

高温融体の熱測定

板垣乙未生*

High Temperature Calorimetry for Liquid Substances

Kimio ITAGAKI

The Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy,
Tohoku University
Sendai 980

The reliable data on the thermal behaviors for the liquid substances such as metal, alloy, oxide or sulfide are required in the field of metallurgy and metal-industries to develop the processes that can be operated under the reasonable consumption of energy.

Some methods and procedures available for determining the thermodynamic and thermochemical properties of the liquid substances at high temperature were discussed in the present study. The conditions for conducting adiabatic calorimeters precisely were investigated and a new type of calorimeter with double adiabatic walls was constructed. A new method of thermal analysis was proposed to measure the thermodynamic quantities.

The free energy of mixing, activity, heat of mixing and specific heat in some liquid alloys and some nonmetallic binary melts were determined. The anomalous behaviors observed in the liquid copper binary alloys were discussed.

はじめに

鉄鋼製錬や銅、ニッケルなどの非鉄乾式製錬においては、1200~1600℃の炉内反応により目的とする金属、合金の他、酸化物の共融体（スラグ）や重金属硫化物の共融体（マット）を生成するが、これら高温融体の性状を知ることは、炉内反応の制御、プロセスの改善・開発など乾式製錬の実用上重要である。比熱、混合熱、溶解熱、反応熱などの熱化学的性質や熱伝導度、放射率などの熱物性は製錬反応の熱制御やエネルギー効率の改善、排ガスなどの副次エネルギーの有効利用など省エネルギープロセスを確立する立場からも重要視されてきている。また heat sinkや熱媒体として溶解金属・

合金や溶融塩を用いることも検討され始めており、基礎データの集積が強く求められている。

高温熱測定の歴史はまだ日が浅く、今後の進展が期待される領域であるが、高温であることに起因する実験上の困難も多く、解決すべき問題を多く残している。本稿では筆者らが数年来行なってきた高温冶金融体の熱測定に関する研究の一端を述べるが、高温熱測定に関心を寄せて頂ける機会となるならば幸甚である。

1. 断熱型熱量計

高温熱測定の対象は多岐にわたっており、反応時間の長短や熱量の大小などにより測定に用いられる熱量計の種類や測定方法も異なってくるが、はじめに、筆者らが高温融体の熱測定に用いてきた断熱型熱量計を中心に高温における測定上の問題点、改良点などにつ

* 東北大学選鉱製錬研究所 助教授

いて述べる。

時間 dt の間に熱量計内で反応により発生した熱 dQ と熱量計の温度変化 $d\theta_c$ の関係は次式で与えられる。

$$dQ = W \cdot d\theta_c + K(T_c - T_j)dt \quad (1)$$

ここで W は熱量計の水当量、 K は熱交換係数を示し、 T_c 、 T_j は熱量計およびその周囲のジャケットの温度を表す。断熱型熱量計は上式において $T_c = T_j$ として第2項を消去し、 $W \cdot d\theta_c$ の評価だけで済ませようというのが原理であり、Moser¹⁾による比熱の測定以来、熱量測定に広く用いられている。この熱量計の特徴は、原理が簡明でありデータ解析に手間を要しないこと、温度を変化させて連続的に測定できるので比熱や相変化熱の測定に適していることなどの他、混合熱、溶解熱などの反応熱の測定にも使用でき、原理的にあらゆる熱量の測定が可能であることである。

ところで、断熱型熱量計を用いて精度の良いデータを得るためには(1)式の第2項をゼロに近づけることが甚だ重要であるが、高温になると第2項の熱交換の問題が避け難くなる。熱交換係数 K は T_c と T_j の相違が小さい場合には次式のように書き表わされる。

