



Title	投入型熱量計による高温酸化物の熱含量測定
Author(s)	原, 茂太; 田中, 敏宏; 西脇, 醇
Citation	高温学会誌. 1997, 23(1), p. 25-30
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26052
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

投下型熱量計による高温酸化物の熱含量測定

Measurement on Heat Contens of Oxides at Elevated Temperature Using a Drop Calorimeter

原 茂太*・田 中 敏宏*・西脇 醍**
Shigeta HARA, Toshihiro TANAKA and Atsushi NISHIWAKI

1. はじめに

材料プロセスにおいて関わるさまざまな物質の熱的な性質は、プロセス設計上の不可欠な情報であるだけでなく、その物質の反応性や構造を考える多くの手がかりを与えてくれる。そこでも、高温における熱含量の値は、その物質の熱力学的性質の根幹をなすものであり、古くから多くの人々により測定されてきた⁸⁾。ここでは、投下型熱量計(Drop Calorimeter)を用いて熱含量を測定する場合の実験上の問題点について述べ、その方法により測定されたいつかの酸化物についての結果を実例として示す。

2. カロリメトリー

一般に、単位量の物質の温度を1K上昇させるのに必要な熱量をその物質の比熱といい、J/g·Kまたはcal/g·Kの単位を持つ。この過程が一定圧力のもとで行われる場合は、定圧比熱C_pと呼ばれ、次式で与えられる。

$$C_p = (\partial H / \partial T)_p \quad (1)$$

実用的には、次式により定義される温度T₁とT₂間の平均比熱C_mを用いる場合も多い。

$$C_m = \int C_p dT / (T_2 - T_1) \quad (2)$$

他方、試料の温度をT₂よりT₁まで冷却する過程で相変態を伴う場合には、放出する熱量ΔHはこれらの潜熱L_Tをも含むこととなる。

$$\Delta H = H_{T_2} - H_{T_1} = \int C_p(\beta) dT + L_T + \int C_p(\alpha) dT \quad (3)$$

このような熱量測定には、通常(i)熱量計内で試料の状態を変化させ、それに伴う熱量の変化を直接測定する方法、(ii)あらかじめ加熱された試料を温度の異なる熱量計に投入して熱の出入りを測定する方法、が使われる。前者の方法は比熱や混合熱の測定に用いられるが、測定温度に保持

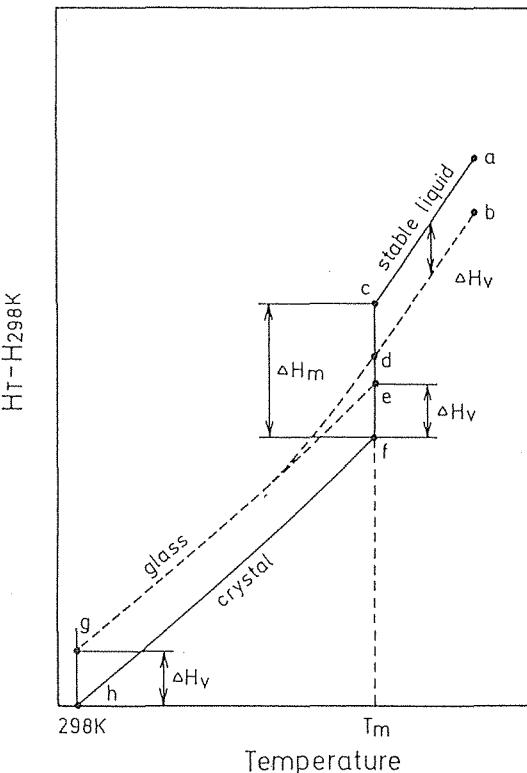


図1 ガラス化熱、 ΔH_v および融解熱、 ΔH_m との間の関係の説明図

した熱量計の材質や熱量計からの熱損失を減少するための相応の工夫が必要となる。後者では、通常、室温に保持された熱量計に高温に加熱された試料を投入して熱の放出量を測定することになる。しかしながら、急冷によりガラス相を形成する試料について、投入型熱量計で測定される熱量は、室温で安定な結晶相を形成する場合より低い値を示す。図1には、冷却時にガラス相を形成する場合と結晶相を形成する場合との熱量の変化を比較し、模式的に示す。結晶相を生成する場合(実線)では、凝固温度T_mにおいて凝固潜熱 ΔH_m を放出し、結晶相を生成するのに対して、

