分光学のための基礎技術

VI. 高温技術

← 高温発生技術と材料選択 →

橋本 八郎

東京芝浦電気(株) 総合研究所 川崎市幸区小向東芝町 1 (〒 210)

(1977年11月14日受理)

Fundamental Techniques for Spectroscopy

(6) High-Temperature Techniques: Means of Achieving
High-Temperatures and Materials Selection

Hachiro HASHIMOTO

Toshiba Research and Development Center
Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.
1, Komukai Toshibacho, Saiwai-ku, Kawasaki 210

(Received November 14, 1977)

1. は し が き

どの位の温度から高温と呼ぶのか、高温の概念それ自体いまだ明確に定められていない。時代により、研究者とその専門分野によって夫々異った内容で述べられている。19世紀末までは、酸水素焰あるいは電気アークの温度が、20世紀になってプラズマ技術の開発で2万~5万°Kの温度が得られるようになるとその温度が、夫々高温の概念となるようである。物理学では通例、およそ770°K以上を高温としているようであるが、冶金や窯業の分野で利用されている高温は、通常約1870°K以上であり、高分子工業では、400°K位でも非常に高温なのである。種々の物理的あるいは化学的測定を行なう場合、測定の難かしさは、凡そ1300°Kを越えるに従って増加し、2000°K位からは飛躍的に難かしくなるのが現状である。本講で言う高温とは、凡そ1300°K以上の温度であると決めさせて頂くことにする。

高温で測定を行う場合、問題となるのはどのようにして高温を発生させるか、と言うことであろう。高温発生手段と現象が一目で理解される図¹⁾を Fig. 1 に紹介しよう。今世紀に至るまで工業的にも利用されてきた温度は、約1700~1800°K位までで、2000°Kを越えたのはごく最近のことである。しかし一度障壁が破られた後の高温発生手段は、高周波誘導炉、太陽炉、プラズマジェット、電子ビーム加熱など、次々に開発された。Fig. 1 はそれらを温度スケール上に書き表わしたものである。高温発生技術が達成されたとして、それではどのようにしてその高温度を測定するかが次の課題となる。

高温度測定法としてよく活用されているのは、熱電温度計や光高温計などによる方法のほか、分光測定法としてスペクトル輻射吸収法、単原子線の強度および状態の遷移前後の強度比、あるいはスペクトルの拡がり巾を利用するスペクトル測定法などがある。これらを目的に応じて活用する訳であるが、高温発生法と高温測定法をも

Fig. 1. 超高温領域¹⁾

のにすれば、次にはこれらを駆使してどのようにして高温における物性などの測定を行なうかが問題となる。

ここでは主として前二者、高温発生技術とそれに係わる材料の問題と高温の測定など、爾後の測定技術に必要な基礎的技術について概説し、課題に対する責任の一端を果させて頂きたいので、初めに御了解を得たい次第である。

2. 高温耐熱材料

科学の進歩は秀れた材料の開発に負うところが大きく、高温科学の目的の一つは優れた高温材料を生み出すことにあり、その研究手段として目的に適う優れた耐熱材料を必要とする宿命を担っている。従って高温技術も目的に適合する材料が存在するか否か、その選択が適切かどうかによって物理測定が成功するか不成功に終るかが決まるとさえ言うことができる。

一つの測定装置には、発熱体材料、耐火材料、保温材料、测温材料、導電材料、絶縁材料など多種類の耐熱材料が使用されている、そこで、まず高温耐熱材料にはどのような材料(材質)があるのか、それがどのような雰囲気下、条件下であれば安定に使えるのか、さらにはどのような部分の材料に用いられるのか、などについてその概要を説明するが、最初に高温耐熱材料選択の目安と言える事項について述べよう。

2.1 材料選択の目安

ある材料が高温耐熱材料として使えるか否かの適性はおよそ (1) 材料の安定性、(2) 強さ、(3) 耐熱衝撃性の三つによって決められる。

材料の安定性については、(i) 融点あるいは分解温度が高く蒸気圧が低く、結晶構造の温度変化がないなど材質固有の物理的安定性、(ii) 使用雰囲気ガスや共存物質と反応しないなど化学的安定性、の両者を見極める必要がある。(i) では特に材質の蒸気圧と温度の関係を文献^{3,6)} または実験的に確かめておかなければならない。蒸気圧の高い物質は、融点(または分解温度)以下の比較的低温で昇華して材料がやせ細る。また高融点・低蒸気圧の安定材料であっても、使用温度に至る低温領域で結晶構造が変化して異常膨張をおこすような材質、例えばジルコニア*など、があるのでそのような現象を伴わないことを確認して使用すべきである。(ii) の化学的安定性は、材料となる物質とそれと接触する物質との反応の自由エネルギーの変化を計算することにより推定は可能である³⁾ が、実在の材料は純粋物質と言うよりは複合物質から構成されているため、理論的推定には限度がある。さらに接触する物質間の平衡状態図の検討も必要となる。これらの反応については、実用の場合その反応系が仮定上のものより複雑であるので、先学のデータに頼るか、より確実には予め試験して確認せざるをえない。Table 1, 2 に耐熱材料間の反応温度や反応状態について代表的な耐熱金属、高融点酸化物の例^{3,4)} および雰囲気の影響の例^{5,6)} を示しておく。その他の材料については、文献^{3,4,5,6)} を参照して頂きたい。

材料の強さについては、目的の材料が高温まで必要な強度を保持しているか否かを調べておく必要がある**。一般に金属材料はおよそ 1300°K 以上では殆んどものが強度を失うが、セラミックスのような高温無機材料では、なお相当の強度を維持する優れた高温強度特性がある。しかしセラミックスでは金属材料のように延性がないため、ガラスにその典型例をみるように脆性破

* ジルコニアは約 1000°C で単斜晶(密度 5.56)から正方晶(密度 6.10)系となり、変態点で急激な体積変化をおこして割れを生じる。そのため CaO や Y₂O₃ など数 % 固溶して立方晶系として安定化させて実用に供する。

** 材料選択の場合、高温の強度は余り要求されず、耐酸化性および耐食性が優れるものと高温で大きな応力に耐え、しかも耐酸化性、耐食性が優れるものに要求性能が大別される。熱電対、電熱線、熱反射板、蓄熱器などの材料としては前者であるので、高温強度はさほど重要ではない。

Table 1. 高温耐熱材料相互間の反応性^{3,4)}

(a) 耐熱材料間の真空中における反応温度 (°C)

	C	W	Mo	ThO ₂	ZrO ₂	MgO	BeO	Al ₂ O ₂
Al ₂ O ₃	1800	>2000	2000	1750	1700	1900	1900	—
BeO	2300	2000	1900	2100	1900	1800	—	1900
MgO	1800	2000	1600	2200	2000	—	1800	1900
ZrO ₂	1600	1600	2200	2200	—	2000	1900	1700
ThO ₂	2000	2200	1900	—	2200	2200	2100	1750

(b) 金属と酸化物との 1800°C における反応

	Mo	Ni	Nb	Ti	Zr	Be	Si
Al ₂ O ₃	A	A	A	BC'	BC'	BD	BD
BeO	A	A	BCD	BC'	B	AB	BC
MgO	A	A	AB	BC'D	C'	BD	BC
ThO ₂	A	A	ABC	AB	AB	AB	BC
TiO ₂	A	A	AC	C'	C'	C	—
ZrO ₂	A	A	AB	B'C	AB	AB	D

A: 境界面の物理的变化なし

B: 境界に沿って浸透および酸化物に変化あり

C: 酸化物の腐食がおこる

C': 酸化物の腐食著しい

D: 境界面に新しい相を形成

Table 2. 高温発熱体の炉雰囲気に対する挙動^{5,6)}

雰 囲 気		Mo	W	Ta
空気又は O ₂ を含むガス		酸化開始: 400~500° 激しく蒸発: 800°	酸化開始: > 500° 激しく酸化: >1200°	酸化開始: >7500°
H ₂	乾燥 < $\frac{0.5 \text{ g H}_2\text{O}}{\text{m}^3}$	融点まで安定	同 左	400~800° でハライド形成 これ以上融点まで安定
	湿 < $\frac{20 \text{ g} \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{m}^3}$	1400° まで安定, これ以上針状結晶成長	"	450° 以上でハライド形成 強酸化
分解アンモニア (乾燥)		融点まで安定	"	400° 以上で窒化物, ハライド形成
部分的燃焼の輝焰ガス, 発生炉ガス		1300° まで安定, 1200° 以上で表面浸炭	1400° まで安定, 1300° 以上で表面浸炭	窒化物, 炭化物, ハライド形成, 脆化
不活性ガス Ar, He		"	同 左	"
真空	<10 ⁻² Torr	1700° まで安定	2000° まで安定	脆 化
	<10 ⁻⁴ Torr	1800° 以上まで強蒸発	2400° 以上で強蒸発	2200° 以上で強蒸発

(註) 温度は °C

壊おこす。このような材料では、引張り応力が加えられた場合、一旦クラックが発生すると非常に高速度で伝播するので、予測できないような小応力でも破壊してしまうことが多い。一方逆に圧縮強度は非常に大きいので、設計の場合圧縮強度を利用し、引張り応力ができるだけかからないよう考慮することが大切である。