$$K = 4\sigma EA_1 + T_c^3 + A_2k \quad (2)$$

ここで σ はStefan-Boltzman定数、 E は容器のふく射率からなる係数、 A_1 、 A_2 はそれぞれふく射ならびに伝導に関与する面積、 k は熱伝導度を示す。(2)式に示されるように、ふく射による寄与が絶対温度の3乗で効くため熱交換係数は温度とともに急激に増大し高温部では大きな値を呈することになるので、高温熱測定ではふく射熱損失の影響が特に問題とされている。熱交換係数の値を低減させるためには、熱量計の容器表面積を小さくすること、ふく射率の小さな容器材質を用いること、なども有用である。しかしこれらの対処法には限度があり、(1)式第2項の $(T_c - T_j)$ をゼロに近づけることにより $K(T_c - T_j)$ の値を僅小に保持することの方が得策である。このため $(T_c - T_j)$ の値が低温領域に比べてなお一層ゼロに近づくよう熱量計の断熱制御機能の向上を企む必要があるが、近年著しく進歩したエレクトロニクスを用いることにより、また加熱炉の構造、配置に工夫を加えることにより、高温でもかなり良好な断熱制御が実現できるようになった。Fig. 1に筆者ら²⁾が開発した二重断熱方式の熱量計の概略図を示す。試料容器(9)と第1断熱容器(6)、第1断熱容器と第2断熱容器(4)の間をそれぞれ第1炉(5)、第2炉(3)で2重に断熱制御させるもので、従来の単壁型の断熱型熱量計に比べかなり良好な断熱制御が維持できるようになっている。

ふく射熱損失の問題の他、高温熱測定では温度測定も問題とされる。通常熱電対が用いられるが、高温で

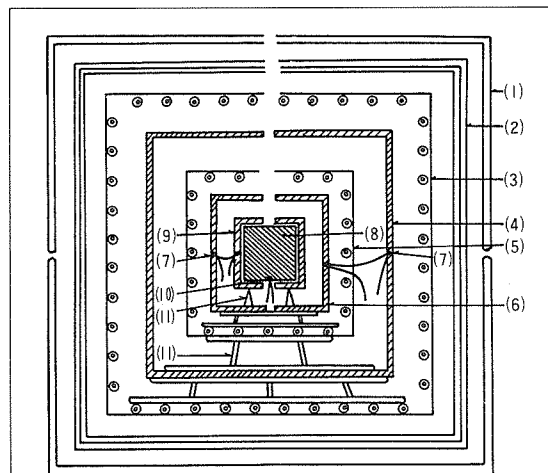


Fig. 1 A double adiabatic walls calorimeter
(1) alumina shield (2) stainless shield
(3) outer furnace (4) outer heat shield (nickel)
(5) inner furnace (6) inner heat shield (nickel)
(7) differential thermocouple (for regulator)
(8) specimen case (9) thermocouple (10) silica spacer

は再結晶化や反応により標準起電力の変化をきたしやすい上、交流加熱炉の誘導起電力や電気の絶縁不良に起因する迷起電力を拾いやすい。さらに、高温では試料の蒸気圧、解離圧が大きくなるので、揮発ガスとの反応や蒸着による絶縁不良なども伴いやすい。また、融体を測定対象とする場合には試料容器が問題となる。言うまでもなく試料と反応しない材質が要求され、多くの場合セラミック物質が用いられるが一般のセラミックは熱伝導が悪いので、時間遅れや熱的平衡の不完全に起因する誤差をまねきやすい。

2. 定量熱解析法

温度を連続的に変化させて行なう熱測定として、DSCのように熱量の絶対値をも同時に求めるものが最近ではかなり用いられるようになっているが、DTAのように相変化温度の検出を主眼とし熱量の絶対値測定は2次的なものとする熱解析法(熱分析法)が従来広く用いられている。ここに述べる方法は、非定温法によりエンタルピを温度の関数として求め、エンタルピデータから活量、エントロピなどの熱力学諸量を導出するもので、従来の相変化温度の検出を主眼とした熱解析法と対比させて定量熱解析法³⁾と呼ばれており、原理は次のように要約される。

任意温度 TK 、参照温度 θK におけるエンタルピを H_T 、 H_θ として次のような J_T を定める。

$$J_T = H_T - H_\theta \quad (3)$$

詳細は省略するが、熱力学第2法測を用いると、 J_T と

組成 x なる A-B 2 元系混合体の混合自由エネルギー ΔG^{mix} 、混合熱 ΔH^{mix} 、混合エントロピー ΔS^{mix} の関係は次式のように書き表わされる。

$$\Delta G_{x,\theta}^{\text{mix}} = T \left[\int_{1/\theta}^{1/T} J_{x,T} d\left(\frac{1}{T}\right) - x \int_{1/\theta}^{1/T} J_{A,T} d\left(\frac{1}{T}\right) - (1-x) \int_{1/\theta}^{1/T} J_{B,T} d\left(\frac{1}{T}\right) \right] + \Delta H_{x,\theta}^{\text{mix}} - T \Delta S_{x,\theta}^{\text{mix}} \quad (4)$$

