Fig. 12

用中段を設けて実験操作を便にした。全体の設置を第10図に、また炉外観を第11, 12図に示す。

本炉を使用した実験については改めて報告する予定であるが、本炉による加熱と冷却の経過は第5図の曲線からも知ることが出来る。炉端子電圧は ± 0.1 V程度の精度で調整できたが、炉下端の密閉が不充分であったため、少量の流入空気によって炭素粒の燃焼による消耗が徐々に起り、そのために炉抵抗が漸増した。したがって、徐冷期間端子電圧を一定に保持したにも

かかわらず電流は漸減し、入力が減じたため炉内温度は自然に降下した。この自然降下速度は $2\sim 3^{\circ}\text{C/hr}$ であった。しかしながら、炭素粒の酸化は流入空気を減らせば減らすことが出来るもので、この対策を適当に行えば冷却速度を希望の大きさにすることも可能であり、また一定温度に保持することも不可能ではない。

附記：本研究は文部省科学試験研究費および朝日科学奨励金の補助を得た。また黒崎窯業株式会社よりは炉材煉瓦を、東海電極株式会社と東洋カーボン株式会社よりはそれぞれ人造黒鉛粒とレトルトカーボン粒を恵与され、また可飽和リアクトル、磁気増巾電圧調整器は東京芝浦電気株式会社より貸与されたものである。また、炉の組立には羽田吉郎氏、日本陶器株式会社岩橋保氏の援助をうけた。記して謝意を表する。

文 献

- 1) 林達夫, 電化, 15, 55 (1947)
- 2) 和田・藤沢・稲垣, 東芝レビュー, 6 [6] 376 (1951)

(8/12/55 受付)

報 文
ORIGINAL PAPER
No. 8

再結晶質炭化珪素棒を用いた高温熱膨脹計

山 内 俊 吉・鈴 木 弘 茂

(東京工業大学)

A High-Temperature Dilatometer Utilizing Recrystallized Silicon Carbide Rods

By Toshiyoshi YAMAUCHI & Hiroshige SUZUKI

(Tokyo Institute of Technology)

A new dilatometer which can measure thermal expansion and contraction of ceramic raw materials and refractories under oxidizing atmosphere up to the temperature range of over 1600°C was designed. The thermal behaviors of recrystallized SiC rods were examined at first. The results showed that SiC rods are very suitable for use in a high-temperature dilatometer as structural materials. The construction and mechanism of the apparatus are illustrated and a means taken on experimental research for nearer approach to the real temperature reading was explained. Because the reading of specimen length was varied according to the methods of cooling the lower part of apparatus extending downwards from the furnace, data are given for each case to calibrate the reading of specimen length at high temperature. Procedure for correcting the experimental data obtained with the apparatus is established. Accuracy and reliability of the apparatus is demonstrated by the tests made on both sintered and bonded alumina refractories.

The features of the apparatus are summarized as follows: When textures of samples are homogeneous, quick and accurate measurements can be made on such a specimen smaller than $8\text{ mm} \times 20\text{ mm}$. It can afford measurements on such materials which react with SiC or soften at high temperature, because of the special construction of

the apparatus. Results of the measurements on various ceramic raw materials and refractories are described.

緒 言

多くの窯業製品およびそれらの原料の性質として、加熱、冷却に伴う容積変化の過程を詳細に知ることは実際上および研究上、極めて重要なことである。殊に耐火物では 1500°C 以上の高温にさらされる場合が多いので、極めて高い温度までの熱膨脹収縮を連続的に測定して詳しくその状態を知ることが必要である。このような高温の熱膨脹は一般に慣用されている石英ガラスを用いた装置で測定することは種々の困難がある。それは石英ガラスが約 1100°C 以上では徐々にクリストバライト化し、遂には著しく変質するからである。この温度は、耐火物研究の観点からはまだ低温領域に属するから石英ガラスを用いた熱膨脹計をここで仮りに低温熱膨脹計と呼び、それよりもさらに高い温度まで測定出来る装置を高温熱膨脹計とよぶことにする。本報告で特に高温熱膨脹計というのはこのような意味で用いたものである。

