

## 日本熱測定学会主催講演会 「高温カロリメトリーの新展開」報告

標記講演会が日本化学会、固体イオニクス学会、固体化学の新しい指針を探る研究会との共催のもと、1992年12月7日(月)13:00~17:00 東京工業大学百年記念館に於いて開催された。本講演会は、最初オストロ大学(ノルウェー)の Senior Lecturer である Dr. Svein Stølen 氏の来日を機に計画されたが、同氏が高温カロリメトリーの世界的権威である Fredrik Grønvold 教授と共に優れた成果を挙げておられることから、我が国でも御活躍中の研究者にお集まりいただき、新展開を見せておりこの分野の動向を探り、さらなる発展を期して開催されたものである。以下プログラムに従って、講演者の承諾を得てその要旨を記させていただく。

### 1. Adiabatic high-temperature calorimetry for the investigation of slow exothermal phase transformations

(Svein Stølen: Univ. Oslo, Norway)

Ni - B - (Si) 系 metallic glass における緩和現象について、断熱カロリメトリーによる熱力学的研究の最新の成果が紹介された。1050K でも  $1\text{mK} \cdot \text{min}^{-1}$  以下の条件下で、非常に遅い緩和過程が定量的に検出され、断熱法の偉力が示されたが、圧巻はその実験なかんずく手作りの装置の紹介にあった。断熱カロリメトリーに関しては、世界的に信頼できる市販の装置が皆無であることは周知の事実であるが、高温用白金抵抗温度計についても信頼できるものがないことから、同氏らは高純度白金ワイヤを細いセラミックス管に巻き付けて白金抵抗温度計を自作し、ITS - 90 に従った校正も行っている。また DSC のような動的手法では、決して本格的な熱力学研究は行えないことが強調された。

### 2. 高温熱容量測定法の最近の進展と問題点

(松井 恒雄: 名大・工)

金属やセラミックス材料の 1000K 以上の高温域での熱容量を測定するために最近開発された 3 種類の測定法、1 トリプル方式高温示差走査法、2 レーザーオートクレーブ法、3 投下型高速冷却法が紹介された。高温域であることによる種々の問題点が指摘された。新材料開発には信頼できる熱物性データが不可欠であるにもかかわらず、未開拓の状態にあるこの分野で、とりわけ従来の温度を凌駕す

る高温域での装置開発研究において、日本が世界をリードしていることが示された。

### 3. 固体電解質におけるイオン運動と熱容量測定

(川路 均: 東工大・工材研)

燃料電池やガスセンサーなどへの応用が期待される、いわゆる固体イオニクス材料におけるイオン運動と相転移現象については未知の部分が多いことが指摘され、最新の熱力学的研究の成果が紹介された。 $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  が相転移現象を示すのに対し、同形の  $\text{Rb}_x\text{Cu}_{16}(\text{I}, \text{Cl})_{20}$  は相転移を経ずに超イオン導電体となることについて、その機構の解析が示された。また 2 次元構造を持つ混合導電体 ( $\text{Ag}, \text{Cu}$ )  $\text{CrS}_2$  の最新データが紹介された。

### 4. 金属硫化物の高温カロリメトリー

(日野出 洋文: 東工大・工)

2, 3 元系遷移金属硫化物の相状態図に基づき、自作の双子伝導型カロリメーターを用いた研究が紹介された。測定は燃焼法、浸出法、落下法に大別される。Ta - S 系では、3 角柱配位が 8 面体配位よりエネルギー的に安定であることが実証され、銅シェブレル相化合物については、銅が占める各サイトの占有率やエネルギー差が得られ、構造安定性に関して理論的計算と対比して詳細な熱力学的解析が示された。

### 5. 高温燃料電池材料としての $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ の熱物性

(酒井 夏子: 化技研)

高効率発電が期待される固体電解質燃料電池の異種セラミックス接合部の熱的障害を避けるため、1 インターコネクト材料に熱伝導率の大きい材料を用いる、2 電解質とインターコネクトの熱膨張係数を合わせる、の 2 つの観点から、有望視されている標題の材料の熱容量、熱拡散率、熱膨張率を測定し、詳細な検討を行った結果が示された。また複合酸化物の高温熱測定における問題点が指摘された。

以上の講演はいずれも極めてよく整理され、効果的な質疑応答が行われた。師走の忙しい時期であるにもかかわらず、40 名の出席者を数え有意義な会であったと言える。とくに若い世代の方々の参加が目立ち、将来の研究の発展が期待されたことは大きな収穫である。

(世話人: 阿竹 徹、横川晴美)