*大阪大学工学部(〒565 吹田市山田丘2-1)

Faculty of Engineering, Osaka University (2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565, Japan)

**大阪大学理学部(〒560 豊中市待兼山町1-1)

Faculty of Science, Osaka University (1-1 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560, Japan)

液体より急冷することによりガラスとなる試料(破線)では、室温においてガラス相は過剰な熱量 ΔH_v を保持するため、液体における測定値は、 ΔH_v だけ低い値となることが分かる。逆にこの方法を用いると、ガラス-結晶変態に伴う熱量を知ることが可能となる。

3. 投入型熱量計による熱含量の測定

投入型熱量計による測定では、加熱炉内で所定温度 T_1 に加熱された試料をその直下に設置された熱量計に投入し、試料が熱量計に与える熱量を計測する。この場合、熱量計としては、断熱型熱量計、恒温型熱量計、水熱量計などが用いられるが、ここでは、装置として簡単な断熱型水熱量計を例として述べる。この場合、試料投入前の熱量計内は一定温度 T_1 に保持されており、試料を投入後には平衡温度 T_{eq} に到達したとすると、試料の単位質量当たりの熱含量 ΔH は次式で与えられる。

$$\Delta H = C_w \cdot (T_{eq} - T_1) \cdot W/m \quad (4)$$

ここで、 C_w は水の比熱、 W は予め測定した熱量計の水当量、 m は試料の質量である。実際に測定される熱量には、試料を保持する容器や吊り線によるものも含むことから、これらを顧慮して次式を用いる。

$$\Delta H = C_w \cdot (T_{eq} - T_1 - \Delta \theta) \cdot W/m \quad (4')$$

ここで、 $\Delta \theta$ は空容器を熱量計に投入した場合の温度上昇を示し、予め投入温度 T と $\Delta \theta$ の関係を求めておくことが必要である。水当量 W は、熱含量既知の試料を所定の温度に加熱し熱量計内に投入して水温上昇を測定し、次式を用いて定める。

