

# 少試料断熱型熱量計 (室温~600°C) の開発および合成 $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$ の熱容量測定

溝田 忠人\*, 石田 秀輝\*\*,  
進 博人\*\*, 草柳 雄次\*

(平成元年5月18日受理)

## Development of a Small Scale Adiabatic Calorimeter (Room Temperature to 600°C) and Heat Capacity Measurement of Synthetic $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$

Tadato Mizota, Mideki, E. Ishida, Hiroto Shin, Yuji Kusayanagi

A small scale adiabatic calorimeter usable for less than 2 g of sample has been developed in order to measure heat capacity or heat of transition of materials which are difficult to obtain sufficiently in amount for the measurement. The central part and the adiabatic shield part are constructed as small as possible to decrease the total heat capacity of the calorimeter. Sheath thermocouples of 0.5 mm outer diameter and sheath heaters were thus used for temperature measurement and for adiabatic control. A micro-computer system was used for the data acquisition and for setting working conditions. This system enables to measure heat capacities almost less than 1% in precision by using 1.8 g of sample. Measurement examples are given for heat capacities of NBS-standard alumina and synthetic  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$ .

### 1. はじめに

断熱型熱量計による熱容量の測定は、物質の熱力学諸関数を求める方法としてきわめて重要であり今世紀初頭から多くの研究者により行われている。その目的の多くが、物質の状態の解明に向けられた結果、絶対0度からの状態を研究するために主として室温以下の低温カロリメトリーの発達に結びつき、今日極めて高精確度のデータが得られている<sup>1)</sup>。一方、多くの研究者は測定の温度領域をさらに高温側へ拡張しようと努力を行ってきたにもかかわらず、高い温度領域におけるデータが今日なお不十分な状態にあることも認めざるを得ない。この

理由は主として熱量計を構成するセンサーを含む材料が高温では不安定な物が多く、低温カロリメトリーの技術がそのままでは高温領域の測定に適用できないことによる。また、低温カロリメトリーの高精確度なデータを支えたもう一つの側面は100-200gに及ぶ大量な試料を用いて測定が行われたことにもよる。低温断熱型熱量計のマイクロ化が成功し始めたのは最近になってからである<sup>2)</sup>。高温下では試料の分解、蒸気圧の上昇、化学反応の問題等、困難が多く、力学的・熱的・化学的にこれらに耐える容器・センサーの開発のみならず、高温では必然的に取り扱う熱エネルギーが大きくなるので、測定系への雑音対策、熱伝導、熱輻射、対流対策にも配慮が難しくならざるを得ないと思われる。

高温での断熱型熱量計を用いた熱容量測定は Sykes (1935)<sup>3)</sup>, Sykes and Jones (1936)<sup>4)</sup>, Moser (1936)<sup>5)</sup> 等によって、温度に対して不連続な測定として始められ、後に Awbery and Griffiths (1940)<sup>6)</sup>, 長崎・高木 (1948)<sup>7)</sup> 等により連続測定が行われるようになった。初期は手動による断熱制御であったが、平原 (1951)<sup>8)</sup>, West and Ginnings (1957)<sup>9)</sup> による自動化の努力がなされている。その後、West and Ginnings (1958)<sup>10)</sup>,

\* 山口大学工学部資源工学科：宇部市常盤台2557

〒755

Department of Mining and Mineral Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University, Ube 755

\*\* 株式会社 INAX：常滑市鯉江本町 〒479

Inax Corporation, Ceramic R & D Division, 3-6 Koiehonmachi, Tokoname, Aichi 479

Backhurst (1958)<sup>11)</sup>, Stansbury *et al.* (1959) (精度 0.5%)<sup>12)</sup>, Solomons and Cummings(1964)<sup>13)</sup> 長崎他 (1966)<sup>14)</sup>, Grønvd (1967)(精度 0.3%)<sup>15)</sup> 等により多くの断熱型熱量計の報告がある。また、二重断熱容器を備えた装置として、O' Neal and Gregory (1959) (精度 1-2%)<sup>16)</sup>, 山本他 (1966)<sup>17)</sup>, Sale (1970)<sup>18)</sup> 等がある。比較的少量の試料で測定可能な装置の報告は Naitou *et al.* (1974)<sup>19)</sup> が約 7g のアルミナの熱容量を 1000K まで確定 2% 以内で測定した。この装置は 3-10g の試料で測定可能であり供給する電力をコントロールして昇温速度を一定にするよう設計されており adiabatic scanning calorimeter と呼ばれている。Inaba (1983) は 70-700K の温度領域で測定できる真空断熱型熱量計を開発し、NBS 720 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 約 20g を用いて精度 0.2% 以下の測定を行っている。この装置はこれらの温度領域で現在最も高精度のものである<sup>20)</sup>。

