

解説

落下型熱量計による高温熱含量測定

山口勉功, 板垣乙未生

(受取日: 2002年7月1日, 受理日: 2002年7月22日)

Measurement of High Temperature Heat Content by Drop Calorimetry

Katsunori Yamaguchi and Kimio Itagaki

(Received July 1, 2002; Accepted July 22, 2002)

Accurate data for high temperature heat contents and heat capacities of substances are valuable for the study of materials and processes at elevated temperature. The heat contents and heat capacities of solids and liquids above 1000 K are determined experimentally by drop calorimetry and the use has been extended to higher temperatures by using modern techniques for measuring and controlling temperature. The general requirements for the drop method are described in terms of furnace assembly, temperature measurement, calorimeter and sample container. Heat capacities can be determined from relative heat content measurements. Shomate function and quasi-local linear regression (QLLR) are useful to accurately derive the heat capacities from the heat contents. Several applications of the heat content measurements are described.

1. はじめに

1000 Kを越えるような高温域での熱容量, 熱含量, 相変化熱などの決定法として, 落下型熱量計を用いた熱量測定がある。落下型熱量計は高温と室温間における物質のエンタルピー変化量(熱含量)を測定するものであり, 高温部に置かれた試料を低温部(一般には室温)の熱量計中へ投入し, 試料の放出熱量を測定するものである。熱含量と温度の関係が分かると, 熱含量値の温度微分により定圧熱容量が導出できるので, 断熱型熱量計, DSC, ACカロリメトリーなどによる直接測定が困難となる高温域での熱容量のほとんどが落下型熱量計により決定されている。相変化前後における熱含量値から融解熱や相転移熱なども決定できる。

落下型熱量計は, 試料加熱系と熱量測定系が分離しているため, 高温への拡張が容易である, 不連続な測定であるため, 精度を上げるためには測定回数を非常に多くす

る必要があるが, 連続測定でないため誤差の累積を避けることができる, などの利点がある。しかしながら, 精度の良い測定を行なううえでは, 次のような注意を払う必要がある。落下過程において熱が輻射あるいは伝導により失われるため, 試料が周囲から受ける熱影響を考慮する必要がある, 測定原理上, 落下過程において試料が急冷されるため, 測定物質によっては凝固時に結晶化の遅れやガラス化, 固相変態の遅延などを生じる場合がある, このため, X線回折などで測定終了後の試料相の確認を欠かすことができない, 高温においては, 試料の雰囲気や試料容器との反応が予想され, 試料の物性に応じた予防手段を講じる必要がある。

落下型熱量計を用いた熱含量測定に関しては古くから National Bureau of Standards (現NIST) や Bureau of Mines における一連の研究がよく知られており, 両機関の研究者により解説書も書かれている。^{1,2)} また, Ames 研究所およびベルリン工科大学において 2000 ~ 3000 K の超高

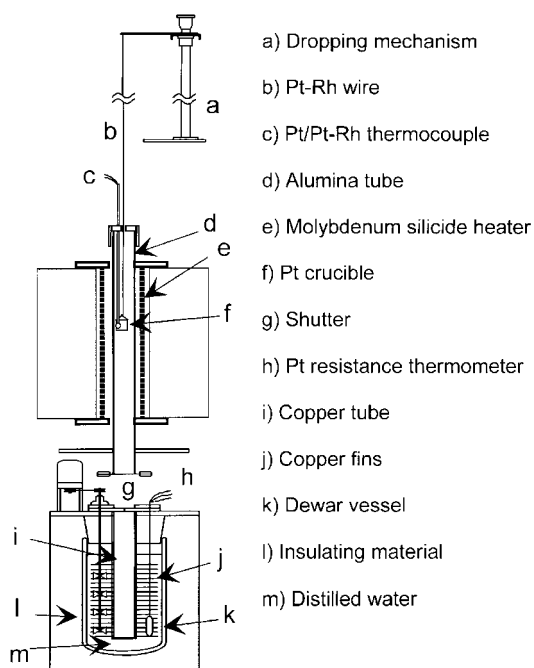


Fig.1 Construction of the drop calorimeter.

温領域における各種耐熱材料の熱測定として応用されており、³⁻⁶⁾ 高温熱測定分野において落下型熱量計の占める重要性は揺ぎないものとなっている。本稿では、落下型熱量計を用いた高温熱測定がどのようにして行われ、精度を向上させるためにどのような手段が講じられているのかについて、著者らの研究を含め、最近の研究動向を紹介するとともに、熱容量の導出方法や熱含量測定の実用例などについても述べたい。

2. 落下型熱量計

2.1 装置および測定方法

最近、筆者らは従来の1500 K程度まで稼動可能な落下型熱量計⁷⁾を改良し、1850 Kまでの高温化を施した装置の開発を試みている。⁸⁾ 一例として、筆者らのシリコンの熱含量測定に用いた装置の概略をFig.1に示す。基本構造は、加熱炉、試料投入装置、熱量計、試料系から構成される。