高温熱膨脹計は既に多くの人々により各種のものが研究されたが、現在使用されているものは大体、直読式¹⁾、全膨脹式²⁾および示差膨脹式、の 3 種に類別されるようである。それぞれ特徴があるが、著者らは示差形式により高温熱膨脹計を試作し研究して、大体所期の目的を達成することが出来たので、ここにその構造材料、構造、操作方法などについて報告する。さらに、その装置を用いて実際の測定を行い、従来の測定結果と比較してその信頼性を確認し、その精度の吟味等をおこなった。

I. 高温熱膨脹計の試作

a) 構造材料の選定

高温熱膨脹計に用いる材料は耐火度が高く、高温で軟化したり変質したりするものであってはならないことはもちろんであるが、さらに異常膨脹がなく膨脹係数の出来る限り小さいことが極めて必要である。また、著者らがここで企図している高温熱膨脹計では低温熱膨脹計と異なり被測定物の真の熱膨脹収縮のみならず、高温でそれがさらに焼結したり若干軟化し変形を起こすに至る状態までも測定したいから、そのような場合に被測定物と化学反応を起しにくいものでなくてはならない。以上のように幾多の条件を全部満足するような材料は現在一寸見出し得ないが、人造サファイヤ棒、高純度のジintelコルンド棒、黒鉛棒等ならある程度この条件にかなって使用可能であると考えられる。しかし、これらにもそれぞれ欠点があり、特に後者は著者らが目的としている酸化雰囲気下の測定では燃焼して問題にならない。そこで著者らは再結晶質

炭化珪素棒（以下単に SiC 棒と略記する）を使用することを企てた。このものが果して目的にかなうような性質であるかどうかをしるるために次のような実験を行った。

1) SiC 棒の熱膨脹 製造方法の異なった 3 種類の SiC 棒について純銀の棒で補正した石英ガラス管押棒式熱膨脹計により常温～1000°C 間の熱膨脹を正確に測定した。その結果の主なものを示すと Fig. 1 の A, B および C のように大体直線的に膨脹し、常温～1000°C 間の熱膨脹率は 0.43～0.45% であった。いずれも高温になるにしたがって徐々に熱膨脹係数が大きくなるが、約 500°C 以上ではほとんど一定となり直線的に膨脹することが判った。100～1000°C 間の平均熱膨脹係数は $4.5 \sim 4.7 \times 10^{-6}$ で石英ガラスよりはるかに大きいがジintelコルンドの 8.5×10^{-6} (著者らの実測値) より相当小さい。1100°C 以上の熱膨脹は測定しなかったが、同質の円壩形試料 (20 φ × 20 mm) につきエンデル式の荷重軟化試験装置で 5 kg/cm² の圧力で荷重軟化試験を行った結果、1650°C までではなんらの軟化現象をも示さなかった。さらに SiC は結晶構造的にもそれ位の温度までには体積変化を伴う転移を起すことは知られていないし、また結合炭化珪素耐火物について R.A. Heindl の測定^{2a)} も 1500°C 近くまではほとんど直線的な膨脹を示し、それ以上で収縮するがそれは結合材の軟化によると考えられるから、SiC 自体はさらに高温までほとんど直線的に膨脹すると見做す余地がある。このように考えると SiC 棒は少くとも 1650°C までは大体直線的に膨脹すると推定される。このことは後に本装置を試作し、それで空試験 (Blank test) を行って確認したが、その結果は後章に示す。

2) SiC 棒の酸化による膨脹の変化 炭化珪素は高温で酸化されると表面からクリストバライトに変化して行くことは良く知られている。しかし、酸化の進行は多くの条件により左右されるものであるから、ここでは材料として使用する予定の直径 8 mm の SiC 棒について実際の程度に酸化が起り、そのために熱膨脹がどのように変化するかを確かめるために実験を行った。

Fig. 1 で A は使用前のものであるが、A (5), A (20) および A (40) はそれぞれ A を押棒 (後述) 上端部に置いて酸化雰囲気中で常温から約 1650°C に至るまで実際測定を行いながら 5 回、20 回、および 40 回の加熱冷却を繰返した後のものの熱膨脹曲線である。また、C' は C を抵抗発熱体として電気炉に使用し、約半年後老化が進み遂に切断したものの熱膨脹曲線

Fig. 1 Linear thermal expansion curves of recrystallized Silicon Carbide rods; A, B and C are samples produced by each different methodes.