本報告の断熱型熱量計は最初鉍物の熱測定を目的に、溝田他 (1983)<sup>21)</sup> により開発されその後改良を加えられているもの<sup>27)</sup>で、後述するように現在なお開発途上のものである。鉍物や合成無機化合物の多くは試料が極めて少量しか入手できないことが多く、また、高温熱測定においては一度測定を行うと分解・変質等が生じ、繰り返して測定できない場合が多い。従って、できるだけ少ない試料で測定することが不可欠である。このため、熱量計本体中心部を小型化しその熱容量を小さくする必要があった。また、できるだけ多くの情報を短時間に収集するために、測定の自動化を行った。

## 2. 装置

### 2.1 熱量計本体部

熱量計中心部 (カロリメーター部) はこれまでの試作の過程で、小型化と作製の技術的問題点とのかねあいから試料容器容量を 2.6 cm<sup>3</sup> とし、Pt-Rh10% 合金を主として用いた。Fig. 1 に本熱量計本体を示す。ヒーター線は外径 0.5 mm の Philips 製 Inconel シースヒーターを用い Fig. 2 に示すように縦巻とした。ヒーター線からの電力リード線および電圧測定リード線の引出しは芯線に 0.2 mm Ni 線を直接溶接した。リード線引出し部および溶接部はセラミック・セメント (Sauereisenn cement) を用いて絶縁すると同時にシース絶縁材の MgO 粉末の固定を行った。Ni リード線はセラミック細管で絶縁した。ヒーター線の配置は Pt-Rh ボビンの内側に図に示すようにできるだけ均熱化が図られる様にヒーター線密度を考慮して取り付け Ni 細線を用いてボビンと固定した。ヒーターの室温に於ける抵抗値は室温で約 23.3 Ω であった。ヒーター線の内側はニクロム箔 (0.1 mm) を円

筒状に挿入し、試料容器との密着性を高めた。測温用熱電対は 0.5 mm Philips CA-シース熱電対 (シース材は Inconel) を試料容器の底から 2 対挿入出来るようにし

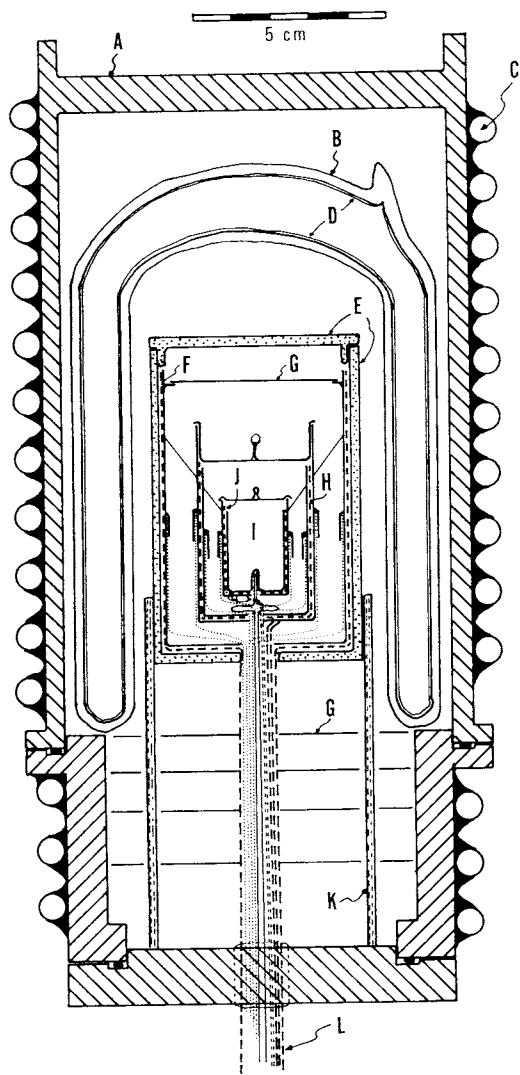


Fig. 1 Main part of the adiabatic calorimeter. A: outermost brass container; B: fused quartz vacuum jar; C: water cooling pipe (Cu) soldered with the container; D: silver plating; E: outer adiabatic shield made of wollastonite-nepheline ceramics; F: outer adiabatic control heater; G: nickel-chromium alloy thin plate for thermal shielding; H: inner adiabatic control heater; I: sample container (2.6 cm<sup>3</sup>); J: calorimeter heater; K: alumina pillar; L: lead-in wires for thermocouples and heaters.

