

## 金属関係における熱測定

板垣乙未生\*, 矢沢 彬\*

The High Temperature Calorimetry in the Field of Metallurgy

Kimio Itagaki\* and Akira Yazawa\*

The reliable data on the thermal behaviors for metals, alloys or metallic compounds, and for the reaction between them, are required at increasingly higher temperatures in the field of metallurgy. The recent developments in calorimeters for heats of reaction, solution and mixing studies at high temperatures are reviewed focusing on theoretical and practical purposes in the pyrometallurgy. The reliable calorimeters for use above 1000°C are not so easy to construct, though they are very important in the pyrometallurgy. The present status and some topics of calorimetric investigations for the liquid substances are described. The newly developed method of quantitative thermal analysis using an adiabatic calorimeter is available for determining the thermodynamic quantities in binary melts. The thermal conductivity and emissivity studies are also surveyed briefly.

## 1. はじめに

金属の分野における熱測定は、本質的に他の諸分野の場合と異なるわけではないが、金属工学は一般に高温産業で、熱とのかかわりはきわめて深く、ことに最近では省エネルギー、プロセスの最適化などの立場から、いっそう重要な課題になっている。対象物としては金属合金のほか、原料、スラグ、中間産物、溶融塩など多岐にわたり、測定温度領域も絶対零度近傍から2,000~3,000°Cまでとすこぶる広い。もちろん温度測定は常に基本的な技術であり、また一般の諸分野と同様に、反応解析、構造解析、含有物分析などの目的でDTA、TGなどの技法も広く用いられるが、金属熱測定の特徴といえば、高温対象物についての比熱、含熱量、変態熱、溶解熱、反応熱、混合熱などの熱化学データを求める熱量測定と、熱伝導率、放射（ふく射）率などの熱物性測定が挙げられよう。これら金属熱測定の目的とするところは、理学的な面では熱化学データの集積、熱力学データの導出、物質の構造解明、反応過程の追跡などが考えられ、また工学的な立場からは、製錬、精製、合金製造、加熱、鋳造などの諸工程の反応制御や熱工学を検討する上で不可欠な基本データを集積することにある。

しかしこのような重要性和広い適用性をもちながら、高温、溶融物質というような実験上の困難のため金属関

係では未測定、未開発の分野も甚だ多く、とくに実用上重要な1,000°C以上の高温領域における熱的データの集積が望まれている。以上のような特質をふまえ、広汎な金属熱測定の分野のうち、本稿ではとくに高温融体物質の熱量測定を中心に、現状、トピックス、課題などについて述べてみよう。また理論、応用の両面の基本データとして近年重視されている熱伝導率などの熱物性測定についても多少ふれてみたい。すでに本誌において高橋ら<sup>1)</sup>、内藤ら<sup>2)</sup>により比熱測定を中心にした高温熱量測定に関する明快な解説が与えられているので、本稿ではできるだけ重複を避けるように努めた。なお本稿をまとめる上でいくつかの文献<sup>3~6)</sup>を参考にした。

## 2. 高温熱量計とその適用

## 2.1 高温熱量計の問題点

高温熱測定の対象は多岐にわたっており、反応時間の長短や熱量の大小、測定温度や必要とする精度などにより測定に用いられる熱量計の種類や測定方法（連続測定か断続測定か、直接測定か間接測定かなど）も異ってくる。高温で用いられる熱量計の基本原理に関しては室温付近の温度領域で用いられるものと同じであるが、高温であるため実験上の困難が多く、装置の構造や適用条件などの設定に際しては慎重な配慮が必要とされる。最初に高温熱量計に共通な二、三の基本問題について述べてみよう。

時間 $dt$ の間に熱量計内で反応により発生（あるいは吸収）した熱 $dQ$ または外部から熱量計に与えられた電

\* 東北大学選鉱製錬研究所：宮城県仙台市片平2-1-1  
The Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Sendai.

気エネルギー $L$ (単位時間あたり)と熱量計の温度変化 $d\theta_c$ の関係はNewtonの法則が成立するものとして、次式で与えられる。

$$dQ \text{ 又は } L \cdot dt = W \cdot d\theta_c + K(T_c - T_j)dt \quad (1)$$

ここで $W$ は熱量計の水当量を、 $K$ は熱交換係数を示し、 $T_c$ 、 $T_j$ はそれぞれ熱量計およびその周囲のジャケットの温度を示す。(1)式の右边第1項は熱量計そのものの熱量変化を、第2項は熱量計からジャケットへの熱移行を表わしている。熱量計の種類は(1)式の変数 $T_c$ 、 $T_j$ の組み合わせにより、基本的に次のように類別される<sup>9)</sup>。

- (i)  $T_c = T_j$ 、しかし定温でない：断熱型熱量計
- (ii)  $T_j$  = 一定、 $T_c$  が変化：恒温壁型熱量計
- (iii)  $T_j$  = 一定、 $T_c - T_j$  = 一定：伝導型熱量計の一形式
- (iv)  $T_c = T_j$  = 一定：相変態型等温熱量計

個々の熱量計については次節で述べることにし、ここでは高温熱測定の問題点を明らかにする立場から(1)式の内容について検討してみよう。

右边第1項を構成する水当量や熱量計の温度変化を精度よく測定することは高温ほど困難となるが、近年の進んだ技術をもってすれば右边第2項の熱交換の問題に比べてそれほど深刻な問題ではない。温度測定には通常熱電対が用いられるが、高温では再結晶化や反応により標準熱起電力の変化をきたしやすい上、交流加熱炉の誘導起電力や電気の絶縁不良に起因する迷起電力などを拾いやすい。これらはかなり大きな誤差原因となるので、熱電対の校正、接地、絶縁などの配慮が必要とされる。高温では試料の蒸気圧、解離圧が大きくなるので揮発ガスとの反応や蒸着による絶縁不良などを生じやすい。熱量計の水当量の検量には通常ジュール熱が用いられるが、溶解熱などの吸熱反応熱を測定する場合には、一定低温度に保持された熱容量既知の物質を熱量計に落下させる方法<sup>7)</sup>やベルチェ吸熱効果を利用する方法<sup>8)</sup>なども試みられている。

右边第2項の熱交換の問題は高温熱測定ではとくに重要であり、これに関してはGrønvold<sup>6)</sup>、著者ら<sup>9)</sup>、また本誌でも内藤ら<sup>2)</sup>により報告がなされている。詳細はこれらの報告にゆずるが、熱交換係数 $K$ は $T_c$ と $T_j$ の相違が小さい場合には次式のように書き表わされる。

$$K = 4\sigma EA_1 T_c^3 + A_2 k \quad (2)$$

ここで $\sigma$ はStefan-Boltzman定数、 $E$ は容器のふく射率からなる係数、 $A_1$ 、 $A_2$ はそれぞれふく射ならびに伝導に関与する面積、 $k$ は熱伝導率を示す。(2)式に示されるように、ふく射による寄与が絶対温度の3乗で効くため熱交換係数は温度とともに急激に増大し、高温では大きな値を呈することになる。著者らの断熱型熱量計<sup>10)</sup>

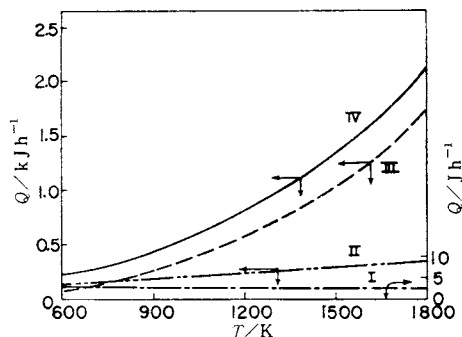


Fig. 1 The calculated quantities of heat transfers<sup>9)</sup>,  $Q$ , from the specimen case to the surrounding adiabatic wall in a case of  $T_c - T_j = 0.2$  ( $T_c$ : temperature of specimen case,  $T_j$ : temperature of adiabatic wall).