Figures in the bracket indicate the number of repeatment of heating the A to about 1650°C from room temperature. C' indicates the reexamination result of C after fully damaged by being used as a heating element of a high temperature furnace.

である。SiC 棒は酸化されてクリストバライトの高低転移温度の附近で、若干の異常膨脹を起し、酸化が進めばその傾向が増大することが明らかに現われている。さらに細かく観察すると、この反応は最初相当早く進行し、例えば5回の加熱冷却ですでに僅かながら膨脹を現わすが、20回、40回でもそんなに進行していない。そして C' はこの一つの限界を示すものと考えられる。だから100回以上使用してもそんなに大きな異常膨脹を示すようにはならないとの見通しが一応立てられる。また、特に幸いなことには、このように酸化したものでも約500°C以上の温度範囲では熱膨脹係数はほとんど変化しないという結果が得られたことである。アルミナや黒鉛は温度とともに膨脹係数が漸増するのであるが、この点でもSiC棒は都合がよい。SiC棒が極めて酸化し難いことは、またこれが電気抵抗発熱体としてよく長期間の使用に耐えることからもうなずかれるのである。

以上1), 2)の実験結果、およびSiC棒は高い温度で多くの窯業原料と、この装置の使用に対し障害となる程著しくは、反応しないことも判ったから、酸化により徐々に珪酸を生じ、これがクリストバライト化するために低温領域で異常膨脹を起す、という欠点以外は高温熱膨脹計の構成材料として十分に適したものであることが認められた。

b) 試作装置の構造と使用方法

前章の結果に基づき、次にこれを使って装置の作製を試みた。多くの予備試験を経過して堅型の示差形式のものがよいとの結論に到達した。試験体の温度の測定と、長さの測定とが正確に出来なければならないがそれについては逐次改良を加えていった。そして空試験を行い補正方法を求め、多くの窯業原料と製品について実際に測定を繰返し精度に関する吟味を行った。この間に試験体の大きさ、両端にかかる圧力、加熱速度、加熱装置等本熱膨脹計を使用するために必要な条件についても研究した。これらのことに関して次に報告する。

1) 主要部の構造 低温熱膨脹計は横型のものが多いが、押棒式の高温膨脹計には堅型のものも多く、著者らも堅型として研究した。示差形式のものでも近藤・吉田³⁾、H.F. Davies⁴⁾、およびJ.H. Chesters等⁵⁾は試験体の長さの変化を上部に取出し測定しているが著者らは種々考究した結果それを下部に取出して測定するようにした。最大の理由は、上部は炉がらの激しい上昇気流により相当温度上昇が起り、これを防ぐことがむづかしく、そのために試料の高温における長さを正しく測定することが困難となるからである。Fig. 2は試作装置の要部を組立てたところの写真である。

(h) supporting rods, (支柱)
(d) distance rod, (押棒)
(s) specimen to be measured
(Q) short quartz glass tube
(i) SiC thin disk
(o) an upper cavity serving to measure the specimen temperature and
(c) cast iron round base.

Fig. 2 Photograph of main part of the dilatometer showing

装置を、Fig. 3に示すような自作した堅型の小型クリプトル炉の下方より挿入して用いた。炉の寸法は炉心管の内径50mm、長さ600mm、容量は約6kWで1700°Cにまで昇温可能であった。クリプトル炉は熟練すればクリプトルの充填方法により等温帯の位置や長さ等が自由に变化調節することが出来、このような高い温度の実験を行うには便利であった。また、堅型で

Fig. 3 Photograph of apparatus at an early stage of development showing a Cryptole furnace, (carbongranule resistance furnace) and lower part of the dilatometer.

