

熱容量測定の最近の進歩 —非断熱法を中心に—

高橋洋一*, 横川晴美*

1. はじめに

熱容量測定は、Nernst 以来 60 年以上にわたって着実に発展して来た実験技術であって、原理的には極めてはっきりしたものであり、特に Nernst 法と呼ばれる、断熱条件下での熱容量測定の技法は、液体ヘリウム温度から室温付近まではほぼ完成されたもの、と言ってもよい。熱容量測定では、測定の精度 (precision) のみならず、絶対値の正確度 (確度, accuracy) が高いものであるべきことは、岡教授の指摘¹⁾される通りであり、低温断熱法では精度 $\pm 0.05\%$ **、確度 $\pm 0.1\%$ ** あるいはそれ以上の高精確度での測定がなされてきている。

このように、熱容量測定のもっともオーソドックスな方法は断熱法であることに疑問の余地はないが、さりとて断熱法も必ずしも万能ではなく、なお改良・開発すべき点があることは言うまでもない。最近の熱容量測定技術の進歩は、断熱法の一層の改良によるものも勿論少なくないが、注目すべきことは、「非断熱法」とも言うべき新しい各種の実験技法が提案・開発され、それなりに成果をあげつつあることであろう。これらの新しい測定技法は、従来の測定法では十分にカバーされていない面、たとえば極低温・高温や高圧下などの特殊条件下での測定や、より高い測温分解能での測定、1g 以下の微量試料についての測定などにおいての、より一層の発展を目標にしたもの、と考えてよい。

このような新しい熱容量測定法の発展については、最近もいくつかの紹介^{2,3)}があるし、また筆者もモンペリエ (フランス) での第 4 回国際熱力学学会において、

“Recent Developments in Experimental Methods for Heat-Capacity Measurements” と題して特別講演を行なう機会を得、その内容は近く Pure and Applied Chemistry

* 東京大学工学部原子力工学科：東京都文京区本郷 7-3-1

Yoichi Takahashi and Harumi Yokokawa: Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, University of Tokyo

** これらの数字は、本来は不精確度 (imprecision)、不正確度 (inaccuracy) と呼ぶべきものであるが、ここでは慣用に従ってそれぞれ精度、確度と呼ぶことにする。

誌に掲載される予定であるので、いささか屋上屋を重ねる、のきらいもないではないが、ここでは、特に非断熱法の熱容量測定技法がどのような“ねらい”から開発されたものか、またそれぞれの方法の測定原理上・測定技術上の長所と短所を、特に標準的な断熱法と比較しつつ概観することとしたい。

2. 熱容量測定における非断熱法の発展

熱容量測定法を特徴づけるものとして、(1) 測定原理の明確さ、(2) 得られる測定データの信頼性 (確度、精度)、(3) 試料に課せられる制約条件、(4) 測定可能領域 (温度、圧力など)、(5) 測定結果を得るために必要な経費とマンパワー、などを挙げるができるが、熱容量に限らず、一般に熱量の測定法としては、測定原理からみて断熱法が最も基本的なものであることに異論はないであろう。

断熱法は、(1) 最も正確度が高い、(2) 試料の形態 (固、液、気体) を問わず測定できる、(3) 熱緩和時間の長い現象も測定可能である、などの優れた特徴をもっている。このため、高温領域の投下法と並んで、低温断熱法が、広範囲の単体・化合物の熱力学データの集積に多大の貢献をしてきたことは周知の通りである。しかしながら、他方で断熱法の短所として、(1) 高精度を得るためには、多量の試料を必要とする、(2) 断熱状態達成の高度化に伴ない、装置も複雑になり、高価なものになる、(3) 高温では断熱条件を保つのが困難であり、特に 1000 K 以上では、実質的に断熱状態を維持できない、などの諸点も、既に指摘されてきたところである。

このような長短をもつ断熱法に対し、最近の著しい傾向として、断熱条件をはずした状況下での熱容量測定法— これらを仮に一括して非断熱法と呼ぼう — が注目され、種々の試みがなされて、それなりの成果をあげつつあることが指摘できよう。このように非断熱法が最近になって注目されるに至った背景を考えると、次のような要因が挙げられる。

(1) 測定領域の拡張化の要求。最近の原子力工学、宇宙工学などの発展に伴って、材料の特殊な条件下 (高温、高圧、放射線照射下など) での挙動に関する知見が重要視されるようになったが、そのなかでも、熱容量は、最

も基本的な材料物性値のひとつとして、特に高温領域での信頼性の高いデータが工学的にも必要とされている。また、物質の基本的構造の理解は、理論・実験相互の発展によって、近年、飛躍的に深化し、その前線も多方面に拡張されてきた。特に、相転移近傍での測定から有力な知見が得られるため、相転移領域での高精度測定が、極低温領域と並んで、注目されるようになった。

(2) 微量試料での測定の必要性。最近の物性値測定の精度向上に伴い、試料の純度などのキャラクタリゼーションの重要性が増している。しかし、必ずしも同一組成・純度のもを多量に調整できるとは限らず、少量の試料を測定しなければならない場合も出てくる。また、希土類化合物やアクチニド化合物のように、多量に調整するには、多大の費用と労苦が必要とされる試料もある。

勿論、このような要請に対して、断熱法においても、種々の試みがなされているが、一方のこれに対する非断熱法の基本的立場を要約すると、断熱法の測定原理上の簡明さを放棄して、ある程度の試料と外界との間の熱の出入りを許すことにより、断熱法では得がたい特色を生かすことをねらいとして、それぞれの手法が開発され、発展して来ているのである。

非断熱法として挙げられる熱容量測定法の種類は少ないが、大づかみには、その試料へのエネルギー附加の方式によって、パルス法と周期的加熱法(modulation method)に大別できる。以下に、まず、これらの新しい非断熱法について、それぞれの代表例を中心に概観し、ついでこれらの方法の特徴とそれに特有な問題について述べたい。

2.1 パルス法熱容量測定

パルス法は、数秒以下の短い時間に試料にエネルギーを加えて急速に加熱する点の特徴であり、断熱法が断熱条件を保つために比較的ゆっくり昇温するのと対照的である。歴史的には、導電性物質の高温熱容量の測定のために直接通電によるパルス加熱法が1920年頃より用いられていたが、1960年代になって急速な発展を見せ、特にレーザーの開発にともなって、測定系の外から光エネルギーを効率よく試料に加えられるようになり、これを利用したフラッシュ方式が、パルス通電方式と並んで用いられるようになって来ている。