I solid conduction, II gas conduction  
III radiation, IV total

において $|T_c - T_j| = 0.2$ 、熱量計内のアルゴン圧を10 mmHg (4.29 kPa) としたときの試料容器と断熱容器の間のふく射および伝導による熱交換量の計算値と熱量計温度の関係をFig.1に示した。

断熱型熱量計は(1)式において $T_c = T_j$ として第2項を消去し、 $W \cdot d\theta_c$ の評価だけで済ませようというのが原理である。近年のエレクトロニクスの進歩によりかなり高度な断熱制御機構が実現しているものの、高温では断熱制御能が劣化して $(T_c - T_j)$ がゼロとみなし難くなる上、 $K$ が飛躍的に増大するため、消去したはずの第2項が効いて正確な熱量測定が期待できなくなる。Nernst型の断続測定の場合にはこの項を見積ることが可能である<sup>11)</sup>が、連続測定では補正が難しい。

恒温壁型熱量計では水当量 $W$ と熱交換係数の2つの装置定数を決める必要がある。まず反応終了後(後期定常状態)における熱量計温度と時間の関係を表わす次式

$$\alpha = K/W = d \ln(T_c - T_j)/dt \quad (3)$$

を用いて $\alpha$ の値を定め、ついで測定既知の $W$ の値を用いて $K$ を求めることになる。 $K$ の値が増大する高温ではその誤差が当然測定精度に大きく効いてくるが、このほか恒温壁型熱量計に特有な問題として図上解析の誤差が挙げられる。 $\alpha$ の値は $\ln(T_c - T_j)$ -時間プロットの直線の勾配から導出されるが、この値が大きい( $K$ が大きい)と直線関係が成立する時間間隔が狭くなる、恒温壁の温度変動の影響を受けやすくなる、などにより図上解析の誤差が増大し、 $K$ の正確な見積りが困難となる<sup>12)</sup>。したがって恒温壁型熱量計を用いて高温熱測定を行なう場合には、熱量計本体の容量をできるだけ大きくとり $\alpha$ の一方的増加を抑えることが必要とされるが、水当量の増大

には限度がある。

このような高温で制御あるいは見積りが困難となる熱交換の項を逆に積極的に利用したものが伝導型熱量計であり、試料セルと相似の擬似セルを備えた双子型にすることにより原理的に優れた特徴をうみだしている。その詳細については後述するが、1966年ウィーンで開催された国際学会（IAEA）において、高温における反応型熱量計として最も将来性のあるもの、として一致して推挙されたものである<sup>9)</sup>。その後10年経過しているが、双子伝導型熱量計は、構造が複雑である、耐酸化性で熱伝導度が大きくしかも電気的絶縁性の良好な材質を選定することが難しい、などの理由により稼動最高温度はいまだに1,200℃程度に停っている<sup>19)</sup>。

以上、高温になるための困難性を述べたが、高温熱測定では熔融物質を対象とする場合が多く、試料容器が問題とされる。いうまでもなく融体と反応しない材質が要求され、多くの場合セラミック物質が用いられるが、一般のセラミックは熱伝導が悪いので熱量計内部に熱的不均一を生じやすく、時間遅れや熱的平衡の不完全に起因する誤差を招きやすい。黒鉛、ベリリアなどは熱伝導がかなり良く精密加工が可能なことから有利であるが、ベリリアはできかたにより熱伝導の差が著しい。

## 2.2 高温熱量計

### (1) 断熱型熱量計

高温比熱測定装置としての断熱型熱量計については本誌でも高橋ら<sup>1)</sup>、内藤ら<sup>2)</sup>により論じられているのでここでは重複を避け、反応型熱量計としての断熱型熱量計について述べる。もちろん原理ならびに一般の問題点は比熱測定の場合と同様であるが、反応熱の測定に使用される場合には温度変化に対する追従性がとくに重要で、高性能の断熱制御装置を用いることが必要となる。追従性をよくするため試料量を少なくするので高感度の測定は難しくなる。

断熱型熱量計を用いた反応熱の測定例として古くはKubaschewskiら<sup>14)</sup>による溶融合金の混合熱測定が知られており、また近年、著者らは数多くの溶融1B貴金属合金の混合熱測定を1,100℃程度の温度で行なっている<sup>11,16)</sup>。混合熱のように瞬間的に発生する熱量測定の場合は断熱制御の時間遅れによる誤差を生じやすいので、試料を徐々に混合させる、試料量を少なくする、などの処置がとられる。より高温用の反応型熱量計としてはDench<sup>16)</sup>のものが知られている。断熱容器、ヒータ、遮へい板にすべて耐熱性のタンタルを用いていることが特徴で、鉄-クロム合金、ニッケル-クロム合金などの生成熱を1,400℃で直接測定している。また二重断熱方式の2つの熱量計が近年相前後して開発されている。試料

容器のまわりに断熱容器と加熱炉をそれぞれ二重に配置し、2つの断熱容器に断熱制御を働かせたもので、この配置により高温においても良好な断熱制御が維持できるようになっている。Fig.2にSale<sup>17)</sup>により開発された1,500℃まで昇温可能な二重断熱方式の熱量計の概略図を示す。試料容器Aと第1断熱容器B、第1断熱容器と第2断熱容器Dの間をそれぞれ第1炉C、第2炉Eで断熱制御させており、これらすべてを球形にして熱的対称性を得ていることも特徴となっている。もう一つは著者ら<sup>9)</sup>が開発したもので、原理、構造はSaleのものと基本的に同一であり、後述する加熱過程の定量熱解析法に用いられている。

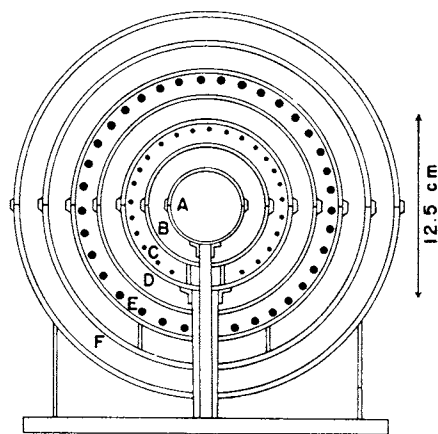


Fig. 2 The double adiabatic walls calorimeter designed by Sale<sup>17)</sup>.