$$W = m \cdot \Delta H / C_w \cdot \Delta T \quad (5)$$

通常、熱含量既知の試料としては白金や α -アルミナが使われるが、次のK. K. Kellyにより編集されたデータ²⁾を用いて求められた水当量の例を図2に示す。

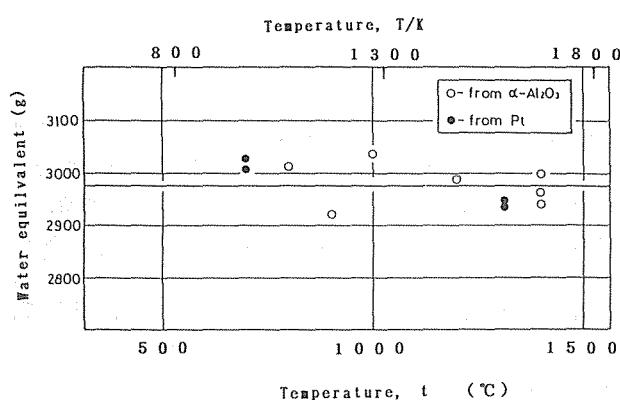


図2 投入型熱量計の水当量の測定例

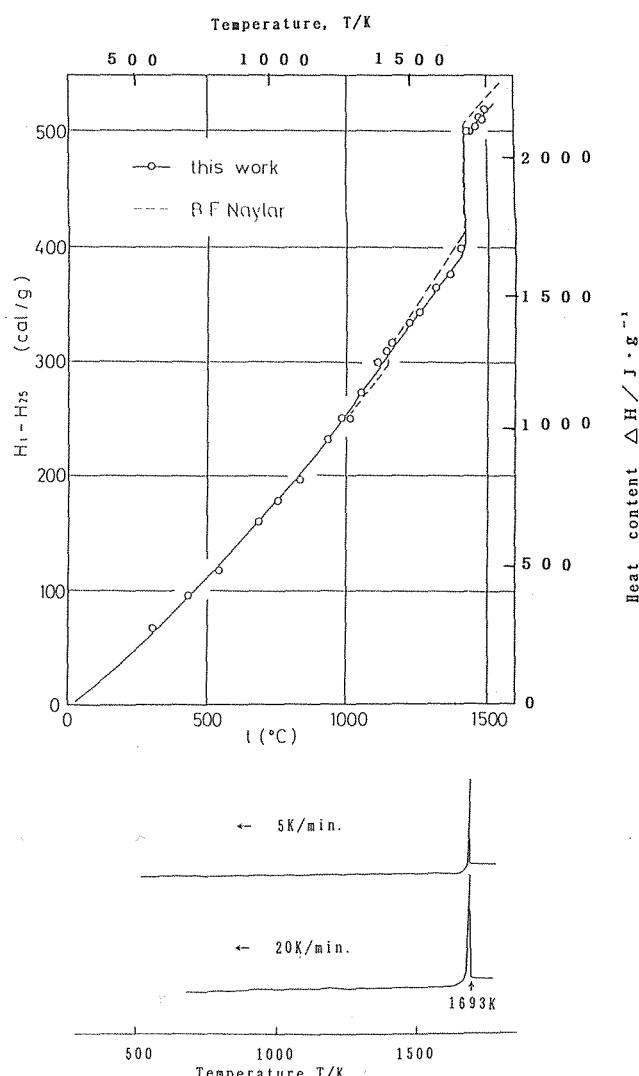
白金 (Platinum)

$$H_T - H_{298.15K} = 24.31T + 2.636 \times 10^{-3}T^2 - 0.251 \times 10^{-5}T^{-1} - 7397 \text{ (cal/mol)} \quad (298 < T/K < 2043) \quad (6)$$

α-アルミナ(α -alumina)