耐熱材料は急熱、急冷の環境下で使用される場合が非常に多い。急熱あるいは急冷されると材料内部に温度勾配を生じ、それによって発生する熱応力が材料強度以上になるとき裂を発生し、強度が著しく低下あるいは材料破壊を惹起する。熱衝撃抵抗性は、(1) 熱衝撃破壊抵抗 R_f (き裂発生に対する抵抗性) と (2) 熱衝撃損傷抵抗

R_d (発生したき裂の伸びに対する抵抗性) に大別される。前者はき裂発生そのものが致命傷となる高速回転体のような場合、後者はき裂の伝播によって惹起される剝離や崩壊が問題となる炉材耐熱材料などの場合である。

(1) の目安として

$$R_f = \frac{\sigma(1-\nu)}{E\alpha} \quad (2.2)$$

$$R_f' = \frac{\sigma(1-\nu)\kappa}{E\alpha}, \quad \kappa = \frac{\kappa}{\rho c} \quad (2.3)$$

が用いられ、熱衝撃によるき裂発生に耐える材料としては、強度 σ 、熱伝導率 κ が大きく、熱膨張率 α 、弾性率

Table 3. 高温耐熱材料の特性

(a) 金属および合金

材 質 名	化 学 式	融 (°K) 点	使用可能な雰囲気	おもな用途など
白金	Pt	2000	V, N, O	発熱体, 熱電体, 熱反射板, 電極, るつぼ
ロジウム	Rh	2240	"	"
イリジウム	Ir	2730	"	熱電対, 構造材料
レニウム	Re	3440	V, R, N	熱電対
白金-ロジウム	Pt-Rh	組成により異なる	V, N, O	熱電対, 発熱体,
白金-イリジウム	Pt-Ir	"	"	熱電対
白金-レニウム	Pt-Re	"	"	"

(b) 金属および合金

材 質 名	化 学 式	融 (°K) 点	使用可能な雰囲気	おもな用途など
チタン	Ti	2000	V, R, N	熱反射板, 構造材料, 宇宙開発
ジルコニウム	Zr	2130	"	構造材料, 原子力材料, 熱電導材
ハフニウム	Hf	2470	"	"
ニオブ	Nb	2690	"	" " " " , 電子工業用
モリブデン	Mo	2890	"	発熱体, 熱電対, 熱反射板, 構造材料
タングステン	Ta	~3270	"	発熱体, 熱反射板, 電極, コンデンサー
タングステン	W	3640	"	発熱体, 熱電対, 熱反射板, 構造材料
タングステン-レニウム	W-Re	組成による	"	熱電対
タングステン-モリブデン	W-Mo	"	"	熱電対, 構造材料
ニッケル基耐熱合金				
ナイモニック 100	Ni-Co-Cr-Mo-Al*	1630~1660	O も可	構造材料, 治具材料
インコネル 713	Ni-Cr-Al-Mo-Nb	1660~1700	"	"
コバルト基耐熱合金				
X 40	Co-Cr-Ni-W	~1700	"	"
J 1650	Co-Ni-G-W-Ti		"	"

(註) * 構成金属元素

V: 真空, N: 中性, R: 還元性, O: 酸化性

E , 比熱 c , 密度 ρ の小さい材料が良い。(2) の場合

$$R_d = \frac{EG}{\sigma^2(1-\nu)} \quad (2.4)$$

が用いられる。き裂の伸びを防ぐ材料には、弾性率、破壊エネルギー G およびポアソン比 (横方向と縦方向の歪の比) ν の大きい材料を選択しなければならない。耐熱衝撃性は、そのほか共存物質との反応により材料表面が変質し、組成や構造が異質となることにより生じる熱膨張の差などにも配慮が必要である。

2.2 耐熱金属および耐熱合金

耐熱金属および合金としてよく知られている材料は、主として白金など貴金属類および IV~VI 族遷移元素グループの金属ならびにそれらをベースとした合金である。白金、ロジウム、イリジウムは、2050°K 以上の融点をもち、耐酸化性に極めて優れるが還元性雰囲気では使用できない。レニウムは酸素中で熱すると酸化されるが、窒素とは 2300°K でも反応せず、水素にも強い。IV~VI 族遷移元素系の耐熱金属* は、高熔点になるにつれて熱膨張係数が小さくなるが密度の高いものが多く、極めて活性であるため、不活性ガス中または真空中で熱処理する必要がある。高温で連続使用する場合は酸化性以外の雰囲気に限られる。Table 3 にこれらの代表的な耐熱金属および合金材料の特性と主な用途をまとめて示す。なお高温で大きな応力に耐え、しかも耐酸化、耐食性のすぐれた耐熱合金の例を参考までに併記した。

Table の中 (a) には主として熱電温度計に使用される熱電対、抵抗発熱体又は電極材として重用される貴金属類を、(b) には高温用発熱体、熱電対および熱反射板など構造材料に欠かせない超耐熱金属・合金を表示した。Table から判るが、酸化性雰囲気が高温まで使える材料が非常に少なく、いずれも高価な材料であるものの、次に述べる無機耐熱材料よりも加工性がよく、細工しやすい。

2.3 無機質耐熱材料

無機質耐熱材料は、セラミックス**と総称され、殆どが金属・合金類より高融点物質で硬度が高く、比重が小さくて耐熱性、熱的絶縁性に優れている。その種類は極めて多く、酸化物、炭化物、窒化物、ほう化物、けい化物、炭素、サーメット***、ガラスセラミックス****

* Refractory Metal

** Ceramics

*** セラミックス金属の両特性をもつ材料を目ざして作られた (Cermets)

**** 結晶化ガラス (Glass ceramic)

などが耐熱材料として使われる。高温耐熱材料として汎用されている代表的な材質の特性を、Table 4 に掲げるが、その他の材質については、数が多いので Appendix (附録表) にまとめて表示しておく。

発熱体、熱電対としての特性をもつ材質を除いて、一般には、構造材料、絶縁材料、導電材料としての用途が多い。なかでも、酸化物系の材質は、熱的・電氣的絶縁性、耐酸化性など化学的安定性に優れ、構造材料として高温炉材、熱電対保護管、絶縁材などに重用されている材料である。

耐熱材料の化学的安定性の重要なことは、既に材料選択の項で述べたが、汎用されている耐熱金属や酸化物系材質については、その化学的安定性、特に材質相互間の反応性に関するデータが多い。その例は Table 1 (a), (b) などに示されているが、他の耐熱材料についてもデータがかなりあるので、それらを活用し材料選択の指針にされるよう薦める。勿論、雰囲気や接触の表面状態、材質の組成などによってかなり異ってくるので、現実には同一条件での予備実験を行って確認される必要があることは既に述べた通りである。

また、最近酸化物にはないユニークな特性を期待して非酸化物の開発が進められ、けい素やアルミニウム系の窒化物* が耐熱合金にかわりうる安定で強靱な新しい高温構造材料として注目を集めていること⁷⁾を付け加えておく。

3. 高温発生技術

高温をうる方法として普通よく用いられるのは、ガス燃焼による方法と電氣的方法であるが、このほか気体プラズマ流、加速電子ビームの衝突、レーザー光などによる高温発生、さらに太陽光線を集めて高温をうる太陽炉などがあり、次のように分類される。

(1) ガス炉 メタン、プロパン、石炭ガス、アセチレン、水素など燃料ガスと空気や酸素との燃焼熱を利用する。

(2) 直接通電法 導電性試料に直接電流を流し、発生するジュール熱を利用する。

(3) 抵抗炉 白金や白金ロジウム合金線、炭素あるいは炭化けい素など抵抗体に電流を流し発生するジュール熱を利用して、試料を間接に加熱する。

(4) 誘導炉 導電性試料または導電性発熱体に誘導により高周波渦電流を流し発熱させる。

(5) アーク炉 アークによる発生熱を直接利用す

* Si_3N_4 , AlN , およびこれらをベースとした複合窒化物 Sialon など。

Table 4. 各種耐熱材料の特性

材 質	化 学 式	融 °C 点	密度 g/cm ³	微 小 硬 度 kg/mm ²	ヤング率 10 ⁶ kg/cm ²	曲げ強さ kg/mm ²		熱伝導率 cal/cm· sec °C	熱膨張係数 10 ⁻⁶ /C
						室 温	高 温		
酸化アルミニウム	Al ₂ O ₃	2,050	3.98	2,000 ~3,000	3.67	34	26 (1000°)	0.03 (500°)	7.5
酸化マグネシウム	MgO	2,800	3.58	—	2.14	16	—	0.04 (500°)	12.5
酸化ジルコニウム	ZrO ₂	2,700	5.75	700 ~900	1.34	18	—	0.01 (500°)	11.5
酸化ベリウム	BeO	2,570	3.01	750 ~1,500	3.15	21	15 (1000°)	0.22 (400°)	6.4
窒化アルミニウム	AlN	2,450(分)	3.26	1,400	2.79	68	50 (1100°)	0.072 (200°)	4.9
窒化けい素	Si ₃ N ₄	1,900(昇)	3.19	1,400 ~1,700	3.16	80	60 (1130°)	0.042 (500°)	3.2
窒化ほう素	BN	2,700(分)	2.26	230	0.9	12(∥) 5(⊥)	—	0.04(∥) 0.07(⊥)	7.5(∥) 0.8(⊥)
炭化けい素	SiC	>2,700	3.21	2,550	4.21	42	55 (1000°)	0.18	4.3
炭化ほう素	B ₄ C	2,350	2.52	2,800	3.50	64	—	0.07	4.5
炭化チタン	TiC	3,250	4.25	2,470	4.20	64	—	0.04	7.4
炭 素	C	3,600	2.25	—	1.55	3.3	—	0.1 (∥) 0.3 (⊥)	15 (∥) 4.5 (⊥)
二ほう化チタン	TiB ₂	2,980	4.52	3,400	3.74	46	—	0.06	3.8
二ほう化ジルコニウム	ZrB ₂	3,040	6.09	2,200	3.50	56	—	0.05	5.5
ナイモニック 105	Ni-Co-Cr* Mo-Al	~1,400	7.99	350 ~450	2.24	101	10 (1000°)	—	18.8