- A tantalum specimen case,
- B molybdenum inner heat shield,
- C tantalum wound inner furnace,
- D molybdenum outer heat shield,
- E tantalum wound outer furnace,
- F radiation shield pack

### (2) 恒温壁型熱量計

常温付近で広く用いられている恒温壁型熱量計は溶解熱、混合熱、反応熱などの測定法として高温でも多く用いられている。 $T_j = \text{一定}$ 、 $T_c - T_j = \theta_c$ とすると(1)式は次のように書き表わせる。

$$dQ = W \{ d\theta_c + \alpha \theta_c dt \} \quad (4)$$

ただし  $\alpha = K/W$ 。(4)式を反応開始時から後期定常状態の任意の時間  $t$  まで積分すると、断熱型熱量計の場合と同様な温度-時間曲線が得られる。

$$f(t) = \theta_{c,t} + \int_0^t \alpha \theta_c dt \quad (5)$$

$$Q = W f(t)$$

水当量  $W$  は既知の熱を熱量計に与えることにより、また

$\alpha$  は (2) 式によりそれぞれ決定される。この方法は断熱法に比べ解析に手間がかかるが、熱量計システムを断熱制御させることよりも恒温壁を一定温度に保持する方が実験的に容易であり、断熱法より確実な実験条件を設定しやすいといえる。従って安価な手造りの装置でもかなりの結果が得られる利点がある。熱量計内で生ずる熱量が小さい場合や反応が遅い場合、また熱の移行の遅延がおこる場合などは恒温壁の微小な温度変動も効いてきて、熱交換係数の誤差を大きくしたり、測定感度を劣化させる。また前節で述べたように高温になると熱交換係数の見積り誤差が測定精度に大きな影響を及ぼす。

恒温壁型熱量計は混合熱のように瞬間的に発生する熱量の測定に多く用いられており、古くは河上<sup>18)</sup>により銅や銀合金に関する歴史的かつ先駆的な測定がなされている。その後、Kleppa<sup>19)</sup>、Wittig<sup>20)</sup>によりスズ、鉛、アルミニウム、アンチモンなどの非常に多くの中、低融点金属合金の混合熱測定が 300~800℃ の温度範囲でなされている。Wittig<sup>20)</sup> の熱量計は巻線抵抗炉を用いた比較的単純なものであるが、500 J の熱効果に対し  $\pm 0.5\%$ 、5 J に対して  $\pm 7\%$  の精度で測定できるといわれ、彼の測定した鉛-ビスマス合金の混合熱データは一般の熱量計の精度検定に用いられると考えられている。このような手法は漸次高温への適用がはかられ、最近是不破ら<sup>21)</sup>により 1,600℃ に及ぶ温度領域で熔融鉄合金の混合熱が求められているが、高温ほど精度は低下を免れず  $\pm 15\%$  程度と考えられている。

酸化物、窒化物などの生成熱は燃焼熱量計を用いて直接測定できるが、合金のように生成熱が小さい場合や高温では一般に溶解法 (solution 法) が用いられている。この方法は化合物ならびにその構成元素をおのおの溶媒中に溶かしこみ溶解熱の差から間接的に生成熱を求めるもので、多くの場合恒温壁型熱量計が用いられている。金属合金を測定対象とする場合、酸溶液は溶解熱が大きすぎるので溶媒として不適当であり、一般に熔融スズが用いられている。Fig. 3 に Hultgren ら<sup>22)</sup> が用いた熔融スズ溶解熱量計を示す。この他 Mckisson<sup>23)</sup> や Mathieu<sup>24)</sup> により 1,300℃ 程度まで使用可能なものが開発されている。

### (3) 伝導型熱量計

この方法の基本的な考え方は断熱型と逆で、熱量計本体と恒温壁を熱の良導体で結ぶ。この方法には二通りあり、一つは Wittig ら<sup>12)</sup> による方法で熱量計温度が一定となるように熱量計に電気エネルギーを加え、反応がある場合とない場合との供給電気エネルギー量の相違から反応熱を導出するものである。Wittig らはこの方法を用いて熔融合金の混合熱のみならず  $\text{NH}_3$ 、 $\text{NO}_2$  などの気相

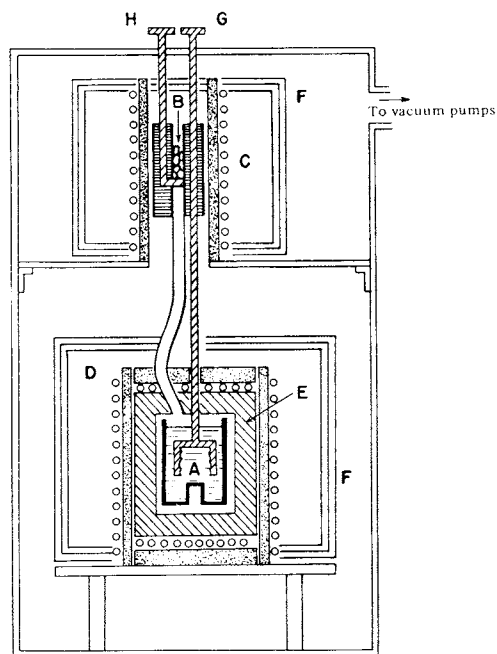


Fig. 3 The liquid tin solution calorimeter designed by Hultgren<sup>22)</sup>.

A liquid tin bath, B sample,  
C sample heating furnace, D main furnace,  
E isoperibol metal block, F radiation shields,  
G stirrer, H sample stopper

の高温解離反応熱を測定している。もう一つの方法は原理的には恒温壁型と類似するが、熱量計本体と恒温壁の温度差が反応終了後迅速にゼロとなるようにしたもので、熱量は次のように求められる。(1) 式を反応開始時から反応が終了して温度差が再びゼロとなる時間  $t_f$  まで積分する。

$$Q = W \int_0^{t_f} d\theta_c + K \int_0^{t_f} \theta_c dt \quad (6)$$

この右辺第 1 項はゼロとなるので、あらかじめ既知の熱量を加えて装置定数  $K$  を定めておくと、反応時の温度差-時間曲線の下部の面積から発生熱量が算出される。この方法は熱量計の水当量が関与せず装置定数  $K$  の再現性もよいこと、熱伝導体に多数の熱電対をハイルにして用いることにより感度をあげることなどの特色を有しているが、恒温壁の温度変動の影響を受けやすい欠点がある。

双子型にして用いるとこの欠点や恒温壁型熱量計に一般にみられる問題点も除去される。Fig. 4 によく知られた Kleppa<sup>25)</sup> の双子伝導型熱量計を示す。Calv  t ら<sup>26)</sup> の双子型微量熱量計を発展させたもので 1,100℃ まで使

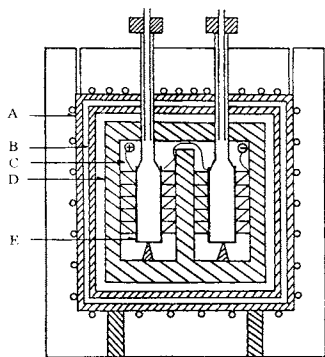


Fig. 4 The twin microcalorimeter used by Kleppa<sup>25)</sup>.

