

原稿種別 (事務局記入)

## 落下型熱量計による高温酸化物の熱量測定

菅原 透 \*

秋田大学大学院 理工学研究科

(受取日: 2025 年 8 月 5 日, 受理日: 2025 年 9 月 30 日)

## Calorimetry of high-temperature oxides by drop calorimeter

Toru Sugawara \*

<sup>a</sup> Graduate School of Engineering Science, Akita University

(Received Aug. 5, 2025; Accepted Sep. 30, 2025)

In recent years, the demand for high-temperature thermodynamic data has been increasing due to the widespread use of phase equilibrium calculations based on the CALPHAD method and process simulations in high-temperature industries. Although drop calorimetry using an ice calorimeter is a classical technique, it remains unsurpassed in terms of accuracy and measurement efficiency, and its significance continues to be recognized. In this review, we present the experimental setup of the drop calorimeter, provide measurement examples, and highlight recent developments in the field.

Keywords: Drop calorimetry, Ice calorimeter, silicate glass, silica melt

## 1. はじめに

高温下での物質の熱力学的性質の解明は材料科学・金属学・地球科学にまたがる学際的なテーマであり、これまでに多くの研究がなされてきた。そのうちの最も古典的でスタンダードな方法は落下法熱量測定 (Drop calorimetry) であろう。

落下法熱量測定は、加熱炉で加熱した高温の試料 ( $T_2$ ) を室温付近の温度 ( $T_1$ ) の熱量計に投入することで、その試料のエンタルピー変化  $\Delta H = H_{T_2} - H_{T_1}$  を求めるものである。その方法から、投下法熱量測定または温度ジャンプカロリメトリーとも呼ばれる。<sup>1,2)</sup> 試料の温度  $T_2$  を変化させて測定を繰り返し、 $\Delta H$  を温度  $T_2$  の関数として近似したのち温度で微分することで、試料の熱容量を求めることができる。また、 $\Delta H$  の不連続的な変化から、相転移に伴うエンタルピー変化を決定することもできる。

金属試料に対する落下法熱量測定については山口らによる解説がある。<sup>3)</sup> 本稿では、酸化物融体を測定するための落下型熱量計 (Drop calorimeter) を解説し、その測定例と最近の進展を紹介する。

## 2. 落下法熱量測定の原理

落下法熱量測定に用いられる熱量計は、原理により大きく 2 種類のものがある。

ひとつは室温近傍で固相・液相の平衡状態にある物質を試料の含有熱で融解させ、その時の体積変化量と物質の融解熱から試料の熱含量を求めるものである。この時、融解は温度が一定を保ったまま起こるので等温型熱量計

(Isothermal calorimeter) と呼ばれる。このタイプの熱量計として、氷の融解による体積変化を水銀の質量に換算して計測する氷熱量計 (ice calorimeter) がよく知られている。氷熱量計は脱気した水と水銀を容器に正確に封入する必要があるものの、氷の融解が速やかに起こるために一回あたりの測定時間が短く、安定したベースラインが得られ、測定精度が良い特徴がある。

もうひとつは、試料の含有熱を水に伝え、その水温の増加量から試料の熱含量を求める等温壁型熱量計 (Isothermal-wall calorimeter) である。等温壁型は測定時の水温の安定化に時間を要するものの、等温型と比較して構造が単純で製作も容易である。

等温型熱量計を組み込んだ落下型熱量計は 1950 年代から 70 年代にかけて改良が進み、National Bureau of Standards (現 NIST: National Institute of Standards and Technology) や U.S. Bureau of Mines (現 USGS: United States Geological Survey) により、多くの鉱物、酸化物や金属のエンタルピーが測定されてきた。<sup>4,12)</sup> また 80 年代から 90 年代にかけては、マグマの熱力学的解析に用いる目的で地球科学分野での測定が盛んになされた。<sup>13-27)</sup>

## 3. 落下型熱量計

80 年代後半になると、加熱炉内部に高温検出器 (サーモパイルや DTA 検出器) を組み込んだ高温熱量計が市販され、温度 1000–1500 °C における直接的な熱測定が可能となった。<sup>28)</sup> 筆者もそうした熱量計を用いて、逆温度落下法熱量測定 (Transposed-temperature drop calorimetry) と呼ばれる室温試料を高温の熱量計に投入する方法により、マグマ

組成の酸化物のエンタルピーを測定してきたが、検出器周辺の輻射状態の変化などに由来する測定値のばらつきが大きく、半定量的な値しか得ることができなかった。<sup>29-31)</sup> マグマ系の熱力学計算に資する、より精度の良いデータを得る目的で、2005年に落下型熱量計を設計・製作した。<sup>32)</sup> 以下では、筆者が作製した熱量計の特徴と測定方法について述べる。

