

Title	溶融スラグ編-10 性質を調べよう(6) 熱含量
Author(s)	田中, 敏宏; 原, 茂太
Citation	金属. 2000, 70(1), p. 54-60
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26055
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

溶融スラグ編 - 10

性質を調べよう (6) - 熱含量

田中 敏宏, 原 茂太

はじめに

高温物質の比熱や熱含量などの熱的性質は、材料プロセスの設計や、各種化学反応の検討に欠かせない最も基本的な物性値である。例えば著者らは、最近 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ の組成をもつスピダイン (Cuspidine) という化合物の熱含量の測定を行った¹⁾。この物質は、鋼の連続鋳造用のモールドフラックスが融解した際に生成する物質で、溶融スラグ中で析出し、鋼から冷却銅鋳型への輻射熱を弱める役目などを果たしている。この物質の生成熱、熱容量、凝固熱などは、熱の移動現象の制御をその主目的とするモールドパウダーの設計上、重要な基礎情報となることが考えられるが、これらの熱的性質を実験的に求めるのが熱量計を用いた熱含量測定である。熱量計については、実験技術に関する様々な教科書²⁾に説明があり、特に高温物質に対する熱量計とその測定方法に関しては、Kubaschewski, Alcock & Spencer の「Materials Thermochemistry」³⁾に詳細な解説が載っている。そこで、各種熱量計の紹介や一般的な測定原理などは、それらの書物に譲り、本稿では、筆者らの研究室で使用している投下型熱量計 (Drop Calorimeter)⁴⁾を例に挙げて、溶融スラグの熱含量の測定方法とその問題点について述べる。

比熱と熱含量

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、 $\text{J}/\text{K} \cdot \text{g}$ または $\text{cal}/\text{K} \cdot \text{g}$ の単位を持つ。物質1モル当たりの

比熱の場合は $\text{J}/\text{K} \cdot \text{mol}$ または $\text{cal}/\text{K} \cdot \text{mol}$ の単位となり、モル熱容量またはモル比熱と呼ばれる。この温度を変化させる過程が一定圧力のもとで行われる場合は定圧比熱 C_p と表され、エンタルピー H の一次微分として次式で与えられる。

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

ある物質を298 Kから温度 T まで加熱する過程で相変態 (例えば α 相から β 相に変態する) を伴う場合には、 $T = 298 \text{ K}$ におけるエンタルピー H_{298} を基準として加熱に必要な熱量 $\Delta H = H_T - H_{298}$ は潜熱 L_{T^*} を含めて次のように表される。

$$\Delta H = H_T - H_{298} = \int_{298}^{T^*} C_p(\alpha) dT + L_{T^*} + \int_{T^*}^T C_p(\beta) dT \quad (2)$$

上の (2) 式に基づいて、温度 T から298 Kまで物質を冷却し、その間に物質が放出する熱量を測定すれば、その温度 T における物質の熱含量 (Heat Content) $\Delta H = H_T - H_{298}$ が求められる。また、熱含量の温度依存性を各相 (α , β など) に対して求め、その一次微分量からそれぞれの相に対する比熱 ($C_p(\alpha)$, $C_p(\beta)$) が得られる。温度 T^* における潜熱 L_{T^*} は温度 T^* における α 相と β 相の熱含量の差から求められる。さらに、化合物の熱含量とその構成成分の熱含量の差から、それらの成分から化合物が生成する場合の反応熱を求めることができる。

投下型熱量計の原理

投下型熱量計の測定原理は、加熱炉中で一定温度 T に保持した試料を熱量計に投下し、試料による放出熱量を測定することにより熱含量を求めるというものである。

高温 T で投下された試料から放出される熱は、著者らの熱量計⁴⁾では銅製の試料受けを通してステンレス製デュワー瓶内の水に伝わりその温度を上昇させ、最終的に試料を含む熱量計の温度は平衡に達する。測定するのは試料投入前から投入後に平衡に達するまでの熱量計内の水温変化であり、この間に上昇した温度を測定することにより、試料の熱含量 ΔH を次式から求めることができる。

$$\Delta H = H_T - H_{298} = C_w W (T_{eq} - T_0) / m \quad (\text{J/kg}) \quad (3)$$