$$H_T - H_{298.15K} = 115.0T + 5.90 \times 10^{-3}T^2 - 35.06 \times 10^{-5}T^{-1} - 46576 \text{ (cal/mol)} \quad (298 < T/K < 1800) \quad (6')$$

このように、試料の種類や投入温度を変化させても、水当量が一定値を取ることが必要であり、この例では、水当量は 2970 ± 50 g となる。この水当量を用いて測定されたフッ化カルシウム (CaF_2) および銀 (Ag) の熱含量を図3と図4に、K. K. Kelleyによる集録値²⁾と比較して示す。図3において 1693K に見られる熱含量の変化は、走査型熱量計(DSC)による測定から明らかのように、 CaF_2 の融解熱、 368J/g であり、Naylorの報告値³⁾と一致する。酸化硼素

図3 フッ化カルシウム (CaF_2) の熱含量とDSC曲線

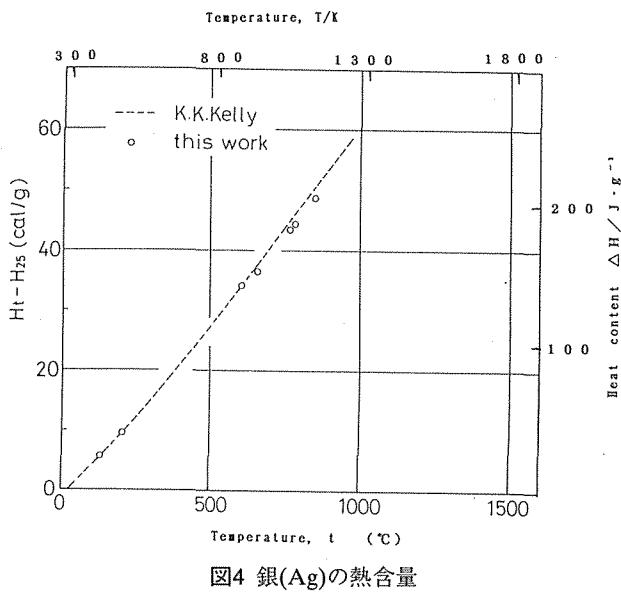
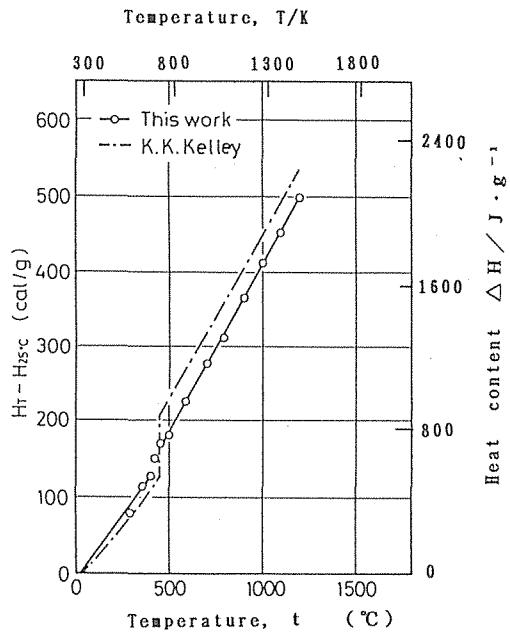