### 3.1 加熱炉

装置は上部の加熱炉と下部の氷熱量計から構成される。加熱炉を横に移動させることで、測定後の試料回収や冷却操作をすることができる (Fig. 1)。

加熱炉は、内径 35mm のアルミナ製炉心管と 6 本の LaCrO<sub>3</sub> 棒状発熱体による縦型管状炉で、最高温度は 1900 K である。炉内は流通した乾燥空気雰囲気、Ar 雰囲気のほか、H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> の混合ガスにより酸素分圧を制御することができる。

試料容器は高さ 30 mm、下部直径 15 mm、上部直径 20 mm のテーパ形状の白金ルツボで、炉内中央の均熱帯 (1200 °C で上下 2 cm に ±1 °C 以内) の位置に直径 0.3 mm の白金線で吊るす。熱量計への試料の投入は、この吊線に 30 V の電流を通电して溶断し、重力落下させることにより行う。試料の上 4 cm の位置に R 熱電対があり、あらかじめこの熱電対の温度と模擬試料の内部温度との関係を校正しておき、それに基づいて試料の落下直前の正確な温度を求めている。



Fig. 1 Drop calorimeter combining an electric furnace and ice calorimeter.

### 3.2 氷熱量計

氷熱量計の図面を Fig. 2 に示す。放熱版の付いた熱量計チューブの周囲に二重のガラス容器が銅製フランジで取り付けられた構造となっている。熱量計全体は、測定時は 34L の氷浴に浸されている。

熱量計チューブは、内径 35~26 mm、外径 50 mm、長さ 176 mm で、チューブとフランジのいずれも銅の丸棒から切削加工したものである。熱量計チューブは真空引きとガス置換が可能で、測定中は結露防止のためアルゴンガスを導入している。その底部には、白金ルツボの外形に合わせてテーパ加工された銅製の放熱ブロックを設置している。このブロックを引き上げることで、試料を回収することができる。

ガラス容器の内側には、脱気処理を施した蒸留水 470 mL と水銀 90 mL が封入されており、測定時には放熱板の周囲をドライアイスで凍結させる。この容器の底部の水銀には内径 1 mm のガラス管が挿入されており、ガラス管のもう一方の端は、熱量計の外に設置された水銀入りピーカーに繋がっている。外部の熱が熱量計内に伝導しないよう、ガラス管中の水銀は熱量計に入る前に氷浴によって事前に冷却されるようになっている。

試料から発散される熱により熱量計の中の氷が融解して水になると体積が減少する。その減少を補うためにピーカーの水銀を吸い込むことで、その質量が軽くなる。この時の減量は試料から発散された熱に比例する物理定数で、273.15 K における氷、水、水銀の密度と氷の融解熱から、水銀の減量 1 g あたり 270.49 J に相当することになる。

水銀の入ったピーカーは電子天秤の上に置かれており、その質量の時間変化をパソコンで記録する。ピーカー中の液面の変化に伴う浮力の影響を最小限に抑えるため、水銀に入る部分はガラス製のキャピラリー管を使用している。熱量計の上部は、ジュラルミン製の筒状管を介して加熱炉と接続されており、熱量計の直上および加熱炉の下部に、それぞれシャッターが設けられている。上部シャッターは、加熱炉からの輻射が熱量計に入るのを遮断し、下部シャッターは熱量計内の冷氣 (273 K) と室温との気体が混合することを防ぐ機能がある。

氷熱量計は一度構築すれば長期間に渡って使用することができる。筆者は過去に 2 度、所属変更に伴い装置を分解・再構築しているが、いずれの再構築後も良好な測定精度が得られることを確認している。

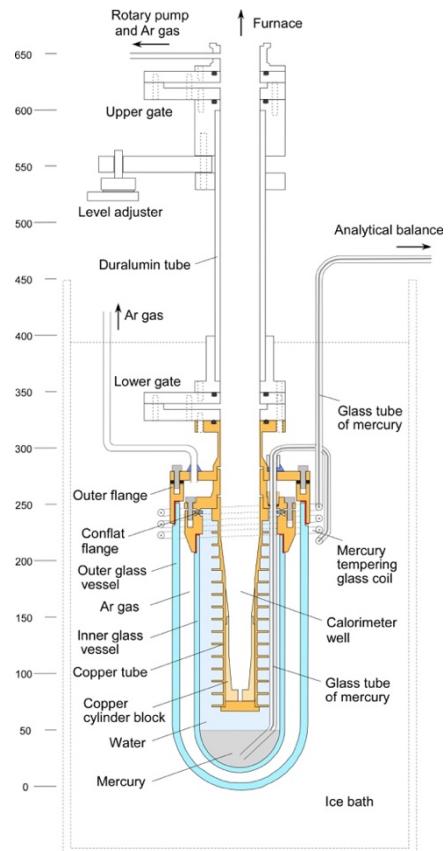


Fig. 2 Structure of the ice calorimeter.<sup>32)</sup>

### 3.3 測定方法

測定は以下の手順で行う。

- (1) 熱量計の周囲に氷浴を設置して 273 K に冷却する。
- (2) 白金ルツボに試料 (3~4 g) を入れ、加熱炉の均熱帯で

20 分程度保持する。  
 (3) 同時に、熱量計チューブにドライアイスを入れ、熱量計の放熱板を氷結させる。  
 (4) 所定の氷結状態となった後、水銀質量が安定するまで 10 分待機。  
 (5) 白金ルツボを熱量計内に投入し、氷の融解と水銀の質量減少が完了するまで 15~20 分程度測定を続ける。