ここで、 T_0 : 試料投下前の熱量計内の温度 (K)

T_{eq} : 試料投下後の平衡温度 (K)

W : 熱量計の水当量 (kg)

m : 試料質量 (kg)

C_w : 水の比熱 (J/kg · K)

後述のように、熱量計には 2.5 kg の水が入っており、通常 298 K では水の比熱を 1 cal / K · g としているため、2.5 kg の水の熱容量は 2.5 kcal / K と考えて水温の上昇に伴って熱がどの程度高温試料から熱量計の水に吸収されたかを見積もればよい。しかしながら、実際の熱量計は、上記の水以外に銅製の試料受け、その周りに配置した放熱板、デュワー瓶など様々な部品から成り立っており、これらの部品を全て含めた熱量計全体に熱が吸収されるため、熱量計全体の熱容量を見積もる必要がある。この熱量計全体の熱容量を水だけが存在する場合の熱容量として換算し、さらに水が見かけ上 2.5 kg よりも多く存在すると考えて、最終的に水の見かけの重さに換算している。これが熱量計の水当量である。

また、本実験では 298 K における熱含量を測定値の基準としているが、基準の決め方は任意である。しかしながら一般に熱力学では 298 K における各種物質の標準生成熱がデータとして集録されているため、慣用的にこの温度を基準とする場合が多い。298 K を基準として熱含量の測定値が得られると、上記の標準生成熱や比熱のデータと組み合わせることで各種熱力学量の計算がそのまま可能となる。実験を行う上でも水を利用しているため、室温として平均的な温度である 298 K で熱量計を保持したほうが、水とその温度の管理が容易であるこ

ともこの温度を選択している理由のひとつである。

試料が、吊り線につり下げられたまますっぽともに、量計内に投入される場合には、すっぽおよび吊り線による温度上昇 $\Delta \theta$ を考慮し、(3) 式は次式のようなになる。

$$\Delta H = H_T - H_{298} = C_w W (T_{eq} - T_0 - \Delta \theta) / m \quad (\text{J/kg}) \quad (4)$$

したがって、空るすっぽについて $\Delta \theta$ の高温保持温度 T に対する温度依存性をあらかじめ測定しておく必要がある。

投下型熱量計

筆者らが使用している投下型熱量計は、加熱炉・落下装置・熱量計・記録装置からなっており、その概略を図 1 に示す。加熱炉は、モリブデン線発熱体に電流を流して昇温でき、最高加熱温度は 1873 K である。発熱体が酸化しないように炉体中にはアルゴン + 10% 水素混合ガスを流している。試料の

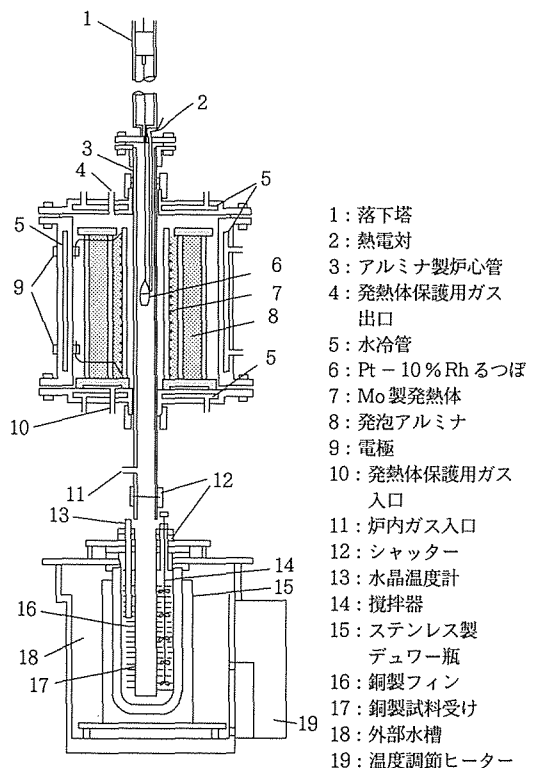


図1 熱含量測定用投下型熱量計

温度は均熱帯中の試料直上に設置したPt/Pt-13% Rh熱電対を用いて測定する。また炉心管の最下部には黄銅製のシャッターを設置し、加熱炉から熱量計への輻射熱の流入を防いでいる。

