研究ノート

投稿：2020年5月25日投稿　受理：2020年7月13日

黒鉛炉を用いた鉱物試料の短時間加熱試験

村上雅紀*・田上高広**

Short-term heating experiments of mineral samples using graphite furnace

Masaki Murakami* and Takahiro Tagami**

*応用地質株式会社, OYO corporation
**京都大学, Kyoto University

Abstract

It is necessary to understand realistically the thermal behavior of minerals under the geological phenomena with instantaneous heating such as fault movement and volcanic activity. Short-term heating experiments of mineral samples have been performed using graphite furnaces and infrared temperature sensors. We introduce two systems for the heating experiments (named 2003 and 2018 models), and describe the current situation and the future technical issues.

はじめに

地質学における温度は，地下（地質）の温度，すなわち地温を基準としている．地温を構成する熱源は，地球内部においてウランやトリウムなどの放射性物質が崩壊する時に発生した熱と考えられ，その熱は地表に到達するまでに冷えていく．こうした熱の流れは，地質学的な長い時間スケールでみると平衡状態となるため，深度に対する温度の上昇率（温度勾配）は各深度で一定であるとみなされている．この温度勾配のことを我々は地温勾配と呼び，地質を解釈する時のツールとして用いている．日本列島及びその周辺域における具体的な地温勾配については，産業技術総合研究所「数値地質図（CD－ROM）DGM　P－5　日本列島及びその周辺域の地温勾配及び地殻熱流量データベース（田中ほか, 2004a）」に収められている．

一方，断層運動や火山活動など熱を伴う地質現象が地下深部で発生すると，周辺の温度構造が乱され，地温勾配がばらつくことが知られている（田中ほか，2004b）．このような各々の現象を理解するためには発熱時の温度情報を得る必要があるが，これらの地質現象による地温の乱れは一時的なものなので，短時間ですぐに拡散してしまう．それゆえ，地質学においては，鉱物粒子内に残された熱痕跡を解析することによって発熱時の温度情報を得られることがある．

鉱物粒子内に残された熱痕跡を解析するには，「地質温度計」と呼ばれるツールを用いる．代表的な地質温度計としては化学組成の変化や相転移，熱年代学的手法などが挙げられ，各手法の詳細については金沢ほか（2005）にまとめられている．一般的に地質温度計は，室内試験やボーリング調査等の結果から温度との関係が推定されているが，これは続成作用や変成作用のような比較的長い時間の被加熱を想定したものである．そのため，例えば断層運動のように，変位と同時に瞬間的に温度異常を作るような地質現象を解釈するためには，数秒～数分のような短時間領域で説明できる地質温度計が新たに必要となる．

そこで本論文では，地質温度計の短時間領域における特性評価を目的として実施された，鉱物試料の短時間加熱試験装置を紹介する．過去に著者が実施した短時間加熱試験を例に挙げ，現状と今後の課題を述べる．

短時間加熱試験モデル

まず，加熱試験では試料の加熱温度と加熱時間を正確に測定する必要がある．加熱試験における温度の時間変化モデルを図１に示す．ここでは，加熱温度T_a，加熱時間（t_b-t_a）の加熱試験を想定し，t_aは試料の加熱開始時刻，t_bは試料の加熱終了時刻，T_0は初期温度，T_aは試料の加熱温度を示す．図１(a)は，理想的な加熱試験のモデルを示したものである．実際には，試料を加熱する炉（加熱炉）が加熱開始から加熱温度に到達するまでの昇温時と，加熱温度から初期温度に到達するまでの降温時に時間を要するため，図１(b)のような温度推移で試料に熱を与えることになる．ここで，実際の加熱開始，終了時刻をそれぞれt_0，t_1とする．加熱温度T_aに到達するまで昇温する時間（t_0～t_a）をＡ区間，加熱試験時間（t_a～t_b）をＢ区間，加熱試験終了後に初期温度T_0まで降温する時間（t_b～t_1）をＣ区間とする．本来実施すべき加熱試験がＢ区間の加熱であるのに対し，Ａ区間とＣ区間の加熱は試料を過剰に加熱していることになるため，それぞれの加熱区間について，試料への熱影響を適正に評価する必要がある．

試料の加熱時間（t_b-t_a）が十分に長い場合，加熱温度の推移は図１(c)のようになる．この時，Ａ区間とＣ区間の加熱による影響が，Ｂ区間の加熱に比べて無視できるほど小さいので，図１(a)のような理想的な加熱試験に近くなる．逆に，試料の加熱時間が短い場合，図１(d)で示されるようにＡ区間とＣ区間における加熱の影響が大きくなるため，試料への影響が無視できなくなる．例えば，目的の温度に到

