

## 高温投下型熱量計による熱含量測定と比熱の決定

岩手大・工学部 山口勉功

### 1. はじめに

1000K を越えるような高温域での比熱、熱含量、相変化熱などの決定法として、投下型熱量計を用いた熱量測定がある。投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比熱が導出できるので、断熱型熱量計、DSC、AC カロリメトリ - などによる直接測定が困難となる高温域での比熱のほとんどが投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。

投下型熱量計は、1)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、2)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。1)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、2)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、3)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、4)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。

投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。<sup>1)2)</sup> また、Ames 研究所およびベルリン工科大学において 2000 ~ 3000K の超高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<sup>3-6)</sup>、高温熱測定分野において投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、投下型熱量計を用いた高温熱量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、比熱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. 投下型熱量計

#### 2.1 装置および測定方法

最近、筆者らは従来の 1500K 程度まで稼動可能な投下型熱量計<sup>7)</sup>を改良し、1850K までの高温化を施した装置の開発を試みている。<sup>8)</sup> 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 - パ (MoSi<sub>2</sub>) を発熱体とし、アルミナレンガを敷き詰めた幅 370mm、高さ 300mm のステンレス製の外枠に設置されている。電源は 6kW 容量であり、約 1kW の供給で 1850K 程度まで昇温可能である。発熱体の内側には内径 35mm、長さ 600mm 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(±1K)は 500 ~ 1800K の温度範囲において 25mm である。

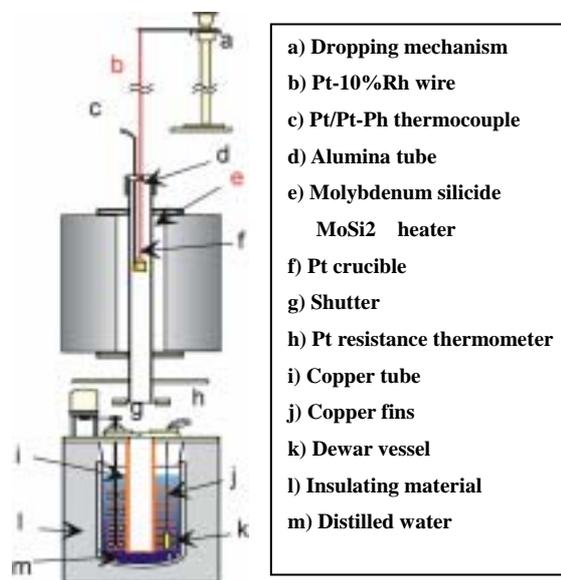


Fig.1. Construction of drop calorimeter.

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中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 10mm 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 870mm であり、試料容器の吊り線として直径 2mm の Pt-10%Rh 合金線を用いている。700 ~ 1800K 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 3.4kg を入れた Dewar 瓶(内径 150mm、深さ 340mm)および銅製の円筒形放熱室(内径 36mm、深さ 320mm、厚さ 1mm)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 120mm の銅製放熱板が

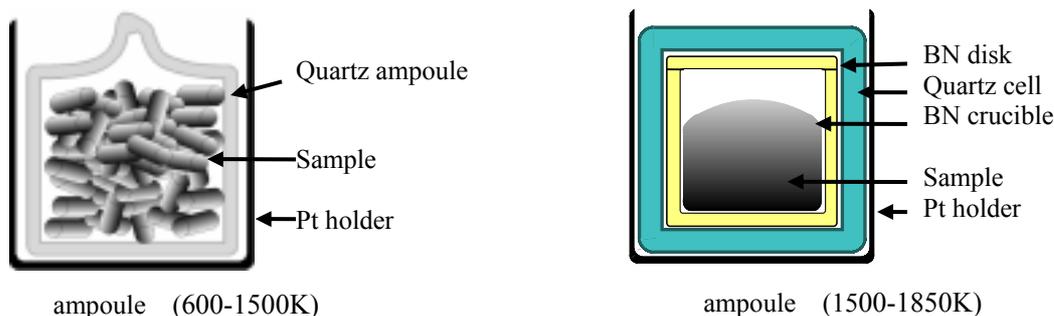


Fig. 2. Schematic diagram of sample assembly.