高速通電加熱法 パルス通電加熱方式による熱容量の測定はかなり古くから行われ、さまざまな工夫がなされて来ている。その発展については Cezairliyan の総説⁴⁾に詳しく述べられており、また内藤・稲場の最近の解説⁵⁾にもいくつかの具体例があげられている。しかし、この方式が特に高く評価されるようになったのは、米国国立標準局の Cezairliyan ら⁶⁾⁷⁾が、特に2000K以上の高温

での金属の熱容量測定のために、直流パルス大電流による迅速加熱方式の巧妙な測定法を開発してからである。その意味で彼等の測定方法は代表例としてとりあげるのに最もふさわしいものである。この測定法についてはすでに本誌で再度紹介されている⁸⁾⁹⁾が、ここでも概略を述べておきたい。

高速通電加熱法は、1秒以内の直流大電流パルスにより導電性試料を4000~8000 Ks⁻¹の高速で昇温させ、その時の電流・電圧・試料温度をms以上の時間分解能で測定し、次いで高温になった試料の放冷による冷却時の試料温度の時間変化を測定する。これらのデータから、熱容量・電気抵抗率・放射率を温度の関数として求める、というものである。図1に装置のブロックダイアグラムを示す。試料は長さ101.6mm、外径6.35mm、肉厚0.51mmの薄肉小円筒状に成型され、その中心部には温度測定のための小さい穴があげられている。黒体輻射の条件を満足するものとしてこの穴を通して試料温度を高速パイロメーターで測定する。

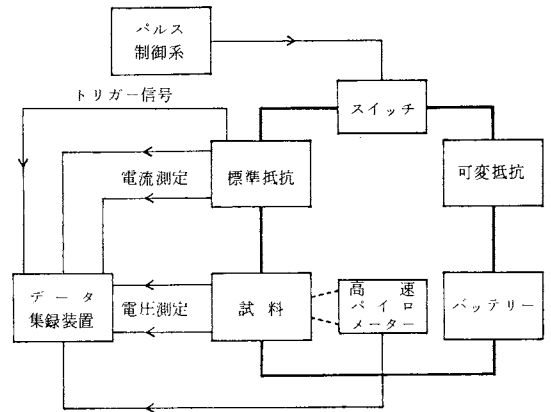


図1 高速通電加熱法のブロックダイアグラム (Cezairliyan ら⁶⁾)

この方法では、1500Kから3000K以上までの温度範囲での測定を考えているので、放射による熱損が極めて大きく、測定時間が短いけれども断熱的な測定にはならない。熱損はすべて放射によるものとみなして、加熱期間のエネルギー収支から、試料の熱容量は

$$C_p = \frac{ei - \epsilon \sigma A_s (T^4 - T_e^4)}{n(dT/dt)_h} \tag{1}$$

であらわされる。ここで*i*は電流、*e*は電圧端子間電圧、*n*と*A_s*はそれぞれ試料の電圧端子間にある部分の試料量および表面積、 ϵ は放射率、 σ はステファン・ボルツマン定数、*T*、 $(dT/dt)_h$ 、*T_e*はそれぞれ試料温度、加熱速度、室温である。右辺分子の第2項は言うまでもなく放射による熱損の補正項である。この補正項は、加熱後の

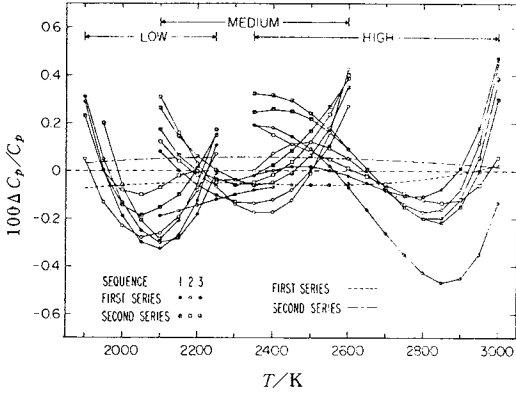


図2 高速通電加熱法による高温熱容量測定データの平均化曲線よりのズレ。Taの例⁹⁾

放冷がまた放射による熱交換のみである、と考えると、冷却速度を $(dT/dt)_c$ として

$$-C_p n (dT/dt)_c = \epsilon \sigma A_s (T^4 - T_e^4) \quad (2)$$

とすることから求められる。結局、(1), (2)より C_p は

$$C_p = \frac{\epsilon i}{n \{ (dT/dt)_h - (dT/dt)_c \}} \quad (3)$$

で与えられる。このように、この方法は高温では不可避の放射による熱損を、同一の表面(従って同一の ϵ)での2度の測定により巧みに補正しているのが特徴である。

測定結果は、 $C_p = A - B/T^2 + CT + DT^4$ の形で整理されているが、図2にTaについての測定結果の上記の近似式よりのずれを示す⁹⁾。この方法での測定の精度は $\pm 0.6\%$ 、確度は2000Kで2%、2800Kでは3%とされている。

高速通電加熱法の特徴・長所は、何と言っても1500~3000Kという超高温での相当の精度度での熱容量測定を可能にしたことである。また、電気抵抗率、放射率が同時に測定されることも大きなメリットである。一方、この方法は導電性の成型体についてのみ測定が可能であり、測定できる材料に大きな制約があるのが最大の短所であろう。また放射以外の熱伝導による熱損が無視できなくなる1500K以上での測定は、この方法の対象外である。

レーザーフラッシュ法 1961年、Parkerら¹⁰⁾により開発されたフラッシュ法は主として高温での固体の熱的性質、特に熱拡散率を測定する有力な手段として急速に普及した。この方法では、小円板状試料(直径10mm、厚さ1mm前後)の前面に瞬間的に光エネルギー(レーザー光やケソノンフラッシュ)を照射し、その直後の試料背面の温度変化を熱電対などでミリ秒以上の時間分解能で1秒間程度測定し、オシロスコープ等で記録する。

このとき、試料の温度上昇に要する時間の解析より熱拡散率が求められる。もっとも単純な場合には、測定時間中の熱損はないもの、と仮定されるが、この場合には試料に加えられたエネルギーがわかれば、試料の最大温度上昇幅から熱容量が求められる。

実際には、この断熱条件は十分満たされない場合も多く、熱拡散率の測定の場合にも適当な補正の方法^{11), 12)}が提案されている。しかし、この初期のフラッシュ法での熱容量測定には、熱交換の補正のほかにもいくつかの根本的な弱点(詳細は文献¹³⁾参照)があるため、二・三の例^{11), 14), 15)}のほかはあまり用いられなかった。筆者らも、この古典的方法の部分的改良により、 Al_2O_3 ¹⁶⁾、UN¹⁷⁾、US¹⁸⁾などの熱容量を300~970Kの範囲で、 $\pm 1.5\%$ 程度の精度で測定したが、結局この古典的方法では絶対値測定の困難さを克服できない、と判断せざるを得なかった。

