

初心者のためのカロリメトリー

VII. 高温熱容量およびエンタルピー測定(1)

稲場 秀明*, 神本 正行**
高橋 洋一***, 八田 一郎****

1. はじめに

低温熱容量の測定法は、既に講座Ⅳ¹⁾に、詳述されているように、断熱法(Nernst法)と呼ばれる方法が、精確度が高く、最も一般的に測定が行なわれている。

これに比べて、高温での熱容量測定には多くの困難を伴う。その中で最大のものは、放射による熱交換量の増大であろう。試料(或いは、試料容器^{*1)})と、それを囲む熱浴との間の温度差による熱の流れ(熱交換)が、測定時の誤差として寄与する。放射熱量は、温度と共に急速に増大するので、この増大する熱交換量による誤差に対処するために、高温では、断熱法以外に種々の方法が考案されることになる。本講座では、熱容量の直接測定として、断熱法、直接加熱法、フラッシュ法、ac法を、エンタルピー測定法として、投下法を紹介し、それらの方法の比較を行なう。それらの測定によって得られるデータの解析・評価等については次回に述べる。

2. 高温熱容量測定法

2.1 断熱法

この型の熱量計は、試料(およびその容器)と、その周囲の熱浴(現実には、断熱シールド)の温度が等しくなるように制御しながら、試料に既知の熱量 Q をヒーター加熱によって加えて、その時の温度上昇 ΔT を測定するものである。その際、熱容量 C_p は、次式で表わされる。

$$C_p \Delta T = Q \quad (1)$$

しかし、試料容器とシールドとの間でいかに厳密に断熱

制御(現在、最良のもので0.001 Kのオーダー)しても、試料容器および断熱シールドに温度分布が生ずることは避けられない。これが試料容器と断熱シールドとの間の熱交換量 q の原因となり、 q は、

$$C_p \Delta T = Q - q \quad (2)$$

の形で(1)式の誤差として入ってくる。 q は、伝導、対流、放射の寄与から成り、試料容器と断熱シールドとの間の平均温度差 ΔT_e と測定時間 Δt にほぼ比例する。

$$q \simeq \lambda \Delta T_e \Delta t = (\lambda_{\text{cond}} + \lambda_{\text{conv}} + \lambda_{\text{rad}}) \Delta T_e \Delta t \quad (3)$$

ここで、 λ_{cond} , λ_{conv} , λ_{rad} はそれぞれ伝導、対流、放射による熱流の比例係数で、 λ はそれらの和である。ここで λ_{rad} は、 $g(\epsilon)$ を幾何学的因子、 ϵ を放射率、 σ をステファン-ボルツマン係数として、

$$\lambda_{\text{rad}} = g(\epsilon) \cdot \sigma \cdot 4T^3 \quad (4)$$

と表わされ、 T^3 に比例して増加することになり、800K程度以上の高温では、 λ の中の支配的な項となる。従って、(3)式から明らかなように、 q を小さくするためには λ_{rad} , ΔT_e , Δt を小さくすれば良いことになる。 λ_{rad} を小さくするために、試料容器及び断熱シールドに ϵ の小さいAg, Ptなどの金属がよく用いられる。 ΔT_e を小さくするためには、断熱制御を精度良く行なうことはもちろんであるが、試料容器および断熱シールドの各表面に温度分布が存在すると、 ΔT_e が大きくなってしまいうので、温度分布を減らすための工夫がなされる。そのためには、1) 試料容器および断熱シールドには熱伝導率の大きい金属を用いる、2) 試料容器および断熱シールドを球形にする、3) 試料容器および断熱シールドを円筒形にする場合には、断熱制御を上部、中央部、下部の三つに分けて行なう、などの方法が用いられる。更に、 ΔT_e を減らすために、断熱シールドの外側にガードを設け、そのガードの温度を制御する方式、いわば断熱制御の二重化がよく行なわれる。 Δt を減少させるためには、試料を加熱する速度を増した方が良いように思われるが、その場合、試料容器内の温度分布が大きくなり、 ΔT_e が増加してしまうため、実際には、ある適当な昇温速度が存在することになる。断熱法では、ヒーターからのエネ

* 名古屋大学工学部原子核工学科：名古屋市千種区不老町 〒464

** 工業技術院電子技術総合研究所エネルギー部：茨城県新治郡桜村梅園1-1-4 〒305

*** 東京大学工学部原子力工学研究施設：東京都文京区本郷7-3-1 〒113

**** 名古屋大学工学部応用物理学科：名古屋市千種区不老町 〒464

*1 ここでいう試料容器は、広い意味で用い、直接試料を入れる容器のみでなく、その容器を包む容器がある場合は、それを指し示す。

ルギーを試料に与える伝達加熱方式を使っているため、 Δt に比較的長時間かかるのは止むを得ない。また、試料以外に、ヒーター、試料容器などを含んだ熱容量を測定しなければならないので、ブランク測定が必要で、試料量もかなりないと精度が悪くなる。通常、数 g から、数百 g が用いられる。断熱法では、試料にエネルギーを加える方式によって、断続加熱方式と連続加熱方式の二つに分けられる。

(a) 断続加熱方式(ネルンスト法)

この方式では、試料を熱平衡に保った後、一定時間加熱して、熱平衡後の試料の温度上昇を測定する方法である。低温熱容量は、多くの場合、この方法で測定される。Grønvald²⁾の熱量計は、低温での方法を最も忠実に高温まで拡張したもので、1050 K まで精度 0.15%、確度 0.25% を得ている。高温まで動作させるために、随所に工夫が見られる。試料容器は中央にくぼみをうがった約 50 cm³ の石英製円筒状のもので、そのくぼみにカンタル線ヒーターと、白金抵抗温度計とが入っている。これらは円筒状銀製容器に収まっている。断熱制御は、上中下 3 方向および、シールド、ガード、ガードの外側と、3 重に制御されている。

(b) 連続加熱方式(微分型)

この方式では、連続加熱して、試料にエネルギーを与える。測定が連続的に行なうことができ、比較的簡便で

あるため高温ではこの型の熱量計が多い。Stanbury^{3,4)}の金属測定用 1273 K までの熱量計を Fig. 1 に示す。円柱状金属試料(50–300 g)を直接炉の中にぶら下げ、試料内部の穴にヒーターが巻かれている。断熱制御用熱電対は試料に直接溶接され、断熱制御は、上中下部に 3 分割して行なわれる。金属試料の場合、試料容器が必要でなく、熱拡散率が大きく、 ΔT_e 、 Δt が比較的小さく保てるので高精度が得られ易いが、この方法は、金属試料に限られる。

通常の連続法では、試料に与える熱量を一定にして、1 K 温度上昇に必要な時間を測定する方式がとられるが、その時間(従って、熱交換量 q)が試料の熱容量に依存するので、試料の熱容量に依らず一定の昇温速度で加熱する断熱走査型熱量計が Naito⁵⁾により製作されている。この熱量計では、試料容器及び断熱シールド(白金製)が、球形に設計され、二重断熱制御が行なわれる。試料は、石英容器に封入されるのでどのような種類・形状の試料でも測定可能である。