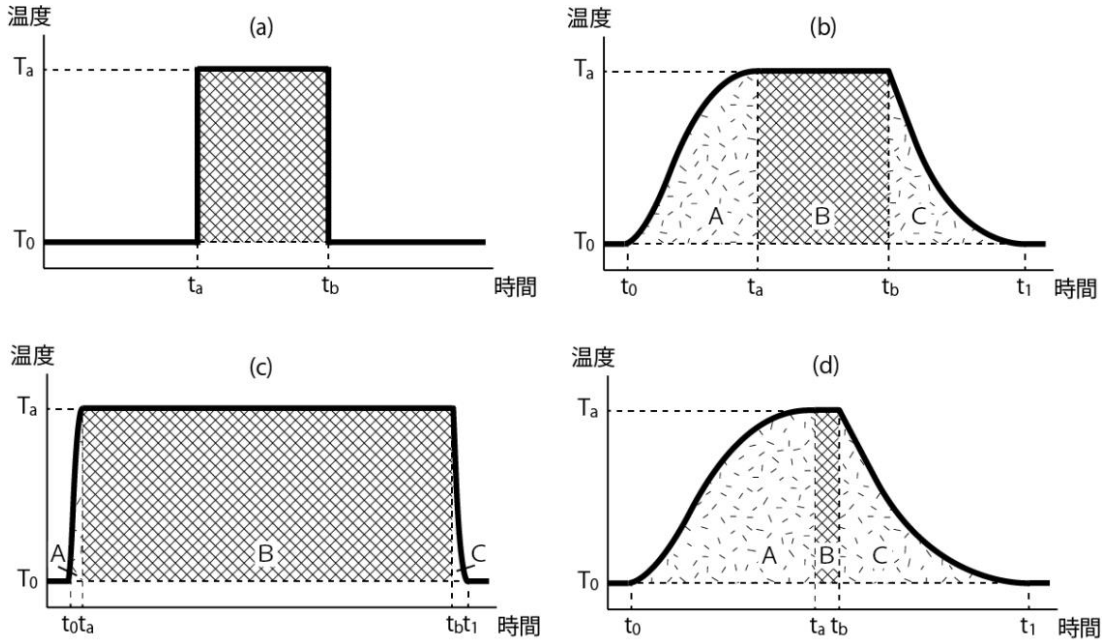

図１　加熱試験モデル

(a)理想的な加熱試験、(b)現実的な加熱試験、

(c)加熱時間が十分長い場合、(d)加熱時間が短すぎる場合

t_0,実際の加熱開始時刻　t_1,実際の加熱終了時刻

t_a,理想的な加熱開始時刻　t_b,理想的な加熱終了時刻

T_0,初期温度　T_a,試料の加熱温度

達するまでの時間が，昇温時（Ａ区間）で３分間，降温時（Ｃ区間）も３分間の能力を持つ加熱炉を使って加熱試験を行うとすると，過剰に試料を加熱する区間（ＡおよびＣ区間）の合計は６分間となる．１時間の加熱試験であれば，単純計算で最大＋１０％の時間誤差になるが，１分間の加熱試験では，昇温時と降温時の加熱時間が試験時間の６倍にも及ぶことになるため，試料の実効的な加熱温度・時間の見積に対する誤差の影響が無視できない．

このように，短時間の加熱試験では，試料が過剰に加熱される昇温時と降温時の加熱時間・温度を評価できる加熱装置をデザインする必要がある．

短時間加熱試験のデザイン

加熱装置は，加熱炉と温度計で構成される．

（１）加熱炉の選定

通常の加熱試験では加熱炉として，電気マッフル炉が用いられる．これは，内部に設置されたヒーター（電熱線）が炉内の空気を加熱し，暖められた空気を通じて試料を加熱する仕組みになっている．このような雰囲気加熱は，熱媒体となる空気の熱伝導性が低いため，一旦雰囲気が擾乱されてしまうと，元の均質な炉内温度に戻りにくいという問題点がある．長時間の加熱試験であれば無視できる程度の影響であるが，短時間加熱試験においては試料投入時に炉内温度分布が擾乱されてしまうため，その影響を適切に評価しなければならない．

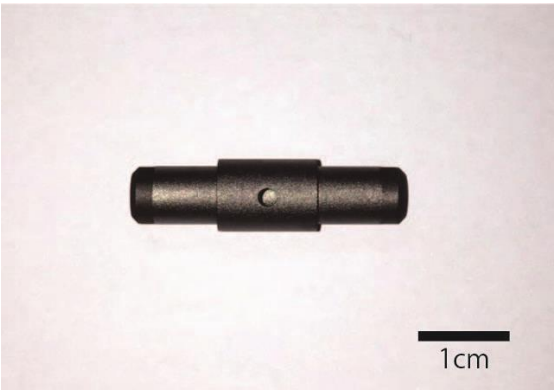

図２ 黒鉛炉（キュベット）

黒鉛炉は炉本体が黒鉛製（図２）で，使用時には両端に電極を接続する．この電極から電気を流すことによって，黒鉛炉が抵抗体となって発熱する仕組みになっている．電極に流す電流と黒鉛炉の温度は相関があるため，電流値を調整することによって黒鉛炉の温度を制御することができる．加熱中は，試料が発熱体となっている黒鉛炉に直接接触し，空気のような媒体を介さずに熱を伝えるため，熱伝導のロスが少なく，電気マッフル炉よりも速く試料を昇温・降温させることが可能である．今回用いた黒鉛炉の大きさの制限から，最大５mm径程度の試料しか加熱することができないが，鉱物粒子のみを加熱するには十分の大きさである．加熱試料の制約としては，炉の加熱中は通電しているため，黒鉛より電気抵抗が小さい試料を加熱することはできない．しかし，電気抵抗が大きい石英や長石類などの鉱物粒子であれば，問題ない．