ここで $\Delta H_{x,\theta}^{\text{mix}}$ 、 $\Delta S_{x,\theta}^{\text{mix}}$ は θK における混合熱および混合エントロピーを表わすが、これらの値がゼロあるいは既知であれば (4) 式を用いて J_T の測定値から TK における積分混合量を得ることができる。単純共晶型でしかも固溶度が小さい系では θ を共晶点以下の温度にとると $\Delta H_{x,\theta}^{\text{mix}}$ 、 $\Delta S_{x,\theta}^{\text{mix}}$ はともにゼロとみなすことができるので、この方法は単純共晶型を呈する混合物系の熱力学的諸量を測定する手段として特に有用である。

J_T の測定法として、従来、試料の冷却速度を低減させ 1 回の実験で連続的に熱含量-温度曲線が得られるように工夫された落下型の熱量計⁴⁾ が用いられてきたが、この種の冷却過程法には、試料を多量に必要とすること、酸化物、硫化物、塩などの熱伝導度の小さい試料の測定が不可能であること、などの難点がある。筆者ら⁵⁾ は自動制御の断熱型熱量計を用いれば熱的平衡を保持しながら昇温できることに着目し、加熱過程による定量熱解析法を提唱した。溶融合金系、混合塩化物系、混合硫化物系に適用を試みたが、ここでは非鉄金属の製練で対象とされる $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ni}_3\text{S}_2$ 系および $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ 系の結果について手短かに述べる。

Fig. 2 に $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ni}_3\text{S}_2$ 系の熱含量 J_T と組成 (モル分

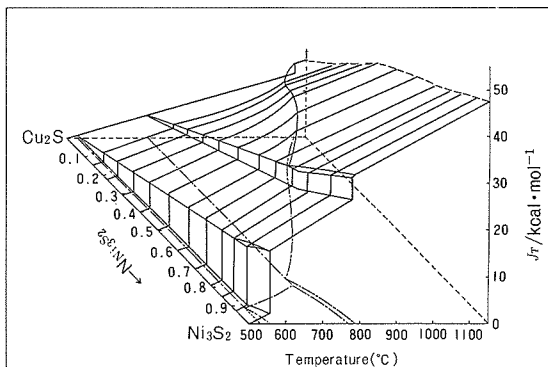


Fig. 2 Heat contents, J_T of the $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ni}_3\text{S}_2$ binary mixtures.

率) ならびに温度の関係を表立的に表示した。参照温度を共析温度以下の 773K にとり、1423K の高温融体領域まで測定を行なっている。Fig. 2 には共析熱、共晶熱、溶解熱、比熱など豊富な熱化学データが含まれており、 J_x-T 曲線を底面の組成-温度平面に投影したも

の (一点鎖線) がこの系の状態図に相当している。

参照温度の 773K において $\Delta H_{x,\theta}^{\text{mix}}$ 、 $\Delta S_{x,\theta}^{\text{mix}}$ はゼロとみなせるので、(4) 式に基づき J_x を $1/J$ に対して図上積分することによりこの系の融体の 1423K における ΔG^{mix} および活量を求めることができる。Fig. 3 に $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ni}_3\text{S}_2$

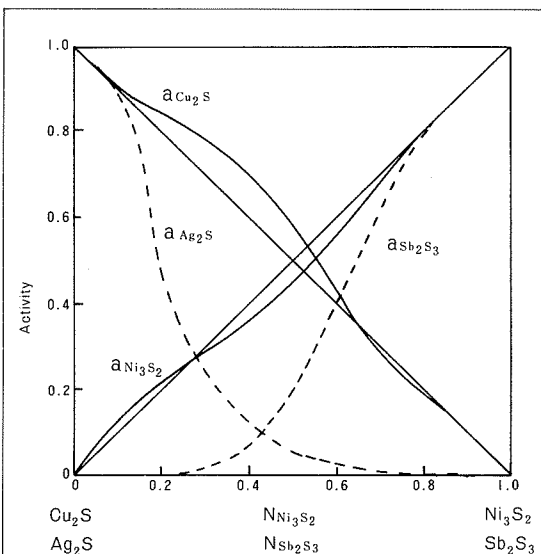


Fig. 3 Activities of the $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ni}_3\text{S}_2$ system (1150°C) and the $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ system (850°C).