連続法の場合、試料の平均温度と試料温度測定用熱電対との間に若干の温度差の生ずることは避けられない。従って、この方式の熱量計から得たデータからは、相転移点近傍の詳しい解析はできない点に注意する必要がある。

2.2 直接加熱法

直接加熱法は、1918 年に Worthing⁶⁾が行なって以来、もっぱら金属の高温熱容量測定に用いられてきた。この方法では、試料に直接通電するので、試料以外の熱容量を測定する必要がなく、試料が均一であれば、瞬時に一様に温度が上昇するため、極めて短かい時間に測定できる利点がある。この場合も、断続加熱法と連続加熱法とに分類できる。

(a) 連続加熱法(微分型)

この方式では、Cezairliyan^{7,8)}の熱量計が代表的なものである。Fig. 2 にそのブロック図を示す。円管状金属試料に、バッテリーから大電流(1000–3000 A)を 1 秒程度流すことにより、3000–9000 K s⁻¹ の昇温速度を得ることができる。その間の温度変化は、試料中央部の穴(1×0.5 mm)からの放射光を高速パイロメータで読み取り、約 0.8 ms 毎に記録される。パイロメータの感度の関係から、測定開始温度は、1500 K 附近からになるが、高温の方は、融点までの測定が可能である。この方法の特徴として、1) 極めて短時間に広い温度範囲のデータを得ることができる、2) 高温では、雰囲気との反応が起り易いが、この測定では、試料が高温になっている時間が非常に短かいので、その心配はほとんどない、3) 融解のエンタルピーデータを得ることができる、4)

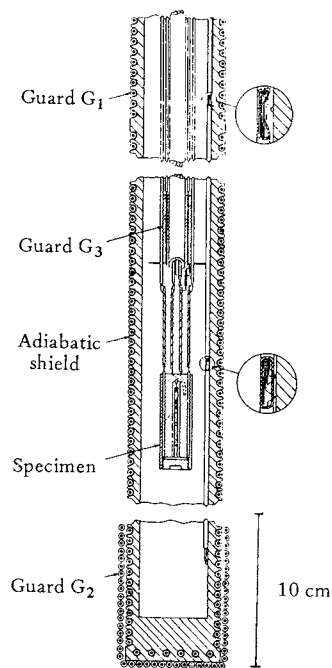


Fig. 1 Cross section of a dynamic adiabatic calorimeter³⁾

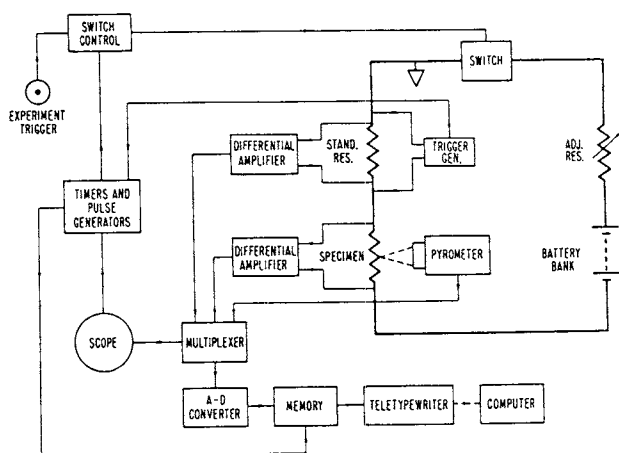


Fig. 2 Block diagram of a high-speed direct heating calorimeter^{7),8)}

試料の電気伝導率を得ることができる、5) 極めて速い昇温速度を得ることができるので、高温である割には熱交換量 q を小さくすることができるなどが挙げられる。このうち 5) については、昇温方向のデータだけでは不十分であり、自然放冷曲線のデータをも用いて熱交換量の補正がなされる。昇温方向(添字 h)では、(2)式に対応して、

$$C_p \left(\frac{dT}{dt} \right)_h = Q - q \quad (5)$$

が成立し、降温方向(添字 c)では、

$$-C_p \left(\frac{dT}{dt} \right)_c = q \quad (6)$$

が成立する。従って、(5), (6)式より q を消去して,

$$C_p = Q / \left(\frac{dT}{dt} \right)_h (1 + 1/M) \quad (7)$$

但し、

$$M = - \left(\frac{dT}{dt} \right)_h / \left(\frac{dT}{dt} \right)_c \quad (8)$$

で、 M は同一温度における昇温速度と降温速度の比である。これらの補正の後、1500 Kから融点までの温度領域で、精度0.5%、確度2-3%が得られるとしている。

この型の熱量計の場合、昇温速度を増加する程、(3)式の Δt が小さくでき、従って、より高温までの測定が可能になる。Dikhter ら⁹⁾は、Wの細線を $5 \times 10^7 \text{ K s}^{-1}$ 程度の高速で加熱し、4500 K までの(液体状態を含む)熱容量測定を行なっている。但し、この程度の速度になると、格子欠陥の生成など、固相内での比較的遅い過程が平衡に達しているかどうか疑がわしく、その温度の平衡状態での測定とは言えないかも知れない。

(b) 断続加熱法(積分型)

直接加熱型熱量計の試料の対象範囲を、金属のみでなく半導体試料にまで拡張するためには、いくつかの工夫が必要である。金属と同程度の昇温速度を得るためには半導体試料の場合、数百キロボルト程度の電源が必要となり、絶縁等、装置の製作が困難となる。Naitoら¹⁰⁾は、数百ボルトまでかけられる電源を用いて、半導体試料に直接通電する熱量計を製作した。その場合、昇温速度が数 K s^{-1} 程度と遅くなるので、熱交換量を減らすため、試料の周囲にシールドを設け、試料と同時にシールドにも直接通電して、同じ温度上昇幅になるように通電するエネルギーを調節する。熱量計のブロック図を Fig.3 に示す。Mo 製のシールドの外側には、外部ヒーターがあり、全体の温度が上げられる。パルス

幅は、0.2～1秒の間で、温度上昇幅は、2～5K程度である。試料に直接接触した白金-白金・ロジウム熱電対で温度上昇を観測するため、通電中の試料温度は測定できないので、温度上昇幅はパルス終了後の温度降下曲線より外挿により決定される。この熱量計により、グラファイトとSiCの熱容量が1270 Kまでの範囲で±0.5%の精度が得られている。その後、この熱量計を用いた、 NbO_2 、 U_4O_{9-y} などの熱容量測定の結果が報告¹¹⁾されている。

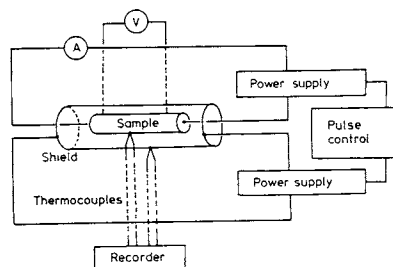


Fig. 3 Block diagram of a direct heating calorimeter for semiconducting materials.¹⁰⁾

A shield as well as a sample is heated simultaneously so as to obtain the same temperature rise as the sample.