落下装置は加熱炉の上部に設置され、黄銅製のシリンダー（長さ1200mm）とその中にワイヤーでつるされたプランジャーから構成されている。プランジャーの下部中央に、Pt-10% Rhるつぼ（約5g・内径17mm・高さ20mm）をつるすためのPt吊り線が取り付けられている。このPt線は0.5mm径で長さは1mであるが、この線を真っ直ぐに伸ばした状態にし、維持するのがむずかしい。わずかに歪んでいるだけでも、落下塔の壁や、熱量計との境界部のシャッターに接触することがある。試料の入ったるつぼを落下させるときの制動の衝撃は、シリンダー内をプランジャーが同時に落下することにより空気を圧縮することで和らげられる。落下の終端部に近づくとき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銅製の試料受け容器の底に軟着陸する。衝撃があると、試料がるつぼからこぼれる恐れがあるためである。実際には、銅製容器の底から10~20mm離れたところで停止するように、落下装置内のワイヤーの長さを調節している。

熱量計は断熱型で、熱量計本体（試料受け・内部水槽）と外部水槽で構成されている。試料受けは銅製円筒（外径32mm・肉厚2mm・長さ310mm）の周りに、13mm間隔でフィン（100mm）を25枚取り付けられた放熱管となっている。また試料受けの入り口には外部との断熱のために、耐火物製のシャッターを取り付けている。内部水槽はステンレス製デュワー瓶（外径150mm・内径120mm・長さ370mm・深さ300mm）で、中には2.5kgの水が入っている。水温の均一化を図る攪拌機には3枚羽のプロペラが5段に配置され、外部の可変速モーターで回転させた。外界の温度変化は水温調整が可能な外部水槽によって緩衝されることにより、熱量計本体は系外と断熱された状態となっている。

試料投入後の内部水槽の温度上昇は、水晶温度計（感度:1/1000K）を用いて計測し、その情報はコンピューター中に保存すると同時にディスプレ

イ上に図示させ、画面上でも試料から熱量計への熱の授受が完了したことを判断できる。

実験手順は次の通りである。試料をPt-10% Rhるつぼに入れ、Pt吊り線につるし、加熱炉の均熱帯に挿入する。所定の温度で約1時間保持して試料が十分に熱的平衡に達し、また、熱量計の温度が安定したことを確認した後、熱量計の水温の測定を開始する。熱量計の測温を開始してから15分後に試料を熱量計に投入する。このとき、熱量計の外部と熱の出入りを遮断するため、加熱炉最下部の黄銅製シャッターおよび熱量計内試料受け上部の耐火物製シャッターを試料の投入直前に開き、試料投入後は素早く閉じる。試料が入っているるつぼは熱量計に投入されると試料受けの底から10~20mm付近で停止する。熱量計の温度は、 10^{-3} Kの精度で水晶温度計を用いて測定し、15秒ごとにコンピュータにより自動的に記録され、その測定値はコンピュータのディスプレイおよびプリンタに出力される。通常、5~10gの試料を用いた場合、熱量計内の水温は約30~40分で一定温度に到達するが、さらに30分保持し、その間の温度変化が $(1\sim 3) \times 10^{-3}$ K以内の値を示すと測定完了となる。

なお、本実験装置で使用するPt空るつぼおよびPt吊り線について、加熱された状態で投下したときの熱量計の水温上昇 $\Delta\theta$ （(4)式参照）は、例えば、1600 K~1850 Kの温度範囲で測定すると次のような結果となった。

$$\Delta\theta = 7.16 \times 10^{-5} T - 1.89 \times 10^{-2} \text{ (K)} \quad (5)$$