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2重のシャット - 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0.001K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 - アルミナ標準試料(SRM 720)を用いた実験により  $17.70 \pm 0.22 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$  と決定されている。

試料容器として Fig.2 に示されるように透明石英製の円筒状密閉容器(外径18mm, 高さ20mm, 厚さ2mm, 質量7.8g)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、窒化ホウ素(BN)製のルツボ(外径14mm, 高さ15mm, 厚さ1mm, 質量1.1g)を石英容器の内側に装入した2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1520K程度の温度で潰れてしまうので、1500K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14mm, 厚さ1mm, 質量0.26g)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、1800K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20mm, 高さ22mm, 質量11g)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1mol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。

一例として、著者らが投下型熱量計を用いて測定したシリコンの熱含量値を Fig.3 に示す。固体領域の熱含量は温度の上昇と共に単調に増加し、融点で垂直に立ち上がる。さらに温度が上がり、融体領域では熱含量値は温度に対して直線に増加する。固相ならびに液体領域の測定値のバラツキは確率誤差で、それぞれ  $\pm 40$ ,  $\pm 140 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  であった。融点における固相と液相の熱含量値の差が融解熱に相当し、本実験結果では融点  $1687 \pm 5 \text{ K}$  において  $48.31 \pm 0.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  を示した<sup>8)</sup>。

投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。

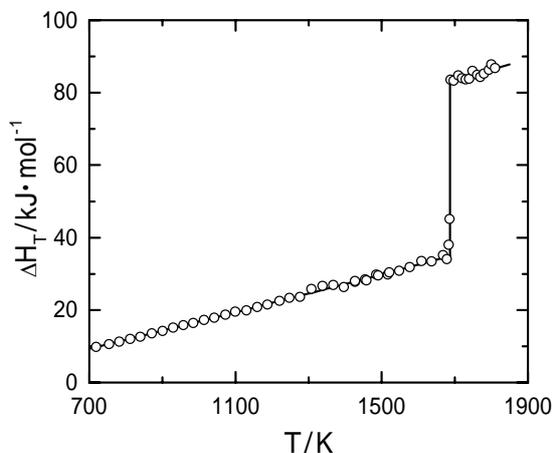


Fig. 3. Heat content of silicon.

## 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。1300K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、1300K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。1300~1800K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ニット(SiC)発熱体<sup>7)</sup>やケラマックス(LaCrO<sub>3</sub>)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<sup>9)</sup>や、Levinson による使用最高温度 2800 Kの黒鉛抵抗加熱炉<sup>10)</sup>、Shpil'rain らによる最高温度 3000 Kの棒状タングステン<sup>11)</sup>、Stout と Piwinskii による最高温度 2600 Kのタングステンメッシュヒータを用いた抵抗加熱炉<sup>12)</sup>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<sup>13)</sup>は高周波炉を用いた例としてよく知られている。

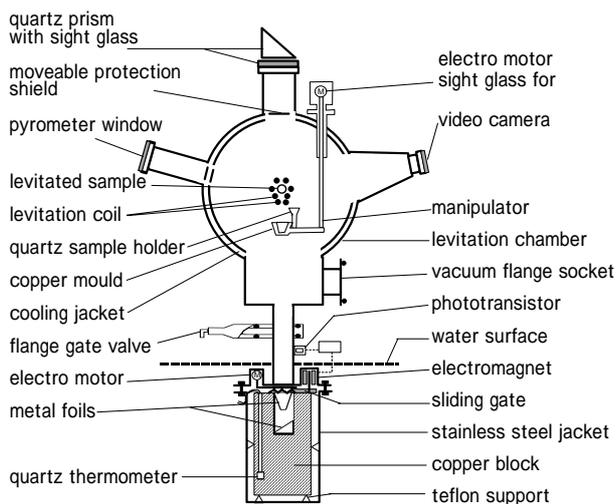


Fig. 4. Schematic drawing of the levitation calorimeter.