Pallister¹²⁾も断続型直接加熱熱量計を報告している。この場合、試料は純鉄であるが、シールドも同じ断面積の鉄を用い、電気的に直列に電流を流して、試料とシールドとが同じ温度上昇幅になるように工夫している。しかし、この方法は、試料が金属以外の場合は適用できない。

2.3 フラッシュ法

フラッシュ法は、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熱物性値の測定法であり、1961年のParkerら¹³⁾によるキセノンフラッシュを用いての測定の報告以来、急速に普及しつつある。この方法は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認められているが、熱容量の測定を精度よく行なうためには、いくつかの注意が必要である。

フラッシュ法の基本的な構成は、次の通りである。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(レーザー光やキセノンフラッシュ)を照射し、その後の試料裏面の温度上昇の過程を熱電対または赤外線検出器によって高い時間分解能(通常ミリ秒以上)で測定記録する^{*2}。得られた試料裏面温度-時間曲線の解析により、最大温度上昇の1/2の温度に到達する時間から熱拡散率を、また最大温度上昇幅と試料が吸収したエネルギーの値から、熱容量を求める。

このときのもっとも単純な仮定条件として、測定時間中は試料は断熱的に保たれ、熱損はないもの、とする場合があるが、実際にはこの条件は特に高温になるに従って十分満たされなくなり、熱交換の適当な補正が必要となる。フラッシュ法での熱容量測定の精度は、このような補正が適切であるかどうか、にかかっていると云っても過言ではない。以下に、具体的な例としてレーザーフラッシュ法について述べることにする。

(a) レーザーフラッシュ法^{14, 16)}

Fig. 4に、代表的なレーザーフラッシュ法による高温熱容量測定のプロックダイアグラムを示す。試料はレーザーの大きさにもよるが、通常は直径7~10mm、厚さ0.5~5mmの円板状に加工される。このとき、試料の熱

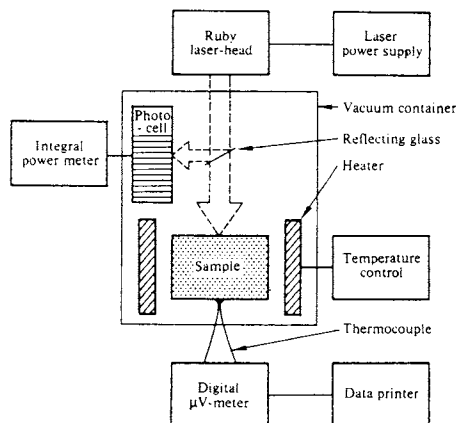


Fig. 4 Block diagram of a laser-flash calorimeter¹⁶⁾

*2 熱容量測定に限定すれば、後述のようにこのような時間分解能は必要としない。

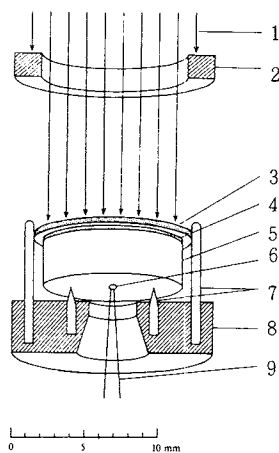


Fig. 5 Sample holding assembly of a laser-flash calorimeter¹⁶⁾

1, laser beam; 2, slit; 3, absorbing disk; 4, grease; 5, sample; 6, silver paste; 7, quartz pin; 8, sample holder; 9, thermocouple wires.

伝導率や放射率を考慮して、熱損が最小になるよう適当な厚さを選択すべきである。Fig. 5¹⁶⁾に実際の試料部分の概略図を示す。試料台(8)は石英のような熱伝導率の悪いものでつくり、試料との接触面積をできるだけ減らして熱損を小さくすることが必要である。ここでは試料は石英ピン(7)で保持されている。試料背面の温度変化は、測定温度範囲にもよるが、50μm径の熱電対(クロメル-コンスタンタン又は銅コンスタンタン)を用いるのがよい。1000℃以上の高温では赤外線検出器を温度センサーに用いることもあるが、温度上昇幅の絶対値を定めるのに困難があり、どうしても測定精度のかかなりの低下を免れ得ない。熱電対と試料の接着は点溶接(金属の場合)か、銀ペーストによる。

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、照射前・照射後とも十分な時間測定して温度ドリフトを取り、照射時($t=0$)までそれぞれ外挿して、 $t=0$ における最大温度上昇幅 ΔT_M を求める。温度ドリフトの測定は、照射時間が短いので、短い時間間隔で精度よく測定しなければならない。Takahashiらの場合¹⁶⁾は、照射10s前から照射後30~100sの間、毎秒2回の割合で高精度デジタルμVメータを用いて起電力を $\pm 0.1 \mu V$ ($\pm 0.003 K$ に相当)の精度で測定し、プリンターで打ち出して外挿している。通常は、照射直後を除いて直線的な温度ドリフトとなるが、試料が少量の場合や、高温で放射熱損が大きくなった場合は、温度 T は時間 t に対して指数関数的に減少するので、 $\ln \Delta T$ と t のプロットから $t=0$ に外挿する必要があり、測定精度の低下は避けられない。

一方、試料に吸収された光エネルギー E は直接に絶対測定を行なうことができないので、標準試料を用いての相対測定を行なうこととなる。相対的な照射レーザー光エネルギーは、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測定する。相対測定では、測定試料と標準試料の両方で表面状態が等しく、光エネルギーの吸収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、Fig.5に見られるように、受光板(3)が用いられる。受光板はガラス状カーボンの薄板(厚さ $\sim 0.2\text{mm}$)で作られ、径はレーザービーム径よりやや大きくして、全照射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。

以上のような手法により、試料に吸収されたエネルギー E と、最大温度上昇幅 ΔT_M が正確に求められれば、熱容量 C_p は次式で求められる。

$$C_p / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = \frac{1}{(m/\text{mol})} \cdot \left[\frac{(E/\text{J})}{(\Delta T_M/\text{K})} - (C/\text{J K}^{-1}) \right] \quad (9)$$

ここに C は受光板の全熱容量である。

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 $\pm 1\%$ で熱容量の測定が行なわれている。アルミナ試料を用いての校正測定¹⁶⁾では正確度は300 K で0.8%、1100 K で $\pm 2\%$ であり、その後、Pt, U, Th, V, Ga などの測定結果が報告¹⁷⁾されている。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、1000℃ 近くの温度までは、それほど困難はない、(2)試料が少量でよいこと、(3)装置が比較的簡便であることなどであり、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)粉体や液体試料は容器の問題があり測定が困難、(3)1000℃ 以上の高温では温度測定の問題と放射熱損のため測定精度が急激に悪くなるなどがあげられる。要すれば、100–1000 K の温度範囲が最適測定温度範囲である。