熱量計の水当量の決定

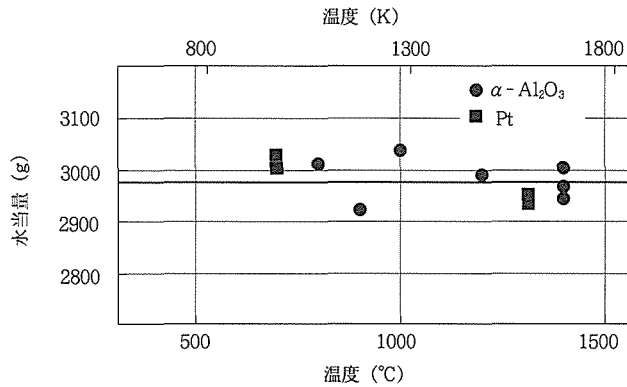
前述の(3)、(4)式中の熱量計の水当量Wは、熱含量既知の試料を所定の温度に加熱し熱量計内に投入して水温上昇を測定し、次式を用いて定める。

$$W = m \Delta H / C_w (\Delta T - \Delta\theta) \text{ (kg)} \quad (6)$$

(6)式中の記号は前述のように、m: 試料質量(kg), H: 試料の単位質量あたりの熱含量(J/kg), C_w : 水の比熱(J/kg·K), ΔT : 水温上昇(K), $\Delta\theta$: 空るつぼと吊り線による温度上昇(K)である。

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(7)、(8)式に示すKelley

図2 投下型熱量計の水当量の測定例



によって編集されたデータ⁵⁾を用いて求められた水当量の例を図2に示す。

白金：

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

(298 < T/K < 2043) (7)

α-アルミナ：

$$\Delta H = H_T - H_{298} = 115.0T + 5.90 \times 10^{-3}T^2 - 35.06 \times 10^{-5}T^{-1} - 46576 \quad (\text{cal/mol})$$

(298 < T/K < 1800) (8)

図2に示すように、試料の種類や投入温度を変化させても、水当量が一定値をとることが必要であり、この例では、水当量は2970±50gとなる。水当量を決定する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重要である。

測定結果の一例

図3と図4に、測定例としてフッ化カルシウム(CaF₂)および銀(Ag)の熱含量をKelleyによる集録値⁵⁾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なように、CaF₂の融解熱、368J/gであり、Naylorの報告値⁶⁾と一致する。

図5、図6には、単結晶CaOと12CaO・7Al₂O₃化合物の組成を持つ試料について測定した熱含量の温度変化をKelleyの集録値³⁾とともに示す。図6の1400°C(1673K)付近に見られる385J/gの変化は、凝固の潜熱である。

さらに、図3から6において、各相における熱含量の温度依存性を回帰式で整理し、その温度微分を求めると各温度における比熱が得られる。図7に例としてα-アルミナおよびCaOの比熱の温度依存性を示す。

試料のガラス化と融解熱

前節で、投下型熱量計を用いて熔融スラグを含む各種高温物質の熱含量を測定できることを述べたが、熔融スラグを対象とする場合に注意すべき大きな問題としてガラス相を形成する場合の取り扱いが挙げられる。

急冷によりガラス相を形成する試料について投下型熱量計で測定される熱含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8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含量の変化を比較し、模式的に示した⁴⁾。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を放出する。一方、液体から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を保持したままであるため、液相に対する熱含量の測定値は、ΔH_vだけ低い値となることわがる。

図3に示したように、液体状態から冷却した際に、室温試料がCaF₂のように完全に結晶化する場合に、融解熱は融点における熱含量の変化から知ることができる。しかしながら、SiO₂やAl₂O₃、B₂O₃のように熔融状態で錯イオンを形成する成分を多く含む熔融スラグ系では急冷によってガラス

