

1. 熱分析曲線をもとにした 動力学的パラメタの評価

J. Thermal Analysis, 5, No. 2-3 (1973) は 1972 年夏テストで開かれた上記標題のシンポジウムをまとめた特集号であるが、主として TG を中心にその一部を紹介する。我国でも昨秋の熱測定討論会で、同じような内容のハネル討論が行われ、安易な解析は危険であるとの一般的結論が示されたし、また小沢は本誌 No. 1 の総説¹⁾で、動力学的解析には定温法が望ましい、走温法はやむを得ない場合にのみ利用すべしと述べている。

本特集でも、単純な n 次反応仮定で既存の解析法を適応する例は少なくなっており²⁾むしろ、熱分析とはいえない定温法による、近似度の高いパラメタの決定法³⁾や、走温法に比べ定温法が信頼できるといった論文⁴⁾も見受けられる。TG の一般論として、Zsakó は⁵⁾ $\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \phi(\alpha, T)$ 、またはより簡単な $\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha)$ (ここで α は反応度、 $\alpha = (W_0 - W)/(W_0 - W_\infty)$ 、 $f(\alpha)$ は関数形を規定しない) という仮定すらも、たとえば $\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha)$ のような等温式も知られている現在、すでに動力学的一般性を失うものであるとしている。もちろん $f(\alpha) = \alpha^n (1 - \alpha)^m$ とくに α^{-n} とした通常の n 次式はさらに制約の強い仮定である。ただ強いて解析するならば、一本の曲線から積分法による Coats-Redfern 法がもっとも優れていると、一次反応のモデル計算の例をあげて主張している。また彼は昇温速度を変えた多くの曲線から解析する方法は、実験的パラメタに過ぎない動力学的パラメタが実験方法によらず一定の仮定が入るから多曲線解析は正しくない⁶⁾と述べている。しかしこれには異論がある。

速度式をより現実に近いものとするため、拡散とか分解ガスの固気平衡を考慮して、たとえば圧力の関数 $g(P)$ 、具体的には $P^m = \exp(-m\Delta H/RT)$ (P_0 は平衡圧、 m は圧力次数) とか、⁶⁾平衡の自由エネルギー変化を含む関数 $(1 - \exp(-\Delta G/RT))$ ⁷⁾ を速度式の $k(T) \cdot f(\alpha)$ に乗じた式などが提案されている。

一方、従来からも多く見られる実験条件の TG 曲線への影響についての検討も少ない。分解速度が α と T のみの関数ならば、初期試料量は TG 曲線に影響しない筈であるがこれは常に期待できるとは限らず⁸⁾とくに Simon⁹⁾ は $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ について、試料量により曲線が変り、 $-E$ 、 n 次式としての次数も種々変ることを詳しく示している。

また昇温速度によっても、 $-E$ 、 n が変るが、これは昨秋の討論会で小沢が論じたように⁹⁾ n 次式仮定が正しくない結果と考へ得る。Paulik ら¹⁰⁾ は CaCO_3 、 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、その他の分解で、とくに容器の形状の問題を詳細に調べている。固気平衡の効果のため、拡散の容易な開放に近い形と、迷路的な容器とでは、主分解温度が 200~250 度での差となって表われている。したがって、このような複雑な分解系の TG から、果して動力学的パラメタを出すことにどれだけ意味があるか、また装置、研究者の異なる場合の相互比較が可能かについて、これらの著者は少くとも現状では懐疑的である。

なお、定温法と走温法を結ぶ関係として $(\frac{d\alpha}{dt})_T = (\frac{d\alpha}{dt})_{T_1} (\frac{\partial \alpha}{\partial T})_{T_1} \cdot (dT/dt)$ の式や偏微分の意味について論じられており¹¹⁾興味深い。紹介者には異論もあるので、単にそうした論文があるというにとどめておく。

- 1) 小沢丈夫, 熱測定 1, 2 (1974)
- 2) I.A. Shneider, A. Cs. Biró, J. Therm. Anal. 5, 293 (1973).
- 3) M.D. Judd, A.C. Norris, *ibid.* 179 (1973)
- 4) A. Mata Arjona, A. Alario Franco, *ibid.* 319 (1973).
- 5) J. Zsakó, *ibid.* 239 (1973)
- 6) J. Rouquerol, *ibid.* 203 (1973)
- 7) V. Statava, *ibid.* 217 (1973)
- 8) J. Simon, *ibid.* 271 (1973)
- 9) 小沢丈夫, 第 9 回熱測定討論会 3109A (1973)
- 10) F. Paulik, J. Paulik, *ibid.* 253 (1973)
- 11) J. Sesták, J. Kratochvíl, *ibid.* 193 (1973)

(三田 達)

2. 高温熱物性の同時迅速測定

従来の高温領域での熱容量測定法では比較的長時間、試料を高温にさらさなければならぬため、試料が化学反応を起こしたり、また蒸発、機械的強度の損失、熱漏れなどの問題を生じて来る。そこで短時間測定が可能なるこの方法が開発された。