(b) その他のフラッシュ法

原理的には、レーザー光あるいはキセノンフラッシュのはかにも電子ビームなどを用いて同様の測定を行なうことが可能であり、実際にそのような測定も試みられている¹⁸⁾。それによると、白金試料に電子ビームをステップ関数状に照射し、放射熱損を考慮に入れて熱容量を求める方法により、938–1368 K での測定が行なわれている。このほか、フラッシュ法は極低温での測定ではいくつかの報告があるが、高温での測定は、2.2 で述べた高速通電法(これも一種のフラッシュ法である)以外はあまり報告されていない。

2.4 ac 法

この講座は高温熱容量測定法に関するものであるが、ac 法は広い温度範囲の熱容量測定に用いられている。例えば、低温では薄状試料の ac 熱容量測定法が0.4–3.5 K の温度領域で開発され、アルミニウムの超伝導相転移における熱容量測定が行われている¹⁹⁾。また、高温ではタングステンの ac 熱容量測定が1600–3600 K の温度領域で行なわれている²⁰⁾。筆者の知る限りでは、後者の測定は ac カロリメトリの最初のものである。それぞれの場合に応じて適当な工夫は必要であるが、ac 熱容量測定のための測定原理は同じである。

ac 法の特徴は熱測定中の熱の流れを押えることができる点にある。したがって、理想的な測定条件からのずれを解析的に調べることも可能となる。ここではまず Fig.6 のような測定熱系を考える。試料(厚さ l [cm]、熱容量 c [J cm⁻³ K⁻¹]、熱伝導率 κ [J cm⁻¹ s⁻¹ K⁻¹]) の上面から交流熱 $Q_0 e^{i\omega t}$ [J cm⁻² s⁻¹] が加えられ、熱は試料の下方にある熱交換体(厚さ d [cm]、熱容量 c_e [J cm⁻³ K⁻¹]、熱伝導率 κ_e [J cm⁻¹ s⁻¹ K⁻¹]) を通して熱浴(一定温度 T_b)へ逃げる。簡単のために、試料は無限平板状であるとし、それに一様に交流熱が加えられ、熱浴は無限半平面状であるとする。したがって、熱は上方から下方に向かって一次元的に伝わると考えることができる。このとき、試料の下面の交流温度 T_{ac} は、

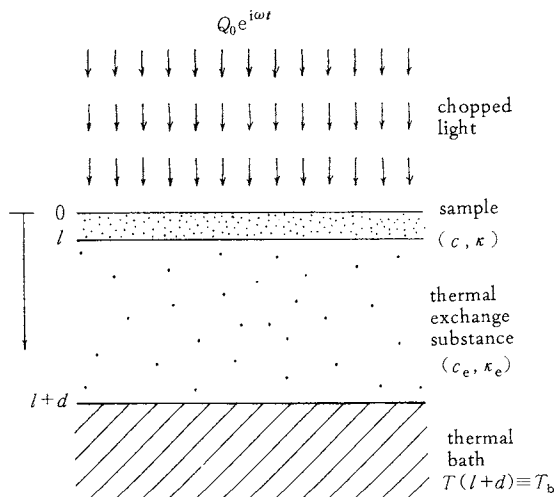


Fig. 6 A thermal system of ac calorimetry. ac thermal energy is supplied on the upper surface of a flat sample by light irradiation. A part of the thermal energy is leaked through a thermal exchange substance to thermal bath with constant temperature.

$$T_{ac} = \frac{R_e Q_0 \exp(i\omega t)}{k_e d(1+i) \coth[k_e d(1+i)] \cosh[kl(1+i)] + R_e \kappa k \sinh[kl(1+i)]} \quad (10)$$

で与えられる²¹⁾。ここで、 R_e [$\text{cm}^2 \text{s K J}^{-1}$] は試料と熱浴の間の熱抵抗、 $1/k$ は試料中の熱拡散長、 $1/k_e$ は熱交換体中の熱拡散長である。実際にこの熱系で表わされるような装置を用いた ac 熱容量測定が行なわれている例がある²²⁾。この場合、熱交換体としてはアルミニウム薄片が用いられている。この熱交換体の部分の実効熱容量が小さいときには、(10)式は簡単化できる(その式は文献 22) の(4)式となる)。

熱交換体の実効熱容量が無視できるようにするためには、金属片などの代りに気体を用いれば良い。その場合には $c_e \sim 0$ すなわち $k_e \sim 0$ と置けるから、交流温度 T_{ac} は、(10)式から

$$T_{ac} = \frac{R_e Q_0 \exp(i\omega t)}{\cosh[kl(1+i)] + R_e \kappa k(1+i) \sinh[kl(1+i)]} \quad (11)$$

となる²¹⁾。この式で表わされるような熱系による ac 熱容量測定は数多く行なわれている²³⁾。この場合、この熱系を特徴づける二つの緩和時間と測定周波数の間の関係を適当に選ぶことにより、(11)式を簡単化でき、多くの場合その式に依って熱容量が求められている。一つの緩和時間は試料の上面の温度が上昇したときに厚さ方向への温度勾配が無くなるのに要する時間 τ_i で、

$$\tau_i = l^2 / \sqrt{90} D \quad (12)$$

と与えられる。ここで、 $D = \kappa / c$ 、もう一つの緩和時間は試料全体の温度が上昇したときにその温度が熱浴の温度に下がるのに要する時間 τ_e で、

$$\tau_e = c l R_e \quad (13)$$

と与えられる。 $1/\tau_e < \omega < 1/\tau_i$ の条件の下に、式は、

$$T_{ac} = \frac{Q_0 \exp(i\omega t)}{\omega c l} \quad (14)$$

と展開でき、ここに θ は、

$$\theta = \arcsin \left\{ \frac{(1 - (4/3) \omega^2 \tau_i^2 + \sqrt{40} \tau_i / \tau_e)^{1/2}}{(1 + 1/\omega^2 \tau_e^2 + \omega^2 \tau_i^2 + \sqrt{40} \tau_i / \tau_e)} \right\} \quad (15)$$

である。さらに、上の条件が十分に満されているときには、 T_{ac} は単に、

$$T_{ac} = Q_0 \exp\{i(\omega t - \pi/2)\} / \omega c l \quad (16)$$

となる。したがって、このような ω の下に T_{ac} の測定を行なえば、 Q_0 、 l は既知の量であるから、ac 熱容量 c が求まる。解析式の例は以上のように与えられるが、ac 熱容量測定の目的によって、試料の大きさをどのように選ぶか、交流熱源としては何を用いるか、熱交換体をどうするかなどが異なってくる。