系 (実線) ならびに $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ 系 (鎖線) の活量の導出値を示した。 $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ni}_3\text{S}_2$ 系の活量はいずれもモル分率との相違が小さく Raoult 則にかなり近い挙動を呈しているが、 $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ 系の活量は Raoult 則から大きく負に変倚しており、固相に存在する AgSbS_2 などの複合化合物の影響が窺われる。

硫化物融体の活量測定法として従来用いられてきた $\text{H}_2-\text{H}_2\text{S}$ 混合ガスによる平衡測定法では、擬 2 元系融体の活量を広い組成領域にわたり精度良く求めることが難しく、定量熱解析法は擬 2 元系融体の活量測定の方法として今後有望と思われる。

3. 溶融合金の混合熱および比熱の測定

3.1 溶融合金の混合熱

混合熱 ΔH は熱制御などの実用上の重要性の他、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ の熱力学基本式に示されるように自由エネルギー、エントロピーと結びついた重要な熱力学量である。溶融合金の混合熱に関しては、およそ 50 年前に河上氏により体系的な研究が開始されたが⁶⁾ 1000°C 以上の高温融体の混合熱を直接測定した試みはきわめて数少ない。筆者ら⁷⁾ は非鉄金属の乾式製練で重要な銅、銀、金などの IB 貴金属と normal metal との溶融合金の混合熱を 970~1100°C の温度で測定した。

Fig. 4 に溶融銅 2 元合金系の1100°Cにおける結果を周期表上に一括して掲げた。破線は混合熱を、実線は、 $\xi = \Delta H / N(1-N)$ 、(N はモル分率) で定義される ξ 関数を示している。 ξ は相互作用エネルギーに比例する量であり、負に大きな値を呈する程、異種原子間A/B

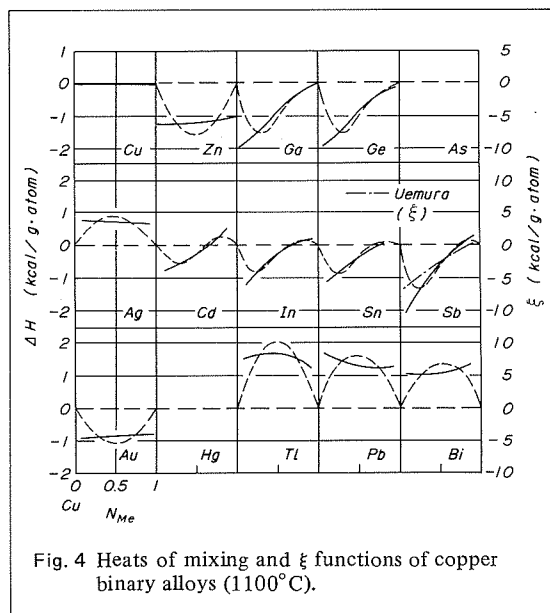


Fig. 4 Heats of mixing and ξ functions of copper binary alloys (1100°C).