測定時の水銀の重量変化の例を Fig. 3 に示す。1 回の測定は約 50 分で完了し、1 日あたり 12 回程度の測定が可能である。

測定試料と白金ルツボの熱含量  $\Delta H_{\text{meas}}$  (J) は以下の関係式から算出される。

$$\Delta H_{\text{meas}} = 270.49 \times \left( \Delta W - \int_{t_1}^{t_2} \left( \frac{dW}{dt} \right) dt \right) \quad (1)$$

ここで、 $\Delta W$  は試料落下時刻  $t_1$  から熱平衡到達時刻  $t_2$  の間の水銀重量の総減少量、 $dW/dt$  はベースライン（熱量計から外界への定常的な熱損失に伴う水銀重量変化）の時間変化率を表す。

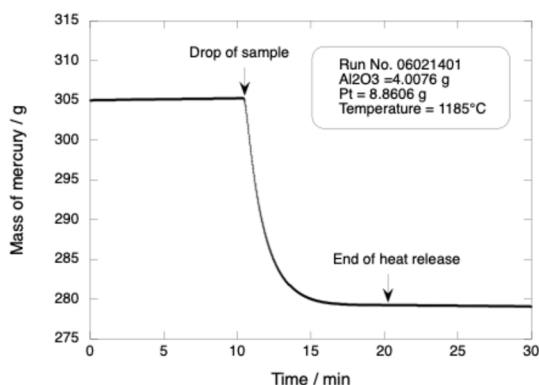


Fig. 3 Example of mercury mass change during drop calorimetry.

測定される  $\Delta W$  は、白金吊線を溶断する際の発熱、落下中の対流や熱損失の影響を受けている。これを補正するために、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末（標準試料 NIST SRM720 (Sapphire)）<sup>12)</sup> に対する測定を行う。その測定値  $\Delta H_{\text{ref}}$  と文献値  $\Delta H_{\text{calc}}$  から次式による補正係数  $\alpha$  を求める。

$$\alpha = \frac{\Delta H_{\text{ref}} - \Delta H_{\text{calc}}}{\Delta H_{\text{calc}}} \times 100 \quad (2)$$

測定試料の相対エンタルピー  $H_T - H_{273.15}$  は、 $\alpha$  を用いて  $\Delta H_{\text{meas}}$  を補正したのち、白金ルツボのエンタルピーを差し引くことで求められる。

$$H_T - H_{273.15} = \frac{\Delta H}{\alpha/100 + 1} - \int_{273.15}^T C_{pPt} dT \quad (3)$$

ここで、 $C_{pPt}$  は白金の熱容量である。式(3)による相対エンタルピーを温度を変化させて決定して温度の関数としたのち、それを温度で微分することで試料の熱容量が求まる。

Fig. 4 に Sapphire と  $\text{SiO}_2$  ガラスに対する  $\alpha$  の例を示す。補正係数  $\alpha$  には再現性があり、温度が増加するにつれて低下する。補正後の測定試料の  $H_T - H_{273.15}$  における標準不確かさは 0.2 %、熱容量の不確かさは 1.0 % である。

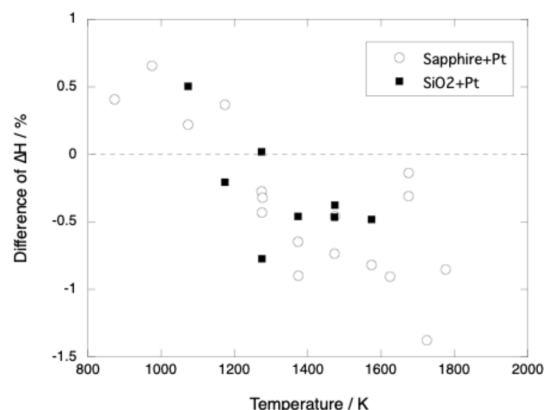


Fig. 4 Example of percentage difference between measured and calculated enthalpies for Sapphire ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and  $\text{SiO}_2$  glass as a function of temperature.

