

第19回熱測定ワークショップ

高温化学熱力学の本格的展開を目指して

—熱力学関数の導出手段とデータの取り扱いについて—

1. EMF法による熱力学データ導出

片山 巖

1957年の安定化ジルコニア固体電解質起電力法を用いた先駆的な材料の熱力学的性質の研究¹⁾以来、高温における酸化物をはじめとする化合物や合金の熱力学データが蓄積されてきた。各種の固体電解質の特性に適した利用方法を選ぶことにより、より信頼性の高いデータが得られる。固体電解質を用いた実験について、10年前に“基礎研究への応用例”としてまとめた²⁾が、原理的には当時ですでにほぼ完成された測定方法となり、現在もあまり大きくは変わっていない。セラミックス製造技術の進歩により固体電解質の特性がよくなり、取扱いも容易になっている。実験上の問題点、注意すべき点については筆者らの解説、集録など³⁾で多くの論文とともに列挙しているので参照されたい。ここでも項目をあげることにする。またPratt教授の優れた集録⁴⁾も文献リストとして非常に有用である。

起電力法のみでなく、電量滴定法を用いると測定極の組成を調整できるので、連続的に多くの組成の合金についての測定ができるという利点がある。実験を行う場合、1) 固体電解質の選定：イオン輸率、電極との反応性、測定温度、測定種の化学ポテンシャル、2) 電極、参照極の問題：固体電解質と電極の接触、固体電極の粒度、試料の均一性(攪拌)、3) 起電力の大きさ(固体電解質の透過度、セルの抵抗と電位差計の内部抵抗)、4) 電極リード材(特に液体極について)、5) 平衡起電力の決定(E:Tプロット、分極の回復、測定温度の変化の順序)、5) 装置(炉の温度分布と均熱帯、デッドスペースの極小化、電磁場の影響除去、不活性ガスの浄化、セルの分室化などに関する情報、工夫

が重要である。

これらは安定化ジルコニア、トリア基固体電解質、CaF₂、β-アルミナなどいずれの固体電解質を用いる場合にもあてはまる事項である。

希土類元素は原子半径、電気陰性度ともに狭い範囲内の値をとるため、その他の元素との合金化に際し、類似の状態図となる。またハロゲン化物のエリングラム図では周期率表の順序に並び⁵⁾、ほかの元素にくらべて、安定であるため起電力法が適用できる。CaF₂はさらに安定で、希土類元素を含む合金系の測定に利用されている。データベースの立場からこれらに関する測定結果を眺めると、フッ化物の生成自由エネルギー⁶⁾、生成熱などの値はそれぞれのデータブック内での整合性はよくても比較するとかなりの不一致がみられ、これらの基礎的データからの再検討を要する系が数多くある。同様の結論が希土類元素を含む化合物の熱力学的諸量にもあてはまり、熱量計によって得られた生成熱のみならず、起電力法による結果を含めるとさらに不一致の程度が大きい系が少なくない。実験の困難さを示す1例であるが、起電力値の温度依存性からΔHを導出するには温度巾をかなり広くとる必要がある。これらの研究例とデータは筆者ら⁷⁾が集録しているので参照されたい。

最近の研究例としてSi(l)中の酸素活量測定用セルの構成、Zn-Cd-Te系のZn-Te、Zn-Cd、ZnTe-CdTe合金の活量測定結果、Zn-Al(l)合金用Alセンサーの開発状況など、起電力法に関連した事項、低温用固体電解質としてLaF₃+SrF₂がとりあげられていることなどを、従来の測定方法から導かれる熱力学的量の求め方とともに説明した。

文 献

- 1) K. Kiukkola and C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* **108**, 379 (1957).
- 2) "固体電解質センサーの基礎研究への応用", 片山ら, 日本金属学会会報 **24**, 630 (1985).
- 3) "固体電池起電力法による合金および酸化物の熱力学的研究", 片山ら, 日本金属学会会報 **26**, 528 (1986); "酸化物の熱力学的性質の研究の現状", 片山ら, 高

Iwao Katayama: Measurement of Thermodynamic Properties of Materials by EMF Method

大阪大学工学部: 〒565 吹田市山田丘2-1

Osaka Univ., 2-1 Yamadaoka, Suita 565, Japan

温学会誌 16, 189 (1990); "起電力法による合金、化合物の熱力学的研究", 片山, 熱測定 17, 32 (1990); "酸化物系セラミックスの熱力学的性質の研究", 片山ら, 高温学会誌 17, 275 (1991) .

- 4) J.N. Pratt, *Met. Trans. A* 21A, 1223 (1990) .
- 5) Thermochemical Data of Pure Substances, Ed. by I. Barin, VCH Verlagsgesell. mbH, Weinheim (1989) .
- 6) A.P. Bayanov, *Russ. Chem. Rev.* 44, 122 (1975); G.K. Johnson *et al.*, *J. Chem. Thermodyn.* 12, 125 (1980) .
- 7) 片山ら, *Metall. Rev. MMIJ* 9, 51 (1992); 熱測定 21, 81 (1994); 希土類 25, 19 (1994) .