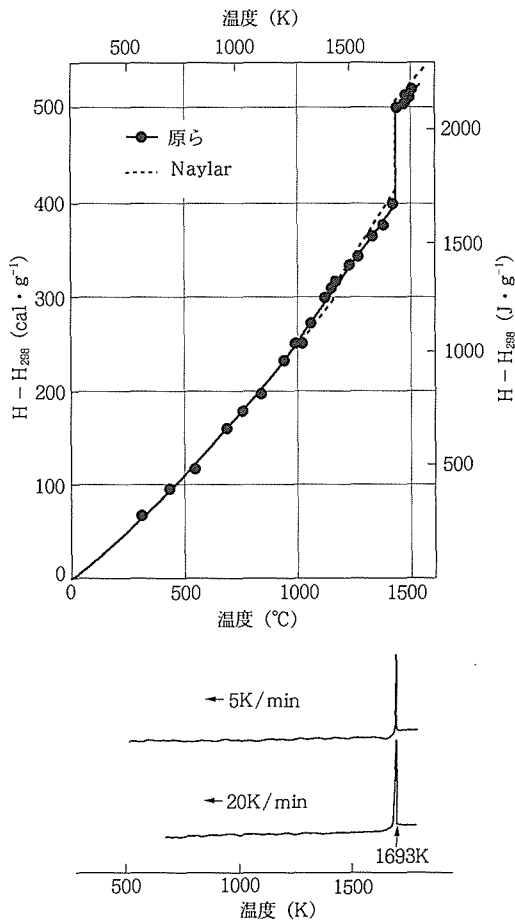


図3 フッ化カルシウム(CaF_2)の熱含量とDSC曲線

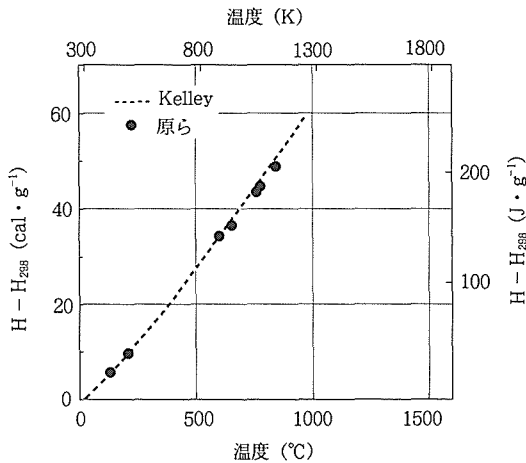


図4 銀(Ag)の熱含量

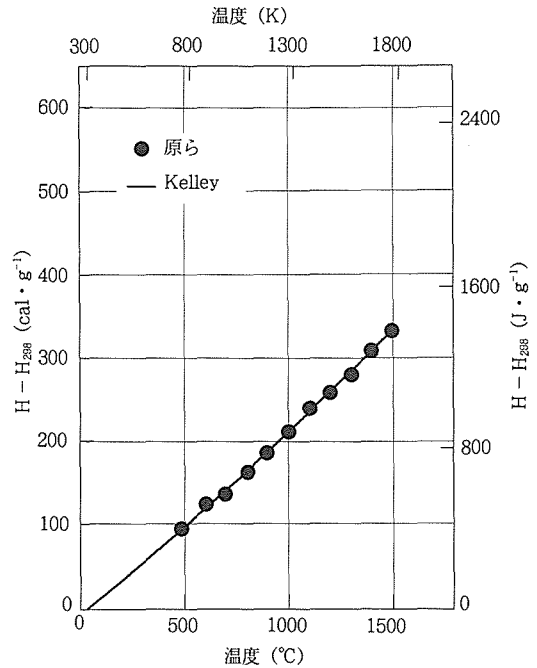


図5 単結晶石灰(CaO)の熱含量

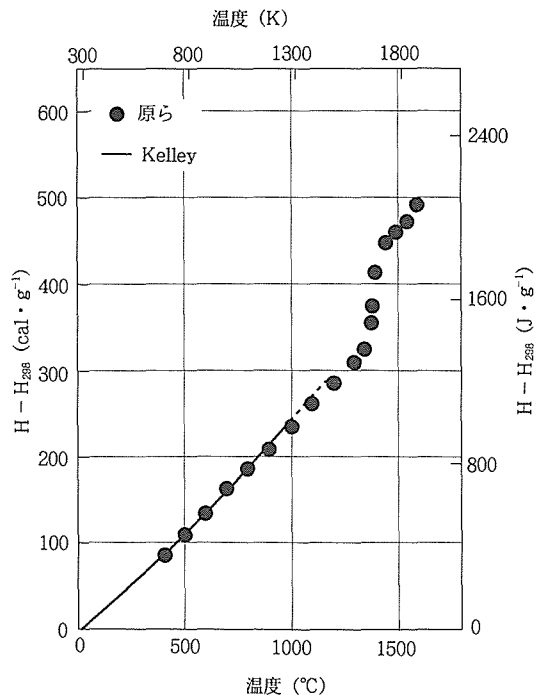


図6 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の熱含量

図7 α -アルミナ(α - Al_2O_3)と単結晶石灰(CaO)の比熱

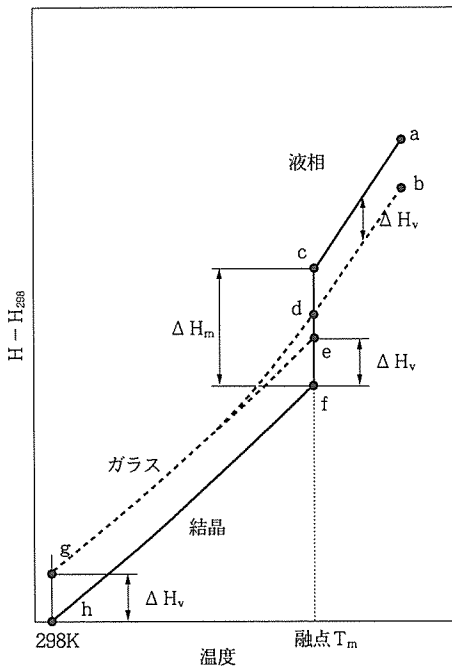