図4 銀(Ag)の熱含量

図5 酸化ボロン(B₂O₃)の熱含量

(B₂O₃)の場合は、図5に示すように、その融点723K(450°C)以上から冷却され測定される液体状態の熱含量は、図1で示した凝固試料はガラス相を呈するため、K. K. Kelleyの集録²⁾より低値を取る。したがって、水当量を決定のための試料としては、冷却に際してガラス相のような準安定相を呈したり、固相での変態が存在しない安定な物質を選択することが肝要である。また、投入型熱量計による測定とともに、冷却後の試料状態をX線解析により調べることや走査型熱量計を併用することが好ましいと言える。

4. 投入型熱量計の装置

図6には、当研究グループで使用している投入型熱量計による熱含量測定装置の概略を示す。装置は、試料加

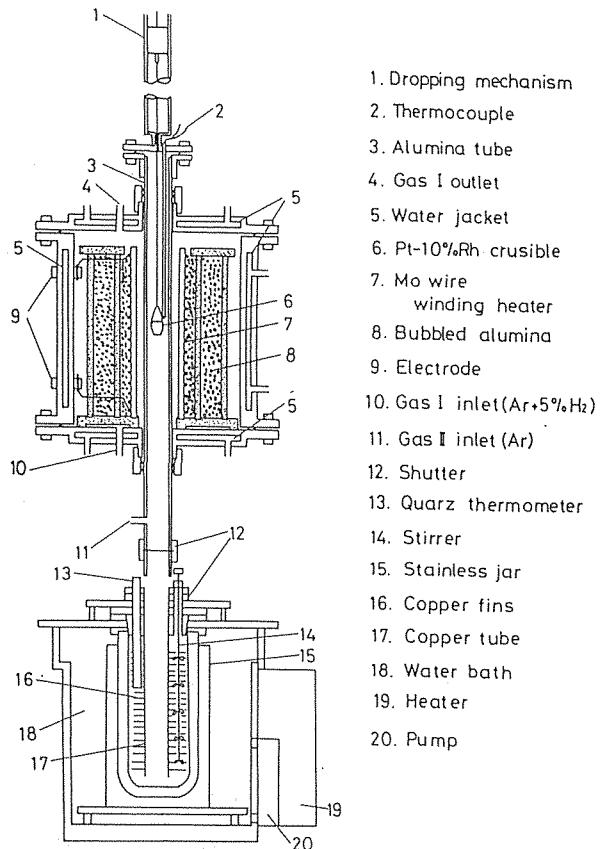


図6 热含量測定用投入型熱量計

熱炉、試料落下装置および断熱型水熱量計より成っている。炉は、アルゴン+5%水素混合ガス中に置かれたモリブデン抵抗体に電流を通じて加熱され、最高加熱温度は1873Kである。試料室は、とその直下に置かれた熱量計とシャッターで分離されており、酸化、還元、中性いずれの雰囲気のもとでも試料の加熱は可能である。試料と白金線で結ばれている試料の落下装置はピストンとシリンダーの機構を有し、落下の終端部に近づくとシリンダー内の気体に圧縮力が働き、加熱された試料は熱量計内のステンレス製容器の底に軟着陸する。断熱型水熱量計は放熱管、内部水槽、外部水槽よりなる。外部水槽は搅拌モーターと加熱ヒータを有し、高温の試料を投入して内部水槽の温度が上昇すると、その温度差を白金抵抗温度計が検出して水温を制御する。内部水槽はステンレス製上ジュワー瓶であり、試料投入後はプロペラ式の搅拌装置を緩やかに回転させて、この内槽内水温の均一性を高めている。水温の変化は、水晶温度計(感度: 1/1000K)で刻々と計測され、コンピュータに送られ記憶させると同時にデスプレイ上に図示され、画面上でも試料より熱量計への熱授受が完了したことが判断される。放熱管は銅製円筒型(直径32mm、長さ110mm、肉厚0.2mm)であり、外側には等間隔で8枚の放熱フィン(直径100mm)が取り付けてある。通常、5~10gの試料を用いた場合、熱計内の水温は約30~40分で恒温に到達するが、更に30分保持し、その間の温度変化が(1~3)×10⁻³K以下の値を示すと測定完了となる。

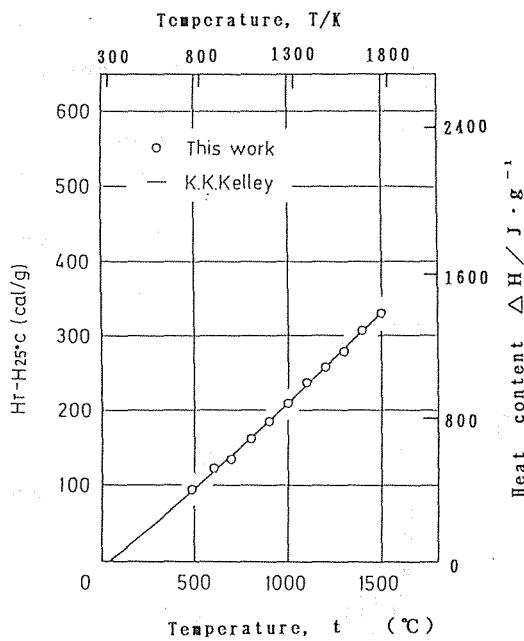


図7 単結晶石灰(CaO)の熱含量

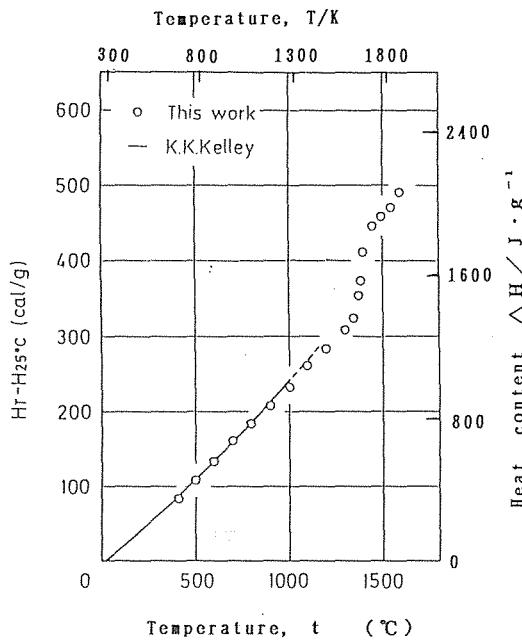


図8 12CaO·7Al2O3化合物の熱含量

表1 CaO, CaO-Al2O3系酸化物の熱含量(ΔH), 融解熱(ΔH_f)および融点(T_m)