の結合力が同種原子間AA、BBの結合力に比べて大きくなることを意味している。Fig. 4 の結果で特長的なのは、銅と第4周期の元素との合金系(Cu-Zn, Ga-, Ge)および第5周期との合金系(Cu-Cd, -In, -Sn, -Sb)で ξ が組成に対して著しい変化を呈することである。これらの合金系では ξ は N_{Cu} の増大とともに負に大きな値を呈し、極端な場合、混合熱は正、負2つのピークを描いている。一方、第6周期の元素との合金系(Cu-Tl, -Pb, -Bi)では ξ の組成に対する変化は小さく、混合熱は $N_{Cu}=0.5$ ではほぼ左右対称の放物線を描いている。アルミニウム、亜鉛、カドミウム、インジウム、スズ、鉛などの多価normal metal同志の合金系の混合熱も左右対称に近い単純な曲線を描くものが殆んどであり、銅と第4周期ならびに第5周期の元素との合金系の混合熱の挙動は極めて特異なものである。

Fig. 5 に周期表上第4周期のCoからGeに到る隣接元素間の状態図を一括して示した。Coに始まりCu-Zn合金の亜鉛の低組成域に到るまでの固溶体が広がっているが、Zn-Ga系、Ga-Ge系では単純共晶型を呈している。このように隣り合う元素間では化合物を形成しないのが通例であるが、Cu-Zn系は、 β 、 γ 、 ϵ 、などの複雑な電子化合物を形成し、例外的な挙動を呈している。従来、銅、銀などのIB貴金属は周期表上、遷移金属列に続くはじめのnormal metalと分類されている

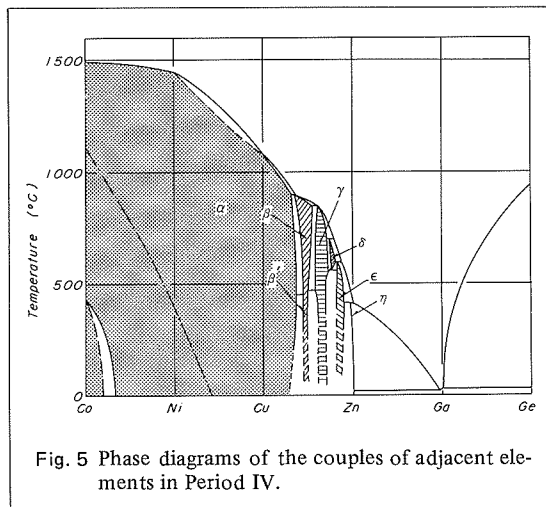


Fig. 5 Phase diagrams of the couples of adjacent elements in Period IV.

が、最近では、遷移金属的な性質を残しているものとみなした方がこれらの合金の物性を合理的に説明できるとする考えも提示されており⁸⁾ Fig. 5に見られる状態図の挙動もこの考え方を支持するものと言える。ところで、銅2元合金系の状態⁹⁾を眺めると、銅と第6周期元素との合金系はいずれも単純な共晶型を呈しているが、混合熱が特異な挙動を示す第4周期ならびに第5周期との元素の合金系では、Fig. 5に示したCu-Zn系と同様に、 β 、 γ 、 ϵ などの電子化合物が形成されていることがわかる。

ξ が銅の高組成側で負に大きな値を示し、異種原子間A/Bの相互作用が大きくなっていること、混合熱曲線の発熱(ΔH は負)のピークが固相に存在している電子化合物の組成に位置していること、などを考慮すると、これらの銅合金系の混合熱の特異な挙動は電子化合物の形成に起因し、固相で存在する電子化合物の影響が融体中に残存しているものと推察される。このような特異な挙動は混合熱のみならず、混合自由エネルギー、混合エントロピーなど他の熱力学量や、密度、電気抵抗、帯磁率、粘性などの諸物性にも見られ、冶金物理化学や金属溶液論の分野の研究者の興味の対象となっている。

3.2 溶融合金の比熱

従来、溶融合金の定圧比熱 C_p はKopp-Neumannの加成則、すなわち $\Delta C_p \equiv C_{p, Al_{1-y}B_y} - (N_A C_{p,A} + N_B C_{p,B}) = 0$ に近似的に従うものと見なされてきたが、固相で中間化合物を形成する溶融合金系の多くがKopp-Neumannの加成則からかなりはずれた挙動を呈することが、近年実験的に明らかにされつつある。固相で電子化合物を形成するIB貴金属の溶融合金系の比熱に関しても興味を持たれるので、筆者ら⁷⁾は2、3の溶融合金の比熱