近年、浮揚溶解法(electro-magnetic levitation)を用いた投下型熱量計により、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 らのグルーブにより投下型熱量計に採用され<sup>3)</sup>、同グルーブによりチタン、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<sup>4)</sup>、ベルリン工科大学の Froberg 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<sup>5)6)</sup>などが報告されている。最近、Froberg が浮揚溶解炉を用いた投下型熱量計の30年間の歩みについて纏めている<sup>14)</sup>ので参照されたい。Froberg らの浮揚溶解炉と等温壁型熱量計を組み合わせた投下型熱量計<sup>5)</sup>の概略を Fig.4 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。

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

ここで、 $\sigma$  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  $\epsilon_h$ 、熱伝達係数  $\alpha_c$  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 Bautista<sup>15)</sup>は、熔融イットリウム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  $85704 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  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  $3571 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  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り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と考えられている。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。<sup>15)16)</sup>

熱電対、放射温度計いずれの温度計においても、投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<sup>17)18)</sup>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-C2元系(2011 K)、Ru-C2元系(2226 K)の共晶温度の利用を提案している。<sup>19)</sup> 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-ボン飽和下で較正が行なえるため試料容器としてカ-ボンを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誤差の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。<sup>8)</sup>

## 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  $6 \sim 10 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$  が一般的である。

等温壁型熱量計の利用は Southard<sup>20)</sup>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<sup>21)</sup>の等温壁型熱量計を Fig.5 に示す。熱量計は、直径 120mm、高さ 190mm 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から構成されており、エネルギー・当量は  $7.4\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$  である。ブロック全体は  $298.15\text{K}$  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<sup>22)</sup>や Ditmars ら<sup>23)</sup>による水熱量計や Cordfunke<sup>24)</sup>によるジフェニル・エテルを用いた熱量計がある。断熱型熱量計の利用は Grønvold<sup>25)</sup>や Svendsen ら<sup>26)</sup>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よく用いられる。

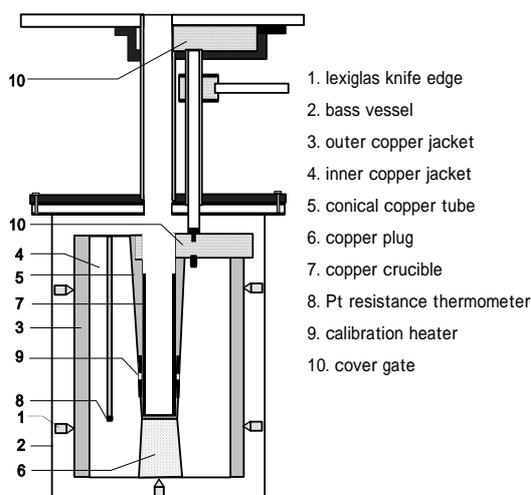


Fig. 5. Construction of isoperibol calorimeter.

## 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。投下型熱量計を用いた熱量測定では、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 경우가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  $1520\text{K}$  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<sup>27)28)</sup>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<sup>29)</sup>を用いた試みもある。2000K 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<sup>12)13)</sup>の密閉型の試料容器が用いられることも多い。

## 3. 比熱の導出

高温における熱含量の温度表示の一般式は(3)式で書き表される<sup>30)</sup>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。

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

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

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

熱含量の表示式を温度で微分すると比熱値が得られる。熱含量測定からの比熱の導出には、(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、熱含量測定値を温度に対して円滑に適合させるだけでなく、高温比熱と常温比熱  $C_{P,298.15}$  との整合性、熱含量あるいは比熱の温度係数の導出、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。<sup>31)</sup> この方法は、熱含量測定値 ( $H_T - H_{298.15}$ ) と既存の常温比熱を用いて書き表される関数(Shomate 関数)値を算出し、温度に対してプロットするものである。

$$\text{Shomate function} = T[(H_T - H_{298.15}) - C_{P,298.15}(T - 298.15)] / (T - 298.15)^2 \quad (6)$$

高温における熱含量が(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、 $T=0$  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、 $H_T - H_{298.15} = 0$ 、 $C_P = C_{P,298.15}$  ( $T=298.15\text{K}$ ) なる二つの境界条件を用いて算出される。

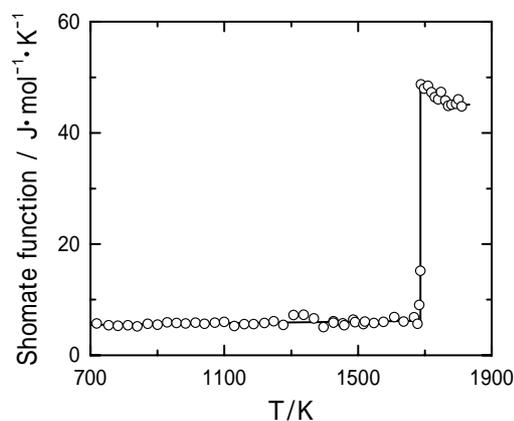


Fig. 6. Temperature dependence of Shomate function for silicon.

