

投下型高温熱量計の開発

(課題番号09555222)

平成9年度～平成10年度科学研究費補助金〔基盤研究(B) (1)〕
研究成果報告書

平成11年3月

研究代表者 山口 勉 功
(岩手大学工学部助手)

平成9年度～平成10年度科学研究費補助金 [基盤研究 (B) (1)]
研究成果報告書

課題番号： 09555222

研究課題： 投下型高温熱量計の開発

研究組織： 研究代表者：山口 勉功 (岩手大学工学部 助手)
研究分担者：板垣乙未生 (東北大学素材工学研究所 教授)
研究分担者：前園 明一 ((株)真空理工 研究員)

研究経費： 平成9年度 7,500千円
平成10年度 1,300千円
計 8,800千円

研究発表： (1)学会誌等 日本金属学会誌に発表予定
(2)口頭発表 日本熱測定学会，日本金属学会にて発表予定
(3)出版物 山口勉功，熱量測定・熱分析ハンドブック，
丸善，平成10年8月25日

目次

1. はじめに	1
2. 投下型高温熱量計の構成	4
2. 1 投下型高温熱量計	4
2. 2 試料加熱炉	5
2. 3 試料投下装置	5
2. 4 熱量計本体	10
2. 5 試料系	12
2. 6 測定系および温度調節系	14
3. 熱量計当量の決定	17
4. 試料系の水温変化	21
5. 金のシリコンの含熱量測定	24
5. 1 目的	24
5. 2 実験方法	24
5. 3 結果	24
6. シリコンの含熱量測定	26
6. 1 目的	26
6. 2 実験方法	26
6. 3 結果	27
6. 4 比熱の導出	27
6. 5 まとめ	36
7. 熔融Cd-Te合金の熱力学諸量の導出	37
7. 1 目的	37
7. 2 解析方法	37
7. 3 実験方法	41
7. 4 結果	41
7. 5 まとめ	48
8. おわりに	49
9. 参考文献	51

1. はじめに

金属，合金，スラグ，フラックス，マット（硫化物），鉱石，炉材などの冶金物質の比熱，熱含量，相変化熱，混合熱，溶解熱，生成熱などの熱化学量は金属生産工学の基礎データとして重要である。とくに，製錬，溶解，鑄造などの高温プロセスの基礎として，これらの冶金物質の1300Kを越える高温におけるデータが必要とされる。熱化学量のうち，比熱，熱含量，相変化熱などの高温データは投下型熱量計(落下型熱量計や温度ジャンプ熱量計とも呼称される)を用いて直接的ないしは間接的に求められており，高温熱化学量の測定において投下型熱量計の果たす役割は極めて大きい。そこで，筆者らは，1500Kまでの高温域で使用可能な投下型熱量計を製作し，これを用いて，化合物半導体，水素吸蔵合金，銅製錬マット，銅製錬スラグなど，主として，非鉄金属プロセッシングに係わる一連の冶金物質の高温熱化学データを測定・集積してきた。

近年，鉄鋼，フェロアロイ，耐熱材料，シリコン半導体，スラグ，フラックスなど，1600Kを越える高温冶金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投下型熱量計の開発が所望されている。しかし，レビテーション溶解炉を利用した導電性の金属，合金の測定（ベルリン工科大学 Frobergら¹⁾ Ames Laboratory Bautistaら²⁾）を除いて，このような高温域での測定例は極めて限られている。これは，高温熱測定関係者層の薄さにも起因するが，本質的には，高温測定に特有な実験技術上の問題点が原因になっている。例えば，試料の酸化防止，揮発防止のため試料容器として真空封入型の石英アンプルが1500Kまでの温度域で使用できるが，これ以上の温度では壊滅して使用に耐えない，高温では安定に作動する試料の投下装置の作成が難しい，などの問題が付随する。このような高温測定に特有な問題を解決できれば，1500K以上の高温域での熱測定が可能となり，高温における金属生産プロセスの基礎として重要な熱化学データの測定・集積が飛躍的に進行することが期待できる。

また、金属生産工学において高温熱化学データは重要であり、本研究により高温熱量計の開発が達成されれば、これまで隘路になっていた1500K以上の高温域での熱測定の適用範囲が格段と広がり、鉄鋼、フェロアロイ、高温溶解・鑄造などの高温を対象とする金属生産工学に必要とされる精度の良い熱化学データの測定が可能となる。これらのデータを用いてプロセスの熱現象の解析や熱バランスの算出を行なうことができるので、金属生産プロセスの基礎学問に与える波及効果が期待される。

そこで、本研究では、投下型熱量計を構成する ①高温加熱炉、②試料容器、③試料投下装置、④断熱型水熱量計、の4つの基本部分に対して高温化の対策を施し、1500～1900Kの温度範囲で高精度の測定ができる高温型の投下型熱量計の開発を目的としている。また、この研究により開発された投下型熱量計の妥当性と適応性を検証するために、熔融金、熔融シリコンなどの熱含量、比熱、融解熱などの測定を試みた。その内容は、次のように要約される。

第2章では、本研究課題により開発された投下型高温熱量計の仕様について説明する。

第3章では、熱含量の算出で必要となる熱量計固有の熱量計当量を、 Al_2O_3 を用いて700～1800Kの温度範囲で決定する。

第4章では、2種類の試料容器の水温変化を700～1800Kの温度範囲で測定し、温度の関数として導出する。

第5章では、開発された投下型高温熱量計の実験操作ならびに実験結果の精度を検討するうえで、熱含量値のよく知られた金の熱含量を700～1800Kの温度範囲で測定し、従来に文献値と比較検討する。

第6章では、半導体として重要なシリコンの熱含量を700～1800Kの温度範囲で測定する。得られた熱含量値にShomate関数を適応し、比熱の温度式を導出する。

第7章では、化合物半導体の生成系として興味を持たれているCd-Te2元系合金の熱含量を800～1450Kの温度範囲で測定する。得られた熱含量値に

熱力学解析法を適応し，Cd-Te₂元系融体の混合自由エネルギー，成分活量，混合熱，混合エントロピーなどの熱力学諸量を導出する。

第7章では前章までの結果を総括し，現行の課題と今後の展望についてふれる。

以上より試作，開発された投下型高温熱量計が1500K以上の高温域で測定可能であり，高温における金属生産プロセスの基礎として重要な熱化学データの測定・集積するための優れた装置であることを報告する。

2. 投下型高温熱量計の構成

2. 1 投下型高温熱量計

投下型熱量計とは，加熱炉中にて一定に保持した試料を別に設置した熱量計当量既知の熱量計中へ投入し，試料による放出熱量を測定するものである。

式(2.1)で定義される熱含量は自由エネルギー，エントロピーなどと並んで物質の重要な熱力学量であり，投下型熱量計により測定されることが多い。

$$\Delta H_T = H_T - H_{298.15} \quad (2.1)$$

また，熱含量と温度の関係を知らることができると定圧比熱が式(2.2)に基づいて導出できる。

$$C_{p,T} = (\partial \Delta H_T / \partial T)_P \quad (2.2)$$

さらに，融解熱や相転移熱なども相変化前後の熱含量値から決定できる。

この投下型熱量計は，試料加熱系と熱量測定系が分れているため，他の方法に比べ高温への拡張が容易である，測定原理ならびに装置が簡単である，などの特徴を要している。また，落下法は一定組成の熱含量-温度曲線を一本得るのに多数回の繰り返し実験を有するが，D.S.Cなどの連続測定のような高温域での測定誤差の累積を避けることができる。しかし，この方法が不連続測定であるため，精度を上げるためには測定回数を非常に多く要する，狭い温度範囲で生じる現象を見落としやすい，などの欠点や落下過程で熱の一部が輻射あるいは対流により失われ誤差の原因となる，急冷した試料が十分に平衡に達せず過冷却状態にある物質の熱含量を測定する恐れがある，などの注意すべき点がある。精度良い実験を行なうためには，これらの欠点について十分検討する必要があるが，現在のところ投下型熱量計は高温冶金物質の熱含量測定装置としては，最も基本的な装置である。

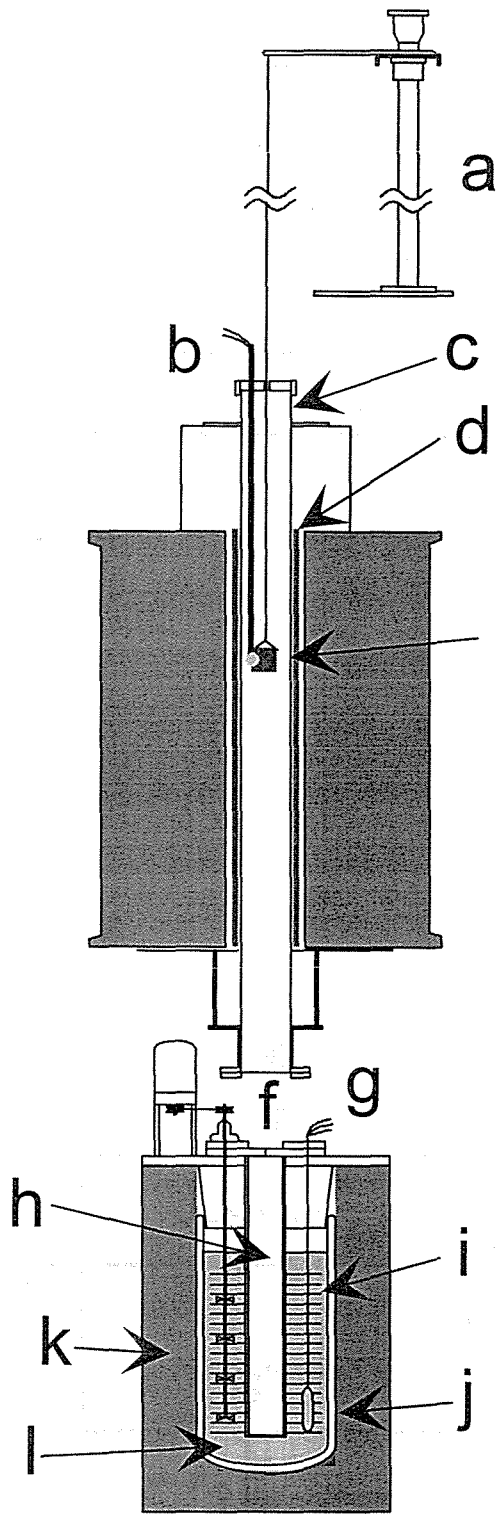
図2.1に本研究課題により開発された投下型高温熱量計の概略を示す。また、図2.2には投下型高温熱量計のシステムブロック図を示す。装置の基本構成は加熱炉、試料系、試料投下装置、熱量計本体および測定系からなっている。測定系および温度調節系を除く装置本体は、高さ2800mm、幅700mm、奥行き1400mmである。熱量計は、直射日光の当たらない実験室内に設置されており、室温はエアコンで調節されている。表2.1に加熱炉、試料系、試料投下装置、熱量計本体および測定系等の仕様を掲げる。また、以下に、各装置部の仕様の詳細を述べる。

2. 2 試料加熱炉

目的温度を達成し、しかも広い均熱部分を有する試料加熱炉が重要である。本熱量計の加熱炉は、直径230mm、高さ200mmの円柱形であり、ステンレス鋼板で製作されており、内側には多孔質の高純度アルミナレンガが敷き詰められている。発熱体は、8本の直径14mm、長さ90mmの棒状のランタクロマイトを使用しており、最高2000Kの高温まで昇温可能である。昇温速度は最大で7°C/minで、加熱炉の電気容量は70V-4.2kVAである。加熱炉の中央部には、内径35mm、長さ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700～1800Kの温度範囲において約15mmである。

2. 3 試料投下装置

試料投下装置はスプライン軸およびケーブルシリンダー昇降方式を採用しており、圧搾空気を用いて試料の投下、引き上げを行わせるもので、本熱量計の場合、試料が熱量計放熱室中に入るまでは0.5m/secの速度で落下させ、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10～20mm高い位置で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った。なお、本熱量計の昇降ストロークは約870mmである。また、本熱



- a) Dropping mechanism
- b) Pt/Pt-Ph thermocouple
- c) Alumina tube
- d) Lanthanum chromite heater
- e) Pt crucible
- f) Shutter(asbestos)
- g) Pt resistance thermometer
- h) Copper tube
- i) Copper fins
- j) Dewar vessel
- k) Insulating material
- l) Distilled water

図2.1 投下型高温熱量計の概略図

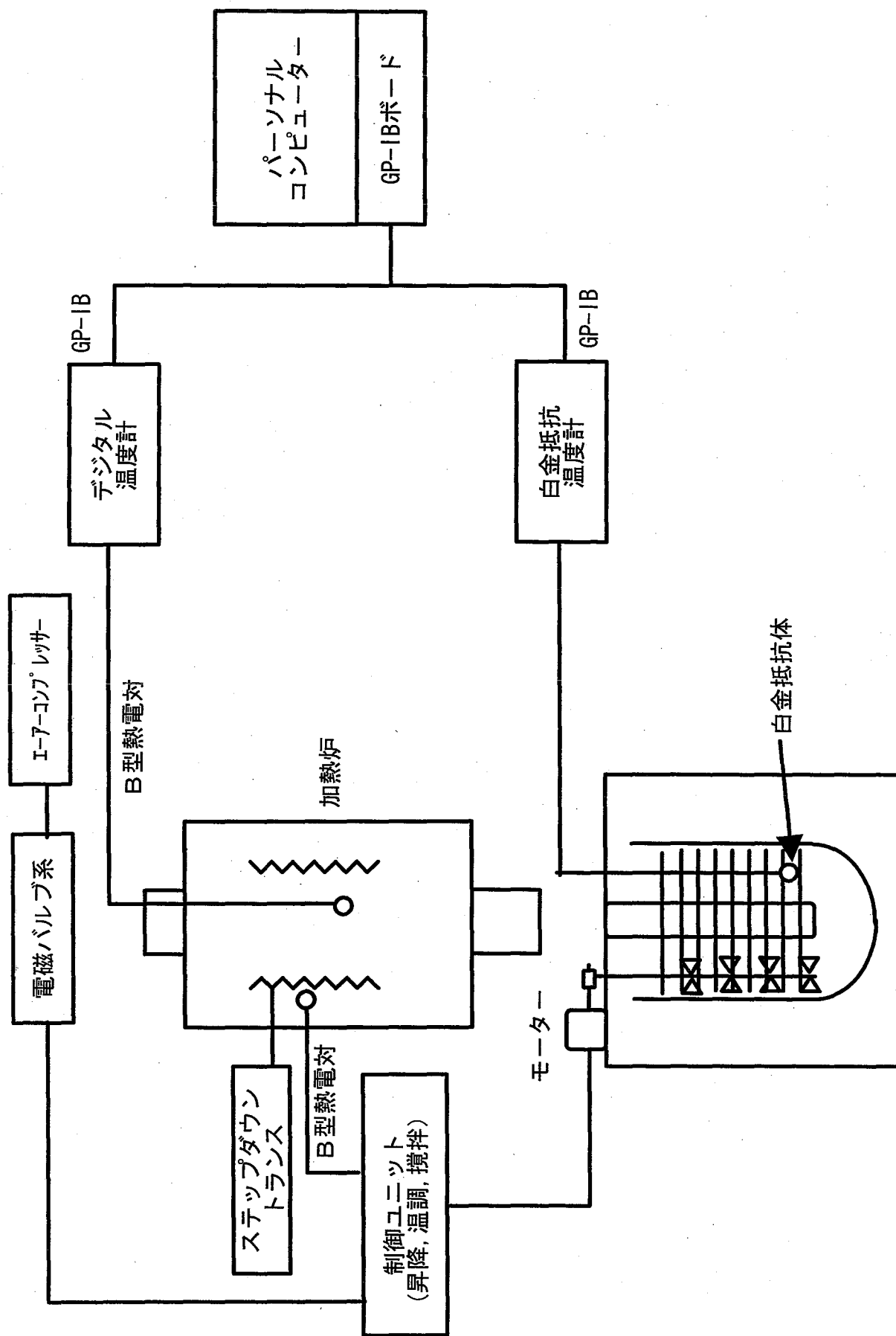


図2.2 投下型高温熱量計のシステムブロック図

表2.1 投下型高温熱量計各部の仕様

加熱炉	
発熱体	ランタンクロマイト発熱体 棒状8本
発熱体温度	最高2000K
昇温速度	最高 7 K/min
容量	70V-4.2kVA
試料投下装置	
メカニズム	スプライン軸およびケーブルシリンダーによる昇降方式
ストローク	約870mm
吊り線	φ 2mm Pt-10%Rh合金線
熱量計本体	
水容量	約3300g
熱量計当量	17.7kJ・mol ⁻¹
攪拌機	4個の同軸スクリューによる (回転速度: 3rpm)
放熱室	銅製放熱板付き円筒管 (φ 30mm)
デュワービン	ガラス製
加熱炉温度制御	
プログラム様式	昇温-保持の 8 ステップ
温度範囲	373~2073K
昇降温速度	0.0~6000.0K/min
保持時間	0~999min
制御方式	P I D方式
温度センサー	B型熱電対