(註) * 最下段は耐熱合金である。

る。

(6) アークイメージ炉 大電流炭素アークを光源に反射鏡の焦点に像を結ばせ、ここに試料をおいて加熱する。

(7) 太陽炉 (6) のアークの代りに太陽を光源に利用する。

(8) 電子ビーム炉 高電圧で加速された電子ビームの衝突による発熱を利用する。

(9) プラズマ炉 アルゴン、窒素など放電気体のプラズマ流により加熱する。

(10) レーザ 固体または気体レーザー光により加熱する。これら各種高温発生方法を比較すると、温度調節や温度の安定性の重視される測定用の高温発生技術としては、(2), (3), (4) が重要である。なお、発光分光や吸光分析では、被検元素を原子化するに十分な温度の炎が必要であり、(1) の各種燃料ガス燃焼炎が高温発生手段となる。Table 5 に各種燃料および助燃ガスと燃焼炎温度を示す。以下に代表的な高温発生技術について具体例

をあげて説明する。

Table 5. 燃料および助燃ガス

燃 料	助燃ガス	温 度 (°K)
メ タ ン	空 気	2268
"	酸 素	3003
ブ ロ パ ン	空 気	2198
"	酸 素	3049
石 炭 ガ ス	空 気	2113
"	酸 素	3073
ア セ チ レ ン	空 気	2423
"	酸 素	3383
水 素	空 気	2383
"	酸 素	3023
シ ア ン	"	4853

B. L. Vallee and A. F. Bartholomay: Anal. Chem. 28, 1753 (1956) より。

Table 6. 各種抵抗発熱体の特性

材 料 名	組 成	到達可能最高温度(°K)	使用できる 雰囲気	形 状
(1) カンタル A	23.4 Cr, 6.2 Al, 1.9 Co, 0.06 C 残り Fe	1570	V, R, N, O	線
白金	Pt	1770	V, N, O	線, リボン
白金-ロジウム	90 Pt-10 Rh	1870	"	"
	87 Pt-13 Rh	1870	"	"
	80 Pt-20 Rh	1920	"	"
	60 Pt-40 Rh	2070	"	"
ロジウム	Rh	2070	"	"
モリブデン	Mo	2470	V, R, N	線, リボン, 管
タンタル	Ta	2270	"	"
タングステン	W	2770	"	リボン, 棒, 管
(2) 炭 素	C	3270	V, N, R	棒, 管, 板
二けい化モリブデン	MoSi ₂	1970	V, N, O	棒, 管
炭 化 け い 素	SiC	1870	"	"
(3) ジルコニア	85 ZrO ₂ -15 Y ₂ O ₃	2270	O, N	棒
トリ ア	85 ThO ₂ -15 CeO ₂	"	"	"
	90 ThO ₂ -10 Y ₂ O ₃	"	"	"
ランタンクロマイト	LaCrO ₃	2170	"	"

(V: 真空, R: 還元性, N: 中性, O: 酸化性)

3.1 抵抗炉

最も一般的に用いられよく知られている測定用の高温発生手段である。到達可能温度は 3000°K 程度迄であるが、温度の調節性、安定性、均一性および雰囲気を選択性が極めて優れた手段である。抵抗炉は Table 6 に示すような発熱体の種類によって、(1)金属・合金抵抗炉、(2)黒鉛または金属間化合物抵抗炉、(3)酸化物抵抗炉に大別される⁹⁾。(1)、(2)の発熱体抵抗炉が最も普及しているが、酸化性雰囲気中で 2000°K 以上の連続使用は難しい。このため(3)が開発されたが、まだそれ程普及していない。従って(1)、(2)の炉で雰囲気保護管(炉芯管)を用い、発熱体部分を安全な雰囲気ガスを流して保護しつつ、炉芯管内に酸素又は空気を流して使う方法がとられている。Fig. 2 にはこれら発熱体の電気抵抗の温度依存性⁹⁾を示すが、高温炉設計および通電操作には欠かせない。なお ZrO₂, ThO₂ 系の酸化物発熱体の抵抗は、1300°K でも SiC に比べて 1 桁以上も大きく、その温度係数が負である。

金属抵抗炉の一例として Fig. 3 にタンタル発熱体抵抗炉の構造を示す⁹⁾。発熱体は図の(b)に示すような切り込みの入った同筒状で、この中に ZrO₂ 管を配置して試料の加熱雰囲気が制御できると共に、外側の発熱体、熱反射板の酸化や昇華防止のためアルゴンを流せるよう

Fig. 2. 抵抗発熱体の比抵抗の温度依存性

(a) タンタル真空炉構造 (T. B. Reed ら⁹⁾)

(b) 発熱体形状 (この例はメッシュヒーターであるが (a) はプレートヒーター)

(c) 炉内各部温度と使用電力

Fig. 3. タンタル抵抗発熱体真空炉

にできている。直径 15.2 cm, 高さ 17.8 cm の小型炉で、いずれの雰囲気でも 2670°K の温度に達することができる。Fig. 3 (c) は使用電力と到達温度の関係を示している。

この他、発熱体がモリブデンやタングステンの炉では、還元雰囲気あるいは真空中でそれぞれ 2570°K¹⁰⁾, 2670°K¹¹⁾ に達するものなど報告されている^{12,13)}。

黒鉛や金属間化合物抵抗炉は、白金系の抵抗炉と同じく汎用され、特に黒鉛抵抗炉は比較的簡単に 3370°K 位の温度が得られるので重宝されているが、SiC, MoSi₂ 炉も温度は低いが酸化性雰囲気では使えるので重視されている炉である。いずれの発熱体も脆いので使用中高温でねじれ応力や振動などを受けないよう注意が要る。

酸化物抵抗炉は、酸化性雰囲気では 2370°K 近傍まで安

Fig. 4. (a) 高周波加熱炉 (Blackmann¹⁴⁾)

全に使えるが、 ThO_2 や安定化 ZrO_2 抵抗炉は発熱体を導電状態にさせるための補助ヒーターが必要である。このため最近、補助ヒーターを必要としない導電性酸化物、ランタンクロマイト (LaCrO_3) を主成分とする発熱体の抵抗炉が開発され^{*}、普及し始めている。Fig. 2 に示されている抵抗の温度特性から判るように、汎用されている SiC 発熱体の電気抵抗に近いが、高温に於ける抵抗の温度係数が零に近く、老化による抵抗の変化率も小さいので、自動制御が容易である。最大消費電力 8 kW で常用 2070°K である。

3.2 高周波誘導加熱炉¹⁷⁾

一般に 2300°K 以上の高温電気炉になると、発熱体として使用できるものの種類が極めて少なく、Table 6 に記したタングステンや炭素が主に用いられるが、これらは酸化が激しいので真空あるいは不活性ガス雰囲気中で通電発熱させなければならない。炭素発熱体は長時間使用するとぜい性が大きくなり機械的にも弱くなるうえ、急激な温度上昇・下降にも不適當で徐々に電流を増加させて高温にしなければならず、操作に長時間を要する。また抵抗発熱体では、発熱体部にそっての熱損失が大きい。これらの欠点を除くためには高周波誘導加熱炉が便利である。これは誘導発熱体 (サセプター) の加工、保温の構造なども簡単で、大量の電気エネルギーを発熱体

Fig. 4. (b) 真空式高周波誘導電気炉⁴²⁾

高周波発振機容量	35 kVA
一次入力	220 V
高周波入力	7800 W
周波数	約 35 KHz
雰囲気	真空、中性、還元性

この炉は非電導性セラミックス用に設計されているが電導性材料にも適用可能である。

図中表示温度はルツボの底を 2000°C に保持した場合の各部の温度である。

に集中させることができ、時間的にも早く応答するので急速加熱で高温を達成できる。一方、高周波発振機を必要とするため、装置が大がかりになるが、操作は容易である。

この方法は古くは黒鉛の昇華温度の測定に利用されたり、容積 150 cm³ の黒鉛ルツボで 5 kW の電力で 3000°K まで加熱することができるなどの報告があるが、ここでは、Blackman の考案による高周波炉¹⁴⁾を紹介する。Fig. 4 (a) にその構造を示すが、不銹鋼の円筒の両端を水冷できる真ちゅう製のフランジに O リングで密着させ、上部フランジには測定用の石英板覗き窓を設け、

^{*} セラミックデータブック '75, [工業と製品 No. 58] (工業製品技術協会, 1975) p. 137.