（２）温度計の選定

電気マッフル炉を用いた加熱試験では，温度計として熱電対もしくは測温抵抗体が用いられることが多い．これらの温度計は，センサーの電気的性質（熱電対であれば起電力，測温抵抗体であれば電気抵抗）が温度に依存するという特徴を利用し，測温対象となる試料（または雰囲気）にセンサーを接触させて対象の温度を測定する．温度センサーの特性は，センサーに用いられている金属材料の組み合わせによって異なるが，精密な温度校正が行われていれば，正確な温度測定が期待できる．しかし，接触式の温度センサーはセンサー本体が熱容量を持つことから，温度計の測定値が実温に到達するまで十分な時間が必要となる．そのため，短時間加熱試験では必要な温度情報が得られない可能性がある．また，測定試料の熱容量が温度センサー本体の持つ熱容量と比べて十分に大きくない場合，センサーの接触によって熱伝導による試料の温度低下を招いてしまうことにも注意が必要である．

一方，放射温度計は測定対象物から放射される赤外線の強度を測定して対象の温度を計測することができる．赤外線の強度で温度を測定するため，応答時間が速くかつ非接触で物体の温度測定をすることができる．それゆえ，接触式温度計のようにセンサー本体の熱伝導による熱拡散を起こさない．その反面，放射温度計を用いた温度の測定には，対象物の放射率を設定する必要がある．放射率は物体に依存し，黒体は放射率1，空気は放射率0とされ，全ての物質は0～1の放射率を持つ．例えば，金の放射率は0.14，銀は0.07，銅は0.10，鉄は0.35などの値をもつことが知られている（λ＝0.65μm，株式会社チノー放射率表）．温度計使用前には，温度校正を行って正確な放射率を設定しておく必要がある．また，加熱試験に黒鉛炉を使う場合には，金属製センサーを電流の流れた炉に接触させることができないため，温度測定には放射温度計を用いるのが適切である．

（3）昇温時の加熱評価

鉱物試料を加熱する際，炉内の投入・回収方法によって，昇温時・降温時の加熱評価が異なる．図３は試料の投入方法によって，試料の温度がどのように昇降するかを示したものである．炉内に試料を入れたまま加熱した場合，熱容量が試料よりも加熱炉の方が十分に大きい場合，図３(a)のように加熱炉の昇温に合わせて試料も加熱される．一方で，加熱中の炉に試料を投入した場合，図３(b)のように加熱炉に接触したことによる熱伝導によって試料が昇温するため，熱伝導によるロス（図中のB⁻）が生じる．いずれの場合も，加熱炉の特性や実現性を加味し，適切な方法を選択する必要がある．

（4）降温時の加熱評価

同様に，図４は試料の回収方法によって，試料の温度がどのように降温するかを示したものである．炉内に試料を入れたまま降温した場合，熱容量が鉱物試料より加熱炉の方が大きいため，図４(a)のように加熱炉の降温に合わせて試料も冷却される．一方で，加熱中の炉から試料を直接回収した場合，加熱炉の状態は無視できるので，図４(b)のように鉱物試料の熱拡散だけで冷却される．昇温時と同様，いずれの

