

が、熱起電力の圧力依存性をこの温度計で決定した例は見当たらない。

(d) 物質の状態方程式に関する熱力学的関係から高圧セル内の圧力、温度を推定する方法で、Hanneman⁴⁾や Bundy⁵⁾らの報告がある。

これらの方法のうち、(a)の方法によるものが最も直接的であり、信頼されている。しかし静水圧条件を満たしながら 30 kbar 以上の圧力を得ることは圧力媒体の点から困難であるので、それ以上の圧力では Bundy の実験のように固体圧装置によらなければならない。また外熱式による加熱では、高温による圧力容器の機械的強度が問題となり、このことが実験の範囲を決めることになる。

われわれは、最も簡単な固体圧発生方式である Opposed Anvil を使い、(a)の方法により圧力 130 kbar、温度差 100°C の範囲でアルメルの熱起電力の圧力依存性を測定した。この装置は Belt 装置のように形状が複雑でなく、中心部附近の熱流が均一であるため、Fig. 1 の T_1-T_2 および T_3-T_4 を小さくすることができる。

また、アンビル面上の温度差およびセル内の圧力分布を実測し、これらに起因する誤差についても検討を加えた。

また、固体圧力媒体を使う高圧装置、殊に Opposed Anvil のように高いせん断応力の加わる装置の場合には、アルメル線のひずみによる熱起電力の変化を無視することができないことを示した。

2. 実験装置および方法

2.1 高圧装置

実験装置の概要を Fig. 2 に示す。Opposed Anvil は直径 15 mm、頂角 170° のせつ頭円錐状にした焼結タングステンカーバイドからなる一対のアンビルで、その間に圧力媒体および試料をそう入する。アンビルは SNCM

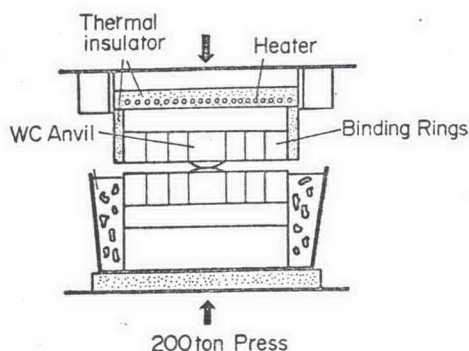


Fig. 2 Opposed anvil type high pressure apparatus.

-1 からなるリングにより 3 重に力ばめで補強されている。上アンビルは電熱ヒータにより、下アンビルはエチルアルコール中にドライアイスを入れ、加圧中アンビルの上下端面がそれぞれ 70°C、-30°C になるようにした。これらのアンビルを電気絶縁材と断熱材を介して 200 トンアムスラー式耐圧試験機により加圧する。

圧力セル部を Simple Squeezer 形式にしたのでは、セルの加圧中の厚さを 0.7 mm 程度以上にすることは困難である。一方、アンビル面温度測定用熱電対の径は少なくとも 0.2 mmφ 以上にしないと、加圧による高いせん断応力のため切断してしまう。そこで、あまり薄いセルに熱電対、測定試料等をそう入すると、熱電対や試料内部の温度および圧力分布による誤差が無視できなくなるので、できるだけセルの厚さを増し、しかも均一な温度分布の範囲内で圧力勾配ができるようにすることが望ましい。セル中心部は比較的圧力分布が均一で、半径方向のある点から急激に圧力が減少し、しかも 2 mm 程度の最終厚さが得られる方法として、Fig. 3 のセルを採用した。

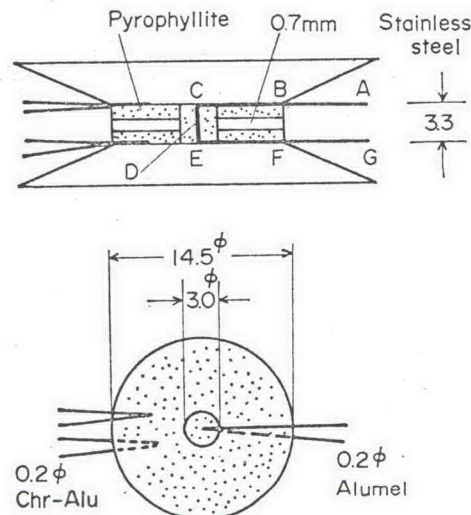


Fig. 3 Pressure cell.

中央にはさむ板として、銅、軟銅、8-18 ステンレス鋼、熱処理したダイス鋼等もちいてみたが、硬さ、変形抵抗などの点から、加工硬化の著しいステンレス円板が最もよい結果を示した。この方法はパイロフィライト円板とステンレス円板をサンドイッチ状につみ重ねて、パイロフィライトのはみ出しを阻止すると共に、アンビル面に平行な面上の温度分布を均一にするわけである。このセル構成でステンレス板を 1 枚はさんだ場合の 30 トン加圧後の厚さは 1.55 mm、2 枚はさんだ場合には 2.30 mm とステンレス板を増すに従って最終厚さを増