原理は電導性の試料に 1 秒以下の直流ハルス電流を流し、一挙に室温から融点近くまで昇温し、その間の電流、電圧、温度などの必要な諸量をミリ秒の分解能で測定するというものである。装置のブロックダイアグラムを図 1 に示す。温度は高速パイロメーターを用いて測定し、電流値、電圧値とともにデータ集録装置に記憶され、計算機によって処理される。試料は長さ 101.6 mm、外径 6.35 mm、厚さ 0.51 mm の円筒形のものである(図 2)。試料の中心部に温度測定の際必要な黒体放射の条

件を満足させるための小さな穴が
あけられている。ナイフ状のフロ
ープによって二つのプローブ間
(この間が試料の有効部位になる)
の電位差が測定される。プローブ
と試料間の熱起電力を除去するた
め、プローブは測定試料と同じ材
質のもので作製されている。

加熱期間中のエネルギーの収支
は次式で表わされる。

$$e i C_p n (dT/dt)_h + \varepsilon \sigma A_s (T^4 - T_e^4) \quad (1)$$

- e ; プローブ間の電位差
- C_p ; モル当りの熱容量
- ε ; 放射率
- A_s ; 有効部位の表面積
- T ; 試料の温度
- T_e ; 室温
- i ; 試料に流れる電流
- n ; 試料の有効部位のモル数
- σ ; ステファン-ボルツマン定数
- $(dT/dt)_h$; 加熱速度。

式(1)を変形して熱容量が求められる。

$$C_p = \frac{e i - \varepsilon \sigma A_s (T^4 - T_e^4)}{n (dT/dt)_h} \quad (2)$$

また、加熱後ひき続き起こる冷却期間中では

$$-C_p n (dT/dt)_c - \varepsilon \sigma A_s (T^4 - T_e^4) \quad (3)$$

の等式が成り立つ。ここに $(dT/dt)_c$ は冷却速度である。

(1), (3)式より ε が温度の関数として求まる。

$$\varepsilon = \frac{e i (dT/dt)_c}{\sigma A_s (T^4 - T_e^4) \{ (dT/dt)_c - (dT/dt)_h \}} \quad (4)$$

ε は試料の表面状態に強く依存する量であり、過去の文献値とも大きなずれを生じている。しかしながら(4)式の熱容量計算に際しては、冷却速度の測定より実験的に求められた ε の値を用いるので支障はない。

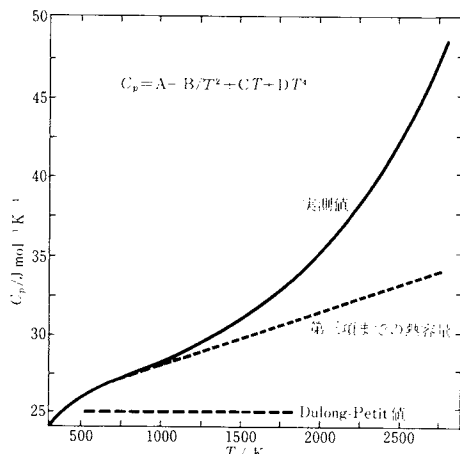


図3 Moの熱容量

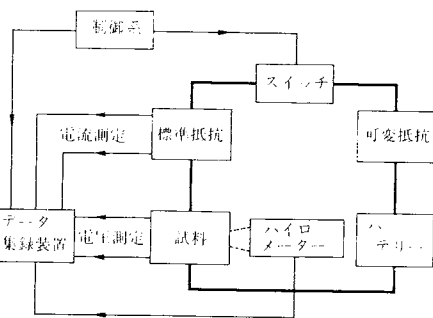


図1 装置のブロックダイアグラム

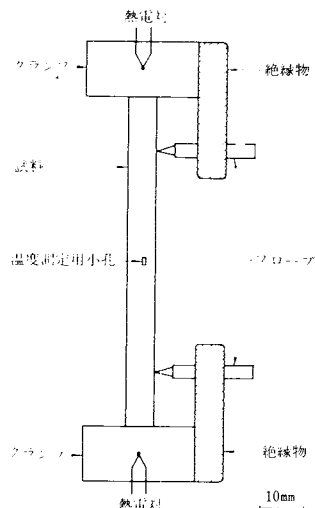


図2 試料取付部の模式図

熱容量測定はMo¹⁾, Ta²⁾, W³⁾, Nb⁴⁾, Ta-W合金⁵⁾, Nb-Zr合金⁶⁾, グラファイト⁷⁾ についてなされている。一例としてMoについての結果を図3に示す。熱容量は次式で近似できる。

$$C_p = A - \frac{B}{T^3} + CT + DT^4 \quad (5)$$

第二項はDebye関数の高温展開から出てくるものである。(5)式のAはDulong - Petitの値(24.943 Jmol⁻¹K⁻¹)に等しく、高温でCpはこの値よりかなりずれていることがわかる。定積熱容量への補正值と電子熱容量による寄与はこの温度領域ではTに比例し、比例定数は(5)式の定数Cより少し小さい値をとる。以上の補正を考慮しても熱容量は説明できず、現在のところ理由は不明である。表1はこの実験での誤差の評価を示したものである。それによると熱容量の誤差に最も寄与するのは温度測定の誤差によるものであることがわかる。