現在、「改良された」レーザーフラッシュ法熱容量測定、と呼ばれている手法^{19), 20)}は、レーザーを熱源として小円板状試料を加熱する、という点では初期の古典的フラッシュ法と同様ではあるが、その測定の理念・手法ともにこれと非常に異なったものになっていることをまず強調しておきたい(筆者らは、熱拡散率との同時測定による古典的フラッシュ法では、熱容量の正確な測定は事実上極めて困難である、と考えている)。以下に、この改良されたレーザーフラッシュ法熱容量測定について、やや詳しく述べる。

図3に、レーザー法装置のブロックダイアグラムを示す。試料の温度変化の測定には、銅-コンスタンタンまたはクロメル-コンスタンタンの50 μ m径の熱電対が用いられている。熱電対と試料の接着には、点溶接(金属

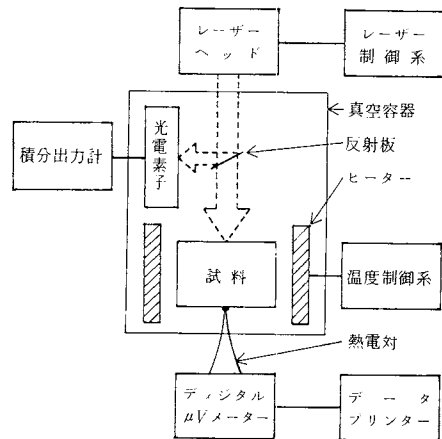


図3 改良レーザーフラッシュ法装置のブロックダイアグラム

の場合)が、銀ペーストによる。試料温度は、液体窒素浴または電気炉を併用して、80-1100Kの間の任意の温度に設定される。

レーザー(ルビーレーザーの単一パルス)の照射時間は約1msであるが、試料の温度は、照射の10秒ほど前から照射後30-100秒の間、毎秒2回の割合で高精度デジタルmVメーターで測定してラインプリンターで打ち出し、図4に示すようにグラフ上にプロットする。図は0.6gの金属アルミニウムの室温付近での測定の例であるが、これに見られるように測定は完全に断熱的に行われているのではないので、図のように時間0に外挿して、最大温度上昇幅 ΔT_M を求めるのである。試料が少量である場合や、高温になって放射による熱損が大きくなった場合には、温度は時間 t に対して指数関数的に減少するから、 $\ln \Delta T$ と t のグラフ(図5)から $t=0$ に外挿する必要があるが、この場合には、測定精度の低下は避けられない。このように、改良レーザー法は、断熱的であることを測定条件にしているのではないが、熱損をできるだけ減少させることが精度の向上につながることは言うまでもない。このため、試料の保持には、細心の注意が払われている。図6に試料保持部が示してある。

一方、試料に吸収される光エネルギーは直接絶対測定することができないので、標準試料を用いての相対測定を採用せざるを得ない。検出系としては、試料に向うレーザー光の一部(数%)を、光の進路に対して斜めにおいた薄いガラス板で反射し、光電素子と積分出力計により

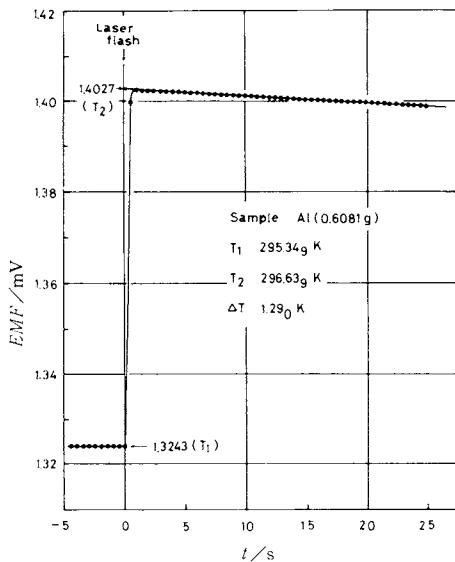


図4 レーザー照射後の試料の温度上昇とその外挿(1) 熱損が少ない場合(Al)の例。

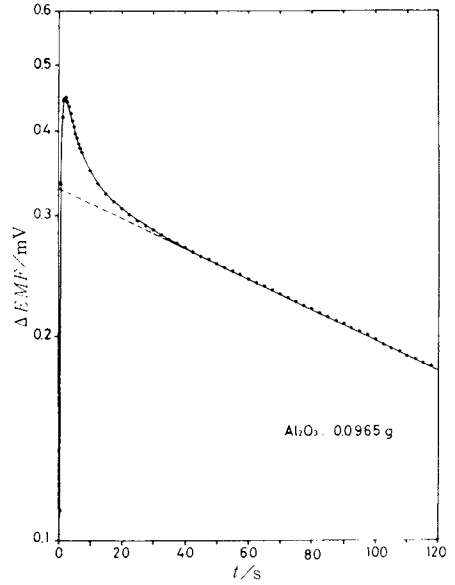


図5 レーザー照射後の試料の温度上昇とその外挿(II) 熱損が比較的多い場合(Al₂O₃粉末試料の例)

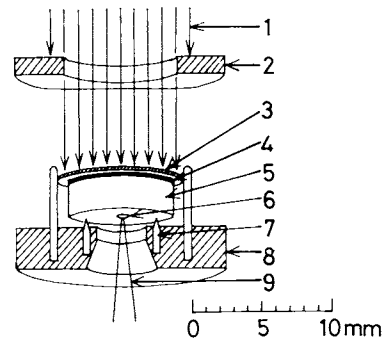


図6 改良レーザーフラッシュ法の試料及び試料保持部

1. レーザー光、 2. スリット、 3. 受光板、
4. グリース、 5. 試料、 6. 銀ペースト、
7. 石英ピン、 8. 試料台、 9. 熱電対

測定する。出力計の指示と試料が吸収した光エネルギーの関係が標準試料と測定試料について同様に成り立つためには、両試料の表面状態(反射率)が同一であることが必要である。この条件を満たすために、改良レーザー法では、図6に見られるように、受光板を用いている。受光板はガラス状カーボンで作られ、厚さは約0.2mm、直径はレーザービーム径よりやや大きくして、全光エネルギーをいつも同一効率で吸収するようにしてある。これによって、吸収された光エネルギーは再現性よく測定できるようになった。

