

研究 4

UDC 537.324.092 : 669.245' 71

アルメル線の熱起電力の圧力効果

藤城 郁哉・三井 寿雄・坂井田 壮太郎*

名古屋大学工学部機械工学教室 名古屋市千種区不老町

(1968年2月14日受理)

Effect of Pressure on Thermal EMF of Alumel Wire

Ikuya FUJISHIRO, Hisao MII
and Sōtaro SAKAIDA(Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering,
Nagoya University, Furocho, Chikusaku, Nagoya)

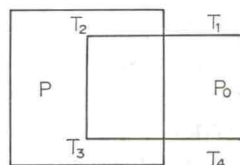
(Received February 14, 1968)

Pressure dependence of the absolute thermal emf of alumel has been determined by means of an opposed anvil type high pressure device, under a temperature difference of 100°C between top and bottom anvils at pressures up to 130 kbar. Since, with a solid-pressure apparatus of the present configuration, large shear stresses and plastic deformations are expected to develop in the pressure medium, correction has to be made for a plastic strain effect on the thermal emf. The thermal emf due to this effect increases with a rate of 0.43 μV/100°C/kbar up to 25 kbar, beyond which pressure it remains constant at 10 μV/100°C. This tendency was confirmed by tension and compression tests on alumel wires. The thermal emf is increased by pressure taking a positive slope of 1.2 μV/100°C/kbar with negative curvature and amounts to 88 μV/100°C at 130 kbar. An error due to the nonuniform distributions of both temperature and pressure in the pressure cell is estimated by Hanneman's method.

1. ま え が き

内熱式高圧力装置内の温度測定には通常熱電対が使用されるが、一般に熱起電力は圧力の関数でもあるので、その出力の圧力依存性を知りその補正をおこなうことが必要となる。このため、これまでつぎの方法でその圧力依存性を決める実験がおこなわれてきた。

(a) 外熱式で適当に圧力温度勾配を作り、外部から温度を測定する方法。このためには Fig. 1 のような温



$$T_1 = T_4, T_2 = T_3$$

Fig. 1 Schematic representation of the absolute thermal emf measurement under pressure.

度圧力条件を作り、そこを通る一本の素線に対して $T_1 = T_2, T_3 = T_4$ の条件を満たすようにしてその出力を測定する。この方法による典型的な実験に Bridgman による¹⁾ 100°C 12 kbar までの静水圧下の実験がある。この方法は精度はよいが、測定できる圧力範囲、温度範囲に制限がある。F. P. Bundy²⁾ は同様な原理により“Belt 装置”を使つて固体圧力下で 100 kbar, 100°C の範囲で実験した。

(b) 数種の熱電対金属を高圧力下で 1 点に接続し、内熱式高圧力装置でその出力の圧力依存性の相対値を決定する方法。この方法は内熱式でよいいため測定範囲が広く、100 kbar, 1000°C の範囲で測定がおこなわれている²⁾。しかしこの方法では熱起電力の圧力依存性の相対的な値しか測定できない。

(c) 出力が圧力によらない温度計を熱電対と同時に圧力セル内にそう入する方法で、途中の圧力、温度分布がいかように変化しても直接温度の測定ができる。このための温度計として以前から熱雑音温度計の利用が提唱され、またこれに関する 2, 3 の実験³⁾ も報告されている

* 現在、宇部興産千葉工場

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力セル内の圧力、温度を推定する方法で、Hanneman⁴⁾ や Bundy⁶⁾ 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力装置、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 高圧力装置

実験装置の概要を Fig. 2 に示す。Opposed Anvil は直径 15 mm、頂角 170° のせつ頭円錐状をした焼結タンダ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

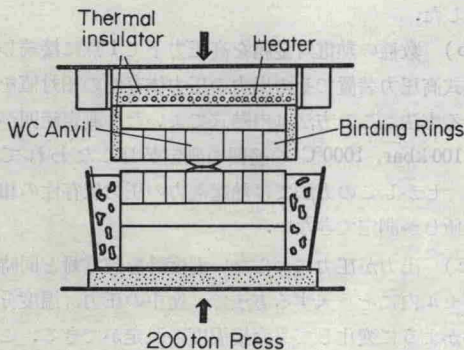


Fig. 2 Opposed anvil type high pressure apparatus.