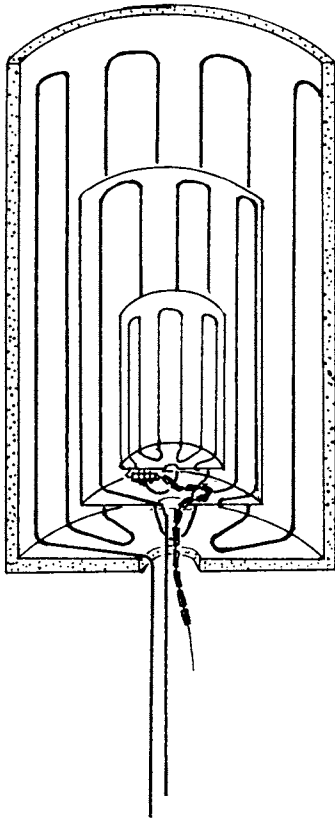


Fig. 2 Pattern of sheath heater winding. The calorimeter heater is made of an Inconel sheath heater, 0.5 mm od, placed inside of the calorimeter bobbin which is made from Pt-10%Rh alloy. Inconel sheath heaters (both 1 mm od) are used for the inner and outer adiabatic shield and placed inside of individual cylinder. The inner adiabatic heater is sandwiched with two Pt-10%Rh cylinders with bottoms. The outer heater is located between a ceramic cylinder and a nickel-chromium thin plate.

た。このカロリメーター部ボビンは内側断熱容器内にW-細線を用いて吊り下げ、下部は熱電対線で固定したことになる。内側断熱容器は2重のPt-Rh容器からなりその間に外径1mmのシースヒーターをFig. 1Hに示すように取り付け均熱化を図った。外側断熱容器はnepheline-wollastoniteセラミックの施盤加工により精度良く加工された容器を用いFig. 1Eに示す形状とし、内側にシースヒーター線を取り付けその内側にニクロム箔を挿入した。

熱接触を良くするため断熱制御用熱電対（0.5 mm シース）はヒーターボビンの外側、内側断熱容器の外および内側にPt-Rh管（内径0.8 mm、長さ約8 mm）の一端をつぶしてスポット溶接した下向きのポケットを付け、その中に差し込んだ。このような工作は熱量計全体の熱容量を減らし、温度分布を良くする目的で行った。外側にセラミックを用い、ヒーター線を断熱容器の内側ないし金属円筒の間に取り付けたのもそのためである。これら全体に、内側に銀メッキ（Fig. 1 D）した熔融石英製真空ジャー（Fig. 1 B）をかぶせ、その内側は水冷銅管（Fig. 1 C）を溶接した真鍮の耐真空容器である（Fig. 1 A）。測定はN<sub>2</sub>雰囲気約0.1気圧下で行い、測定中気圧を一定に保つため本体の約50倍の内容積を持つ50 l圧力バッファーを取り付けた。窒素ガスは約400℃に加熱したCu細片を入れたカラムを経由して酸素を除き熱量計に導入する。必要に応じてCuは水素還元して再生する。

## 2.2 断熱制御部

カロリメーター外側、各断熱シールドそれぞれに取り付けた熱電対の起電力差を自作の増幅回路およびPID回路<sup>21)</sup>によって変換し断熱制御信号として内側（自作電源）および外側断熱シールド用電源（菊水可変直流電源 PAD 55-6L）をコントロールする。これにより各シールドとカロリメーター間の温度差を0.01 K 以下にコントロールすることが出来た（Fig. 3）。

## 2.3 電力測定および温度測定部

カロリメーターへの電圧の供給は5Vの安定化電源から目的に応じて外付け抵抗（Fig. 4 PRR）で降圧し供給する。ヒーター線両端および直列に結線した1Ω標準抵抗（YHP-2792）の両端の電圧を測定することにより電力を測る。温度測定は測温用の2対の熱電対を直列につなぎ測定した。電位測定はYHP-2501A 高精度デジタル・マルチメーター（6 1/2桁）により行った。外付け抵抗の選択およびデジタル・マルチメーターのデータ収集はNEC PC-8801MR2MK マイクロコンピュータを用い、データの選択はHP-3488A スイッチ・コントロールユニットによりGP-IBバスを用いて行った。電力および温度測定システムの概要をFig. 4に示す。

