

金属材料実験の手引き

2. 特性の計測評価 2-5 熱分析の方法と解析[†]



森下 政夫*

2-5-1 はじめに

18世紀ワットの蒸気機関の発明によって産業革命が起こり、永久機関があるのかないのか、最大のエネルギー効率はいくらか、熱の科学が始まりました⁽¹⁾。19世紀、カルノーは、エネルギー源として投入した熱を全て気体の体積仕事に変換する、すなわち、エネルギー効率を最大にするための機関を提案しました。クラウジウスは、カルノーの機関を時間無限大で運行する思考実験を行い、永久機関はないことと、絶対零度には到達できないことが等価であることを数学的に証明しました⁽¹⁾。20世紀、プリゴジンスに代表される不可逆過程の熱力学研究者は、現実世界におけるエネルギー効率の理論構築を目指しました⁽²⁾。21世紀、地球温暖化対策に迫られ、二酸化炭素を排出削減するためのエネルギー効率の理想像が追求されています。グリーントランスフォーメーション(GX)を達成するためには、個々の機構の熱と仕事との関係を定量化する必要があります。物質の形態変化や反応に伴う熱を測定するための最も基本的な実験が熱分析です⁽³⁾。本稿では、研究室のありあわせの器材で熱分析装置を自作する方法⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾に始まり、エントロピーなどの熱力学諸量を精密決定する方法⁽⁸⁾⁻⁽¹⁸⁾に至るまで簡潔に紹介します。

2-5-2 熱分析の原理

2-5-2-1 熱起電力

2種類の金属を接合すると熱起電力が発生し、その起電力は温度の上昇に伴い増加します⁽³⁾。すなわち、2種類の金属

を接合して熱電対を作製し、電圧計に接続すると、温度計として用いることができます⁽³⁾。この金属の組み合わせとして、アルメル合金-クロメル合金⁽³⁾、および白金-(白金/ロジウム)合金⁽³⁾などがあります。また、次項以下に述べる回路を組むと、物質の形態変化に伴って生じる熱量の検出⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾、および熱容量($C_{p,m}$)の精密測定⁽⁸⁾⁻⁽¹⁸⁾が可能となります。

2-5-2-2 自然冷却熱分析

筆者の所属した大学では、3年次の学生実験において、自作の装置を用いて、自然冷却熱分析によってZn-Sn 2成分系状態図を作成しています。図1に実験器材を示します。安

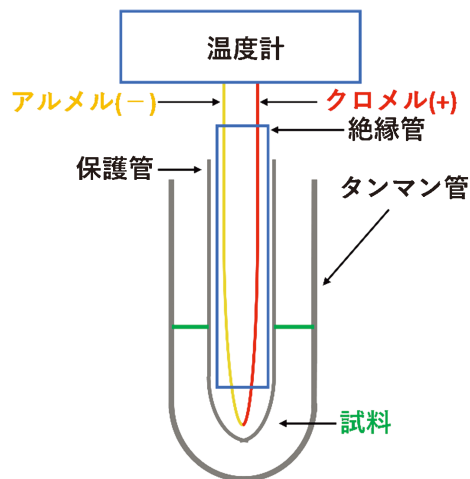


図1 自然冷却熱分析の回路。

* 兵庫県立大学名誉教授、国立研究開発法人物質・材料研究機構；特別研究員(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1) Experimental Guides for Metallic Materials: 2. Measurement and Evaluation of Material Properties 2-5 Procedures of Thermal Analyses and Their Data Analyses; Masao Morishita (Professor Emeritus at University of Hyogo, Present address: National Institute for Materials Science, Tsukuba)
Keywords: differential thermal analysis, differential thermal calorimetry, relaxation calorimetry, Endo and exothermic reactions, heat capacity, entropy, enthalpy, thermodynamic data
[†] 本解説は原著論文より転載した：森下政夫、永井 宏、庄司啓一郎：粉体および粉末冶金、**31**(1984)、25-30；森下政夫、永井 宏、庄司啓一郎：粉体および粉末冶金、**31**(1984)、141-145；M. Morishita, H. Nagai, K. Shouji: Trans. JIM, **27**(1986)、61-69；M. Morishita, T. Abe, A. Nozaki, I. Ohnuma: Thermochem. Acta, **690**(2020)、178672, Copy Right Elsevier.
2024年9月13日受理[doi:10.2320/materia.64.250]