#### 4. 落下法熱量測定の測定例

##### 4.1 異なる熱量計同士の比較

落下型熱量計は市販の装置ではないため、これまで研究室ごとに独自に設計・製作された熱量計により測定がなされてきた。Fig. 5 に異なる熱量計同士の比較の例を示す。

Anorthite (50 mol%  $\text{SiO}_2$ –25 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –25 mol%  $\text{CaO}$ ) 組成（以後、本稿では組成を mol% として表記する）のメルトのエンタルピーについて、氷熱量計による測定値（Richet ら<sup>18)</sup>、菅原<sup>33)</sup>）と Diphenyl ether を用いた Weill らによる測定値<sup>15)</sup> を比較してみる（Fig. 5(a)）。3 つの測定値は系統的に異なるが、これは試料の量や熱量計のサイズにより、試料のガラス転移温度が異なるためである。筆者の測定値が最も測定値が小さいのは、試料が少ないこと、落下後の放熱が速やかであることなどから冷却が速く、ガラス転移が高い温度で生じたためであると考えられる。

また、筆者の熱量計の精度が Richet らのそれよりもやや劣るのは、Richet らの測定では試料を機械的に落下させているのに対し、筆者の測定では吊線を溶断させており、その発熱の影響かもしれない。Richet らは落下法熱量測定によりケイ酸塩化合物のメルト相のエンタルピー測定を多数実施してきた。<sup>16-19, 23-27, 34-36)</sup> そこで使用された氷熱量計は精度が極めて高く、測定される相対エンタルピーの不確かさは 0.2 % 以内、熱容量の不確かさは 0.5 % 以内とされている。<sup>18)</sup>

Fig. 5(b) に Yamaguchi ら<sup>37)</sup> により等温壁型熱量計で測定された金属 Si の相対エンタルピーを示す。この図の縦軸と横軸のスケールは Fig. 5(a) と同じである。等温壁型は測定時の水温の安定に時間を要するためにベースラインの揺らぎが生じやすく、そのために氷熱量計と比較すると測定精度がやや劣るようである。

##### 4.2 珪酸塩メルトの熱容量

Fig. 6 にいろいろな組成のケイ酸塩化合物のメルト相とガラスの熱容量の温度変化を示す。<sup>17-19, 24, 27, 35, 36, 38, 39)</sup> メルト相の値はいずれも氷熱量計を用いた落下法熱量測定により測定されたものである。ガラスの熱容量は組成によらず類似しており、Dulong-Petit 則のリミット ( $3R = 24.9 \text{ J K}^{-1} \text{ g-atom}^{-1}$ ) に近づくとメルト相に転移する。このときメルト相が解重合された組成であるほど、転移に伴う無秩序度の変化も大きいため、熱容量も大きく増加する。これまでに測定されたケイ酸塩組成の中で熱容量の増加が最も大きいのは、 $\text{SiO}_2$  が少なく  $\text{B}_2\text{O}_3$  や  $\text{Na}_2\text{O}$  を含む模擬放射性廃棄物ガラスで、小さいのは  $\text{SiO}_2$  ガラスである。

ガラスからメルト相に転移した後の熱容量の温度依存性も組成によりさまざまに変化する。Na<sub>2</sub>OやCaO, MgOなどの網目修飾酸化物とSiO<sub>2</sub>の組み合わせからなる組成では、熱容量が温度依存性を示さず、部分モル熱容量の加成性で説明ができるとされている。<sup>34)</sup> 一方、AlやB, Tiのような中間酸化物を含むときには、正または負の温度依存性を示す。これはメルト中のそれらの元素の配位数の温度変化に関係していると考えられている。<sup>39)</sup>

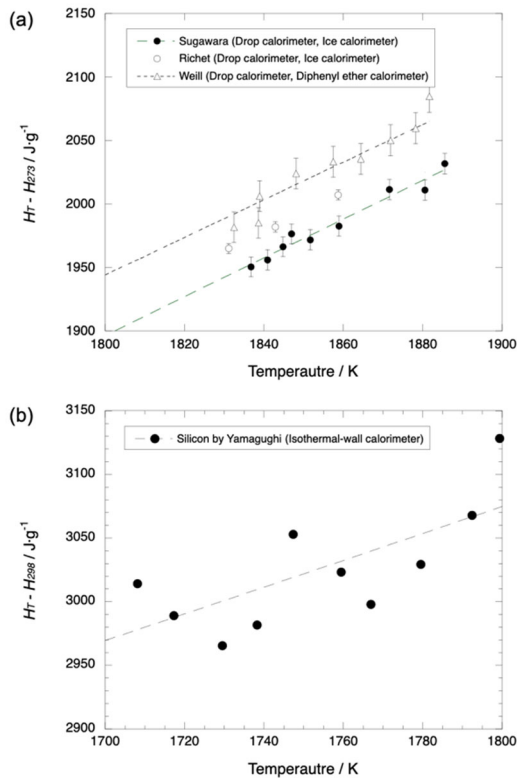


Fig. 5 Relative enthalpy of (a) 50SiO<sub>2</sub>-25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25CaO melt measured by isothermal calorimeter<sup>15,18,33)</sup> and of (b) silicon measured by isothermal-wall calorimeter<sup>37)</sup>.