を二重断熱式の熱量計を用いて直接測定した。

Fig. 6 に Cu-Sn、Ag-Sn、Ag-Bi 系の結果を示した。

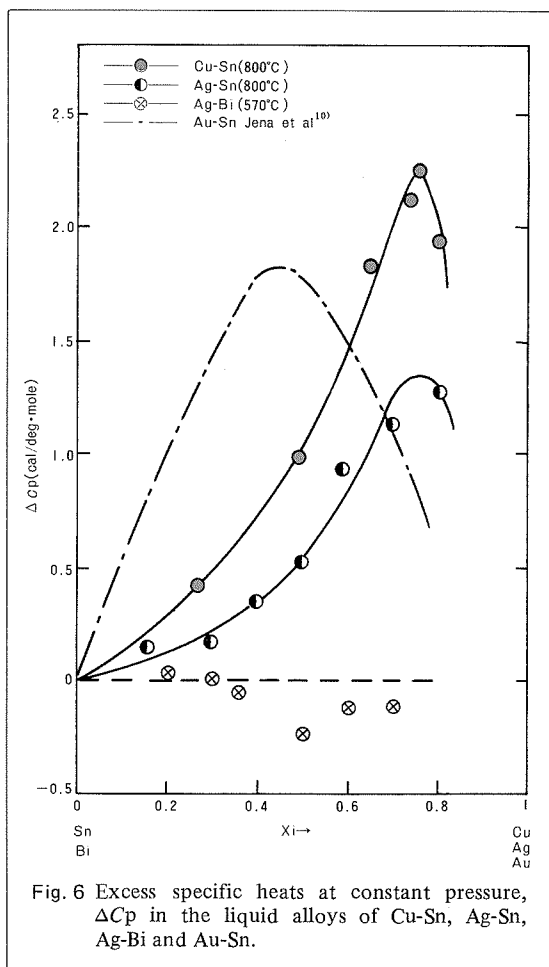


Fig. 6 Excess specific heats at constant pressure, ΔC_p in the liquid alloys of Cu-Sn, Ag-Sn, Ag-Bi and Au-Sn.

Jena¹⁰⁾ による Au-Sn 系の結果も併示している。Cu-Sn 系および Ag-Sn 系は $N_{Sn}=0.25$ あたりに電子化合物を、Au-Sn 系は $N_{Sn}=0.5$ の組成で金属間化合物を形成するが、Ag-Bi 系は化合物を形成せず単純共晶型を呈している。Ag-Bi 系の過剰定圧比熱 ΔC_p はほぼゼロで、Kopp-Neumann の加成則にほぼ従った挙動を示しているが、固相で化合物を形成するその他の系の ΔC_p はゼロとはならず加成則からかなり著しい正の偏倚を呈しており、しかもピーク位置は化合物組成に近いことが特徴的である。

このように正に大きな ΔC_p 値も高温になるにつれて(液相線温度から離れるにつれて)、漸次ゼロに近づいて行くが、かなり広い温度域で ΔC_p が大きな値を呈するということは熱力学的にみても甚だ興味深い現象である。 ΔC_p と混合熱 ΔH および混合エントロピー ΔS の関係は次の (5)、(6) 式で表われ、 ΔC_p は ΔH 、 ΔS の温度依存性に関する知見を与える。

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + S \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (5)$$

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + S \int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_p/T) dT \quad (6)$$

溶融合金の ΔH 、 ΔS の温度依存性は小さなものと一般には考えられているが、 ΔC_p が大きな場合には ΔH 、 ΔS はかなり顕著な温度依存性を示すようになることは注目すべきことであり、このことは熱力学データの導出、引用あるいはその妥当性の検討に際して温度の相違を考慮に入れなければならないことを意味している。

4. 熱伝導度の測定

高温融体の熱伝導度は炉の設計や熱制御など実用上きわめて重要であるにも拘らずデータは極めて数少なく、実験手法もまだ確立されていないので、今後とくに力点が置かれるべき測定対象と考えられる。筆者はこの方面に関する研究をまだ実際には手掛けておらず、現在レーザフラッシュ法による測定を企画立案中であるが、高温融体の熱伝導度の重要性にかんがみて本稿で取り挙げてみた。

