\frac{c_2}{AT+B}\right) \quad (1.11)$$

$$A = 0.6483 \times 10^{-6} \quad [\text{m}]$$

$$B = 0.25 \times 10^{-5} \quad [\text{m}\cdot\text{K}]$$

$$C = 0.18170 \times 10^6 \quad [\text{V}]$$

試料によっては温度とともに放射率は大きく変化する。そこで、目的の温度において熱電対の起電力から求められた温度とその時の放射温度計の出力電圧を式(1.12)に代入し、放射率と形態係数の積 $\varepsilon \cdot F$ を求める。パルス加熱前後において $\varepsilon \cdot F$ は一定であるとして、パルス加熱後の放射温度計の出力電圧とともにこれを再び式(1.12)に代入することでパルス加熱後の温度を求める。そして、パルス加熱前の温度との差をとることで温度上昇幅を決定する。この方法では、各測定点において $\varepsilon \cdot F$ の較正を行っている。

$$E = \varepsilon \cdot F \cdot C \cdot \exp\left(-\frac{c_2}{AT+B}\right) \quad (1.12)$$

ε : 試料の放射率

F : 形態係数

1.4 設計理論

直接通電加熱方式によって試料を一様に昇温させるためには、ある程度の長さを持った円柱状の試料が必要である。これに、通電断熱シールド（便宜上、本節では以下シールドと呼ぶ）を加えた系は Fig. 1.7 に示すような形状となる。測定における投入熱量を容易に算出・解析するために、パルスは電圧・電流が一定となるようにする。パルスの形を Fig. 1.8 に示す。

測定においては断熱状態を実現するため、試料・シールドを同時にパルス加熱し、それらの昇温幅が同じになるように電力を調節する。温度測定に熱電対を用いる場合、パルス加熱中および加熱直後は熱起電力が不安定となり測定が困難であるので、Fig. 1.9 に示すように、パルス加熱終了後ある時間が経過した時点からパルスオフ時へ外挿して、試料の昇温幅を決定する。

このように測定をする場合、次のような 3 種類の誤差が生じると考えられる。第 1 に、試料とシールドの昇温幅が同一であっても、熱輸送が外側へ向かって起こるために、通電している間は外側のシールドの方が高温であることが考えられる。このため、シールドから試料へ Fig. 1.9 の斜線で示した温度差によって熱の流入が起こり、これが誤差となって現れる。

第 2 に、試料とシールドの温度上昇幅が完全には一致していないことで誤差が生じる。

第 3 に、外挿の任意性による誤差が存在する。

これらの誤差を定量的に検討するために、試料とシールドの間の熱収支を考える^[3,4]。

まず試料についての熱収支は以下の式で与えられる。

$$\pi r_s^2 l \cdot C_s \cdot \frac{dT_s}{dt} = Q_s' - 2\pi r_s l \cdot h_s (T_s - T_{SH}) \quad (1.13)$$

r_s : 試料半径

l : 試料・シールドの長さ

C_s : 試料の熱容量

Q_s' : 試料投入熱量

h_s : 試料-シールド間の熱通過係数

T_s : 試料の温度

T_{SH} : シールドの温度

ここに、左辺は試料の昇温に使われる熱量、右辺第 2 項は熱損失を表す。し

たがって、試料単位体積あたりの熱収支は式(1.13)を変形して、

$$C_s \cdot \frac{dT_s}{dt} = Q_s - k_s(T_s - T_{SH}) \quad (1.14)$$

ただし、 $Q_s = \frac{Q_s'}{\pi r_s^2 h}$ 、 $k_s = \frac{2h_s}{r_s}$ とする。

同様にシールドについての熱収支を考える。

$$2\pi r_{SH} d \cdot l \cdot C_{SH} \cdot \frac{dT_{SH}}{dt} = Q_{SH}' + 2\pi r_s l \cdot h_s (T_s - T_{SH}) - 2\pi r_{SH} l \cdot h_{SH} (T_{SH} - T_H) \quad (1.15)$$

r_{SH} : シールドの半径

C_{SH} : シールドの熱容量

Q_{SH}' : シールド投入熱量

h_{SH} : シールド-ヒーター間の熱通過係数

T_H : ヒーターの温度

d : シールドの厚さ

ここに、 d は r_{SH} に比べて十分に小さいものとする。ここに、左辺はシールドの昇温に使われる熱量、右辺第2項は試料から得た熱量、第3項は外部への熱損失を表す。両辺を試料の体積で割ると、

$$\frac{2r_{SH}d}{r_s^2} C_{SH} \cdot \frac{dT_{SH}}{dt} = \frac{2r_{SH}d}{r_s^2} Q_{SH}' + k_s(T_s - T_{SH}) - k_{SH}(T_{SH} - T_H) \quad (1.16)$$

ただし、 $Q_{SH}' = \frac{Q_{SH}'}{2\pi r_{SH} d \cdot l}$ 、 $k_{SH} = \frac{2r_{SH} h_{SH}}{r_s^2}$ とする。

次に、一種の熱通過係数である k_s , k_{SH} について考える。簡単のため表面からの熱輻射および気体の熱伝導の寄与のみを考えると、 k_s , k_{SH} は次のように表すことができる。

$$k_s = \frac{2}{r_s} \sigma \frac{\varepsilon_s \cdot \varepsilon_{SH}}{\varepsilon_{SH} + (r_s/r_{SH})(1 - \varepsilon_{SH})\varepsilon_s} \cdot 4T_H^3 + \frac{2\lambda}{r_s^2 \ln(r_{SH}/r_s)} \quad (1.17)$$

$$k_{SH} = \frac{2r_{SH}}{r_s} \sigma \frac{\varepsilon_{SH} \cdot \varepsilon_H}{\varepsilon_{SH} + (r_{SH}/R)(1 - \varepsilon_H)\varepsilon_{SH}} \cdot 4T_H^3 + \frac{2\lambda}{r_s^2 \ln(R/r_{SH})} \quad (1.18)$$

σ : ステファン・ボルツマン定数

ε_s : 試料の放射率

ε_{SH} : シールドの放射率

ε_H : ヒーターの放射率

λ : 気体の熱伝導率

R : ヒーターの半径

ここに、右辺第1項は熱輻射の寄与であり、第2項は熱伝導による寄与である。ただし、 $T_s \gg T_s - T_{SH}$, $T_{SH} \gg T_{SH} - T_H$ と考えると、

$$T_s^4 - T_{SH}^4 \doteq 4T_H^3(T_s - T_{SH}) \quad (1.19)$$

$$T_{SH}^4 - T_H^4 \doteq 4T_H^3(T_{SH} - T_H) \quad (1.20)$$

とした。

これらの式に適当な数値を与えて解を求めれば温度変化を求めることができる。ここに、パルス通電中は Q_s , Q_{SH} に一定の値を与え、通電後は0とする。さらに次の値を仮定する。

$$\varepsilon_s = 1.0 [-]$$

$$\varepsilon_{SH} = \varepsilon_H = 0.3 [-]$$

$$R_{SH} = 1.5 [\text{cm}]$$

$$d = 0.03 [\text{cm}]$$

$$C_s = C_{SH} = 3.5 [\text{Jcm}^{-3}\text{K}^{-1}]$$

温度を2 K程度上昇させるものとし、パルスの時間幅をパラメーターとすれば Q_s , Q_{SH} を r_s に応じて決定することができる。この場合、前述の第1の理由による誤差を0.5%以下にするものとするれば、および温度 $T(=T_H)$ によってパルスの時間幅に対する制限が求められる。これについて計算した結果をTable 1.1に示す。

Table 1.1 パルスの時間幅の最大値 (単位 : s)

$2r_s(\text{mm}) \backslash T(\text{K})$	1400	1600	1800	2000
1	1.0	0.6	0.4	0.3
3	2.1	1.4	0.9	0.6
5	2.7	2.0	1.4	0.9
7	3.5	2.6	1.8	1.2

次に前述第2の理由, すなわち試料の温度上昇幅 ΔT_s とシールドの温度上昇幅 ΔT_{sh} の差がどの程度許容されるかを考える. 前述 C_s の測定誤差を0.5%以下にするものとするれば, $|\Delta T_s - \Delta T_{sh}| / \Delta T_s$ の最大値を求めることができる. 計算結果をTable 1.2に示す.