-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。

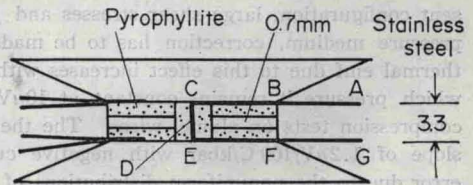
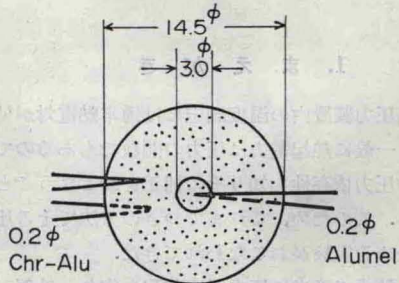


Fig. 3 Pressure cell.

中央にはさむ板として、銅、軟鋼、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



してゆくことができる。

また、平均圧力に対する中心部に発生した圧力の比（いわゆる効率）はステンレス板を増すほど小さくなる。ステンレス板の中央にあけた穴が大きくなると最終厚さが小さくなる。ここでは加圧後の厚さのみでなく、圧力分布、荷重に対する発生圧力の直線性、導線のとり出し易さ等の点から Fig. 3 に示すセルを使用した。

2.2 圧力検定

圧力定點として Bi I-II 25.3 kbar, Tl 37 kbar, Bi III-V 89 kbar, Ge 120 kbar, Fe 133 kbar の値（いずれも常温）を用いた。Fig. 3 のアルメル線にかかる圧力を決めることがこの圧力検定の目的であるので、起電力測定の場合と全く同じセル構成により圧力検定をおこなった。0.2φ×0.5 mm の棒状試料を軸に平行に、C, E 点又は D 点にそう入し、同じ太さの銅線を導線とし、4 点測定法によりその電気抵抗の変化を測定した。測定に際して、転移開始点をその圧力とした。Fig. 3 の C, D および E 点について荷重に対する圧力の関係を示したものが Fig. 4 である。中心部（D 点）では上下の端（C, E 点）より 10% 程度圧力が高い。また、このセルでは、100 kbar を越えるあたりから荷重に対する圧力上昇の鈍化がみられる。

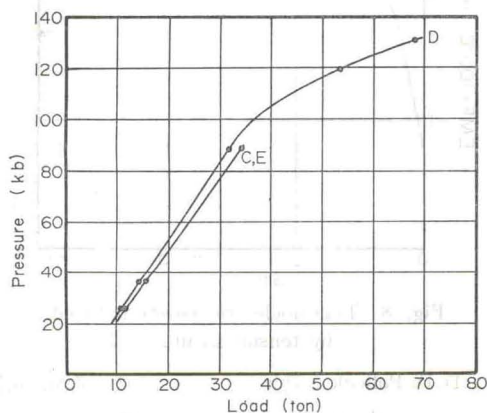


Fig. 4 Pressure calibration.

2.3 実験方法

Fig. 3 の ABCDEF の径路に沿ってアルメル線を通し、冷接点接続器を通したのちその出力を 1mV 記録計で記録する。加圧および減圧には充分時間をかけ、準静的条件で測定をおこなった。

上下アンビル面上、とくに圧力勾配の最も大きい部分に少しでも温度差があると誤差の原因となる。Bundy の Belt 装置にくらべてわれわれが使用した Opposed Anvil はこの温度の均一性が良いであろうということがねらいの一つであるので、これを確かめるため熱電対に

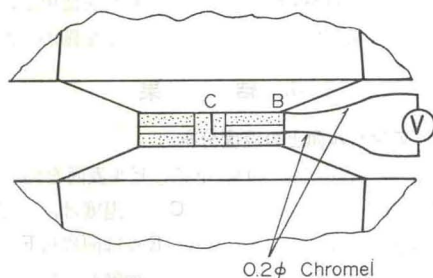


Fig. 5 Temperature measurement of the anvil surface.

より、アンビル表面の温度分布を直接測定した。Fig. 5 に示すようにアンビル面の WC にクロメル線を点接触させることにより BC 間の温度差を測った。なお、WC-クロメル熱電対の出力較正には Trigger[®] らの結果を使った。

一般に固体圧の装置、とりわけ Opposed Anvil においてはセル内のせん断応力が大きいために試料に塑性ひずみを与えるので、塑性ひずみの熱起電力への影響についても測定することが必要である。加工ひずみの影響についてはすでに D. D. Pollock⁷⁾ らの報告があり、アルメル線を 0°C で、20% 面積減少するよう引抜きをおこなった場合 100°C に対して約 -3μV の出力変化をみとめている。しかし、この実験ではアルメル素線に圧縮ひずみを加えているので、引抜き実験の結果をそのまま参照することはできない。そこで別にアルメル線の引張りおよび圧縮試験をおこない、その熱起電力の変化を測定した。