融体の熱伝導度の測定方法は定常法と非定常法とに大別される。定常法は試料内の各位置の温度が時間に対して不変である状態を実現させて熱流束と温度を測定するものである。この種の方法は、定常状態の実現に長時間を要する他、装置の取扱いに高い熟練度が要求される、周囲への熱損失が避けられない、などの問題点があるが、これらの弱点をカバーするため、熱線法、同心円筒法、同心球法、平行平板法など種々の方法・工夫が考えられている。試料の一端を瞬間的あるいは周期的に加熱し試料内の温度の経時変化を測定する非定常法は、熱流量を測定する必要がないので原理的に高温測定に適しているが、この方法により、直接得られるのは熱拡散率であり、熱伝導度を導出するためには密度および比熱の値を必要とする。熱線法やステップ加熱法が試みられてきたが、最近注目されている方法として、熱源にレーザビームを用いたレーザフラッシュ法が挙げられている。この方法については高橋¹¹⁾ が述べているが、熱伝導度の高低を問わず少量の試料でしかもかなりの高温領域まで測定が可能と考えられている。

高温融体の測定では、定常法、非定常法を問わず、ふく射熱損失の影響や試料内の温度差による対流の影響、スラグ、塩などの熱伝導が小さく反応性の強い試料系に適用できる容器材質の選定、など困難な問題を抱えており、測定技術ならびに研究の今後の進展が強く望まれている。

参 考 文 献

- (1) A. Moser : Z. Phys., **37** (1936), 737

- (2) 板垣乙未生, 矢沢彬: 東北大学選鉱製錬研究所
彙報, **27** (1971), 217.
- (3) W. Oelsen: Arch. Eisenhüttenw., **26** (1955), 19,
253, 519.
- (4) 幸塚善作, 大石敏雄, 森山徐一郎: 日本金属学会
誌, **32** (1968), 136.
- (5) K. Itagaki and A. Yazawa: Trans, Japan Inst.
Metals, **18** (1977), 825.
- (6) M. Kawakami: Z. anorg. Chem., **167**(1927), 345.
- (7) A. Yazawa, K. Itagaki and T. Azakami: Trans.
Japan Inst. Metals, **16** (1975), 687.
- (8) N. Engel: Acta Met., **15** (1966), 557.
- (9) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys,
McGraw Hill, (1958).
- (10) A. K. Jena and J. S. Ll. Leach: Acta Met.,
14 (1966), 1595.
- (11) 高橋洋一, 横川晴美: 熱測定, **3** (1976), 45.

時分割X線回折法とその応用

橋爪 弘雄*

Techniques and application of time-resolved X-ray diffraction

Hiroo HASHIZUME

Engineering Research Institute, Faculty of Engineering,

The University of Tokyo

Yayoi 2-11-16, Bunkyo-ku, Tokyo 113

A data collection system has been described which permits time-resolved studies of X-ray diffraction diagrams obtained from structures varying on millisecond time scale. The system utilizes a linear delay-line position sensitive counter linked to an on-line computer. Time-resolved data-collection is performed by inducing the structure change in the specimen at a regular time interval, by dividing a complete duration of the structure change into many successive time slices and by accumulating in computer memory X-ray data from many repeated cycles of measurement. The system has been used to study with a time resolution of 25 ms equatorial diffraction diagrams from contracting skeletal muscle in isometric and isotonic conditions. The intensity ratio I_{10}/I_{11} has been found to decrease to as low as 0.5 in isometric twitch, but level off at about 1.0 in isotonic twitch under small load.

はじめに

Position sensitive counterなる語を初めて耳にしたのは1971年であったと思う。当時、私たちは工学部の高良研究室で、蛍光板とイメージ・オルシコン撮像管を用いるX線テレビを使って、結晶構造解析のための回

折強度データを迅速に集める研究をしていた。¹⁾ しばしば薬学部の高橋洋一教授に議論をしていただいたが、ある時、比例計数管の一種であるが光子の入射位置を判別できる検出器(PSPC)があることを聞いた。当時はテレビの仕事が忙しかったので格別の興味を持たなかったが、後に、ロンドンへ留学していた医学部(当時)の松原一郎氏が送ってくれた文献コピーで、それがGabrielとDupondの開発した最初の実用的X線回折用

*東京大学工学部 講師