## 3. 測定方法

この装置の測定モードは連続加熱測定と断続加熱測定との2つである。熱容量を連続的に測定する場合、特に相転移を含む温度領域の連続的な熱異常プロファイルなどを測定する場合には前者のモードを用いる。この装置では試料とその周辺部の熱容量が小さいので熱平衡に達する時間が短く、かなり速い昇温速度（試料によっては1 K/min）による測定が可能である。熱容量の絶対値を正

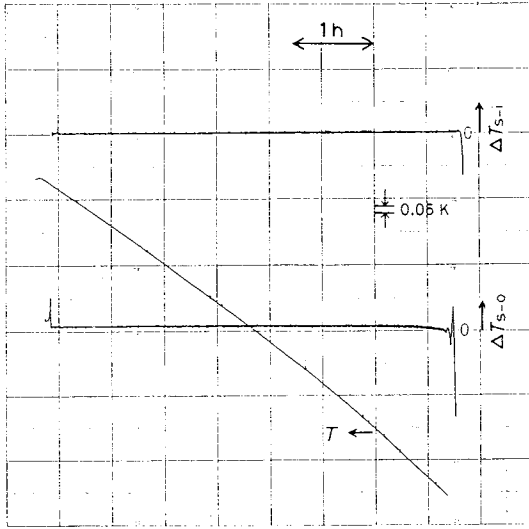


Fig. 3 A profile of adiabatic control in continuous heating mode from room temperature to 330°C. T: sample temperature;  $\Delta T_{s-i}$ : temperature difference between the calorimeter bobbin and the inner adiabatic shield;  $\Delta T_{s-o}$ : temperature difference between the bobbin and the outer shield.

確に測定する場合もしくは熱平衡に時間がかかる試料の場合には断続測定モードを用いている。測定プログラムは全てBASICで書いた。

### 3.1 連続加熱測定モード

このモードでは熱平衡が十分達成されていることを確かめるため昇温速度を変化させた複数の測定を行い、熱平衡状態が達成されているかどうかを確認すべきである。一定の電力を供給しながら電力、温度および時刻を連続的に測定する。試料名、測定条件等を入力した後、供給電力測定のため標準抵抗による電圧降下 ( $V_R$ ) およびヒーター線による電圧降下 ( $V_H$ ) を測定し、次に5s間隔で温度測定用熱電対の起電圧 ( $V_R$ ) を5回測定しフロッピディスクに記録しプリンターに書く。これを指定した温度に達するまで繰り返す。データ処理は次のように行っている<sup>22)</sup>。

- 1) 熱起電力を IPTS-68 の CA-熱電対起電力表により 50K おきに 2 次曲線近似した式を用いて温度に変換する。電力 (P) は  $P = V_H \cdot V_R / R_R$  (J/s) によって計算する。ここに、 $R_R$  は用いた標準抵抗の抵抗値で 20°C において 0.99999Ω である。これらの値および測定時刻 (t) を用いて指定する温度間隔 (たとえば 5 K) における電力-時刻の 1 次式、温度-時刻の 2 次近似式 (熱異常のない場合には 1 次式) を計算し、指定した温度における電力 P および昇温勾配  $dT/dt$  を