以上に述べたような手法で、試料に吸収されたエネルギー

ギー B と、温度上昇 ΔT_M が正確に求められれば、熱容量 C_p は次の(4)式で与えられる。 m は試料量 (mol)、 C は受光板の熱容量 (JK^{-1})、

$$C_p = \frac{1}{m} \left(\frac{E}{\Delta T_M} - C \right) \quad (4)$$

この方法を用いて、80–800 Kの温度範囲では精度 $\pm 0.5\%$ 、800–1100 Kでは $\pm 1\%$ で測定できる。図7には、アルミナについての測定結果の標準値²⁰⁾からのズレをプロットしてある。また、図8には、約3.6 gのUP試料についての測定結果²¹⁾を代表例として示す。

レーザーフラッシュ法の長所は、(1) 広い温度範囲で比較的高精度度での熱容量測定ができること。特に通常は低温と高温測定の谷間になる領域をスムーズにつないだ測定が行われること、(2) 試料が少量でよいこと、(3)

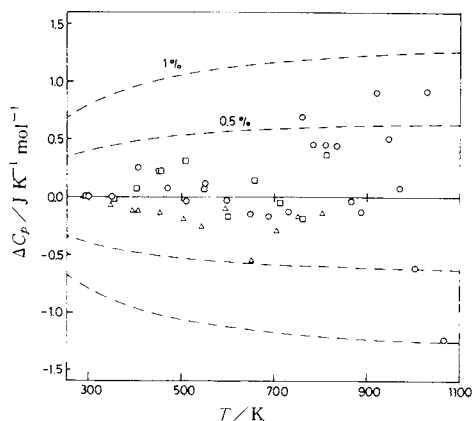


図7 改良レーザーフラッシュ法による熱容量測定データの標準値²⁰⁾からのバラつき

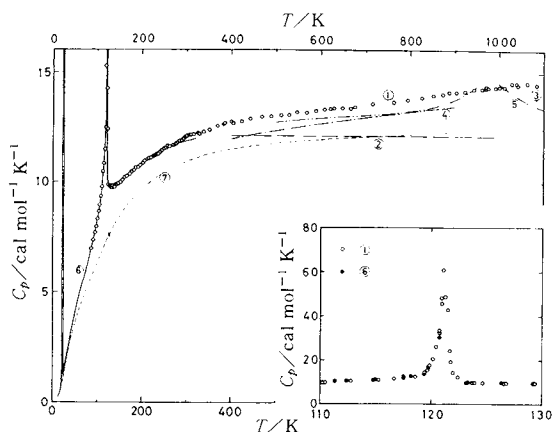


図8 改良レーザーフラッシュ法によるUPの熱容量測定結果²¹⁾

1は測定データ、7は C_L の計算値、2–6は文献値(原報参照)。(cal=4.1840 Jである。)

装置が比較的簡便であること、などである。一方、短所としては、(1) 時定数の長い緩和現象の測定ができない、(2) 粉体や液体試料の測定が困難(不可能ではない)、(3) 潜熱の測定が困難、などがあげられよう。なお、フラッシュ法は、高温のみならず、ヘリウム温度以下の極低温での測定にも利用されているが、これについては後述する。

2.2 周期的加熱法による熱容量測定

周期的加熱法は、ヘルス法同様に初期には金属の高温熱容量の測定を目的として開発された方法で、60年余の歴史を持つ。この手法の基本的な考え方は次のようなものである。一定温度の熱浴に熱的に結ばれた(温度差がつけば適当な速さで熱が逃げるようにした)試料を、適当な方法で周期的・交流的に加熱すると、それに伴って試料温度は周期的な微小変化をくり返す。このとき、全体としては試料から熱浴に熱が伝えられているので、この意味では試料は断熱的ではない。いま試料の熱容量を C_p 、試料と熱浴の間の熱伝導速度を k 、加熱周波数を ω とすると、 ω 、 k 、 C_p を適当にえらんで $\omega > k/C_p$ の条件が満足されるような場合は、試料は熱浴に対して交流成分に関しては断熱条件にある、と考えられる。言い換えれば、交流加熱振幅が、試料の交流的な温度変化による熱損増加分よりも十分に大きい、ということの意味する。この条件下では、原理的に試料の熱容量はその交流的な温度変化の振幅に逆比例することになるので、適当な手段で交流的な温度変化を精密に検出することにより、熱容量の相対的変化が求められる。

実際の測定法としては、加熱の方法・温度検出法などの組み合わせにより、かなり数多くの方法があるが、そのうち、主要なものとして Kraftmakher らの高温での測定法と、よく知られた、いわゆる(狭義の)AC法について述べよう。

高温交流加熱法²²⁾ ソ連ノヴァルシビルスク無機化学研究所の Kraftmakher らは、周期的加熱法が一般的な断熱条件を必要としないので、特に高温での熱容量測定に適していることに着目し、1960年以降、直接通電加熱により各種線状の金属の高温熱容量の測定結果を次々に発表している。それらはWなど13種の金属、測定温度範囲は500–3600 Kに及び、 C_0 などの磁気熱容量異常の測定も含まれている。原報はソ連学術誌であるが、具体的なデータは Kraftmakher の総説にまとめてある。測定対象が金属細線に限られているが、測定温度範囲も広く、他の方法での測定データのあるWについての結果では、図9に示すように3000 Kまで比較的よい一致を示している。

これら高融点金属では、融点近くなると熱容量が急

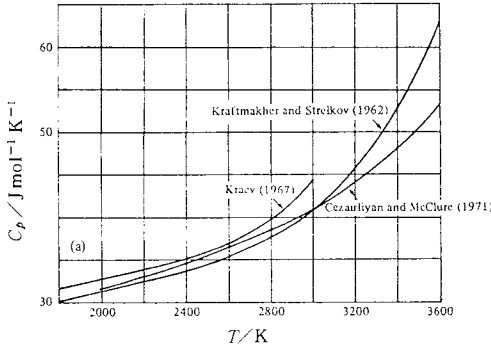


図9 高温交流加熱法によるWの高温熱容量測定結果 (Kraftmakher²²⁾)