Table 1.2 試料・シールドの昇温幅の差に対する制限

$2r_s(\text{mm})$	$ \Delta T_s - \Delta T_{sh} / \Delta T_s (\%)$
1	2
2	3
5	4
7	5

最後に前述第3の理由による誤差を考える. 式(1.6), (1.8)の $Q_s = Q_{sh} = 0$ として, 温度下降曲線から外挿による誤差が0.5%以内になるような測定開始までの最大時間を求める. Table 1.3に計算値を示す.

Table 1.3 パルス終了から測定終了までの最大時間 (単位 : s)

$2r_s(\text{mm}) \backslash T(\text{K})$	1000	1250	1500	1750	2000
1	0.24	0.14	0.008	0.05	0.03
3	1.3	0.74	0.44	0.3	0.2
5	3.3	1.8	1.2	0.8	0.5
7	10	5.4	3.6	2.4	1.5

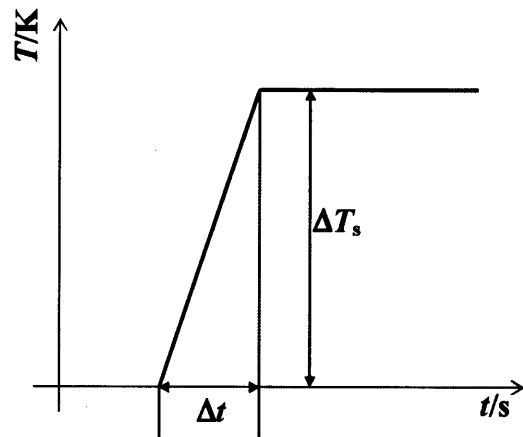


Fig. 1.1 試料の温度変化と測定時間

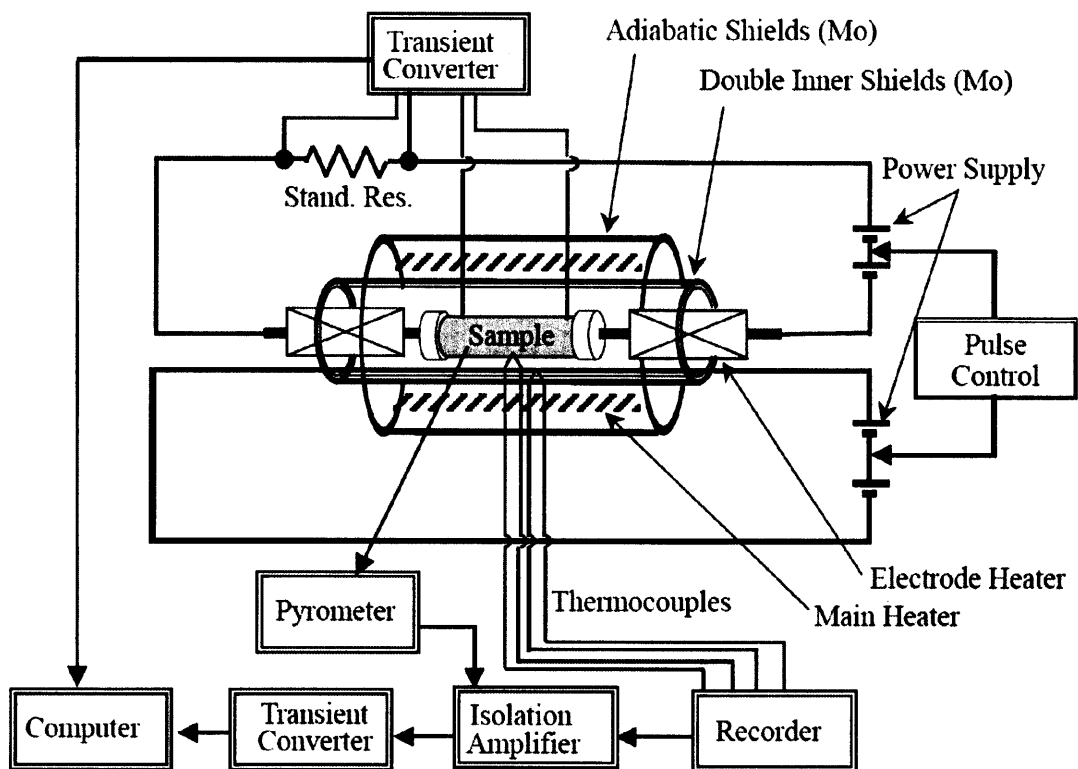
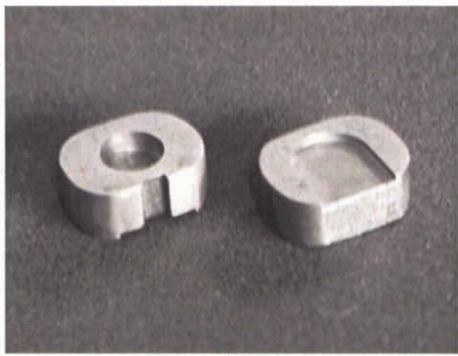
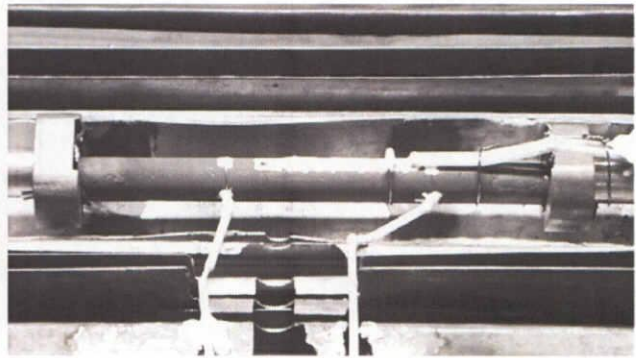