Hatta らは ac カロリメトリーを用いて、微小な試料のそ

の相転移点近傍における熱容量の温度依存性の測定を行なっている²³⁾。その場合の代表的な測定装置系を Fig. 7 に示す。交流熱源としてチョップされたハロゲンランプ光を用い、熱交換体として気体を用いている。微小な試料は 25 μm のアルメルクロメル熱電対の上にのせられ、つるされている。この測定法は次のような特徴をもっている：

(a) 純良な試料が 0.1 $\times$ 1 $\times$ 1 mm 程度あれば測定が可能である。

(b) 試料の中心温度が定常値に達するのに短時間しか要しないので、測定が短時間に行なえる。

(c) 1 Hz 程度の測定周波数であれば、試料に依らず測定条件の中にもってこることができる。この周波数では交流温度検出にロックイン増幅器を用いることができる。したがって、交流温度測定は直流法に比べて高感度で行なえ、熱容量の微細の変化などを知らることができる。

(d) ロックイン増幅器による応答温度測定では交流成分だけを選択的に観測する。したがって、非周期的応答温度 — 例えば、一次相転移における潜熱など — の検出のためには、他の応答温度測定をする必要がある。

(e) 試料に加えられる交流熱の大きさを知るためには光の放射熱の絶対測定が必要である。また、試料が小さいために試料に貼付けられている熱電対、そのための接着剤、および試料の光照射面にめられたダックの全測定熱容量への寄与が大きい部分を占める^{*3)}。したがって、いまの測定法の場合には試料の熱容量の絶対値の決定のためには工夫を要する。

上の測定法を用いて、誘電体、半導体、磁性体、高分子、金属の相転移点近傍での熱容量測定が行なわれているが、測定例については文献 23) の中に示した。また、ac カロリメトリがどういふ議論の際に有効な手段となり得るかについても述べられている。

ac 熱エネルギー供給のために光照射の代りに試料セルに付けたヒータに依るジュール熱を用いれば、前に挙げた特徴(e)の困難を避けることができ、ac 熱エネルギーを容易に見積ることができる。試料セル全体の熱容量を測定し、空の試料セルの熱容量を差し引けば、試料の熱容量の絶対値が求まる。Kasting ら²⁴⁾はこの測定法に依り、液晶の ac 熱容量測定を行なっている。銀製の試料セルの重さは約 0.5 g で、測定したい液晶の重さは 70

*3 (16)式中の熱容量とはここで言う全測定熱容量を指す。

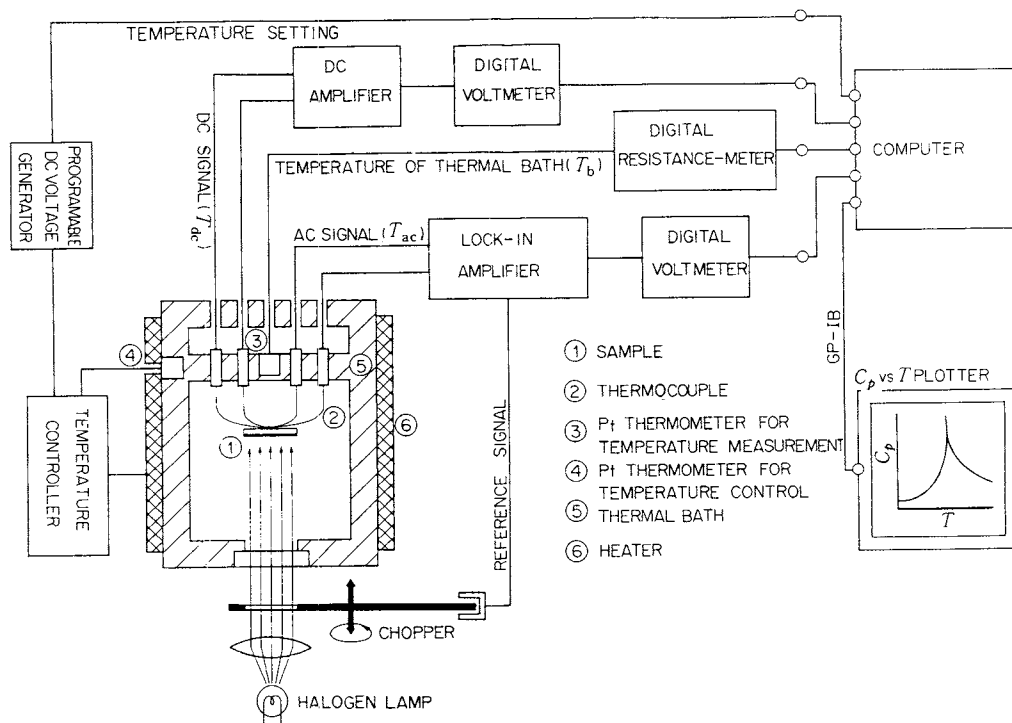


Fig. 7 Schematic diagram representing the apparatus for an ac calorimetry technique.

—100 mgであった。この場合には、試料セル全体が大きくなるので、その中で温度が一樣になるのに要する時間が大変長くなり、実際の測定周波数は0.033 Hzであった。したがって、交流温度測定はコンピュータを用いて行なわれた。

一次相転移における潜熱の測定については、前の光照射による特徴の(d)で触れた。一次相転移があれば ac 温度波形は歪む。したがって、一次相転移を通過した瞬間に T_{ac} の位相が変化し、そのことより一次相転移の存在を知ることができる²⁵⁾。さらに、ac カロリメトリにおいて一次相転移での歪んだ交流温度波形を解析することにより、一次相転移における潜熱を求めることができる。反強磁性体クロムのネール点で交流温度波形の詳しい解析が行なわれ、クロムの一次相転移の性質が明らかにされた²⁶⁾。

3. エンタルピー測定法

転移や融解に伴うエンタルピーの簡便な測定法として示差走査熱量測定(DSC)が知られているが、ここでは高温で特に重要な投下法について述べることにしたい。

投下法は、通常、室温以上のある温度に保った試料を室温付近におかれた熱量計中に投下し、試料が熱量計中で平衡温度に到達するまでに放出する熱量(エンタルピー)

を測定するものである。落下法、ドロップ法、あるいはエンタルピー法とも呼ばれる。

投下法の測定装置を構成する基本的なものは、Fig. 8²⁷⁾に示すように、試料容器、高温炉、および熱量計である。試料容器は投下の際の衝撃や温度の急変に耐える必要があり、材質には試料と測定温度を考慮して適当なものを選ばなければならない。よく用いられるものは1250 K以下では金、1750 K以下では白金—ロジウム、それ以上の温度ではタンタル、モリブデン、タングステ