激に増加するという共通の傾向を示している。この熱容量増大の原因としては、格子欠陥生成、非調和格子振動などの寄与が考えられているが、これらの寄与を更に分離するのは、今までのところ非常に難しく曖昧なままであった。A.H. Seville²⁶⁾は、特に熱容量増大の著しい白金において、加熱周波数を変化させ(100-1000Hz)、また測定法を工夫することによって格子欠陥生成の寄与を分離することを試み、Ptについてはその寄与は1900Kにおいても1%以下であることを見出ししている。このように、周期的加熱法においては、測定対象の種々の緩和現象の緩和時間に対する注意が必要であり、また逆に言えば、注意深い測定からは、静的測定法と合わせて、種々の寄与に関する知見を得ることができるという特徴をもつ。

AC法 1968年、SullivanとSeidel²³⁾は、0.1g以下の微量試料を、チョッパーで周期的に変化させた光照射で加熱し、その温度振幅をロックイン増幅器を用いて高い分解能で検出すると同時に試料系の温度を極めてゆっくり昇温させ、相転移点近傍での熱容量の変化を高精度で測定する方法を報告した。この方法が、今日AC法と呼ばれている測定法の基本であり、比較的低温での臨界現象の研究手段として、その高い分解能が注目を集めて来ている。この方法については、八田の詳細な解説²⁴⁾があるので、ここではHandlerら²⁵⁾がNiのキュリー点付近の異常熱容量を測定した装置を図10に、HattaとIkushima²⁶⁾のNaNO₂についての測定結果を図11に示しておくことにしよう。

AC法は、測温分解能が0.01K、温度のAC成分の検出感度が10⁻⁴K以下と、分解能が高く、また測定時には実質的には中心(試料)温度が一定であり、定常法とも呼ばれるなど、臨界現象の研究に要求される条件を満たしているのが最大の長所であり、また試料が少量でよく、高圧など特殊条件での測定も可能である。一方、短所と

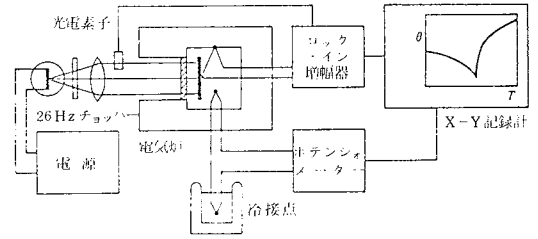


図10 AC法装置の概略図 (Handlerら²⁵⁾)

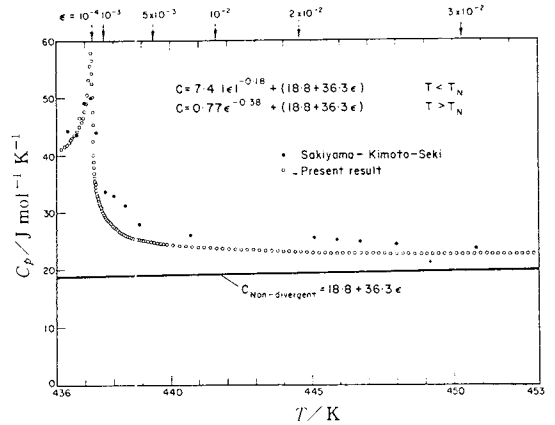


図11 AC法によるNaNO₂の熱容量測定結果 (Hatta and Ikushima²⁶⁾)

しては、熱容量の絶対値の測定が困難で精度が低く、また、潜熱をもつ転移現象の測定ができない、などの点があげられよう。熱伝導率の小さい試料の測定も困難である。

3. 非断熱法に特有な問題

3.1 各種測定方式の特徴と分類

非断熱法の基本的立場が、断熱条件を緩めることによって、断熱法では得がたい特色を得ようとするものであることはすでに述べた。このような観点から、上に見てきた方法以外にも多様な方式が提案されている。これは、最近の光学・電子技術の発展にともない、測温手段や、試料加熱の熱源・波形などの可能性が多様化してきていることが大きな要因であろう。

熱容量測定では、まず試料の加熱方式によって、その特徴が大きく左右されるが、これを特に加熱経路という観点から大別すると、(I)照射方式、(II)自己加熱方式、(III)伝達方式に分けられよう。一方、加えたエネルギーと温度上昇から熱容量を求める方式を考えると、(i)連続的に温度を上昇させつつ測定する微分型、(ii)断続的にある温度だけ上昇させ、その間の平均的熱容量を求める

積分型、(iii) 試料の中心温度は定常的に保ち、交流温度振幅から熱容量を求める振幅型、の3つに分類できる。断熱法を含めて、熱容量測定法はおおむねこの両者の組み合わせで大別できる。表1にこの分類と、それぞれの代表例を示す。

表1 熱容量測定法の分類と代表例

加熱経路	熱容量を求める方式		
	I 微分型	II 積分型	III 振幅型
(I) 照射方式	電子ビーム加熱法 ²⁷⁾	レーザーフラッシュ法 ¹³⁾	AC法 ²³⁾
(II) 自己加熱方式	高速通電加熱法 ⁶⁾	断熱的パルス加熱法 ²⁴⁾	高温交流加熱法 ²²⁾
(III) 伝達方式	動的断熱法 ³⁰⁾ 断熱走査法 ³¹⁾	断熱的ネルンスト法	—*

*原理的には考えられるが、実測例はないようである。

以下に、このような加熱方式・熱容量の求め方などの特徴を念頭におきつつ、非断熱法に特有な諸問題を一括して概観したい。

3.2 非定常測定であることの問題

非断熱法の最も重要な問題は、非定常的熱流の発生、という点にある。このため、非断熱法が熱量の測定法たり得るためには、試料からの熱損を極力小さくするという方針も当然大切であるが、多くの場合それ以上に熱損量に対する補正がどの程度正確であるかがより重要なものとなる。3.4で述べるような補正方法の当否が、非断熱法の測定精度を決定する主要因であると言えよう。熱流の発生のため必然的に試料内にも温度分布が生じることとなるため、試料からの全熱損量の評価に際しては、試料-外界(熱浴)系での熱拡散現象を定量的に検討することが重要となる。熱拡散方程式を厳密に解くためには、単純な構成であることが望ましい。普通、外界としては、温度一定の熱浴が設定され、また試料形状なども小型でシンプルなものが採用されることが多い。

3.3 加熱方式に付随する問題

3.1で試料加熱方式が3種に大別できることを述べたが、その各々について検討する。まず、照射方式では、熱源が外にあるため、リード線が不要で、伝導による熱損を小さくできるという利点があるが、他方で、照射用窓を開けるため、熱放射が大きくなる高温では、シャッターを設けるとか、試料から見た窓の立体角を小さくするなどの工夫が必要となる。この方式では、試料が導電性であるか否かを問わずに測定できるが、試料の片面のみにエネルギーが加えられるので、試料内部での熱均一化の時間スケールが熱損の時間スケールよりも小さいことが必要となる。また、熱容量の絶対値測定のためには、吸収エネルギーを測定するという新たな問題が生じてくる。