下方を開放して運転するので雰囲気は相当な酸化状態になった。温度の上昇は2ボルト間隔のオートトランスにより調節した。加熱速度は被測定物の性質と測定の目的により定めるが、一般には 1000°C 以上で $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。冷却の場合には、やはり約 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で直線的に降温させ得るが 700°C 以下では特に通

Fig. 4 Photograph of dilatometer and auxiliary equipments fully assembled.

風冷却等を行わないと、冷却速度は漸次小となり一定速度を保つことは出来なかった。なお、最近、炭化硅素質発熱体が進歩して相当高温まで実用出来るようになったから、この種の炉をも使用している。取扱いが便利で 1600°C まで昇温測定してただちに温度を下げれば1ヶ年以上使用(約80回以上測定)したがまだ相当長く使用出来る見込である。この際の本装置の全景を Fig. 4 に示した。

2) 試験体温度の測定 窯業製品は一般に金属等に比し熱伝導率が小さいから試験体内外の温度差は大きくなり易い。内外の温度差は加熱速度に関係するが、本装置では試験体の形状を出来るだけ小さく(例えば $8\text{ mm } \phi \times 20\text{ mm}$) したから前述のように $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ あるいはさらに早くしても温度差はそんなに大きくなるはずである。この試験体の小さいことは炉内温度分布に対する観点からしても有利であり、本装置の特徴の一つである。

温度の測定には約 1300°C までは Pt-Pt. Rh (13%) 熱電対の、それ以上では光高温計のともに充分補正したものを用いた。試験体に熱の伝わる径路は高温炉壁(あるいは発熱体)から直接輻射伝熱するものと、一度 SiC 棒に伝わり、これからさらに伝導するものがあり、SiC の輻射能が比較的大きいためにこの場合は後者の経路が重要である。それで、さらに1本の SiC 棒 (Fig. 2 ではこれは取はずしてあり見えない) を測温用補助棒としてその上端面が試験体の中央のすぐ横に来るように立て、その上に熱電対の保護管を乗せて測温するようにした。そして、光高温計の場合も研究の初期にはこの上端面を測定した。しかし、光高温計では、被測測面の輻射能と反射率の影響を受けるからやや厄介な問題がある。炉温が一定に保たれる場合はこれらの影響は極めて小となるが、一般の膨脹測定のように炉温を一定速度で上昇させると、炉内壁(あるいは発熱体)は試験体よりも常にかなり高温になっているために、それを反射して測定値を高くするところの反射率の影響が大きくなる。補助棒上端面もこの反射をする。炉の横腹に小孔を設け、ここから試験体の側表面温度を直接測定する方法も試みた。この場合、例えば白色平滑な表面を持つ試験体ではやはりより高温部を反射する影響が窺われた。比較的低温度で、この影響は著しい。そこで、後に、支柱の上部中央を中空にし、そこから試験体の上部にあてた SiC 薄板の温度を測定するように改良した。この上穴から測定する方法によれば反射の影響は除かれ、いわゆる洞穴輻射の状態に近づき SiC の輻射能に対する補正も少くなりより正確な測定が出来るはずである。Fig. 2 はこのものの写真である。この方法では測温場所も、補助棒の上端面や試験体側表面を直接測定する方法より

Fig. 5 Relation between real temperatures of specimen and readings of optical pyrometer focusing upon the upper SiC thin disk.

も、試験体の平均温度を求めるのに好ましいと考えられるが、しかし装置の設計上、炉の上方に置いた厚さ 1.5 mm の透明石英ガラス板および全反射プリズムを通して測定するので、それらによる吸収の補正を施す必要がある。高アルミナ質中空試験体の中に熱電対を挿入し 5°C/min の上昇速度で同時測定をおこない、求めた補正曲線を Fig. 5 に示す。上穴から測定した値に対する補正値は予想外に大きい、主として吸収の影響を、またさらに輻射能、熱伝導等の影響をも一括して含むものと考えられる。なお、伝導の影響の極めて少ないということは、温度を一定に保って試験してもほとんど同様の結果が得られたことから推定出来た。このようにして、試験体の種類、したがってその輻射能や色などに影響なく高温の測定が約 $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内の精度で測定することが出来た。