価なアルメルクロメル熱電対を用いています。この熱電対を2つ孔の絶縁管に通した後、保護管に入れ、これをZn-Sn合金が入ったタンマン管に挿入しています。この装置の加熱炉は小型炉心管にカンタル線を巻き付けて、鉄製の円筒(実は茶筒)に挿入、アルミナ繊維を断熱材として充填するなどによって手作りしています。

教員側の準備としまして、合計15gとなるように秤量した所定量のZnとSnをタンマン管に挿入し、まず、大気中で全量熔融させました。次に、全量熔融した融液中に前述の熱電対をセットした保護管を挿入し、一旦室温まで冷却しました。この熱電対付インゴットを教材として学生に配布しました。

学生は、大気中で653 Kまで加熱して合金試料を全て熔融させた後、電源を切り、自然冷却を開始しています。その後、自然冷却における時間と温度を20秒毎に記録しています。後述の測定例に示すように、初晶や共晶が晶出すると、発熱反応によって、温度低下が停留します。この停留温度を晶出温度として状態図を決定しています。

2-5-2-3 示差熱分析

私が大学院生として博士論文を作成の際、自作の装置を用いてNi基超耐熱合金IN-100の融解と凝固反応を示差熱分析によって調べました⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。IN-100を含めてNi基超耐熱合金は、タービンプレードとして1273 K(1000°C)以上の高温で利用される場合には、粒界滑りによる破断を抑制するため、一方向凝固による単結晶が用いられています。一方、タービンディスクとして873-973 K(600-700°C)の耐高温疲労特性のためには、結晶粒を微細化して粒界における集積転位の密度を減少させる必要があります。急冷凝固粉末を熱間静水圧プレス(HIP)でニアネットシェープに造形、これを超塑性加工して最終形状を付与する検討が活発になされていました。したがって、Ni基超耐熱合金では、ゆっくり平衡凝固した場合と急冷凝固した場合の組織の相違を明らかにする必要があります。IN-100急冷凝固粉末の融解過程と、それが全て融解の後、平衡凝固する場合の相違を検討しました⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。このような多成分系合金の複雑な融解と凝固反応は、自然冷却熱分析では検出できなため、示差熱分析(Differential Thermal Analysis, DTA)を実施しました。

図2に、当時自作した示差熱分析装置⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁷⁾の回路図を示します。原著論文⁽⁴⁾では、融解温度を明らかにするため、示差熱分析に相補して、熱膨張計を用いて液相発生に伴う収縮による寸法変化を測定しました。この熱膨張計を用いた測定では、急冷凝固粉末を圧縮成形した後、真空中、1373 Kで3.6 ks予備焼結した試料を用いました。そのため、示差熱分析においても同様の予備焼結体を用いました。まず、500 mgの予備焼結体をアルミナ管に挿入し試料極としました。一方、200 mgのアルミナ粉末を標準試料としてアルミナ管に充填し、参照極としました。Pt-(Pt-13 mass%Rh)合金製の熱電対を2つ孔の絶縁管を通して、IN100合金粉末試料および標準試料の入ったアルミナ管に挿入しました。なお、こ