下部フランジより高周波誘導コイルを挿入した構造である。下部フランジと誘導コイルとの絶縁はネオプレンでなされ、その上に放射熱を防ぐためパイロフィライトなどの耐熱絶縁板が置いてある。これで真空は勿論、加圧する場合 8 気圧の圧力まで耐えうるように設計されている。Fig. 4 (b) には、非電導性材料の加熱、溶融用に設計された高周波炉の例を示しておく。

高周波誘導炉で 3300°K 以上の高温に加熱するためには、被加熱体の形状、コイルの形状および巻数やこれらの相対位置などに注意を払わなければならない。Fig. 4 (a) に示す高周波誘導コイルの中に直径 d 、高さ h の円筒状の黒鉛ルツボを置いて高周波加熱を行なった場合、ルツボの高周波電流に対する抵抗 R は次式で与えられる。

$$R = \frac{\pi d \rho}{h \delta} \quad (3.1)$$

ここで ρ は黒鉛の抵抗率、 δ は高周波の浸透厚さである。高周波電流 i は、

$$i = nhI \quad (3.2)$$

ここで n は誘導コイルの単位長さ当りの巻数、 I はコイルを流れる高周波電流の自乗平均値である。従ってルツボに消費される電力 W は

$$W = \frac{\pi d \rho h}{\delta} n^2 I^2 \quad (3.3)$$

一方浸透厚さ δ は、高周波の周波数を f とすれば、

$$\delta = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\rho}{f} \right)^{1/2} \quad (3.4)$$

で表わされるので、

$$W = 2\pi^2 n^2 I^2 h d (\rho f)^{1/2} \quad (3.5)$$

一方ルツボから放射によって失われる熱エネルギー W_R は

$$W_R = \sigma \varepsilon A T^4 \quad (3.6)$$

で表わされる。ここで σ はステファン-ボルツマン定数、 ε はルツボの放射率、 T はルツボの絶対温度、 A はルツボの表面積である。また高周波コイルのインダクタンスを L 、その端子電圧の波高値を V とすると、

$$I = \frac{V}{\sqrt{2(2\pi f L)}} \quad (3.7)$$

である。従って 5)、6)、7) 式からルツボの温度 T は高周波コイルの端子電圧 V の平方根に比例して昇温する。実際の加熱状況は複雑であり、高周波の浸透厚さと

ルツボの肉厚との関係、ルツボの形状、コイル形状などに関連し、必ずしも上記の基本概念通りではない。

ルツボ材質としては、通常黒鉛が用いられるが、3100°K 以上になると揮発性の不純物がでてふん囲気ガスを汚染したり、3380°K 以上では炭素微粉が試料を汚染する恐れがある。これを避けるためパイロリチックグラファイトを用いると良い。発熱体としては可能な限りよく結晶化された黒鉛を使うことが望ましく、この方法で 3700°K までの高温が得られている¹⁵⁾。2000~2900°K の温度域では Mo や W も使用できる。

ふん囲気に用いる不活性ガスとしては、一般に窒素、アルゴンガスが比較的安価で利用されている。窒素ガスは絶縁破壊電圧が高いが、高温になると炭素と反応して青酸ガスを発生*し、黒鉛の消耗が激しくなるので 3000°K 以上を必要とする場合は、アルゴンガスを用いる。

なお、高周波電源としては次の表に示すような種類があるが、普通実験室的に使われているものは真空管式である。

高 周 波 電 源 の 種 類

高周波発生装置	周 波 数	容量(出力) kW
水銀水素放電 ギャップ式	10 ~ 200 kc/s	10 ~ 50
真 空 管 式	200 ~ 500 kc/k 1 Mc/s 以上	1 ~ 200 0.2 ~ 0.4
電動発電機式	500 ~ 10000 c/s	60 ~ 1100
周波数変換方式	1000 ~ 1500 c/s	100 ~ 500

3.2.1 熱 遮 断

ここで、熱遮断について触れておく。高周波炉のみならず抵抗炉においても一定電圧のもとで高温をうるためには、熱効率を良くしなければならない。そのため外部への熱伝達をできるだけ防止すべきである。熱の移動は、伝導、輻射、対流によって行なわれるが、伝導による熱損は 2300°K 付近では輻射による熱損のほぼ 1/10 以下にすぎず、3300°K 近傍では輻射による熱損が圧倒的となる。又対流による熱損は密閉炉の場合には問題はないが、ふん囲気ガスを流している場合にはその影響は大きく、必要最小限度のガス流量に留めるほか、縦型炉であれば熱流に対して向流にガスを流したり、輻射熱損防止などに使う上下の熱反射板を利用して真直なガス流を避けて渦流を生じさせることも考慮すべきである。

* $2C(g) + N_2(g) \rightleftharpoons (CN)_2(g)$, $P_{CN} = 3.34$ 分圧 (2500°K) の反応、この分圧は無視できない。

輻射による熱損の防止には熱反射板と熱絶縁板が使われる。前者は熱輻射線を内側へ反射させるもので、後者は高い熱絶縁性により熱の外側への移動を防止するものである。熱反射板には輻射率の小さい(反射率の大きい)金属が、熱絶縁板には熱抵抗率の大きな酸化物セラミックスなどが適当である。炉の熱効率におよぼす熱反射板、熱絶縁板の大きさ、位置、輻射率、熱抵抗率、枚数などの影響について次に若干要点を述べておくが詳しくは文献を参照されたい^{3,8,29)}。

(1) 熱反射板の枚数は多い程良いが、4枚以上使用してもそれほど熱効率増加に寄与しない(2500°K 位迄の真空炉)。

(2) 熱反射板、熱絶縁板は出来る限り発熱体の近くに置く方が有効である。

(3) 熱絶縁板の使用は 2300°K 程度以上の温度では非常に有効である。熱伝導率 10^{-3} cal/deg·cm 程度以下の耐熱性材料*が必要。

(4) 熱反射板および熱絶縁板の内外面、発熱体の外面、炉体内面の輻射率は小さいほど良い。

(5) 熱絶縁板はブロック状のものよりも多孔体、フェルト状、ウール状などの熱伝導率の小さいものの方が有効である。

3.3 アークイメージ炉

アークイメージ炉は、炭素電極のアークを光源に反射鏡(凹面鏡)の焦点に像を結ばせ、ここに試料をおいて加熱する。最近では単なる炭素アークは過去のものとなり、プラズマジェット(或いはプラズマトーチ)又はクセノンアーク灯が光源に使用される。

アークイメージ炉に用いられる光学系を Fig. 5 に示す¹⁶⁾。(a) はレンズ集光方式で陰ができないし、光源と像の位置の交換によって、温度は低いが加熱部の大きくとれる場合と、その逆の場合とに使い分けが可能である。(b) は回転だ円面の反射鏡の一方の焦点に光源をおいて、他方の焦点に像を結ばせ加熱する方式で、(a) の場合と同様、温度と加熱面積の関係は二通りに使い分けられる。(c) は2枚の回転だ円面の反射鏡を一つの焦点を共有して光軸を一致させて配置したものである。中間にある焦点で一度像を結ぶため、この部分で放射量を調節して温度を制御できる。(d) は2枚の回転放物面の反射鏡の光軸を一致させて配置した方式で、像の大きさは光源の大きさと一致する。これらの中、(c)、(d) に示す方式の光学系が実際のアークイメージ炉に採用されている。

* 一応この要求を満たす物質はトリウム、ジルコニアなどのセラミックス。

(a) 1 個のレンズを使用する方式、(b) 1 個の回転だ円面反射鏡を使用する方式、(c) 2 個の回転だ円面反射鏡を使用する方式、(d) 2 個の回転放物面反射鏡を使用する方式

Fig. 5. アークイメージ炉の光学系¹⁶⁾

Fig. 6 に実験室的に便利に設計されたアークイメージ炉の構造を示す^{16,18)}。これは米国の ADL (Arther D. Little, Inc.) で製作されたもので、直径約 52.5 cm の 2 枚の回転だ円面をした反射鏡を用い、像側の反射鏡は直角に回転して位置を変えて使用できるようになっている。光源として用いられるプラズマジェットは、陽極の周囲から空気を吹き込み、陰極側よりそれを吸い込むようにした空気安定形のものである。このようにすると、陽極炎になるべき陽極よりの蒸発物、イオンなどがアーク中に吹き込まれて、光学系の軸上で明るいアークができ、また陽極の冷却効果をも兼ねて電極の消耗を少なくする。また光源より放射される放射熱の中で、反射鏡と反対方向に放射されるものは、陽極の周囲にある補助反射鏡(直径: 15 cm)で主反射鏡に反射させて効率を上げるようにしてある。温度調節は、中間焦点のまへのデューサおよび中間焦点のあとの前後にある移動可能な温度調節窓により行なわれる。試料台は受像鏡の焦点位置付近で上下、前後、左右の位置調整ができるようになった。

1. 排気 2. 空気供給 3. 反射鏡 4. プラズマ・ジェット噴射機 5. 始動ソレノイド
6. 補助反射鏡 7. 陽極棒 8. 陰極棒 9. ピンチ空気排出 10. デュエサー
11. 平面鏡 12. 受像鏡 13. 試料 14. のぞき孔シャッター 15. 温度調節窓