Comp. mass%		Heat content, $\Delta H(\equiv H_T - H_{298})/J \cdot g^{-1}$ $\Delta H = AxT + BxT^2 + CxT - 1 + D$ (solid), $\Delta H = AxT + B$ (liquid)				Temperature range (T/K)	$\Delta H_f/J \cdot g^{-1}$ and T_m/K	Remarks
CaO	Al2O3	A	B	C	D			
0	100	1.1280	5.786×10^{-5}	34.39×10^3	- 456.8	298-1800(s)		K.K.Kelley
21.6	78.4	1.0636	4.410×10^{-5}	32.96×10^3	- 417.1	298-1800(s)		C-2A K.K.Kelley
34.5	64.5	0.9531	4.975×10^{-5}	21.07×10^3	- 361.8	298-1800(s)	K.K.Kelley	C-A
43	57	1.0414 1.5531	9.606×10^{-6} - 826.8	- 8.602×10^3	- 359.8	298-1643(s) 1822-1874(l)	$\Delta H_f=220$ $T_m=1668$	
46	54	0.7632 1.5493	11.67×10^{-5} - 838.1	- 37.49×10^3	- 160.2	298-1574(s) 1672-1873(l)	$\Delta H_f=327$ $T_m=1645$	
48.5	51.5	0.4222 1.2799 0.9113 0.6895	18.54×10^{-5} - 349.9 9.883×10^{-5} 14.85×10^{-5}	- 25.16×10^4 16.69×10^3 - 336.4 - 118.7	336.0 - 336.4 - 118.7	298-1633(s) 1675-1874(l) 298-1310(s) 1310-1800(s)	$\Delta H_f=385$ $T_m=1655$ $\alpha \rightarrow \beta$ at 1310K	12C-7A K.K.Kelley K.K.Kelley
50	50	0.1537 1.4389	32.34×10^{-5} - 635.1	- 20.61×10^4	406.7	298-1624(s) 1673-1873(l)	$\Delta H_f=322$ $T_m=1673$	
54	46	0.05770 1.3966	31.35×10^{-5} - 562.3	- 32.02×10^4	618.0	298-1572(s) 1770-1874(l)	$\Delta H_f=257$ $T_m=1671$	
62.3	37.7	0.9644	35.46×10^{-6}	18.60×10^3	- 353.1	298-1800(s)		3C-A K.K.Kelley
100	0	1.7594 0.8707	-19.38×10^{-5} 40.28×10^{-6}	9.700×10^4 2.782×10^3	- 1365.0 - 302.3	298-1773(s) 298-2000(s)		K.K.Kelley

C-2A:CaO·2Al2O3, C-A:CaO·Al2O3, 12C-7A:12CaO·7Al2O3, 3C-A:3CaO·Al2O3

K.K.Kelley, Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy, XIII High Temperature Heat-Content, Heat Capacity and Entropy Data for the Elements and Inorganic Compounds, Bulletin 584, US Bureau of Mines, (1960)

5. CaO-Al₂O₃系酸化物の熱含量測定

本投入型熱量計を用いて、単結晶CaOと(43-57mass. %)CaO-Al₂O₃系の5組成の試料の熱含量を測定した例について述べる。図7, 図8には、単結晶CaOと12CaO·7Al₂O₃化合物(48.5mass. %CaO)の組成を持つ試料について、測定された熱含量の温度変化をK. K. Kelleyの集録値²⁾と共に示す。図8の1673K付近に見られる385J/gの変化は、凝固潜熱である。測定されたCaO-Al₂O₃系の酸化物の熱含量の温度変化は、K. K. Kelleyの提案した形式²⁾で整理し、表1に示す。

6. CaO-Al₂O₃系酸化物の比熱

物質の恒圧比熱C_pは、既に述べたように測定された熱含量の温度変化式を温度で微分することにより求められる。そこで、表1に示した測定結果から、CaO-Al₂O₃系酸化物の比熱の温度変化を知ることが出来る。図9、図10には、純酸化物である溶融シリカ、α-アルミナ、単結晶CaOおよびCaO-Al₂O₃系の混合酸化物のモル比熱の温度変化をそれぞれ示す。比熱は温度の上昇と共に増加し、高温では物質や組成に大きく依存せず、25-27J/g-atom·Kに近づくことが分かる。また、溶融状態の比熱は温度に殆ど依存しないが、組成により異なる値を取ることを示している。