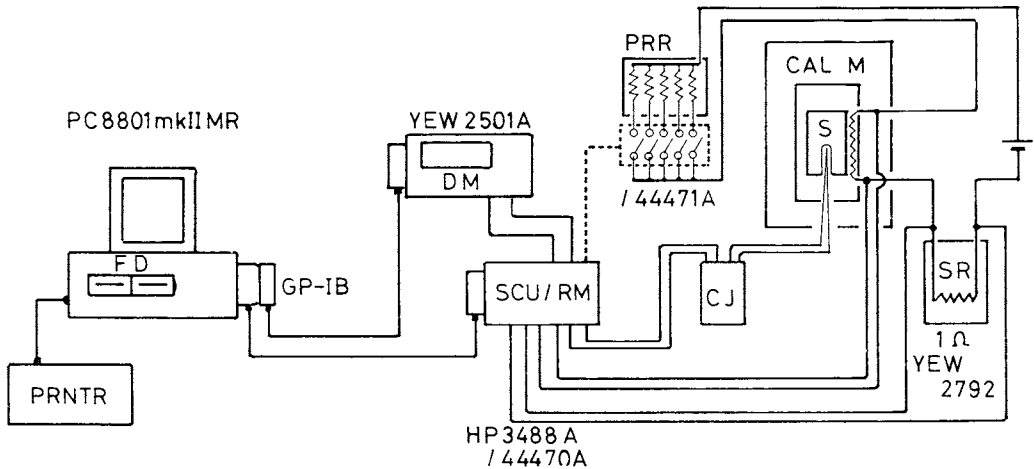


Fig. 4 Data acquisition and electric power adjusting system of the adiabatic calorimeter. CJ: ice-cold junction pot; SCU/RM: scanner with relay-multiplexer, PRR: power regulation resistance-array controlled by a HP4471A board in the SCU, DM: digital multimeter, SR: standard resistance (1 ohm).

求める。

2) 空容器を用いた2回の同様な測定からそれらの温度における熱リーク量および空容器の熱容量を求めることが出来るので、これと試料を入れた場合の測定とを用いて試料の熱容量を求めることが出来る<sup>21, 22)</sup>。

### 3.2 断続加熱モード

本装置では中心部の熱容量を小さくした結果熱平衡に達する時間が速く、ヒーター電力のON-OFFを行っても大きなオーバーシュート等が起きないので、断続加熱測定が可能となった。

測定温度を低温から高温側へ順次指定し測定を開始する。時間短縮のため指定温度に達するまで大きな電力で加熱する。指定温度の手前約2KでヒーターをOFFとし熱平衡を待つ。温度を測定しながら一定温度に十分なった後ヒーターONとし測定に必要な電力を供給する。温度、電力、時刻を測定しながら、測定点の約2K上の温度まで加熱しヒーターをOFFする。一定の平衡温度が得られるまで待つ、その温度における測定を終わり、さらに高温側の測定へと進む。これを繰り返して一連の測定を行う。従って、この例では各測定温度付近で約4Kの間の平均熱容量が求められることになる。温度測定にCA熱電対を用いているので、数Kの温度幅を持たせて測定しないと現状では熱容量の測定精度が十分に得られない。これらの操作は全てマイクロコンピューターにより行われる。

## 4. 測定結果

### 4.1 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NBS-Standard Reference Material 720)を用いた熱容量測定

Run 1においては後述の wittichenite の熱容量測定の精度を確かめる目的で、NBS標準試料α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ペレット1.8744gを用いて室温から約320℃までの熱容量測定を行った。測定は連続加熱および断続加熱両方のモードで行った。この測定においては電力測定の値を直接用いて熱容量を計算すると熱容量推奨値<sup>23)</sup>と比較して約4-7%系統的に大きな値が得られた。この原因を検討した結果ヒーター線両端から引き出したリード線(Ni細線および銅リード線)の抵抗値による電圧降下および熱リークによるドリフトを補正する必要があることが分かった。各温度におけるα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の熱容量実測値Cp(obs)と標準値Cp(r)の差を標準値に対する百分率で表し温度に対してプロットしたものがFig. 5に示してある。このプロットから最小2乗法によって求めた直線近似式から下に示す系統的ドリフトの補正式を求め実験値の補正を行った。

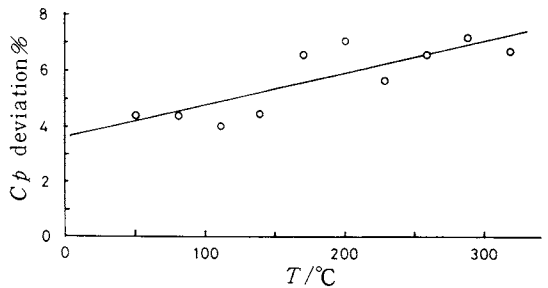


Fig. 5 Deviation (%) of measured heat capacities from the recommended values. The 1st order regression line indicates systematic over-estimation of the heat capacity measured and gives correction amount for the values obtained by means of the calorimeter. The figure was made by using the data in Table 1.

$$Cp(\text{corrected}) = Cp(\text{obs}) / (1.15671 \times 10^{-4} \times T + 1.035274)$$

ここでCpはJK<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>、Tは℃を単位として表わした数値である。この補正により断続加熱モードにおいては推奨値との差は、ほぼ1%以内に納まることが分かった。補正後の値、標準値、偏差およびその標準値に対する百分率の値をTable 1に示した。これらの値をFig. 6に示した。連続加熱モードにおいては幾分ばらつきが大きくなった。