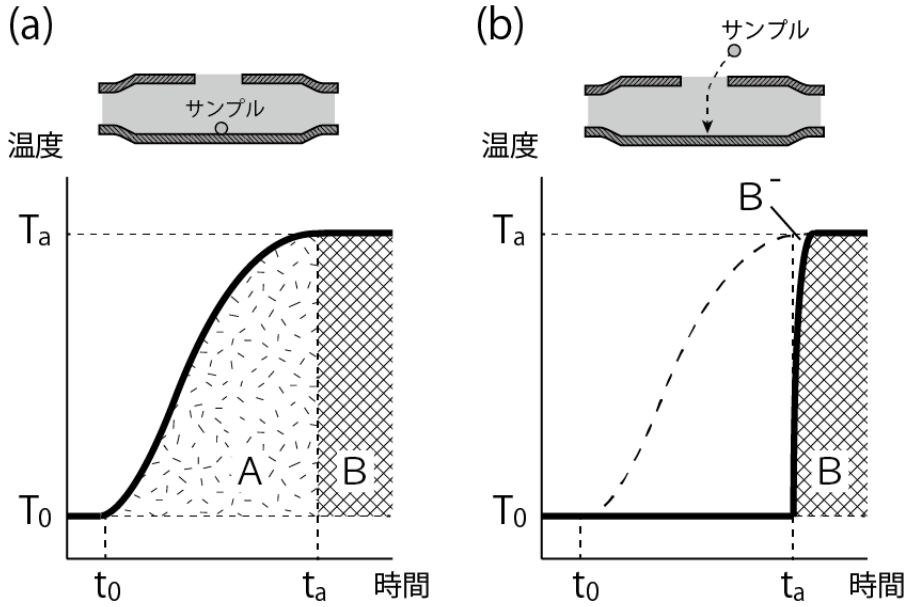

図３　昇温時の試料の温度

(a) 炉内に試料を入れたまま加熱した場合、(b)加熱中の炉に試料を投入した場合

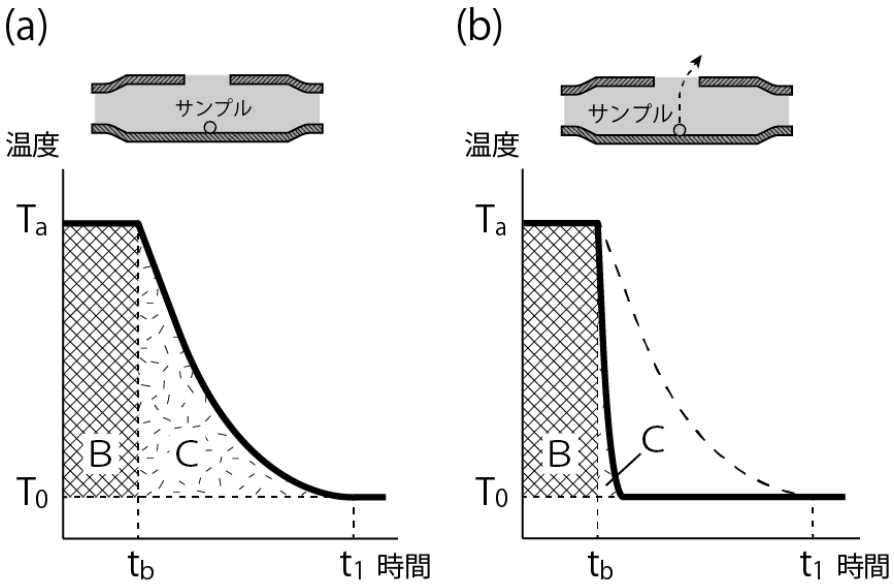

図４　降温時の試料の温度

(a) 炉内に試料を入れたまま冷却した場合、(b)加熱中の炉から試料を回収した場合

場合も，加熱炉の特性や実現性を加味し，適切な方法を選択する必要がある．

短時間加熱試験（2003年試験モデル）

（1）装置概要

短時間加熱試験の加熱炉として，セイコー電子工業株式会社（現セイコーインスツルメンツ株式会社）製フレームレス原子吸光分光分析装置SAS7500の黒鉛炉を用いた（図５）．本来は無機元素の定量分析を行うための装置であるが，短時間加熱試験のための加熱プログラムを作成し，鉱物粒子の加熱試験を行った．温度計は放射温度計を用いた．なお，ジルコンFTアニーリング特性評価を想定して行ったMurakami et al.(2006)では，この装置が用いられた．

（2）試験手順

黒鉛炉を使った加熱試験手順を図６に示す．加熱温度と加熱時間の条件を設定し，加熱プログラムを作成する．(a) 放射温度計を黒鉛炉の鉛直上に設置し，黒鉛炉の温度を監視する．黒鉛炉を起動し，昇温させる．(b) 設定温度に到達したのを確認した後，上部から鉱物試料を投入する．試料の投入には，先端が球状になっている特殊なピンセットを用いて，一定量の試料が同時に炉内に落ちるようにする．(c) 加熱開始から一定時間経過した後，黒鉛炉を停止し，降温させる．(d) 冷却後，試料を炉から回収する．