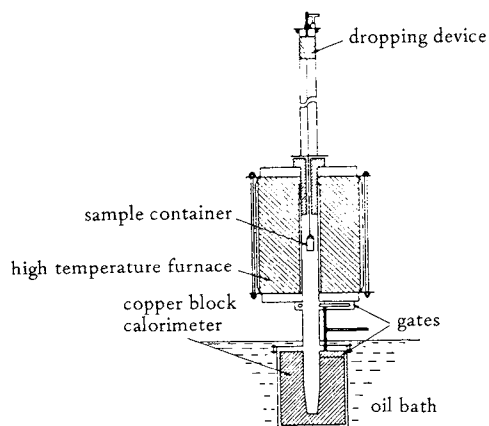


Fig. 8 Southard's apparatus for drop calorimetry

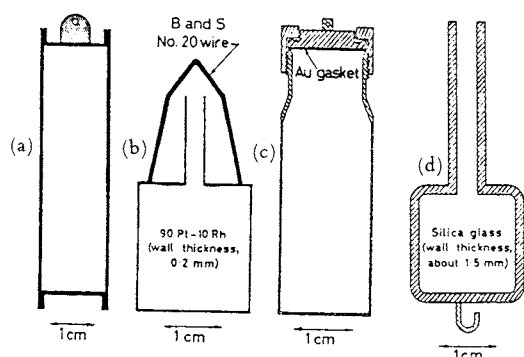


Fig. 9 Designs of sample containers

- a, Of base or noble metal and with welded end-caps
- b, Of 90% Pt – 10% Rh, sealed by welding or soldering
- c, Of Nichrome V (80% Ni – 20% Cr), sealed by a gold gasket
- d, Of silica glass, sealed by welding

ン、黒鉛等である。比較的低温域ではガラスや石英を用いることもある。試料容器のいくつかの例をFig.9²⁸⁾に示す。一般に数g～数十gの試料を容器に入れ、熱伝達をよくするためにヘリウムガスを入れて封じる。なお、高温における液体金属のエンタルピー測定では試料容器の選定が難しいが、高周波電流の電磁作用を利用して試料を浮揚融解させれば試料容器は不要となる²⁹⁾。

試料は初め金属線で高温炉中の均熱部に吊され、温度が均一になってから投下される。金属線には白金・ロジウムやタングステン、タンタル等の0.1～0.5mmφのものがよく使われる。試料容器に金属線をつけたまま投下することもあるが、ふつうは金属線を融かしたり、切断したり、あるいは単に試料容器から外れるようにするなどの方法のとられることが多い。Fig.8の例では、高温炉の上に置かれたパイプの中を、試料容器と金属線でつながれたピストンが下降する。パイプには、下部の一部を除きスロットが切ってあるので、試料容器は初め自由落下し、最後はエアークッションにより減速して衝撃を和らげることができる。熱量計の方を高温炉の上部に置き、試料を引き上げる方法も試みられている³⁰⁾。

高温炉には、約1300Kまではニクロム巻線炉、1750Kまでは白金巻線炉が用いられる。それ以上の高温域では黒鉛ブロックや棒状タングステンの抵抗加熱炉、あるいは高周波加熱炉が使用できる。電子ビーム加熱を行なった例³¹⁾もある。高温炉の目的は投下前の試料温度を均一に保つことであるから、内壁に厚肉の銀製シリンダーを使用するなどして十分に広い均熱部分をもつようにする必要がある。

高温炉中の試料の温度は熱電対または光高温計で測定される。投下法においては試料投下前後の温度を異なる温度計で測定するので、正確な(絶対値の確かな)温度測定が必要とされる。このため熱電対はかなり頻繁に検定を行なうことが望まれる。1000K以下の比較的低温域のみで用いるときには検出感度の高いクロメル-アルメル熱電対等が用いられることもあるが、一般には1750Kまでは白金-白金・ロジウム熱電対が用いられる。1750K以上で用いられる光高温計は熱電対に比べ精度がかなり劣る。

熱量計には恒温壁型熱量計と恒温熱量計³²⁾がもっとも一般的に用いられており、断熱型熱量計を用いることは少ない。Fig.8で用いられているのは銅ブロックを恒温壁とした恒温壁型熱量計である。恒温熱量計は水(融点273.15K)やジフェニルエーテル(融点300.1K)等の純物質の相変化を利用し、放出された熱量を融解による体積変化として観測するものである。

熱量計を高温で動作させ、それより低温の状態から試料を投下する逆温度投下法³³⁾では、熱量計に双子型の伝導熱量計を用いることが多い。通常の恒温壁型熱量計では恒温壁の熱容量を大きくとらなければならないが、このことは逆に周期的な温度の変動をひき起こすことになる。双子型にするとこの変動が相殺され、安定なベースラインが得られるようになる。双子型伝導熱量計を用いるときは、一方のセルのみを試料の投下に用いる場合と、両方のセルに空容器と(試料+容器)を同時に投下する場合がある。

投下法による測定で注意しなければならないのは、投下中の試料からの熱損である(逆温度投下法では熱を吸収することもある)。投下中の熱損は、空容器についての測定と(試料+容器)についての測定結果をもとに補正することが可能であるが、そのためには、両者からの熱損がほぼ等しく、しかも再現性がなければならない。高温炉から熱量計への熱の移動を防ぐために置かれたシャッター(Fig.8参照)の開閉のタイミングは、いつも同じでなければならない。また、測定のためごとに投下に要する時間が異なる必要がある。投下後に金属線が試料容器についてしまった場合にも、同様の方法で熱損を補正する。

試料容器を用いない場合や透明なガラス製容器を使用する場合には、このような補正が難しくなるので、試料の質量を変えて何回か測定したり、放射率等の物性値を用いた計算により熱損を補正しなければならない。

室温付近で熱量計を作動させる通常の投下法の長所として、次のようなものをあげることができる。

- (1) 比較的簡便である。

- (2) 熱量計が室温付近で作動するため、高温炉次第で高温のエンタルピーが高い確度で測定できる。

一方、短所としては、

- (1) 500 K以下で精度が落ちる。
 (2) 投下の際に試料が急冷されるので、この間に不可逆変化をする場合や緩和時間の長い現象の場合には、測定ができない。
 (3) 得られるのが大きな温度差を与えたときのエンタルピー差であるため、データ解析に注意を払う必要がある。熱容量を求めるには温度微分をとらなければならない。
 などがある。

4. 各種測定法の比較

4.1 各種測定法の分類

熱容量は、試料温度を1 K上げるのに必要な熱量であるから、熱容量測定のためには、何らかの形で試料に熱を加えなければならない。但し、投下法だけは例外であって、この場合、試料への加熱は行なわず、試料自身の持っているエンタルピー差を測定する。投下法以外の熱量計では、試料加熱方式、及び、加えた熱量と温度上昇から熱容量を求める方式により分類するのが適切であろう¹⁴⁾。前者については、(Ⅰ)照射加熱法、(Ⅱ)直接加熱法、(Ⅲ)伝達加熱法に分類され、後者については、(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、その間の平均の熱容量を得る積分型、(ⅲ)試料の平均温度は定常に保ち、交流温度振幅から熱容量を得る振幅型の三つに分類できる。Table 1にそれぞれの代表例を示す。