加熱炉はカンタル社製のスパイラル形状のカンタルスーパー (MoSi₂) を発熱体とし、アルミナレンガを敷き詰めた幅370 mm、高さ300 mmのステンレス製の外枠に設置されている。電源は6 kW容量であり、約1 kWの供給で1850 K程度まで昇温可能である。発熱体の内側には内径35 mm、長さ600 mmの高純度アルミナ管が反応管として用いられている。炉の均熱帯 (±1 K) は500 ~ 1800 Kの温度範囲

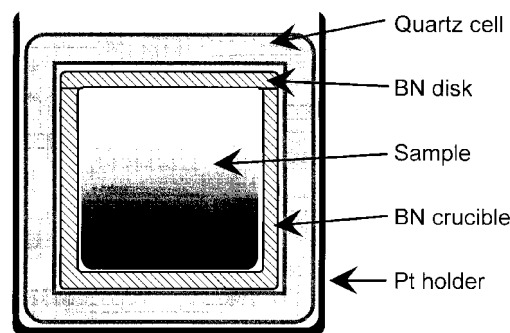


Fig.2 Schematic diagram of the sample assembly.

において25 mmである。

試料投入装置は圧搾空気を用いて試料の投下を行うもので、本装置において試料が熱量計本体の放熱室に入るまでは自由落下に近い速度で落下し、その後は落下速度を減じるように空気量を調節して、放熱室の底より10 mm高い位置で試料が静止するようにしている。この操作により、試料容器の破損を防ぐことができ、同一試料、同一容器を用いた繰り返し実験が可能となる。本熱量計の昇降ストロークは約870 mmであり、試料容器の吊り線として直径2 mmのPt-10 %Rh合金線を用いている。700 ~ 1800 Kの温度領域で1年間使用した場合における吊り線の伸長率は0.15 %以下であった。

熱量計本体は純水3.4 kgを入れたDewar瓶 (内径150 mm、深さ340 mm) および銅製の円筒形放熱室 (内径36 mm、深さ320 mm、厚さ1 mm) から構成されており、熱平衡の到達を早めるために放熱室の周囲には直径120 mmの銅製放熱板が27枚取り付けられている。熱量計の断熱性を保持し、熱量計上部からの炉熱の影響を防ぐため、放熱室と加熱炉の反応管との間には二重のシャッターが設けられている。熱量計の水温変化は、攪拌機で水を攪拌 (3回転/秒) しながら白金抵抗温度計により0.001 Kまで読み取っている。本熱量計のエネルギー・当量はアメリカ国立標準技術研究所 (NIST) 提供のα-アルミナ標準試料 (SRM 720) を用いた実験により17.70 ± 0.22 kJ K⁻¹と決定されている。

試料容器として透明石英製の円筒状密閉容器 (外径18 mm、高さ20 mm、厚さ2 mm、質量7.8 g) が用いられ、試料は酸化、揮発を抑えるために真空封入されている。シリコンの熱含量測定においては試料と石英の反応が懸念されるため、Fig.2に示されるように窒化ホウ素 (BN) 製のルツボ (外径14 mm、高さ15 mm、厚さ1 mm、質量1.1 g) を石英容器の内側に装入した二重容器を用いている。BNは熱的に高温まで安定であり、シリコンやアルミニウムおよ

落下型熱量計による高温熱含量測定

びその合金との反応性は小さい。石英容器は、真空密閉した場合、大気下において1520 K程度の温度で潰れてしまうので、1500 Kを越えるような高温域での使用は難しい。筆者らは、Fig.2に示したように、円盤状のBN板（直径14 mm，厚さ1 mm，質量0.26 g）をBNルツボの直上に装入し、肉厚の石英容器を用いることで、1800 K程度の高温まで石英容器の破壊なしで試料容器を使用することができた。試料容器は白金容器（外径20 mm，高さ22 mm，質量11 g）内に設置され、加熱炉の均熱帯部分に保持される。試料温度は白金容器の真横に位置するPt-Pt 13 %Rh熱電対により測定している。

封入試料は加熱炉で保持し、熱平衡到達後、熱量計中へ落下させ、熱量計水温の上昇を測定する。試料1 mol当りの熱含量は次式により算出される。

$$H_T - H_{298.15} = (Q - q) / m \quad (1)$$

ここで、 Q は投入熱量、 q は試料容器や吊り線など試料以外の物質の熱含量、 m は試料の物質質量である。加熱炉から熱量計本体に至るまでの試料投入時における輻射および対流による熱損失が問題となるが、本測定においては熱損失の補正を行なう必要はない。これは、試料を用いた本実験と q を求める空容器実験で、試料容器形状、表面輻射率、試料の投下速度が等しい条件下にあるため、投入時の熱損失が(1)式において相殺されるためである。