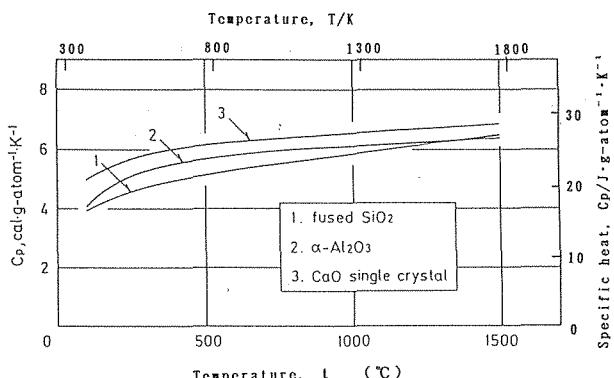


図9 溶融シリカ(SiO₂)、α-アルミナ(α-Al₂O₃)および単結晶石灰(CaO)の比熱

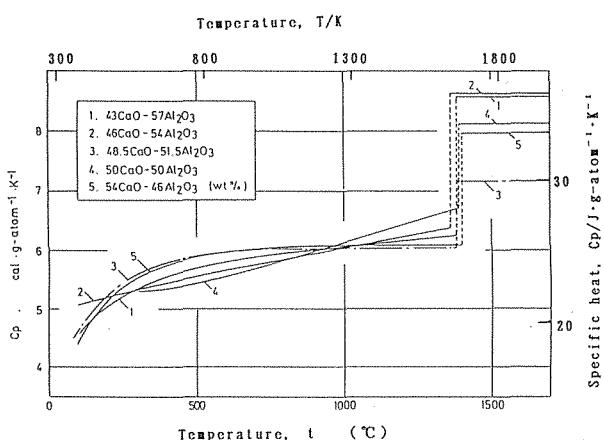


図10 CaO-Al₂O₃系酸化物の比熱

固体の定容比熱C_vに関しては、N個の同種の原子よりなる結晶格子を、单一振動数νを持つ3N個の調和振動子の集まりと見なす、Dulong-Petitの法則⁷⁾が知られている⁴⁾。

$$C_v = 3R (= 24.94 \text{ J/g-atom} \cdot \text{K}) \quad (7)$$

ここで、Rは気体定数である。

この関係は、固体物質がDebye温度より高い温度にある時の限界定容比熱を与えるものである。定容比熱C_vと定圧比熱C_pとの間には式(8)が成立する。

$$C_p = C_v + \alpha 2TV/\beta \quad (8)$$

ここで、α、βは膨張係数と圧宿率またはVはモル体積である。

式(8)の右辺第二項は、通常の結晶では0.8-2J/g-atom·K程度であるから、結晶固体の限界比熱は25-27J/g-atom·Kを示すと考えられる。図8、図9のいずれにおいても、融解温度に近づくと固体の臨界比熱の値に接近することが分かる。これに対し、溶融状態におけるモル比熱は、格子振動以外に回転や並進運動に基づく寄与が考えられることから、複雑な様相を示す。特に、化合物12CaO·7Al₂O₃に相当する51.5%Al₂O₃を含む試料では、液体状態での比熱が他の組成に比べて低い値を取ることは注目される。いずれにしても、この系の酸化物を溶融状態から室温に急冷すると結晶相とガラス相が混在しており、液体より急冷した試料で観察される熱含量と固体状態から急冷された試料とでは、図1に示したように、室温における状態が異なっていることを考慮することが必要である。表1に示した融解の潜熱ΔH_fの値が、化合物12CaO·7Al₂O₃に相当する51.5%Al₂O₃を含む試料では、他の組成に比して高いことは、試料の急冷によるガラス化傾向と関わっている。