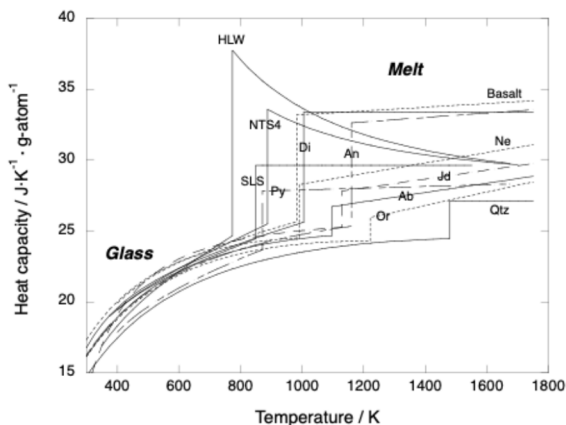


Fig. 6 Heat capacity of various silicate glasses and melts. Qtz: SiO<sub>2</sub><sup>17)</sup>; Or: 75SiO<sub>2</sub>-25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25K<sub>2</sub>O<sup>19)</sup>; Ab: 75SiO<sub>2</sub>-25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25Na<sub>2</sub>O<sup>19)</sup>; Jd: 66.6SiO<sub>2</sub>-16.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-16.6Na<sub>2</sub>O<sup>19)</sup>; Ne: 50SiO<sub>2</sub>-25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25Na<sub>2</sub>O<sup>24)</sup>; An: 50SiO<sub>2</sub>-25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25CaO<sup>18)</sup>; Di: 50SiO<sub>2</sub>-25MgO-25CaO<sup>38)</sup>; NTS4: 66.6SiO<sub>2</sub>-16.6TiO<sub>2</sub>-16.6Na<sub>2</sub>O<sup>35)</sup>; Py: Pyrex<sup>36)</sup>; SLS: Soda-lime-silica glass<sup>36)</sup>; Basalt<sup>27)</sup>; HLW: simulated High-level waste glass<sup>39)</sup>.

### 4.3 ガラス転移温度の決定

アルミノホウケイ酸塩系材料は、グラスファイバーやディスプレイ用のガラス基板など広く用いられている。その模擬組成 (例: 75SiO<sub>2</sub>-6B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-9MO (M=Mg, Ca, Sr, Ba)) に対して落下法熱量測定を行った例<sup>32)</sup> を Fig. 7 に示す。ガラスとメルトでは熱容量が異なるため、ガラス形成物質の相対エンタルピーはガラス転移温度 ( $T_g$ ) を境にして傾きが変わる。ただし、その傾きの変化はわずかであるため、エンタルピーのプロットから読み取ることが難しい。そこで、次の mean heat capacity をプロットする。

$$C_m = \frac{H_T - H_{273.15}}{T - 273.15} \quad (4)$$

$C_m$  はエンタルピーの変化率の拡大表現であり、ガラス転移温度を境にして  $C_m$  が不連続的に変化する (Fig. 7(b))。落下法熱量測定によるガラス形成物質の相対エンタルピーは、メルトとガラスの熱容量 ( $C_p^{Melt}$ ,  $C_p^{Glass}$ ) と次の関係にある。

$$H_T - H_{273.15} = \int_{273.15}^{T_g} C_p^{Glass} dT + \int_{T_g}^T C_p^{Melt} dT \quad (5)$$

測定した相対エンタルピーと熱容量を用いて、式(5)から測定した試料のガラス転移温度を求めることができる。落下法により得られる  $T_g$  は急冷効果のため、DTA や線膨張法で求めた値よりも約 40 K 程度高くなる傾向がある。<sup>40)</sup>

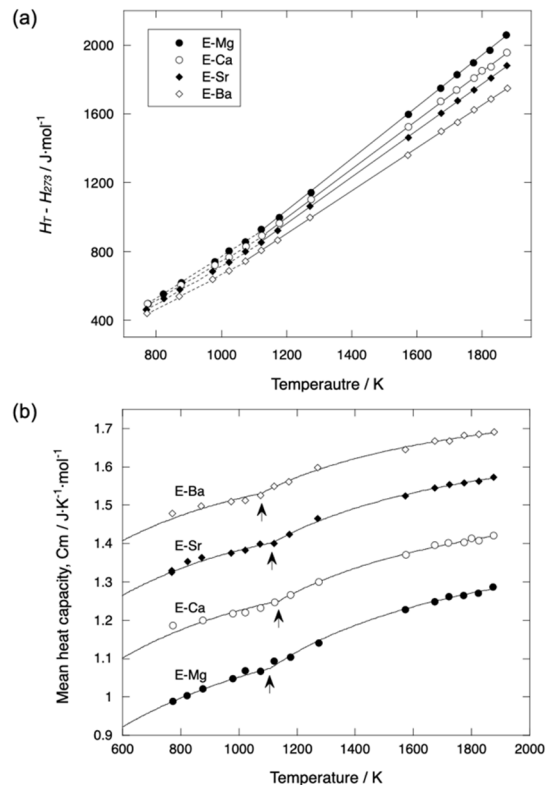


Fig. 7 (a) Relative enthalpy and (b) mean heat capacity ( $C_m$ ) of 75SiO<sub>2</sub>-6B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-9RO (R=Mg, Ca, Sr, Ba) glasses and melts.<sup>32)</sup> Arrows indicate the glass transition temperatures.