*〔斎藤, 化学と工業 13, 1098 (1965) より〕

Fig. 6. ADL アークイメージ炉¹⁶⁾

Fig. 7. ADL アークイメージ炉の性能¹⁸⁾

ている。この炉の性能は Fig. 7 に示すようなもので、入力 60 Hz 三相交流で、 230 ± 10 V、連続運転では入力 15 KVA、出力 180 A、 $70 \sim 80$ V_{DC} で約 30 分間、短時間運転では入力 25 KVA、出力 300 A、 $70 \sim 80$ V_{DC} であると言われている。

通常の炭素アークあるいはプラズマジェットは、大気中に露出しているため、鏡面の汚染などがあり保守や取り扱いに気を使わなければならない。これに対して水銀、クセノンなど特殊ガスを封じ込め、その中に挿入さ

Fig. 8. 5kW クセノン直流コンパクトアーク炉のスペクトルエネルギー分布と太陽スペクトルエネルギー分布 (Johnson による) の比較

れた陰陽両極間でアーク点火させる方式のものは、密閉管球であるので取り扱いに便利である。封入ガスとして、励起およびイオン化電圧の小さい順では、水銀、クセノン、クリプトン、水素、ヘリウムであり、水銀 ($V_i = 10.4$) の方がクセノン ($V_i = 12.1$) よりやや低く、この特性を生かして水銀灯が普及しているが、水銀にクセノンを混ぜた水銀クセノンアーク灯も実用している。純粋なクセノンアークの分光特性¹⁸⁾は、太陽スペクトルと比較すると $0.8 \sim 1.0 \mu$ の波長のエネルギー分布が特に高い (Fig. 8)。また、クセノンアークは電極間の狭い空間

Fig. 9. 5 kW ケセノンランプの輝度分布に及ぼす電極間隔の影響¹⁸⁾

Fig. 10. 2重はまぐり貝型アークイメージ炉 (Folweiler et al.¹⁹⁾)

に局限され濃度は極めて高く、陰極部分に圧縮されたホットスポットで特徴づけられ、陰極側と陽極側は非対称である (Fig. 9)。

クセノンアーク灯を光源に使用したものに Folweiler らの二重ハマグリ貝*型アークイメージ灯¹⁹⁾があり、その構造を Fig. 10 に示す。アークの結像部にドームなど保温装置を設け、その中に試料を置くと試料の温度分布を一様にする事ができるが、また温度差をつけることも可能な炉である。

これらのアークイメージ炉の利用は、高温下での熱伝導、熱膨張、電気伝導の研究や高融点物質の結晶成長な

ど多岐にわたっている。イメージ法と次の 3.4 にでてくるプラズマトーチを組み合わせたものも、結晶成長などでは応用されている。

3.4 プラズマ

プラズマによる高温発生法としては、アークプラズマ、プラズマジェット(またはプラズマトーチ)、高周波プラズマなどの技術が開発されている。

3.4.1 アークプラズマ

先にも若干触れたが、Ar 等の気体の中でアーク放電を起させると、気体分子は熱的に電離してイオンと電子になり電気伝導率は大きくなる。気体圧を高めると、さらに電子と気体分子との衝突でイオン化の頻度が高まって、熱平衡状態に近い高温の実現が可能となる。

高圧のアークプラズマ発生装置の概要を説明する。これは、対向する水冷電極の周辺部から渦流になるように放電気体を圧送し、一方陰極の中心部にあけた穴から排気するようにしてある。渦流の気体はアークの安定化や、外囲管の加熱防止の役目を果している。放電気体としては、アルゴン、窒素、ネオン、クセノン、などが用いられている。高圧アークプラズマは、熱源としてより光源としての利用価値が高く、アークイメージ灯*の光源、太陽光に近いスペクトラルランプ、レーザー刺激光源として注目されている。

3.4.2 プラズマジェット

タングステン棒を陰極に、銅陽極の中央にあるプラズマ噴出口の周囲にタングステン環を挿入したプラズマ発生装置の例を Fig. 11 に示す²⁰⁾。放電気体として一般に窒素、アルゴンが使用されており、放電空中に渦流状に圧送し、両極間にアーク放電を起させると 10^4°K 以上

Fig. 11. プラズマジェット発生装置 (Stokes et al.²⁰⁾)

* double clamshell

* Fig. 6 参照

Table 7. 米国で利用されているプラズマ
ジェットのパフォーマンス (Katz ら²¹⁾)

プラズマ温度 [°K]	8,300~ 50,000
電 力 [W]	500~3,000,000
噴射口の直径 [mm]	1~ 75
放射エネルギー密度 [cal/(cm ² ・min)]	40,000
プラズマの流速	音速以下よりマッハ20まで

の炎が噴出口より長く尾を引いて噴出する。プラズマを包む放電気体は、プラズマの熱ピンチ効果や磁気的ピンチ効果によるプラズマの安定化に役立っている¹⁷⁾。

Table 7 に米国で一般に利用されているプラズマジェットの性能²¹⁾を示しておく。

3.5 高周波プラズマトーチ

以上の2つのプラズマは高圧気体のアーク放電であったが、高周波プラズマは常圧に近いプラズマである。Fig. 12 に示す²²⁾ように直径 25 mm 位の石英管の下端付近に高周波コイルを巻き、上端部に放電気体の導入口と管の中心部にくるような炭素棒の支持部を設け、炭素棒は接地しておく、気体を流し、コイルに高周波電力を供給した状態で、炭素棒をコイルの中心部に置くと、高周波加熱によって熱イオンが発生してパイロットなり、プラズマが点火されるわけである。

高周波プラズマの温度は、高周波電力、気体の種類、流量によって異なる。高周波電力でプラズマ中に発生する全エネルギー E_T は、主としてプラズマの中で高温の気体となって外部へ流出するエネルギー E_G 、光となって放射されるエネルギー E_R 、および側壁へ伝導により失われる熱エネルギー E_W の3種のエネルギーとして消費される。Reed によるこれらの実験の結果²³⁾を Table 8 に紹介するが、高周波プラズマの効率は発振器入力に対し 52~57% と報告されている。高周波プラズマは気

Fig. 12. 高周波プラズマトーチ (Reed²²⁾)

体の汚染が少ない利点がある。

プラズマの温度測定については、次章 温度測定の項 4.3 に述べるが、他に、系の熱平衡を仮定し、スペクトル線の自己吸収がないことを前提条件に、スペクトル線の強度と温度との関係から求める方法などもあることを付加しておく。

4. 高温の測定

温度測定は、高温の物性などの測定には欠かせない事柄であることは今さら言うまでもないことである。高温発生技術が開発されても、その高温が正確に測定できなければ後の物性などの測定に差し支え、また測定値が不

Table 8. 高周波プラズマのエネルギーと温度²²⁾

プラズマ 条 件	アルゴン流 [l/min]	酸素流 [l/min]	最高温度 [°K×10 ³]	E_G [W]	E_R [W]	E_W [W]	E_T [W]	平均ガス温度 [°K×10 ³]
1	9.4	0	16.4	350	540	740	1,630	10.6
2	14.2	0	16.4	660	300	640	1,600	8.0
3	18.9	0	15.2	700	290	560	1,550	6.0
4	18.9	0	—	1,000	550	980	2,530	9.3
5	12.3	2.8	18.9	1,140	610	1,330	3,080	8.5

E_G : 高温気体の流出により失われるエネルギー,
 E_W : 側壁への伝導によって失われるエネルギー,

E_R : 光の放射によって失われるエネルギー
 E_T : 全エネルギー

Table 9. 熱電温度計と光高温計の比較

	熱電温度計		光高温計 (輻射高温計)
長所	1. 一点の温度測定ができる 2. 輻射率の値が不用 3. 密閉された容器の内部温度も測りうる	短所	1. 有限のひろがり部分の平均温度が測れない 2. 黒体条件を満たしていないときは輻射率の値が必要 3. 光路を必要とするため密閉容器内は測れない。
短所	1. 測定可能最高温度に制限がある 2. 雰囲気気に制限がある 3. 高温用のものは特性が不安定で屢々検定を要す	長所	1. どんな高温でも測定できる(理論上) 2. 雰囲気気に制限がない 3. 特性が安定である

正確なものとなってしまう、データーとしての信憑性が失われてしまう。

高温度の測定で最も屢々活用されているのは、熱電温度計、光高温計あるいは輻射高温計であるが、さらに高温(超高温)度のアークやプラズマの温度の測定には、スペクトル輻射吸収法などによって行なわれる。また、熱電温度計を除いて、真の温度を測定するためには物質の輻射率の値を測定して黒体条件からのずれを補正しなければならないという前提条件が伴うので、高温度の測定は厳密には難しい技術である。

熱電温度計と光高温計や輻射高温計などについては、多くの成書²⁴⁾や測定器メーカーの解説書などがあるので、簡単な説明にとどめ、ここでは主として分光輻射率の測定やスペクトル輻射吸収法などについて述べる。