- A heater, B heavy shield, C thermopiles,  
D isoperibol metal block,  
E calorimeter assembly

用可能である。恒温壁中に2個のセル(1個は反応セル, 他は擬似セル)を置き, それぞれのセルと恒温壁の間に96本の示差熱電対をバイルにして設置している。これら2つのバイルを差動的につなぐことにより恒温壁の温度変動の影響が打ち消され, 長時間でも記録紙上のゼロ点がずれないきわめて安定な実験条件が維持される。これにより500℃で精度8.2 J, 感度0.04 Jで測定できたといわれており, 熔融塩の混合熱測定<sup>27)</sup>や金属-ガス反応の熱測定<sup>28)</sup>に用いられている。わが国では横川ら<sup>29)</sup>によりカルコゲン化合物の生成熱測定などに用いられている。この種の熱量計は反応が数日にもおよびきわめて遅い場合でも精度のよい測定が可能で, 合金の歪エネルギーや析出熱などの測定, 反応速度の研究,  $\text{UO}_2$ などの非化学量論化合物の生成熱測定<sup>34)</sup>など多方面に用いられている。1,200℃以上の高温に適用性を拡大することが今後の課題であろう。

### 2.3 定量熱解析法

以上, 主として熱量計温度をほぼ一定に保持して測定する熱量計について述べたが, DSC, DTA, TGなどの温度を連続的に変化させて行なう熱測定も金属分野において広範に用いられている。また, 本誌でも内藤ら<sup>2)</sup>により論じられているが, 室温型の等温壁型熱量計を用いた投下式熱量計も高温物質の熱的データの有用な測定方法とされている。ここでは非定温法の一つの方法として, Oelsen<sup>30)</sup>により開発され最近著者らが高温融体の熱力学的研究の手段として改良ならびに適用を試みている定量熱解析法について述べてみたい。

定量熱解析法はエンタルピーデータから活量, エントロピーなどの熱力学諸量を導出するもので, その原理は次のように要約される。任意温度  $T$  K, 参照温度  $\theta$  K におけるエンタルピーを  $H_T$ ,  $H_\theta$  とし次のように  $J_T$  を定める。

$$J_T = H_T - H_\theta \quad (7)$$

$H_\theta$  を一定とし可逆的热量変化とエントロピー変化の関係を表わす熱力学第2法則を用いと次式が導かれる

$$S_T - S_\theta = \int_{J_\theta}^{J_T} dJ/T \quad (8)$$

ここで  $S_T$ ,  $S_\theta$  は  $T$  K および  $\theta$  K におけるエントロピーを表わす。(8)式を部分積分することにより次式が導かれる。

$$T \int_{J_\theta}^{J_T} dJ/T + H_\theta - TS_\theta = H_T - TS_T \quad (9)$$

(9)式は混合体(合金)および混合体の両成分(金属)いづれに対しても成立するので, 組成  $x$  なる A-B 二元混合体の積分混合自由エネルギー変化  $\Delta G_{x,T}^{\text{mix}}$  は,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  なる関係を用いと次式のように書き表わされる。

$$\begin{aligned} \Delta G_{x,T}^{\text{mix}} = & T \int_{J_\theta}^{J_T} J_x d(1/T) - x \int_{J_\theta}^{J_T} J_A d(1/T) \\ & - (1-x) \int_{J_\theta}^{J_T} J_B d(1/T) \\ & + \Delta H_{x,\theta}^{\text{mix}} - T\Delta S_{x,\theta}^{\text{mix}} \end{aligned} \quad (10)$$

ここで  $\Delta H_{x,\theta}^{\text{mix}}$ ,  $\Delta S_{x,\theta}^{\text{mix}}$  は  $\theta$  K における混合熱および混合エントロピーを表わす。混合熱に関しては次式が導かれる。

$$\Delta H_{x,T}^{\text{mix}} = \Delta H_{x,\theta}^{\text{mix}} + J_{x,T} - xJ_{A,T} - (1-x)J_{B,T} \quad (11)$$

また  $T$  K における混合エントロピーについても同様な式が導出される。

上式より,  $\theta$  K における混合熱および混合エントロピーがゼロあるいは既知であれば  $J_x$  の測定値から  $T$  K における積分混合量を得ることができる。従来の熱分析法が相変化温度の検出を主眼とするのに対して, この方法は相変化に伴う熱量を熱力学的諸量と結びつけることになるので定量熱解析法と呼ばれている。Fig.5(a)に示した亜鉛-スズ合金のように単純共晶型でしかも固溶度が小さい合金系では,  $\theta$  を共晶点以下の温度にとると  $\Delta H_{x,\theta}^{\text{mix}}$ ,  $\Delta S_{x,\theta}^{\text{mix}}$  はともにゼロとみなせるので, この方法は単純共

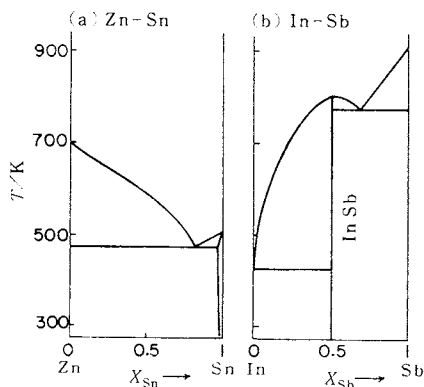


Fig. 5 The phase diagrams of the Zn-Sn and In-Sb systems.

晶型を呈する混合物系の熱力学的諸量を測定する手段としてはなほ有用である。Fig.5(b)に示したインジウム-アンチモン合金のように固相で単純な化合物を形成する混合物系についても固相化合物の生成熱、生成エントロピー値が求められていれば融体の熱力学的研究方法として有用である。

$J_T$ の測定法として、Oelsen<sup>31)</sup>は落下法における冷却をできるだけ遅くし試料温度降下と水熱量計の水温上昇を連続的に測定する冷却過程法を提案した。含熱量-温度曲線1本を得るのに従来の落下法では数十回の実験を要するが、この方法では1回の実験で済み、簡便、安価なことが特徴である。冷却過程法はその後、Schürmannら<sup>31)</sup>、Yamaguchiら<sup>32)</sup>、幸塚ら<sup>33)</sup>により銅や鉄などの高融点金属合金の活量測定に用いられている。

この方法では冷却をできるだけ可逆的にするため試料量を多く(〜1 kg)し、また試料ケースを二重にしたりつめ物をして冷却を遅くしているが、これらは逆に試料内に温度勾配をもたらしたり、水熱量計による放出熱の吸収に時間遅れを生じたりして精度を悪化させている。この方法は、小さな熱伝導度を有する酸化物、硫化物、塩などの金属合金以外の試料に対しては試料内の温度不均一が著しくなるため適用が不可能と考えられている<sup>34)</sup>。