2. 熱量測定による熔融 III - V 族合金の熱力学諸量の導出

板垣乙未生, 山口勉功*

水平ブリッジマン法や液体封じ引き上げ法などのバルク結晶の成長法および液相エピタキシャル成長法などにおいては、液相線などの状態図データや合金融体の活量、蒸気圧などの熱力学データが重要である。しかしながら、リン、ヒ素、アンチモンを含む III-V 族合金系では、高温において、これら V 族元素の中濃度、高濃度域における解離圧が非常に大きく、また蒸気種も複雑であるため、起電力法や蒸気圧法などの常用法を用いて活量を測定することが困難である。このような理由により、化合物の融点を越えるような高温および V 族元素の中、高濃度域における III-V 族 2 元系融体に関する熱力学データは極めて少なく、リン系およびヒ素系に関する報告例は存在していない。著者らは、密閉容器を用いた熱量計の手法により熱力学諸量を導出することができる熱力学解析法¹⁾に着目し、Ga-P²⁾、In-P²⁾、Ga-As³⁾、In-As³⁾、Al-Sb⁴⁾ 2 元系に適用を試み、III-V 族 2 元

Table 1 Coefficients for excess Gibbs energy of mixing for the liquid III-V alloys.

$$L^{(v)} = A^{(v)} - B^{(v)}T + C^{(v)}T(1 - \ln T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

System	v	A ^(v)	B ^(v)	C ^(v)
Ga-P	v=0	-178924	-774.42	105.400
	v=1	-187703	-969.32	131.497
In-P	v=0	59411	347.80	-45.978
	v=1	-187703	-969.32	131.497
Ga-As	v=0	15613	180.30	-23.245
	v=1	-167796	-808.04	109.917
In-As	v=0	-44550	-106.17	15.425
	v=1	-35174	-216.33	29.519
Al-Sb	v=0	-7268	45.06	-5.311
	v=1	-84581	-476.22	65.306
	v=2	-23452	-174.09	23.751
	v=3	41557	127.77	-14.779

系の積分混合自由エネルギー変化を導出した。

このようにして求められた積分混合自由エネルギー変化を、次式で示される Redlich-Kister の多項式表示⁵⁾として整理した。

$$\Delta G^{mix} = N_i RT \ln N_i + N_j RT \ln N_j + \Delta G^{ex} \dots \dots \dots (1)$$

$$\Delta G^{ex} = N_i N_j \sum_{v=0}^n L_{ij}^{(v)} (N_i - N_j)^v \dots \dots \dots (2)$$

$$L_{ij}^{(v)} = A_{ij}^{(v)} - B_{ij}^{(v)}T + C_{ij}^{(v)}T(1 - \ln T) \dots \dots \dots (3)$$

ここで ΔG^{ex} は過剰積分混合自由エネルギー変化を表し、(2) 式で示されるように、III 族元素のモル分率、 N_i 、および V 族元素のモル分率、 N_j 、の多項式で与えられる。また、(3) 式に示されるように、 $L_{ij}^{(v)}$ は混合のエンタルピーおよびエントロピーの温度依存性に対応している非線型の関数として表すことができる係数である。任意温度における III 族元素および V 族元素の活量、 a_i 、 a_j 、と合金濃度の関係は、(1) 式を組成微分することにより算出することができる。また、(1)、(2) 式に、III 族、V 族元素および III-V 族化合物のギブス自由エネルギーを組み合わせることにより、液相線などの状態図をも作製することができる。Table 1 に、Ga-P、In-P、Ga-As、In-As、Al-Sb 2 元系融体の多項式表示の係数を一括して示す。なお、III 族および V 族元素の純粋金属の標準状態は、それぞれ Al (l)、Ga (l)、In (l)、Pwhite (l)、As (l)、Sb (l) である。係数より算出された積分混合自由エネルギーと実測値との標準偏差は 200 J 以内であり、熔融 III-V 族 2 元系合金に対する Redlich-Kister の多項式表示⁵⁾の適用性は、かなり良いことが窺われる。

文 献

- 1) W. Oelsen, *Arch. Eisenhüttenw* 26, 19 (1955) .
- 2) 山口勉功, 板垣乙未生, 矢澤彬, 日本金属学会誌 53, 1140 (1989) .

Kimio Itagaki and Katsunori Yamaguchi : Measurement of Thermodynamic Properties of the Liquid III-V Systems by Calorimetry

東北大学素材工学研究所 : 〒980-77 仙台市青葉区片平 2-1-1

Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-77, Japan

* 岩手大学工学部 : 〒020 盛岡市上田 4-3-5
 * Faculty of Engineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020, Japan

- 3) 山口勉功, 板垣乙未生, 矢澤彬, 日本金属学会誌 **52**, 966 (1988) .
- 4) K. Yamaguchi, M. Yoshizawa, Y. Takeda, K. Kameda and K. Itagaki, *Mater. Trans. JIM* **36**, 432 (1995) .
- 5) O. Redlich and A.T. Kister, *Ind. Eng. Chem* **40**, 345 (1948) .