落下型熱量計の加熱炉、温度測定、熱量計、試料系については、従来、多くの研究者により測定の目的に応じて様々な工夫がなされているので、次に紹介したい。

2.2 加熱炉

試料加熱炉は、目的温度を達成し、広い均熱帯を有することが重要である。1300 K程度の温度まではニクロムやカンタル巻線炉が用いられるが、1300 K以上では極端に酸化しやすくなるので、これらの使用は難しい。1300 ~ 1800 Kの温度域では白金（90 %Pt-20 %Rh）巻線炉が多く用いられ、炉心管と試料の間にニッケルやグラファイトなどの円筒状のブロックを配置することで、炉の鉛直、水平方向の温度均一性をさらに高める試みもある。最近では、白金巻線炉に比べて安価なシリコン（SiC）発熱体⁷⁾やケラマックス（LaCrO₃）発熱体を用いた加熱炉も使用されるが、温度均一性では白金巻線炉には及ばない。

1800 K以上の高温域になると、モリブデン抵抗加熱炉⁹⁾や、Levinsonによる使用最高温度2800 Kの黒鉛抵抗加熱炉¹⁰⁾ Shpil'rainらによる最高温度3000 Kの棒状タングステン¹¹⁾ StoutとPawinskiによる最高温度2600 Kのタングステンメッシュヒーターを用いた抵抗加熱炉¹²⁾などが使用される。これらの発熱体は高温では酸化しやすいので、不

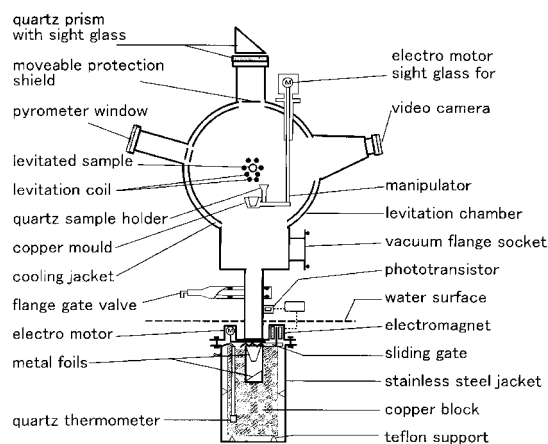


Fig.3 Schematic drawing of the levitation calorimeter.¹⁴⁾ Reprinted from *Thermochim. Acta* **337**, 7 (1999) with permission from Elsevier Science.

活性ガスや水素ガスによる保護が必要となる。また、Leibowitzらによる2800 ~ 3000 Kにおけるチタンの熱含量測定¹³⁾は高周波炉を用いた例としてよく知られている。

近年、浮揚溶解法（electro-magnetic levitation）を用いた落下型熱量計により、高融点金属や希土類金属の液体の熱含量や融解熱の測定が試みられている。浮揚溶解法は、高周波電流の磁気作用を利用し導電性試料を空中に浮かした状態で加熱、熔融するもので、1970年、Ames研究所のMargrave、Bautistaらのグループにより落下型熱量計に採用され³⁾ 同グループによりチタン、パラジウム、イットリウム、ランタンなどの熔融金属の熱含量測定⁴⁾ ベルリン工科大学のFrohbergらによりニオブ、モリブデン、タンタル、ハフニウムなどの熱含量と融解熱測定^{5,6)}などが報告されている。最近、Frohbergが浮揚溶解炉を用いた落下型熱量計の30年間の歩みについて纏めている¹⁴⁾ので参照されたい。Frohbergらの浮揚溶解炉と等温壁型熱量計を組み合わせた落下型熱量計¹⁴⁾の概略をFig.3に掲げる。本溶解法の最大の特徴は試料の溶解のために試料容器を必要としないことであり、問題点は、浮揚炉から熱量計に落下する間の対流と輻射による熱損失 Q_t を正しく見積もる必要があることである。 Q_t は次式を用いて算出できる。

$$Q_t = A \epsilon_h \sigma T_D^4 (T^4 - T_u^4) + A(T - T_u) \int_0^{t_D} \alpha_c dt \quad (2)$$

ここで、 σ はStefan-Boltzmann定数である。このように、試料表面積 A 、投下時間 t_D 、試料の周囲温度 T_u などのほかに、表面放射率 ϵ_h 、熱伝達係数 α_c などの実測データの限られている試料の熱物性値を必要とするので、(2)式による熱損失の見積りは容易ではない。StretzとBautista¹⁵⁾は、熔融

イトリウムとの対流と輻射による熱損失量の算出を試みており、2360 K から試料を落下させた場合、試料の熱含量 85704 J mol^{-1} に対する対流および輻射による熱損失を、それぞれ、490 および 3571 J mol^{-1} としている。

2.3 温度測定

温度の関数として得られる熱含量の測定において、温度測定は加熱炉、試料系とならび重要である。一般に 1750 K の温度域までは Pt-Pt 13 % Rh あるいは Pt 30 % Rh-Pt 6 % Rh 熱電対が用いられる。この種の熱電対は頻繁に較正を行なうことにより、1373 K で 0.3 K、1773 K で 2 K 以内の不確かさで温度の測定が可能である考えられている。1750 K を越える高温域では、単色や多色の放射温度計が用いられている。近年、シリコンや GaInAs 半導体など性能の良いフォトダイオードの開発、応用により放射温度計の性能は向上しつつある。しかしながら、温度測定の不確かさは熱電対に比べて大きく、NIST の報告によれば、Leed & Northrup 8641 型の温度測定の不確かさは 800 ~ 1600 K で 4 K、1600 ~ 2100 K で 5 K、1900 ~ 2300 K で 7 K、また Pyrometer Inst. 95 型では 1400 ~ 1800 K で 4 K、1800 ~ 2400 K で 5 K、2400 ~ 2700 K で 8 K、2700 ~ 3200 K で 12 K となっている。^{15,16)}