著者らは加熱過程法によっても原理的に全く同じ効果が得られるはずであり、しかも自動制御の断熱型熱量計を用いれば熱的平衡を保持しながら昇温できることに着

目し、合金系<sup>34)</sup>のみならず熱伝導度の劣る熔融塩系<sup>35)</sup>に対しても比較的良好な結果を収めている。Fig.6に著者らのインジウム-アンチモン合金の923 Kにおける結果<sup>34)</sup>を示した。曲線Iで示される $T \left[ \int_{1/\theta}^{1/T} J_x d(1/T) \right]$

は低アンチモン組成側ならびに高アンチモン組成側で山を、 $x_{Sb}=0.5$ で谷底を示すはなほ奇妙な形状を呈している。これはFig.5(b)に示したように $x_{Sb}=0.5$ で等モル化合物が形成されるため、参照温度の373 Kにおいて $\Delta H_{373}^{mix}$ 、 $\Delta S_{373}^{mix}$ がゼロとならないことに起因している。曲線Iと両成分を結んだ鎖線との差に直線IIで示した $(\Delta H_{373}^{mix} - 923 \Delta S_{373}^{mix})$ の項を加算すると923 Kにおける $\Delta G^{mix}$ が求まりその結果を曲線IIIで示したが、従来の報告値(×印)とかなり良い一致をみている。

### 3. 熱測定の現状と課題

著者らの専門とする乾式製錬および冶金物理化学で対象とされる融体物質系を中心に、熱測定の現状、トピックス、今後の課題などについて述べてみたい。金属および合金融体の熱測定データの集積状況についてはいくつかのデータ集<sup>36,37)</sup>で知ることができる。900℃以下の中・低融点金属合金に関しては、近年精度のよい豊富なデータが集積されており、金属溶液理論の分野に対しても興味ある知見を与えている。次にその一例を示してみよう。

Fig.7に固体の金を熔融スズ中に溶解させた時の溶解熱(金の無限希薄組成における値)と温度の関係<sup>38)</sup>を示した。これまでの実験データを網羅したもので精度はい

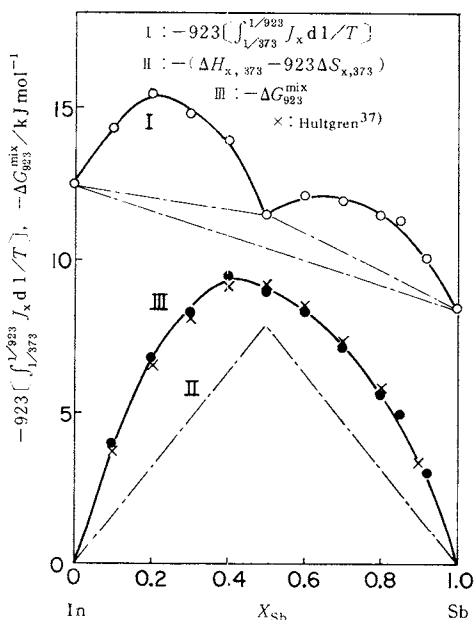


Fig. 6  $T \int_{1/\theta}^{1/T} J_x d(1/T)$  plots and the free energy changes of the liquid In-Sb alloys (650°C)<sup>34)</sup>.

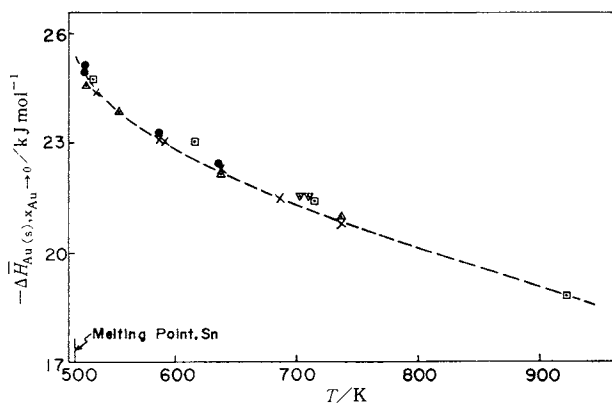


Fig. 7 The relative partial enthalpy of solid gold as  $x_{Au} \rightarrow 0$  in the Au-Sn alloys as a function of temperature<sup>38)</sup>.

● Bever et al.<sup>39)</sup>,      △ Kleppa<sup>40)</sup>,  
□ Hultgren et al.<sup>22)</sup>,    ▽ Oriani et al.<sup>41)</sup>,  
× Jena et al.<sup>38)</sup>

ずれも $\pm 1\%$ 以内といわれている。図に示されるようにこの系の溶解熱はかなり著しい温度依存性を呈することが特徴であり、スズの融点(505 K)直上のみならず 700 K 以上の温度域においてもなお単調な減少がみられている。この溶解熱データから金の融解熱値を差し引いた値が混合熱データに相当するので、この系の混合熱(大きな発熱値を示す)も大きな温度依存性を呈し温度上昇とともに正方向にずれていくことになる。混合熱と温度の関係は次式

$$\Delta H_{T_2}^{\text{mix}} = \Delta H_{T_1}^{\text{mix}} + \int_{T_1}^{T_2} C_p^E dT \quad (12)$$

で与えられ、混合熱が温度依存性を呈するということはとりもなおさず剰余積分定圧比熱値  $C_p^E$  がゼロとならないことを意味している。Fig. 8 に(12)式を用いて溶解熱データから算出された溶融金-スズ系の  $C_p^E$  の値<sup>11)</sup>を著者ら<sup>42)</sup>が二重断熱型熱量計を用いて直接測定した溶融銅-スズ、銀-スズ系の値とともに示した。金-スズ系は固相で等モル化合物を、また銅-スズ系、銀-スズ系は銅あるいは銀の高組成側で電子対原子比が一定な電子化合物を形成するが、 $C_p^E$  はいずれもこれらの化合物組成付近で正の最大値を呈している。このような固相で化合物を形成する合金融体の混合熱、混合自由エネルギー、混合エントロピーなどに関しても同様な特異性がみられ<sup>42)</sup>、

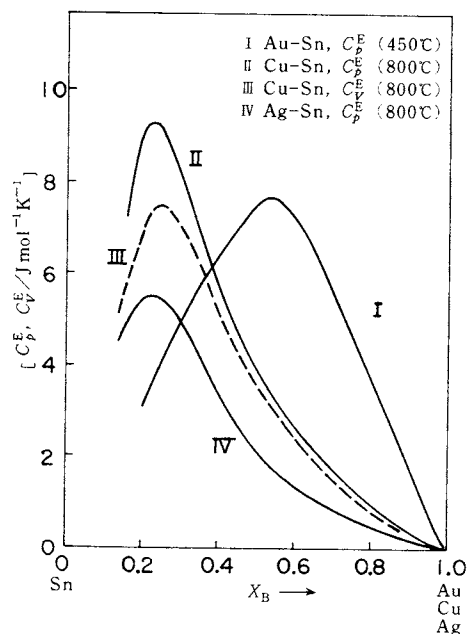


Fig. 8 Excess specific heats at constant pressure,  $C_p^E$ , in the liquid alloys of Au-Sn<sup>11)</sup>, Cu-Sn<sup>42)</sup> or Ag-Sn<sup>42)</sup> and excess specific heats at constant volume,  $C_v^E$ , in the liquid Cu-Sn alloys<sup>42)</sup>.