4.1 熱電温度計と光高温計

温度測定に最も活用されている2つの方法の長所と短所を比較して Table 9 に示す。表には輻射高温計についても光高温計との長所・短所を併記した。

Table 6 には高温用熱電対の種類とそれらの使用可能な最高温度および雰囲気などを既に示しておいた。

これらの熱電対の使用にあたっては、検定して用いなければならない。熱起電力と温度の表に記載されている値はそれぞれの熱電対の平均値のようなものであり、個々の熱電対によって異なる。検定法としては使用温度範囲内のいくつかの温度点で起電力を測定検定し、それ以外は補間法を使って求める。簡便法では、検定済みの標準熱電対と比較して起電力を検定する。一般に高温用になるほど可撓性が乏しくなり、殆んどが保護管を必要とするし、素線材質の蒸発、再結晶、汚染などをうけてもろくなるので取扱いに配慮がいる。

光高温計や輻射高温計での測定で問題となるのは、黒体条件を如何に実現するか、輻射率1からのずれをどう

補正するか、光路の途中における反射や吸収による補正をどうするかということである。

黒体条件は試料の周囲を適当な容器で囲む* ことができるような抵抗炉、誘導炉などでは、ほぼその条件が満たされていると見て差し支えないが、アークイメージ炉、太陽炉、電子ビーム炉などで加熱する場合は、試料表面に熱源からの反射などがあり、黒体条件を得るには可成の工夫が必要である^{8,10)}。

黒体条件が困難な場合、輻射率が1でないことによる補正を行なって輝度温度から真の温度を算出する。例えば 6500 Å の波長における測定物質の輻射率を ϵ_r とすれば、真の温度 T_t [°K] は輝度温度 T_r から次式で求まる。

$$\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_r} = \frac{\lambda}{c_2} \ln \epsilon_r \quad (4.1)$$

ここで、 $\lambda=0.65 \times 10^{-4}$ cm, c_2 はプランクの第2 常数で 1.438 cm°K である。輻射率は物質定数ではあるが、表面状態の変化で値が異なるため、被測定物そのまゝの状態で輻射率を知らなければならない。輻射率が大して温度によらないことを利用、その熱電対の使える温度範囲で熱電温度計と光高温計の両方で同時計測して輻射率をきめ、この値を用いて上式により真の温度を算出する方法が用いられる。この方法で光路途中の損失補正をも同時に行なえることになる。

光高温計の標準輻射体としてタングステンリボン電球が使用されているが、さらに高温での輻射標準としてはカーボンアークがある。

4.2 輻射率の測定

輻射率の値は真の温度の測定のみならず、材料を熱反

* さらに試料に小孔をあけその底部を測温することができれば申し分ない。

射板や絶縁板として使用する場合にも必要である。物質の輻射能と黒体の輻射能との比が輻射率であり、一般に $1 > \varepsilon > 0$ であるが、 ε は波長 λ に依存する。特定波長 λ の輻射率は分光輻射率 ε_λ と言われる。光高温計の焦点をブロック状の試料にあけた孔の底に合わせて、真の温度 (T_i) を、試料の表面に合わせることで輝度温度 (T_r) を測定して、前項の計算式から輻射率を算出する。この場合フィルターを使うと分光輻射率 ε_λ が、使用しないときには全輻射率* ε が得られる。

この方法によって、TaC-Hf、および W の波長 6500 Å における輻射率が、最高 3173°K 迄の温度範囲で測定されている。試料は外径 5/8 in, 内径 3/8 in, 長さ 1/4 in で長さ方向に平行に 深さ/直径、=5/1 以上の小孔がつけられ、 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ mmHg の真空誘導炉で加熱し、分光輻射率の温度依存性が調べられた²⁵⁾。また Shaffer²⁶⁾ は TaC と ZrC の分光輻射率をアルゴン中直接通電加熱法によって、3873°K の温度まで測定している。その他、 Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Sm_2O_3 , Er_2O_3 の分光および全輻射が真空中あるいは不活性ガス雰囲気中 1973°K までの温度で測定されている²⁷⁾ が、この実験では真の温度の測定は Pt-Pt 10% Rh 熱電対で、真温度と輝度温度との比の測定は PbS を検出器とする輻射高温計で行なわれている。

4.3 分光温度測定²⁸⁾

ガスやプラズマでは、輻射エネルギーは不連続スペクトルであり、スペクトル線の巾も狭いことが多い。またガスが熱解離してイオンと電子に分れている場合、イオン温度と電子温度は必ずしも平衡でない場合があり、ガス層を通してガス内にある試料の温度をスペクトル的に測定しようとするときの吸収も問題となる。このような種々の影響を除去して高温温度測定を行なうのは、分光温度測定であっても難しい問題であるが、これらガス炎やプラズマなどの温度を測定する基本的標準方法を紹介する。

4.3.1 リバーサル法

その一つはリバーサル法 (Reversal Method) と呼ばれ、標準光源の輻射を調節してその見掛けのスペクトル輻射が観測しようとする高温ガスを通して見ても、通さずに見ても全く同じに見えるように調節して擬黒体条件を作る方法である。この条件下では、ガスが輻射する分光輻射エネルギーは、標準光源から輻射される同じ波長の分光輻射エネルギーからそのガスが吸収したエネルギーと等しくなる。

* 全輻射率: $\varepsilon = \left(\frac{T_r}{T_i} \right)^4$

Fig. 13. スペクトルふく射吸収法¹⁸⁾

Fig. 13 に示すような分光輻射においては、次式が成立つ。

$$E_{sg}(\lambda, T_s, T_g) = E_g(\lambda, T_g) + E_s(\lambda, T_s)[1 - \alpha_g(\lambda, T_g)] \quad (4.2)$$

これに擬黒体輻射条件、 $E_{sg}(\lambda, T_s, T_g) = E_s(\lambda, T_s)$ 、および黒体と灰色体輻射間に Kirchhoff の法則、 $E(\lambda, T)/\alpha(\lambda, T) = E_b(\lambda, T)$ を適用すると、次式が得られる。

$$E_b(\lambda, T_g) = E_s(\lambda, T_s) \quad (4.3)$$

標準光源の輻射率 $\varepsilon_s(\lambda, T_s)$ と T_s を測定するときは、

$$E_b(\lambda, T_g) = \varepsilon_s(\lambda, T_s) E_b(\lambda, T_s) \quad (4.4)$$

で、また光源が黒体輻射条件を満している場合には、 T_s を測定しただけで、ガス温度が得られる。

実際の場合、十分強いスペクトル線が必要であるので、Na 蒸気を入れ D 線 5893 Å を観測する。ガス輻射の方が光源スペクトルの吸収より大ならば、輝いて見え、逆の場合は暗く見えるが、上のリバーサル条件では見えなくなる。Na を使う限界は 1000~2800°K である。

これと同じ考え方を全輻射スペクトルの場合にも適用でき、 T_g は ε_s , T_s の測定から求められる。但しこの場合線スペクトル測定に比べて精度が落ちる。

4.3.2 スペクトル輻射吸収法

次に、測定装置の概要は Fig. 13 と同じであるが、スペクトル輻射吸収法あるいは赤外電光射法、Planck-Kirchhoff の法とも呼ばれる方法について簡単に述べる。ここでも、光源からの輻射エネルギーは高温ガスで吸収されない分だけ、高温ガスのその分光エネルギーに加算されて検出器で測定されるので (4.2) と同じ式が成立する。

$$\alpha_g(\lambda, T_g) = 1 + \frac{E_g(\lambda, T_g)}{E_s(\lambda, T_s)} - \frac{E_{sg}(\lambda, T_s, T_g)}{E_s(\lambda, T_s)} \quad (4.5)$$

これより、検出器で $E_g(\lambda, T_g)$, $E_s(\lambda, T_s)$ および

$E_{sg}(\lambda, T_s, T_g)$ を、ガス輻射エネルギーだけ、または光源輻射エネルギーだけ、および両者混在する場合の三通りに分けて測定すると、 $\alpha_g(\lambda, T_g)$ が得られる。従って Kirchhoff の法則から、 $E_{bg}(\lambda, T_g) = E_g(\lambda, T_g) / \alpha_g(\lambda, T_g)$ として求め、Planck の式から T_g が計算される。

この方法には、光源の輻射エネルギーのみを機械的チョッパーで変調し、チョッパー固有の周期による振動数で輻射エネルギーを測定する改良法がある。これによると、

$$\alpha_g(\lambda, T_g) = 1 - [E_s'(\lambda) / E_s(\lambda)], \quad (4.6)$$

が成り立つ。ここに E_s' は一部分がガスで吸収された後に通過してくる光源の輻射エネルギーである。スペクトル輻射吸収法は、吸収率が少くとも 5% が必要で、2% ぐらいが望ましいとされている。

また、この方法も全輻射に適用する場合がある。

5. X 線解析用高温装置

物質の構造解析は、X 線、電子線、中性子線のどれかを利用して行なわれているが、先に述べたような高融点物質の高温だけで安定な相の結晶構造を調べる場合、構造解析を高温で行なうことが必要である。この手段として、3300°K 近くの高温まで行なえる* のは、現在高温 X 線カメラを使用する X 線解析だけである。高温 X 線カメラは、試料が電導体である場合の直接通電加熱あるいは高周波誘導加熱法、抵抗発熱体による加熱法など** 種々の加熱測定方式が開発されており、針状試料用と板状試料用がある。

