

Oetting 博士講演会報告

ただ、こうして全発明熱量(ピーク全面積)に関し、定量DTAがDSCと同程度の定量性をもつようになったとしても、ピークの各瞬間の値が一応発吸熱速度に対応するというDSCの長所はDTAではカバーできない。その代りDTAは感度で勝負しようとするのか、そうした比較論にまで発展する時間的余裕がなかったのは残念であった。

Oetting 博士講演会報告 「熱容量熱量計の最近の進歩」

(東大工学部) 山内 繁

本誌1月号に御案内しました上記講演会が4月5日東京大学において日本熱測定学会主催、日本化学会関東支部の共催を得て開催された。丁度、化学会春季年会終了の翌日であり、金属学会、電気化学協会等各学会の開催日と重複してしまったにも拘らず、40名を越える多数の参会を得た。本講演会の開催に尽力された熱測定学会、日本化学会関東支部をはじめ、熱心な討論で本講演会を盛り上げて下さった参会者各位に感謝の意を表したい。

Franklin L. Oetting 博士はワシントン大学で学位を取得された後、Dow Chemical Co.に入られ、Denver郊外のRocky Flats Divisionにおいて、アクチニド化合物を中心にエンタルピ法による熱力学的測定に従事されている。現在、国際原子力機関(IAEA)に出向中で、IAEAで編集中のデータブック「アクチニド元素及び化合物の熱力学データ」のEditorとしてご活躍中である。このたび来日されるのを機会に講演会の開催をお願いしたところ、ご快諾を得、この講演会の開催のはこびとなったものである。

当日の演題は「Recent Advances in High-Temperature calorimetry -- with Emphasis on Enthalpy Measurement」であり、同博士の最も得意とされる投下型熱量計によるエンタルピー測定に関し、同博士がDow Chemical Co.にて開発された投下型熱量計の紹介を中心とした話であった。

この熱量計は主としてフルトニウム化合物のために開発されたものであって、測定結果に関する紹介、議論は4月3日に原子力学会年会で講演されたので、熱量計に関する議論が中心となった。

講演の内容は「熱・温度測定と熱分析」に収録の予定であり、投下型熱量計の理論に関しては、J. Chem. Thermodynamics 2, 727(1970)に発表されるので、詳細に関してはこれらの文献を参考にしていただくことと

し、その概要について紹介したい。

この熱量計は、1700Kまで制御できる電気炉と、油恵温槽中にセットした定温壁型熱量計より成っている。試料を収めた白金製カフセルは、所定温度に加熱された後、約6.7Kgの銅製ブロック中に投下される。カフセルと銅製ブロックとの熱交換によって銅製ブロックの温度は上昇するが、この温度上昇を銅製ブロックの中に収められたNi線の抵抗変化をマイヤーブリッジの非平衡電圧として取り出すことによって測定している。

装置としてはこれだけの「単純な」銅製ブロック型の投下型熱量計であるが、同博士によれば、インストルメンテーションとしては「単純な」設計に依ることが操作上も楽であり、不要な誤差を導入することもないのに、精度を上げるうえでも有利であるとのことであった。

一方、Pu化合物を取り扱うための数々の工夫がなされている。例えば、熱量計全体はグローブボックスの中に収められていて、試料のセットが終れば実験終了まですべての操作をグローブボックス中で行うことができる。これは、Pu化合物による放射能、毒性の汚染を予防するために必要である。また、Pu化合物においては、核分裂による自己加熱があり、この補正も考慮しなくてはならない。

この講演において興味深かったのは、同博士の温度補正である。投下型熱量計においては、通常の溶解型熱量計の場合と異なり、投下の前後において銅ブロックの熱力学的状態を等しいと看做することはできない。このために、同博士は、WestおよびChurneyの理論(J. Appl. Phys. 39, 4206(1968))に基づいて、温度の積分、補正を求めるプログラムを開発されている。このプログラムの開発には一年程を要したことであった。

最後にこの熱量計によって測定されたデータを、未発表データを交えながら紹介され、わが国ではあまり行われていないエンタルピ法による熱力学測定の意義を強調された。

講演終了後、30分程、主として投下型熱量計の原理、構造等を中心として討論が行われた。限られた時間の中で集中的な討論ができ本講演会を有意義なものにできたのは、参会者各位の熱意によるものであると感謝している次第である。また、お忙しい滞在の日程を割いて講演をお引き受けいただいたOetting博士にも改めて感謝の意を表したい。

なお、会場係の不行届のために、開会が予定より遅れ、参会者の皆様には多くのご迷惑をおかけしたことを、紙上を借りて改めておわびしたい。