密度、電気伝導度、帯磁率などの物性<sup>43)</sup>や X 線回折結果<sup>44)</sup>などと共に金属溶液論の分野において大きな関心がもたれている。このほか、中・低融点金属合金の混合熱に関しては非常に広範な測定がなされており、周期表との関係<sup>45)</sup>、状態図や合金元素の物理化学的性質との関係<sup>46)</sup>などについて体系的な考察が試みられている。

一方、中・低融点金属合金の熱測定の課題として次のようなものが挙げられる。上述したように合金融体の比熱は重要な熱化学量であるが、金属融体に比べて測定例は少なく今後のデータの集積が望まれる。また溶融希薄合金に関しても活量(混合自由エネルギー)測定データに比べて熱測定データは数少ない。溶融希薄合金に関する理論分野では、今後エントロピー項について関心が向けられていくものと思われるが、ともに直接測定された混合自由エネルギー値  $\Delta G$  と混合熱値  $\Delta H$  を用いて、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  なる関係式から混合エントロピー  $\Delta S$  を算出すると精度の良い値を得ることができるので、この意味でも希薄領域の熱測定は重要と考えられる。このほか、蒸気圧が大きく直接測定が困難なリン、ヒ素、セレンなどのカルコゲン亜金属との合金に関する熱測定が今後の課題として挙げられる。この領域の研究は実際製錬で重要であり半導体物性の分野においても興味の対象とされるが、横川ら<sup>49)</sup>の研究以外、みるべきデータは乏しい。

以上述べた中・低融点金属合金の熱測定に比べて、銅、ニッケル、鉄などの乾式製錬で対象とされ実用上も重要な 1,000°C 以上の高温溶融合金の熱測定の試みは前節で述べた実験の困難性もあってきわめて数少なく、今後力点が置かれるべき分野と考えられる。これまで銅や金などの溶融 I B 貴金属合金<sup>11,16,18,47,48)</sup>およびニッケル、鉄を中心とした二、三の遷移金属合金<sup>21,49,50)</sup>の混合熱が測定対象とされる程度で、著者らの知るところではこの領域における近年の研究報告数は 20 報にも達していない。

酸化物、硫化物などの金属合金以外の金属化合物に関する熱測定の状況についてもいくつかのデータ集<sup>3,61)</sup>で知ることができるが、銅や鉄などの乾式製錬で重要とされるスラグなどの溶融混合酸化物系ならびにマットなどの溶融混合硫化物系に関する熱測定の試みは非常に少ない。これらの融体の熱測定では、さきに述べた高温熱測定一般に見られる問題点のほか、試料の反応性が大きく試料容器の選定が難しい、酸化や揮発解離による組成の変動を抑えるため気相中の酸素やイオウの圧力を制御する必要がある、などの新たな問題が挙げられる。とくに溶融硫化物系試料では、高温になるとイオウ解離圧が大きくなり組成変動を生じやすい上、イオウ組成の微小な変動により融体の物性値が大きな変化を呈する場合が多い<sup>52)</sup>ので、イオウ分圧の制御が望ましい。この領域での

熱測定は加熱過程の定量熱解析法による  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ni}_3\text{S}_2$  系および  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$  系に関する研究<sup>53)</sup>が挙げられる程度であり、ここでは今後この領域の熱測定に適用が可能と思われる二つの新しい試みについて述べてみたい。

一つは金属酸化物を溶媒とする溶解熱量計の開発<sup>54, 55)</sup>である。熱量計として双子伝導型熱量計を、また溶媒として  $9\text{PbO} \cdot 3\text{CdO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$  や  $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  などの組成を有する溶融酸化物を用いたもので、各種金属酸化物やスピネル(複合酸化物)の溶解熱および生成熱が  $700 \sim 900^\circ\text{C}$  の温度で  $\pm 0.4 \sim \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  の高精度で求められている。従来、酸化物の生成熱はフッ化水素などの強酸性溶液を溶媒とした室温型の溶解熱量計を用いて測定されているが、この酸化物溶媒法は非常に多くの酸化物が可溶であり溶解速度も速い、溶解熱の絶対値が小さいので従来法に比べて精度のよい生成熱値が得られる、などの優れた特徴を有している。この方法は、原理的には乾式製錬で対象とされる溶融スラグの混合熱や溶解熱の測定に対しても適用が可能と考えられるが、このためには  $1,200^\circ\text{C}$  以上で使用可能な双子型熱量計の開発が必要である。もう一つの興味ある試みとして、固相金属中へのガスの溶解熱測定に用いられた方法<sup>13, 28)</sup>が挙げられる。この方法は双子伝導型熱量計と蒸気圧測定装置を組み合わせたもので、Fig. 9 に装置の概略図を示す。双子伝導型熱量計 B に設置された一定体積(既知)  $V$  なる反応容器 A 内にガス流量計 D により厳密に計量された  $n$  モルなる反応ガスを導入し、試料金属中に溶解させてその時の熱量変化  $q$  を測定する。平衡到達後の容器内の残留ガス圧  $P$  を圧力計 C で読みとることにより、 $PV = \Delta n RT$  ( $R$

はガス定数)なる関係を用いて残留ガスのモル数  $\Delta n$ 、金属中に溶解したガスのモル数  $\Delta n'$  ( $\Delta n' = n - \Delta n$ ) および金属中のガス組成が知られる。 $\Delta n'$  が小さい場合、ガスの部分モル溶解熱(2原子分子基準)  $h^M$  と測定熱量  $q$  の関係は次式

$$h^M = q / \Delta n' - RT \quad (12)$$

で与えられ、ガスの導入と溶解平衡を繰り返すことにより 1 回の実験で部分モル溶解熱と組成の関係を導くことができる。この方法により固相チタン、ジルコニウム、ハフニウム中への酸素の溶解熱<sup>13)</sup>や固相タンタル中への水素の溶解熱<sup>28)</sup>が測定されている。この方法は気相ガス圧を制御、測定できるので、乾式製錬で対象とされる溶融酸化物系、硫化物系に対しても原理的に適用できるものと考えられ興味深い。

以上、溶融酸化物系、硫化物系に関する現状を述べたが、溶融塩系に関しては  $900^\circ\text{C}$  以下の温度で、硝酸塩系<sup>25)</sup>やフッ化物以外のハロゲン化合物系<sup>56, 57)</sup>の混合熱を中心にしてかなり広範な測定が行なわれている。しかしアルミニウムの電解精錬で対象とされ実用的にも重要な氷晶石などの溶融フッ化物系に関する熱的データは非常に乏しい。