引張り試験は直径 1 mm の完全に焼鈍したアルメル線の両端を Instron 型引張試験機により、引張ると同時に上下の荷重点に小さな湯浴を置き両者に 80°C の温度差をつけ、その出力を測定した。

圧縮の影響試験は Fig. 6 に示すごとく、直径 2.3 mm φ 長さ 29 mm の焼鈍されたアルメル線をプレスにはさみ長さ 17 mm まで軸方向に圧縮し、未加工アルメル線との熱起電力を測定した。これらの測定に使用したアルメ

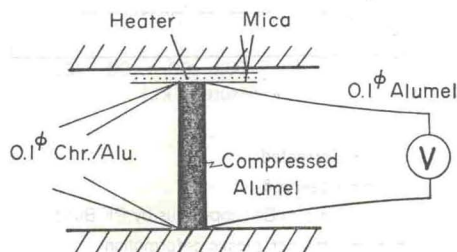


Fig. 6 Scheme for measuring the thermoelectric power under compression.

ル線はすべて Hoskins 社製の同一製品を使用し、未加工状態の熱起電力は全く無視できることを確かめた。

3. 結果

3.1 アンビル面上の温度分布

上アンビル表面を約 70°C, 下アンビル表面を約 -30°C にしたとき, 上アンビルの中心 C 点の温度は, 周辺部 B 点より 2°C 低く, 下アンビル中心 E 点は同周辺 F 点より 2°C 高温であった。これは主として加熱および冷却の熱源位置の違いによるものと考えられる。この温度差は圧力を変化させてもほとんど変化しない。

3.2 アルメル線の熱起電力の圧力効果

高圧下と常圧下においたアルメル線の間で熱電対を作り, 冷接点を -30°C (下アンビル), 温接点を +70°C (上アンビル) としたときの熱起電力の圧力依存性を温接点側の出力を正として Fig. 7 の破線に示す。これは 4 回の独立した測定の平均値を示したもので, その平均偏差は全圧力範囲にわたって $\pm 2.5\%$ である。圧力を上げて測定したのち, 再び常圧にもどしても起電力は 0 点に復さない。これはアルメル線の圧縮による塑性変形の影響と考えられるが, この 0 点からのずれは, その実験の最高圧力の関数となる。Fig. 7 の 2 点鎖線に示すように, この値はほぼ 25 kbar まで圧力に対して直線的に増加し, 約 10 μV となり, これ以上圧力を上げてこの値はほとんど変化しない。この効果を塑性変形の影響と考

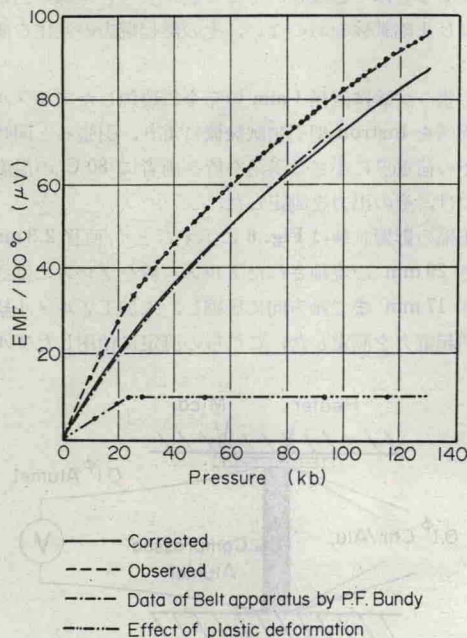


Fig. 7 Pressure vs. thermal emf of the alumel wire.

え, 上に述べた観測値から引き去つたものが Fig. 7 の実線である。これらの補正をおこなつた結果 50 kbar において 43 $\mu\text{V}/100^\circ\text{C}$, 100 kbar において 72 $\mu\text{V}/100^\circ\text{C}$ と F. P. Bundy の結果とよい一致をみた。最高圧力 130 kbar では 88 $\mu\text{V}/100^\circ\text{C}$ となり, Bundy の 100 kbar までの値を外そうとしたものより約 3 μV 低くなつたが, この差は測定誤差の範囲内にあると考えてよい。容積型の高圧力装置の一つである Belt 装置と, 圧力セル内部の圧力分布が不均一で, 内部のせん断応力が非常に大きいと考えられている Opposed Anvil 装置によつて得られた結果が, このような, 塑性変形による熱起電力の変化を修正することによつてよい一致をみたことは興味深い。この実験においては, 加圧減圧ののちの 0 点移動の程度は, 加圧時の最高圧力の関数として, きわめてよい再現性を示した。