水温測定系	
温度センサー	白金抵抗体(100Ω)
測定精度	±0.025K
測定分解能	±0.001K
安定性	±0.001K/室温変動1K
試料温度測定系	
温度センサー	B型熱電対
測定範囲	373~2073K
測定分解能	0.1K
データ処理	
<ul style="list-style-type: none"> ・ 熱量計水温測定 ・ 試料温度測定 ・ 試料投下による水温上昇を測定して熱含量の算出 	

量計では試料容器の吊り線として直径2mmのPt-10%Rh合金線を使用した。700~1800Kの温度領域で12ヶ月使用した場合において、吊り線の伸長率は0.15%以下であった。

2. 4 熱量計本体

熱量計本体として、断熱型水熱量計を採用した。熱量計は、高さ550mm、幅450mm、奥行き450mmであり、純水3.4kgを入れたガラス製のデュワ一瓶（内径150mm、高さ340mm）と銅製の円筒形放熱室（内径36mm、深さ320mm、肉厚1mm）と厚さ100~150mmの断熱材から構成されている。放熱室の周囲には直径120mmの銅製放熱板が20枚取り付けられており、熱平衡の到達を早める役割をしている。熱量計の断熱性と加熱炉の反応管との間にはステンレス製とセラミックス製とかなる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、4個の同軸スクリューを有する攪拌機で水を攪拌(3rpm)しながら白金抵抗温度計（100Ω）により0.001Kまで読み取っている。

熱量測定時の水温の経時変化の一例を図2.3に示したが、熱量計の熱収支は式(2.3)で書き表すことができる。

$$Q = W\Delta\theta_{\max} + Q_{\text{loss}} - q_{\text{mix}} \quad (2.3)$$

ここで、 Q は投入熱量、 W は熱量計当量、 $\Delta\theta_{\max}$ は試料落下時の水の最大温度上昇、 Q_{loss} は熱量から周囲への損失熱量、 q_{mix} は攪拌熱を表す。実験条件を $Q_{\text{loss}} = q_{\text{mix}}$ となるように設定すると、試料の熱含量 ΔH_T は、式(2.4)より算出することができる。

$$\Delta H_T = H_T - H_{298.15} = (W\Delta\theta_{\max} - q)/m \quad (2.4)$$

ここで H_T 、 $H_{298.15}$ はそれぞれTKおよび標準温度298.15Kにおける試料のエンタルピー、 q は試料容器や吊り線などの試料以外の物質の熱含量、 m は試料のモル数である。本熱量計では、攪拌速度を3rpmにした場合、室温、 T_R を熱量計の水温、 T_w の差が $-1.0\text{K} \leq T_w - T_R \leq 1.0\text{K}$ となるよう設定することにより $Q_{\text{loss}} = q_{\text{mix}}$ の関係をほぼ達成できる。

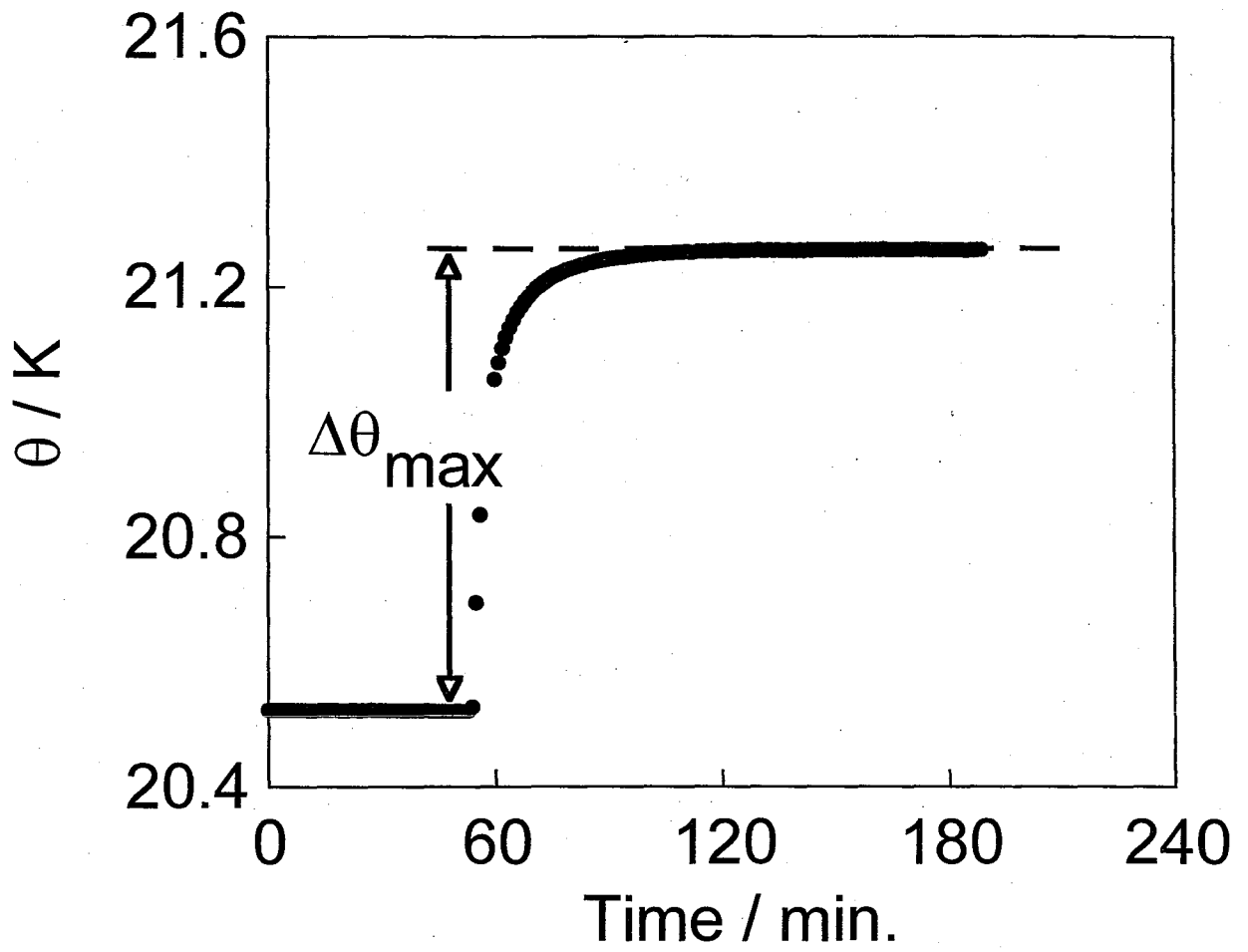


図2.3 熱量測定時の水温変化

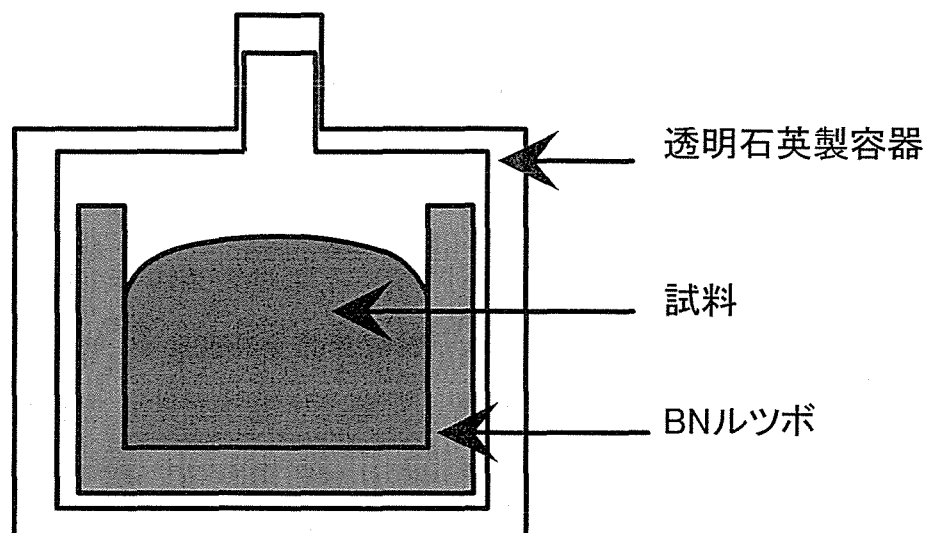
2. 5 試料系

高温熱含量測定では溶融試料を取り扱う場合が多く、試料と反応せず熱的に安定で、しかも熱含量値は空容器の実験値との差し引きにより得る場合が多いので、試料容器の形状や表面輻射率が一定であることも要求される。さらには高温では、試料の蒸気圧や解離圧などが大きくなるので、真空ないしはヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス下で試料を容器中に封入し、しかも容器の自由空間をできるだけ小さくして試料の蒸発による損失を防ぐなどの工夫を要する。透明石英は加工が容易であり、一般の金属合金や硫化物などの試料容器用の材質に適しているが、希土類金属やハロゲン化物などとは反応するので、これらの測定には不適である。また、石英容器は真空封入した場合、大気下では1520K程度の温度で潰れてしまうので、1500Kをこえる高温域での使用は難しい。

これらの難点を避けるために、本研究では図2.4に示される2種類の試料系を使用した。1500K以下の温度域では、窒化ホウ素製（以下BN）のるつぼ（外形15mm，肉厚1mm，高さ12mm）を内蔵した透明石英製の円筒状密閉容器（外形18mm，肉厚1mm，高さ15mm，重さ6.55g）を使用した（以下，低温用試料容器）。BNは熱的，化学的に安定でありシリコンなどの活性な試料に対しても安定である。また，1500Kをこえるような高温域では，BN製の蓋（直径15mm，厚さ1mm）を載せたBNるつぼ（外形15mm，肉厚1mm，高さ12mm）透明石英製の円筒状密閉容器（外形18mm，肉厚2.3mm，高さ17mm，重さ9.16g）を使用した（以下，高温用試料容器）。BNるつぼの上に蓋を載せることで，また肉厚の大きくすることで，石英容器は真空封入した場合においても，大気下，1520K以上の高温においても潰れず，1800K程度の温度まで使用可能となる。これらの試料系は白金るつぼ（外径20mm，高さ22mm，肉厚0.25mm，重さ11.1g）内に設置され，加熱炉内に保持される。

投下型熱量計では，加熱炉から熱量計本体に至るまでの試料の投下時に

低温用試料系 (700~1500K)



高温用試料系 (1500~1800K)

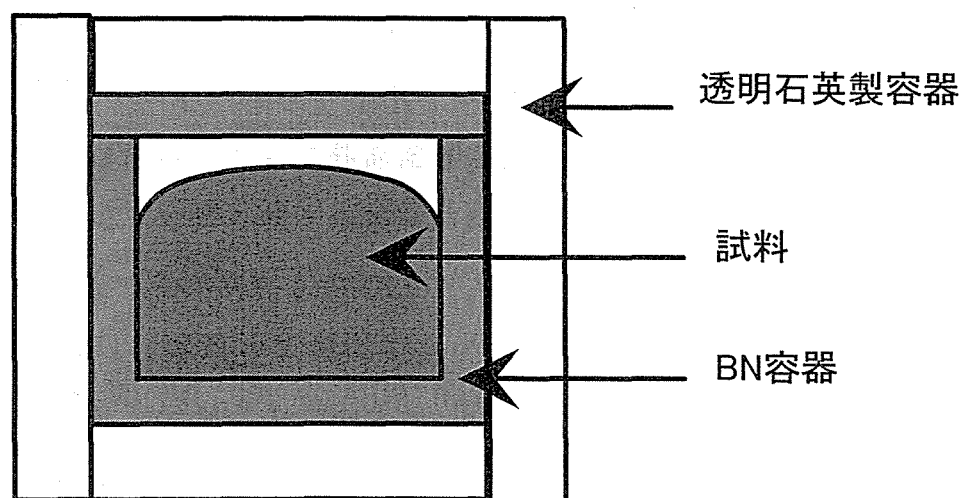


図2.4 本研究で使用された試料系

おける放射および対流による熱損失が問題となるが、試料系を同一の形状の白金るつぼに設置した場合、これらの熱損失の補正を行う必要は原理的にない。これは、各実験において白金るつぼの形状が等しく、また投下速度が同じであれば、試料を用いた本実験のときと、式(2.4)で示される q を求める空容器実験の時とで、投入時の熱損失が式(2.4)において相殺されるためである。

2. 6 測定系および温度調節系

先に示した図2.2の投下型高温熱量計のシステムブロックに示されるように、温度調節系と測定系はそれぞれ独立に構築されている。

ヒーターは電子式温度指示調節計（オムロン(株)製）を用いてPID制御のもと $\pm 1K$ の精度で制御されている。制御のための温度サンプリングは、ヒーターのほぼ中央部にB型熱電対を設置して行なっている。

熱量計の水温は、白金抵抗温度計を用いて測定している。白金抵抗温度計からの出力は、デジタルマルチメータに入力され、そこでデジタル化された数値がGP-IBインターフェースを経由してパーソナルコンピュータに取り込まれる。白金抵抗温度計の出力は通常60sec間隔で取り込まれ、画面にグラフ表示されるとともに外部記憶装置（ハードディスク）に出力される。このようにして得られた水温－時間のデータに基づき、試料の落下の水温の最大温度上昇が算出される。

炉内の試料温度は、試料の真横に位置するB型熱電対により測定される。熱電対の出力は、デジタルマルチメータに入力され、そこでデジタル化された数値がGP-IBインターフェースを経由してパーソナルコンピュータに取り込まれ、随時画面に表示される。

測定システムおよびデータ解析のソフトウェアは、ナショナルインストゥルメント製のLabviewで作成されておりWindows95上で動作する。図2.5, 2.6に測定時およびデータ解析時の画面を示す。上記のソフトウェアの開発により、熟練を要さずに簡単に計測、データの解析が可能となる。