Fig. 1.2 直接加熱パルス熱量計の概念図

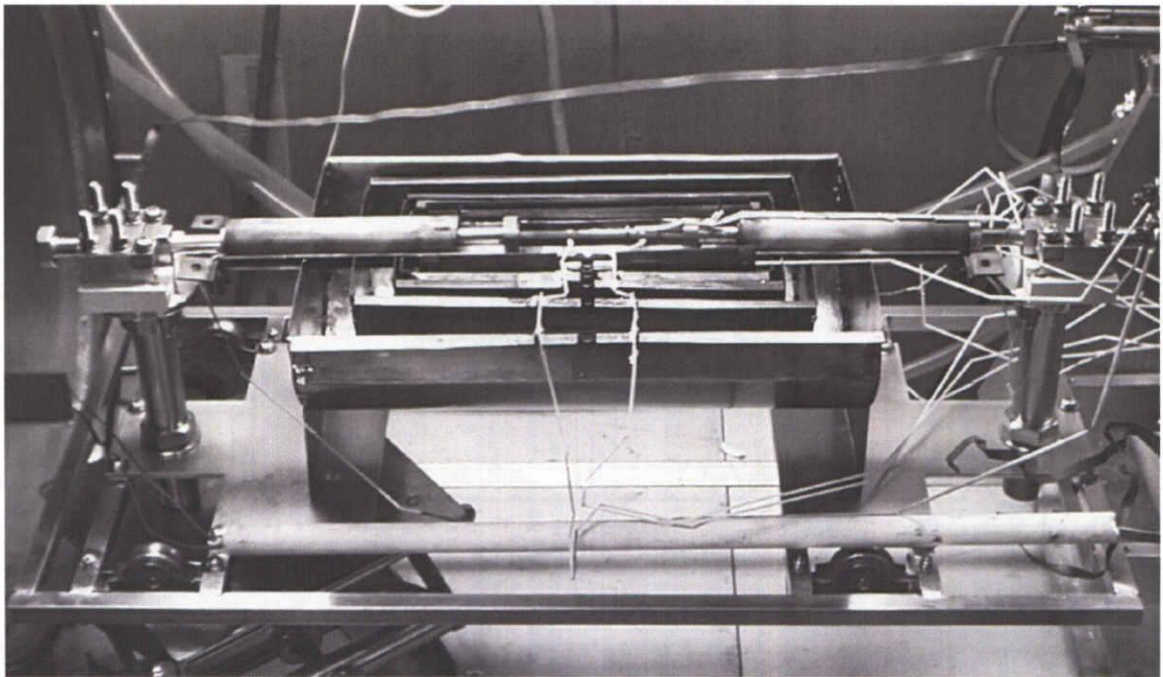


(a) 試料ホルダー



(b) 試料セッティング図

Fig. 1.3 試料ホルダー



100 mm

Fig. 1.4 試料周辺の全体

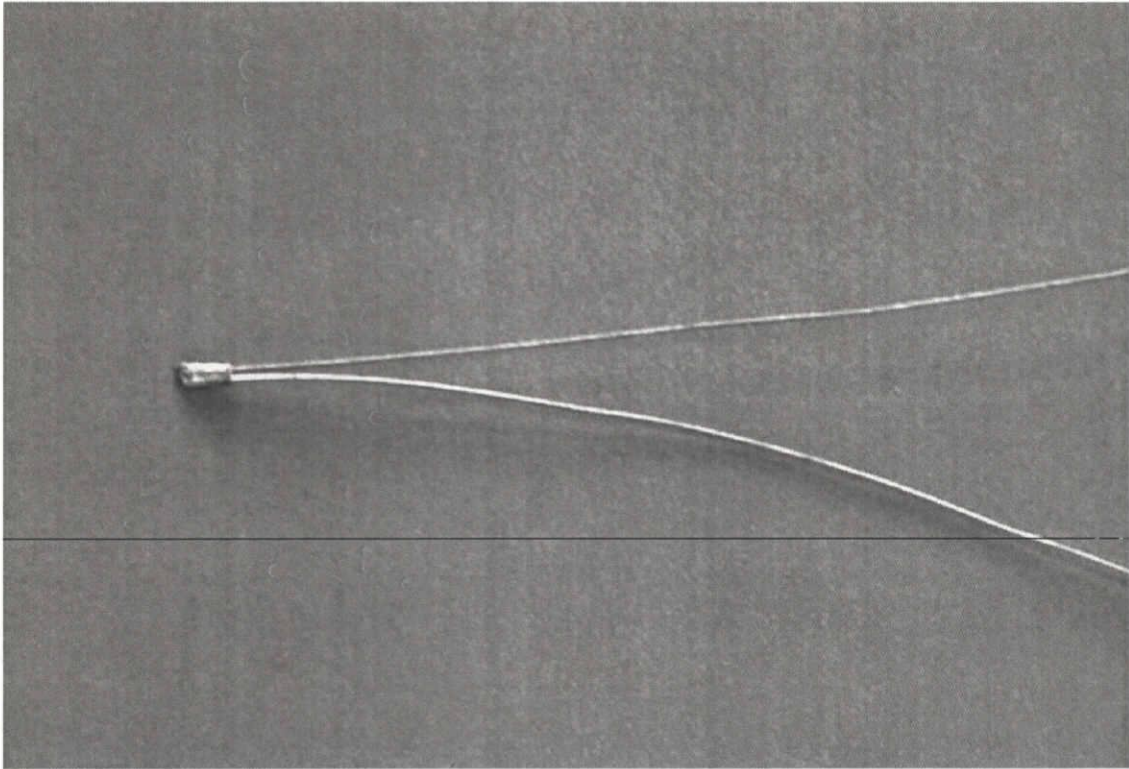


Fig. 1.5 タングステン-レニウム熱電対
(测温接点の大きさは1 mm × 3 mm 程度)

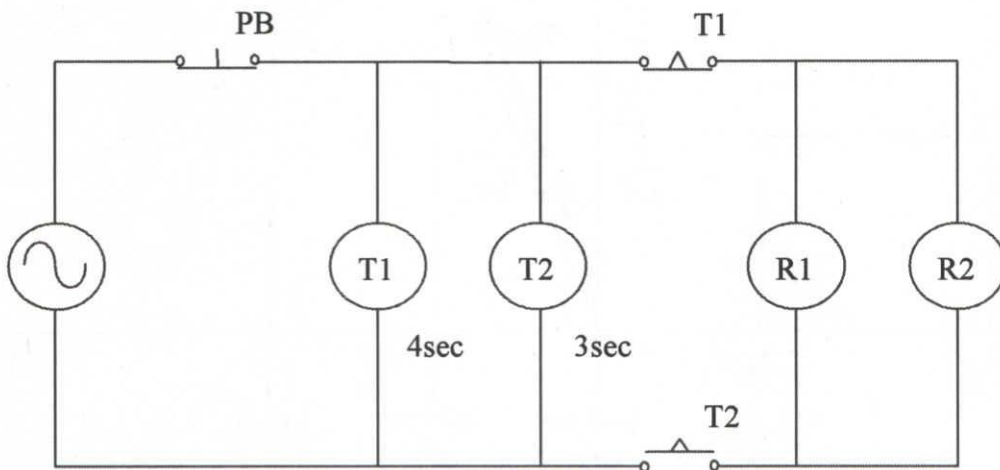


Fig. 1.6 パルス・スイッチ制御回路概略図.
Tはタイマー, Rはリレー, PBは押しボタン示す.