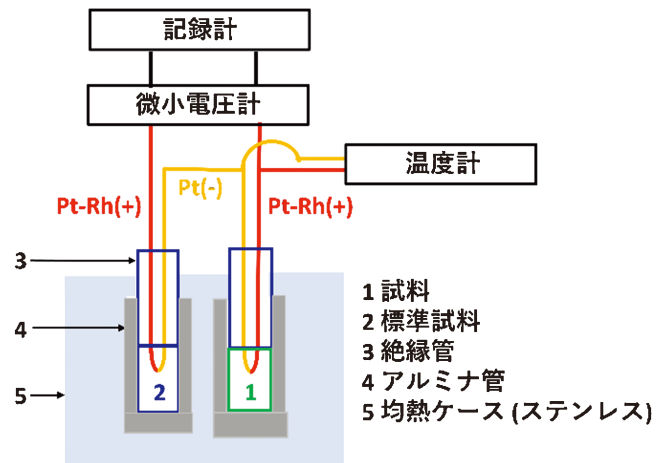


図2 示差熱分析(DTA)の原理。

の測定では市販装置以上に感度を高くする必要がありましたので、これらの2つの熱電対の先端に耐熱性塗料スミセラムを塗布して1473 K(1200°C)で煨焼し、アルミナ焼成膜で被覆しました。この被覆熱電対を直接試料に接触させました。圧縮成形後予備焼結した試料を用いて凝固に伴う体積収縮の影響を低減したこと、また、図2に示したようにステンレス鋼製の均熱ケースの中に試料を収納したことにより、測温した温度を試料温度として採択しました。試料極と標準試料の入った参照極のPt線同士を溶接して接合しました。Pt線は(Pt-13 mass%Rh)合金線よりも剛性が低く、取り扱いのし易さから、この手作り装置ではPt同士を接続しました。試料が融解して吸熱すると、熱起電力において、試料極は参照極よりも小さくなります。すなわち、参照極がプラス、試料極がマイナスとなり、参照極(+)から試料極(-)に向かって電流が流れます。逆に、試料が凝固して発熱すると、熱起電力において、試料極は参照極よりも大きくなります。すなわち、試料極がプラス、参照極がマイナスとなり、試料極(+)から参照極(-)に向かって電流が流れます。この試料極と標準試料極をステンレスのケースに収納し、均熱性を良好にしました。この測定機構をシリコニットを発熱体とする電気炉にセットし、Ar雰囲気中、室温から5 K/minで1623 Kまで昇温し、急冷凝固粉末の予備焼結体が全て融解に至る過程について、示差熱分析を行いました。また、すべて溶解した後、5 K/minで冷却する平衡凝固過程について、示差熱分析を行いました⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。示差熱分析では、液相線、固相線、共晶および包晶温度など、相転移による発熱および吸熱反応が起きると、それぞれ、後述する熱起電力のピークおよび谷として測定されます。それらピークおよび谷の始まりと終わりの温度を相転移の開始および終了温度とします。ここで、相律⁽¹⁹⁾による相転移が特定の温度で起きる場合、例えば、2成分系における不変系共晶反応(後述の補遺参照)でありましても、示差熱分析では、ピークおよび谷として観察されます。昇温および降温に伴い試料内部に微視的温度勾配が生じることは不可避であり、相転移点に達した局

部から発熱および吸熱反応が起きます。このような場合、発熱および吸熱反応の開始温度を相転移点として判断すればよいでしょう。一方、前項の自然冷却曲線では、不変反応による発熱反応が温度の低下を抑制するため、温度の時間変化が一定として観察されます。また、次項の示差走査熱量計(DSC)による熱容量($C_{p,m}^{\circ}$)測定では、不変反応において、ピークの頂点を相転移点に採択することを推奨します。この理由は、低温相と高温相の標準生成ギブズエネルギー($\Delta_f G_m^{\circ}$)が、 $C_{p,m}^{\circ}$ 曲線の頂点温度で幾何学的に交差するからです⁽⁸⁾。すなわち、低温側では低温相の $\Delta_f G_m^{\circ}$ が高温相のそれよりもマイナスに深く、低温相は高温相よりも安定になり、逆に、高温側では、高温相が低温相よりも安定になるからです⁽⁸⁾。示差熱分析において、昇温および降温速度が大きいくほど、試料極と参照極との温度差により熱起電力が大きくなり、相転移を検出し易くなります。しかしながら、試料内部の温度が不均一のまま昇温および降温するため測定温度の精度は低くなります。また、これらの熱起電力の大きさと測定温度の精度は試料の量や形状に依存します。したがって、熱起電力の大きさと温度の精度を確保できる昇温および降温速度、および試料の形状と量を検討する必要があります。このことは、次項で述べる示差走査熱量測定においても同様です。

2-5-2-4 示差走査熱量測定

$C_{p,m}^{\circ}$ を絶対値として精密に測定するための示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry, DSC)について解説します。図3に、示差走査熱量計を用いた $C_{p,m}^{\circ}$ の測定原理を示します。私の研究室では、写真に示す試料ステージの直径が25 mm、厚みが5 mmの大きな白金ステージによって構成され、熱流束を安定にした装置(独、ネッチ製)を用いています⁽⁸⁾⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾。奥側に白金容器を1つ置いています。白金容器とステージの焼き付き防止のため、手前側に示すアルミナプレートを含んでいます。この手前側には、標準試料ま

