

結晶, 液体, ガラス状 BeF_2 のエンタルピー測定

横川敏雄*, 田村誠一*

著者らの研究室では, 高温双子型熱量計を用いて, 高温融体の混合熱測定を行っているが, 最近この装置を用いて, 構造上興味ある BeF_2 結晶の融解熱や, ガラスの結晶化熱等を測定したので, 概要を述べてみたい。

BeF_2 は酸化ケイ素 (SiO_2) と同一の結晶構造を有するが, 融点 (823 K) が低く, 屈折率, 硬度も小さく, SiO_2 の低温モデルと呼ばれている。また単に化合物の間に類似性があるだけでなく, $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{NaF}-\text{BeF}_2$ など二成分系においても類似した挙動を示す。 BeF_2 は, 他のアルカリ土類のハロゲン化物と違って, 融体を冷却すると, それ自身がガラス化することも SiO_2 に類似している。しかしながら, BeF_2 に関する熱測定の報告はほとんどなく, エンタルピーについても, ガラス化のため, 従来のブンゼン型の熱測定では不十分であった。高温熱量計を用いる投下法は, transposed temperature drop calorimetry と呼ばれ, 室温の試料を高温の熱量計に落下させ, エンタルピーの増加を測定するもので, 試料の状態を熱力学的に厳密に定義できることになる。また熱量計を任意の温度に設定し, 高温炉内で種々の程度に結晶化を進めたガラス試料を落下させて, 結晶化速度をも解析できる。

1. 熱量計

本体については既に報告してあるので詳細は述べないが, 双子型熱量計が, 高温の測定で有効である点について強調しておきたい。¹⁾ 電気炉を一定に保つ技術は進歩し, 1300 K で ± 0.5 K 程度の炉は困難でなく, エンタルピーを定義するには十分な精度で一定温度が得られるが, 等温壁熱量計として, 安定な base line を得るには, 更に2桁以上の精度が必要である。この条件を満たすことは実際のでないわけで双子型にして, 一方を標準とすることによって, 容易にこの問題を解決している。transposed temperature drop calorimetry の装置の概略を図1に示してある。

2. 融解熱の測定

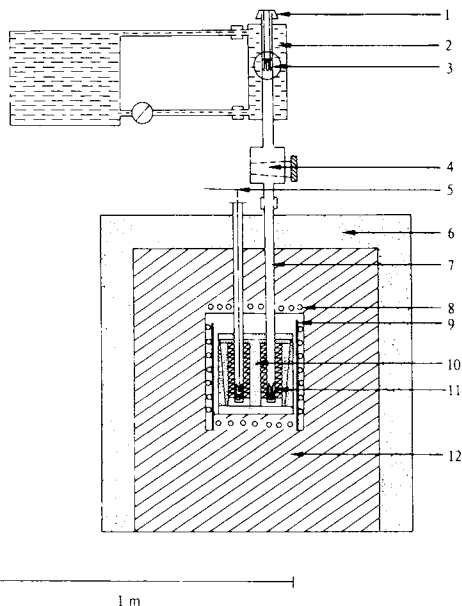


図1 Transposed temperature drop calorimetry の装置図

1. 恒温槽の管のふた 2. 恒温槽 3. 試料
4. シャッター 5. 熱電対 6. カオリン繊維
7. 熱量計のセル 8. ヒーター 9. 均熱板
10. 熱だめ (ステンレス) 11. 銀のるつぼ
12. 耐火れんが

手続きについては, 特に説明を要しないと思うが, 室温の結晶の試料を 450 K から 1083 K の温度領域内に設定された熱量計に落として, エンタルピーの増加を測定し, エンタルピー対温度曲線を得た (図2)²⁾。823 K でこの曲線は不連続であり, この温度を融点とした。融点直上, 直下のエンタルピーの差を融解のエンタルピーとした。融体を一定の条件で室温に急冷して得たガラスについて, 同様の手続きからガラスのエンタルピー対温度曲線が得られた (ただし, 623 K から 793 K の温度領域に設定されている熱量計に落下させると, ガラスは結晶化するので, 結晶化熱を含んだ値を与える)。この系について

* 北海道大学理学部化学科: 札幌市北区北10条西8丁目

Toshio Yokokawa and Seiichi Tamura: Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University