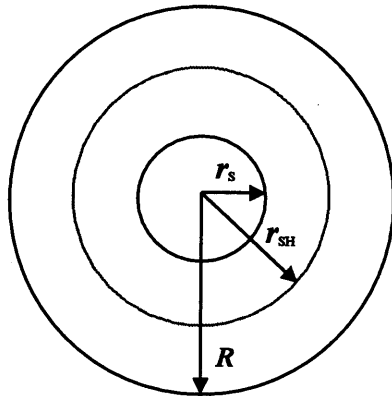


Fig. 1.7 試料，通電断熱シールド
および試料加熱用主ヒーターの配置図

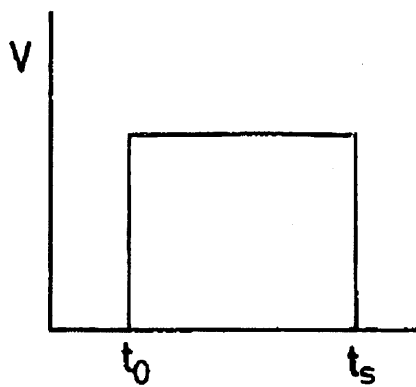


Fig. 1.8 パルスの形

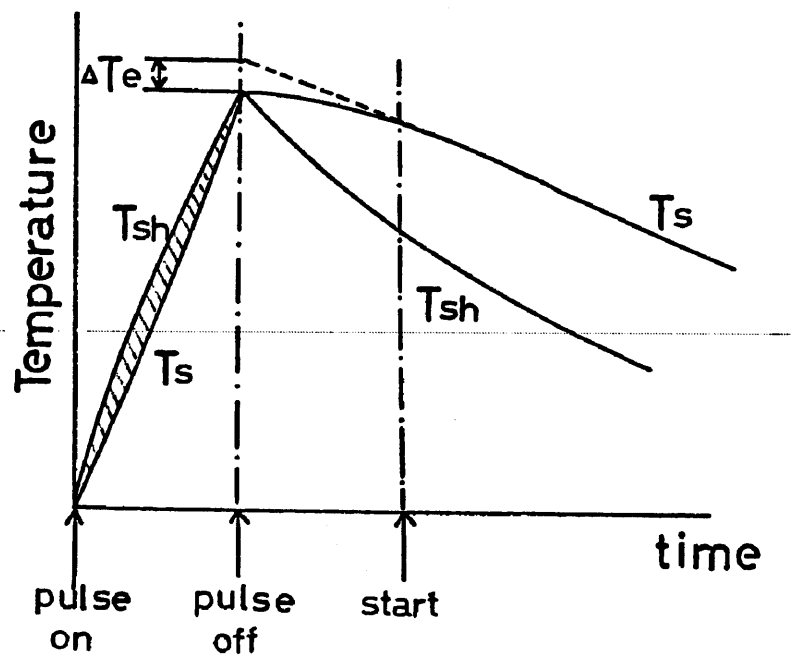


Fig. 1.9 試料と通電断熱シールドの昇降温曲線

第2章 実施項目及び結果

2.1 6波長放射温度計を用いた高温温度測定とハイブリット化

これまでの測定においては、1500K以上の高温域で短波長パイロメーターによる温度測定を行っていた。その原理は1章に示したとおりであるが、短波長の場合、試料によって放射率が異なるため、温度の絶対値が正しく測定できない。このため、タングステン-レニウム熱電対を用いて試料温度の絶対値を測定し、放射温度計の補正を行っていた。しかしながら、熱電対の誤差が数%と大きいと正確な温度の決定に難があった。

6波長放射温度計では、Hiernautら[5]やHoch[6]による解析から、15通りの波長間における放射率の関係を回帰計算することで、放射率と温度を決定できる。

2.1.1 装置概要

パイロメーターは東京光学機械製 MWPM-6-50100 を使用し、レンズで受けた光を光ファイバーで6つに分けて各波長(500,560,650,800,900,1000nm)の受光部に導入する。パイロメーターからの電圧をデータキャプチャー(グラフィック製 IF85)によって記録し、その後PCで処理を行った。装置概要をFig.2.1に示す。

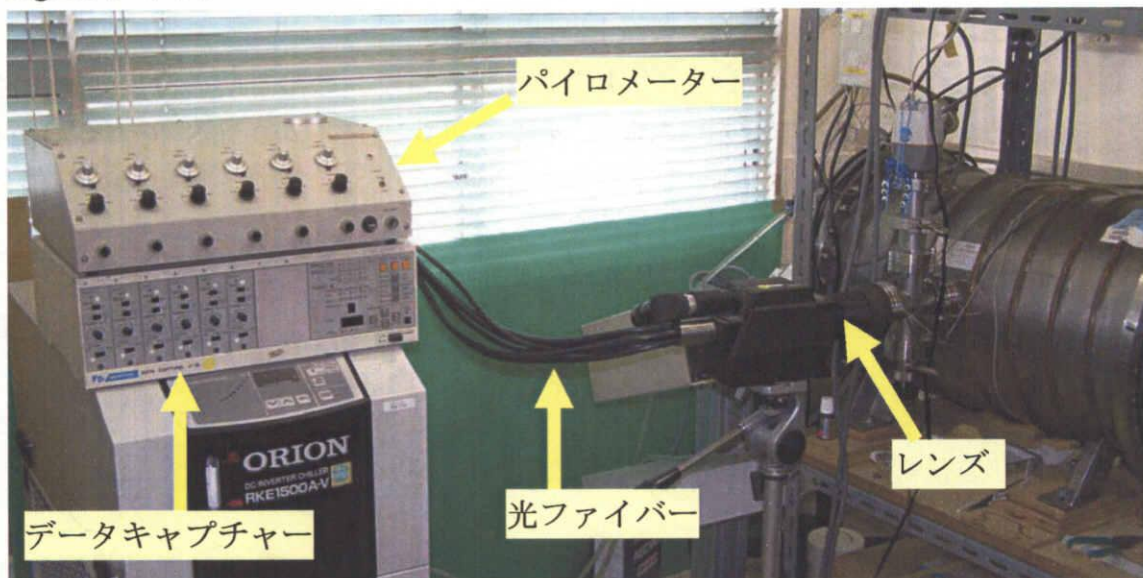


Fig.2.1 6波長放射温度計外観

2.1.2 6波長測定結果

Fig.2.2に各波長における温度と放射率の結果を示す。所々で若干大きなばらつきが見られた。

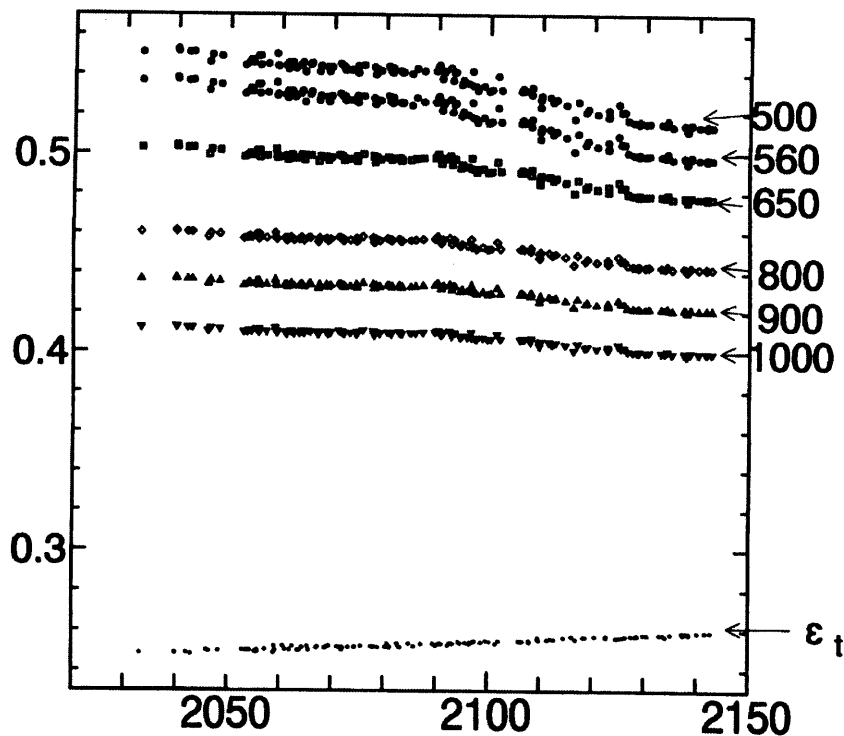


Fig2.2 各波長における放射率の温度依存性

Fig.2.2 から各波長の放射率を決定しタングステンの冷却時の温度変化を評価した。その結果を Fig.2.3 に示す。サンプリングタイム 0.5mS でよく追従しているが 2100K 以下ではやや不規則な挙動を示した。また、温度の分解能は 2K 程度であった。

以上の結果から 6 波長放射温度計を使用する際の問題点として、

- ①放射率温度依存性を各試料について求める必要があり、その解析に時間がかかるため、そのためのシステムを構築する必要がある。
- ②時間に対する温度分解能がやや低いため温度上昇が 1K と小さい場合に熱容量評価の誤差が大きくなる。

今後の計画として、これまで高温測定に実績のある高速短波長放射温度計を温度変化測定に用い、多波長放射温度計を定常温度の計測に用いるハイブリッド測定系を構築することとした。