3. 高温カロリメトリーによる鉱物の 熱力学データ導出

赤荻正樹

鉱物の熱力学データは、地球内部の相転移、融解や鉱物間の反応関係を知る上で重要である。天然の鉱物の多くは固溶体であるため、端成分の熱力学データだけでなく、端成分間の混合エンタルピーなどのデータも必要になる。これらのデータは、高温カロリメトリーおよび相平衡実験結果の解析から導出されるが、ここでは前者について述べる。

鉱物、とくに高压高温下で安定な相を実験的に合成する場合、高压相を準安定相として常圧に取り出すことができることが多いが、得られる試料量は高々数mgから数十mg程度であるため、この程度の少量試料を使って熱量測定をすることが必要になる。

鉱物の相転移に伴うエンタルピーは、通常 Calvet 型高温微量計を用いて測定される。熱量計の温度 (700 ~ 800 °C) で分解しない相の場合は、数mgの試料を溶媒 (2PbO · B₂O₃が広く用いられている) に溶解するときの溶解熱を測定することにより、転移エンタルピーを求めることが可能である。しかし常圧に準安定相として取り出された高压相は、熱量計中に保持する間に常圧相に戻ってしまうことがしばしばあり、この時には示差落下溶解法¹⁾を用いる。この方法では、数mgの粉末試料を石英ガラスカプセルに入れ、白金線の重しとともに、熱量計の一方の反応容器中に置かれた溶媒中に投下し溶解させる。同時に、熱量計のもう一方の反応容器中の溶媒に、ほぼ同じ重量の石英ガラスカプセルと白金線を投下させる。これによって両者の熱効果をほぼキャンセルさせることにより、粉末試料が

単独で落下溶解したときの熱量を測定できる。筆者らは最近 SiO₂ の石英—コーサイト—スティショバイト転移のエンタルピーをこの方法で測定し、従来とは大きく異なる結果を得た²⁾。この違いは、試料の純度に帰することができる。すなわち、従来の測定に用いられた試料には、酸化されやすい不純物が微量含まれており、酸化熱は一般に大きいので、それが測定値に大きな影響を及ぼしていたと考えられる。

鉱物のエントロピーを測定するためには、極低温から熱容量を測定すればよいが、数mgから数十mgしか合成できない高压相の場合は一般に困難であろう。その代わりに、格子振動モデルにより熱容量やエントロピーを計算することが行われる。格子振動をモデル化するために、その高压相の赤外吸収、ラマン散乱スペクトルや弾性定数を必要とするが、これらのデータは微量の試料からでも得られるので、この方法による計算は最近各種の高压安定鉱物についてなされている。さらに限られた温度範囲であっても DSC 法で熱容量が測定されていれば、このモデルにさらに制約を加えることができる。SiO₂ の高压相に関して、筆者らは格子振動モデルにより熱容量とエントロピーを計算した²⁾。これらの値と転移エンタルピーの実測値を用いて、SiO₂ の相転移境界線を計算したところ、高压相平衡実験による相境界線とほぼ一致した。このことは、改訂された SiO₂ の熱力学データと相平衡実験が相互に矛盾しないことを示す。

珪酸塩鉱物では固溶体、とくに Mg を Fe が置換した固溶体が広く存在する。固溶体の混合エンタルピーは溶解熱測定法で測ることができる。この場合のように二価鉄を含む鉱物では、Calvet 型熱量計の反応容器中に高純度アルゴンを流し、試料の酸化を防ぎながら溶解熱を測定する。この方法で筆者らが測定した Mg₂SiO₄-Fe₂SiO₄系オリビン固溶体の混合エンタルピーについては、文献³⁾に示されている。高压下で安定な珪酸塩鉱物の多くも Mg-Fe 置換型の固溶体を形成するが、その混合エンタルピーなどを測定することは今後に残されている。

文 献

- 1) 梶谷 浩, 赤荻正樹, 鈴木敏弘, 熱測定 **21**, 118 (1994) .
- 2) M. Akaogi, H. Yusa, K. Shiraishi and T. Suzuki, *J. Geophys. Res.*, in press (1995) .
- 3) H. Kojitani and M. Akaogi, *Phys.Chem.Min.* **20**, 536 (1994) .

Masaki Akaogi : Thermodynamic Data of Minerals Measured by High Temperature Calorimetry

学習院大学理学部：〒171 東京都豊島区目白1-5-1

Gakushuin Univ., 1-5-1 Mejiro, Toshima-ku, Tokyo 171, Japan

4. Thermodynamic Studies on Ce-Cu-Mg, U-Al and U-Zr Systems by Reaction Calorimetry

Krishnamurthy Nagarajan

Reaction calorimetry refers to those calorimetric methods in which reaction between two or more components occur in the calorimeter proper. These methods are employed in alloy thermochemistry to determine the enthalpies of formation of alloys (both solid and liquid). The enthalpies of formation of alloys can be determined either by making the components to react in the calorimeter to form the alloy or indirectly from the measured enthalpies of solution etc. Both of these methods were used in the thermodynamic studies on the Ce-Cu-Mg, U-Al and U-Zr systems. Quasi-isoperibol calorimeters using thermopiles for measuring the heat flow between the sample crucible and an isothermal sink were employed in all these studies.

Integral enthalpies of mixing of the liquid alloys in the Ce-Mg, Ce-Cu and Ce-Cu-Mg systems were measured in the temperature range of 980 - 1473 K. The enthalpies of formation at 298 K of the intermetallic compounds $CeMg_3$ and $CeCu_2$ were determined by solution calorimetry in which liquid magnesium and cerium respectively were used as the solvents. The temperature and the concentration dependence of the enthalpies of mixing were explained on the basis of an associated solution model. The difference between the measured and calculated values in the case of the ternary system indicated the possible interactions between Cu_2Mg associates and free Ce atoms in the liquid alloy which have not been taken into account in the model calculations.