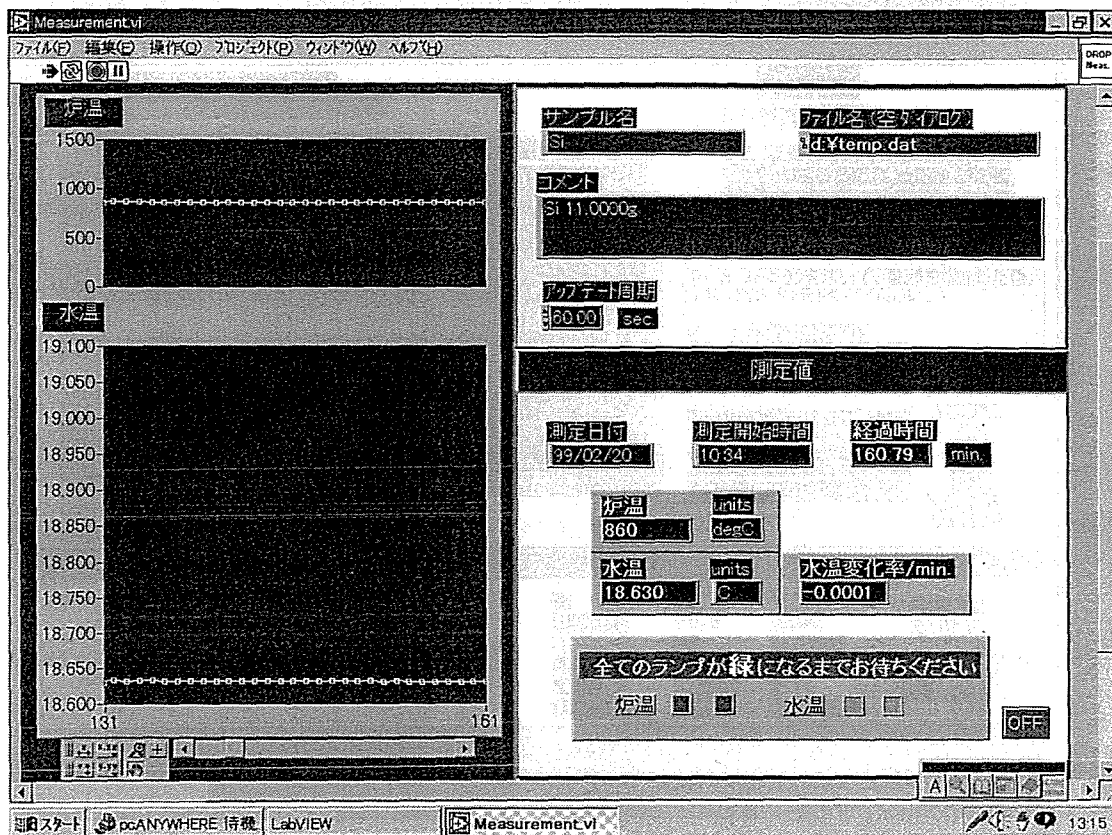


図2.5 測定系プログラムの画面

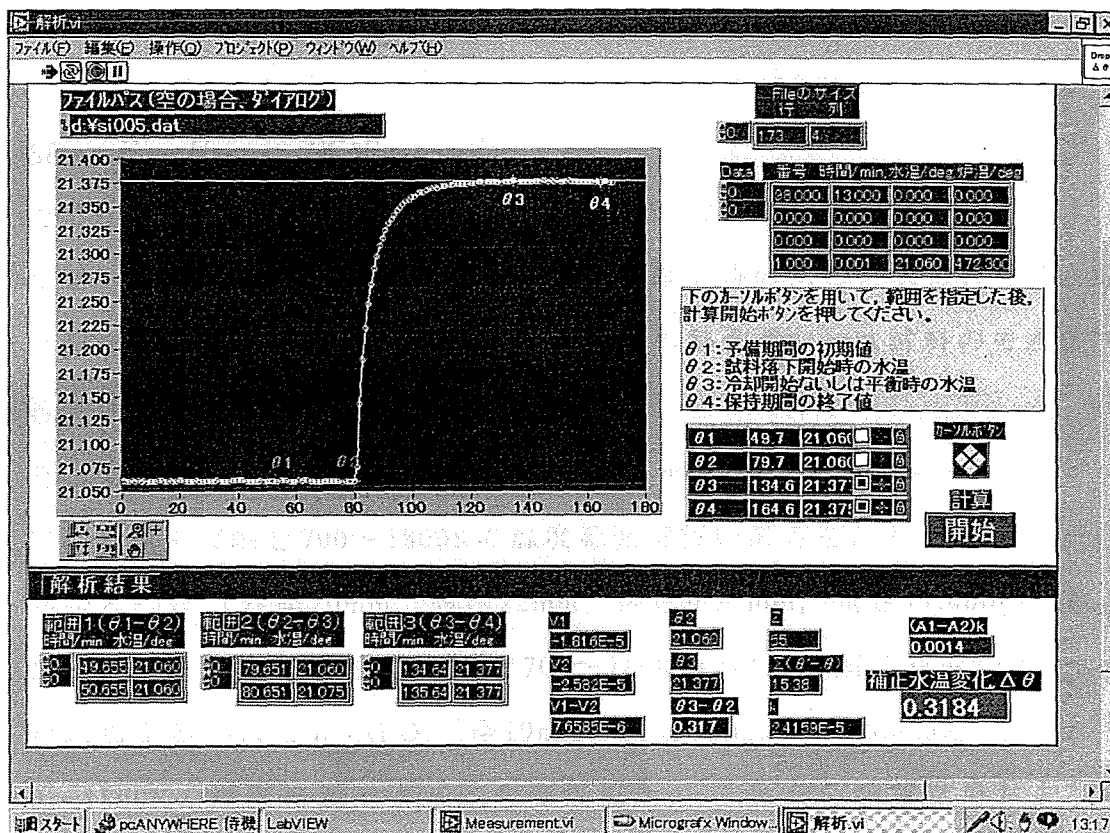


図2.6 水温-時間曲線の解析の画面

3. 熱量計当量の決定

試料の熱含量, ΔH_T , は, 前述したように式(2.4)より算出することができる。

$$\Delta H_T = H_T - H_{298.15} = (W\Delta\theta_{\max} - q)/m \quad (2.4)$$

ここで H_T , $H_{298.15}$ はそれぞれTKおよび標準温度298.15Kにおける試料のエンタルピー, W は熱量計当量, $\Delta\theta_{\max}$ は試料落下時の水の最大温度上昇, q は試料容器や吊り線などの試料以外の物質の熱含量, m は試料のモル数である。

そこで, 熱量計当量, W , を熱含量値の良く知られた α - Al_2O_3 (人工サファイア) の投下実験を700~1800Kの温度範囲で行い決定を試みた。

白金るつぼ (外径20mm, 高さ22mm, 肉厚0.25mm, 重さ11.000g) および吊線落下による水温変化 $\Delta\theta_{\text{Pt}}$ を700~1800Kの温度範囲で測定した。

次に白金るつぼに α - Al_2O_3 (径19mm, 高さ5mm, 重さ6.623g) を入れて700~1800Kの温度範囲で $\Delta\theta_{\max}$ を測定した。これらの測定結果および α - Al_2O_3 に関する文献値³⁾から, 次式により熱量計当量, W , を決定した。

$$W = \Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3} / (\Delta\theta_{\max} - \Delta\theta_{\text{Pt}}) \quad (\text{J/K}) \quad (3.1)$$

ここで $\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ は文献値より算出した α - Al_2O_3 の熱含量, $\Delta\theta_{\max}$ は最高水温上昇, $\Delta\theta_{\text{Pt}}$ は α - Al_2O_3 以外による水温上昇を示す。

図3.1に白金るつぼ (11.100g) および吊線による熱量計の水温変化, $\Delta\theta$, の測定結果を示す。試料落下後, 水温が飽和するのに約30~40 minを要した。測定結果を最小二乗法で整理し, $\Delta\theta$ に関する次式を得た。

$$\Delta\theta = 1.49 \times 10^{-8} T^2 + 1.67 \times 10^{-4} T - 0.064 \quad (800-1800\text{K}) \quad (3.2)$$

白金るつぼ中に α - Al_2O_3 を入れて測定した $\Delta\theta_{\max}$ 値, および式(3.2)より求めた $\Delta\theta$ の値を式(3.1)に代入することで求めた熱量計当量, W , の測定結果を図3.2に示す。測定は700~1800Kの温度範囲で行ない, 水温が飽和に達するまでの時間は50~120minであった。測定結果を加算平均して, 本実験で使用する熱量計の熱量計当量を $17.700\text{kJ/K} \pm 0.280\text{kJ}$ と決定した。なお本

実験において決定された熱量計当量の測定誤差は±1.6%程度であり、本実験における熱含量は同程度の測定精度を持つと考えられる。

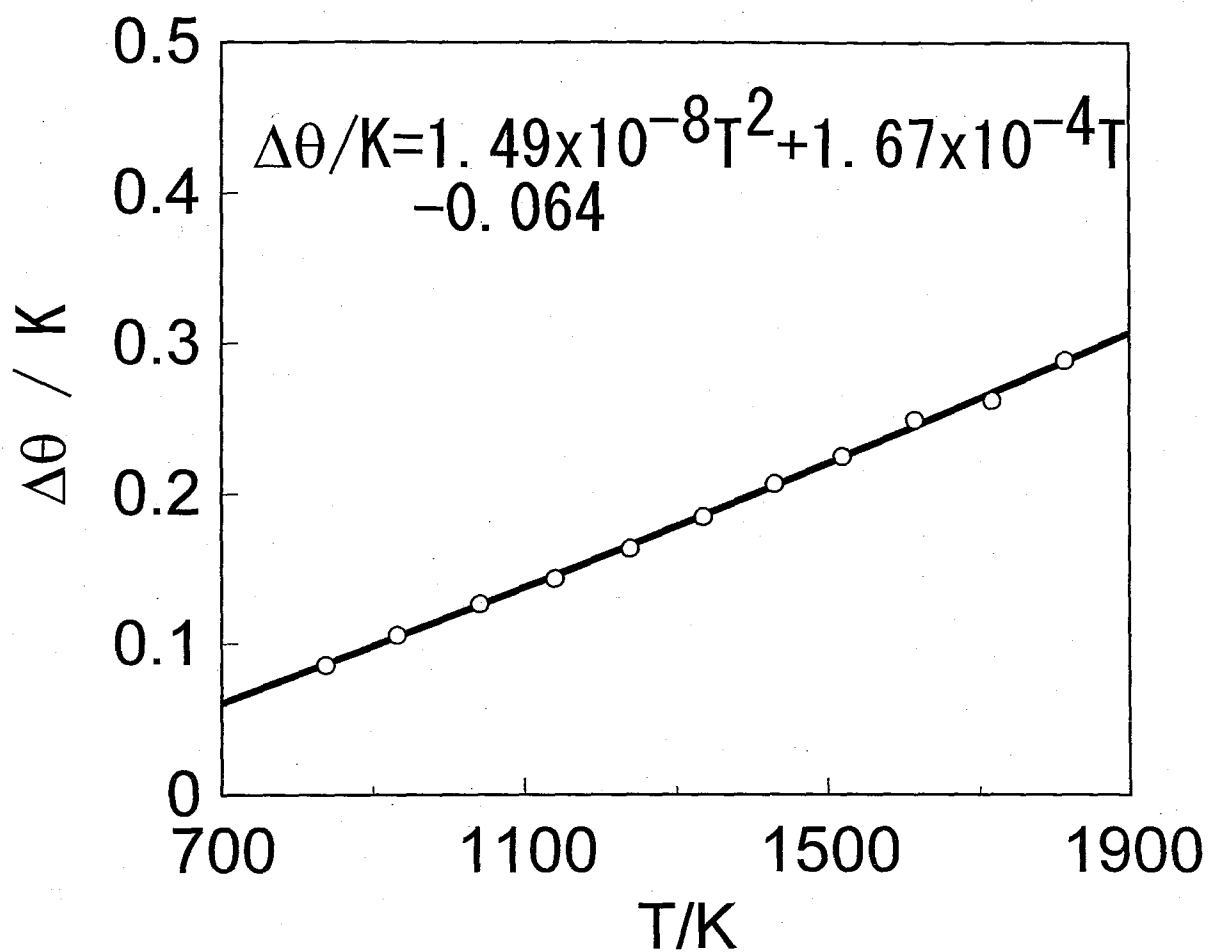


図3.1 Ptルツボの含熱量

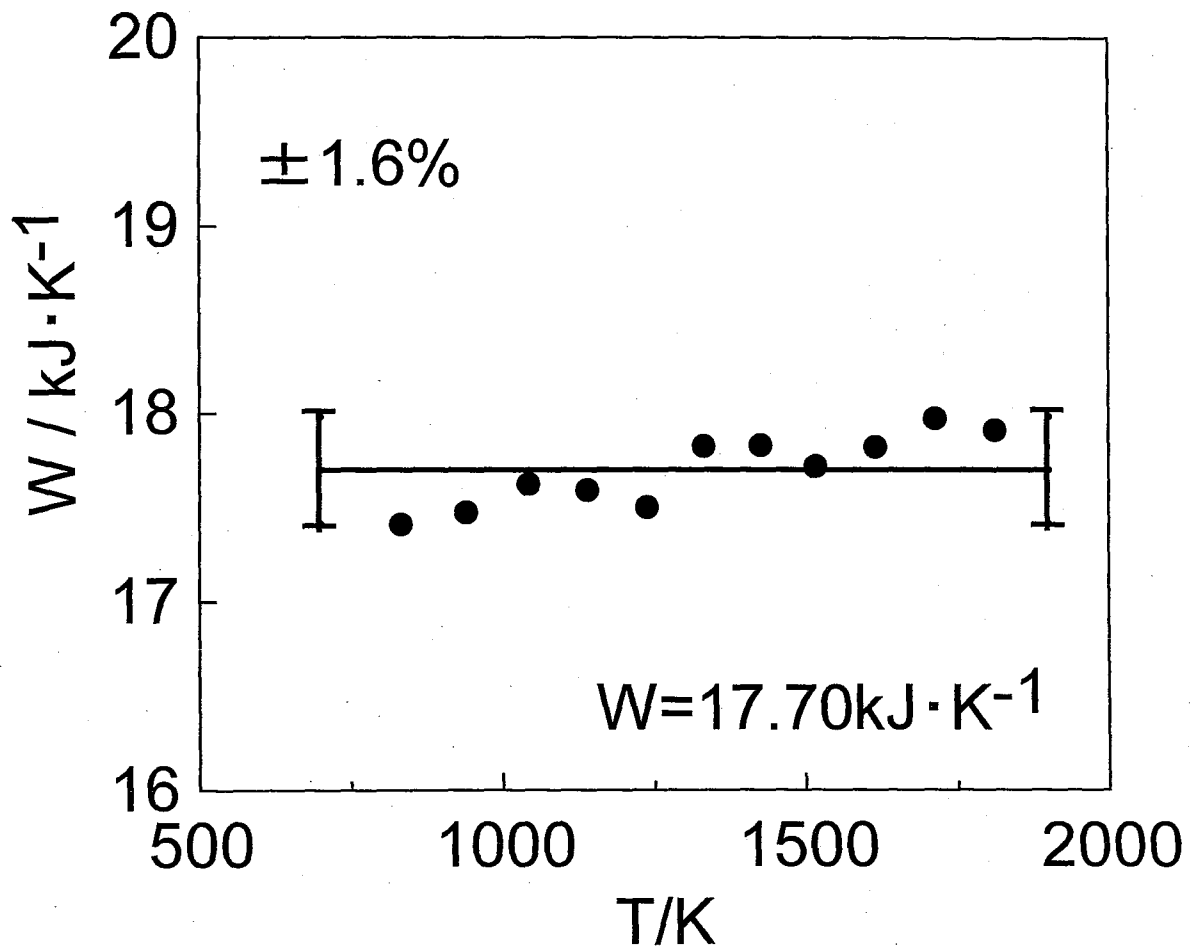


図3.2 熱量計当量

4. 試料系の水温変化

試料の熱含量, ΔH_T , は, 第2章示したように式(2.4)より算出することができる。

$$\Delta H_T = H_T - H_{298.15} = (W\Delta\theta_{\max} - q)/m \quad (2.4)$$

ここで H_T , $H_{298.15}$ はそれぞれTKおよび標準温度298.15Kにおける試料のエンタルピー, W は熱量計当量, $\Delta\theta_{\max}$ は試料落下時の水の最大温度上昇, q は試料容器や吊り線などの試料以外の物質の熱含量, m は試料のモル数である。

そこで, 前述した低温用ならびに高温用試料容器の落下実験をそれぞれ700~1500K, 1450~1850Kの温度範囲で行い, 式(2.3)における試料容器, 吊り線など試料以外の物質の熱含量, q , の決定を試みた。

図4.1に低温用試料容器(BN, 1.35g, SiO₂, 5.20g), 白金るつぼ(11.10g)ならびに吊線を落下したときの水温変化, $\Delta\theta$, の測定結果を示す。落下後水温が飽和に達するまでの時間は約30~60minであった。得られた結果を最小二乗法で整理すると次式が得られた。

$$\Delta\theta = 5.01 \times 10^{-8} T^2 + 4.66 \times 10^{-4} T - 0.160 \quad (700 \sim 1500\text{K}) \quad (4-1)$$