自己加熱方式は、導電性試料に対してのみ適用可能であるが、試料全体を均一に加熱できるという優れた特徴をもつ。但し、通電するための電極は、熱浴の一部となるため、伝導による熱損を小さくすることなどの工夫が必要となる。

伝達方式は、試料に対する制約条件は少ないが、一方試料への熱伝達の時間スケールと熱損の時間スケールの比が重要となり、非断熱法ではあまり用いられていない。

3.4 熱損補正の考え方

熱損補正を考える場合には、試料へのエネルギー導入に伴う温度上昇の様式が重要な因子となる。周期的加熱法の場合には、既に2.2で述べたように、周期的加熱部分については断熱状態であることを前提とし、試料温度については定常状態で測定がなされるので、熱損の補正という観点では除外して考える。断続昇温(1回のエネルギー導入での温度上昇、 ΔT が $\sim 10\text{K}$ 以下)の場合、 ΔT をそれ以上必要温度まで連続的昇温する連続昇温の場合を考えよう。熱損がないと仮定したときの熱容量を求める基本式はそれぞれ次式で表わされる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{断続昇温 } (\Delta T < \sim 10\text{K}) \quad C_p = \frac{Q}{m \Delta T} \end{array} \right. \quad (5)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{連続昇温 } (\Delta T > \sim 10\text{K}) \quad C_p = \frac{dQ/dt}{m(dT/dt)} \end{array} \right. \quad (6)$$

ここで Q は試料が吸収した熱量、 m は試料の量である。このように、両者の方式の差異は、 Q 、 T を積分型として測定するか、微分型であるかによる。熱損が無視できない一般の場合、熱損を補正する考え方としては、どちらの場合でも、温度上昇(率)を補正する方法と、エネルギー損失量を補正する方法の2つに分類できる(前者の例はレーザーフラッシュ法、電子ビーム加熱法²⁷⁾など、後者は高速通電加熱法など)。

熱損の大きさを定量的に評価して補正するためには、何らかの補足的な測定を行なう必要がある。たとえば加熱速度をいろいろに変化させて見るなどの方法もあるが、非断熱法の場合は、冷却時の温度変化(冷却曲線)から求めることが多い(レーザーフラッシュ法、高速通電加熱法ともそうである)。その場合、補正が妥当なものであるためには、冷却曲線が加熱時間中に生じた熱損を再現するようなものでなければならない。熱放射の補正には、試料の放射率が加熱時・冷却時に同一でなければならないなどの要求はその例である。具体例として、高温領域の測定に適する高速通電加熱法を考えよう。この場合には、熱放射が大きくなるため、短時間のうちに昇温する方法がとられている。熱損は、大部分放射によって起こるので、冷却曲線測定から求めた熱損が放射によるもの以外

周囲温度を室温に設定して放射をあえて大きくする方針をとっているが、それでも1500K以下になると補正が困難となる。これに対して、中間温度(室温~1200K)での測定法としては、できる限り熱損が小さくなるように、周囲温度も測定温度まで加熱し、温度上昇も小さくとり、また、補正がより適切であるように加熱時間も冷却時間が違いのに合わせて長くするという方法が有効となる。

レーザーフラッシュ法では、加熱時間が極めて短かく、温度上昇も小さいので、加熱時における熱損は無視できるため、照射後の温度変化をレーザー照射時まで外挿して温度上昇を求める方式が有効となる。この方式では、試料温度が均一化するまでの熱損量を、均一化した後の減衰曲線から補正するという立場をとっていることになる。そのため、均一化時間が減衰の時定数と同程度になる場合には、更に厳密な補正が必要となろう。

以上見てきた問題点から非断熱法の一般的特徴をまとめてみると、(1) 試料に対する条件が厳しい、特に、熱拡散の遅い試料は測定に不適な場合が多い、(2) 装置の構成は比較的簡単なものになる、(3) 補正の妥当性の検討のためには、他の測定原理の異なる方法の測定結果と比較することが望ましい、などを挙げることができよう。

4. その他の最近の興味ある発展

4.1 高分解能熱容量測定

最近の発展として、まず挙げられるものは、高分解能熱容量測定であろう。この分野では、AC法が有力な手段となりつつあることは既に述べたが、その最大の難点が熱容量の絶対値を求めることの困難さにあった。最近阪大関研究室で試作した断熱法による高分解能熱量計³²⁾は、オーソドックスな断熱法としての高い精度とともに、0.03%の高精度で測定が可能であり、従来の断熱法のワクを大きく踏み越えたものとして注目される。

この熱量計のブロックダイアグラムを図12に示す。特徴としては、温度計に小型白金抵抗温度計とサーミスターの双方を備えていることで、前者で試料の絶対温度を測定し、後者は高分解能測定に用いられ、測温分解能は数μKに達する。もう一つの特徴はその優れた断熱制御であり、試料温度を±0.3mKで24時間以上一定に保ち得る。この結果、一回のエネルギー導入での温度上昇を10mK程度にとりつつ、十分に熱平衡を確認できるので、時定数の長い緩和現象でも、高精度で測定できる。これを用いて、SnCl₂・2H₂Oの転移点付近の異常熱容量の高精度測定³³⁾やロッシェル塩の誘電性相転移についての測定³⁴⁾などが報告されている。図13にロッシェル塩の異常熱容量ΔC_pを示す³⁴⁾。図に見られるように、こ

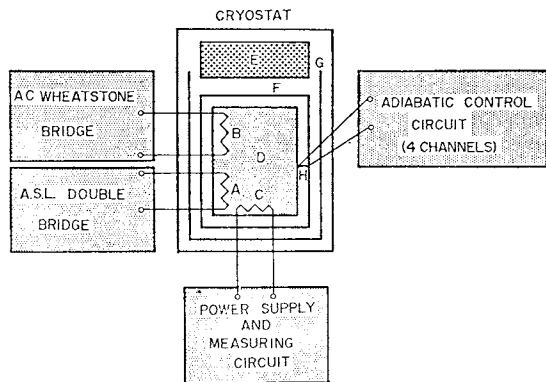


図12 高分解能断熱熱量計のブロックダイアグラム (Tatsumi ら³²⁾)