#### 4. 熱伝導率および放射率の測定

鉄や銅などの溶融金属、合金や溶融スラグ、マットあるいは耐火物などの高温冶金物質の熱伝導率ならびに放射(ふく射)率の測定は理論上のみならず炉の設計や熱制御など実用上もきわめて重要であるにも拘らず、データは非常に少ない。今後、とくに力点が置かれるべき分野と考えられる。熱伝導率<sup>58)</sup>ならびに放射率<sup>59)</sup>の測定原理、方法の詳細については他の論文にゆずり、ここでは冶金物質の測定に関してごく手短かに述べてみたい。

##### (1) 熱伝導率

熱流量計を用いた定常法は常温付近の測定に多く用いられているが、高温では熱量の測定が困難となるので、熱伝導率既知の標準試料と被測定試料を直列に接続させ両者の温度勾配の比を測定する方法が用いられている。この方法により液体リチウムの熱伝導率を  $320 \sim 830^\circ\text{C}$  で測定した試み<sup>60)</sup>があるが、精度は  $\pm 15\%$  と見積られている。試料の一端を瞬間的あるいは周期的に加熱し、試料内の温度の経時変化を測定する非定常法は熱流量を測定する必要がないので原理的に高温測定に適しているが、温度と時間の関係を正確に追及する必要がありこの点で実験上の困難を伴う。またこの方法は熱拡散率を直接求めるものであり、熱伝導率を導出するためには密度および比熱の値が必要とされるが、高温ではこれらに関して精度のよいデータが常には得難い。従来 Forbes 法や加

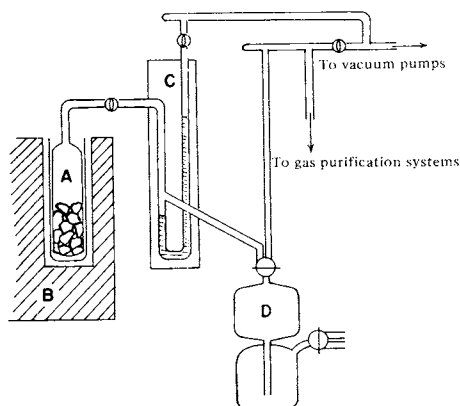


Fig. 9 The schematic diagram of gas-metal equilibrium apparatus for determining heats of dissolution of gas into metals<sup>13)</sup>.

- A specimen container,  
B twin microcalorimeter, C manometer,  
D calibrated bulb for gas measurements



熱線法などが用いられているが、最近多用されている方法としてレーザーフラッシュ法がある。この方法については本誌でも高橋ら<sup>1)</sup>が述べているが、熱伝導率の高低を問わず少量の試料でしかもかなりの高温領域まで測定できるという特徴を有しており、現在、熱拡散率測定の75%はこの方法によっていわれている<sup>61)</sup>。高温冶金物質の測定方法として今後有望と考えられるが、融体の測定に関しては、試料容器が関与し解析が難しい、熔融スラグ、塩などの熱伝導率が小さい試料に適用できる容器材質の選定が難しい、試料内の温度差による対流の影響を小さくする必要がある、などの今後解決すべき難題を抱えている。

高温冶金物質の熱伝導率測定データについては白石<sup>62)</sup>によりまとめられているが、各種耐火物および固相金属、合金については1,200℃程度の温度域までの測定例はかなり見られるものの、熔融スラグ、合金に関するデータは皆無である。低融点金属液体についてはいくつかの測定例が見られ、近年熔融銅についても報告<sup>63)</sup>されている。

## (2) 放射率

放射率には波長に関する分光放射率 $E_\lambda$ と全波長域に関与する全放射率 $E$ があるが、熱放射による伝熱量を知りたい場合は全放射率の値が必要とされる。全放射率は次式

$$Q = E \sigma T^4 \quad (13)$$

の関係を用いて、測定物体からの放射エネルギー $Q$ (試料単位表面積あたり)と物体の温度 $T$ を測定することにより求められる。従来、室温に置かれた放射エネルギー受与体の温度変化あるいは光電効果を測定する熱放射検出器が用いられているが、従来法は補正が面倒なので、試料が電導体の場合には試料温度が一定値を示すように電流を流し、そのときの電圧および電流を測定して熱量を算出する方法が広く行なわれている<sup>64)</sup>。

放射率は清浄度、あらさなどの試料表面の状態に大きく左右されるのでデータのバラツキが大きい。高温冶金物質の放射率データについては藤田ら<sup>65)</sup>がまとめているが、分光放射率に関してはデータのかなりの集積がみられるものの、伝熱量に直接関係する全放射率に関しては、熔融金属、合金ならびに熔融スラグ、マットともにデータはきわめて数少ない。

## 5. おわりに

金属関係における熱測定は多岐にわたっており、本総説では乾式製錬で対象とされる高温融体に重点を置いて述べたが、稿をまとめる中で改めてこの分野における熱データの集積の乏しさを痛感した。熱データは冶金プロ

セスの制御、改善、開発の基礎データとしてきわめて重要であり、高温での実験は困難ではあるが、金属関係の研究者、技術者からさらに一般の熱測定関連分野の研究者がこの分野に一層の関心を持たれることを望みたい。本稿がそのささやかな機会となれば幸甚である。