3) 試験体の長さの測定 高温の試験体の長さを正確に測定することが最も必要であるが、多種類の試料を取扱う場合には、被測定物の性質により要求されるべき精度には自からそれぞれの限度があり、それらに適合する測長装置を取付けられるようにした。粘土、蠟石等生の原料は加熱により極めて大きい体積変化をするものであるから、試験体の長さを充分短くしても、なお 1/100 mm 精度のダイヤルゲージが充分用いられた。しかし、焼成耐火物のように比較的膨脹変化の小さいものは試験体の長さを約 40 mm 位と長くし、1/1000 mm 精度のダイヤルゲージに取換えて測定する必要があることが明らかである。これらのゲージは微動装置で上下し、適当な一定の目盛位置から測定を開始するように調節出来る機構になっている。場合によっては、ダイヤルゲージの代わりに回転鏡によりさらに精度を上げることも出来る。

以上は、示差熱膨脹計として押棒の下端に試験体の膨脹(収縮)と、それと同じ長さの SiC 棒の膨脹(収縮)との代数的差が、常に正しく伝達されるとして、それを測定する方法を述べたが、実際には、SiC 棒の熱膨脹係数が相当大きいので押棒と支柱との僅かな温度差によってもかなり大きな影響がここにあられるから、それを防止することがまず必要である。著者らの装置では空試験を行いつつ研究した結果その下部を均等に冷却すること等が極めて必要であることが判った。冷却方法などについては次に説明する。

4) 空試験と装置下部の冷却および補正曲線 空試験は熱膨脹係数既知の、しかも所期の温度(この場合約 1550~1650°C)まで直線的に膨脹して軟化しないものを用いて行ふ必要がある。これに対してはなかなか適当なものが考えられないので、著者らは敢えず膨脹計作製に用いたと同質の SiC 棒(直径約 8 mm 長さ 20 mm)を用いた。まず冷却方法の適否を決するために冷却方式として ① 円台の上に水冷環を取付けて冷却する方法、② 水冷環をつけずに円台とアルミニウム遮熱円板(Fig. 3 に見られる)との間をファンで強制通風して冷却する方法、とについて 1/1000

in blank test, the cooling methods are as follows;

- (a) water jacket cooling,
- (b) air blast cooling,
- (c) do. but the lower end of the distance piece is replaced by a quartz glass tube of about 3 cm. long

Fig. 6 Effects of methods which taken for cooling the lower part of apparatus on the dial gauge reading in blank tests using a small SiC rod as a standard test piece.

- (a), (b) and (c) are diagrams of dial gauge reading (mm) vs. temperature ($^\circ\text{C}$) of test piece.
- (c') shows the figure in (%) of (c).
- (d) is the linear thermal expansion curve of SiC rod (%).
- (e) is a calibration curve, $(e) = (d) - (c')$, and is used as zero-line in subsequent actual measurement.

精度のダイヤルゲージを用いて実験を行った。これらの結果は Fig. 6 のようで、(a) は①のように水冷環を用いたものである。示差膨脹計の原理からは同質の試験体についての測定値は温度を横軸に、ダイヤルゲージの読みを縦軸として図示すると全く横軸に重ならないとはならないが (a) の場合には高温になる程膨脹側に曲線がかたよる。それは押棒の冷却が支柱の冷却程きかないためにその温度が徐々に上昇し、SiC 棒の膨脹係数は石英ガラスのように小さくないためである。②の方法では (b) のようになり相当改善されることが明きらかであるが、なお 600~700°C 以上で読みの値が膨脹側に移る傾向が現われる。これは空冷方式では支柱と押棒との温度差は著しく小となるが、しかし炉内が高温になった場合、SiC 棒を通して伝達される熱を完全に冷却し去ることは困難で、押棒および支柱の下端がかなり昇温し (約 80°C) この熱がダイヤルゲージ軸に伝わり、その部分の膨脹を起すためであることが判った。そこで、これらを防止するために押棒下端を少し切り取り、そこに石英ガラス管を接続する方法について研究した。これにより押棒からダイヤルゲージへの伝導量を著しく減少させることが出来、さらに SiC 棒の下部温度が上昇した場合、石英ガラス管の低膨脹性のために押棒系列全体としての膨脹量を減少させることが期待されるからである。置換する石英ガラス管の長さを種々に変化させて実験した結果、著者らの冷却条件では約 30 mm とした時に (c) のようにほとんど満足すべき結果が得られた。それで、以後の実験はこの方式を用いて行うこととした。なおこの (c) 線により、SiC 棒が 1650°C までは軟化したり、異常な膨脹や収縮をしったりしないということが確認された。