熱電対、放射温度計いずれの温度計においても、落下型熱量計を用いた実験では、測定が長時間にわたり、しかも、繰り返しが予想されることから、温度計の較正をかなりの頻度で行なう必要がある。温度計の較正法の詳細については解説書^{17,18)}にゆずるが、最近、Yamada らは、高温における熱電対、放射温度計の較正法として Fe-C (1426 K)、Ni-C (1602 K)、Pd-C (1765 K)、Rh-C (1930 K)、Pt-C (2011 K)、Ru-C2 元素系 (2226 K) の共晶温度の利用を提案している。¹⁹⁾ この較正法は、冷却速度を精度よく制御する必要があるが、カーボン飽和下で較正が行なえるため試料容器としてカーボンをるつば材として利用することができる。

また、試料を容器に封入する場合、試料容器の熱伝導率が温度測定の実験値との差を引き起こす原因になることがある。すなわち、熱伝導率の良い試料容器は、容器の表面温度と内部の試料温度が平衡になりやすいが、そうでないものは容器の表面と試料の間で温度勾配を有することがある。筆者らは純金属の熱含量測定を行い、融点を測定することで、容器表面で測定される温度計温度と試料温度の相違を確認している。⁸⁾

2.4 熱量計

熱量計本体としては、通常、等温型、等温壁型、断熱型などの熱量計が用いられる。熱量計は試料放散熱の吸収媒体の役割を果たし、適当な大きさのエネルギー当量と温度

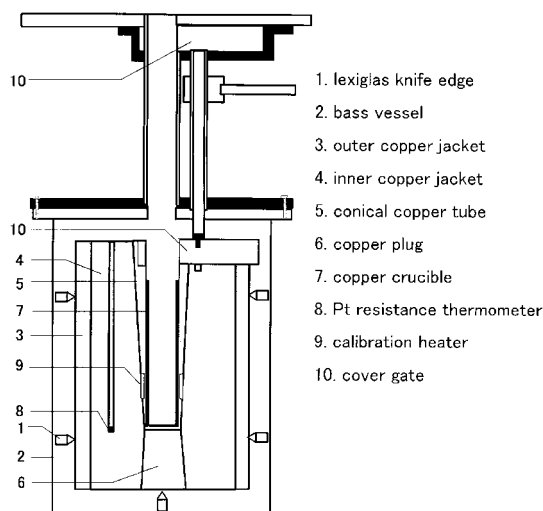


Fig.4 Construction of the isoperibol calorimeter.²¹⁾ Reprinted from *Thermochim. Acta* 271, 85 (1996) with permission from Elsevier Science.

均一性を有することが必要である。このため、熱伝導性の高い銅などの金属ブロックが用いられることが多い。水は比熱が大きく、比熱の温度依存性が小さい、攪拌により温度均一化がしやすい、などの理由から、Fig.1 に示したように水も熱量の媒体として用いられている。熱量計のエネルギー当量としては $6 \sim 10 \text{ kJ K}^{-1}$ が一般的である。

等温壁型熱量計の利用は Southard²⁰⁾によるものがよく知られている。等温壁型熱量計は、前述の各種加熱炉と組み合わせられて用いられることが多く、汎用性の高い熱量計である。一例として、Blachnick ら²¹⁾の等温壁型熱量計を Fig.4 に示す。熱量計は、直径 120 mm、高さ 190 mm の円柱状の銅ブロック、測温用の白金抵抗温度計、熱量検定用のヒーターから構成されており、エネルギー当量は 7.4 kJ K^{-1} である。ブロック全体は 298.15 K に保持された恒温槽に浸されている。等温型熱量計を用いた例としては、Furukawa ら²²⁾や Ditmars ら²³⁾による氷熱量計や Cordfunke²⁴⁾によるジフェニル・エーテルを用いた熱量計がある。断熱型熱量計の利用は Gronvold²⁵⁾や Svendsen ら²⁶⁾のものがよく知られている。熱量計の温度測定には、水晶温度計や白金抵抗温度計が用いられる場合が多い。

2.5 試料系

試料系には、試料と反応せず熱的に安定で機械的強度を有することが必要とされる。落下型熱量計を用いた熱含量測定では、通常、試料の熱含量を空容器の実験値との差し引きにより測定する場合が多く、試料容器の形状や表面放

射率が一定であることが要求される。また、高温では試料の蒸気圧や解離圧が大きくなるので、真空ないしはヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを試料とともに容器中に封入し、できる限り容器内の自由空間を小さくして試料の解離を防ぐことが重要である。