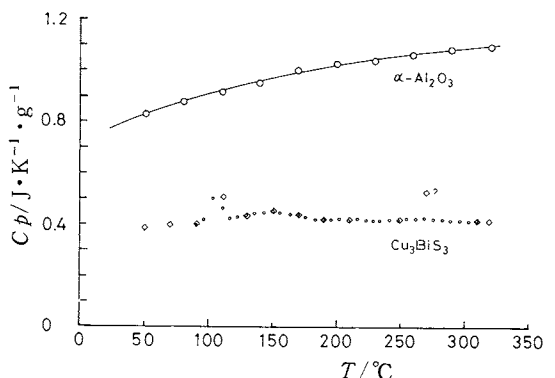


Fig. 6 Heat capacities of α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and synthetic Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub>. The solid line for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is drawn with the recommended value by NBS. Data from two independent measurements for Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> coincide perfectly except for an unusual data and a value on transition temperature zone at about 110°C. The numerical data are listed in Table 1 and 2.

Table 1 Specific heat capacity of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (NBS Standard Reference Material 720), sample weight measured: 1.8744 g (Run 1) and 1.8127 g (Run 2), RV: from recommended value of  $C_p$  by NBS, TW: this work

$T/^\circ\text{C}$	$C_p/\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$		Diff.	
	RV	TW	RV-TW	%
<b>Run 1</b>				
51.21	.8270	.8291	-.0021	.25
81.19	.8781	.8774	.0007	.08
111.31	.9222	.9148	.0074	.80
139.54	.9576	.9511	.0065	.67
170.35	.9911	1.0010	-.0099	1.00
200.21	1.019	1.030	-.011	1.08
229.99	1.043	1.038	.005	.48
259.38	1.064	1.065	-.001	.09
288.56	1.083	1.085	-.002	.18
319.90	1.100	1.095	.005	.45
<b>Run 2</b>				
100.78	0.9076	0.9030	.005	.51
199.44	1.018	1.030	-.012	1.18
299.34	1.089	1.093	-.004	0.37
349.28	1.115	1.115	.000	0.00
399.17	1.136	1.138	-.002	0.18
448.88	1.154	1.147	.007	0.61
498.79	1.170	1.163	.007	0.60
548.47	1.184	1.196	-.012	1.02
597.94	1.196	1.206	-.010	0.84

Run 2では、より高温の100–600°Cにおける熱容量測定を1.8127gの $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 試料を用いて断熱加熱法で行った。この場合は断熱制御においてRun1より熱リークを減らすようにオフセット調整を変え、この温度領域での系統的ドリフトを1–4%に抑えることが出来た。ドリフト補正を行った後、ほぼ1%の誤差で測定可能ながことが分かった (Table 1)。

4.2 合成 wittichenite ( $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$ ) の熱容量測定

wittichenite (閃着塩鉱) は高温で固体電解質の性質を示す物質として注目されている。結晶構造は Mazat (1972)<sup>24)</sup> および Kocman and Nuffield (1973)<sup>25)</sup> によって西ドイツ Wittichen 産の天然鉱物試料を用いて解析され、空間群  $P2_12_12_1$ 、後者による格子定数は  $a=7.723$ ,  $b=10.395$ ,  $c=6.716\text{\AA}$  である。Makovicky (1983)<sup>26)</sup> は合成 wittichenite の高温 X 線回折により相転移メカ

ニズムの研究を行なった。118.5°Cにおいて空間群  $P2_12_12_1$  を持つ低温型から  $c$ -軸方向に変調を持つ  $Pn2_1a$  もしくは  $Pnma$  構造に転移する。その変調周期は118.5°Cにおいて $\sim 3.14c$ から190°Cで $2c$ , 191°Cで変調のない  $Pnma$  構造に変わるとされている。構造中のCuの分布は約135°C以上で再配置が起こり、それによるイオン電導、固体電解質の性質が現れるものと推定される。

本報告では熱容量測定によって、これらの相転移に伴う熱的性質を求めめることを目的に実験を行った。試料の合成は次のように行った。試薬 (Cu: ナカライテスク 99.9%, Bi: 同 99.999%, S: 半井化学 99.999%) を化学量論組成  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$  に秤量し、透明石英ガラス管内に1本につき1gを真空封入し、600°Cまで徐々に加熱し、600°Cで6h熔融・反応させる。次に500°Cまで冷却し72h保持することによって、固相反応により均質化を行い、その後、24hかけて室温に徐冷した。不純物のないことを粉末X線回折により確認した。