(a), (b), (c) はいずれも読みを mm で示してあるが、(c) についてこれを標準試験体の長さに対するパーセント値に換算したのが (c') である。(d) は SiC 棒の熱膨脹曲線 (%) で 1100°C までは前述の低温熱膨脹計で精測し、それ以上はこのものが軟化も異常膨脹も起さないものと見做して直線的に外挿したものである。(d) から (c') を代数的に減じた曲線 (e) が補正曲線である。実際の測定の場合には、実験で求めた膨脹収縮曲線の各温度に対する値に、対応する (e) 曲線の絶対値を加えたものが真の曲線となる。別な言葉を用いれば (e) 曲線が事実上の zero-line となる理である。なお、前述のように長期間本装置を使用する間には SiC 棒の酸化により (c') 曲線が徐々に僅かづつ変化して行くから、時々空試験を行って補正曲線を求めて行くことが必要な場合も起る。これについては次節で簡単に説明する。

- 1, DEGUSSIT-AL 23, measured at Degussa Co.
1, do. measured by authors
with load of 0.06 kg/cm²
- 2, ALFRAX-B1, load of 0.06
- 3, do. load of 0.30
- 4, do. load of 0.70
- 5, Bonded Silicon Carbide (90%) brick,
load of 0.06
- 6, Diaspore brick, do.
- 7, RITEX-CB, do.

Fig. 7 Linear thermal expansion curves of refractories when subjected to some light loads ;

II. 本装置の精度、その他に関する吟味

前節で述べた (d) 線は 1100°C 以上が外挿値であるために、それが直線ではなく徐々に屈曲する曲線であるかもしれないという可能性が残る。それについては、実際にデグジット (Degussit) AL 23 ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.5\%$ 半融アルミナ磁器) を用いて 1600°C までの測定を荷重 0.06 kg/cm² で行い、前記の補正曲線 (e) を使って、その熱膨脹曲線を求めデグサ (Degussa) の発表値と比較し検討した。その結果は Fig. 7 の 1 と 1' のようで、1500°C 附近までは全く良好な一致を示した。1500°C 以上ではやや膨脹係数が減少する傾向があるが、これについては後に述べる原因が考えられるから、前節で行った (d) の外挿にはほとんど誤りは無く、したがって (e) の補正曲線は充分実用し得ることが明きらかである。ところで、1500°C 以上での膨脹係数の低下傾向については、荷重軟化現象か、あるいは SiC、またはそれが酸化して出来る SiO_2 と Al_2O_3 との化学反応か的一方、または両方によるものと考えられる (Degussit-AL 23 の 2 kg/cm² の荷重下の降伏時温度は同社のカタログによれば 1730°C である)。これを確かめるためにまず約 1 kg/cm² の荷重を加えて再び試験をしたところ、この現象はさらに約 50°C 低い温度から現われるようになった。さらにこの荷重の影響をしらべるために溶融アルミナ質耐火断熱材 ALFRAX-B1 を試料として 0.06, 0.30 および 0.70 kg/cm² と荷重をかえて比較実験を行った。多孔