- A:白金抵抗温度計
- B:サーミスター
- C:ヒーター
- D:試料容器
- E:ブロック
- F:内部シールド
- G:外部シールド
- H:熱電対

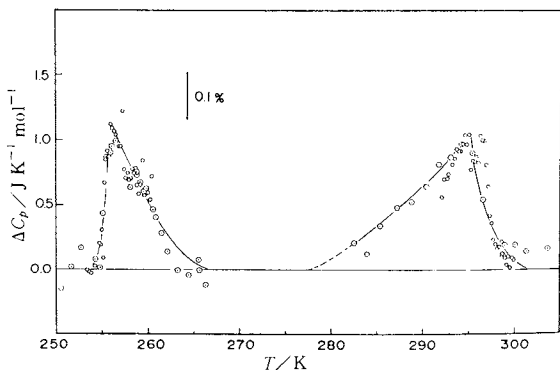


図13 高分解能断熱熱量計によるロッシェル塩の異常熱容量測定結果^{1),34)}

の熱容量異常は極めて微小であり、このために、これまで測定例は多いが明確な結果は得られていなかったものである。この熱量計は、今後の臨界現象の研究に大きな役割を果たすものと期待される。

4.2 特殊条件下の測定

高温・極低温・高圧下などでの熱容量測定例がかなり数多く報告されている。高温では、金属試料につき3000K以上までの測定がパルス法・周期的加熱法などでなされていることを既に述べた。金属以外の試料については、レーザーフラッシュ法のほか、断熱法により1000K付近までの測定ができる装置が一、二報告^{31),35)}されている。

極低温でも、レーザー照射などのパルス法を用いて微小試料についての測定を行う試みがいくつか行われている。Leeら³⁶⁾(2-20K), Bachmannら³⁷⁾(1-35K), Alterovitzら³⁸⁾(0.8-4K), Trainorら³⁹⁾(2-60K)の報

告をその例として挙げておこう。AC法を極低温(2-10 K)での20-100 mgの試料についての測定に用いた最近のVisowanathanの報告⁴⁶⁾も注目されよう。

高圧力下での熱容量測定も、関心を集めつつある課題である。1966年、Hoら⁴⁷⁾は小型耐圧容器内に試料を入れてプレスで加圧し、そのまま容器ごと熱量測定を行う方法で1 GPa (10 kbar)加圧下の熱容量を測定した。このとき、試料の熱容量は、全熱容量の3-5%程度にすぎないので、特に高精度での測定が必要である。これに対して、最近ではハルス法・AC法など非断熱法の利点を活用して、熱容量の圧力依存性が測定されるようになって来ている。Loriers-Susseら⁴⁸⁾、JuraとStark⁴⁹⁾が用いたのと同様の手法で、室温におけるCu, Ni, Alの熱容量の圧力依存性を10 GPa (100 kbar)の高圧まで測定した。この方法はベルト型装置で加圧された金属細線試料を電流パルスで加熱するもので、温度はあらかじめ測定しておいた試料の電気抵抗の温度依存性より求める。この方法では熱損の補正が重要であり、ダブルパルス法と名づけた巧妙な方法でこれを補正している。Alについての $C_p(p)$ の測定結果⁴⁹⁾を図14に示す。上段は熱損補正前、下段は補正後の結果である。このほか、AC法を用いた高圧下での臨界挙動の研究の例⁴⁵⁾もある。

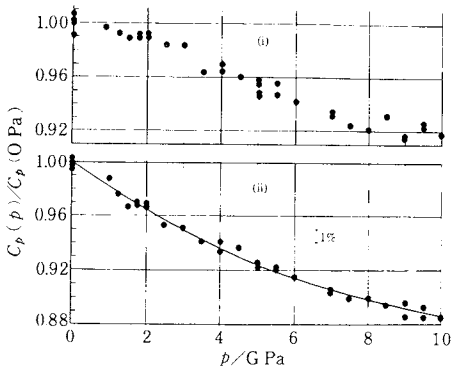


図14 高圧下パルス法により測定されたAlの293Kでの熱容量の圧力依存性⁴⁹⁾。上段は熱損補正前、下段は補正後

4.3 少量試料についての測定

断熱法の測定では、試料の量は通常は50-100 g、少なくとも10 g以上を必要とし、これが断熱法が非断熱法に一步譲る点の一つになっているが、最近の信頼性のある小型抵抗温度計の開発に伴って、断熱法でも試料容器の小型化が試みられている。代表的な例としては、ソ連のPaukovらの内容量2.5 cm³のもの⁴⁶⁾と0.3 cm³のもの⁴⁷⁾を挙げることができる。これについては、本誌に松尾により詳しく紹介されている⁴⁸⁾が、それによれば、後

者について、標準試料として約0.27 gの安息香酸の12-320Kでの熱容量を0.2-0.3%の精度で測定できた、と言う。また、最近のMalyshevら⁵⁰⁾の報告には、微量試料測定における問題点とその克服法の実例が簡潔に述べられている。

5. おわりに

この総説では、高温熱容量測定の重要な方法の一つである投下法については、それが熱容量の直接測定ではない、ということと、紙数の都合から、全く触れなかった。いろいろな事情から、かなりの短時間にまとめたので、思わぬ誤解や、不十分な点もあると思うので、いろいろ御指摘・御教示いただければうれしく思う。終りにあたって、當日頃いろいろ御教示いただいている東大向坊隆教授、阪大関集三教授に厚く御礼申しあげるとともに、村林真行・神本正行両博士をはじめとする研究室の協同研究者諸氏に感謝したい。

文 献

- 1) 関 集三, 日本物理学会誌 **31**, 34 (1976)
- 2) 菅 宏, 熱測定 **1**, 13 (1971)
- 3) 菅 宏, 関 集三, 応用物理 **44**, 771 (1975)
- 4) A. Cezairliyan, *High Temp.-High Pressures* **1**, 517 (1969)
- 5) 内藤奎爾, 稲場秀明, 熱測定 **3**, 14 (1976)
- 6) A. Cezairliyan, M. S. Morse, H. A. Berman, C. W. Beckett, *J. Res. Natl. Bur. Standards* **A74**, 65 (1970)
- 7) A. Cezairliyan, *J. Res. Natl. Bur. Standards* **C75**, 7 (1971)
- 8) 草本耕二, 熱測定 **1**, 88 (1971) 論文紹介
- 9) A. Cezairliyan, J. L. McClure, C. B. Beckett, *J. Res. Natl. Bur. Standards* **A75**, 1 (1971)
- 10) W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott, *J. Appl. Phys.* **32**, 1679 (1961)
- 11) R. D. Cowan, *J. Appl. Phys.* **34**, 926 (1963); R. C. Heckman, *J. Appl. Phys.* **44**, 1455 (1973)
- 12) 高橋洋一, 村林真行, 神本正行, “熱・温度測定と熱分析1974” 日本熱測定学会編, 科学技術社, 1974, p.45
- 13) Y. Takahashi, *J. Nucl. Mater.* **51**, 17 (1974)
- 14) J. B. Moser, O. L. Kruger, *J. Appl. Phys.* **38**, 3215 (1967)
- 15) S. Nasu, T. Kikuchi, *J. Nucl. Sci. Technol.* **5**, 54 (1968)
- 16) M. Murabayashi, Y. Takahashi, T. Mukaibo, *J. Nucl. Sci. Technol.* **7**, 312 (1970)
- 17) Y. Takahashi, M. Murabayashi, T. Mukaibo, *J. Nucl. Mater.* **38**, 303 (1971)
- 18) M. Murabayashi, Y. Takahashi, T. Mukaibo, *J. Nucl. Mater.* **40**, 353 (1971)
- 19) Y. Takahashi, “Thermal Analysis: Comparative Studies on Materials” Ed. by H. Kambe, P. D. Garn, Kodansha, Tokyo (1974) p. 8.