ブンゼン型氷熱量計を用いて、最初に測定したTaylor等の生のデータは、図2(○印)に示されている。³⁾この場合、融点以下の温度に保持された結晶を投下した際には、結晶のエンタルピーを与えるが、融体を投下した際には、熱量計内でガラス化し、ガラス化熱を含んだ値を与える。しかしながら、そのエンタルピーは、見掛け上、こぶを除いて結晶のエンタルピー対温度曲線の延長上に乗った。こぶができたのは、融点附近の試料を落下させた場合、一部可逆的に結晶化し、残りはガラス化したと見てよく、あるいは、融点にある巾があったといっても良い。また融体が落下してガラス化する際に測定されるエンタルピーが、結晶のエンタルピー曲線の延長上にあるのは、たまたまガラスの273.15 Kでの結晶化熱が、融点での融解熱にほぼ等しいためである。なお、先に述べたようにTaylor等は氷熱量計に投下した試料の結晶とガラスについて、別に酢酸ナトリウムを溶かした0.1Nの酢酸溶液への溶解熱を測定して、室温における結晶化熱を求め、投下法の結果と合せて、融解熱を計算で求めたが、著者の実験結果と誤差範囲内で一致していた。著者の実験では、室温の結晶とガラスを融点以上の温度の熱量計中に落下させてエンタルピー増の差(1135 cal mol⁻¹)を得たが、これは次式により室温における結晶化熱である。

$$1135 \text{ cal}^* \text{ mol}^{-1} = \{H(l, T) - H(c, 298.15 \text{ K})\} - \{H(l, T) - H(g, 298.15 \text{ K})\} = \{H(g, 298.15 \text{ K}) - H(c, 298.15 \text{ K})\}$$

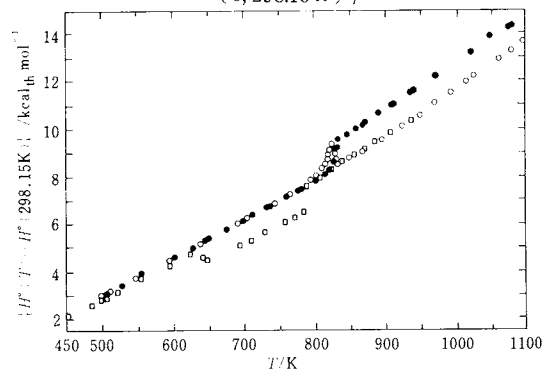


図2 BeF₂のエンタルピー

- 投下前の状態がα-石英型結晶
- 投下前の状態がガラス状態
- Taylor and Gardnerのデータ(氷熱量計を使用)

3. ガラスのエンタルピー

前節で行った transposed temperature drop calorimetry では結晶化が起こるため、623 K から 793 K の温度領域ではガラスのエンタルピーは得られなかった。そのとき

使用したガラスは、融体を一定の条件で室温に急冷して得たものである。その後融体から急冷する温度および冷却速度を種々かえることによって、上記の温度領域で、少くとも、熱測定に必要とする時間内には結晶化が進まないようなガラスの作成が可能であることがX線回折測定、溶解熱測定の結果から判明した。⁴⁾すなわち、室温まで冷却しないガラスは結晶化しないのでこのものについて投下法により、エンタルピーを測定した。ここで、投下法で有限の緩和時間をもつガラス⇄過冷液体の変化に関連したエンタルピーが測定できるかという問題と、測定中に結晶化が起らないで準安定相として熱力学的に定義できる測定値が得られるかとの問題がある。しかしながら、BeF₂は融点近傍で約10⁶ poise^{*2}と非常に粘性が高く、ガラスの緩和時間は非常に長く、数時間内の測定では、ガラスの状態は一定であると言ってさしつかえない。本実験で得られたガラスのエンタルピー対温度曲線から、ガラスの比熱、エントロピー等を計算した。

BeF₂のガラスはSiO₂のガラスと似て、比熱異常を示すガラス転移点は観測されなかったが、この点については融解のエントロピーと絶対零度における残余エントロピー⁵⁾との間に大きな差のないこと、および、液体と結晶とのエントロピーの差について温度変化が小さいという実験結果から予期されることである。更にこのエントロピーの差の温度変化が小さいという結果と、粘性に関するAdam-Gibbsの式から、⁶⁾ BeF₂の粘性に(SiO₂のそれと同じように)非常に広い温度範囲にわたってArrheniusの関係が成立すると言う実験事実を説明することができる。⁷⁾もとより、投下法から比熱を求めるのは、精度が数段落ちるのは覚悟しなければならず、将来精度の更に良い比熱測定用熱量計でこのガラスの比熱が得られれば、更に詳しい議論が可能となるであろう。

4. ガラスの結晶化速度

融体を一定の条件下で、室温に急冷して得たガラス試料が、623 K から 793 K の温度領域で熱測定の測定時間内に結晶化が進むことは先に述べた。2, 3 節で得た結晶とガラスのエンタルピーの結果から、ガラスの結晶化分率を求める方法がある。

いま、*n* モルのガラス試料を温度 *T*₁ で時間 *t* だけ保持し、結晶化分率 *x* だけ結晶化したとする。直ちに、試料を温度 *T*₀ に保持された熱量計に投下し、熱量計の中で、未だガラスのままの部分を、完全に結晶化させる。このとき、測定される熱量 *Q* は、{*H*(*T*₁) - *H*(*T*₀)} と、結晶化熱を含んでおり、次式によって表わされる。