同様に図4.2に低温用試料容器(BN, 1.36g, SiO₂, 7.80g), 白金るつぼ(11.10g)ならびに吊線を落下したときの水温変化, $\Delta\theta$, の測定結果を示す。落下後水温が飽和に達するまでの時間は約50~80minであった。得られた結果を最小二乗法で整理し次式を得た。

$$\Delta\theta = 9.02 \times 10^{-4} T - 0.417 \quad (1400 \sim 1850\text{K}) \quad (4-2)$$

よって, 実際に試料落下時の水温変化を測定すれば, 前章で導出した熱量計当量, W , と本章で決定された試料容器や吊り線などの試料以外の物質の熱含量, q , とを組み合わせることにより, 式(2.4) から試料1モルあたりの熱含量を求めることができる。

$$\Delta\theta/K = 5.01 \times 10^{-8} T^2 + 4.66 \times 10^{-4} T - 0.016$$

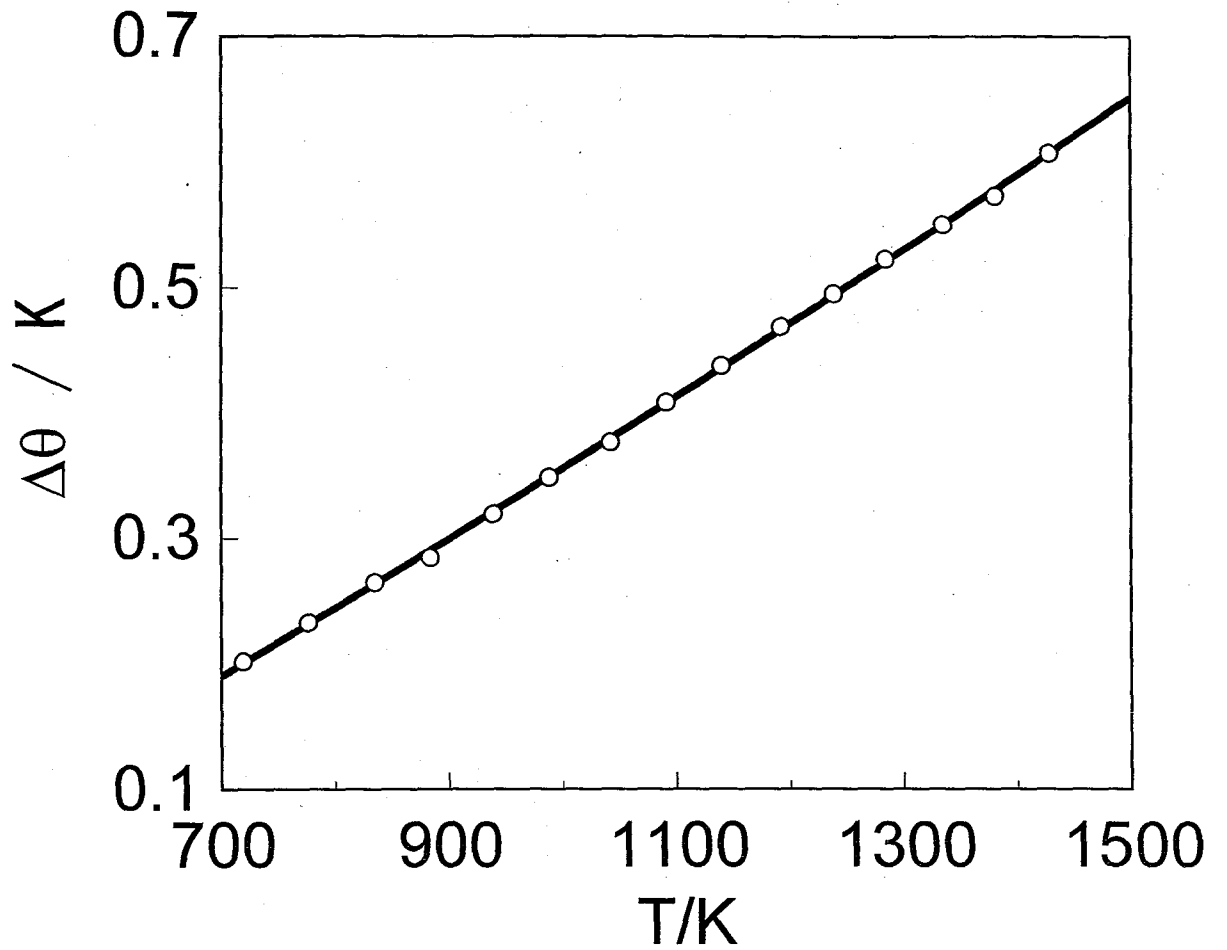


図4.1 低温用試料容器の含熱量

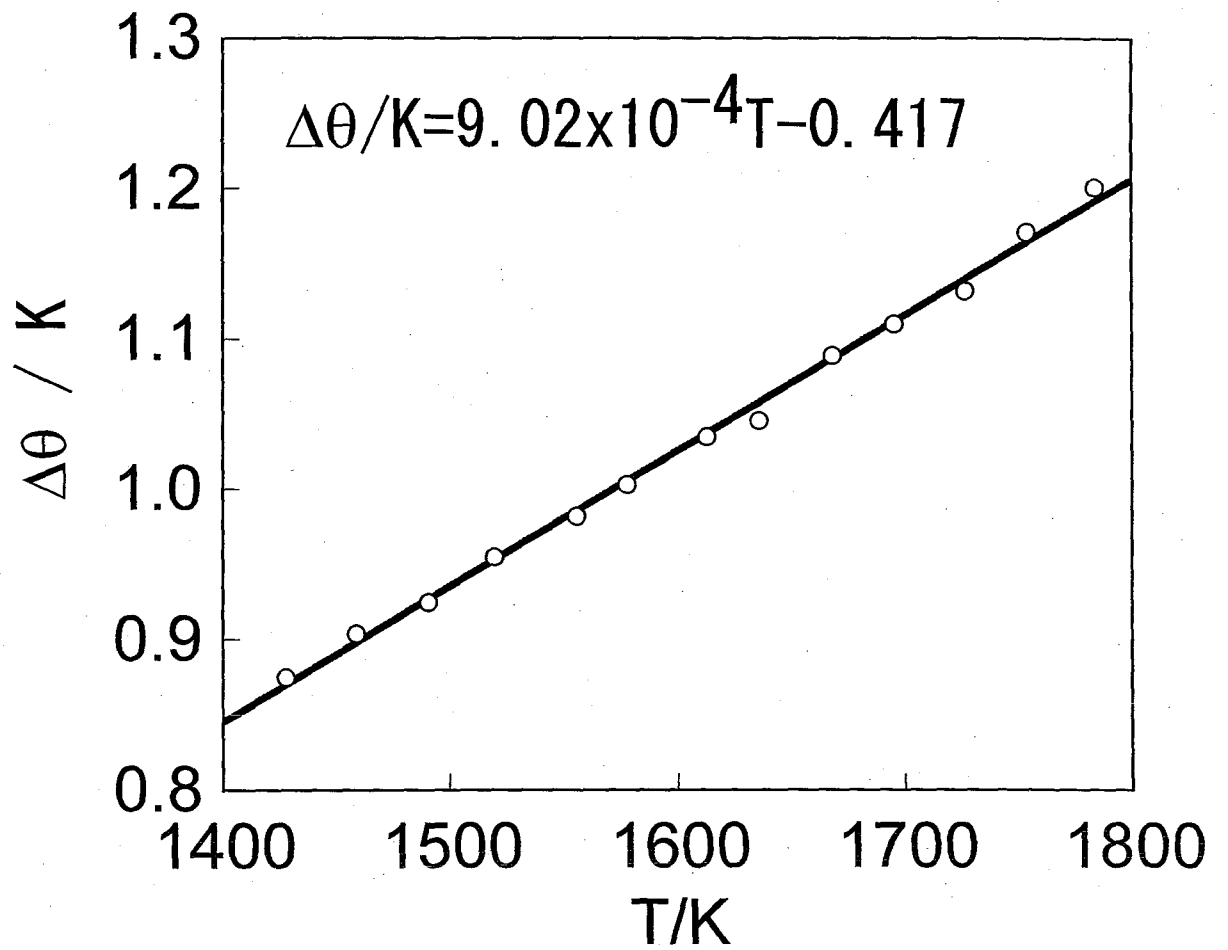


図4.2 高温用試料容器の含熱量

5. 金の熱含量測定

5. 1 目的

本熱量計の妥当性を検証する目的で、熱含量値の良く知られている金の熱含量の測定を700～1800Kの温度範囲で行った。

5. 2 実験方法

本測定に用いた金は純度99.999%のものである。試料は酸化、揮発を防ぐ目的でBNるつぼを内蔵した透明石英製の試料容器に真空封入した。封入試料は炉中で一定温度に約60min保持した後、熱量計当量既知の断熱型熱量計中に落下させ熱含量を測定した。

5. 3 結果

試料を落下後水温が平衡に達する時間は40～100分であった。また、水温上昇は0.25～1.3Kであり、そのうち試料容器や吊線を除いた試料正味の水温上昇分は、0.04～0.20Kである。本実験における落下試料の最終到達温度は290～298Kであるが、熱含量は定圧比熱値³⁾を使用して298.15Kの熱力学標準温度に補正している。

図5.1に金の熱含量の測定結果を示した。熱含量は金1モルあたりの値である。本熱量計により決定された金の熱含量はKnackeらの集録値³⁾と±3%以内で良い一致を示す。この結果から、熱含量測定法としての本熱量計の妥当性が確認された。

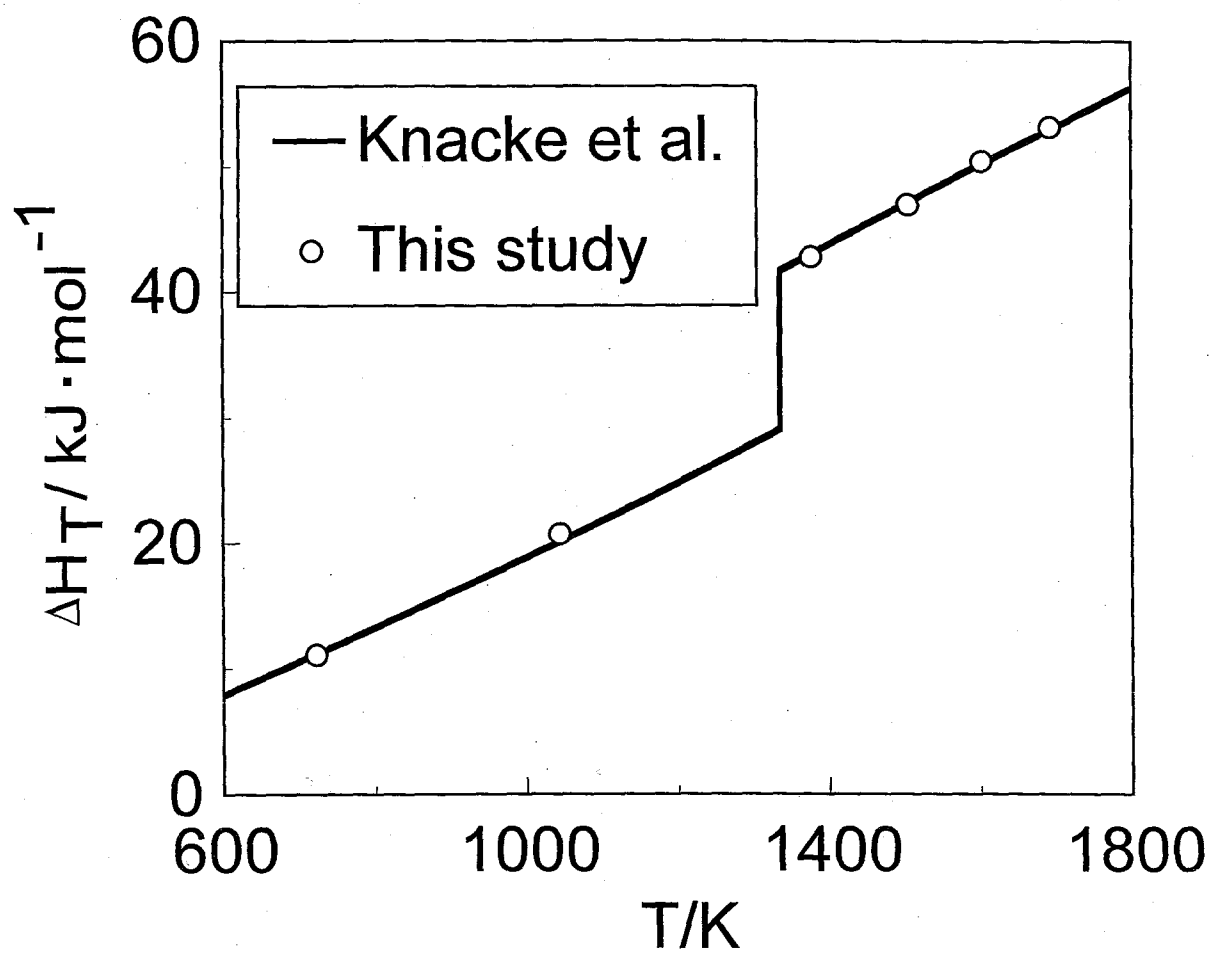


図5.1 金の熱含量

6. シリコンの熱含量測定

6. 1 目的

大電力を扱うことができる低損失電力制御用のシリコン半導体の開発は、省エネルギーを推進するうえで重要である。その開発において、半導体素子の材料であるシリコンの単結晶の大型化、高純度化、無欠陥化が不可欠であり、さらに高度な結晶育成技術が必要となる。現行のシリコン半導体結晶の育成技術は現場経験に頼るところが多く、理論的、体系的な説明は十分とは言い難く、結晶成長のメカニズムの詳細は分かっていないのが現状である。そのメカニズムの詳細を説明するうえで、比熱、表面張力、密度、粘度等の熱物性のデータを用いたシミュレーションが威力を発揮することが容易に予想される。しかしながらその解析結果は解析に用いられる熱物性データの精度に大きく依存するため、基礎データであるシリコンの熱物性に関するデータを精度良く測定していくことが望まれている。

比熱、熱含量、融点、融解熱は、熱物性値のひとつであるとともに、材料製造プロセスの熱計算で不可欠な熱化学データであり、また自由エネルギー、エンタルピー、エントロピーの温度依存性を与える熱力学関数としても重要である。その重要性にも拘らず、シリコンの1000Kを越えるような高温における熱含量ないしは比熱の測定例は少なく、Kantorら⁴⁾、Magnus⁵⁾、Olette⁶⁾、Serebrennikovら⁷⁾による報告が散見できる程度である。そこで本研究では、落下型熱量計を用いてシリコンの熱含量を700～1820Kの温度領域で測定し、比熱の温度式や融点、融解熱の導出を試みた。

6. 2 実験方法

本研究で用いたシリコン試料は、フローティング・ゾーン法による単結晶で純度イレブンナインのものである。試料(1.5～2.0g)は酸化を防ぐ目

的で、窒化ホウ素のるつぼを内蔵した透明石英アンプル中に真空封入した。封入試料は、炉中で一定温度に約60min間保持後、熱量計当量既知の断熱型熱量計に落下させ、700~1820Kの温度範囲で約30Kおきに熱含量を測定した。測定用のアンプルとしては、700~1450Kの温度領域では厚さ1mmの石英アンプル（重さ6.55g）を、1450Kを越えるような温度域では、厚さ2.3mmの石英アンプル（重さ9.16g）を使用した。

6. 3 実験結果

試料を落下後水温が平衡に達する時間は40~100分であった。また、水温上昇は0.25~1.5Kであり、そのうち試料容器や吊線を除いた試料正味の水温上昇分は、0.04~0.30Kである。本実験における落下試料の最終到達温度は290~298Kであるが、熱含量値は定圧比熱値³⁾を使用して298.15Kの熱力学標準温度に補正している。

図6.1にシリコンの熱含量の測定結果を示した。熱含量はシリコン1モルあたりの値である。また、図6.2には、本実験の熱含量結果と従来の報告値の比較を掲げる。本結果は、固体領域でKantorら⁴⁾、Olette⁶⁾、Serebrennikovら⁷⁾の値に比べ1~4%ほど低い値を示し、融体領域においてはKantorらの値⁴⁾に比べ3%程度低い値を、Olette⁶⁾に比べ3~4%ほど低い値を示した。表6.1には、後述するShomate関数⁸⁾を用いて導出された熱含量の温度表示式を示す。