表1 種々の物理量の誤差の推定値

	不精確度(%)	
	(Imprecision)	(Inaccuracy)
温度	0.2 (0.5K)	0.2 (4K) 2000Kで 0.25 (7K) 2800Kで
電圧	0.02	0.05
電流	0.03	0.06
抵抗率	0.08	0.5
密度	0.02	0.1
熱容量	0.6	2 2000Kで 3 2800Kで
放射率	1	3

以上述べてきたこの方法は融点決定にも利用できる。試料の温度が融解温度に達したのちも電流を流し続けた結果を図4に示す。この図はNbについての結果で融点は(2750 ± 10) Kと決定された。⁸⁾

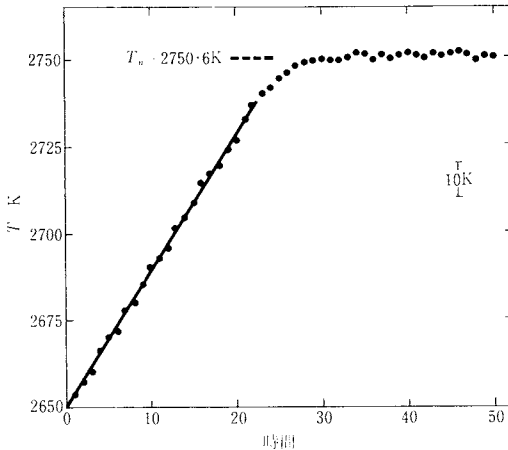


図4 Nbに電流を流し続けた時の融点付近の温度変化。時間の一目盛は0.833ms。

- 1) A. Cezairliyan, M. S. Morse, H.A. Berman and C.W. Beckett, J. Res. Nat. Bur. Stand. **74A**, 65 (1970).
- 2) A. Cezairliyan, J.L. McClure and C.W. Beckett, *ibid.* **75A**, 1 (1971).
- 3) A. Cezairliyan and J. L. McClure, *ibid.* **75A**, 283 (1971).
- 4) A. Cezairliyan, *ibid.* **75A**, 565 (1971).
- 5) *Idem.*, High Temperatures High Pressures **4**, 541 (1972).
- 6) *Idem.*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **77A**, 45 (1973).
- 7) *Idem.*, Proceedings of the Sixth Symposium on Thermophysical Properties, P.E. Liley, editor, Am. Soc. Mech. Eng., New York, 1973.
- 8) *Idem.*, High Temperatures High Pressures **4**, 453 (1972).

(岸本耕二)

内外情報

★ 第4回化学熱力学国際会議

IUPACの主催で行なわれる上記の第4回会議は、明1975年8月26日～30日に南フランスのMontpellierで開催される予定である。今回の会議の主題は下記の通り。

1. Thermochemistry
2. Thermophysics (especially heat capacity)
3. High temperature thermodynamics
4. High pressure thermodynamics
5. Thermodynamics of systems of biochemical interest
6. Thermodynamics of fluid mixtures
7. Thermodynamics of surfaces
8. Basic thermodynamics of energy production, storage and conversion
9. Significant (novel) developments of experimental techniques and apparatus in chemical thermodynamics
10. Teaching of chemical thermodynamics

上記主題の、未発表の理論・実験・応用に関する論文が募集されている。使用語は英、仏、独および露語。連絡先は、Prof. Marc LAFFITTE, c/o Secretariat 4 éme CITC, 26, Rue du 141° R. I. A., France.

★ 学会・会議などの日程(9月～12月)

()内は開催場所、連絡先

- 9月4日～6日 第4回高温における固体の熱的性質に関するヨーロッパ会議(Orléans, フランス; Dr. B. Piriou C.R.P.H.T. C.N.R.S., F-4505, Orléans Cédex, France)
- 9月23日～27日 第8回水及び水蒸気の性質国際会議(Giens, 南フランス; Prof. S. R. Beitzler, the Ohio State University, Columbus, Ohio 42210, U.S.A)
- 10月2日～4日 第2回国際窯業シンポジウム(Bologna, イタリア; FEDERCERAMICA, Via Privata Crescentio, 2, 20133, Milano, Italy)
- 10月21日～25日 IAEA シンポジウム・原子炉材料の熱力学(Vienna, オーストリア; Miss G. Seiler, Conference Service Section, IAEA, Kärntner Ring 11, P.O. Box 590, A-1011 Vienna, Austria)
- 11月25日～29日 第4回高圧力国際会議(京都; 大杉治郎教授, 京大化学教室)
- 11月28日～30日 第10回熱測定討論会(本誌84頁)

なお、First Circular はすでに関係方面に送られているが、関心のある方は、東大工学部高橋洋一(03-812-2111 内線 7474)まで連絡されればお送りする。