*1 cal = 4.184 J

*2 poise = 0.1 Pa s

$$Q = n \cdot x \{H(c, T_1) - H(c, T_0)\} + n(1-x) \{H(g_l, T_1) - H(g_l, T_0)\} + n(1-x) \{H(g_l, T_0) - H(c, T_0)\}$$

この式を結晶化分率 x について書き直すと, 次式になる。

$$x = \frac{\{H(g_l, T_1) - H(g_l, T_0)\} + \{H(g_l, T_0) - H(c, T_0)\} - Q/n}{\{H(g_l, T_1) - H(g_l, T_0)\} + \{H(g_l, T_0) - H(c, T_0)\} - \{H(c, T_1) - H(c, T_0)\}}$$

上に述べたようにして Q を測定すれば, 上式から結晶化分率が容易に求められる。結晶化率を求める方法には, X線回折の強度測定, ディラトメトリー, 電気伝導度測定等がある。熱測定でも, DSCによるいくつかの方法が上出氏らによって応用されている⁸⁾。DSCは一定の温度に到達するのに短時間で済み, その非平衡時における反応の影響を小さくすることができるが, 試料の形状は多くは粉末状なので, 界面の影響が大きくなる懸念があり, bulkの性質を研究するには, 若干の工夫が必要となる。著者らの測定には比較的多量の試料を使うので, 熱平衡に到達するのに10分程度時間を必要とするが, この時間内に反応が数パーセント以上進む例は2例程度であり, 全体として定温反応が行われたと考えて良い。その結果を図3に示す。別にX線測定法で結晶化率を求めたが, 良い一致を見た。この結晶化率の経時変化から, 結晶化率が2分の1になる時間の逆数を結晶化速度とする方法, およびAvramiプロット⁹⁾から結晶化速度を求める方法で解析した。 BeF_2 は SiO_2 に比べて, 融点からかなり低い温度で結晶化速度の極大点があった。この違いが, 何に依るのかは, 現在のところ判っていない。

以上, 著者らの研究室で最近測定した実験の概要を述べた。測定や解析について御批判, 御教示願えれば幸である。

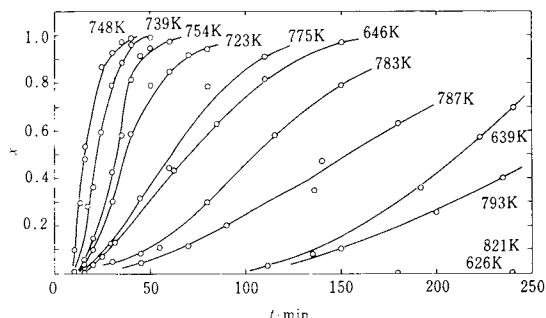


図3 結晶化分率の経時変化

参考文献

- 1) T. Maekawa, T. Yokokawa and K. Niwa, J. Chem. Thermodynamics **3**, 143 (1971)
- 2) S. Tamura, T. Yokokawa and K. Niwa, J. Chem. Thermodynamics **7**, (1975) (印刷中)
- 3) A.R. Taylor, Jr. and T.E. Gardner, U.S. Bur. Mines Rept. Invest. No. 6664 (1965)
- 4) 未発表
- 5) I. Gutzov, Z. Phys. Chem. **221**, 153 (1962)
- 6) G. Adam and J.H. Gibbs, J. Chem. Phys. **43**, 139 (1965)
- 7) S. Tamura and T. Yokokawa, Bull. Chem. Soc. Japan (投稿中)
- 8) 上出健二, 藤井 清, 高化 **25**, 155 (1968)
- 9) M. Avrami, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939); ibid. **8**, 212 (1940); ibid. **9**, 177 (1941)

入 会 案 内

日本熱測定学会では, (i) 会誌「熱測定」の発行(年4回, 会員無償配布), (ii) 熱測定討論会の開催(年1回, 参加費の会員割引), (iii) 「熱・温度測定と熱分析」の発行(年1回, 会員特価販売), (iv) 熱測定セミナー, 講習会の開催(会員割引), (v) 米国, 北米, ソ, 英, 仏, 西独, 北欧等の学会および国際学会組織(IUPAC, ICTA, CODATA等)

との交流を事業として行なっておりますほか, 熱分析用語法作業グループ, 電算機利用研究グループ, BTT情報収集作業グループ, 熱分析共同測定作業グループなどの各研究グループを設けて, 会員の便宜をはかっております。

入会を希望される方は, 事務局に入会申込書がありますので御利用下さい。

会費(会計年度は10月1日より翌年9月30日)

正 会 員(個人) 年額 2,000円

維持会員(法人) " 10,000円(1口)以上

日本熱測定学会事務局 〒113 東京都文京区湯島1-5-31

第一金森ビル内 電話03-815-3988 振替東京110303