本実験においてシリコンの融点は 1687 ± 3 K、融解熱は 48.31 ± 0.18 kJ \cdot mol⁻¹と決定され、表6.2に従来の報告³⁾⁴⁾⁶⁾⁹⁾⁻¹³⁾とともに示した。シリコンの融点は研究者間で1683~1690Kの開きがあり、本結果はMassalskiらの状態図¹³⁾の値と良く一致する。本結果の融解熱はKantorらの値⁴⁾、Olette⁶⁾の値に比べ1.7~2.3kJ \cdot mol⁻¹小さな値を示した。

6. 4 比熱の導出

本実験により求められたシリコンの熱含量値を用いて比熱の温度表示式

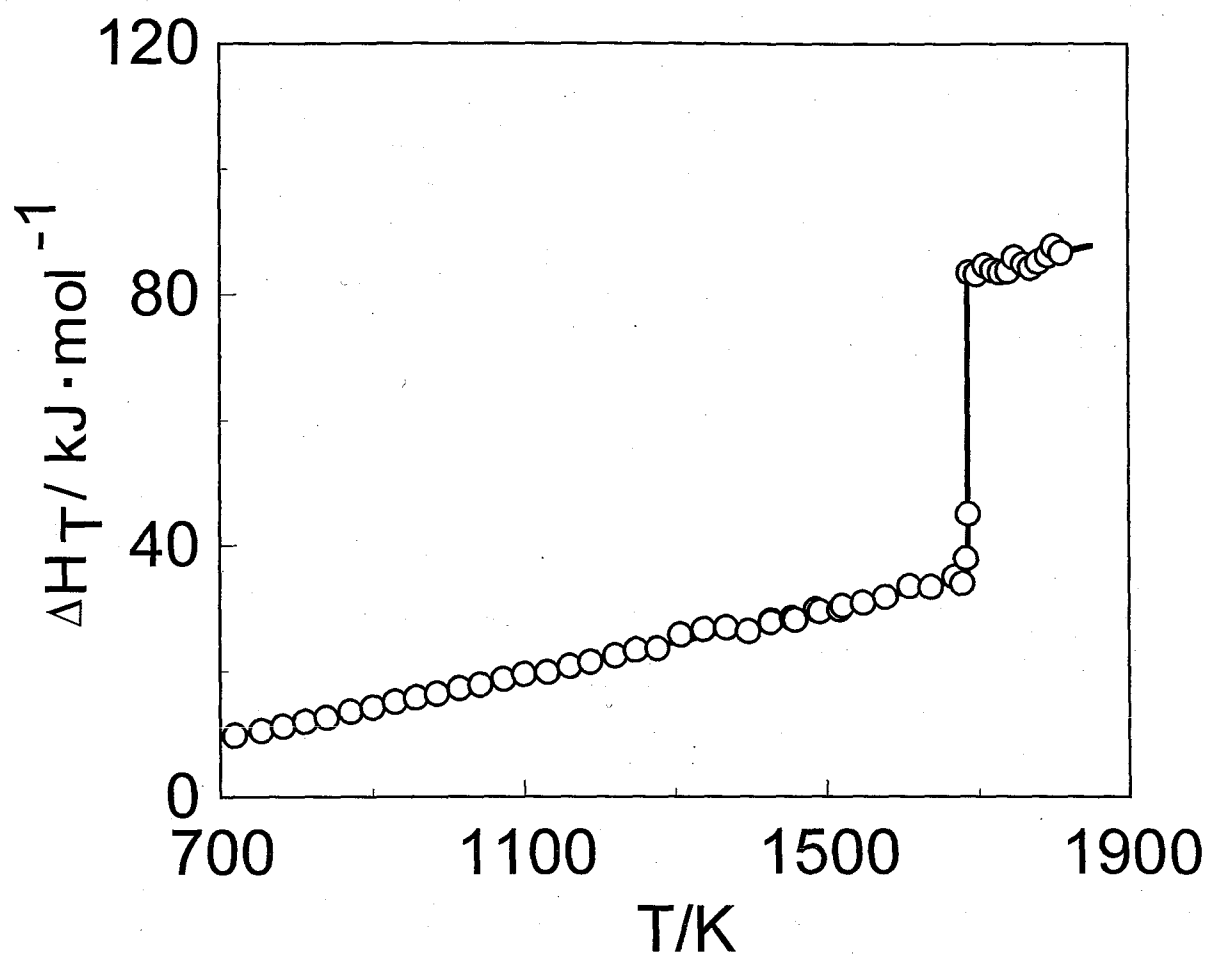


図6.1 シリコンの含熱量

表6.1 シリコンの含熱量の温度表示式

$$\Delta H_T = aT + bT^2 + cT^{-1} + I$$

Substance	ΔH_T in $J \cdot mol^{-1}$					Temp. range (K)
	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$	$I \times 10^{-4}$	probable error	
Si(s)	24.5	0.73	4.44	-0.89	± 40	700-1687
Si(l)	28.7			3.47	± 150	1687-1820

表6.2 シリコンの融点および融解熱

Melting point (K)	Heat of fusion ($kJ \cdot mol^{-1}$)	Reference
1683 ± 1		Lucas and Urbin ⁹⁾
1690 ± 4	50.00 ± 0.75	Kantor et al. ⁴⁾
1685 ± 2	50.61 ± 0.42	Olette ⁶⁾
1683 ± 5		Hansen et al. ¹⁰⁾
1688 ± 2		Gayler ¹¹⁾
1683 ± 2		Hoffman and Schulze ¹²⁾
1685	50.2	Knacke et al. ³⁾
1687		Massalski et al. ¹³⁾
1687 ± 5	48.31 ± 0.18	Present work

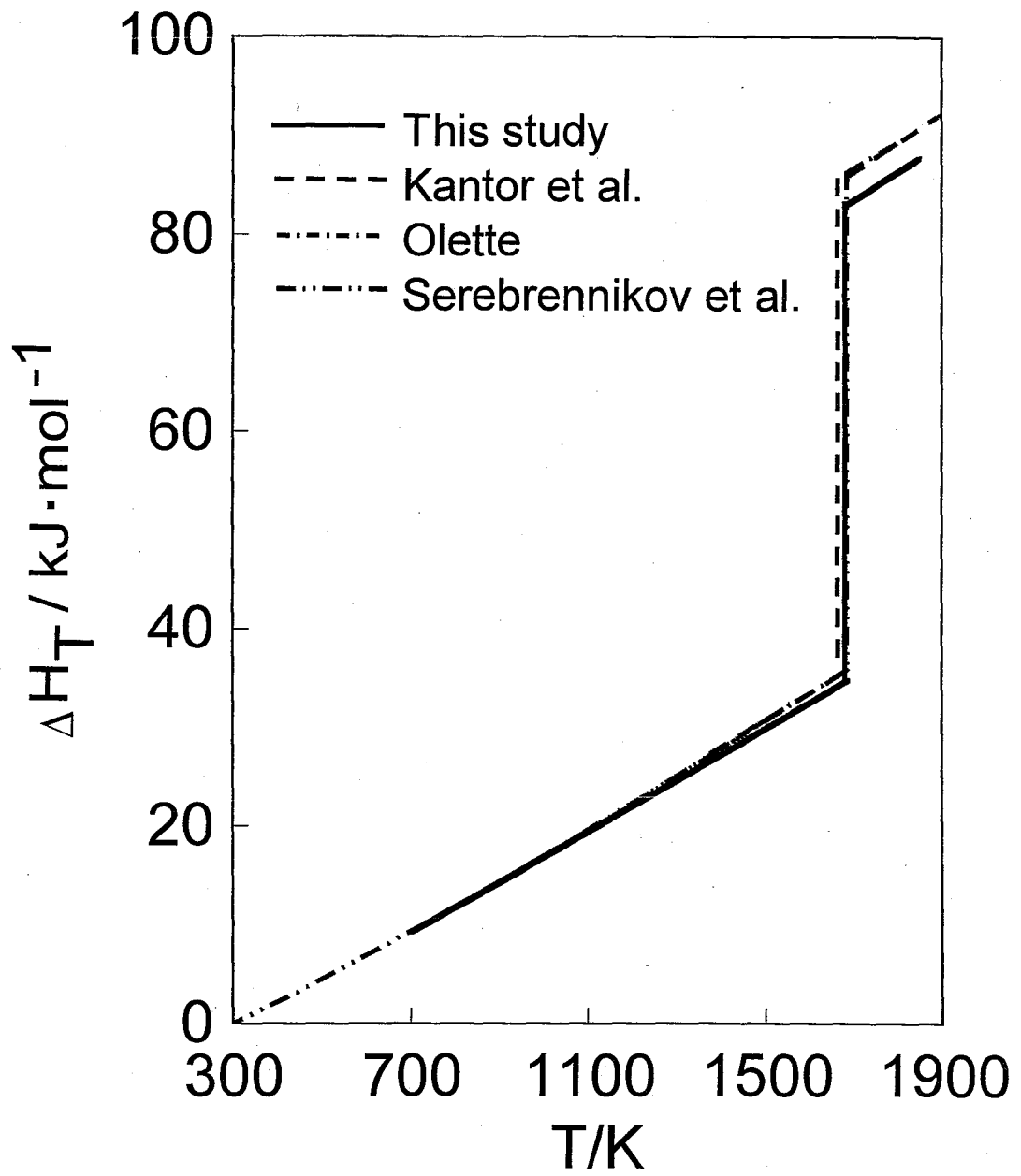


図6.2 シリコンの含熱量

の導出を試みた。高温比熱データの殆どが落下型熱量計による熱含量測定に基づいているが、正確な比熱値を得るためには、測定値にうまく適合するような熱含量の温度表示式を得ることが要求される。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、高温比熱値と常温比熱値 $C_{P,298.15}$ 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、をも目的とした巧妙な解析法を提案している。⁽⁸⁾この方法は、熱含量測定値($H_T - H_{298.15}$)と既存の常温比熱値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り、次のように要約される。

高温における熱含量の温度表示の一般式は式(6.1)で書き表されるが、式(6.2)において $E=0$ とおいた式(6.3)あるいは $C=0, E=0$ とおいた式(5)が最も多く用いられている。

$$H_T - H_{298.15} = AT + BT^2 + CT^3 + DT^{-1} + ET^{1/2} + I \quad (6.1)$$

$$H_T - H_{298.15} = AT + BT^2 + CT^3 + DT^{-1} + I \quad (6.2)$$

$$H_T - H_{298.15} = AT + BT^2 + DT^{-1} + I \quad (6.3)$$

上式を温度で微分すると比熱値が得られ、式(6.3)を温度で微分すると式(6.4)が導かされる。

$$C_P = A + 2BT + DT^{-2} \quad (6.4)$$

いま、

$$\text{Shomate function} \equiv T[(H_T - H_{298.15}) - C_{P,298.15}(T - 298.15)] / (T - 298.15) \quad (6.5)$$

なる関数を導出すると、高温における熱含量が式(6.3)を用いて書き表される場合、式(6.6)が得られることになり、Shomate function-Tプロットの勾配から式(6.3)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、式(6.3)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することができる。