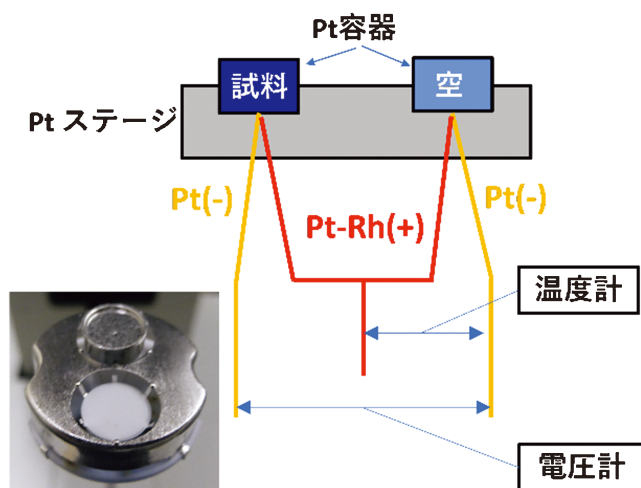


図3 示差走査熱量測定(DSC)の回路。

たは試料をセットした白金容器を置きます。まず、標準試料の測定を行います。標準試料には外径6 mm および厚さ1 mmのアルミナ単結晶を用いました。奥側の空の白金容器を参照極とします。20 K/min 程度の速度で昇温すると、アルミナ単結晶を挿入した試料極は参照極に対して温度上昇に遅れが生じ、その結果、参照極から試料極に向かって熱流束(標準試料の熱流束, $F_{\text{standard sample}}$)が発生します。この $F_{\text{standard sample}}$ を熱起電力差として記録します。次に、この測定を終了後、測定対象とする試料をアルミナ単結晶と交換し、同様にして試料の熱流束(F_{sample})を測定します。これら2つの熱流束の比は、アルミナ単結晶の $C_{p,m}^{\circ}$ (standard sample) と試料の $C_{p,m}^{\circ}$ (sample) との比と等価です。すなわち、式(1)の関係が成立します。

$$\frac{C_{p,m}^{\circ}(\text{sample})}{C_{p,m}^{\circ}(\text{standard sample})} = \frac{F_{\text{sample}}}{F_{\text{standard sample}}} \quad (1)$$

ここで、アルミナ単結晶の $C_{p,m}^{\circ}$ (standard sample) は既知です。したがって、 $F_{\text{standard sample}}$ と F_{sample} を測定することによって、試料の $C_{p,m}^{\circ}$ (sample) を決定することができます⁽⁸⁾⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾。この精密測定の要点は、試料をアルミナ単結晶と同等外径6 mm および厚さ1 mmの形状に加工することです。試料の形状がいびつであり、試料容器にセットの度毎に位置が変化するようであれば、絶対値として試料の $C_{p,m}^{\circ}$ を決定することができなくなります。私の研究室では、エメリー紙を用いた手作業で試料を巧みに研磨しており、丁寧に時間をかければ絶対値としての $C_{p,m}^{\circ}$ 測定に資する試料を作製できます。また、白金ステージの大きさも肝要であり、この直径を25 mm程度に大型化して熱流束を安定にしていないと絶対値として試料の $C_{p,m}^{\circ}$ を決定することが困難です。なお、難焼結性のセラミック粉体を測定する場合には、白金容器の内径に合わせたパンチが販売されています。粉体を白金容器に充填、パンチで圧縮成形し、そのまま白金ステージにセットして、熱流束を安定にさせることが可能です。

2-5-2-5 緩和法カロリメトリー

1990年代以前、400-5 Kの $C_{p,m}^{\circ}$ 測定は断熱法⁽³⁾によって行われてきました。この方法は装置本体が高価であることと、冷媒には液体ヘリウムを使用せねばならず維持費も高額でした。そのため、G7先進各国において、2-3機関程度が保有して実測が行われてきました。1990年代以降、緩和法⁽³⁾⁽²⁰⁾が開発され、5-30 mg程度の少量の試料で測定可能であること、測定時間も短縮され、急速にこの方法が適用されています。特に緩和法では、液体ヘリウムの液化循環装置を付帯させて、ランニングコストを低減した装置が販売され、汎用されるようになってきました。そこで、本稿では、市販装置(米国カンタムデザイン PPMS)を用いた緩和法⁽³⁾⁽²⁰⁾による低温熱容量測定を紹介します。

図4に、緩和法の試料とそれを取り付けたステージのモデルを示します。ステージにグリースを塗布し、5-30 mgの結晶体あるいは粉末焼結体を取り付けます。ステージの裏側にはPt-W合金を蒸着したヒーターとセルノックス温度

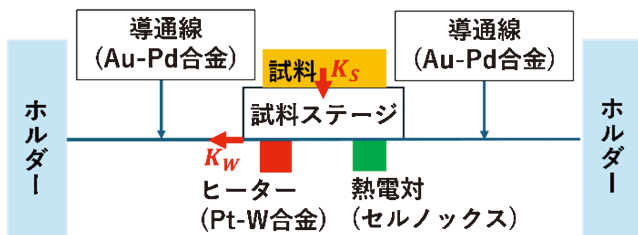


図4 緩和法カロリメトリーの原理.