In the U-Al system, the enthalpies of formation of the intermetallic compounds $UA14$ and $UA13$ at 298 K were determined by solution calorimetry by using liquid aluminium as the solvent. Their enthalpies of formation

in the temperature range of 978 - 1094 K were also derived from the measured enthalpies of formation of the U-Al alloys in the two phase regions containing the liquid alloy and the respective intermetallic compound. The good agreement between the enthalpies of formation of $UA14$ and $UA13$ at 298 K and those at high temperatures indicated that they both obeyed Kopp-Neumann's law as against the finding of an earlier investigator. Enthalpy of formation of single phase UZr_2 at 298 K was also determined by using solution calorimetry with liquid aluminium solvent. The larger uncertainty in the enthalpy of formation of UZr_2 compared to those in the enthalpies of formation of other intermetallic compounds of other systems mentioned above demonstrates the advantage of using one of the components of the intermetallic compound as the solvent in the high temperature solution calorimetry.

5. 高温質量分析法による熱力学データの導出

松井恒雄

5.1 はじめに

質量分析法を用いた高温蒸気圧測定法は、蒸気圧が単位面積、単位時間あたりの蒸発損耗量であり高温での材料の使用限界・寿命の予測の基となること、蒸気相と固相との組成差に起因した固相の組成変化が物性変化を引き起こすこと、蒸気圧比そのものが化学活量であり、高温化学熱力学データを得ることができること等から極めて重要である。とくに熱容量測定法やEMF法などを適用することが難しい高温域では高温熱力学データを得る唯一の方法である。

5.2 蒸気圧データ取得上の注意事項

凝相と、平衡している気相の分圧を測定して化学熱力学データを得るためには、質量分析計とクヌッセンセルとを組み合わせた方法が用いられる。クヌッセンセルは小さな開口部（オリフィス）を持った容器で、その中に試料を入れて熱平衡させるのに用いる。蒸気の一部はオリフィスから質量分析計のイオン源に導かれ、分圧をイオン電流とし

Fuel Chemistry Division, Chemical Group, Indira Gandhi Centre for Atomic Research, Kalpakkam 603102, India

*At present JSPS post-doctoral fellow in the Department of Nuclear Engineering, Nagoya University.

Tsuneo Matsui : Derivation of Thermodynamic Data by Mass-spectrometry at High Temperatures

名古屋大学工学部：〒464-01 名古屋市千種区不老町
Department of Quantum Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusaku, Nagoya 464-01, Japan

て計測する。高温質量分析法の原理・装置に関しては優れた総説がすでに出されているので省略し、ここでは正確で意味のある熱力学データを得るために、データ取得上特に注意すべき事項をまとめると; (1) セル温度分布の均一性, (2) セルと試料との両立性, (3) セル内の凝相と気相との化学平衡性, (4) 希薄ガス (クヌッセン) 条件の成立性, (5) イオン電流から蒸気圧を算出する時の正確な係数の評価等となる。

(1) と (2) は高温熱測定において当然のことではあるが、液体試料のセル内壁はい上がり現象やセル壁を通した蒸気分子の拡散の問題も含めてセルの選択は難しい。(3) に関しては、オリフィスの面積が試料の有効蒸発面積の1/100以下であることを一応の目安として、蒸気圧の絶対値や分圧比などのオリフィス径依存性がないことを確認する必要がある。

(4) のオリフィスを通過する蒸気の流れが分子流である希薄ガス条件を満たすことが、イオン電流と蒸気圧との比例関係を導くのに必要である。そのためにはオリフィスの直径がセル内の気体の平均自由行程の1/10以下であることが必要と言われている。しかしながら、逆に、セル内での気相間の平衡成立の観点からは希薄ガス条件は矛盾を含んでいる。(5) の係数である幾何学的装置定数は標準物質を用いて推定できるが、原子イオン化断面積から分子のその推定やセル内の中性蒸気種を分解せずにイオン化する電圧の適切な選択は本質的に重要な問題であり、文献値などを慎重に検討する必要がある。

5.3 蒸気圧データ解析上の注意事項

蒸発は他の化学反応とまったく同じであり、正しい蒸発式を立てることが正確な熱力学データを計算する上で大切である。そのためには、(1) 観測している蒸発反応が相合蒸発か非相合蒸発かを見極め、(2) 測定している試料の不定比性と状態図とを考え合せ、適切な蒸発反応式を立てることが肝要である。

気相と凝相の組成が同一で、平衡蒸気圧 (全圧) が最小となるつまり熱力学的に最も安定な組成 (相) を相合蒸発組成 (相) (congruent vaporization composition (phase) = forced congruent vaporization) と呼んでいる。一方、相合蒸発と似ているものにオリフィスからの蒸発流出組成 (蒸発速度比) が凝相の組成と等しい定常蒸発 (apparent congruent vaporization または stationary state so-called congruent vaporization または steady state vaporization) がある。定常蒸発組成は、材料の蒸発に対する最も安定な組成とも考えることができる。相合蒸発組成を決定するには蒸気圧の組成依存性を細かく調べる必要があり、定常蒸発組成は蒸気圧の時間依存性を調べて決定する。しかしながら相合蒸発組成と定常蒸発組成とはそれほど違っていな