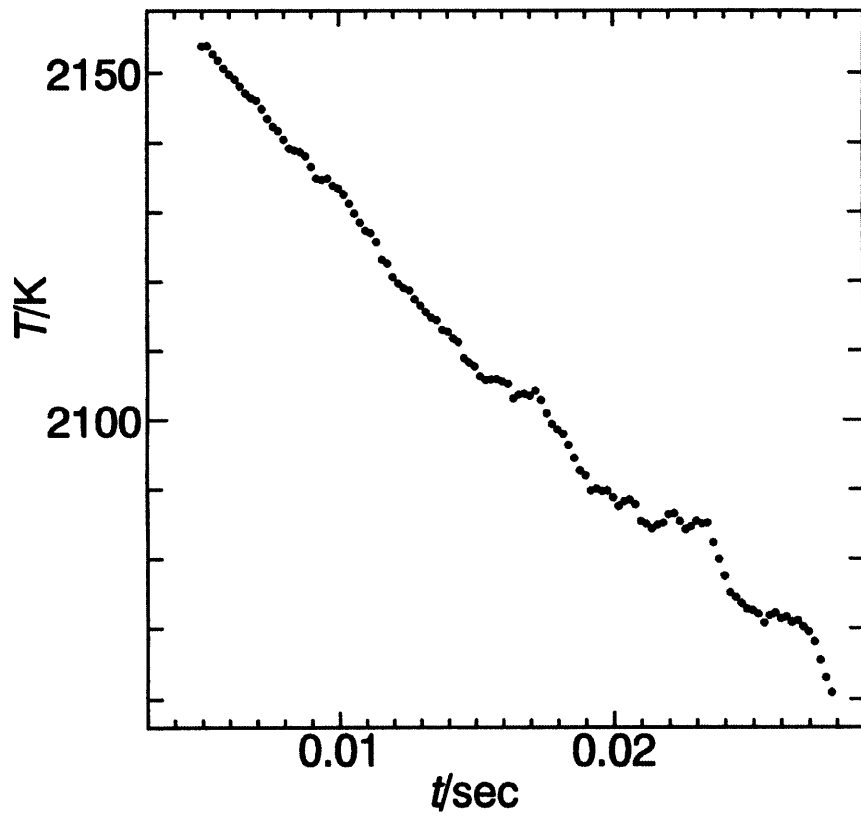


Fig.2.3 冷却曲线评价结果

2.2 黒鉛ヒーター使用による高温化

これまで、高温加熱時には Ta 線を用いたヒーターを使用していたが、Ta は参加しやすくもろいため、数回の使用で新品に交換する必要があった。そのため、今回カーボンコンポジットヒーターを使用することを検討した。カーボンコンポジットヒーターは一般的な黒鉛に比べ、高温における強度が高いため、以下のような利点がある。

- ① 薄くすることができるため加熱面積を確保しつつ断面積を減らし、電流を押さえることで電源の流用が可能である。
- ② 型抜きが可能であり様々な形状が可能である。

ただし、平面形状のみという制約もある。

今回作製したヒーターを Fig.2.4 に示す。4 枚で試料を囲むように設置して試料を加熱した。ヒーターはこれまでの電源が使用できるよう抵抗値が調整してある。

このヒーターを使用して加熱試験を行ったところ 2100K までの昇温が十分可能であることが確認された。今後はヒーターの消耗を勘案しながら必要に応じて高温測定に供する予定である。

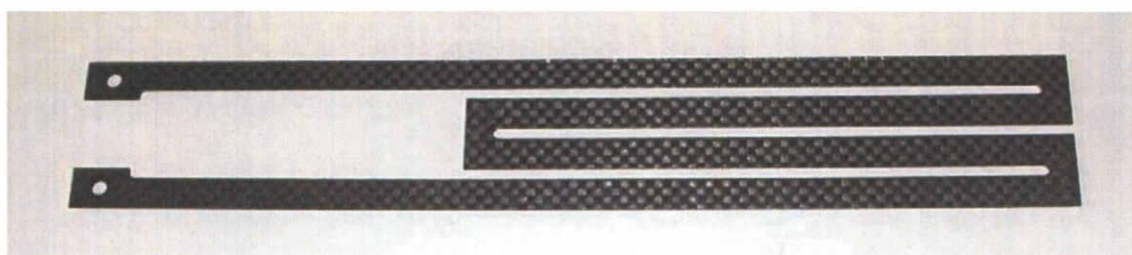


Fig.2.4 黒鉛ヒーター

2.3 高電気伝導度物質の測定

高い伝導性を持つ物質として、DHPCによる純鉄の熱容量測定を試みた。質量 11.1250 g, 長さ 72.3 mm, 直径 5.00 mm の円柱形の純鉄を室温 (25 °C) で測定した。熱電対は R-type 熱電対, 降下電圧測定端子には径 0.2 mm の Pt13%線を用いた。

通電加熱により得られた試料の温度変化を Fig.2.5 に示す。非常にゆっくりとした温度の立ち上がりを示し, 40 秒後においても明確な温度低下を示していない。通常の測定で得られる昇降温モデルを Fig.2.6 に示す。

原因として, 熱電対と試料の接触不良により正しく温度変化を検知できなかった可能性, および通電断熱シールドの発熱を検知している可能性を推察した。しかし前者はデジタルマルチメーターを用いた熱電対と試料間の導通から接触が確認され, 後者は通電断熱シールドに電流を流さない場合においても Fig.2.5 のような波形の再現性が得られた為に否定された。

Fig.2.7 に試料周辺の装置図を示す。Fig.2.7 中①で示した試料と Moホルダ間の抵抗を, 4 端子法を用いて測定した(Fig.2.8)。得られた傾きから①間の抵抗は $2.31 \times 10^{-2} \Omega$ であった。また熱容量の測定により得られた, 通電中の降下電圧測定端子間の電位差 V_p , および回路を流れる電流 I から求めた端子間の抵抗は $1.28 \times 10^{-4} \Omega$ であった。試料の降下電圧測定端子間の抵抗よりも試料と電極の接触部分の方が約 180 倍大きいことが分かる。発熱量は RI^2 で決定されるので, 試料と電極の接触部分では試料の 180 倍の発熱が行われていることが予想される。これまで DHPCでは導電率の高い物質として黒鉛の測定が行われている。今回測定された純鉄の室温における電気伝導度 $\log(\sigma)$ は 7.13 Sm^{-1} であった。これまで測定されてきた黒鉛よりも更に電気伝導度が高い物質といえる。このことから両端の電極との接触部分での抵抗が試料よりも大きな発熱を起こし, その熱が試料中央部まで伝わることで, 鋭い昇降温が行われなかったものと考えた。

通電中の降下電圧測定端子間の電位差 V_p は $6.14433 \times 10^{-3} \text{ V}$ と極端に低い値を示した。標準抵抗間の電位差から求めた回路を流れる電流 I , 通電時間 t , 試料の mol 数 n , 鉄の室温における熱容量 C_p の文献値[7], および降下電圧測定端子間距離 L_t と試料の全長 L を用いて, 予想される試料の温度上昇 ΔT を計算すると

$$\begin{aligned}
\Delta T &= \frac{V_t \cdot I \cdot t}{n \frac{L_t}{L} \cdot C_P} \\
&= \frac{6.14433 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot 47.9997 \text{ A} \cdot 1 \text{ sec}}{\left(\frac{11.1250 \text{ g}}{55.847 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{34.2 \text{ mm}}{72.3 \text{ mm}} \right) \cdot 24.978 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \\
&= 0.1253 \text{ K}
\end{aligned} \tag{2-1}$$

という値が得られた。通常の通電加熱では数 K の温度上昇を狙う為、低い値であると言える。純鉄試料の電気抵抗が低いため、大きな電流を流してもジュール熱による発熱が小さいことがわかる。

Fig.2.5 の電流印加直後について、拡大したものを Fig.2.9 に示す。通電前のベースラインと通電直後の起電力差から ΔT を求めると 0.1143 K であった。これは式 (1) により求めた ΔT と大きなずれのない値である。この方法により鉄試料においても、ある程度の精度でならば試料の温度上昇を検知できるとわかった。ただし冷却曲線に通電終了時まで直線を外挿する方法と比べ、外挿の任意性による誤差が大きくなるものと予想される。