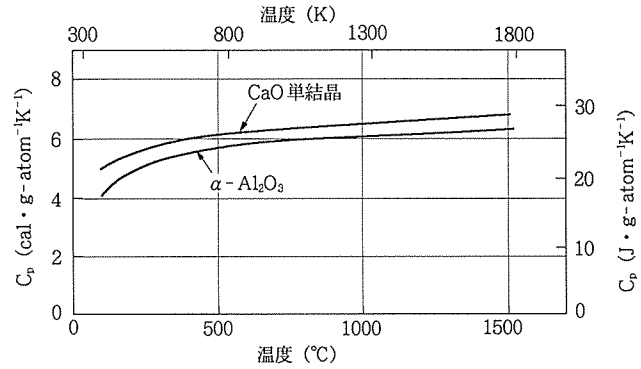


図8 ガラス化熱 ΔH_v および凝固熱 ΔH_m の関係の説明図

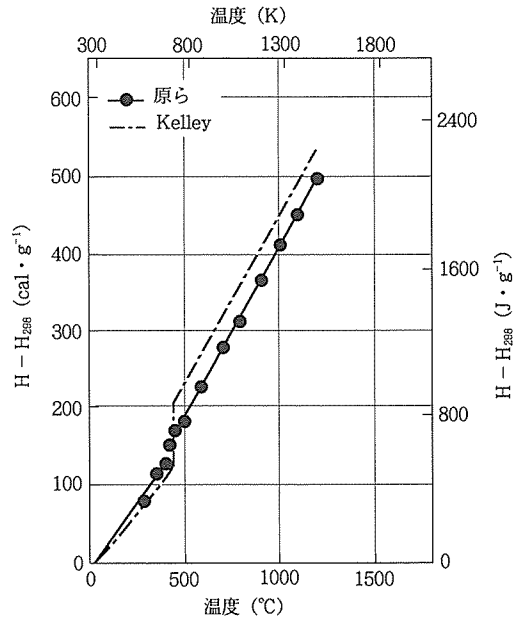


図9 酸化ボロン(B_2O_3)の熱含量

相を形成する場合が多く、投下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、真の値より低い値を与えることに注意する必要がある。例えば、酸化硼素(B_2O_3)の場合は、図9に示すように、その融点 450°C (723K)以上から冷却し測定した液相に対する熱含量は、凝固試料がガラス相を呈するため、Kelleyの集録値⁵⁾より低い値をとることがわかる。