い場合が多い。以下にM-X 二元系で不定比性を考慮した場合の蒸発反応式の考え方を示す。定比MX₂ (s) が相合蒸発する時、MX₂ (s) = M (g) + 2X (g) と表される。非相合蒸発する時は、M (in MX₂ (s)) = M (g) および X (in MX₂ (s)) = X (g) と書け、得られる熱力学量は部分モル量となることに注意すべきである。また、2固相 (MX₂ と MX) 共存の試料の蒸発の場合、状態図からそれぞれの相境界上の組成 (MX_{2-n} と MX_{1+m}) を決定して (k+n) MX_{1+m} (s) = (k-m-1) × MX_{2-n} (s) + (m+n-1) MX_k (g) と表すべきである。この蒸発式は相律上一変系であり、一定温度ではMX_k (g) 分圧は時間に対して不変であるが、試料中のMX_{1+m} (s) とMX_{2-n} (s) の存在比が少しずつ変わるため試料全体のX/M組成比は少しずつ変化する。相合蒸発組成を正確に決定して蒸発反応式を立てることは一般には難しい場合が多く、2固相共存系をうまく利用して、熱力学データを得ることを推奨する。

蒸発反応式を正確に表すことができ、蒸気圧の測定値から蒸発熱を算出するのに蒸気圧の温度の逆数依存性から決定する第2法則処理法と、蒸気圧の絶対値データそれぞれ1個に対応した蒸発熱を決定する第3法則処理法とがある。前者は、蒸気圧の絶対値を求める必要がない利点はあるが、温度測定のわずかな誤差が傾である蒸発熱の精度に大きく影響すること、標準蒸発熱の値に換算する際に測定平均温度と標準状態温度との間の正確なエンタルピー差を知る必要があることなどの欠点がある。一方後者は、測定データの数だけ蒸発熱が得られ平均化できるとも、個々のデータの信頼性がチェックできるという利点があるが、正確な自由エネルギー関数の値が必要である。一般には後者の第3法則処理法のほうが正確度が高いとされているが、前者に必要なエンタルピー差に比べて後者に必要な自由エネルギー関数の値の測定値に対する割合が圧倒的に大きいため、筆者は必ずしも第3法則処理法のほうが信頼性が高いとは思えない。いずれにしても、蒸気圧測定から蒸発熱を決定して最終的には生成自由エネルギーを正確に決定するには、エンタルピー差や自由エネルギー関数の値などを算定する基となる熱 (容) 量の測定が必要となる。したがって本小稿のはじめに述べたことと少し反するが、より高温域の熱 (容) 量測定法の開発も平行して行われるべきであり、低温域の熱 (容) 量測定データを高温まで外挿して決定したエンタルピー差や自由エネルギー関数の値などと蒸気圧の実測データとを熱力学処理して得た熱力学諸量の値と熱 (容) 量測定法単独で得たデータから計算で得た熱力学諸量の値とをクロスチェックすることも重要であろう。

6. 高温断熱シールド熱量計による

熱力学データ導出

酒井夏子, Svein Stølen*

6.1 装置の概要

高温断熱シールド熱量計はオスロ大学のProf. F. Grønvoldによって開発され、1967年、 α - Al_2O_3 の熱容量について非常に精度の高い値を報告したり。現在も高精度を保って稼働中であり、熱容量測定のみならず、高温固体化学の研究のための優れた手段として注目されている。性能としては150 g程度の試料につき、室温～1000 Kまで $\pm 0.25\%$ の精度で熱容量を測定することが可能である。試料はくはみのある石英硝子管に封入され、中心に白金抵抗温度計を挿入して試料温度を計るようになっていいる。熱量計本体は白金ホルダー+銀製シールド+銀製ガードの3重断熱構造になっており、それぞれ上部、中部、底部の3カ所に熱電対(サーモパイル)が取り付けられて独立に制御されるようになっていいる。ホルダーとシールド間の温度差は0 K、シールドとガード間の温度差は ± 0.4 K以内になるようにナノボルトアンプとPIDコントローラーによって制御されている。測定はステップ加熱法で行われるが、加熱後は温度ドリフトが $+1 \text{ mK}\cdot\text{min}^{-1}$ 以下になるまで30～60分程度のインターバルを置き、加熱前後の温度ドリフトを外挿することによって温度変化を決定する。電気的なノイズの影響を除くため、ナノボルトアンプとPIDコントローラーの間の信号のやりとりをフォトアンプで行ったり、温度ドリフトの直線近似の際にロバスト代入法を採用するなど、精度をあげるための工夫がなされている。

6.2 応用例—準安定相の相転移

高温から急冷操作などを経て得られる準安定相は、再加熱するといくつかの準安定相を通して安定相へ変化することがある。準安定相間の転移は非常に緩慢時間の長い変化をとることがあり、この場合DSCなどの動的手段や、連続加熱法ではほとんど分析が不可能である。しかしステップ加熱による断熱法において、このような変化に伴う吸熱・発熱の寄与は温度ドリフトに大きな影響を及ぼす。一例と

して α - Ni_3S_2 は675～850 Kで安定であるが、これを急冷させたものは格子に歪みのかかった準安定相 α III相になる。 α III相を非常にゆっくりとステップ加熱していくと、430 K近辺から温度ドリフトが大きな負の値となって吸熱方向の寄与が観測される。解析の結果、 α III相は同じく準安定相である α II相と α I相をへて安定相へ移ることが明らかになった。このうち α III相と α II相の間は発熱を伴う不可逆転移であるが、この相は昇温速度が非常にゆっくりな場合にのみ観測され、昇温速度が早いときは α III相から α I相へ吸熱を伴って直接転移することも明らかになった²⁾。他にも鉄欠乏ウスタイト(Fe_{1-x}O)の不均化反応や³⁾、ランタンクロマイト(LaCrO_3)の熱容量測定において⁴⁾、今までに報告のない反応や微小な相転移が温度ドリフトの変化から検出されている。

文 献

- 1) F. Grønvold, *Acta Chemica Scandinavica* **21**, 1695-1713 (1967).
- 2) H. Seim, H. Fjellvåg, F. Grønvold and S. Stølen, to be published in *J. Solid State Chem.*
- 3) R. Glöckner, F. Grønvold and S. Stølen, to be published in *Thermochemica Acta*.
- 4) N. Sakai and S. Stølen, *J. Chem. Thermodyn.* **27**, 493-506 (1995).