## 文 献

- 1) 高橋洋一, 横川晴美, 熱測定 **3**, 45 (1976)
- 2) 内藤幸爾, 桶場秀明, 熱測定 **3**, 14 (1976)
- 3) O. Kubaschewski, E. L. Evans and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry," 4th ed. Pergamon (1967)
- 4) R. A. Rapp (ed.), "Physicochemical Measurements in Metals Research," Vol. 1, Interscience (1970)
- 5) F. E. Wittig, Proceedings of the National Physical Laboratory Symposium, No. 9, Paper 2-1 A, H.M.S.O., London (1959)
- 6) F. Grönvold, "Thermodynamics," Vol. 1, p. 35, IAEA, Vienna (1966)
- 7) F. Krauss, Z. Metallk. **49**, 386 (1958)
- 8) E. Calvet, "Experimental Thermochemistry," Vol. 2, p. 385, ed. by H. A. Skinner, Interscience (1962)
- 9) 板垣乙未生, 矢沢 彬, 東北大学選研彙報 **27**, 217 (1971)
- 10) 矢沢 彬, 川島崇司, 板垣乙未生, 日本金属学会誌 **32**, 1281 (1968)
- 11) K. Itagaki and A. Yazawa, Trans. Japan Inst. Metals **16**, 679 (1975)
- 12) F. E. Wittig and W. Schilling, Z. Elektrochem. **65**, 70 (1961)
- 13) G. Boureau and P. Gerdanian, Can. Metall. Quart. **13**, 339 (1974)
- 14) O. Kubaschewski and A. Walter, Z. Elektrochem. **53**, 32 (1949)
- 15) K. Itagaki and A. Yazawa, Trans. Japan Inst. Metals **10**, 259 (1969)
- 16) W. A. Dench, Trans. Faraday Soc. **59**, 1279 (1963)
- 17) F. R. Sale, J. Sci. Instr. **3**, 646 (1970)
- 18) M. Kawakami, Z. anorg. Chem. **167**, 345 (1927)
- 19) F. E. Wittig, Z. Metallk. **43**, 158 (1952)
- 20) O. J. Kleppa, J. Am. Chem. Soc. **77**, 847 (1955)
- 21) 不破 祐, 萬谷志郎, 井口泰孝, 下地弘剛, F<sup>3</sup>崎泰之, 鉄と鋼 **57**, S429 (1971)
- 22) R. L. Orr, A. Goldberg and R. Hultgren, Rev. Sci. Instr. **28**, 767 (1957)
- 23) R. C. Mckisson and L. A. Bromley, J. Metals **4**, 33 (1952)
- 24) 文献 6) P. 75
- 25) O. J. Kleppa, J. Phys. Chem. **64**, 1937 (1960)
- 26) E. Calvet and H. Prat, "Microcalorimetry," Masson and Cie, Paris (1956)
- 27) O. J. Kleppa, R. B. Clarke and L. S. Hersch, J. Chem. Phys. **35**, 175 (1961)
- 28) O. J. Kleppa, M. E. Meinelchak and T. V. Charlus, J. Chem. Thermodyn. **5**, 595 (1973)
- 29) T. Maekawa, T. Yokokawa and K. Niwa, J. Chem. Thermodyn. **3**, 143 (1971)
- 30) W. Oelsen, Arch. Eisenhüttenw. **26**, 19, 253, 519

- (1955)
- 31) E. Schürmann and A. Kaune, *Z. Metallk.* **56**, 575 (1965)
  - 32) K. Yamaguchi and G. W. Healy, *Trans. Met. Soc. AIME* **236**, 944 (1966)
  - 33) 幸塚善作, 大石敏雄, 森山徐一郎, 日本金属学会誌 **32**, 136 (1968)
  - 34) 板垣乙未生, 矢沢 彬, 日本金属学会誌 **39**, 880 (1975)
  - 35) 板垣乙未生, 矢沢 彬, 日本金属学会誌 **40**, 859 (1976)
  - 36) R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley and D.D. Wagman, "Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements," American Society for Metals (1973)
  - 37) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson and K. K. Kelley, "Selected Values of the Thermodynamic Properties of Alloys," American Society for Metals (1973)
  - 38) A. K. Jena and J. S. Ll. Leach, *Acta Met.* **14**, 1595 (1966)
  - 39) S. Misra, B.W. Howlett and M.B. Bever, *Trans. Met. Soc. AIME* **233**, 749 (1965)
  - 40) O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.* **60**, 342 (1956)
  - 41) R.A. Oriani and W.K. Murphy, *J. Phys. Chem.* **62**, 327 (1958)
  - 42) A. Yazawa, K. Itagaki and T. Azakami, *Trans. Japan Inst. Metals* **16**, 687 (1975)
  - 43) S. Takeuchi, K. Suzuki, F. Itoh, K. Kai, M. Misawa and M. Murakami, Proceedings 2nd International Conference on Properties of Liquid Metals, p. 69, Taylor Francis (1973)
  - 44) 鈴木謙爾, 日本金属学会報 **9**, 804 (1970)
  - 45) F. E. Wittig, *Z. Elektrochem.* **63**, 327 (1959)
  - 46) 矢沢 彬, 板垣乙未生, 熱・温度測定と示差熱分析 1969 年版 P.91
  - 47) 文献 43) P.489
  - 48) 井口泰孝, 下地弘剛, 萬谷志郎, 不破 祐, 鉄と鋼 **63**, 275 (1977)
  - 49) B. Predel and R. Mohs, *Arch. Eisenhüttenw.* **42**, 575 (1971)
  - 50) J. F. Elliott, M. G. Benz, R. N. Dokken and F. Wolley, *Trans. Met. Soc. AIME* **239**, 1872 (1967)
  - 51) 日本鉄鋼協会, 溶鉄・溶滓の物性値便覧, P.164 (1972)
  - 52) 永森 幹, 矢沢 彬, 日本金属学会報 **14**, 163 (1975)
  - 53) 板垣乙未生, 高 在越, 矢沢 彬, 第 5 回国際熱測定学会, 京都 (1977) にて発表予定
  - 54) A. Navrotsky and O. J. Kleppa, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 479 (1968)
  - 55) F. Müller and O. J. Kleppa, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 2673 (1973)
  - 56) J. Lutzow, B. Jenssen, B. Rinnan and F. Grønvold, *J. Chem. Thermodyn.* **5**, 97 (1973)
  - 57) O.J. Kleppa and F.G. McCarty, *J. Phys. Chem.* **70**, 1249 (1966)
  - 58) W. D. Kingery, "Property Measurements at High Temperatures," John Wiley & Sons (1959)
  - 59) W. D. Wood, H. W. Deem and C. F. Lucks, "Thermal Radiative Properties," Handbook of High Temperature Materials, No. 3, Plenum Press (1964)
  - 60) J. W. Cooke, *J. Chem. Phys.* **40**, 1902 (1964)
  - 61) 真空理工 (株) 技術部, 真空理工ジャーナル **5**, 18 (1976)
  - 62) 文献 51) P.217
  - 63) R. P. Tye (ed.), "Thermal Conductivity," Vol. 2, p. 149, Academic Press, London and New York, (1969)
  - 64) 文献 58) P.17
  - 65) 文献 51) P.296

# J. Chem. Thermodyn., Bull. of Thermodyn. & Thermochem. について

J. Chemical Thermodynamics 誌と, Bulletin of Thermodynamics and Thermochemistry の編集長を創刊以来つとめていた E. F. Westrum, Jr. 教授が, 本年 1 月以降, この両誌の editor を辞して, もう一つの要職である CODATA の general secretary に専念することとなった。新しい Editor は次の通りである。

## J. Chemical Thermodynamics

Editor-in-chief Prof. Max McGlashan  
(University College London)  
American Editor Dr. George Armstrong  
(National Bureau of Standard)  
European Editor Prof. E. Ulrich Franck  
(Universität Karlsruhe)

Bulletin of Thermodynamics and Thermochemistry  
Editor Prof. Robert D. Freeman  
(Oklahoma State University)

なお, "Bulletin" に関しては, 新 editor の下で, 構想が改められつつあり, たとえば, 表題についてもこれを改め, 「Annual Index of Chemical Thermodynamics」などとする案が検討されつつある。内容も Review paper を入れて読者をふやそう, などの考えもあるようであるが, 旧来の "Bulletin" 方式への支持も強く, 決定までには若干の日時がかかりそうである。筆者の知る限りでは, No. 20 (1977 年版) までは少くとも従来通りの内容で刊行される予定である。 (高橋洋一)