$$\text{Shomate function} \equiv BT + D(298.15)^2 \quad (6.6)$$

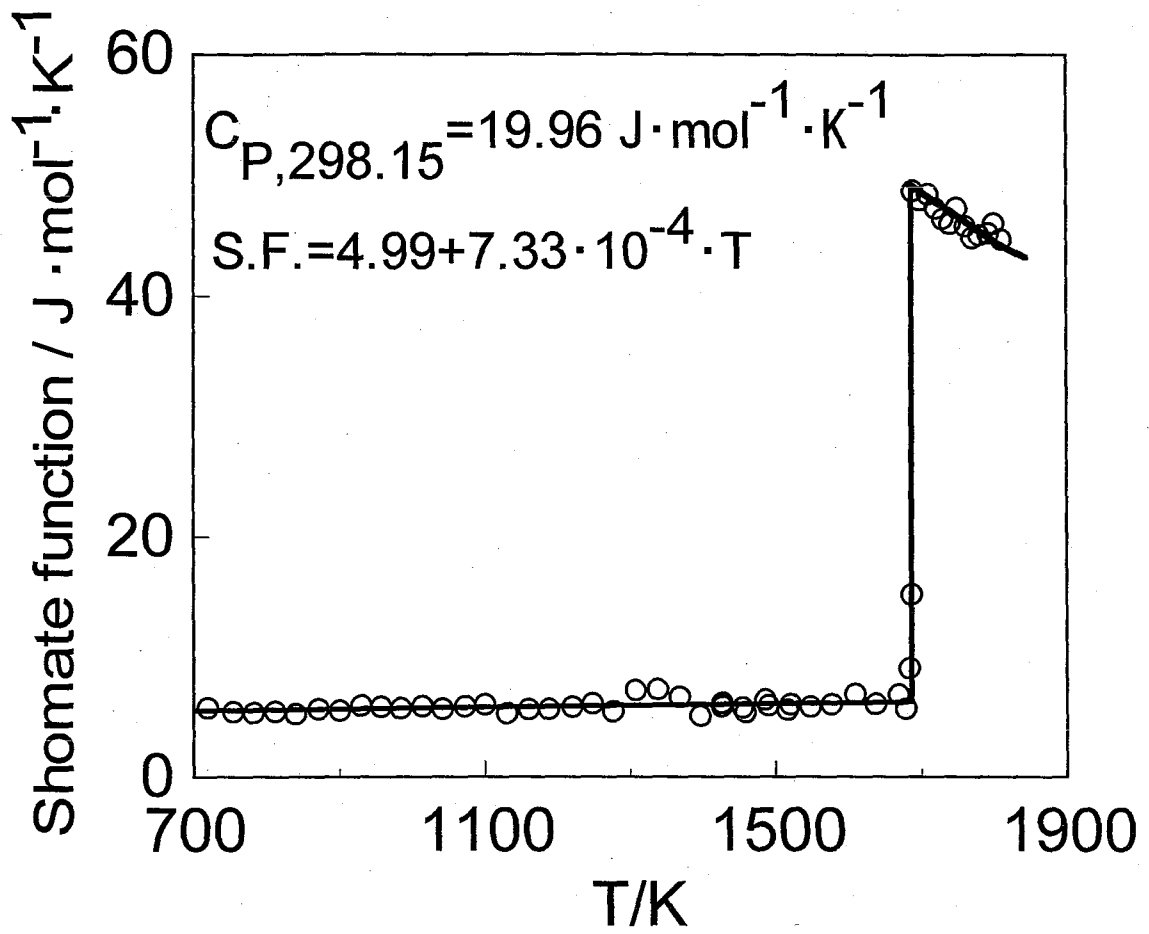


図6.3 シリコンのShomate関数

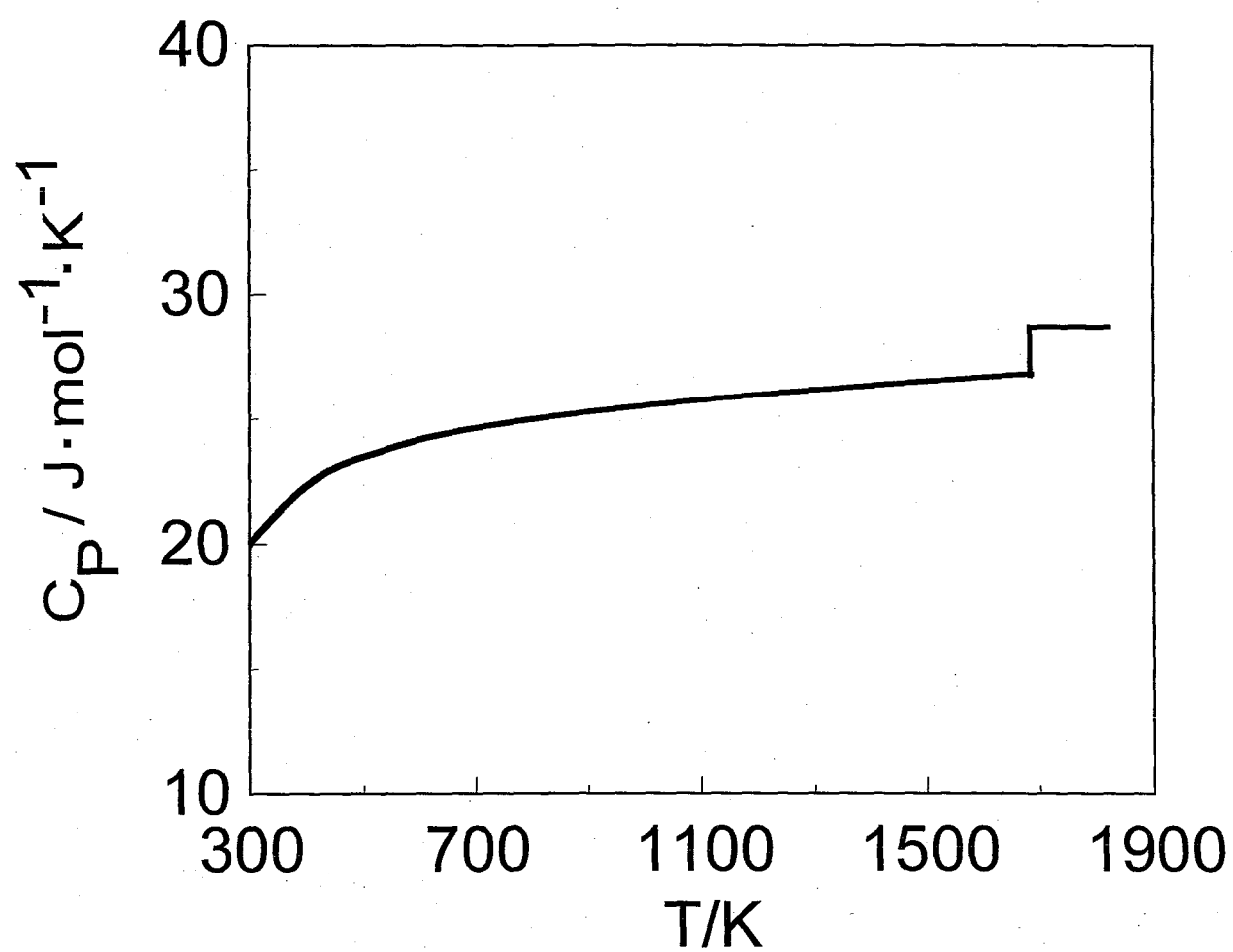


図6.4 シリコンの比熱

表6.3 シリコンの比熱の温度表示式

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

Substance	C _p in J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹			Temp.range (K)
	a	b×10 ³	c×10 ⁻⁵	
Si(s)	24.5	1.47	-4.44	700-1687
Si(l)	28.7			1687-1820

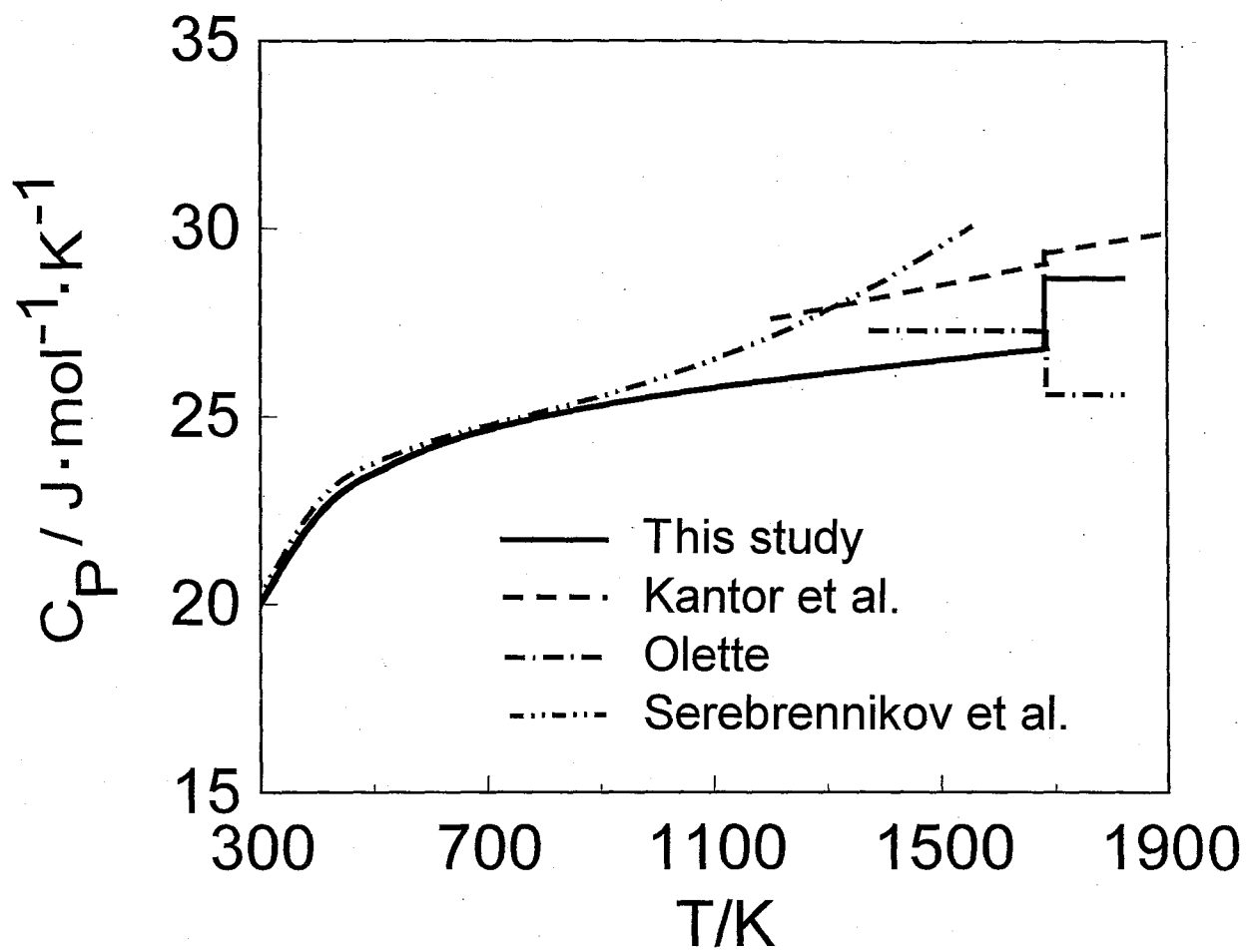


図6.5 シリコンの比熱

図6.3に示した熱含量データならびにKnackeらの集録値³⁾の常温比熱値 $C_{P298.15}$ を用い、Shomate関数で整理したシリコンの結果を図6.4に示す。シリコンのShomate関数は500K以上、融点以下の温度域では温度に対してほぼ直線関係を呈しており、この温度領域における熱含量値および比熱値はそれぞれ式(6.3)、式(6.4)で書き表すことができる。表6.3にShomate関数を用いて導出した固体領域の比熱式ならびに最小二乗法を用いて算出された融体領域の比熱値を一括して掲示した。図6.5には本研究により導出されたシリコンの比熱と温度の関係を示した。固体領域において、本結果は室温から900Kの温度範囲まではSerebrennikovらの値⁷⁾と良い一致を示すが、900K以上の温度においては従来の報告値⁴⁾⁶⁾⁷⁾に比べ2~13%ほど低い値を示した。また、融体領域においては、Kantorらの値⁴⁾に比べ2~5%程度低い値を、Olette⁷⁾に比べ11%ほど高い値を示した。

6. 5 まとめ

投下型高温熱量計を用いて、シリコンの熱含量を700~1820Kの温度範囲で測定し、以下の結果が得られた。

- 1) 熱含量-温度プロットから、シリコンの融点ならびに融解熱は、それぞれ $1687 \pm 5\text{K}$ 、 $48.31 \pm 0.18\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と決定された。
- 2) Shomate関数を適用して、得られた熱含量データから固体領域の熱含量および比熱の温度式を導出した。また、最小二乗法を用いて均一融体の熱含量と比熱の温度表示式を算出した。

7. 溶融Cd-Te合金の熱力学諸量の導出

7. 1 目的

CdTe化合物は、II-VI族化合物半導体として実用化が試みられている。これらの化合物の製造の基礎となるCd-Te 2元系の物性に関しても先駆的な研究が幾つか見受けられるが、Cd-Te系の高温融体に関する熱力学データは殆ど存在していない。水平ブリッジマン法(HB法)、液体封じ引上げ法(LEC法)などのバルク結晶成長法や液相エピタキシャル法(LPE)などの薄膜析出法などの単結晶の製造工程において、高温における凝縮相や気相の制御は非常に重要である。カドミウム、テルルなどの蒸気圧と温度ならびに合金組成の関係を正確に知ることができれば製造プロセスの最適条件の設定や現行技術の大幅な改善につながる知見を得ることが期待されるので、精度の良い状態図データや成分活量、蒸気圧などの熱力学データの測定と集積が望まれている。そこで本研究では、Cd-Te 2元系融体の成分活量、混合自由エネルギー、混合熱などの熱力学諸量の導出を試みた。

高温融体の活量測定的手段としては蒸気圧測定法、混合ガス平衡法、起電力法などが一般的に用いられるが、Cd-Te系は高温になるとカドミウム、テルルの蒸気圧が非常に大きく、またガス種も複雑になるため、これらの系に対してこれらの通常法を適用することは困難である。そこで本研究では、熱測定の手法を用いて活量、エントロピなどの熱力学量を導出することが可能な熱力学解析法¹⁴⁾の採用を試みた。熱力学解析法は、既に溶融合金系¹⁵⁾、溶融混合塩系¹⁶⁾、溶融混合硫化物系¹⁷⁾⁻¹⁹⁾などに対して適用が試みられ、良好な結果が得られている。また本方法を用いて間接的に蒸気圧を導出することの妥当性についても、Fe-S系などの研究¹⁹⁾で確認されている。

7. 2 解析方法

熱力学解析法については Oelsen¹⁴⁾により詳しく述べられているので、こ

ここではその結果だけを記すことにする。

TKおよび参照温度 θ Kにおけるエンタルピをそれぞれ H_T , H_θ とし、次のように J_T を定める。

$$J_T = H_T - H_\theta \quad (7.1)$$

H_θ を一定とすると次式が導き出される。

$$dJ_T = dH_T - dH_\theta = dH_T \quad (7.2)$$

可逆的熱量変化 dq , エントロピ変化 dS , 内部エネルギー変化 dE の相互関係は次式で表わせる。

$$dS = dq/T \quad (7.3)$$

$$dq = dE + PdV \quad (7.4)$$

定圧変化に対しては、

$$dH = dE + PdV \quad (7.5)$$

よって、式(7.4), (7.5)より、 $dH = dq$ の関係が得られる。

式(7.3)式を積分すると式(7.6)が得られる。

$$S_T - S_\theta = \int_{S_\theta}^{S_T} dS = \int_{H_\theta}^{H_T} dH/T = \int_{J_\theta}^{J_T} dJ/T \quad (7.6)$$

ここで、 S_T , S_θ はTKおよび θ Kにおけるエントロピ変化を表わす。式(7.6)を部分積分すると次式が導き出される。

$$T \int_{1/\theta}^{1/T} J_T d(1/T) + H_\theta - TS_\theta = H_T - TS_T \quad (7.7)$$

J_T を温度ならびに混合系の組成の関数として求めることにより最終的に次式が導かれる。

$$\begin{aligned} & xRT \ln a_{A,x,T} + (1-x)RT \ln a_{B,x,T} \\ &= T \left[\int_{1/\theta}^{1/T} J_x d(1/T) - x \int_{1/\theta}^{1/T} J_A d(1/T) - (1-x) \int_{1/\theta}^{1/T} J_B d(1/T) \right] \\ &+ [H_{x,\theta} - xH_{A,\theta} - (1-x)H_{B,\theta}] \\ &- T[S_{x,\theta} - xS_{A,\theta} - (1-x)S_{B,\theta}] \end{aligned} \quad (7.8)$$

ここで、 x はA-B 2元系合金のAのモル分率を、 $a_{A,x,T}$, $a_{B,x,T}$ はそれぞれTKにおけるモル分率 x の合金中におけるAならびにBの活量を示す。左辺は、TKにおける混合自由エネルギーを、また右辺のエンタルピ項、エントロピ項

は参照温度 θ K おける混合エンタルピー，混合エントロピーを表わし，式(7.8)式は次式で書き表される。

$$\begin{aligned} \Delta G_{x,T}^{\text{mix}} = T \left[\int_{1/\theta}^{1/T} J_x d(1/T) - x \int_{1/\theta}^{1/T} J_A d(1/T) - (1-x) \int_{1/\theta}^{1/T} J_B d(1/T) \right] \\ + \Delta H_{x,\theta}^{\text{mix}} - T \Delta S_{x,\theta}^{\text{mix}} \end{aligned} \quad (7.9)$$

TKにおける混合熱および混合エントロピーに関しては，式(7.10)，(7.11)が導き出される。

$$\Delta H_{x,T}^{\text{mix}} = \Delta H_{x,\theta}^{\text{mix}} + J_{x,T} - x J_{A,T} - (1-x) J_{B,T} \quad (7.10)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{x,T}^{\text{mix}} = \Delta S_{x,\theta}^{\text{mix}} + 1/T \left[J_{x,T} - x J_{A,T} - (1-x) J_{B,T} \right. \\ \left. - \left[\int_{1/\theta}^{1/T} J_x d(1/T) - x \int_{1/\theta}^{1/T} J_A d(1/T) - (1-x) \int_{1/\theta}^{1/T} J_B d(1/T) \right] \right] \end{aligned} \quad (7.11)$$

式(7.9),(7.10),(7.11)より，参照温度 θ Kにおける混合エンタルピー，混合エントロピーがゼロないしは既知であればTKにおける積分混合量を算出することができる。図7.1にCd-Te 2元系の状態図の模式図を示す。図に示されるように，Massalskiら¹³⁾の状態図によるとCd-Te系は，等モル化合物 $\text{Cd}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ を形成し，等モル化合物とCd，Teは共晶点以下の温度で相互溶解が示さない。よって，図7.1に示されるように参照温度 θ Kを共晶以下の温度にとると，式(7.8),(7.9),(7.10)中の ΔH^{mix} ， ΔS^{mix} はそれぞれ次のように表される。

$$\Delta H_{x,\theta}^{\text{mix}} = (\Delta H_{f,\theta}/2)(x/0.5) = x \Delta H_{f,\theta} \quad (0 \leq x \leq 0.5) \quad (7.12)$$

$$\Delta H_{x,\theta}^{\text{mix}} = (\Delta H_{f,\theta}/2)((1-x)/0.5) = (1-x) \Delta H_{f,\theta} \quad (0.5 \leq x \leq 1) \quad (7.12')$$

$$\Delta S_{x,\theta}^{\text{mix}} = (\Delta S_{f,\theta}/2)(x/0.5) = x \Delta S_{f,\theta} \quad (0 \leq x \leq 0.5) \quad (7.13)$$

$$\Delta S_{x,\theta}^{\text{mix}} = (\Delta S_{f,\theta}/2)((1-x)/0.5) = (1-x) \Delta S_{f,\theta} \quad (0.5 \leq x \leq 1) \quad (7.13')$$

ここで $\Delta H_{f,\theta}$ ， $\Delta S_{f,\theta}$ はそれぞれ温度 θ における化合物 1 モルあたりの生成熱および生成エントロピー変化を， x はテルルのモル分率を表わす。CdTe化合物の $\Delta H_{f,\theta}$ および $\Delta S_{f,\theta}$ ($\theta = 298.15$ K) に関しては，信頼性の高い値が存在しているので，これらの値を用いることによりCd-Te系融体に対して熱力学解析法を適用することができる。