高温 X 線カメラは試料位置の小空間だけを高温に、しかも試料を振動や回転させたり、他への熱絶縁、X 線の防御などの必要があってその構造は複雑であるが、優れた市販品があるので、特殊な場合以外は間に合う。問題は試料温度の測定である。一般に試料が小さく、熱反射板など活用しても、試料から少し離れた処には大きな温度勾配が生じ易い。熱電対に試料保持、加熱、測温を兼ねさせて測定される事が多いが、光高温計を使用するときは、入射および回折 X 線をさけて測定する必要がある。

写真法の場合では、フィルムの温度が上らぬよう水冷など行なうが、温度上昇の心配がある場合は、予め標準試料の回折線をとってフィルムの伸縮量をきめておかなければならない。

デバイ・シェラー写真法で最も簡単なのは、試料粉末

* 電子線、中性子線はほぼ 1200°K 以下

** ほかにガス炎による加熱、アークイメージ炉による加熱など試みられている。

Fig. 14. X線回折計用 Pt-Rh ストリップヒーター³⁰⁾

(試料を置く平坦部と電極部との間のひだは、熱膨脹による歪をさけるための工夫)

をまぶした Pt 線に電流を通じて加熱する方法で、温度は Pt の回折線から求めた格子定数の値からその熱膨張率を使って逆算で求められる。これと同じ方法をカウンター法で用いるには、Pt・40% Rh のストリップヒーター (Fig. 14³⁰⁾) が使われ、空气中 1870°K まで安全に使用されている。

試料を炉で加熱する方法が一般的であり、抵抗炉が用いられている。Pt あるいは Pt-Pt・13% Rh を発熱体として真空あるいは空气中、真空あるいはガス中でそれぞれ 1570°K³²⁾、1670°K³³⁾ まで使用できるもの、Ta を発熱体として 2270°K まで³⁴⁾、また真空あるいは He、Ar 雰囲気中で 2470°K まで使用できる (Johnson³⁵⁾ の高温カメラ) もの、W を発熱体として He 中、2270°K まで³⁶⁾、または真空中 2270°K 以上まで使用できるもの³⁸⁾、黒鉛を発熱体として真空中 2070°K まで³⁷⁾、または He 雰囲気中で 2970°K まで使用できる Richardson 回折計炉³⁹⁾ などがある。また、高周波誘導炉で加熱する Edwards らの高温カメラ⁴⁰⁾ があり、これは線状試料の上下に 2 個の Ta 円筒サセプターを設置し*、0.5 Mc/s の交流電源により真空中 2500°K まで使用できるものである。いずれも、入射および反射 X 線を妨げないよう工夫されている。

線状試料用の代表例として Fig. 15 に Johnson の高温カメラの概要を示すが、発熱体は昔風の鍵あな状の形に折り曲げられた上下 2 個の 0.005 in の Ta 製ストリ

* Fig. 15 に示されているような試料、ヒーターの配置。

Fig. 15. タンタル発熱体で加熱される高温X線カメラ³⁰⁾

(a) X線回折計炉

(b) 黒鉛ヒーターストリップ

Fig. 16. 黒鉛ストリップを発熱体とするX線回折計³⁰⁾

Fig. 17. ガス炎加熱装置⁴¹⁾

ップで構成されている。真写フィルムは真空容器の外側に上方から取り付けられるので*, 試料を高温に保持したままフィルムの交換ができる。

次に板状試料用の黒鉛ストリップを発熱体とした Richardson の回折計炉の概要を Fig. 16 (a) に, Fig. 16 (b) には黒鉛**製ストリップヒーターの形状, 寸法を示す。試料粉末はこのストリップの中央部に塗りつけられ, 鳩尾型の試料クランプにとりつけられる。この回折針によって IV a グループの TiC, ZrC, HfC の格子定数を 2970°K まで測定している。

また, ガス炎による加熱を高温 X 線構造解析に応用した Nukui らの装置⁴¹⁾があるので, 最後に紹介しておく。Fig. 17 (a) に示すように, 3 本のバーナーを試料加熱位置が丁度三角錐の頂点にくるような位置に配置され, 微量調整のきく needle valve で流量を制御されたプロパンおよび酸素の混合ガス炎によって, 2570°K までの高温に試料が加熱されるよう設計されている。Fig. 17 (b) には 1913°K における 3 つの炎によって形成された炎の温度分布を示すが, 3 つの炎の焦点となる等温域は 1913°K で 7×3 mm の長円体と報告されている。

6. 光学的測定用高温炉

赤外や紫外吸収スペクトルの高温における測定に用いられた高温炉の応用例を紹介する。これまで, 高温においては炉や試料からの熱輻射が測定用光束に著しい影響を与えるため, 吸収スペクトルなどの光学測定はあまり行なわれていない。Lee と Kingery⁴²⁾ はセラミックスの高温における熱輻射エネルギーの移動を調べる目的で, Fig. 18 に示すような LiF 板の測定窓をつけた高

* 多くのカメラは, フィルムは真空容器の内側にとりつける内装形である。

** ATG-grade graphite

Fig. 18. 高温赤外吸収スペクトル測定装置⁴²⁾ Fig. 19. Beckmann IR-3 分光光度計の光路⁴²⁾

温の試料セルを使って, 赤外吸収スペクトルの測定を 1473K までの温度で行なっている。赤外吸収スペクトルには, Beckmann IR-3 分光光度計を試料セルにとりつけ, Fig. 19 に示される光路を用いて, 光源からの光を 29 c/s のチョッパーで断続させるなど* で炉や試料からの赤外線の影響をさけるよう工夫されている。この装置を用いて, Al_2O_3 および Al_2O_3 -1.10 vol % Cr_2O_3 の単結晶の赤外透過率の波長依存性を 1473°K までの温度範囲で測定した結果が報告されている。

また, ルビー単結晶などの熔融塩の可視, 紫外分光を

* 変調信号だけを増巾記録させる。

Fig. 20. Cary Model 14-H 分光光度計用炉の炉芯部構造⁴³⁾

Cary Model 14-H 分光光度計を使用して 1723°K まで測定できる Boston と Smith の炉⁴³⁾もある。Pt・20% Rh の巻線抵抗発熱体を用い、Fig. 20 に示された炉芯内部および測定部構造であるが、測定用窓の位置など外観は Fig. 3 の炉に似ており、ルビー単結晶の吸収率の周波数依存性を 1723°K で測定した結果を報告している。

7. おわりに

高温発生技術については、代表的なものを例にあげて説明してきたが、紙面の関係で書ききれなかった発生方法に太陽炉⁴⁴⁾、電子ビーム炉⁴⁵⁾、レーザー⁴⁶⁾、さらに衝撃波の運動エネルギーを熱エネルギーに変換して高温をうる方法がある。これらについてはそれぞれ文献あるいは成書を参照して頂きたい。

参 考 引 用 文 献

- 1) 斎藤：化学と工業 **18**, 362 (1965). P. E. Glaser: Proc. VIII Int. Astronautical Congress (Barcelona, 1957) p. 147.
- 2) J. L. Margrave: *The Characterization of High Temperature Vapors* (John Wiley & Sons Inc., N. Y. 1967).
- 3) W. D. Kingery: *Property Measurements at High Temperatures* (John Wiley & Sons Inc., N. Y. 1959).
- 4) I. E. Campbell ed.: *High Temperature Technology* (The Electrochemical Society, Inc., N. Y. 1956).
J. F. Lynch, et al. ed.: *Engineering Properties of Selected Ceramic Materials* (Am. Ceram. Soc. Inc. Columbus, Ohio, 1966).
今井, 河嶋編：耐熱材料ハンドブック (朝倉書店, 1965).
- 5) J. O'M. Bockris, J. L. White and J. D. Mackenzie: *Physicochemical Measurements at High Temperature* (Butterworths Sci. Pub. 1959).
- 6) R. Kieffer and F. Benesovsky: *Metallurgia*