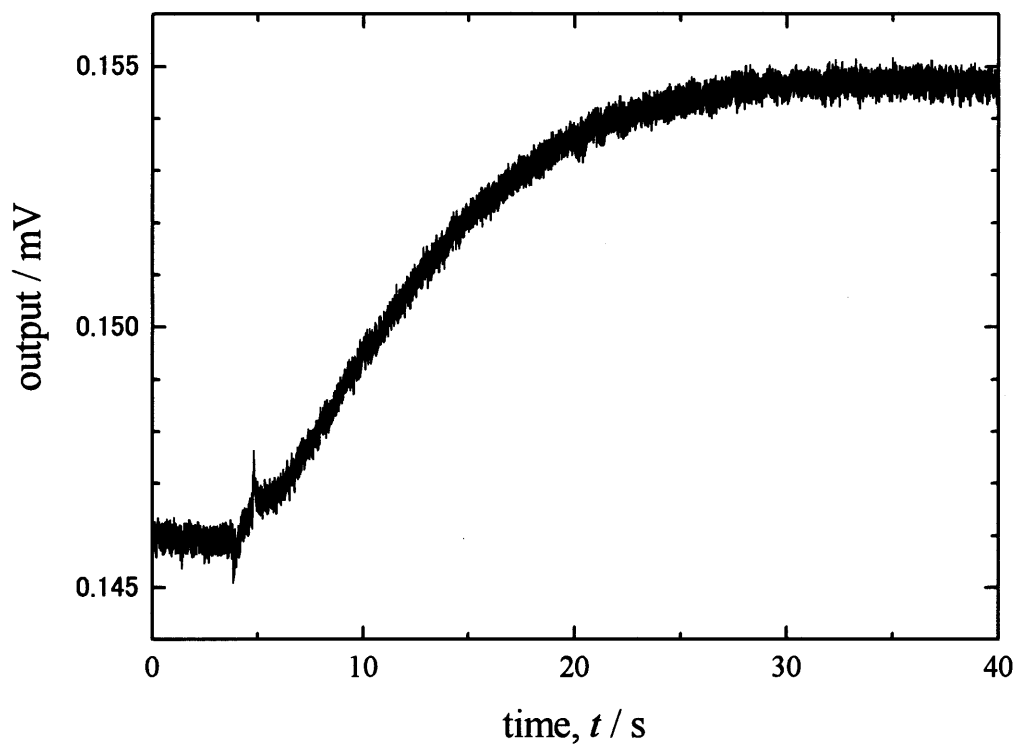


Fig.2.5 純鉄の測定による試料の温度変化

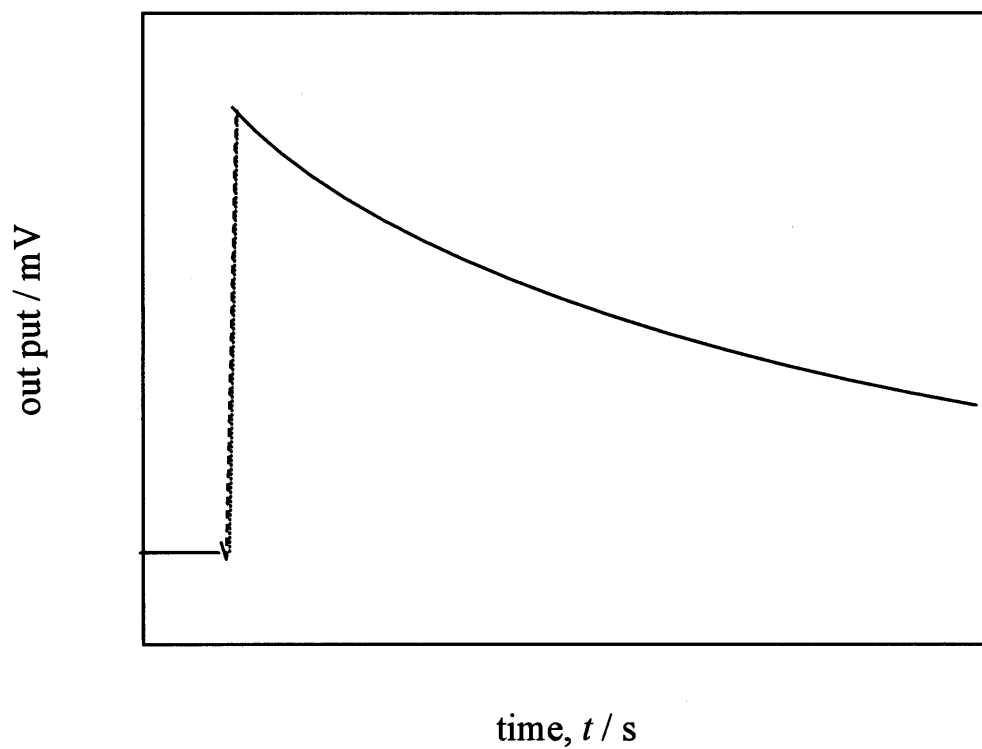


Fig.2.6 通常の昇降温曲線モデル

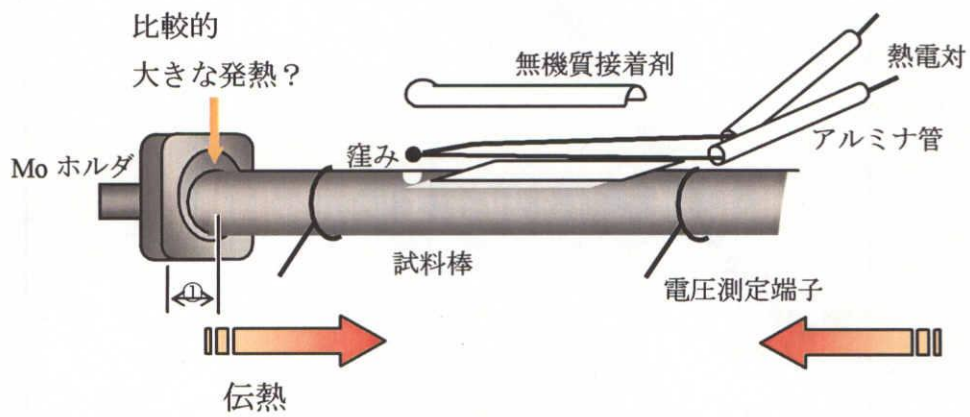


Fig.2.7 試料周辺の装置図

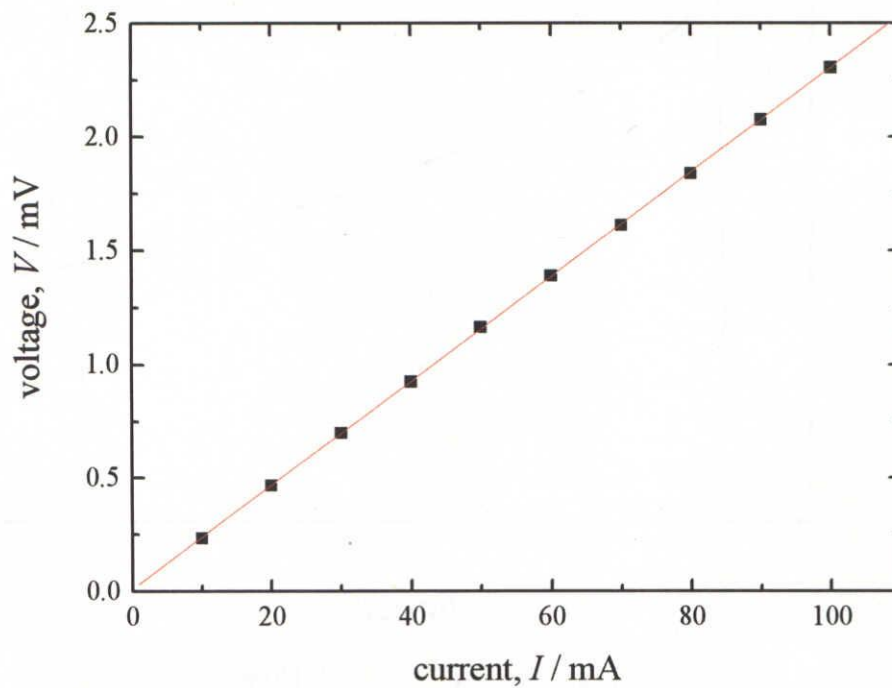


Fig.2.8 4端子法による抵抗の測定

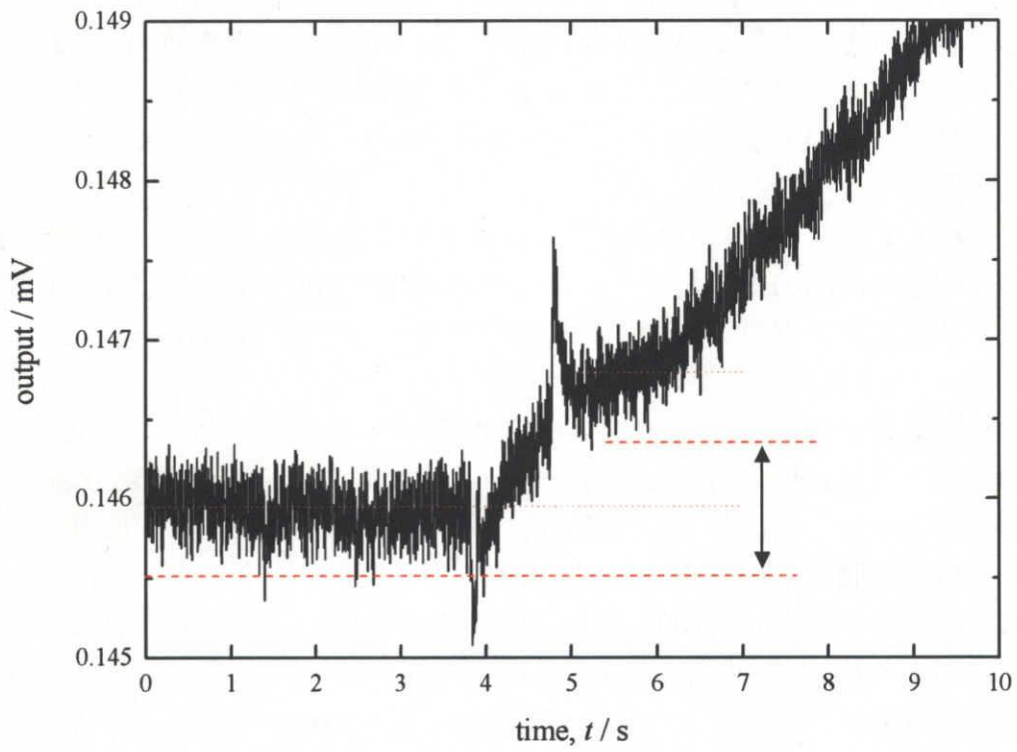


Fig.2.9 純鉄の測定による試料の温度変化 (拡大図)

2.4 低電気伝導度物質の測定

低い伝導性を持つ物質としてSrZrO₃および添加物入りSrZrO₃試料の熱容量測定を試みた。SrZrO₃はプロトン導電体の母体として有名な物質であるが、一般的に絶縁体とされており、水蒸気雰囲気下でない電気伝導率に関する報告はPivovarovら[8]およびPoulsenら[9]によるもの程度と少ない。

SrZrO₃試料について熱容量測定を700 Kから1300 Kの温度範囲で行ったが、抵抗が大きい事でほとんど電流が流れなかった。降下電圧、標準抵抗間の電位差はノイズが激しく、測定プログラムによる印加熱量、電気伝導度の計算は出来なかった。またコンピュータ間の送信の際にデータが破損してしまい、詳しく議論する事ができなかった。

次にSrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-α}試料の熱容量測定を行った。熱電対はR型熱電対を使用し、降下電圧の測定にはPt/Rh13%線を用いた。この測定でも降下電圧、標準抵抗間のノイズが激しく測定プログラム上での計算は出来なかったが、Windowsによって計算を行った。

得られた結果をFig.2.10に示す。1000 Kから1200 Kの間に2つの熱異常ピークが確認できた。これは試料が斜方晶(*Pnma*)から斜方晶(*Cmcm*)そして正方晶(*I4/mcm*)へと相転移したことによるものと考えた。添加物を加えることで、母相と比べて相転移温度が高温側にずれた理由は、本研究では解明にいたらなかった。

同時に算出されたSrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-α}試料の電気伝導の測定結果をFig.2.11に示す。1050 Kから1200 Kの測定点では2から6Kの温度上昇が得られたが、670 Kの測定では最大の電源装置で試料に420 Vの電圧を印加しても0.128Kの温度上昇しか得られなかった。熱容量測定に必要な温度上昇が0.5K程度だと仮定すると、試料端子間に投入された熱量 Q が1060K付近の4分の1あれば測定に必要な温度上昇が得られると推察される。第1章で説明したように Q は端子間の降下電圧 V_T と回路全体を流れた電流 I の積により求められる。 $I=V/R$ であり、 V は最大の電源装置による420 Vを印加するとすれば、1050 Kから1200 Kで測定された電気伝導率の4分の1程度の電気伝導率までは測定が可能であるということになる。結果として、 10^{-2} Sm^{-1} 程度の導電率であれば測定可能であると考えた。