4.2 熱交換による誤差

2.1で述べたように、熱交換量 q が熱容量測定の主要な誤差として働く。投下法の場合には、高温における熱交換の誤差を避けるため、試料に既知の熱量を加えることをしないでエンタルピーを測定する。投下法以外の場合には、熱交換量による相対誤差 δ は、(1)、(3)式より、

$$\delta = \frac{q}{Q} = \frac{\lambda}{C_p \Delta T} \cdot \Delta T_e \Delta t \quad (17)$$

と表わせる。断熱法のように伝達加熱方式の場合には、ヒーターから試料までの伝熱が遅く、熱平衡になるまでに時間がかかるので Δt が大きくなる。一方、断熱制御を厳密に行ない、断熱シールド及び試料容器に温度分布をなるべく生じさせないように細心の注意が払われる。直接加熱型の場合は、通電時にすぐ温度が上昇するので 9000 K s^{-1} という高昇温速度が得られ、 Δt が非常に小さくできるのが特徴である。その場合、 ΔT_e が大きくなるのは止むを得ない。直接加熱法でも、試料が半導体の場合は昇温速度は数 K s^{-1} であるので Δt はそれ程小さくならないので、断熱シールドをも同時に加熱し、 ΔT_e を減らすことで補っている。レーザーフラッシュ法の場合、試料への加熱はごく短時間に終るので、 Δt は試料温度が平衡に達するまでの時間で、試料の熱拡散率によって決まる。ac法の場合は、熱交換による誤差は(17)式のように表わせないが、理想条件の下では、断熱的であり、熱交換による誤差を含まないと言える。しかし、試料から熱浴への熱交換の時定数 τ_e が小さく(熱交換が大き)くなると、交流周波数 ω を大きくするか、何らかの補正が必要となる。但し、 ω は、試料温度が均一になるための時定数を τ_i として、 $1/\tau_i$ よりは小さくしなければならぬから、(12)式に表わされているように熱拡散率の小さい試料の場合は、試料厚さを相当薄くしなければならない。

(17)式による誤差を減らすために、熱交換量を補正することがよく行なわれる。この場合、補正の良否が測定の精度を決めることが多い。ネルンスト法の場合、断熱制御のずれと、試料容器と断熱シールドの間の熱伝達係数から断熱制御のずれによる熱交換量が補正される²⁾。直接加熱連続型の場合は、(6)～(8)式に示したように自然放冷曲線のデータを用いて、温度の時間微分値が補正される。また、レーザーフラッシュ法、直接加熱断続法の場合は、温度上昇後の冷却曲線の値より、加熱終了

Table 1 A classification of the calorimeters for heat capacity measurement and typical examples for them.

heating method	method for determining heat capacity		
	(ⅰ) differential method	(ⅱ) intergral method	(ⅲ) oscillating method
(Ⅰ) flash method	electron beam heating method ¹⁸⁾	laser flash method ¹⁶⁾	ac method ²³⁾
(Ⅱ) direct heating method	high-speed direct heating method ⁸⁾	intermittent pulse heating method ¹⁰⁾	direct-heating ac method ³⁴⁾
(Ⅲ) heating method with heater	dynamic adiabatic method ³⁾ adiabatic scanning method ⁵⁾	intermittent heating with adiabatic control ²⁾ (Nernst method)	ac method ^{24), 25)}

時への外挿から温度上昇幅 ΔT が補正される。これらの場合、試料冷却時における試料及び周囲の温度分布と放射率が、どの程度加熱時のそれを反映しているかが問題となる。

4.3 試料

式(17)から分るように、相対誤差 δ は、試料の熱容量に反比例するので、試料の量を増やす程、精度が良くなることになる。しかし、現実には必ずしもそうはいかない事情が存在する。その中でも断熱型熱量計では、試料に関する制約が少なく、数十～数百グラムの量を使用されることが多い。逆に、この程度の量だけ使わないと、ヒーター、試料容器、温度計等の熱容量に比べて、測定すべき熱容量が小さ過ぎることになる。次に試料量の多いのは、直接加熱法の場合であろう。この場合は、試料量にはさしたる制約はないが、試料量が多い場合は昇温速度が小さくなる点が若干の問題となろう。昇温速度は電源を高電圧、大電流のものを用いれば大きくできる。レーザーフラッシュ法では、試料厚さを厚くし過ぎると測定時間 Δt が大きくなるので精度向上にはならない。通常 1 g 以下の試料を用いて測定が行なわれている。ac 法でも、試料厚さが厚くなると τ_i が長くなり、 ω があまり大きくできなくなるとい問題を生ずる。ac 法では、10 mg 程度という少量で測定が行なわれる。フラッシュ法、ac 法とも試料厚さに制約があるが、逆に少量でも測定ができるということは大きなメリットである。投下法に於ては、試料に関する制約はあまりなく、数十グラムが通常用いられる。

試料の物性値に関する制約としては、直接加熱法の場合の電気伝導性でなければならないという点が最も厳しいものであろう。試料にける電圧を高くすれば半導体試料でも測定可能であるが、500 V 程度の電圧の場合、 10^{-1} S m^{-1} が測定限界となる¹⁰⁾。直接加熱型の場合、試料の断面積を一樣にしないと不均一に加熱されるため、円筒状または棒状に成型しなければならない。フラッシュ法、ac 法では、速く試料温度が均一になるために、試料厚さが薄く、また試料の熱拡散率が大いことが望ましい。断熱法、ドロップ法の場合は、試料が石英、白金などの容器に封入できればどのような形状のものでもかまわない。

試料と雰囲気との反応性は、高温測定の場合の極めてやっかいな問題である。投下法と断熱法の場合、試料が容器に封入されているので、試料と容器との反応に気を付ければ、最も安全な方法と言える。直接加熱連続法の場合は、3000 K 程度の高温まで 1 秒程度の時間で加熱されるので、雰囲気との反応の可能性は少ない。直接加熱パルス断熱法、レーザーフラッシュ法、ac 法では真

空下で通常測定されるが、高温で保持する時間が長いので、残留ガスとの反応に気を付ける必要がある。

4.4 測定上限温度

測定上限温度は、金属と非金属により大いに異なる。金属は、導電性、熱電対などへの溶接が可能、高い熱拡率などの理由で、測定が容易であり、高温までの測定が比較的容易になされる。直接加熱連続型熱量計では 4500 K⁹⁾ までという測定があるし、3000 K 附近の測定は比較的多い⁸⁾。交流直接加熱型熱量計に於ても 3000 K 附近の測定³⁴⁾ がなされている。Backhurst³⁵⁾ および Malinsky³⁶⁾ は 1800 K 附近まで動作する断熱型熱量計を報告しているが、実際に金属試料のデータが報告されているのは、それぞれ 1400 K、および 1700 K までである。