図５　原子吸光分光分析装置 SAS7500

（3）加熱温度・時間の評価

鉱物試料の加熱試験後に，加熱温度と加熱時間の記録の読み取りに基づいて評価を行う．

(a) 加熱温度の評価

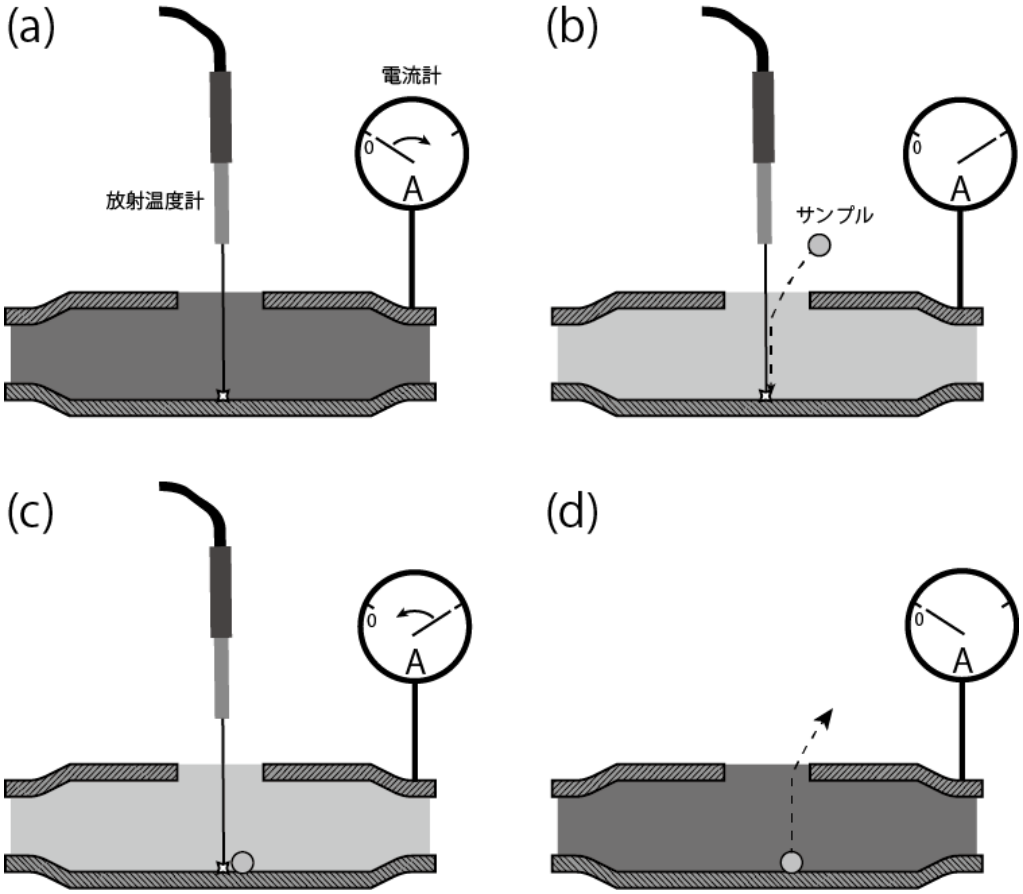

図６　黒鉛炉を使った加熱試験手順

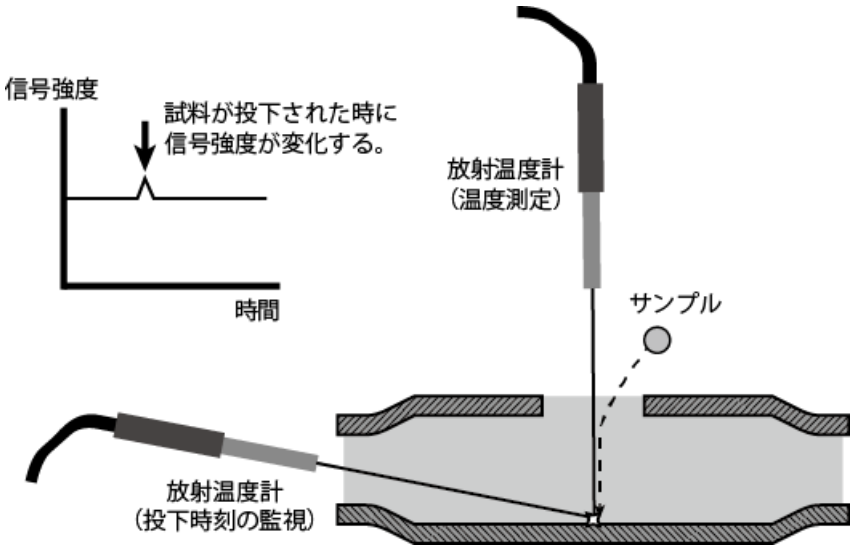

図７　試料投入時刻の評価

鉱物試料の加熱温度は，黒鉛炉の鉛直上に設置した放射温度計を用いて計測する．加熱中の急激な温度変化がないことを確認する．

（b）加熱時間の評価

鉱物試料の加熱時間は，加熱開始時刻と加熱終了時刻を計測して評価する．黒鉛炉の横に設置したもう一台の放射温度計を使い，試料が炉内に投下された際に，鉱物粒子が黒鉛炉表面を遮ることによる（見かけ放射率の変化に伴う）赤外線強度の変化から投下時刻を読み取り，加熱開始時刻とする（図７）．また，同じ放射温度計から黒鉛炉の降温開始時刻を読み取り，加熱終了時刻とする．一連の計測を１台の放射温度計で行うため，時刻補正の必要が無く，正確な加熱時間を求めることができる．加熱時間を評価した一例として図８を示す（Murakami et.al.，2006）．図は，鉱物試料（ジルコン）を100秒間加熱した際に放射温度計で測定された赤外線強度の時系列変化を見たものである．試料投下時には，赤外線強度にノイズが発生し，その時刻は15時59分51.250秒と計測される．一方で，黒鉛炉の降温開始時は赤外線強度が下がるので，その時刻を計測すると16時1分32.375秒となる．その差分は，101.1秒と求められ，鉱物試料の加熱時間を読み取ることができる．

（4）課題

2003年型の加熱試験では，以下の課題が挙がった．

(a) 装置の構造上の問題

本加熱試験では，黒鉛炉と装置の構造上の問題から，試料の投入と温度計測を同時に行うことが難しい．温度計測は試料投入口と共有しているため，試料の投入作業が温度計測の邪魔になりやすい．また，たとえ温度計測の邪魔にな

