

Fig. 9 Thermoelectric power between compressed and annealed alumel wires. Temperature of the cold junction is 30°C, and the compressive strain is about 0.41.

修正する方法であると考えられる。また Fig. 6 の 2 点鎖線が 25 kbar 以上の圧力でほとんど一定値を示すことは、この実験中 25 kbar 以上の圧力ではセルの軸方向の変形がほとんどみられなくなることに対応するものと考えられる。

#### 4. 考 察

Fig. 7 にみるごとく 100°C, 100 kbar の範囲ではアルメル線に関する熱起電力の圧力依存性は Bundy の結果とよく一致し、100~130 kbar の値は Bundy のそれを外そうとした結果とほぼ合致する。Belt 装置と Opposed Anvil ではセル内の圧力および温度分布が相当違うと思われるにもかかわらず両者の結果が良い一致を示したことは、セル内の圧力や温度分布の差による誤差があまり大きなものでなく、その結果の妥当性を示すものと考えられる。

アンビル表面の温度分布が均一でないことによる誤差にはつぎの 2 つの効果と考えられる。

第 1 はそう入したアルメル線と WC のアンビルの間で熱電対を作ることになり、その起電力が誤差の原因となること。この誤差を除くには、①試料とアンビルの間を電気絶縁する、②WC に対して熱起電力の小さな試料を選ぶ、の 2 つの方法が考えられる。①の方法による場合、試料とアンビル面の間に温度差ができることによる誤差が心配である。そこでこの実験では②の方法によつた。K. J. Trigger<sup>6)</sup> らによれば、アルメル線の WC に対する熱起電力は 100°C 以下で約  $0.3\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  であり、これによる誤差は  $-0.6\mu\text{V}$  程度であるので無視することができる。100°C 以上では両者の単位温度差当りの熱起電力がわずかに大きくなるので実験はこの範囲にとど

めた。この実験結果がアルメル線に限られているのは、WC との熱起電力が無視できるという理由によるものであり、他の物質についての熱起電力の圧力依存性を同様の方法で測定するためには、加熱冷却方法をさらに改善してアンビル面上の温度差をさらに小さくしなければならない。

第 2 に挙げられる誤差は、試料そう入径路にそつて圧力と温度が連続的に変化するために、見かけ上の熱起電力が変化することによるもので、この効果もアンビル面上の温度分布を均一にすることによつて小さくすることができる。しかし、この実験においてはセル内の温度および圧力分布の測定が比較的容易であるので、R. E. Hanneman らの方法<sup>4)</sup> にならつて、このことによる誤差の評価をおこなつた。熱起電力の圧力依存性を  $\partial Q/\partial P$ 、試料径路にそつての圧力と温度の関係を  $P(T)$  とすると、径路 BCDEF にそつての起電力  $\delta E_p$  は次式であらわされる。

$$\delta E_p = \int_{T_B}^{T_F} \left[ \frac{\partial Q}{\partial P} \right] P(T) dT$$

熱電対および圧力標準試料のそう入による温度および圧力分布の実測値から得られた  $P(T)$  を示したものが Fig. 10 である。図中点線は静水圧実験で得られる理想的状态を示す。第 1 次近似として、アルメルの  $\partial Q/\partial P$  が温度によらないものとすれば、この項を積分演算の外へ出すことができる。したがつて、この圧力セルの  $PT$  条件と理想的な条件の間の起電力の差は  $PT$  軸と点線および  $T$  軸と実線で囲まれた面積の差に比例することになる。Fig. 10 からこの実験のアンビル面の温度およ

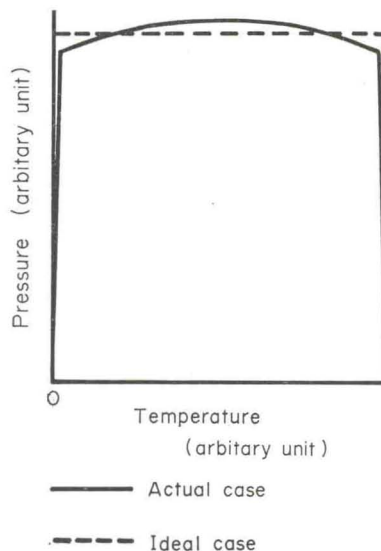


Fig. 10 Temperature-pressure relation along the alumel wire in the pressure cell.

び圧力条件におけるこの誤差は ±1.5% 以内であるといえる. たとえ CDE 間の圧力が一定であると仮定し, その値として E 点または D 点の圧力を用いて計算してもそのための誤差は ±6% を越えることはない.

固体圧力媒体をもちいた超高压力装置においてはセル内のせん断応力が大きく, 温度測定のためセル内にそう入された熱電対の変形も大きいため, 塑性変形の熱起電力に及ぼす影響は, 静水圧力の影響と並んで無視できない誤差の原因となる. そのため, 固体圧力装置の内部の温度を正確に決定する場合には, 出力の圧力補正をおこなうだけでなく, 加圧に伴う塑性変形による起電力の変化を修正するようにならなければならない.

### 5. む す び

Opposed Anvil 型高压力装置によつてアルメル線の熱起電力の圧力依存性を 100°C, 130 kbar の範囲で測定した. その結果, この種の固体圧力媒体を使用する高压力装置では塑性変形の影響が著しいが, この効果を引き去れば, Bundy が Belt 型高压力装置によつて得た結果とよい一致を示すことが明らかになつた. この実験の最高圧力である 130 kbar では常圧のアルメル線との間に 88μV/100°C の起電力がみられ, この値は Bundy の結果を外そうとした値よりも約 3μV 低くなつている.

アルメル線に塑性変形を加えることによる熱起電力の変化は 10<sup>-2</sup> の引張りひずみに対して -2.5μV/100°C と

なり, 4.1×10<sup>-1</sup> の圧縮ひずみに対しては 34μV/100°C の値を示し, 静水圧力の影響と共にこの影響は固体圧装置内の温度測定に際して無視できない誤差要因となる.

また, この圧力セル内の温度分布および圧力分布の理想状態からのずれによる誤差の評価を Hanneman の方法にならつておこなつた結果, ±1.5% 程度の誤差であることが確かめられた.

終りに, この研究をおこなうにあたり実験に協力していただいた渡辺英行氏, 有益な御討議をいただいた妹尾允史氏ほか研究室の方々に感謝の意を表します.

### 文 献

- 1) P. W. Bridgman: Proc. Ame. Acad. 53 (1918) 269~386.
- 2) F. P. Bundy: *Progress in Very High Pressure Research*, (J. Wiley 1960) 256.
- 3) J. B. Garrison and A. W. Lawson: Rev. Sci. Instr. 20 (1949) 785.
- 4) R. E. Hanneman and H. M. Strong: J. appl. Phys. 36 (1965) 523~528.
- 5) F. P. Bundy: J. chem. Phys. 38 (1963) 631~643.
- 6) K. J. Trigger, R. K. Campbell and B. J. Chao: Trans. A. S. M. E. 80 (1958) 302.
- 7) D. D. Pollock and D. I. Finch: *Temperature—Its Measurement and Control in Science and Industry III*, (Reinhold 1963) 343.



Fig. 10 Temperature-pressure relation along the anvil wire in the pressure cell.