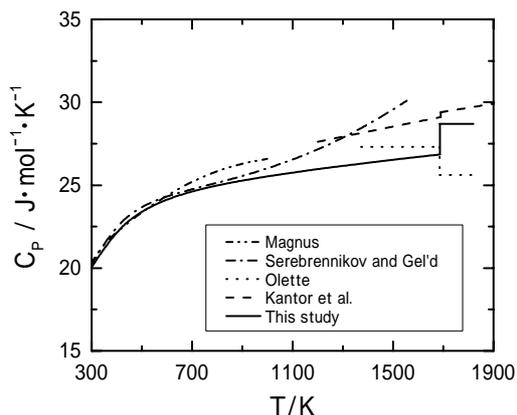


Fig. 7. Heat capacity of silicon

シリコンの熱容量結果を Shomate 関数で整理した結果を Fig.6 に, Shomate 関数で導出された固体の比熱および最小二乗法で算出されたシリコンの比熱を Fig.7 に掲げる<sup>8)</sup>。

### 3.2 QLLR 法

2次相転移など微小な熱変化を伴う相転移における比熱を検出, 評価するうえで, QLLR 法 (Quasi-local linear regression)<sup>32)33)</sup>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比熱とするものである。この操作を全ての熱容量データに順次行い, 比熱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  $\text{UO}_2$  の比熱を Fig.8 に示す。<sup>31)</sup>  $\text{UO}_2$  は 2610K に相転移温度を有しており, QLLR 法を用いて算出された比熱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。

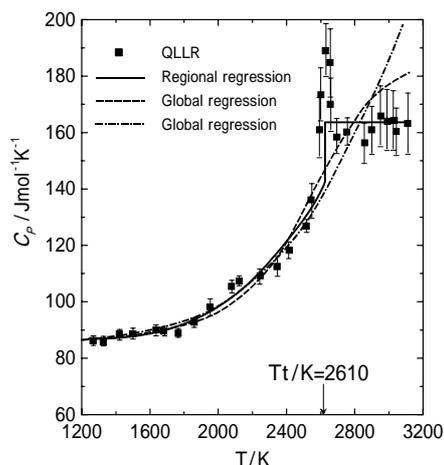


Fig. 8. Heat capacity values (■) of solid  $\text{UO}_2$  obtained by applying QLLR and comparison with  $C_p$  results derived from regression analyses (· · ·), (---) and (—).<sup>32)</sup>

## 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  $T$  K 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 と比熱  $C_p$ , 相変化熱  $H_{tr}$  の関係は (10)-(12) 式で書き表される。

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

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

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

(11) - (12) 式から明らかなように,  $G_T^0$  は 298.15 K における標準エンタルピー と標準エンタルピー 値が知られていれば, 投下型熱量計により直接ないしは間接的に求められる  $C_p$ ,  $H_{tr}$ , 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  $G_T^0$  を求めることが困難な場合, 投下型熱量計による熱容量測定より third law method に基づき  $G_T^0$  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, 単純共晶系や単純な化合物生成系に適用できる。<sup>34)</sup> 任意温度  $T$  K, 参照温度  $\theta$  K におけるエンタルピーをそれぞれ  $H_T$ ,  $H_\theta$  とし, 熱容量  $J_T$  を定める。

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

熱力学第2法則の適用により (14) 式が導かれる。

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

(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-B 2 元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。

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

ここで,  $\Delta H_{x,\theta}^{\text{mix}}$ ,  $\Delta S_{x,\theta}^{\text{mix}}$  はそれぞれ  $\theta$  K における混合熱と混合エンタルピーを表す。Fig 6.(a) の共晶系の場合, 参照温

度  $K$  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,  $K$  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-Te<sub>2</sub>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。<sup>35)</sup>

## 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<sup>36)</sup>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。1800Kまで稼動可能な Eyraud-Petit 型の双子示差型熱量計<sup>37)</sup>を用いた例<sup>38)</sup>もある。参考にして頂ければ幸いである。

耐熱材料, シリコン半導体, 鉄鋼, フェロアロイなど 1700K 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, 高温域で稼動可能な投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, 浮遊溶解炉を利用した導電性の金属, 合金の測定を除くと, 高温域での測定例は極めて限られている。この理由として, 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放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・集積が進行することを望む。

## 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. Rosner-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**, 1059 (2002)
- 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. Piwinski, *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)