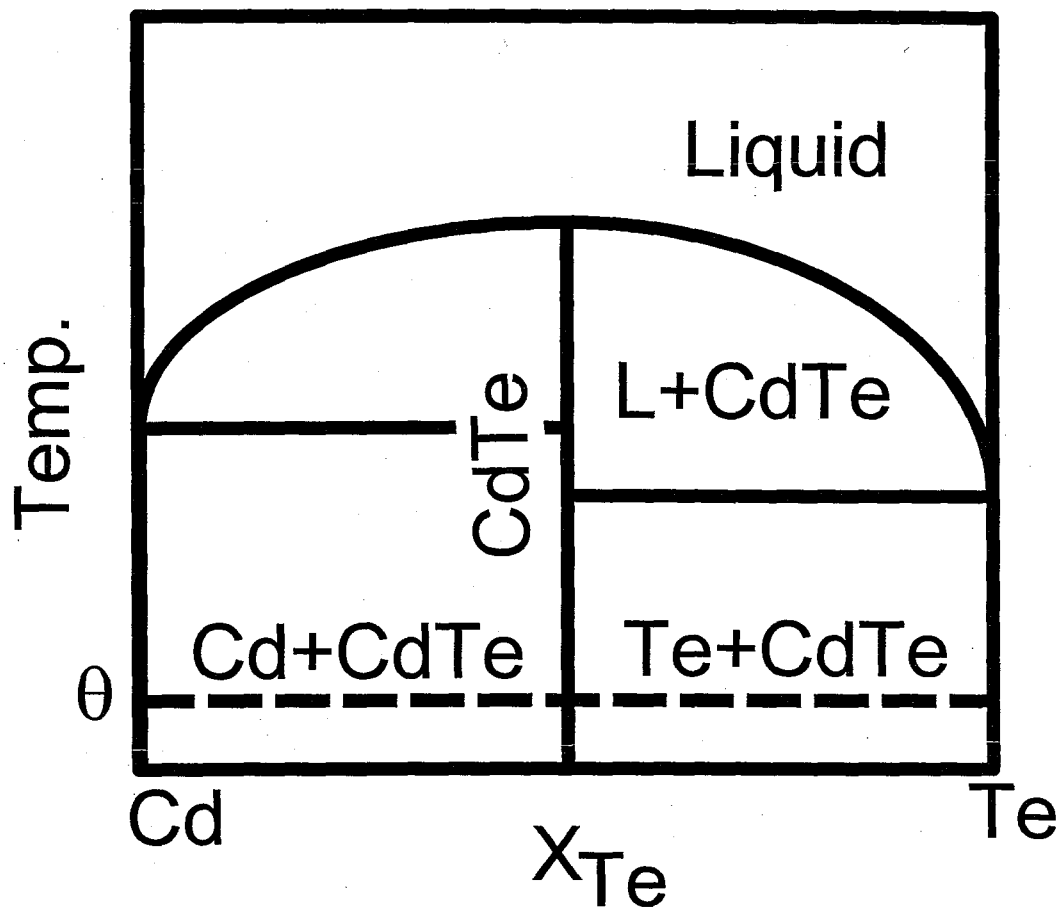


図7.1 Cd-Te系の状態図の模式図

7. 3 実験方法

熱含量の測定装置として投下型高温熱量計を用いた。熱含量測定用の試料は、99.9999%のCdTeと99.999%のTeを目的組成になるように秤量(6~9g) ,配合し、酸化揮発を防ぐ目的でBNを内蔵した透明石英試料容器中に真空封入し、溶解作成された。つぎに封入試料を所定の温度に保たれた炉中において60min間加熱し、熱平衡到達後熱量計中へ落下させ、熱含量を測定した。参照温度を熱力学標準温度の298.15Kとし、熱含量を $J_T = H_T - H_{298.15}$ と定義した。なお落下試料の最終到達温度は296~300Kであるが、熱含量値は定圧比熱値¹⁾を用いて298.15Kに補正している。

落下実験後の試料をX線回折により調べ、Cd-Te系の試料は、それぞれ室温安定相であるCdTe(固相)+Te(固相)からなることが確かめられた。

7. 4 結果

Cd-Te化合物を含む $0.50 \leq N_{Te} \leq 0.95$ のテルルのモル分率領域にわたる10種類の試料について800~1450Kの温度範囲で熱含量を測定した。参照温度 θ を298.15Kに設定したときのCd-Te系の J_T と温度ならびに組成の関係を図7.2に立体的に図示する。 J_T -温度曲線の屈折点を立体図の底面に投影し、組成に対し連続的に結んだものが状態図における液相線に相当する(一点鎖線)。図7.2においてCdTe化合物の融点近傍の熱含量が固体と均一融体の中間に存在しているが、この原因としては、融点付近の高温域でのカドミウムないしはテルルの蒸気圧がかなり大きいため微量のカドミウムないしはテルルが固体から解離し、組成が化学量論的組成から僅かに変動したことが考えられる。本実験により決定されたCdTe化合物の融点は 1373 ± 3 K, 化合物1モル当たりの融解熱は、 $43.5 \pm 0.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。融点は、Knackeらの集録値³⁾およびMassalskiらの状態図集¹³⁾と ± 1 K以内で非常に良い一致を示し、Lorenz²⁰⁾, Steiningerらの報告値²¹⁾よりは8K高い。融解熱はKnackeらの集録値 $43.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ³⁾に比べ、 $\pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ で良く一致した。Cd-Te系の熱含量に関して、報告データは他に見当たらない。

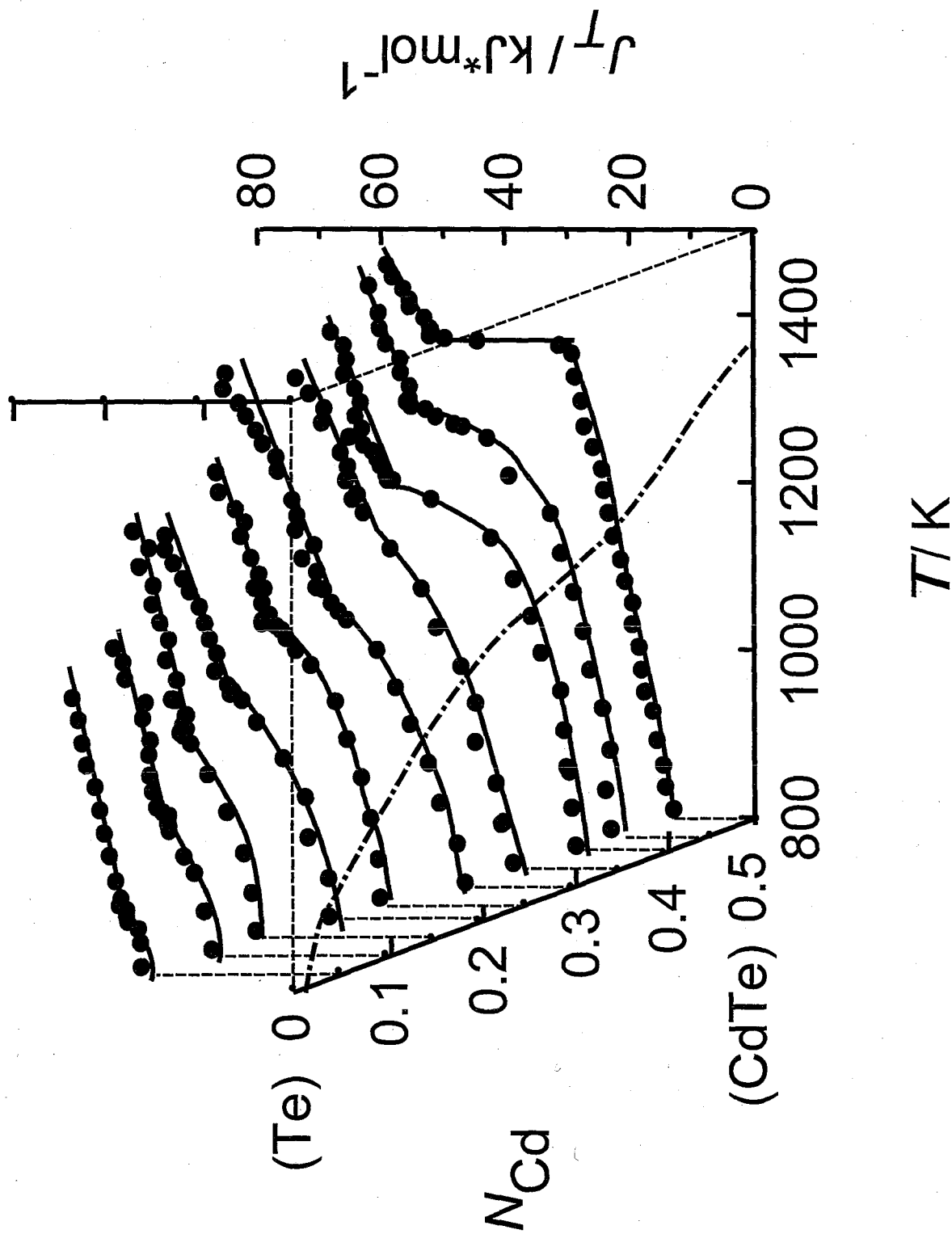


図7.2 Cd-Te₂系の熱含量

図7.3に本実験により得られた液相線を示した。なお各組成における初晶温度の精度は、温度の精度および熱含量の標準偏差を考慮すると±5K程度である。図には比較のために従来の報告値¹³⁾²⁰⁾⁻²³⁾を共に示した。図に見られるようCdTe化合物側で液相線が下に凸の形状を示すのが特徴的である。本結果は、Lorenz²⁰⁾、Steiningerら²¹⁾の液相線と良く一致したが、Massalskiらの状態図集¹³⁾、Nobel²²⁾、Kulwickiの報告値²³⁾に比べ、本結果はCdTe化合物近傍で約50K程度低い。

図7.4に1423KにおけるCd-Te系の $T \left[\int_{1/298}^{1/T} J_T d(1/T) \right]$ ($\theta = 298.15 \text{ K}$)ならびに混合自由エネルギー変化 ΔG^{mix} を示した。図7.4におけるa, b点は、それぞれKnackeの集録値³⁾から計算されたCd(l)およびTe(l)の $T \left[\int_{1/298}^{1/T} J_T d(1/T) \right]$ を示している。破線IIは、Knackeの集録値³⁾のCdTe化合物の生成熱および生成エントロピー変化を用いて $\Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$ の値を計算した結果を示している。この項に曲線I (c-b)と一点鎖線(a-c)との差を加算したものが1423KにおけるCd-Te系の ΔG^{mix} に相当し、曲線IIIで示した。

図7.4の ΔG^{mix} -組成曲線を図上解析することにより導出された1423Kにおけるカドミウムの活量, a_{Cd} , およびテルルの活量, a_{Te} , を図7.5に示した。カドミウムならびにテルルの活量の標準状態はそれぞれ純粋なCd(l), Te(l)である。テルルの活量は、純粋なTe側でRaoult則より正に偏倚するが融体中のカドミウムの濃度の増加にともない、Raoult則より負に偏倚する。また、カドミウムの活量も測定組成範囲全域で負に偏倚する。図7.3の状態図に示されるように、液相線が、純粋Te側へ大きく膨らんでいるため、テルルの活量は、純粋なTe側でRaoult則より正に偏倚するものと考えられる。また、Cd-Te系には等モル化合物が存在し化合物の影響が融体においても強く残存しているため、両成分の活量とも化合物側で負に偏倚するものと考えられる。式(7.10), (7.11)を用いて1423KにおけるCd-Te系融体の混合エンタルピー変化, ΔH^{mix} , 混合エントロピー変化, ΔS^{mix} , を算出し、先に導出した ΔG^{mix} とともに図7.6に一括して示した。標準状態はCd(l), Te(l)であ