石英容器は加工が容易であり、金属や硫化物などの容器として適しているが、希土類金属、アルカリ金属、ハロゲン化合物などとは反応するので、これらの測定には適さない。また、前述したように真空密閉した場合、大気下において1520 K程度の温度で潰れてしまう。塩類や酸化物の測定では、白金、白金-ロジウム合金などの試料容器^{27,28)}がよく用いられ、真空中での電子ビーム溶接や不活性ガス中でのアーク溶接などにより試料が密閉される。タンタルは、希土類金属やアルカリ金属など活性な試料に対して安定であるが、酸化し易いので取り扱いに注意が必要である。この問題を避けるため、内側にタンタル容器、外側に白金を用いた二重構造の密閉容器²⁹⁾を用いた試みもある。2000 Kを越えるような高温域では、タンタルのほかにモリブデンやタングステン^{12,13)}の密閉型の試料容器が用いられることも多い。

3. 熱容量の導出

高温熱容量データのほとんどが落下型熱量計による熱容量測定に基づいているが、正確な熱容量を得るためには、測定値を熱容量の温度表示式にうまく適合することが要求される。

高温における熱容量の温度表示の一般式は(3)式で書き表される³⁰⁾が、(3)式において $E = 0$ とおいた(4)式あるいは $C = 0$ 、 $E = 0$ とおいた(5)式が最も多く用いられている。

$$H_T - H_{298.15} = AT + BT^2 + CT^3 + DT^{-1} + ET^{1/2} + I \quad (3)$$

$$H_T - H_{298.15} = AT + BT^2 + CT^3 + DT^{-1} + I \quad (4)$$

$$H_T - H_{298.15} = AT + BT^2 + DT^{-1} + I \quad (5)$$

熱容量の表示式を温度で微分すると熱容量値が得られる。熱容量測定からの熱容量の導出には、(3)-(5)式に基づいた近似計算により算出されることも多い。

3.1 Shomate 関数

Shomate は、熱容量測定値を温度に対して円滑に適合させるだけでなく、高温熱容量と常温熱容量 $C_{p, 298.15}$ との整合性、熱容量あるいは熱容量の温度係数の導出、相変化熱の正確な決定などを目的とした解析法を提案している。³¹⁾この方法は、熱容量測定値($H_T - H_{298.15}$)と既存の常温熱容量を用いて書き表される関数(Shomate 関数)値を算出

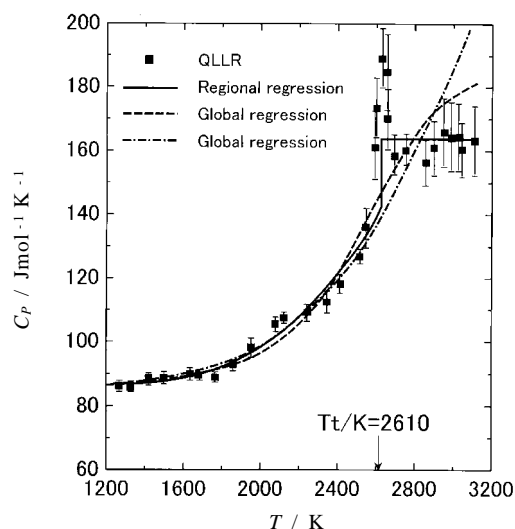


Fig.5 Heat capacity values () of solid UO_2 obtained by applying QLLR and comparison with $C_p(T)$ results derived from regression analyses (- - -), (- - -) and (- - -).³²⁾ Reprinted from *J. Nucl. Mater.* **140**, 149 (1986) with permission from Elsevier Science.

し、温度に対してプロットするものである。

Shomate function

$$T[(H_T - H_{298.15}) - C_{p, 298.15}(T - 298.15)] / (T - 298.15)^2 \quad (6)$$

高温における熱容量が(5)式を用いて書き表される場合、(7)、(8)式が得られ、

$$C_p = A + 2BT - DT^{-2} \quad (7)$$

$$\text{Shomate function} = BT + D / (298.15)^2 \quad (8)$$

Shomate function-Tプロットの勾配から(7)式の係数Bが、また $T = 0$ における切片の値から係数Dを求めることができる。また、(5)式の係数Aおよび定数Iは、 $H_T - H_{298.15} = 0$ ($T = 298.15\text{K}$)、 $C_p = C_{p, 298.15}$ ($T = 298.15\text{K}$)なる二つの境界条件を用いて算出される。

3.2 QLLR 法

2次相転移など微少な熱変化を伴う相転移における熱容量を検出、評価するうえで、QLLR法(Quasi-local linear regression)^{32,33)}による解析が有効である。QLLR法とは、熱容量は狭い温度範囲では温度に対して直線で近似できると仮定し、ある任意温度の熱容量データから両隣 $2n$ 点、合

計 $(1 + 2n)$ 点を用いて直線近似を行い、その直線の傾きを任意の温度における平均熱容量とするものである。この操作を全ての熱容量データに順次行い、熱容量の挙動から相転移を検出する。QLLR 法と多項式近似により算出された UO_2 の熱容量を Fig.5 に示す。³²⁾ UO_2 は 2610 K に相転移温度を有しており、QLLR 法を用いて算出された熱容量は転移温度で大きな値を示し、単純な熱容量の多項式近似では見落とされた相転移が検出されている。