計⁽²¹⁾が取り付けられています. この温度計は, 酸化窒化物薄膜を感温素子として用いており, 極低温の 100 mK から 420 K までの測温性能に優れています⁽²¹⁾.

これらのヒーターと温度計は, 熱浴部からの Au-Pd 合金線と結線して導通されています. まず, グリースを塗布したステージの熱容量を測定し, 次に試料を取り付けたステージの熱容量を測定し, 両者の差から試料の $C_{p,m}^\circ$ を決定します. 所定の温度に保持後, ジュール熱 (q_J) を所定の時間 (t) 供給して, 熱容量を決定します. 熱浴の温度 (T_b), 熱浴と試料ステージ間の熱伝導率 (K_W), 試料ステージの温度 (T), 試料を取り付けたステージの熱容量 (C_p) との間には式 (2) の熱収支が成立します.

$$C_p \frac{dT}{dt} = q_J - K_W(T - T_b) \quad (2)$$

まず, q_J を供給して, 定常状態になると, $(T - T_b)$ は一定の温差 ΔT になります. この定常状態では, $\frac{dT}{dt} = 0$ となり,

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{K_S + K_W}{C_{p,stage}} + \frac{K_S}{C_{p,sample}} \right) \quad (6)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{1}{4} \left[\frac{(K_S + K_W)^2}{C_{p,stage}^2} + \frac{K_S^2}{C_{p,sample}^2} + \frac{(K_S + K_W)K_S}{C_{p,stage}C_{p,sample}} \right] - \frac{K_W K_S}{C_{p,stage}C_{p,sample}}} \quad (7)$$

液体ヘリウムを充填したクライオスタットに以上の試料容器をセットすることで 2-400 K までの $C_{p,m}^\circ$ を決定できます⁽³⁾⁽¹⁸⁾. なお, 液体ヘリウムの沸点 4.2 K 以下の測定では, ヘリウムガスを断熱膨張させることで 2 K まで冷却することができます. さらに, 冷媒にヘリウム 3 (^3He) を用いると 0.4 K からの測定が可能です. なお, 断熱のため, クライオポンプを用いて 12 mPa の高真空下で測定します. 固相の熱容量は, 圧力に依存しないため, 測定結果は, 標準圧力 1 bar 下の標準熱容量 ($C_{p,m}^\circ$) としてみなすことができます.

2-5-2-6 データ解析

熱力学諸量を決定するために, 一般に以下の式を用いてフィッティングが行われています⁽¹³⁾⁻⁽¹⁸⁾.

$$C_{p,m}^\circ = \gamma T + \sum_{i=3,5,7,9,11} A_i T^i \quad 2 \text{ K} < T < 10-15 \text{ K} \quad (8)$$

すなわち, $q_J = K_W(T - T_b)$ となり, K_W を求めることができます⁽³⁾⁽²⁰⁾. 次に, q_J の供給を停止すると, $q_J = 0$ となり, 一旦上昇した T は, T_b に熱平衡するよう, $C_p \frac{dT}{dt} = -K_W(T - T_b)$ に従って緩和していきます. この微分方程式の解は, 式 (3) となります⁽³⁾⁽²⁰⁾.

$$T = \Delta T \exp(-K_W t / C_p) \quad (3)$$

式 (3) を実測の緩和曲線にフィッティングし, 緩和の時定数 $\tau = C_p / K_W$ を決めることができます. τ と K_W とから C_p を決定します⁽³⁾⁽²⁰⁾.