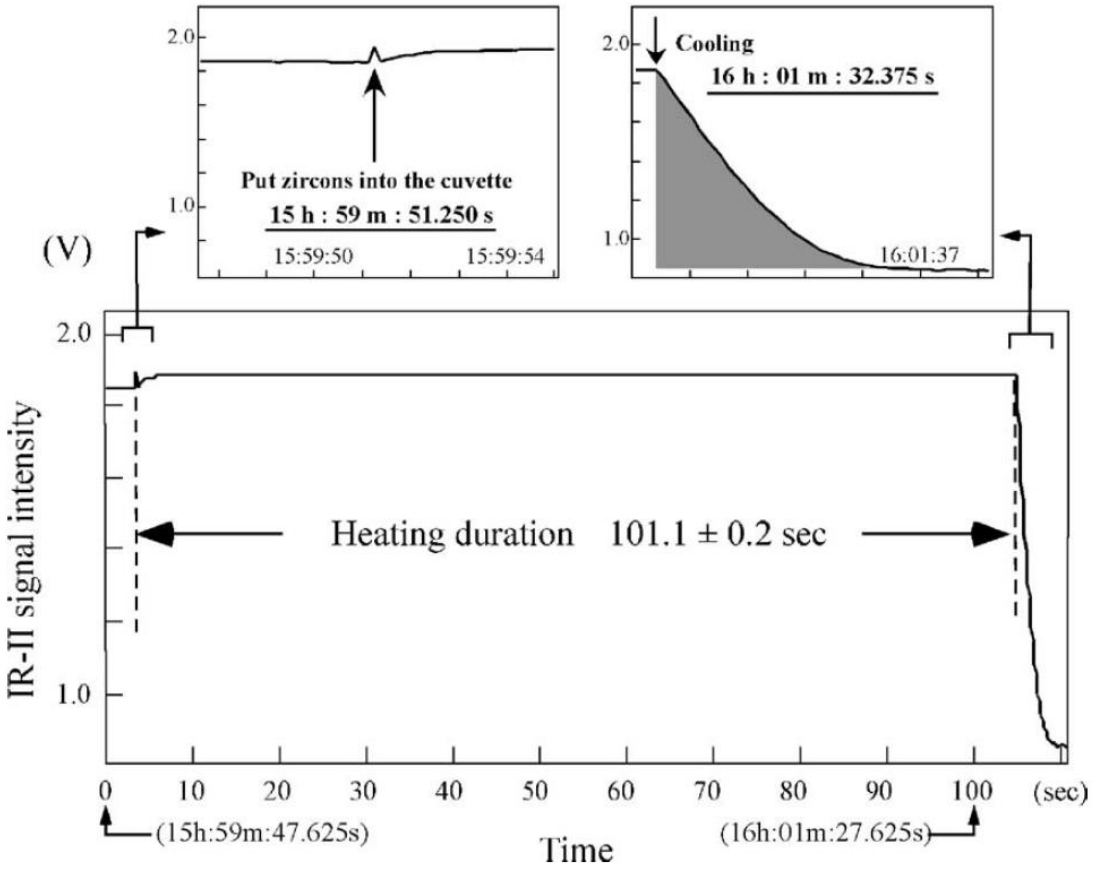

図８　2003 年型加熱試験　加熱時間の評価（Murakami et al., 2006）

らず試料を投入できたとしても，温度計測点に異物が入ると見かけの放射率が変わってしまうことで，正確な温度が計測できない恐れがある．以上の理由から，１試験に投入する試料の分量を少なくして加熱試験を行っている．試料の分量を増やすには，工夫が必要である．

(b) 温度安定性の問題

黒鉛炉は繰り返し試験によって炉本体が酸化し，痩せていくことから，同じ設定条件で加熱を行って同じ温度に到達しないという温度再現性の問題点がある．そのため，事前に加熱性能試験を行って，装置の特性を調べておく必要がある．

短時間加熱試験 (2018年試験モデル: 現行型)

（1）装置概要

現行型の短時間加熱試験は，黒鉛炉として株式会社日立ハイテクサイエンス製偏光ゼーマン原子吸光光度計　ZA3700（図９）を用いた．先代機同様，無機元素の定量分析を行うための装置である．短時間加熱試験のための加熱プログラムを作成し，鉱物粒子の加熱試験を行った．温度計には放射温度計を用いた．

2003年試験モデルで使用した黒鉛炉はサンプリング孔が１孔であったが，本装置はサンプリング孔が２孔の黒鉛炉（図１０）が利用できるため，本試験では，この２孔型黒鉛炉を採用し，片孔を温度計測用，もう片孔をサンプリング用として加熱試験を行った．

（2）試験手順

２孔型黒鉛炉を使った加熱試験手順を図１１に示す．加熱温度と加熱時間を決め，加熱プログラムを作成する．(a)　放射温度計を黒鉛炉にある片方の孔の鉛直上に設置し，黒鉛炉の温度を監視する．黒鉛炉を起動し，昇温させる．(b)　設定の温度に到達したのを確認した後，もう片方の孔の上部から試料を投入する．試料の投入には，SUS管などを用いて炉内に落ちるようにする．(c)　加熱開始から一定時間経過した後，黒鉛炉を停止し，降温させる．(d)　冷却後，試料を炉から回収する．