## 5. 最近の進展

落下法熱量測定はその手法が確立された測定方法に見えるが、最近でもいくつかの改良や新しい技術の導入がなされている。その例を紹介する。

### 5.1 水銀を使用しない氷熱量計

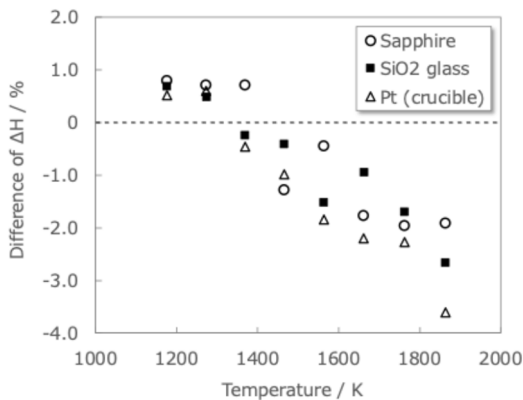
等温型熱量計は固液平衡にある物質の融解に伴う体積変化を水銀の質量変化に置き換えて計測する。しかし、水銀は環境汚染物質であるため、特に民間企業において近年は使用をすることが困難になっている。そこで、**Fig. 2** の設計の氷熱量計を水銀無しで使用することを検討した。<sup>41)</sup>

氷熱量計を凍結させるとき、通常氷が出来るのは放熱板の下3分の2程度で最上部は凍結しない。そこで水銀を使用せず水のままで外部に繋げてみることにした。Douglasら<sup>11)</sup>によると、そのような構造にするとガラス管の中の水が凍結して熱量計にストレスが掛かり、破裂することがあるとされていたが、上部が凍結しない程度の温度勾配があれば使用できるのではないかと考えた。水の密度は水銀の約1/13であるため感度は劣るかもしれないが、測定そのものは可能はずである。

装置の構造は基本的には**Fig. 2**と同じである。ただし外界の氷浴との熱の出入りを緩やかにする目的で、放熱板チューブ以外のフランジなどの部品を真鍮製とした。また、水銀を用いないと熱量計の水に次第に大気溶解してくるため、熱量計を真空引きして溶存ガスを取り除くことができるようにした。

そのような水銀を使用しない氷熱量計により $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末 (sapphire, NIST SRM720), SiO<sub>2</sub> ガラス, 空の白金ルツボの測定を試みた。測定値と文献の比熱を用いて計算されるエンタルピーとの値から式(2)の $\alpha$ を求め、温度の関係をプロットしたものを**Fig. 8**に示す。水銀を用いた熱量計の場合(**Fig. 4**)と同様に、 $\alpha$ は水銀を用いなくとも温度の増加で低下し、3つの試料のいずれも同様な傾向を示した。これらの結果から、測定値をSapphireで校正すればSiO<sub>2</sub>ガラスの相対エンタルピーを0.5%以内の精度で測定できることが示された。

このことは、氷熱量計を環境負荷物質の水銀を用いることなく、より簡便に使用することができる可能性があることを示している。今後、この装置によりさまざまなガラスに対して測定を行い、水銀を用いた氷熱量計との相違点などを検証していきたいと考えている。



**Fig. 8** Percentage difference between measured and calculated enthalpies for Sapphire (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), SiO<sub>2</sub> glass and Pt crucible measured by mercury-free ice calorimeter.<sup>41)</sup>

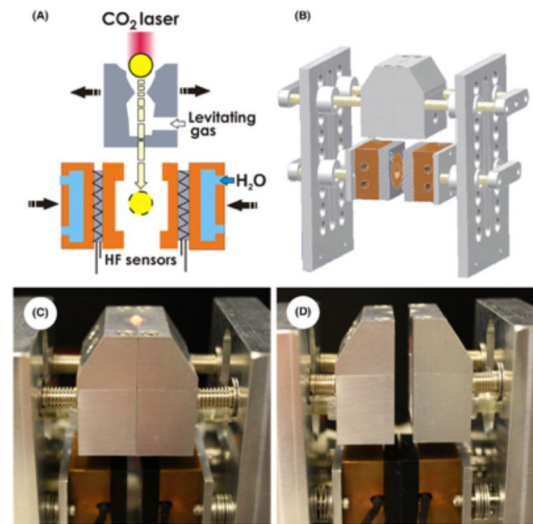
### 5.2 Drop-and-catch カロリメトリー

酸化物試料の落下法熱量測定では、一般に白金容器を用いるが、その融点である2041 K以上の高温域では使用することができない。金属試料に対する2000 K以上の温度での落下法熱量測定として、磁気浮揚溶解炉と等温型熱量計による測定がなされてきたものの、<sup>42)</sup> セラミックスや酸化物のような絶縁体には適用することができなかった。