熱測定は断熱加熱モードで2回、連続加熱モードで1回320°C迄測定した。試料の量は前者が1.8802 および1.9082g、後者が1.9541gを用いた。連続加熱モードにおける供給熱量は約35mJ/sで行った。2つの試料に関しても独立な測定はよく一致している (Fig. 6 および Table 2)。しかし連続加熱モードにおいては5–10%程度熱容量が小さくなった。この理由はこの場合44mJ/sと供給熱を大きくした結果昇温速度が速くなり、熱平衡が保てなかったとも考えられるが、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を用いて連続加熱測定した場合、試料の熱容量が約2倍も大きいにもかかわらず、昇温速度を同程度に変えても熱平衡が保たれていたことから、witticheniteは固体電解質的性質を持つために連続加熱モードでは熱平衡状態が追いつかず、熱容量の低い値が得られたものと思われる。断熱加熱測定結果によると、90°C付近から1次転移的な熱容量の発散が見られ、120°C付近から引き続いてなだらかな熱異常の高まりが見られ、150°C付近で極大を持ち250–300°Cの間にも小さいなだらかな高まりがあるように思われる。高温X線の1次転移が118.5°Cという結果と比較すると30K近く転移開始温度が低くピーク幅が20K以上と広いことはさらに検討すべき問題である。イオン電導性を示すとされる135–230°C付近には、なだらかな熱異常が対応している。

5. おわりに

本装置は最初から数えると4号機になる<sup>21), 27)</sup>が、まだ不十分な点も多い。特に2号機において起こったトラブルについては本機においても抜本的な改良をするに至っていない。この問題点とは、カロリメーターのシース・

Table 2 Specific heat capacity of synthetic Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub>  
Run 1: 1.9082 g, Run 2: 1.8802 g

Run 1		Run 2			
T/°C	C <sub>p</sub> /J K <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	T/°C	C <sub>p</sub> /J K <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	T/°C	C <sub>p</sub> /J K <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>
51.47	.3856	91.42	.3959	202.64	.4219
71.06	.3979	97.28	.4194	209.73	.4140
91.28	.4038	104.33	.4993	217.49	.4272
111.63	.5033	111.57	.4628	223.70	.4175
130.29	.4326	117.57	.4216	229.85	.4165
150.36	.4518	123.67	.4293	235.99	.4153
170.19	.4360	130.18	.4396	242.14	.4187
189.95	.4284	137.06	.4410	249.49	.4167
209.86	.4172	144.49	.4468	255.62	.4218
229.88	.4180	150.27	.4463	262.94	.4217
249.61	.4196	156.60	.4417	269.56	.4231
269.55	.5247*	164.22	.4389	276.27	.4205
289.74	.4201	170.03	.4389	283.58	.4193
310.05	.4157	176.55	.4297	289.60	.4164
329.39	.4160	183.94	.4288	296.85	.4152
		189.86	.4204	302.87	.4112
		196.39	.4182	309.83	.4101

\* Considered to be an unusual datum brought from an accidental error of measuring system.

ヒーター芯線からのリード線の引出し部付近で生じた短絡であり、おそらく、シースと芯線またはNiリード線の短絡と思われる。0.1-0.2 mm径のNiリード線とニクロム線からなるヒーター線の溶接はそれ自体困難な作業であるが、溶接後セラミックセメントで固定してある。長期に渡って真空操作や試料の出し入れの振動に耐える強度にすることは偶然にたよるしかないのが現状であり、溶接のし易さや酸化などによる劣化・断線を避ける方法について現在有効な手段を持たない。また、セラミック・セメントもアルカリによるイオン電導が高温で生じる可能性がある。シース・ヒーターにこだわるのは、それが細く熱容量が小さいのでマイクロ化のために最も適した材料であると考えからである。このため次のようなものが開発されることを期待している。

- 1) 外径0.5 mm以下のシース・ヒーターにおいても1 mm以上の太さのシース・ヒーターと同様にZr-Cu塗布等の長いシース・リード線部をつけること。
- 2) このようなリード線部が困難としても、外径0.5 mm以下で白金芯線を持つシース・ヒーターが開発されれば、溶接なども楽にでき長期に安定に使用できると思われる。
- 3) 比較的熱伝導のよいセラミックでヒーター・ボビン