非金属試料の場合、最も高温まで測定されている方法は、投下法であろう。Hein らの測定³⁷⁾ (UO_2 , 3250 K 附近まで) はその好例である。但し、その場合、加熱装置などは、相当大がかりのものになる。直接加熱連続法で UO_2 , $\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_2$ など³⁸⁾ が 3000 K 附近まで測定された例があるが、精確度は必ずしも良くないようである。直接加熱型断熱法では、半導体試料に対して 1300 K 以上、断熱法、レーザーフラッシュ法、ac 法では、現在までの所、1100 K 以上の測定例はない。

4.5 測定の簡便さ

測定の簡便さでは、連続法(微分型)のものが、断熱法(積分型)のものよりはるかに優る。特に、コンピューターを用いたオンライン化が容易である。直接加熱連続型の場合、測定は、3000 K 附近まで冷却曲線も含めて 1 分以内で終わってしまう。断熱連続型の場合でも、数時間の測定で室温から 1000 K 附近までのデータがとれる(但しブランク実験も必要)。断熱加熱型の場合、温度が平衡になるのを待って測定がなされるので、比較的長時要することになるが、レーザーフラッシュ法、直接加熱断熱法の場合には、一点のデータに 1 分から 20 分、断熱法では 20 分から 40 分程度必要である。ac 法の場合、通常温度が平衡になってから測定が行なわれるが、試料が少量なため、定常状態が速く得られ、数十秒から数分で 1 点の測定が完了する。投下法の場合、断熱制御等の必要がなく、装置的には簡便であるが、投下前後で熱平衡状態を達成しなければならないので、一般に測定時間が長い。

5. おわりに

本講では、4 人の執筆者が、それぞれ従事している測定法を中心に、高温熱容量測定法を概説した。そのため記述の仕方に不統一な点が残ったのではないかと懸念される。

前まで述べてきたように、高温熱容量測定に於て、これと言った決定版がない状況である。従って、測定にあたっては、測定温度領域、試料の量、形状、性質等々の条件を考え合わせて、測定法を選ぶ必要があろう。また、この領域は、まだ多くの改良、秀れた方法が開発される可能性が残されている分野であるとも言えよう。

文 献

- 1) 菅 宏, 熱測定 **11**, 30 (1984).
- 2) F. Grønvold, *Acta Chem. Scand.* **21**, 1695 (1967).
- 3) E. E. Stanbury, E. E. McElroy, D. L. Picklesimer, M. L. Elder and R. E. Pawel, *Rev. Sci. Instrum.* **30**, 131 (1959).
- 4) E. E. Stanbury and C. R. Brooks, *High Temp.-High Pressures* **1**, 289 (1969).
- 5) K. Naito, H. Inaba, M. Ishida, Y. Saito and H. Arima, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **7**, 464 (1974).
- 6) A. G. Worthing, *Phys. Rev.* **12**, 199 (1918).
- 7) A. Cezairliyan, M. S. Morse, H. A. Berman and C. W. Beckett, *J. Res. NBS* **A74**, 64 (1970).
- 8) A. Cezairliyan, *High Temp. Sci.* **13**, 117 (1980).
- 9) I. Ya. Dikhter, S. V. Levedev, *Teplofiz. Vys. Temp.* **8**, 55 (1970).
- 10) K. Naito, H. Inaba, M. Ishida and K. Seta, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **12**, 712 (1979).
- 11) K. Seta, T. Matsui, H. Inaba and K. Naito, *J. Nucl. Mater.* **110**, 47 (1982).
- 12) P. R. Pallister, *J. Iron Steel Inst.* **161**, 87 (1949).
- 13) W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott, *J. Appl. Phys.* **32**, 1679 (1961).
- 14) 高橋洋一, 横川晴美, 熱測定 **3**, 45 (1976).
- 15) 日本化学会編, “新実験化学講座, 基礎技術 1 熱・圧力”, 丸善 (1977), p. 167.
- 16) Y. Takahashi, H. Yokokawa, H. Kadokura, Y. Sekine, T. Mukaibo, *J. Chem. Thermodyn.* **11**, 379 (1979).
- 17) たとえば, Y. Takahashi, H. Kadokura, H. Yokokawa, *J. Chem. Thermodyn.* **15**, 65 (1983).
- 18) M. J. Wheeler, *High Temp.-High Pressures* **4**, 363 (1972).
- 19) T. Suzuki, T. Tsuboi and H. Takagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 368 (1982).
- 20) Y. A. Kraftmarkher, *Zh. Prikl. Mekh. Tekh. Fiz.* **5**, 176 (1962).
- 21) 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.
- 22) E. A. S. Lewis, *Phys. Rev. B* **1**, 4368 (1970).
- 23) I. Hatta and A. J. Ikushima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 1995 (1981).
- 24) G. B. Kasting, K. J. Lushington and C. W. Garland, *Phys. Rev. B* **22**, 321 (1980).
- 25) K. J. Lushington, G. B. Kasting and C. W. Garland, *Phys. Rev. B* **22**, 2569 (1980).
- 26) P. R. Garnier and M. B. Salamon, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1523 (1971).
- 27) J. C. Southard, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3142 (1941).
- 28) T. B. Douglas and E. G. King (J. P. McCullough, D. W. Scott, ed.), “Experimental Thermodynamics” Vol. 1, p. 323, Butterworths, London (1968).
- 29) D. M. Wroughton, E. C. Okress, G. Comentz, P. H. Brace and J. C. R. Kelly, *J. Appl. Phys.* **23**, 545 (1952).
- 30) F. Grønvold, *Acta Chem. Scand.* **16**, 2216 (1972).
- 31) D. R. Fredrickson, R. Kleb, R. L. Nuttall and W. N. Hubbard, *Rev. Sci. Instrum.* **40**, 1022 (1969).
- 32) 崎山 稔, 熱測定 **10**, 22 (1983).
- 33) S. Tamura, T. Yokokawa and K. Niwa, *J. Chem. Thermodyn.* **7**, 633 (1975); 更に, エンタルピー測定法の文献として, 新実験化学講座, 基礎技術 1 熱・圧力, p. 186 (高橋洋一), および高橋洋一, 神本正行, 熱測定 **10**, 115 (1983) も参照されたい.
- 34) Ya. A. Kraftmakher, *High Temp.-High Pressures* **5**, 433 (1973).
- 35) I. Backhurst, *J. Iron Steel Inst.* **189**, 124 (1958).
- 36) I. Malinsky and F. Claisse, *J. Chem. Thermodyn.* **5**, 615 (1973).
- 37) R. A. Hein, P. N. Plagella and J. B. Conway, *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 291 (1968).
- 38) C. Affortit and J.-P. Marcon, *Rev. Int. Heutes Temper. Ref.* **7**, 236 (1970).