4. 熱容量測定の実用

4.1 Third law method

基準温度 298.15 K および任意温度 T における標準物質のギブス自由エネルギー、エンタルピー、エントロピーの相関は(9)式で書き表される。

$$-(G_T^\circ - H_{298.15}^\circ)T^{-1} = S_{298.15}^\circ + (S_T^\circ - S_{298.15}^\circ) - (H_T^\circ - H_{298.15}^\circ)T^{-1} \quad (9)$$

また、エントロピー、エンタルピーと熱容量 C_P 、相変化熱 ΔH_{tr} の関係は(10)-(12)式で書き表される。

$$S_{298.15}^\circ = \int_0^{298.15} (C_P / T) dT \quad (10)$$

$$S_T^\circ - S_{298.15}^\circ = \int_{298.15}^T (C_P / T) dT + \Delta H_{tr} / T_{tr} + \int_{T_{tr}}^T (C_P / T) dT \quad (11)$$

$$H_T^\circ - H_{298.15}^\circ = \int_{298.15}^T C_P dT + \Delta H_{tr} + \int_{T_{tr}}^T C_P dT \quad (12)$$

(9)-(12)式から明らかなように、 G_T° は、298.15 K にける標準エントロピーと標準エンタルピー値が知られていれば、落下型熱量計により直接ないしは間接的に求められる C_P 、 ΔH_{tr} 、熱容量 ($H_T - H_{298.15}$) から導出することができる。この方法は third law method と呼ばれる。構成成分が複雑である、蒸気圧、解離圧が大きい、蒸気種が複雑である、などの理由により、起電力法、蒸気圧法などの常用法を用いて物質の G_T° を求めることが困難な場合、落下型熱量計による熱容量測定より third law method に基づき G_T° を決定することが可能である。

4.2 熱力学解析法

熱力学解析法とは、混合体の熱容量データから積分混合自由エネルギー、活量などの熱力学量を導出するもので、Fig.6(a) に示す単純共晶系や Fig.6(b) に示す単純な化合物生成系に適用できる。³⁴⁾ 任意温度 T 、参照温度 θ におけるエンタルピーをそれぞれ H_T 、 H_θ として、熱容量 J_T を定める。

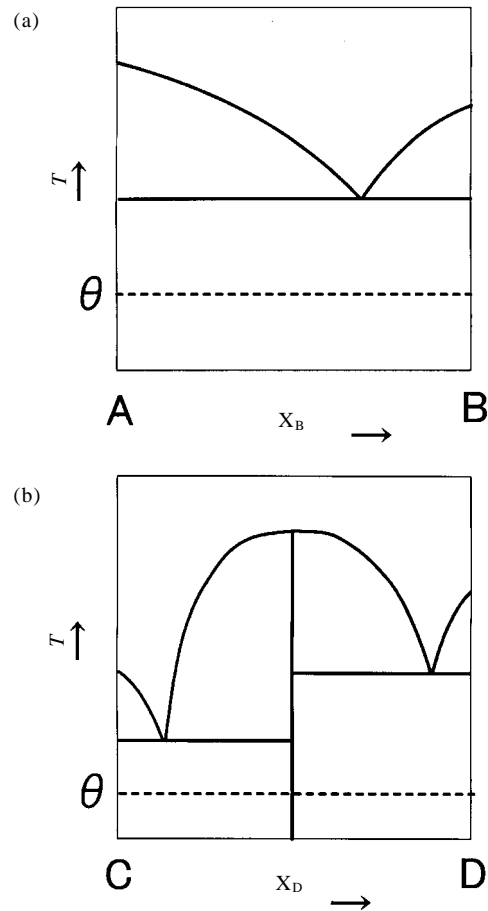


Fig.6 Phase diagrams of binary systems, (a) eutectic system, (b) stoichiometric compound system.

$$J_T = H_T - H_\theta \quad (13)$$

熱力学第2法則の適用により(14)式が導かれる。

$$T \frac{1}{\theta} J_T d(1/T) + H_\theta - TS_\theta = H_T - TS_T \quad (14)$$

(14)式は混合体(合金)および混合体の両成分(金属元素)いずれにも成立するので、A成分の組成が x なる A-B2 混合体の積分混合自由エネルギー変化は次式で書き表される。

$$\begin{aligned} \Delta G_{x,T}^{\text{mix}} &= \Delta H_{x,\theta}^{\text{mix}} - T \Delta S_{x,\theta}^{\text{mix}} \\ &+ T \left[\frac{1}{\theta} J_{T,x} d(1/T) - x \frac{1}{\theta} J_{T,A} d(1/T) - \right. \\ &\left. (1-x) \frac{1}{\theta} J_{T,B} d(1/T) \right] \end{aligned} \quad (15)$$

ここで、 $\Delta H_{x,\theta}^{\text{mix}}$ 、 $\Delta S_{x,\theta}^{\text{mix}}$ はそれぞれ θ K における混合熱と混合エントロピーを表す。Fig.6(a) の共晶系の場合、参照温度 θ K を共晶温度以下にとると、 $\Delta H_{x,\theta}^{\text{mix}}$ 、 $\Delta S_{x,\theta}^{\text{mix}}$ はゼロとみ