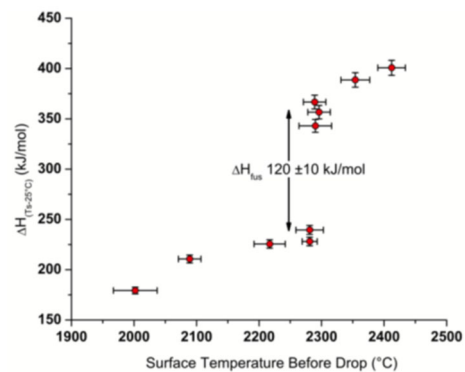
Ushakovらは2016年に、高融点の酸化物の熱測定をする目的で、分割式の空力浮揚溶解装置と熱量計を組み合わせ、ユニークな落下型熱量計を報告した(**Fig. 9**)。<sup>43)</sup>

この装置では空力浮遊させた直径2~3 mm、質量100 mg程度の小さなセラミックス試料を400 WのCO<sub>2</sub>レーザーで加熱し、放射温度計で温度を計測する。その後、空力浮遊装置を左右に分割させることで試料を重力落下させ、真下にある25 °Cに保たれた熱量計ユニットがキャッチして熱量測定をするものである。熱量計ユニットは銅のキャッチプレートと市販の半導体熱流束トランスデューサーにより構成されており、熱量計は15分以内に平衡に戻る。試料の浮遊溶融から熱測定までの一連の動作が、ソフトウェア制御でトリガーされて完了する仕組みである。この測定法はDrop-and-catch (DnC) カロリメトリーと呼ばれている。

この装置を用いて、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の融点(2054±6 °C)における融解エンタルピーが120±10 kJ·mol<sup>-1</sup>と求められた(**Fig. 10**)。<sup>43)</sup> さらに、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>など、融点が高くこれまで測定が困難であった希土類酸化物の融解エンタルピーが測定された。<sup>44,45)</sup>



**Fig. 9** Drop-and-catch (DnC) calorimeter design and operation.<sup>41)</sup> (A) schematic of design and operation; (B) CAD 3D drawing of splittable nozzle and calorimeter; (C) and (D) photographs of DnC operation.<sup>43)</sup> Reprinted from *J. Amer. Ceram. Soc.* **100**, 754 (2016) with permission from American Ceramic Society.



**Fig. 10** Enthalpy of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> measured by DnC calorimeter<sup>41)</sup>.<sup>43)</sup> Reprinted from *J. Amer. Ceram. Soc.* **100**, 754 (2016) with permission from American Ceramic Society.

## 6. 終わりに

落下法熱量測定は高温物質のエンタルピーを決定する基本的な方法として、これまでに多くの測定がなされてきたが、2000年以降、装置と測定技術が継承されないまま廃止されてしまったラボが多い。氷熱量計を用いた落下型熱量計で稼働中のものは、現在では筆者の装置が唯一のようである。DnCカロリメトリーのような新しい手法が登場しているものの、その測定精度はまだ氷熱量計ほど高くない。

高温物質の熱量測定が斜陽化するのと相反するように、近年 CALPHAD 法による相平衡計算や反応予測、高温産業でのプロセスシミュレーションが一般化したことで、高温の熱力学データのニーズはますます拡大している。氷熱量計による熱量測定はアナログ的な方法ではあるものの、その精度の高さと測定効率の良さの点では他に変わるものはない。いまなお熱量測定におけるその優位性は失われていない。水銀を使用しない新たな測定法も考案されており、その利用範囲が広がるかもしれない。落下法熱量測定は今後とも高温物質のエンタルピー測定のためのスタンダードな方法として活用されることが期待される。