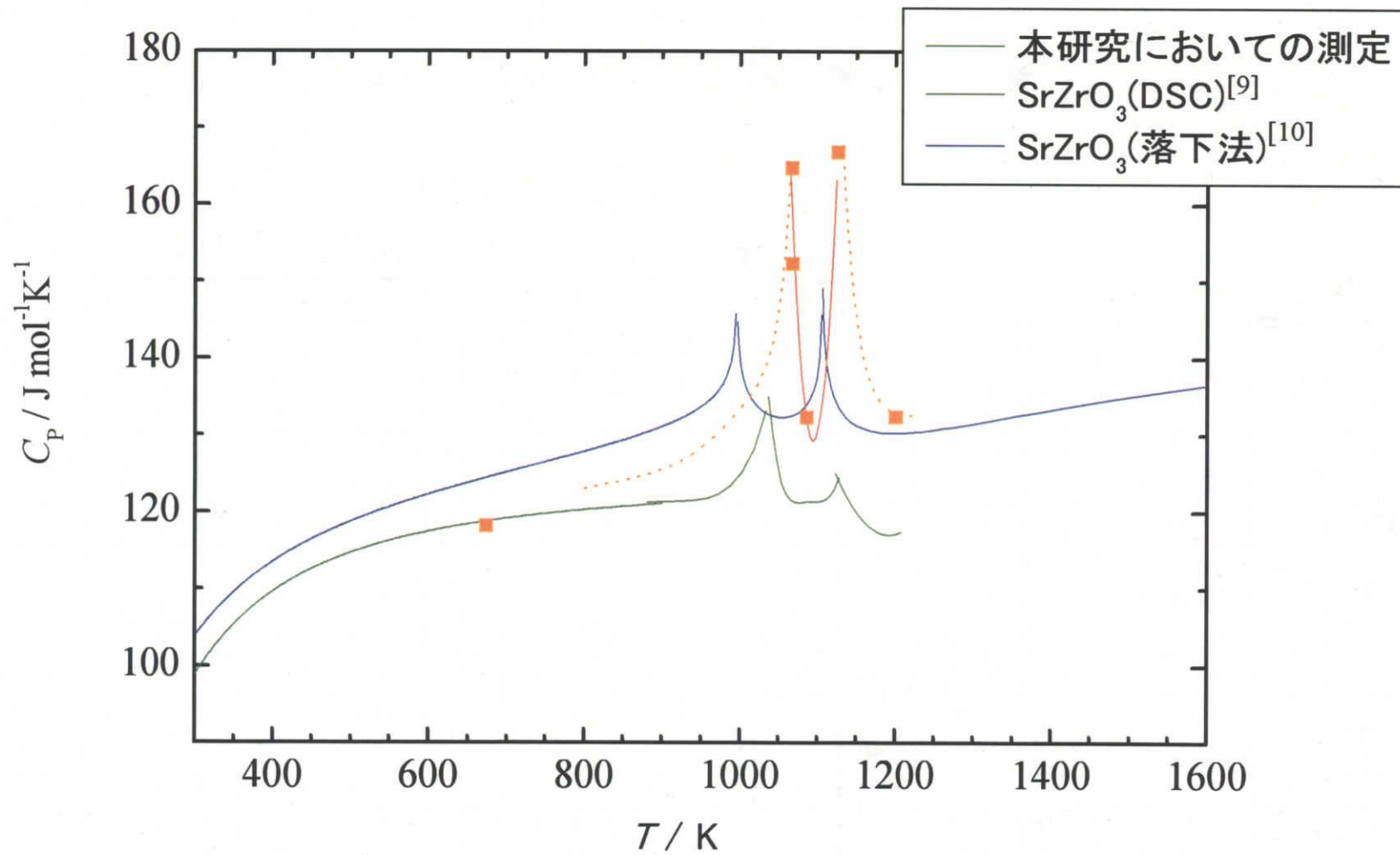
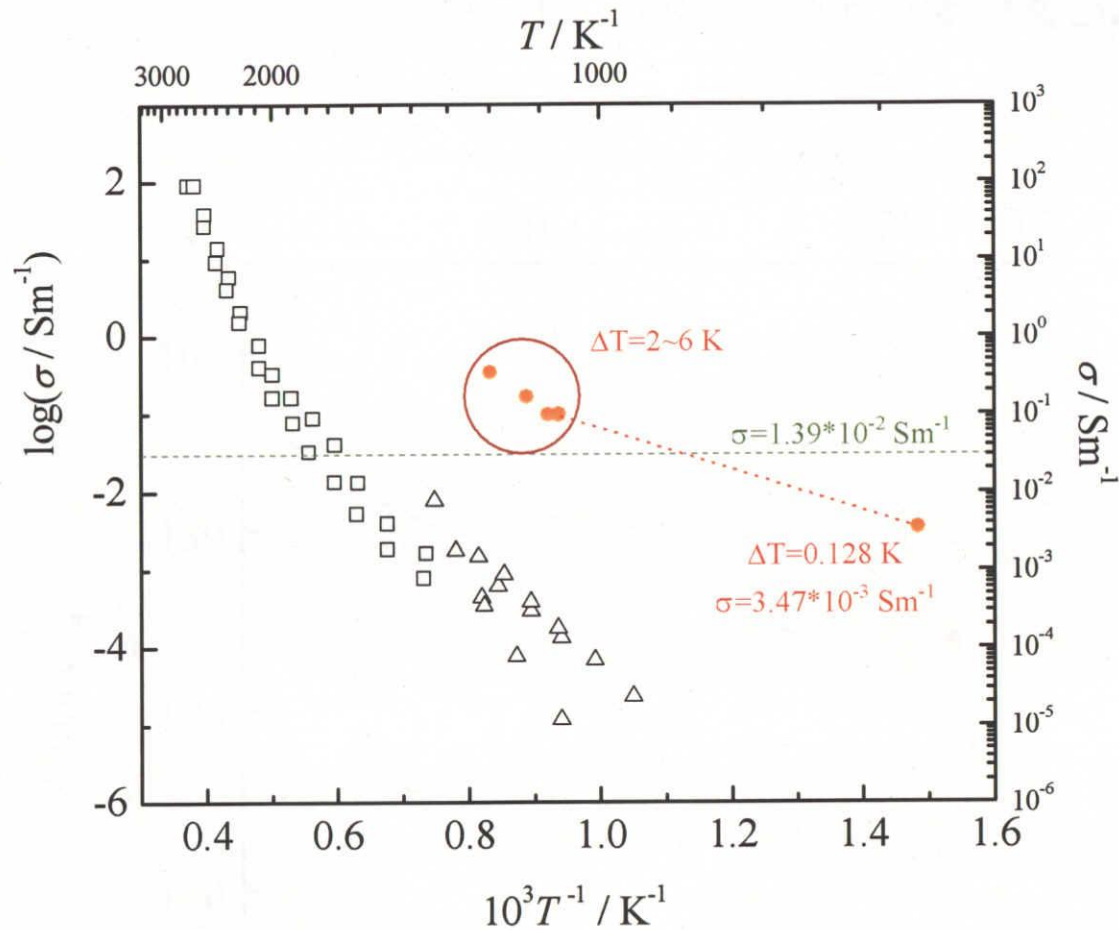


Fig.2.10 $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ の熱容量測定結果



- 本研究における測定
- SrZrO₃の電気伝導度^[8]
- △ SrZrO₃の電気伝導度^[9]

$$C_P = \frac{Q}{n \cdot \Delta T} = \frac{V \cdot I \cdot \Delta t}{n \cdot \Delta T}$$

$$= \frac{V_T \cdot \frac{V}{R} \cdot \Delta t}{n \cdot \Delta T}$$

Fig.2.11 SrZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-α}の電気伝導度測定結果

2.5 フィードバック温度制御による測定精度向上

これまで DHPC では通電断熱シールドの昇温電源として鉛蓄電池を用いていた。これは、通電断熱シールドに流す電流が百数十 A という大電流であるためであった。鉛蓄電池を並列に接続し粗い電流調整を行っていたが周囲温度、鉛蓄電池の充電状態等によって細かな調整が不可能であった。今回大電流を流せる直流電源（松定プレジジョン PR10-300）を整備し、常に安定した状態で細かい電流調整を行うことで、試料の昇温幅とシールドの昇温幅を等しく調整することが可能となった。

3章 まとめ

1. 6波長放射温度計を用いた高温温度測定

熱電対では温度測定が困難である 1500K以上の高温における温度測定を正確に行うため、6波長放射温度計をこれまでの単波長放射温度計と交換して温度計測を行った。1500K以上の温度では温度計測が行えることを確認したが、シグナルのばらつきや温度分解能の点から高精度単波長放射温度計との併用が必要であることが確認された。

2. 黒鉛加熱ヒーターによる長時間測定の達成

ヒータ素材をこれまでのタンタル線からリボン状黒鉛ヒーターに変更することを行った。発熱面積を増やすことで、ヒーター自体が加熱することを押さえることができるため、ヒーターの劣化を遅らせることができ、より高温での測定も可能となった。

3. 測定対象の拡大検討

これまで不明確であった測定できる試料の限界について検討を行った。導電率の非常に低い試料を用いて温度を上げつつ十分な温度上昇が得られる導電率を調査した。その結果 $2\sim 3 \times 10^{-3} \text{Sm}^{-1}$ ($400\sim 500 \Omega \text{m}$) 程度の導電率（抵抗率）であれば熱容量測定が可能であることが明らかとなった。これはたとえば 1000°C 以上にすれば SrZrO_3 などのセラミックスの熱容量も本装置で測定できることになり、今まで測定不可能と思われていたセラミックスにも十分対応できることを示す結果を得た。

参考文献

- [1] K.Naito, H.Inaba, M.Ishida, Y.Sato and H.Arima, *J. Phys. E*, **7** (1974) 464.
- [2] T.Matsui, Y.Arita and K.Watanabe, *Thermochim. Acta*, **352-353** (2000) 285.
- [3] M.Necati Özişik, *Heat Transfer : A Basic Approach*, MacGraw-Hill International Editions Mechanical Engineering Series.
- [4] 西川兼康, 藤田恭伸著, 機械工学基礎講座 伝熱学, 理工学社, 1997 (第1版).
- [5] J.P.Hiernaut, R.Beukers, W.Heinz, R.Selfslag, M.Hoch and R.W.Ohse, *High Temp.-High Press.*, **18** (1986) 617.
- [6] M.Hoch, *High Temp.-High Press.*, **24** (1992) 607.
- [7] Ihsan Barin "Thermochemical Data of Pure Substances" (1993).
- [8] T. L. Pivovar, V. Y. Tolstaya, *High Temperature* **8** (1970)1227-1228
- [9] F. W. Poulesen, N. van der Puil, *Solid State Ionics*, **53**(1992)777-783
- [10] T. Matsuda, S. Yamanaka, K. Kurosaki, S. Kobayashi, *Journal of Alloys and Compounds* **351** (2003) 43-46