- 58, 347 (1958).
- 7) セラミックデーターブック '76, [工業と製品 No. 59] (工業製品技術協会, 1976) p. 171.
- 8) 飯田ら編：物理測定技術 第7巻 極端条件技術 (朝倉書店, 1969) p. 193.
- 9) T. B. Reed and R. E. Fathey: *Rev. Sci. Instr.* **36**, 289 (1965).
- 10) R. F. Walker and S. G. Bauer: *ibid.* **28**, 563 (1957).
- 11) H. J. Rendall: *J. Sci. Instr.* **29**, 248 (1952).
- 12) E. V. Kornelson and J. O. Weeks: *Rev. Sci. Instr.* **30**, 290 (1959).
- 13) J. Cohen and W. Eaton: *ibid.* **31**, 522 (1960).
- 14) L. C. F. Blackman: *Brit. J. appl. Phys.* **12**, 377 (1961).
- 15) A. W. Moore et al.: *ibid.* **13**, 393 (1962).
- 16) P. E. Glaser: *I. Electrochem. Soc.* **107**, 226 (1960).
- 17) 沢田 編：実験物理学講座 **12**, 温度と熱 (共立出版, 東京, 1970) p. 375.
- 18) 渋谷ら編：物性工学講座, 極限状態の物性工学 (オーム社, 1969) p. 266.
- 19) R. C. Folweiler and P. S. Schaffer: *Rev. Sci. Instr.*, **36**, 747 (1965).
- 20) C. S. Stokes and W. W. Kriep: *Ind. Eng. Chem.* **52**, 287 (1960).
- 21) S. Katz, J. Latoo and E. Raisen: *ibid.* **52**, 289 (1960).
- 22) T. B. Reed: *J. Appl. Phys.* **32**, 821 (1961).
- 23) T. B. Reed: *ibid.* **32**, 2534 (1961).
- 24) 例えば文献 17) 18) など.
- 25) D. Deadmore: *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 1 (1960).
- 26) P. T. B. Schaffer: *ibid.* **46**, 177 (1963).
- 27) G. R. Blair: *ibid.* **43**, 197 (1960).
- 28) この項については, R. H. Tourin: *Spectroscopic Gas Temperature Measurement*, (Elsevier Pub. Co. 1966). R. H. Huddleston and S. L. Leonard: *Plasma Diagnostic Techniques* (Academic Press, 1965), H. R. Grim: *Plasma Spectroscopy* (McGraw-Hill Inc. 1964) および (18) に詳しくまとめられている.
- 29) 沢田, 野村, 川久保: *金属物理* **7**, 175 (1961).
- 30) J. Intrater and S. Hurwitz: *Rev. Sci. Instr.* **32**, 905 (1961).
- 31) H. O. A. Meyer: *J. Sci. Instr.* **42**, 658 (1965) など.
- 32) 沢田正三: *東大理工研報告* **10**, 127 (1956).
- 33) H. J. Goldschmidt and J. Cunningham: *J. Sci. Instr.* **27**, 177 (1950).
- 34) A. E. Austin, N. A. Richard and C. M. Schwartz: *Rev. Sci. Instr.* **27**, 860 (1956).
- 35) J. R. Johnson: *J. Am. Ceram. Soc.* **37**, 360 (1954).
- 36) I. J. McKean and R. H. Harsh: *ibid.* **38**, 63 (1955).

- 37) E. Matsuyama: J. Sci. Instr. **32**, 229 (1955).
 38) C. R. Housha and E. J. Keplin: *ibid.* **41**, 23 (1964).
 39) J. H. Richardson: J. Am. Ceram. Soc. **48**, 497 (1965).
 40) J. W. Edwards, R. Speiser and H. L. Johnston: Rev. Sci. Instr. **20**, 343 (1949).
 41) A. Nukui, S. Iwai and H. Tagai: *ibid.* **43**, 1299 (1972). Bull. TIT, **108**, 49 (1975). J. Am. Ceram. Soc. **59**, 534 (1976).
 42) D. W. Lee and W. D. Kingery: J. Am. Ceram. Soc. **43**, 594 (1960).
 43) C. R. Boston and G. P. Smith: Rev. Sci. Instr. **36**, 206 (1965).
 44) 太陽炉に関するもの.
 W. M. Conn: Z. angew. Phys. **6**, 284 (1954).
 M. M. Conn: Rev. Sci. Instr. **22**, 945 (1951).
 R. Gordon: Rev. Sci. Instr. **25**, 459 (1954).
 野口哲男: 窯協誌 **2**, (1967).
 文献 3) 17) 18) など.
 45) 電子ビーム
 T. C. Piper and J. Dyben: Rev. Sci. Instr. **34**, 1243 (1963).
 P. W. Pidd, G. M. Grover, et al: J. Appl. Phys. **30**, 1575 (1959).
 46) レーザー
 飯田ら編: 物理測定技術 **5**, 光学的測定 (朝倉書店, 1967) p. 320.
 稲場ら編: レーザーハンドブック (朝倉書店 1973).
 文献 18) など.
 47) 衝撃波加熱
 E. F. Greene and J. P. Toennies: *Chemical Reactions in Shock Waves* (Arnold, 1964).
 文献 17) 18) など.

APPENDIX 1.

高温耐熱材料の特性^{4,5,6)} (表中 V: 真空, R: 還元性, N: 中性, O: 酸化性を示す)

(a) 酸化物

物質名	化学式	融点 (°C)	使用できる雰囲気	おもな用途
酸化アルミニウム (アルミナ)	Al ₂ O ₃	2050	V, N, O	絶縁材料, 構造材料
酸化ベリリウム (ベリリア)	BeO	2570	"	"
酸化セリウム (セリア)	CeO ₂	>2600	"	絶縁材料, 構造材料, 発熱体 (高温)
酸化ハフニウム (ハフニア)	HfO ₂	2777	"	"
酸化マグネシウム (マグネシア)	MgO	2800	"	絶縁材料, 構造材料
酸化けい素 (石英)	SiO ₂	1728	"	絶縁材料, 構造材料, 真空容器, るつぼ
酸化トリウム (トリア)	ThO ₂	3300	"	絶縁材料, 構造材料, 発熱体 (高温)
酸化チタン (チタニア)	TiO ₂	1840	"	絶縁材料, 誘電材料, 構造材料
酸化ウラニウム (ウラニア)	UO ₂	2800	"	原子力材料
酸化イットリウム (イットリア)	Y ₂ O ₃	2410	"	絶縁材料, 構造材料, 発熱体 (高温)
酸化ジルコニウム (ジルコニア)	ZrO ₂	2700	"	"
ムライト (mullite)	3 Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂	1830	"	絶縁材料, 構造材料
ジルコン (zircon)	ZrO ₂ · 2 SiO ₂	2420	"	"

(b) 炭素および炭化物

物 質 名	化 学 式	融 点 (°C)	使用できる雰囲気	お も な 用 途
グ ラ フ ァ イ ト	C	~4000	V, R, N	発熱体, 熱しゃへい板, 発電対, 電極, るつぽ
ダ イ ヤ モ ン ド	C	"	"	構造材料
炭 化 け い 素	SiC	>2700 [2200(分解)]	V, R, N (1600°C まで) (なら O も)	発熱体, 熱電対, 構造材料
四 ほう 化 炭 素	B ₄ C	2350	V, R, N	構造材料
炭 化 チ タ ニ ウ ム	TiC	3250	"	構造材料, 熱電対, 発熱体
炭 化 タ ン タ ル	TaC	3875	"	構造材料, 導電材料
炭 化 ジ ル コ ニ ウ ム	ZrC	3530	"	構造材料, 導電材料
炭 化 ニ オ ビ ウ ム	NbC	3500	"	"
炭 化 ハ フ ニ ウ ム	HfC	3887	"	"
炭 化 パ ナ ジ ウ ム	VC	2830	"	"
炭 化 モ リ ブ デ ン	MoC	2692	"	"
炭 化 タ ン グ ス テ ン	WC	2630(分解)	"	構造材料
炭 化 ト リ ウ ム	ThC	2625	"	"
炭 化 ウ ラ ニ ウ ム	UC	2350	"	原子力材料
炭 化 ニ タ ン タ ル	Ta ₂ C	3400	"	構造材料, 導電材料
炭 化 ニ タ ン グ ス テ ン	W ₂ C	2730	"	"
炭 化 ニ モ リ ブ デ ン	Mo ₂ C	2687	"	"
二 炭 化 ト リ ウ ム	Th ₂ C	2655	"	"
二 炭 化 ウ ラ ニ ウ ム	UC ₂	2450	"	原子力材料

(c) 窒 化 物

物 質 名	化 学 式	融 点 (°C)	使用できる雰囲気	お も な 用 途
窒 化 ハ フ ニ ウ ム	HfN	3310	V, R, N	構造材料, 導電材料
窒 化 タ ン タ ル	TaN	3100	"	"
窒 化 ジ ル コ ニ ウ ム	ZrN	2980	"	"
窒 化 チ タ ニ ウ ム	TiN	2950	"	"
窒 化 ウ ラ ニ ウ ム	UN	2650	"	原子力材料
窒 化 ト リ ウ ム	ThN	2630	"	構造材料, 導電材料
窒 化 ニ オ ビ ウ ム	NbN	2050(分解)	"	"
窒 化 パ ナ ジ ウ ム	VN	2030	"	"
窒 化 ほう 素	BN	3000(分解)	"	"
窒 化 アル ミ ニ ウ ム	AlN	2450(")	" (1500°C まで) (なら O も)	構造材料
窒 化 け い 素	Si ₃ N ₄	1900(昇)	"	"

(d) ほ う 化 物

物 質 名	化 学 式	融 点 (°C)	使用できる雰囲気	お も な 用 途
ほう化チタニウム	TiB	2020	V, N, R	構造材料, 導電材料
ほう化バナジウム	VB	2250	"	"
ほう化ニオブウム	NbB	2300	"	"
ほう化タンタル	TaB	2420	"	"
ほう化モリブデン	MoB	2180	"	"
ほう化タングステン	WB	2400	"	"
二ほう化チタニウム	TiB ₂	2730	"	"
二ほう化ジルコニウム	ZrB ₂	3040	"	"
二ほう化ハフニウム	HfB ₂	3250	"	"
二ほう化バナジウム	VB ₂	2450	"	"
二ほう化ニオブウム	NbB ₂	3000	"	"
二ほう化タンタル	TaB ₂	3120	"	"