7. 試料のガラス化率と融解熱

液体状態から冷却した場合、室温試料がCaF₂のように完全に結晶かする場合(図3参照)、融解熱は融点における熱含量の変化から知ることが出来る。しかし、一般的には、SiO₂やAl₂O₃、B₂O₃のように溶融状態で錯イオンを形成する成分を多く含む系では、急冷によりガラス相を含む場合が多く、投入型熱量計で求められる融点における熱含量の変化から求められる融解熱は、真の値より低値を与える。Eliezerら⁵⁾は、CaO·2Al₂O₃、CaO·Al₂O₃と3CaO·Al₂O₃に対して、それぞれ521J/g、523J/gおよび602J/gの融解熱を報告しており、本測定値より高い。本測定試料の組成はCaO·Al₂O₃と3CaO·Al₂O₃との間にあるので、本測定試料の融解熱はこの間の平均値560J/g程度ではないかと考えられる。Turkdogan⁶⁾は、さまざまな珪酸塩やアルミニノ珪酸塩の融解熱を整理し、その融点と関係づけている。本試料の融点は1645-1673Kであるので、その関係からの推定される融解熱は約12kJ/g-atom(565kJ/g)である。したがって、表1に示した測定された見かけの融解熱は一部がガラス化したことによると考えられる。いま、

表2 CaO-Al₂O₃ 液体のガラス化率

Composition (mass.%)		Degree of Vitrification (%)
CaO	Al ₂ O ₃	
43	57	99
46	54	68
48.5	51.5	52
50	50	70
54	46	89

凝固試料のガラス化率をXとすると、Xは次式で近似される。

$$X = (135 - \Delta H_f(\text{app})) / \Delta H_v \times 100\% \quad (9)$$

ここで、 ΔH_v はガラス相の結晶化熱である。この系の結晶化熱については不明であるが、50%CaO-50%Al₂O₃組成の酸化物を液体から室温まで急冷した試料の顕微鏡観察から求められるガラス化率は0.3程度である。この値を用いて式(8)から計算される ΔH_v の値は350J/gとなり、高橋や吉尾ら⁷⁾により報告されているLi₂O·2SiO₂の結晶化熱350J/gと大略一致する。いま、 $\Delta H_v = 350\text{J/g}$ を仮定すると、式(9)によりガラス化率の計算が可能となり、表2の結果を得る。融点以上に加熱されたCaO-Al₂O₃系の液体を室温にまで急冷した場合、12CaO·7Al₂O₃化合物組成である51.5mass%Al₂O₃から組成が離れるにつれて試料のガラス化傾向が増大することが分かる。

8.まとめ

投下型熱量計をCaO-Al₂O₃系酸化物の熱含量測定に用いた場合を例として、高温物質の熱含量を行う際に直面す

る問題点、留意する点について述べた。このタイプの熱量計は、装置定数としての水等量を熱含量既知試料により定めることから、絶対値測定を行うものではない。しかしながら、標準物質としていくつかの物質が利用が可能であり、装置の構成が簡単で原理的にも単純なことから、注意深く測定された値の再現性も高い。溶融状態で錯イオンを形成する酸化物を含む系においては、融体を室温の熱量計に投入し、急冷することから準安定相であるガラス相を形成することが時として認められ、この点に関する検討が不可欠である。逆に、この事を用いるとガラス-結晶変態熱を知ることも可能となる。近年、多くの新しい機能性素材の製造がチョクラルスキー法による単結晶育成に代表される高温プロセスにより作製されているが、このようなプロセス設計には熱データは不可欠となる。このような場合、投下型熱量計は有力な装置となる。今後、多方面への利用を期待して本稿を終わる。

参考文献

- 1) S. Umino: Sci. Rep. Tohoku University, 17 (1928) 985.
- 2) K. K. Kelley: High-Temperature Heat Content, Heat-Capacity, and Entropy Data for the Elements and Inorganic Compounds, US Bureau of Mines, Bulletin 584 (1960).
- 3) B. F. Naylar: J. Am. Chem. Soc., 67 (1945) 50.
- 4) D. R. Gaskell: Introduction to Metallurgical Thermodynamics, McGraw-Hill, (1981) 114.
- 5) I. Elieyer, R. H. Howald, P. Viswanadham: J. Phys. Chem., 85 (1981) 2835.
- 6) E. T. Turkdogan: Physico-Chemical Properties of Molten Slags and Glasses, The Metals Society, London, (1983) 126.
- 7) 土橋正二: ガラスの化学, 講談社.