3.3 塑性変形による起電力の変化

アルメル線の引張り変形による熱起電力の変化を加圧度の関数として表わしたものが Fig. 8 である。この結

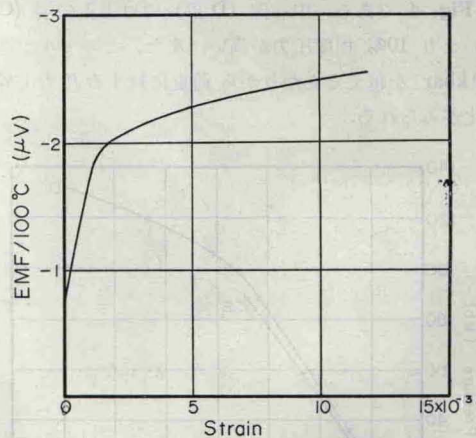


Fig. 8 Thermoelectric power induced by tensile strain.

果は D. D. Pollock の結果と定性的に一致するが, 前節の加圧による 0 点移動とはその符号が逆であり, その大きさも小さい。Fig. 9 に圧縮試験による結果を示すが, その出力は期待通り引張り試験と逆符号で, -0.41 のひずみで 34 $\mu\text{V}/100^\circ\text{C}$ である。加圧中 Fig. 3 のセル内で, C, E 間のアルメル線のひずみが定量的にどの程度であるか不明であるが, 中心圧力 40 kbar まで加圧した時のセル厚さの変化から求めた軸方向の圧縮変形は -0.47 で, この圧縮試験によるひずみとほぼ同程度である。しかし, これは圧力媒体である Pyrophyllite の軸方向の変形であり, これがそのままアルメル線の変形と一致するとはいえない。したがつて, この効果の最もよい補正法は, 前節でおこなつた加圧後の 0 点移動量を

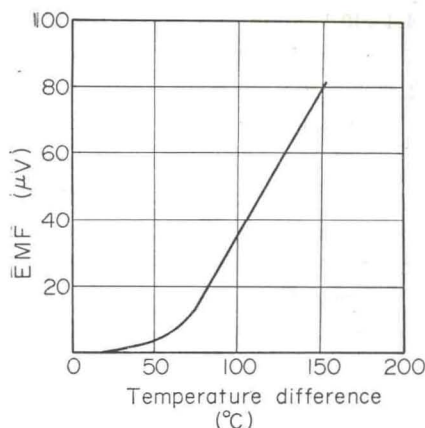


Fig. 9 Thermoelectric power between compressed and annealed alumel wires. Temperature of the cold junction is 30°C, and the compressive strain is about 0.41.

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 つの効果が考えられる。

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. Trigger⁶⁾ 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⁴⁾ 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 δE_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

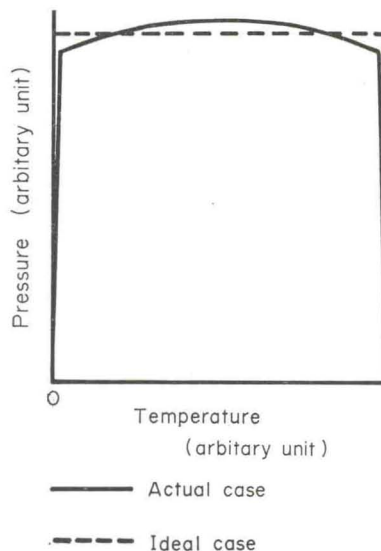


Fig. 10 Temperature-pressure relation along the alumel wire in the pressure cell.

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 10⁻² の引張りひずみに対して -2.5μV/100°C と

なり, 4.1×10⁻¹ 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力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.

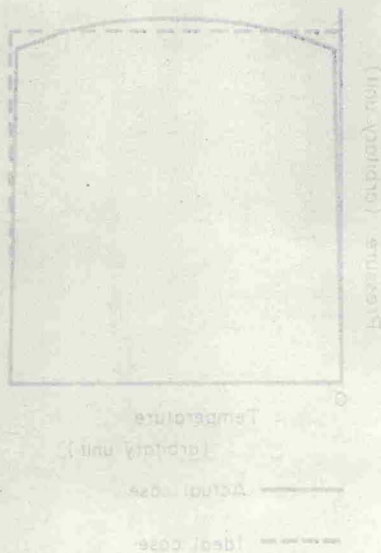


Fig. 10 Temperature-pressure relation along the anvil wire in the pressure cell.