を作り白金箔等のヒーターをエッチング技術によりその表面に作る。

- 4) エッチングによってPt箔をカロリメーター表面に配置できれば抵抗温度計としても使用できる可能性があり、熱容量の測定誤差の大部分を負っている温度測定の改善につながる。この場合もリード線およびその溶接の問題があるので、

- 5) Ni細線を芯線に持つシース・リード線（0.5 mm以下）があると極めて便利であろう。

第2号機でも600℃まで測定を行うことができたが<sup>28)</sup>、断熱シールド用の金属薄膜（ステンレス）の酸化等が激しく、数回の測定の後、前述のトラブルを生じ作り代えなければならなかった。本機では熔融石英ジャーを用い金属シールドとしてはニクロム箔にしたので、酸化等の問題は700℃程度までは基本的に解決されたと考えているが今後測定温度をさらに上げて行く予定である。また、データ収集システムなど熱量計中心部を除いた部分の問題点は基本的に解決済みと考えられる。

謝辞 本装置の最初の試作においては現日鉄鉱業株式会社、田中宏史氏に負うところが大きい。また、昭和60-63年に行われたマイクロカロリメーターの開発総合研究（大阪大学、菅 宏教授代表）の過程で多くの方々から有

益な助言を得た。併せてここに感謝します。

## 文 献

- 1) 菅 宏, 熱測定 **11**, 30 (1984); *ibid* **11**, 81 (1984)  
徂徠道夫, 松尾隆祐, 熱測定 **11**, 199 (1984).
- 2) T. Matsuo, H. Suga, *Thermochm. Acta* **88**, 149 (1985).
- 3) C. Sykes, *Proc. Roy. Soc.* **A148**, 422 (1935).
- 4) C. Sykes, F.W. Jones, *J. Inst. Metal.* **59**, 257 (1936).
- 5) H. Moser, *Physik. Zeit.* **37**, 737 (1936).
- 6) H.A. Awbery, E. Griffiths, *Proc. Roy. Soc.* **A174**, 1 (1940).
- 7) 長崎誠三, 高木豊, 応用物理 **17**, 104 (1948).
- 8) 平原栄治, 応用物理 **20**, 278 (1951).
- 9) E.D. West, D.C. Ginnings, *Rev. Sci. Instrum.* **28**, 1070 (1957).
- 10) E.D. West, D.C. Ginnings, *J. Res. NBS* **60**, 309 (1958).
- 11) I. Backhurst, *J. Iron Steel Inst.* **189**, 124 (1958).
- 12) E.E. Stansbury, D.L. McElroy, M.L. Dicklesimer, G.E. Elder, R.E. Powel, *Rev. Sci. Instrum.* **36**, 121 (1959).
- 13) C. Solomons, J.P. Cummings, *Rev. Sci. Instrum.* **35**, 307 (1964).
- 14) 長崎誠三, 前園明一, 市橋正彦, 坂本武明, 工化誌 **69**, 1631 (1966).
- 15) F. Grønvold, *Acta. Chem. Scand.* **21**, 1965 (1967).
- 16) H.E. O'Neal, N.W. Gregory, *Rev. Sci. Instrum.* **30**, 434 (1959).
- 17) 山本明, 丸田道夫, 大浦伸, 工化誌 **69**, 1640 (1966).
- 18) F.R. Sale, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **3**, 646 (1970).
- 19) K. Naitou, H. Inada, M. Ishida, Y. Saitou, H. Arima, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **7**, 464 (1974).
- 20) A. Inaba, *J. Chem. Thermodyn.* **15**, 1137 (1983).
- 21) 溝田忠人, 田中宏史, 藤井雄二郎, 島敬史, 鉱物雑 **16**, (特別1), 39 (1983).
- 22) 溝田忠人, セラミックス **20**, 388 (1985).
- 23) D.A. Ditmars, T.B. Dougras, *J. Res. NBS-A, Phys. Chem.* **75A**, 401 (1971).
- 24) E. Mazat, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* **18**, 312 (1972).
- 25) V. Kocman, E.W. Nuffield, *Acta Cryst.* **B29**, 2528 (1973).
- 26) E. Makovicky, *J. Solid State Chem.* **49**, 85 (1983).
- 27) E.H. Ishida, H. Shin, T. Mizota, *Iterceram.*, [6], 30 (1988)
- 28) T. Mizota, 14th General Meeting of the Int. Mineral. Assoc., abstract, 174 (1986).