質体では荷重の影響はより著しく現われることが期待されるが、Fig. 7 に 2, 3, 4 として併記したように、粘土質結合剤を用いている、と思われるこのものには明瞭な荷重の影響が表われた。このようにして高アルミナ質材料も案外荷重の影響を受けることが明らかになった。かくて本装置は全く無荷重では測定が出来ないので、物体が高温度で荷重の影響を受ける場合には、光学的方法で求めた熱膨脹とはちがったごく低荷重下の 1 種の軟化曲線等を測定することとなる。これは欠点とも見做されるが、むしろ現実的には長所と考えられよう。なおこれらの実験の後、試験体と SiC 板とは全く付着しておらず、それらの間の化学反応についてはその影響は荷重のそれよりも少いように感じられた。しかし、各種の試料を扱う場合、試験体と SiC 板との化学反応については、注意が必要で、SiC と反応しない他の材質の中間板を用いることにより、直接には SiC と反応し易く測定しにくい試料でも取扱い得る例もあるが、これらの場合の正確な精度をまだ求めているし、例も少いからここに詳細は省略する。

補正曲線の精度について今一つ考えねばならない問題は前述の SiC 棒酸化の影響である。この変化は特別な場合（水蒸気、ハロゲン、アルカリ等の蒸気に富む雰囲気）に浴したり、加熱されてこれらを放出する試料の測定を行うと比較的速かに酸化される）を除いて、そんなに急速に進行しない。一例によれば約 50 回使用後(c')線の最低部が 400°C で 0.05% 程度で、それも 500°C 以上では最初の線に対してほとんど平行移動するのみであったので、根本的に大きな問題ではない。

次に、実際には常温から 1500°C 以上までの測定をはじめから、例えば 5°C/min の速度で行う必要のあることは極めて少く、800°C 位までは約 1 時間以内に昇温させ 1000°C 以上で一定速度にする方法をとる場合が多く、高温の性質を知るにはこれで充分目的を達し得る。この場合には 1000°C 附近まで別に石英ガラス管押棒式の熱膨脹計で精密に測定し、その結果を補正に使用すればさらに精度が向上する。

以上二つのうちいずれかの補正方法による誤差と温度測定の誤差とを併せたものが本装置によって得られた結果の誤差になるが、測温の誤差は測定者や、そのコンディションにより多少異なるが、Fig. 6 で判るように平均して 1300°C 以上でも $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内であった。測長の誤差は補正方法を確実に行えば 1600°C 以上でも $\pm 0.01\%$ 以内に収め得た。したがって、比較的变化の少ない材料についても充分確実な測定が出来る。多くの測定を行い信頼すべき結果が得られたが、その一例を Fig. 7 に附記 (5, 6 および 7) した。

なお、粘土や蠟石等、生原料の加熱容積変化は極めて大きく、要求される精度はさらに小さい。このよう

- 1, Kyanite, (India) mica minerals being eliminated by heavy lipid
- 2, Mikawa Quartzite,
- 3, Chert, (Hyōgo prefecture in Japan)
- 4, Gōtō Diaspore
- 5, Beppu hakudo

Fig. 8 Thermal expansion curves for some refractory raw materials, specimens being formed under 300 kg/cm² of pressure.

な材料に本装置を適用すれば、實際上、測定値そのままで補正は行わなくても多くの原料の比較研究には充分であり、さらに小型試験体を用いるために、(粗粒組織の耐火煉瓦等には好ましくないが)内外の温度差を小さく、亀裂、歪曲等の影響を受けることが少く、しかも実際に適合した任意の圧力 (0.02~1.0 kg/cm² 以内で調節出来る) の下で確実な測定が行い得て極めて好都合であった。このような、試料の測定結果の一例を Fig. 8 に示した。これらの場合、試験体の成形条件の影響が敏感に結果の上にあられ、さらに加熱速度等によっても各種の現象が見られた。これらについては稿を改めて報告するつもりである。

要 旨

再結晶質炭化珪素棒の熱膨脹、荷重軟化性およびその酸化による影響をしらべ、これが高温熱膨脹計の構成材料として適当なことを示した。

これを使用して酸化雰囲気下で 1600°C 以上まで測定可能な型、示差形式の高温熱膨脹計を試作し、その構造を説明し、高温度における試験体の温度測定、