まとめ

投下型熱量計を各種高温物質の熱含量測定に用いた場合を例として、測定の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の試料を用いて定めることから、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の利用が可能であり、装置の構成が簡単

で原理的にも単純なことから、測定値の再現性も高い。ただし、熔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。

熱含量や比熱は熱力学量の中でも基本的な物理量であり、その測定は最も地味な実験のひとつである。ただし、これらの値は高温プロセスの設計や各種化学反応の反応熱の計算に対しても重要な情報であり、着実なデータの蓄積が望まれる分野である。最近、熱力学データベースの発展が目覚しく、さらに熱力学応用計算ソフトウェアの性能も充実しており、複雑な系の熱力学計算が比較的容易に行われるようになってきた。しかしながら、あくまでもデータがあってこそ成り立つ手法であり、特に、比熱や、化合物の生成熱の情報がデータベースの根幹をなしていることに注意すべきである。筆者らは、熱力学データベースを積極的に利用する立場の研究活動も行っているが⁷⁾⁸⁾、データの信頼性を遡って調べると上記の熱量測定にたどり着き、この分野が重要な基礎となっていることを再認識することが多い。大切なのはデータベースの上手な使い方とデータの信頼性を見極めるための実験方法の理解とのバランスを保つことであり、本稿がその一助となれば幸いである。

参考文献

- 1) 圓尾弘樹, 井山裕文, 末廣拓也, 田中敏宏, 原茂太: 高温学会誌, (2000), (投稿中)
- 2) 例えば, 日本化学会編: 第4版実験化学講座4, 「熱・圧力」, 丸善, (1990).
- 3) O. Kubaschewski, Alcock and P.J. Spencer: Materials Thermochemistry, 6th ed. Pergamon Press, Oxford, (1993).
- 4) 原 茂太, 田中敏宏, 西脇 醇: 高温学会誌, 23 (1997), 25.
- 5) 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).

- 6) B.F.Naylar: J.Am.Chem.Soc., 67 (1945), 50.
- 7) 田中敏宏, 原 茂太: 金属, 臨時増刊号, “素材プロセス研究: 希少金属素材の再資源化”, アグネ, (1996), pp.147-155.
- 8) T. Tanaka and S. Hara: Z. Metallkde., 90 (1999), 348.



熱力学データベースの応用ソフトについて

熱力学データベースの応用ソフトウェアに関しては、世界的な規模で利用され日本でも入手可能なものとして、例えば、ThermoCalc, ChemSage, FACT, MALT II などがある。MALT II は日本製であり、データベースの集録内容は非常に充実しているが溶体に対しては利用できない。一方、他のソフトは合金、混合塩、熔融スラグ系などの溶体に対しても適用可能である。これらのソフトウェアでは、各種条件下の熱力学量や、相平衡関係、化学反応の反応熱などの計算を多成分系に対しても行うことができる。

筆者らは、多成分系熔融スラグ-溶鋼間の平衡組成の計算などに ChemSage を利用している。また、ChemSage の姉妹ソフトの ChemApp というソフトウェアは、筆者らのオリジナルの計算プログラムをメインプログラムとして、その中からサブルーチンとして ChemSage の中の平衡計算モジュールを呼び出すことを可能としたインターフェイスの役割も兼ね備えたソフトである。筆者らは、熱力学データベースを利用した各種高温融体の表面張力や界面張力と平衡状態図の同時計算システムの検討を行っているが、その際この ChemApp というソフトを利用している。このシステムでは、筆者らの表面張力の計算プログラムをメインプログラムとし、熱力学データベースと直結させた ChemSage をサブルーチンとして利用して必要な熱力学量を計算させている。

(たなか・としひろ, はら・しげた/
大阪大学大学院工学研究科)