図９　偏光ゼーマン原子吸光光度計 ZA3700
(株式会社日立ハイテクサイエンスカタログより)

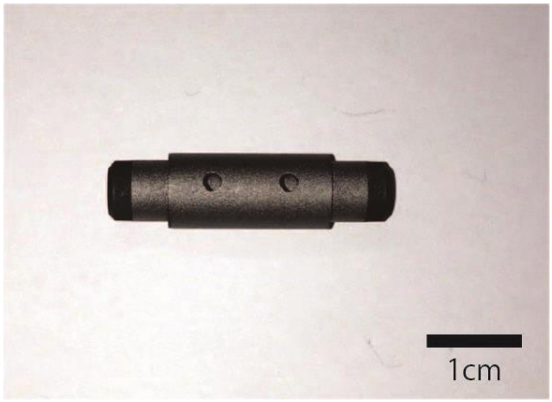

図１０　２孔型黒鉛炉

（3）加熱温度・時間の評価

(a) 加熱温度の評価

試料の加熱温度は，黒鉛炉の鉛直上に設置した放射温度計を用いて評価する．加熱中の急激な温度変化がないことを確認する．

(b) 加熱時間の評価

鉱物試料の加熱時間は，加熱開始時刻と加熱終了時刻を計測して評価する．試料が炉内に投下された際に炉温度が微小に変化するため，その変化時刻を

放射温度計で読み取り，加熱開始時刻とする．また，黒鉛炉の降温開始時刻を読み取り，加熱終了時刻とする．現行型では，放射温度計の測定頻度を上げ，50 Hz（2003年型は8 Hz）で監視できるため，加熱時間の読み取り分解能が向上した．加熱時間を評価した一例を図１２に示す．図は，鉱物試料（石英）を２秒間加熱した際に放射温度計で測定された赤