なすことができる。Fig.6(b)の化合物系の場合も、 θ を共晶温度以下にとると $\Delta H_{x,\theta}^{\text{mix}}$ 、 $\Delta S_{x,\theta}^{\text{mix}}$ は化合物の生成熱と生成エントロピーの値から求めることができる。したがって、落下法による J_T の測定から混合体の熱力学量を求めることが可能となる。筆者らは、蒸気圧が大きく常用法の適応が困難なGa-AsやCd-Te2元合金系などの熱力学量の導出を熱力学解析法により試みている。³⁵⁾

5. 終わりに

本稿では述べなかったが、ガラス化しやすい物質の熱含量測定として、Yokokawaら³⁶⁾によるtransposed temperature drop calorimetryが考案されている。この方法は、室温から高温に保持されたCalvet型の伝導型熱量計中に試料を落下させるもので、本稿で紹介した落下法とは全く逆の方法である。1800 Kまで稼動可能なEyraud-Petit型の子差型熱量計³⁷⁾を用いた例³⁸⁾もある。参考にして頂ければ幸いである。

近年、耐熱材料、シリコン半導体、鉄鋼、フェロアロイなど1700 Kを越える温度領域における物質の熱化学データの必要性が強調されており、このような高温域で稼動可能な落下型熱量計の開発とその測定が望まれている。しかしながら、浮揚溶解炉を利用した導電性の金属、合金の測定を除くと、このような高温域での測定例は極めて限られている。この理由の一つとして、試料系、温度測定などの実験技術的な困難さが原因になっている。また、高温物質の熱伝導や輻射率など熱物性値も炉の設計、熱制御などの実用上で極めて重要であるが、実測データは限られている。高温における物性値の測定は困難であるが、熱測定関連分野の研究者がこの分野に関心を持たれ、高温における熱化学データの測定・集積が飛躍的に進行することを希望する。

文 献

- 1) T. B. Douglas and E. G. King, Experimental Thermodynamics, Vol.1, ed. J. P. McCullough, D. W. Scott, Butterworth, London, p.293 (1968).
- 2) D. A. Ditmars, Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods 1, ed. K. D. Maglic, A. Cezairliyan, V. E. Peletsky, Plenum Press, New York, p.527 (1984).
- 3) A. K. Chaudhuri, D. W. Bonnell, L. A. Ford, and J. L. Margrave, *High Temp. Sci.* **2**, 203 (1970).
- 4) L. A. Stretz and R. G. Bautista, *J. Chem. Thermodynamics* **7**, 83 (1975).
- 5) M. G. Froberg and G. Betz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 782 (1983).
- 6) M. Rösner-Kuhn, K. Drewes, H. Franz, and M. G. Froberg, *Mat. Sci. Eng.* **A308**, 60 (2001).
- 7) Y. H. Lee and K. Itagaki, *Trans. Jpn. Inst. Metals* **27**, 987 (1986).
- 8) K. Yamaguchi and K. Itagaki, *J. Therm. Anal. Cal.* **69** (2002), in press.
- 9) F. H. Spedding and D. C. Henderson, *J. Chem. Phys.* **54**, 2476 (1971).
- 10) L. S. Levinson, *Rev. Sci. Instr.* **33**, 639, (1962).
- 11) E. E. Shpil'rain, D. N. Kagan, and L. S. Barkhatov, *High Temp. High Press.* **4**, 605 (1972).
- 12) N. D. Stout and A. J. Piwinskii, *High Temp. Sci.* **15**, 275 (1982).
- 13) L. Leibowitz, M. G. Chasanov, L. W. Mishler, and D. F. Fischer, *J. Nucl. Mater.* **39**, 115 (1971).
- 14) M. G. Froberg, *Thermochim. Acta* **337**, 7 (1999).
- 15) L. A. Stretz and R. G. Bautista, *Metall. Trans.* **5**, 921 (1974).
- 16) G. Machin, B. C. Johnson, C. Gibson, and R. L. Rusby, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **99**, 731 (1994).
- 17) 日本化学会編, 実験化学講座, 第4版, 4熱・圧力, 丸善 (1992).
- 18) 日本熱測定学会編, 熱量測定・熱分析ハンドブック, 丸善 (1998).
- 19) Y. Yamada, H. Sakate, F. Sakuma, and A. Ono, *Metrologia* **38**, 213 (2001).
- 20) J. C. Southard, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3142 (1941).
- 21) R. Blachnik, J. Besser, P. Wallbrecht, and K. Dreyer, *Thermochim. Acta* **271**, 85 (1996).
- 22) G. T. Furukawa, T. B. Douglas, R. E. McCoskey, and D. G. Ginnings, *J. Res. Natl. Bur. Std.* **57**, 67 (1956).
- 23) D. A. Ditmars and T. B. Douglas, *J. Res. Natl. Bur. Std.* **75A**, 401 (1971).
- 24) E. H. P. Cordfunke, *Thermochim. Acta* **124**, 285 (1988).
- 25) F. Grønvold, *Acta Chem. Scand.* **24**, 1036 (1970).
- 26) S. R. Svendsen, F. Grønvold, and E. F. Westrum, Jr., *J. Chem. Thermodyn.* **19**, 1009 (1987).
- 27) G. K. Johnson, I. R. Tasker, and D. A. Howell, *J. Chem. Thermodyn.* **19**, 617 (1987).
- 28) D. R. Fredrickson and M. G. Chasanov, *J. Chem. Thermodyn.* **5**, 485 (1973).
- 29) F. L. Oetting, *J. Nucl. Mater.* **105**, 257 (1982).
- 30) O. Kubaschewski and C. B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 5th ed., Pergamon Press, New York, p.12 (1983).
- 31) C. H. Shomate, *J. Phys. Chem.* **58**, 368 (1954).
- 32) G. J. Hyland and R. W. Ohse, *J. Nucl. Mater.* **140**,