金属や合金の場合, 式 (3) に従って試料の $C_{p,m}^\circ$ を決定できます. しかしながら, セラミック焼結体など, 試料と試料ステージとの熱接触が悪い場合, 試料からステージまでの熱緩和, およびステージから熱浴までの熱緩和を考慮する必要があります. この 2 つの熱緩和は, 試料と試料ステージ間の熱伝導率 (K_S) も関与しますので, 式 (4) と (5) によって定義されます⁽³⁾⁽²⁰⁾.

$$C_{p,stage} \frac{dT_{stage}}{dt} = q_J - K_S(T_{stage} - T_{sample}) - K_W(T_{stage} - T_b) \quad (4)$$

$$C_{p,sample} \frac{dT_{sample}}{dt} = -K_S(T_{sample} - T_{stage}) \quad (5)$$

式 (4) および (5) の 2 つの時定数は, それぞれ, $\tau_1 = 1/(\alpha + \beta)$, $\tau_2 = 1/(\alpha - \beta)$ と表すことができ, α および β は, 式 (6) および (7) で定義されます⁽³⁾⁽²⁰⁾.

$$C_{p,m}^\circ = \sum_{i=0}^6 B_i T^i \quad 10-15 \text{ K} < T < 30-70 \text{ K} \quad (9)$$

$$C_{p,m}^\circ = 3R \left\{ mD \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) + nE \left(\frac{\Theta_{E_1}}{T} \right) + lE \left(\frac{\Theta_{E_2}}{T} \right) \right\} + \{ C_1 T + C_2 T^2 \} + \left\{ \sum_{i=1,3,5,7} D_i T^i + B_{mag_1} T^{\frac{3}{2}} \exp \left(\frac{-\Delta_1}{T} \right) \right\} \quad 30-70 \text{ K} < T < 300-400 \text{ K} \quad (10)$$

$$C_{p,m}^\circ = \{ a + bT + cT^2 + dT^{-2} + eT^{-\frac{1}{2}} \} + B_{mag_2} T^{\frac{3}{2}} \exp \left(\frac{-\Delta_2}{T} \right) \quad 300-400 \text{ K} < T \quad (11)$$

式 (8) に示す $0 \text{ K} < T < 10-15 \text{ K}$ の温度範囲では電子項と格子振動項からなる半経験的な温度のべき乗関数を用いています. ここで γ は $C_{p,m}^\circ$ に寄与する電子項の係数⁽²²⁾であり, A_i は $C_{p,m}^\circ$ に寄与する格子振動項の係数⁽²²⁾です. 式 (9) に示す $10-15 \text{ K} < T < 30-70 \text{ K}$ の温度範囲では係数 B_i を用いた経験

的な温度のべき乗関数を用いています。式(10)に示す 30-70 K <math>K < T < 300-400\text{ K}</math> の温度範囲では修正したデバイ-アインシュタイン関数⁽¹³⁾⁻⁽¹⁸⁾が用いられています。ここで、 $\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$

はデバイ関数であり、 $\left(\frac{\Theta_{E_1}}{T}\right)$ および $\left(\frac{\Theta_{E_2}}{T}\right)$ はアインシュタイン関数です。 m, n および l はこれらの関数の占有率を最適化するための係数であり、その総和は化合物の化学式あたりの原子数となります。 C_1 および C_2 は熱膨張の係数です。

300-400 K 以上の温度範囲ではハース-フィッシャー形式の温度関数を用いています。 $a, b, c, d,$ および e は経験的係数です。式(10)および(11)における $B_{\text{mag}} T^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-\Delta_i}{T}\right)$ ($i=1, 2$) は磁気項を評価するためのスピン波関数⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾です。

B_{mag} はスピン波定数⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾であり、 Δ_i は磁気的スピン波のギャップの定数⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾であり、その単位は温度に対応してケルビンです。後述の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ⁽¹⁶⁾ では、133.7 K および 385.3 K において、それぞれ、スピンの再配列および強磁性相転移があります。これらの磁気相転移に対してスピン波関数を用いてフィッティングしました⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾。なお、式(10)では、スピン波関数項とデバイ-アインシュタイン関数項とが滑らかに接続できるように、温度のべき乗関数 ($\sum_{i=1,3,5,7} D_i T_i$) を加えています⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾。式(8)-(11)のフィッティング関数の接続温度は $C_{p,m}^\circ$ が相互に小数点以下5桁まで一致するようにニュートン・ラプソン法を用いて決定しています⁽¹³⁾⁻⁽¹⁸⁾。