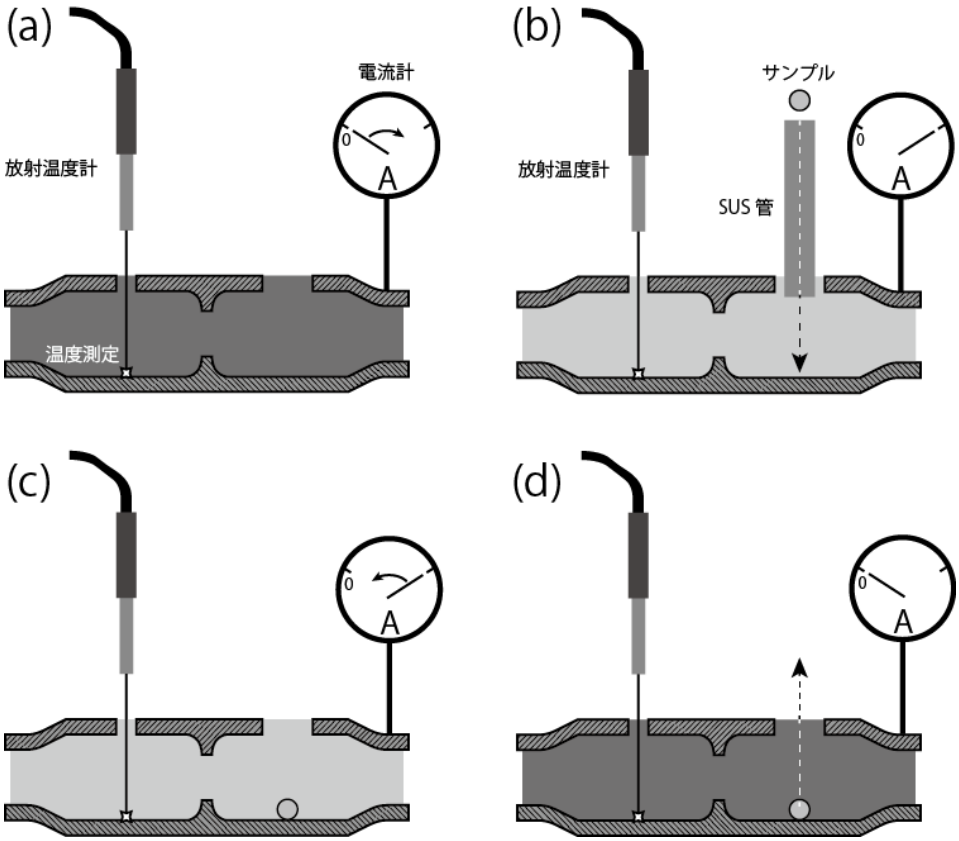

図１１　２孔型黒鉛炉を使った加熱試験手順

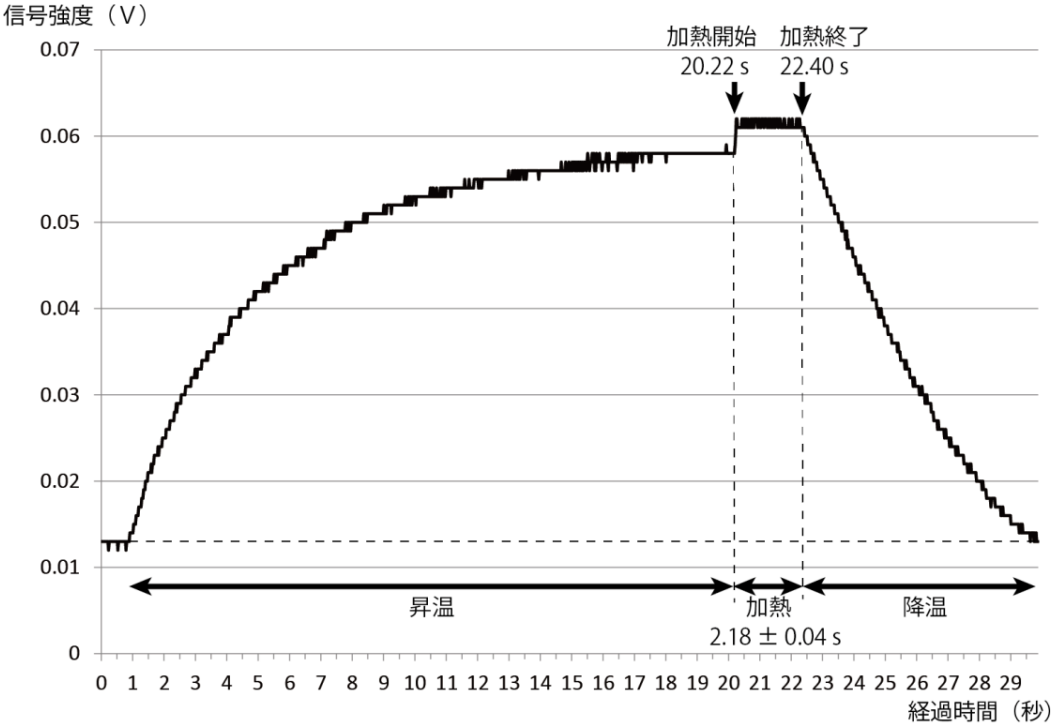

図１２　現行型加熱試験　加熱時間の評価

外線強度の時系列変化を見たものである．試料投下時には，赤外線強度が上がり，その時刻は20.22秒と計測される．一方で，黒鉛炉の降温開始時は赤外線強度が下がるので，その時刻を計測すると22.40秒となる．その差分2.18秒が，鉱物試料の加熱時間と読み取ることができる．

（4）課題

現行型の加熱試験では，十分加熱された炉内に試料を投入するため，試料の加熱は瞬間的といえる．その一方で，降温時については，試料は炉内で自然冷却されるため，炉本体の降温特性に依存する．加熱した炉から試料を瞬間的に取り出せるような工夫が必要である．

まとめ

本論のまとめを以下に示す．

1．断層運動のような瞬間的に発熱する地質現象を解釈するためには，数秒～数分の短時間領域で扱える地質温度計が必要となる．短時間加熱試験は，瞬間的な熱の発生を鉱物試料スケールで再現するため，地質温度計の短時間領域における特性評価に活用することができる．

2．鉱物試料の加熱試験は，試料の加熱温度と加熱時間を正確な記録と補正に基づいて評価できることが最も重要である．

3．黒鉛炉と放射温度計を用いてデザインした試験機で短時間加熱試験を行った．その結果，加熱炉の温度，加熱開始時刻，加熱終了時刻を計測記録に基づいて，鉱物試料の加熱温度と加熱時間を評価することができた．

謝辞

本原稿を執筆するにあたり，匿名査読者より多大な助言を賜りました．厚く感謝を申し上げます．また，今回著者が実施した短時間加熱試験では，防災科学技術研究所雪氷防災研究センターおよび京都大学大学院理学研究科地球惑星科学専攻地質学鉱物学教室にて，施設使用の協力をいただきました．厚く御礼を申し上げ，感謝する次第です．

引用文献

田中明子・山野　誠・矢野雄策・笹田政克（2004a）：日本列島及びその周辺域の地温勾配及び地殻熱流量データベース，数値地質図DGM　P-5，産業技術総合研究所地質調査総合センター．

田中明子・山野　誠・矢野雄策・笹田政克（2004b）：日本列島及びその周辺域の地温勾配及び地殻熱流量データベース，地質ニュース，603号，42-45．

金沢淳・富山眞吾・及川輝樹・梅田浩司（2005）：地質温度計による熱履歴の調査手法について，サイクル機構技報，No.26，1-18．

株式会社チノー，放射率表 https://www.chino.co.jp/support/technique/thermometers_index/housyaritsu/

Masaki Murakami, Ryuji Yamada and Takahiro Tagami (2006): Short-term annealing characteristics of spontaneous fission tracks in zircon: A qualitative description, Chemical Geology, Volume 227, Issues 3–4, 214-222.