7. 精密熱容量測定の問題点と応用

阿竹 徹

化学熱力学データベースを構築するためには、広い温度範囲にわたって精密な熱容量の測定値が必要である。そのような努力は古くから精力的に行われ、とりわけ室温より低温側についてはW.F. Giauqueらによる熱力学第三法則検証のための研究があり、極低温から熱容量の絶対値を正確に決定することができる断熱型熱量計が発達した。しかしながら、これは当時のいわゆる標準状態としての25℃、1気圧の状態を目標としており、室温より高温側への拡張については発達が遅れた。物質科学の発展のためには、もちろんさらに広範囲にわたる情報が不可欠であって、近年の

Tooru Atake: Accurate Heat Capacity Calorimetry: Its Problems and Applications

東京工業大学工業材料研究所: 〒226 横浜市緑区長津田町4259

Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatuda, Midori-ku, 226 Yokohama, Japan

Natsuko Sakai and Svein Stølen: Determination of Thermodynamic Functions by Using an Adiabatic Shield Calorimeter

物質工学工業技術研究所: 〒305 つくば市東1-1

National Institute of Materials and Chemical Research
1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

*Department of Chemistry, University of Oslo: P.O. Box 1033 Blindern, N-0315 Oslo, Norway

科学技術の進歩に伴いその要請が強まっている。なかでも材料科学を中心とする分野においては、高温領域における化学熱力学データの集積は焦眉の急となっている。

1000 K 付近の高温領域に至る熱容量カロリメトリーについては、ノルウェーの F. Grønvold ら²⁾ による着実な研究があり、我国においても内藤ら²⁾ の優れた研究がある。高温では特有の実験技術上の問題点が数多くあり、低温領域における断熱法はそのままのかたちで高温領域には適用できない。そこで、室温付近を境として異なる装置で得られたデータをつなぎ合わせるが行われてきた。本報では、このつなぎ目を少しでも高温側へ移動させるために解決すべき問題点について考えてみたい。

7.1 クライオスタット材料

超高温領域においては、もちろんセラミックス以外の材料は考えられない。中高温領域では種々の耐熱合金の利用が考えられるが、熱伝導率や表面の放射率をはじめ、強度や耐腐食性などを考慮して使用する金属を決めることになる。低温用クライオスタットを少しでも高温域まで拡張して使用できるようにするためには、主として耐熱性が問題である。とくに銅は一般に 300 °C が使用限界であるので、低温用クライオスタットの高温側への拡張はこのあたりが一つの区切りと考えられる。

7.2 測定回路材料

測定用リードワイヤとして、低温では銅の細線を用いることが多いが、高温耐食性の点から銀線や金あるいは白金線を使用する必要がある。銀線は安価で電気抵抗も小さいが 500 ~ 700 K 付近からは、たとえば白金抵抗温度計のリードワイヤとの接続点で拡散による汚染などの問題が生じる³⁾。

リードワイヤの接続については、低温ではハンダが用いられるがこれは 450 K 程度が限界であって、中高温領域では銀ろうが使用できる。さらに高温では白金線などは直接熔接することになる。またリードワイヤの電気的絶縁については、プラスチックなどの有機材料は高温では使用できない。これらの点でも 400 ~ 500 K 付近は区切りの温度であると考えられる。

7.3 国際温度目盛と温度計

我々は真の熱力学温度目盛に準拠しなければならないが、現在の国際温度目盛 ITS-90 は正しいものではない⁴⁾。この点については別の機会に譲るとしても、ITS-90 に基づいて温度計測を行うには多くの問題点がある⁵⁾。標準白金抵抗温度計は 13.8033 K から 1234.93 K までの温度領域における補間計器とされているが、実際の使用に当たっては 1 本の温度計でこの全温度領域をカバーすることはできない。低温用の白金抵抗温度計では、白金カプセル内に熱伝達用

のヘリウムガスが封入されているが、100 °C 以上の温度ではこのヘリウムガスが抜けてしまう。そこで高温用の白金抵抗温度計には窒素ガスが封入されるが、この場合は逆に 90 K 以下の温度では使用できない。一つのカロリメーターに二本の白金抵抗温度計を装着することは困難であるから、これはかなり厳しい制約である。

さらに、ITS-90 に基づいて温度目盛の校正を行うために与えられている定義定点としては、302.9146 K の次は 429.7485 K となっている。100 °C は定義定点ではなくなったのである。つまり低温用の白金抵抗温度計を装着した低温用カロリメーターは、302.9146 K までの温度範囲でのみ使用できるのであり、これを高温域に拡張するとすれば次の温度は 429.7485 K なのである。この点も一つの区切りと考えられよう。

以上のように、低温領域で発達してきた断熱カロリメトリーを少し高温域まで拡張しようとするだけで多くの問題点があることがわかる。一步一步、地道に着実な努力を続ける必要がある。

文 献

- 1) F. Grønvold, *Acta Chem. Scand.* **21**, 1695 (1967).
- 2) K. Naito, H. Inaba, M. Ishida, Y. Saito, and H. Arima, *J. Phys. E* **7**, 464 (1974).
- 3) 稲葉 章, 藤井 均, 崎山 稔, 熱測定 **11**, 3 (1984).
- 4) 櫻井弘久, 熱測定 **22**, 110 (1995).
- 5) 阿竹 徹, 斎藤一弥, 固体物理 **26**, 45 (1991).