- 20) G. T. Furukawa, R. E. McCosky, G. J. King, *J. Res. Natl. Bur. Standards* 47, 256 (1951)
- 21) H. Yokokawa, Y. Takahashi, T. Mukaibo, "Thermodynamics of Nuclear Materials 1974", Vol II, IAEA, Vienna, (1975) p. 419
- 22) Ya. A. Kraftmakher, *High Temp.-High Pressures* 5, 433 (1973).
- 23) P. Sullivan, G. Seidel, *Phys. Rev.* 173, 679 (1968)
- 24) 八田一郎, "熱・温度測定と熱分析 1973" 日本熱測定学会編, 科学技術社(1973) p. 74
- 25) P. Handler, D. E. Mapother, M. Rayl, *Phys. Rev. Letters* 19, 356 (1967)
- 26) I. Hatta, A. Kushima, *J. Phys. Chem. Solids* 34, 57 (1973)
- 27) M. J. Wheeler, *High Temp.-High Pressures* 4, 363 (1972)
- 28) A. H. Seville, *Phys. Stat. Sol. (a)* 21, 649 (1974)
- 29) P. R. Pallister, *J. Iron Steel Inst.* 161, 87 (1949)
- 30) E. E. Stansbury, C. R. Brooks, *High Temp.-High Pressures*, 1, 289 (1969)
- 31) K. Naito, H. Inaba, M. Ishida, Y. Saito, H. Arima, *J. Phys.* E7, 464 (1974)
- 32) M. Tatsumi, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Japan* 48, 3060 (1975)
- 33) T. Matsuo, M. Tatsumi, H. Suga, S. Seki, *Solid State Commun.* 3, 1829 (1973)
- 34) M. Tatsumi, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki, *Proc. Japan Academy* 50, 476 (1974) (文献1)に詳しく紹介されている)
- 35) F. Grönvold, *Acta Chem. Scand.* 21, 1695 (1967)
- 及び "Thermodynamics" Vol. 1. p 35, IAEA, Vienna (1966)
- 36) K. N. Lee, R. Bachmann, T. H. Geballe, J. P. Maita, *Phys. Rev.* B2, 4580 (1970)
- 37) R. Bachmann et al., *Rev. Sci. Instrum.* 43, 205 (1972)
- 38) S. Altarevitz, G. Deutscher, M. Gershenson, *J. Appl. Phys.* 46, 3637 (1975)
- 39) R. J. Trainor, G. S. Knapp, M. M. Brodsky, G. J. Pokorny, R. B. Snyder, *Rev. Sci. Instrum.* 46, 1368 (1975)
- 40) R. Viswanathan, *J. Appl. Phys.* 46, 4086 (1975)
- 41) J. C. Ho, N. E. Phillips, T. F. Smith, *Phys. Rev. Letters* 17, 694 (1966)
- 42) C. Loriers-Susse, J. P. Bastide, G. Bäckström, *Rev. Sci. Instrum.* 44, 1344 (1973)
- 43) J. P. Bastide, C. Loriers-Susse, *High Temp.-High Pressures* 7, 153 (1975)
- 44) G. Jura, W. A. Stark, Jr., *Rev. Sci. Instrum.* 40, 656 (1969)
- 45) C. W. Chu, G. S. Knapp, *Phys. Letters A* 46, 33 (1973)
- 46) I. E. Paukov, V. F. Anishin, M. P. Anishimov, *Zh. Fiz. Khim.* 46, 778 (1972)
- 47) K. S. Sukhovei, V. F. Anishin, I. E. Pankov, *Zh. Fiz. Khim.* 48, 1589 (1974)
- 48) 松尾隆祐, 熱測定 2, 96 (1975) (論文紹介)
- 49) V. M. Malyshev, V. N. Topnikov, I. F. Shchegolev, *Cryogenics* 16, 50 (1976)

AN INTRODUCTION TO THERMOGRAVIMETRY

2nd Edition - Trebled in Size.

C.J. Keatch and D. Dollimore.

- * The only definitive textbook on Thermogravimetry
- * Well illustrated and tabulated sections on practical applications
- * Comprehensive guide to methods of interpreting data

The importance of Thermogravimetry, not only in pure and applied research but also in routine control laboratories, is rapidly increasing. This is amply evidenced by the fact that the second, revised edition of this book has not only trebled in size, but also acquired a second author.

An Introduction to Thermogravimetry assumes no prior knowledge of thermal methods. Starting with detailed chapters on the origins of the technique and development of balances, the authors go on to present a comprehensive guide to the presentation of data and methods of interpretation. This section is used to show the value of the technique as an interpretive method in its own right.

The three chapters on the operation of the thermobalance and its associated equipment emphasize the versatility of the technique.

The remainder of the book is devoted to practical applications in inorganic, organic and polymer chemistry, minerals and applied sciences. These chapters are well-illustrated and tabulated; they cover the wide variety of uses for the thermobalance and provide a valuable reference source for all workers in this field.

Each chapter is completed by extensive references, and there are author and subject indexes. It will be particularly useful for chemistry and chemical engineering students, as well as technical workers in industrial and academic applications.

ISBN 0 85501 096 7 176pp May 1975 £3.60 \$9.90 DM 30.00

HEYDEN

Heyden & Son Ltd., Spectrum House, Alderton Crescent, London NW4 3XX
Heyden & Son GmbH, 4440 Rheine/Westf., Münsterstrasse 22, Germany.