## 文 献

- 1) 日本化学会編, 実験化学講座, 第4版, 4 熱・圧力, 丸善 (1992).
- 2) 日本熱測定学会編, 熱量測定・熱分析ハンドブック, 丸善 (1998).
- 3) 山口勉功, 板垣乙未生, 熱測定 **29**, 173 (2002).
- 4) J. C. Southard, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 3142 (1941).
- 5) D. C. Ginnings and R. J. Corruccini, *J. Res. Natl. Bur. Std.* **38**, 583 (1947).
- 6) A. Thomas, *Trans. Faraday Soc.* **47**, 569 (1951).
- 7) L. E. Leake and E. T. Turdogan, *J. Sci. Inst.* **31**, 447 (1954).
- 8) G. T. Furukawa, T. B. Douglas, R. E. McCoskey, and D. C. Ginnings, *J. Res. Natl. Bur. Std.* **57**, 67 (1956).
- 9) R. Hultgren, P. Newcomb, R. L. Orr, and Warner, London, H.M.S.O., Natl. Phys. Lab. Symposium No.9, Proc., (1959)
- 10) J. Opdycke, C. Gay, and H. H. Schmidt, *Rev. Sci. Inst.* **37**, 1010 (1966).
- 11) T. B. Douglas and E. G. King, High-Temperature Drop Calorimetry. Chap. 8, in *Experimental Thermodynamics, Calorimetry of Non-reacting Systems*. J. P. McCullough and D. W. Scott. IUPC, Butterworths, London. 1: 293 (1968).
- 12) D. A. Ditmars and T. B. Douglas, *J. Res. Natl. Bur. Std.* **75A**, 401 (1971)
- 13) C. R. Bacon, *Am. J. Sci.* **277**, 109 (1977).
- 14) I. S. E. Carmichael, J. Nicholls, F. J. Spera, B. J. Wood, and S. A. Nelson, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, A. **286**, 373 (1997).
- 15) D. F. Weill, J. F. Stebbins, R. Hon, and I. S. E. Carmichael, *Contrib. Mineral. Petrol.* **74**, 95 (1980).
- 16) P. Richet and Y. Bottinga, *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1535 (1980).
- 17) P. Richet, Y. Bottinga, L. Denielou, J. P. Petit, and C. Tequi, *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 2639 (1982).
- 18) P. Richet and Y. Bottinga, *Earth Planet. Sci. Lett.* **67**, 415 (1984).
- 19) P. Richet and Y. Bottinga, *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 453 (1984).
- 20) J. F. Stebbins, I. S. E. Carmichael, and D. F. Weill, *Am. Mineral.* **68**, 717 (1983).
- 21) J. F. Stebbins and I. S. E. Carmichael, *Am. Mineral.* **69**, 292 (1984).
- 22) J. F. Stebbins, I. S. E. Carmichael and L. K. Moret, *Contrib. Mineral. Petrol.* **86**, 131 (1984).
- 23) P. Richet and Y. Bottinga, *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 471 (1985).
- 24) P. Richet, R. A. Robie, J. Rogez, B. S. Hemingway, and P. Courtial, *Phys. Chem. Minerals* **17**, 385 (1990).
- 25) P. Richet and G. Fiquet, *J. Geophys. Res.* **96**, 445 (1991).
- 26) P. Courtial and P. Richet, *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1267 (1993).
- 27) M. A. Bouhifd, P. Besson, P. Courtial, C. Gérardin, A. Navrotsky, and P. Richet, *Contrib. Mineral. Petrol.* **153**, 689 (2007).
- 28) A. Navrotsky, D. Ziegler, R. Oestrike, and P. Maniar, *Contrib. Mineral. Petrol.* **101**, 122 (1989).
- 29) T. Sugawara and M. Akaogi, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 2683 (2003).
- 30) T. Sugawara and M. Akaogi, *Am. Mineral.* **88**, 1020 (2003).
- 31) T. Sugawara and M. Akaogi, *Am. Mineral.* **89**, 1586 (2004).
- 32) T. Sugawara, Y. Hamono, S. Yoshida, and J. Matsuoka, *J. Ceram. Soc. Japan* **121**, 972 (2013).
- 33) 菅原透, 大平俊明, 地球惑星科学連合大会, SMP44-P05 (2017).
- 34) P. Richet and Y. Bottinga, *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 471 (1985).
- 35) M. A. Bouhifd, A. Sipp, and P. Richet, *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2429 (1999).
- 36) P. Richet, M. A. Bouhifd, P. Courtial, and C. Tequi, *J. Non-Cryst. Solids* **211**, 271 (1997).
- 37) K. Yamaguchi and K. Itagaki, *J. Therm. Anal. Calorimet.* **69**, 1059 (2002).
- 38) R. A. Lange, J. J. De Yoreo, and A. Navrotsky, *Am. Mineral.* **76**, 904 (1991).
- 39) T. Sugawara, J. Katsuk, T. Shiono, S. Yoshida, J. Matsuoka, K. Minami, and E. Ochi, *J. Nuc. Mat.* **454**, 298 (2014).
- 40) A. Sipp and P. Richet, *J. Non-Cryst. Solids* **298**, 202 (2002).
- 41) H. Tokunaga, T. Sugawara, and S. Yoshida, 16th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, GOMD-S1-S3-005-2025 (2025).
- 42) M. G. Froberg, *Thermochim. Acta* **337**, 7 (1999).
- 43) S. V. Ushakov, A. Shvarev, T. Alexeev, D. Kapush, and A. Navrotsky, *J. Amer. Ceram. Soc.* **100**, 754 (2016).
- 44) D. Kapush, S. V. Ushakov, A. Navrotsky, Q. -J. Hong, H. Liu, and A. van de Walle, *Acta Mater.* **124**, 204 (2017).
- 45) M. Fyhrle, Q. -J. Hong, D. Kapush, S. V. Ushakov, H. Liu, A. van de Walle, and A. Navrotsky, *J. Chem. Thermodyn.* **132**, 405 (2019).



\*責任著者  
菅原 透  
Toru Sugawara  
E-mail: toru@gipc.akita-u.ac.jp