8. 熱力学データベースの応用とその問題点

稲場秀明

8.1 材料開発における熱力学データベースの必要性

近年、材料に対する要求がますます厳しくなり、多成分化、複合化による材料およびプロセス設計の自由度を向上することが求められている。多成分化、複合化を効果的に行うためには、従来の勘と経験による方法では限界があり、多成分系の熱力学、界面反応の科学による予測が必要となる。一方、熱力学に関する膨大なデータの蓄積、検索、そし

Hideaki Inaba : Applications and Their Problems of Thermodynamic Databases

川崎製鉄(株)技術研究所 : 〒260 千葉市中央区川崎町1
Kawasaki Steel Co., 1 Kawasaki-chou, Chuou-ku, Chi-
ba 260, Japan

て熱力学計算ソフトを伴った熱力学データベースが、近年相次いで開発され、比較的簡単に利用できるようになり、現象の体系的理解、無駄な実験の省略、知的材料設計が可能になったといえる¹⁾。

8.2 熱力学計算、計算状態図の有効性と熱力学データベース

熱力学計算による状態図作成は、一般にCalphad法と呼ばれている。Calphad法の利点としては¹⁾実験が困難な高温データへの外挿が可能²⁾、平衡に非常に時間がかかる低温領域のデータの取得が容易³⁾、多元系データに関する熱力学計算が容易、多元系の熱力学計算に関する図表示が容易⁴⁾、例えば2多元系パラメータの集積により3元系に関する熱力学計算が比較的高い精度で得られる⁵⁾、実験が困難な多元系の熱力学計算(シミュレーション)が可能などである。

Calphad法利用の問題点としては、¹⁾多元系データベースが揃っていない²⁾、ユーザーによるデータベースの利用の便宜が不良の場合がある³⁾、熱力学に精通していないユーザーが使うと誤った結果または解釈をする危険性があるなどが挙げられる。筆者の経験の範囲内で話を進めるが、利用したことのある熱力学データベースは以下の通りである。

- (1) Thermo-Calc 合金系、スラグ系など; 平衡計算, 状態図作成
- (2) Chem Sage 合金系, スラグ系など; 平衡計算など
- (3) MALT2 無機化合物; 化学ポテンシャル図, 平衡計算

8.3 熱力学データベースの応用例および問題点

- (1) 合金設計
- (2) 界面反応 界面反応の解析は横川リによって紹介されているように化学ポテンシャル図を用いることにより合理的に行うことができる。FeO/Cr, Cu₂O/Ni, TiAl/Al₂O₃, Ti/Al₂O₃, ステンレスの酸化反応, Fe-Si系の酸化反応について, Fe-Cr-O, Cu-Ni-O, Ti-Al-O, Fe-Cr-Ni-O, FeSi-O系の化学ポテンシャル図を用いて以下に示すように反応の経路を説明した。

- [1] FeO/Cr (Laheij *et al.*); Cr/Cr₂O₃/Fe_xCr_{3-x}O₄/Fe+FeO/FeO
- [2] Cu₂O/Ni; Cu₂O/Cu/NiO/Ni
- [3] TiAl/Al₂O₃ (1273K); 実質的な反応なし
- [4] TiAl/Al₂O₃ (TiAl₂O₅ ドープ1273 K); TiAl/Ti₂O/Al₂O₃.
- [5] TiAl/Al₂O₃ (1373 K); TiAl/TiAl(O) / Ti₃Al(O) / Al₂O₃.
- [6] Ti/Al₂O₃ (厚いTi, 1373 K, Choi *et al.*); Ti/Ti₃Al(O) / TiAl(O) / Al₂O₃.
- [7] ステンレスの酸化反応 (大西ら, 700 K); Fe₂O₃ / Fe_{3-x}Cr_xO₄/Cr₂O₃/Ni (Fe) / Cr (Fe) .
- [8] Fe-Si系の酸化反応; Fe₂SiO₄/FeSiO₃/SiO₂/Fe-Si

8.4 正確な熱力学データの必要性

Fe-Si系の酸化反応では、ある条件ではFe₂SiO₄とFeSiO₃が生成するが、熱力学計算では、FeSiO₃の生成ギブスエネルギーの値により、Barinの値を使うとFe₂SiO₄のみの生成になり、NBSの値を使うとFeSiO₃のみの生成になる。いずれも実験結果を反映していないわけであるが、両者の中間の値を使うと実験結果が説明できた。わずか0.5%の誤差が結果の説明に致命的な影響を持つわけで、正確な熱力学データの必要性が求められるわけである。

文 献

- 1) 横川晴美, "新熱測定の進歩", Vol.1, p.9 (1990) .