- 149 (1986).
 33) J. Ralph, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **83**, 1253 (1987).
 34) W. Oelsen, *Arch. Eisenhüttenw.* **26**, 19 (1955).
 35) K. Yamaguchi, K. Hongo, K. Hack, I. Hurtado, and D. Neuschütz, *Mater. Trans. Japan Inst. Metal* **41**, 790 (2000).
 36) S. Tamura, T. Yokokawa, and K. Niwa, *J. Chem. Thermodyn.* **7**, 633 (1975).
 37) J. P. Bros, *J. Less Com. Met.* **154**, 9 (1989).
 38) H. Kleykamp, *Netsu Sokutei* **27**, 100 (2000).

要 旨

落下型熱量計を用いた熱量測定は、1000 Kを越えるような高温度域での熱容量、熱含量、相変化熱などの決定法として有効であるが、高温ゆえに実験技術上の問題点も多い。精度よく高温熱含量を測定するために落下型熱量計の加熱炉、温度測定、熱量計、試料系に対しては、様々な工夫や注意を払った設計が試みられており、それらを紹介した。次いで、Shomate 関数やQLLR法などの熱含量からの熱容量の導出方法について述べた。また、熱含量測定の応用例として熱力学解析法による合金の熱力学量の導出方法などについて記述した。

山口勉功 Katsunori Yamaguchi
 岩手大学工学部材料物性工学科, Dept. of Materials Science and Technology, Faculty of Engineering, Iwate Univ., TEL. 019-621-6368, FAX.019-621-6373, e-mail: benko@iwate-u.ac.jp
 研究テ - マ : 金属熱化学, 材料物理化学
 趣味 : ロシア文学, 落語

板垣乙未生 Kimio Itagaki
 東北大学多元物質科学研究所, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ., TEL. 022-217-5150, FAX. 022-217-5211, e-mail: itagaki@tagen.tohoku.ac.jp
 研究テ - マ : 金属熱化学
 趣味 : 散歩, 野鳥観察

CTACTA フロギストン ACTACTA

浮揚溶解法 (levitation melting)

金属など導電性のある試料を浮揚させた状態で溶解する方法。導体に互いに逆方向の電流を流すと、フレミングの法則により電磁反発力が生じる。一方、コイルに交流電流を流し、交番磁束を印可するとコイル内側の電氣的良導体には渦電流が発生し、この渦電流によるジュール熱で加熱するのが誘導加熱である。浮揚溶解はこの二つの現象を利用したもので、試料の周囲に置かれたコイルに高周波電流を流し、試料中に外部の電流とは逆方向の渦電流を誘起させ、この渦電流によって起こる電磁反発力により重力に対抗して試料を浮揚させると同時に、試料内部のジュール熱により試料を加熱溶解する。るつぼ材からの汚染がなく、また、るつぼ材による制約がない、電磁力による強い攪拌効果、高融点金属の溶解が可能であるなどの利点があるが、溶解試料は、原理上、導電性物質に限られる。

(岩手大学 工学部 山口勉功)

双子示差型熱量計 (twin unit differential calorimeter)

1000 Kをこえるような高温での反応熱を測定できる熱量計として、EyraudとPetitにより考案された双子示差型熱量計が挙げられる。この熱量計は、上下に配置された二つのつぼ(試料のつぼと参照用のつぼ)の温度差を、20~30本の示差熱電対からなるサーモパイルで検地するもので、測定する熱量は、サーモパイルの出力電圧を時間で積分することにより算出される。参照用のつぼには、高温で安定なアルミナなどが充填され、熱的特性が試料のつぼと同じになるようにしている。熱量計本体は、白金や黒鉛などの抵抗加熱炉中に設置される。この双子示差型熱量計を用いて、酸化物系および合金系の熱含量や混合熱、固体合金の生成熱などが測定されている。なお、Pt-6%Rh/Pt-30%Rh熱電対からなるサーモパイルと黒鉛抵抗炉を用いた1800 Kまで稼動可能な双子示差型熱量計がフランスのSETARAM社から市販されている。(岩手大学 工学部 山口勉功)