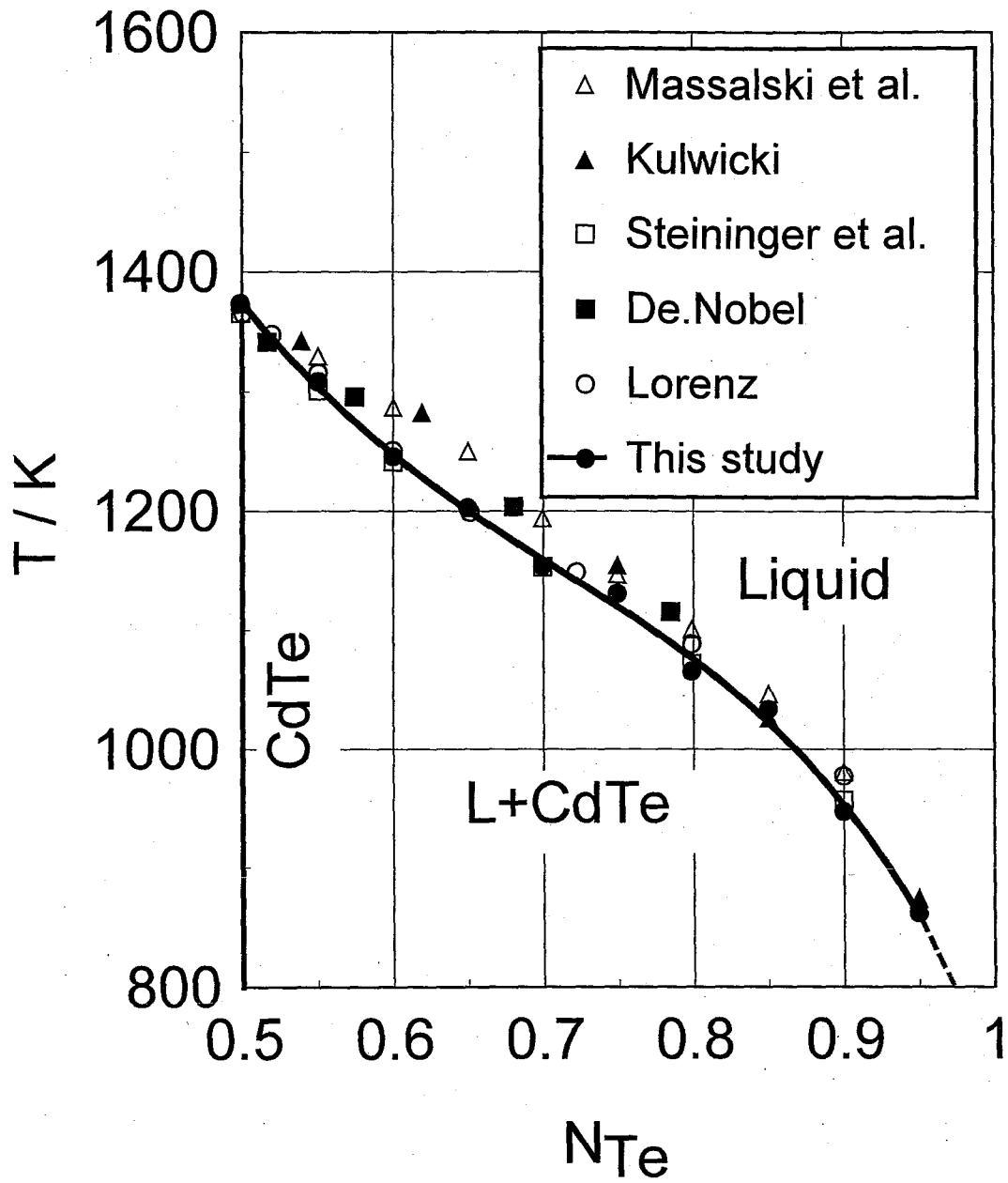


图7.3 Cd-Te二元系状态图

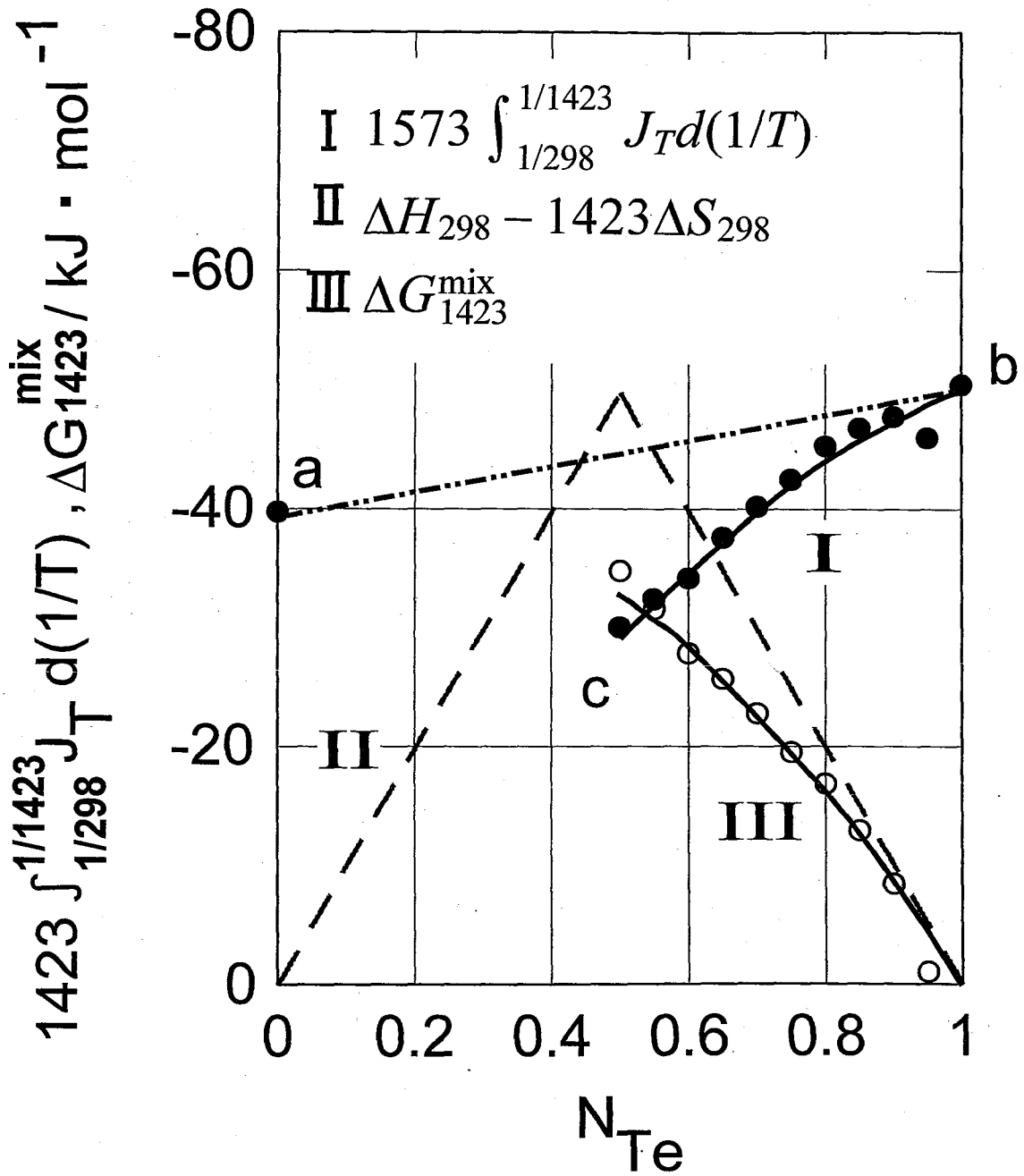


図7.4 1423Kにおける溶融Cd-Te2元系の $1573 \int_{1/298}^{1/1423} J_T d(1/T)$ と混合自由エネルギー

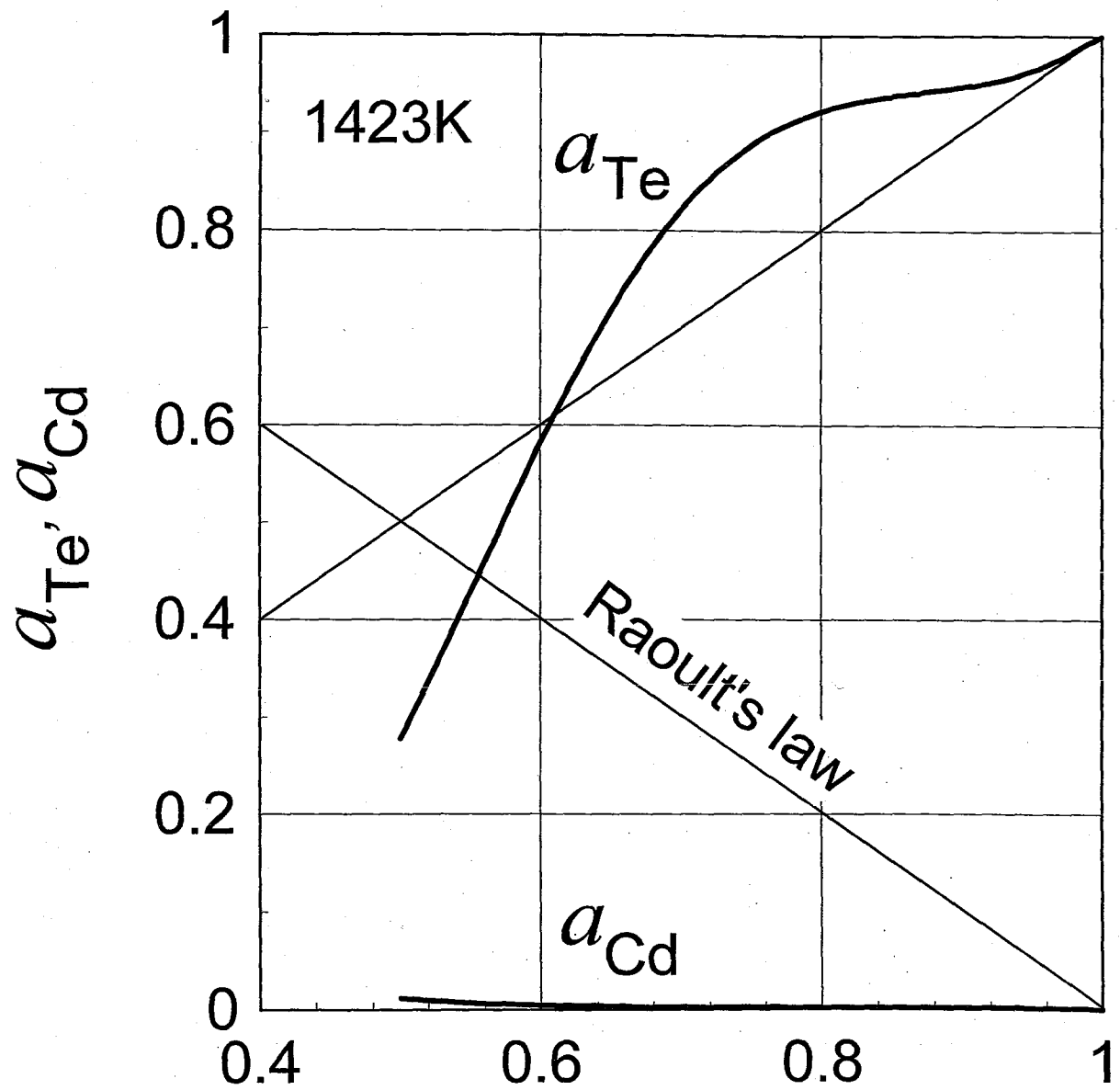


図7.5 1423KにおけるCd-Te2元系の各成分の活量

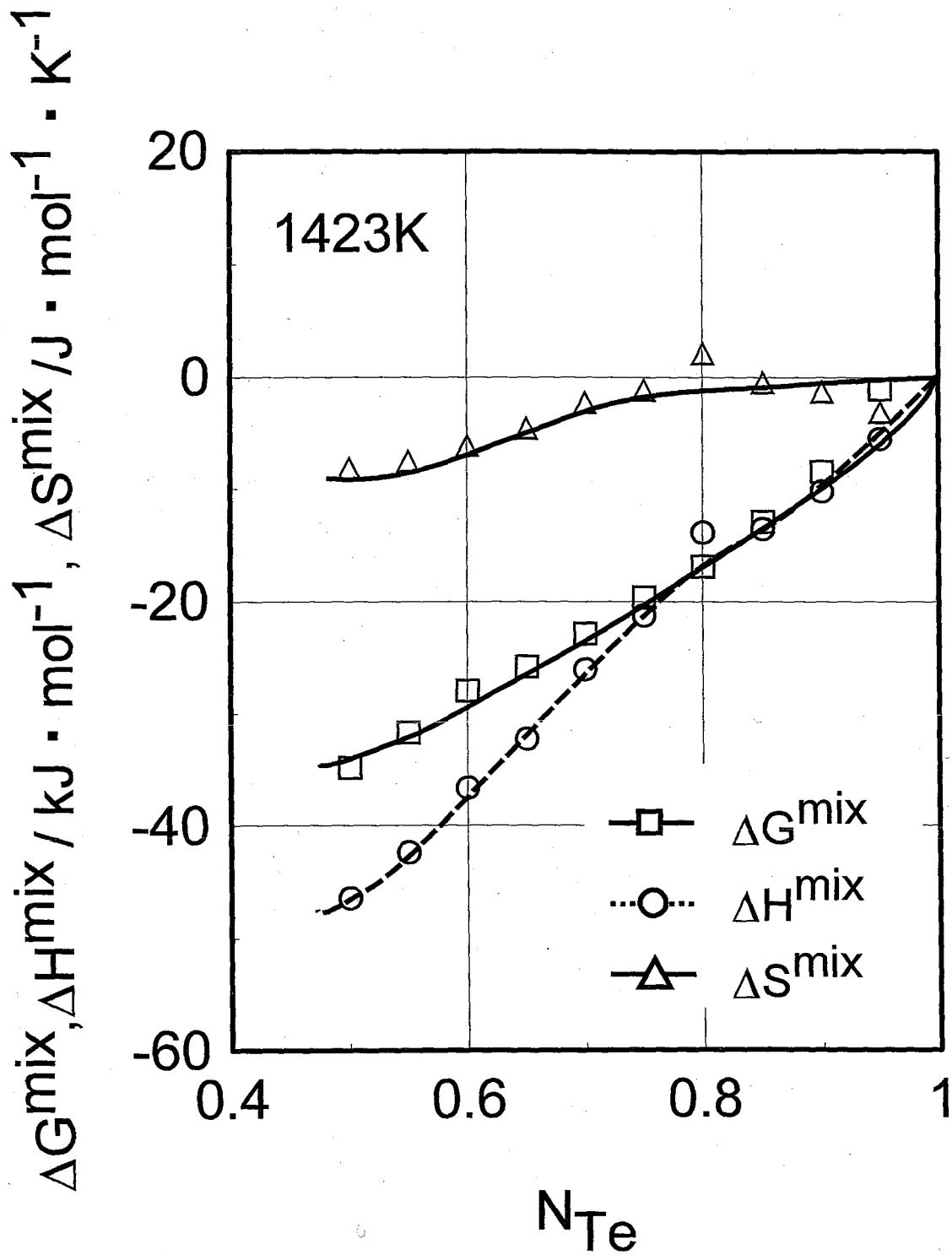


図7.6 1423Kにおける溶融Cd-Te2元系の混合自由エネルギー，混合熱，混合エントロピー

る。この系の ΔH^{mix} は負に大きな値をとり発熱を示し、 ΔS^{mix} は負の値を示すことが特徴的である。なおCd-Te系の高温におけるこれらの諸量に関する報告は他に見あたらない。

7. 5 まとめ

本章の結果は次のように要約される。投下型高温熱量計を用いて、シリコンの熱含量を700~1820Kの温度範囲で測定し、以下の結果が得られた。

- 1) 投下型高温熱量計を用いてCd-Te2元系の熱含量を、 $0.50 \leq N_{\text{Te}} \leq 0.95$ の組成範囲で、800~1450Kの温度範囲で測定し、熱含量-温度-組成相関図を作成した。相関図より、CdTe化合物の融点は $1373 \pm 3\text{K}$ 、化合物1モル当たりの融解熱は、 $43.5 \pm 0.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と決定された。
- 2) 熱力学解析法を適用して、得られた熱含量データからCd-Te2元系融体の混合自由エネルギー、成分活量、混合熱、混合エントロピーなどの熱力学諸量を導出した。テルルの活量はテルル側でRaoult則より正、化合物側で負に偏倚する。また、カドミウムの活量も負に偏倚する。

8. おわりに

本研究では、投下型熱量計を構成する ①高温加熱炉、②試料容器、③試料投下装置、④断熱型水熱量計、の4つの基本部分に対して高温化の対策を施し、1500～1900Kの温度範囲で高精度の測定ができる高温型の投下型熱量計を試作、開発するとともに、高温用に開発された投下型熱量計の妥当性と適応性を検証した。

本研究結果は次のように要約される。

- 1) 試料加熱炉として、良好な温度均一性を有し、また最高2000Kの高温まで使用できるランタンクロマイト発熱体を用いたケラマックス炉を設計、作製した。
- 2) 窒化ボロン製のつぼを内蔵した透明石英製の試料容器を開発し、1850Kの高温まで使用できることを確認した。
- 3) 試料吊り線の材料として、耐熱材料であるPt-10%Rh合金線を採用した。1900K以下の温度条件で一年間使用してもその伸びは0.15%以内であり、本熱量計の吊り線材料として適していることが確認された。
- 4) 17.7kJ/Kの熱量計当量を有する断熱型熱量計を設計、作製し、高温における熱測定において精度向上を図った。
- 5) 金の熱含量測定を行い、融体の熱含量および比熱を導出し、既存のデータとの整合性を調べ、高温用に改良、開発された本装置の妥当性を確認した。
- 6) 半導体の分野で重要視されているシリコンの熱含量を測定し、比熱を導出した。
- 7) 化合物半導体として注目されているCdTe化合物生成系のCd-Te₂元系の熱含量を測定し、Cd-Te₂元系の高温における混合自由エネルギー、活量、混合熱、混合エントロピーを導出した。

以上の結果より、これまで我が国においては報告例がない1500Kを越える高温域で使用可能な熱量計を開発することができた。これは、導電性試料に対してのみ適応が可能なレビテーション溶解炉を用いた熱量計を除いては、世界でも希であり、金属生産工学の分野で所望されている高温熱化学データの測定・集積が著しく進展することが期待できる。また、高温用の熱測定機器の開発において、我が国が世界に先駆けた役割を担うことができるものと考えられる。

参考文献

- 1) M.G.Frohberg, G.Betz: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **87**(1983), 782
- 2) L.A.Stretz, R.Bautista: Metall. Trans., **5**(1974), 921
- 3) O.Knacke, O.Kubaschewski and K.Hesselmann: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, Berlin (1991), 1810.
- 4) P.B. Kantor, A.N. Kisel and E.N. Fomichev: Ukr. Fiz. Zh. **5** (1960), 358.
- 5) A. Magnus: Ann. Physik **70** (1923), 303.
- 6) M. Olette: Compt. Rend. **244** (1957), 1033.
- 7) N.M. Serebrennikov and P.V. Gel'd : Dokl. Akad. Nauk SSSR **87** (1952), 1021.
- 8) C.H. Shomate : J. Phys. Chem. **58** (1954), 368.
- 9) L.D. Lucas and G. Urbain : Compt. Rend. **255** (1962), 2414.
- 10) M. Hansen, H.D. Kessler and D.J. McPherson, Trans. Am. Soc. Metals **44** (1952), 518.
- 11) M.L.V. Gayler : Nature **142** (1938), 478.
- 12) F. Hoffmann and A. Schulze : Physik. Z. **38** (1938), 901.
- 13) T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett and H. Baker : Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, (1987), 1778.
- 14) W. Oelsen : Arch. Eisenhüttenw., **26**(1955), 19, 253, 519.
- 15) K. Itagaki and A. Yazawa : Trans. JIM., **18**(1977), 825.
- 16) 板垣乙未生, 矢澤 彬 : 日本金属学会誌, **40**(1976), 859.
- 17) 高 在越, 板垣乙未生 : 日本金属学会誌, **46**(1982), 1145.
- 18) 李 竜鶴, 板垣乙未生 : 日本金属学会誌, **50**(1986), 83
- 19) M.Kanda, N.Hasegawa, K.Itagaki and A.Yazawa : Thermochemica Acta., **109**(1986), 275
- 20) M.R.Lorenz : J.Phys.Chem.Solids, **23**(1962), 939.

- 21) J.Steininger, A.J.Strauss and R.F.Brebrick : J.Electrochem.Soc., **117** (1970)
1305.
- 22) D.de Nobel : Philips Res. Rept., **14** (1987) 361.
- 23) B.M.Kulwicki : Ph.C. Dissertation, Univ. of Michigan, (1963)