9. 熱力学データ導出と応用の接点

横川晴美

9.1 熱力学関数の特徴

熱力学関数は状態関数として定義されているので、測定方法の多様さが保証されるとともに、応用面でも多様な展開が可能となっている。測定法における多様さとそれぞれの問題点はすでに述べられている。応用時における融通性も良く理解されているところであるが、それを支えるためには、熱力学データの評価活動が広範にかつ持続的に行われなければならない。評価活動は、煩雑で、困難な作業であるが、測定と応用との最も大事な接点となっている。

9.2 熱力学データに関する最近の動き

1995年2月26日より3月3日まで、ドイツの南部バヴアリア地方にあるSchloss Ringbergにおいて"Thermodynamic Models and Data for Pure Elements and Other End-members of Solutions"と言うワークショップがマックスプランク研究所(独)スウェーデン王立工科大学の共催、SGTE、ドイツ科学院、NIST、CALPHADなどの後援で開催された。東北大学工学部大谷博司氏とともに出席する機会を得たので、その概要を報告する。

直接の動機は、ここ数十年続けられてきた状態図計算の中で明らかになった問題点を、世界的スケール、かつ多くの異なる分野にまたがった視点から討議すると言うものである。このグループの母体はCALPHADグループと呼ばれるもので、状態図計算を行う人ばかりでなく、熱力学量を

Harumi Yokokawa : Bridge Between Production and Utilization of Thermodynamic Data

物質工学工業技術研究所: つくば市東1-1

National Institute of Materials and Chemical Research, Higashi 1-1, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

測定する人、量子力学計算、統計力学計算を行う人たちが主に合金分野であるが学際的なグループである。その他に、私のように熱力学データベースを作成しているグループとして、NIST（米）のChase博士をはじめとして、フランス、ロシアなどから参加があった。ワークショップには事前の予定はなく、ただ各グループ毎に課題が設定されていた。各グループは次の通り；

- 1) 固体の熱容量（主査M. Chase；以下同じ）
- 2) 液体の熱容量（J. Agren）
- 3) 相転移近傍（G. Inden）
- 4) 0 Kにおける理論エンタルピー値（J. Sanchez）
- 5) エンタルピー変化エントロピー変化（P. Spencer）
- 6) トレンド（L. Kaufmann）

私が主に関与したのは1)と2)である。固体の熱容量は融点直下で上昇する傾向があるが、その性質をそのまま融点以上に外挿し、固溶体等の構成化合物の熱容量として用いて状態図計算すると、液体出現領域の上にもまた固相が出現するような変な結果が得られてしまうことになる。また、液体を急冷した試料の熱容量、準安定状態の熱容量などに対する需要が多くなってきた。このような多様な要求に対して対処しようとするのが今回の主な目的である。他のグループにおいても、推算値をどのように用いるか、理論値との整合性をどのようにとるかなど具体的な課題が与えられ、その成果はCALPHAD誌上で近々報告されることになっている。

次のワークショップは混合相の熱力学モデルについて行われる予定である。今回の検討と併せて、今後種々の目的のために必要な熱力学データをどのように作り、どのような情報をつけて配布するかが決められていくものと思われる。

9.3 導出と応用の具体例（セラミックス・金属接合界面）

セラミックス（窒化珪素）と金属（ニッケル）界面において平衡になっているか種々の議論があり、さらにまた、粉体反応と界面反応では実現される熱力学的条件が異なるなどの議論が行われている。測定されている熱力学データの間で10数kJ・mol⁻¹の開きがあり、この差が上の議論の判定を行うためには大きすぎる事が明らかになった。材料化学的な知見が進展するとともに、要求される熱力学デー

タの質も高度化されてきた。

9.4 熱力学データベースMALT2の今後

現在、英語・日本語両用タイプの版を作成中でであり、さらに他のソフトとのコミュニケーションができるように改良中である。また、水溶液化学種に対する要望も強いのでデータベースの充実を図る。

10. まとめに代えて

横川晴美

この10年の間熱力学を取り巻く環境はどのぐらい変わったであろうか。一つの指標としてChemical Abstractsにどれくらいthermodynamicsというキーワードをもつ論文があるかみてみよう。1984年から1994年までの11年間で56,502件あり、その時間変化をみると初めの3年間の件数の3倍の件数が最後の3年間に報告されている。このことは、1987年から1990年にかけて熱力学関係の論文が飛躍的に多くなったということを示している。この変化は、分子軌道法、バンド計算分子動力学法などの微視的な計算手法の伸びよりも際だった特徴を示している。分子・原子的ミクロな挙動に対する関心とともに、熱力学的な巨視的な知見に対する再評価が行われたためであろうか。我々のように応用分野に属するものにとっては、この傾向をはっきりと掴むことができる。それでは、熱測定、EMF測定、蒸気圧測定の最近の傾向はどうであろうか。

今回のワークショップでは、種々の測定法および種々の分野からの寄与があった。欧米では実験熱力学、特に無機化合物における測定、が著しく衰退していることからみれば、今回のようなワークショップを開けるということは、まだまだ日本でも実験熱力学が健在であることを示しているものと思われる。参加者も50名におよび活発な討論ができた。今回は、応用よりも測定に重点をおいたが、次回以降は分野を特定して応用と測定との相互の關係に焦点をあてても良いのではないと思われる。今まで、高温の熱力学に関するワークショップがあまりなかったので、今回の成果を踏まえて、さらに活性化することが望まれる。