フィッティング関数を式(12)および(13)に代入すると標準エントロピー (S_m°)、およびエンタルピーの温度変化 ($H_m^\circ(T) - H_m^\circ(0\text{ K})$) を決定することができます⁽¹³⁾⁻⁽¹⁸⁾。

$$S_m^\circ = \int_0^T \frac{C_{p,m}^\circ}{T} dT \quad (12)$$

$$H_m^\circ(T) - H_m^\circ(0\text{ K}) = \int_0^T C_{p,m}^\circ dT \quad (13)$$

著者の研究室では、FORTRAN 77 および Scilab によってソフトを自作し、以上の数式処理を行っています。最近では、ChatGPT でも数式処理が可能となっています。

2-5-3 測定例

2-5-3-1 自然冷却法による Zn-Sb 2 成分系状態図の作成

四種類の組成の合金の自然冷却曲線を前述の午後半日の学生実験で測定しています：(I) 80 mol% Zn-20 mol% Sn；(II) 60 mol% Zn-40 mol% Sn；(III) 40 mol% Zn-60 mol% Sn；(IV) 20 mol% Zn-80 mol% Sn。

図5に、自然冷却曲線を示します。試料(I) 80 mol% Zn-20 mol% Sn では、645 K において、自然冷却曲線の勾配が緩やかになっています。すなわち、初晶 Zn が晶出し、この発熱のため温度勾配が緩やかになっています。また、470 K に達すると Zn-Sn 共晶反応が開始し、この温度で一定となりました。さらに、一定の時間が経過して、共晶反応が終了しますと、再び温度が低下し、これを見届けて測定を終了し

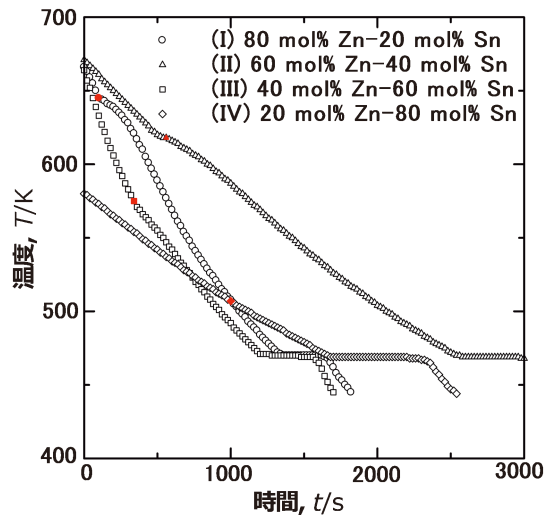


図5 Zn-Sn 2 成分系の自然冷却曲線。

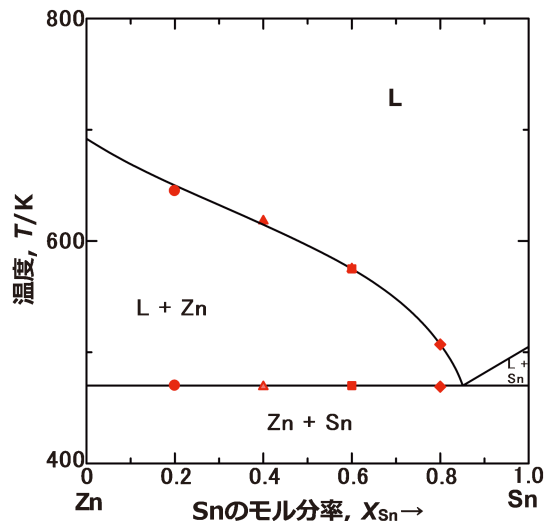


図6 Zn-Sn 2 成分系状態図。

ました。その他の試料も同様にして、初晶 Zn の晶出により、試料(II)では 618 K、試料(III)では 575 K、試料(IV)では 507 K において冷却曲線の温度勾配が変化しました。試料(II)から(IV)の共晶温度は、試料(I)に一致し、470 K と決定しました。学生実験では午後半日で終える必要があるため、二つの電気炉を用いて実習しています。試料(I)と(III)に用いた電気炉は、試料(II)と(IV)に用いた電気炉よりも小型であることから冷却速度が速くなっています。

試料(I)から(IV)の Zn 初晶の晶出温度および共晶晶出温度をプロットし、また、純 Zn と純 Sn の融点、共晶組成は状態図⁽²³⁾の値を引用し、単純共晶型として描くと図6が得られます。厳密には、Zn 側は Sn の固溶限が 0.039 mol%⁽²³⁾、Sn 側は Zn の固溶限が 0.6 mol%⁽²³⁾の固溶体が形成されています。図6の結果は、状態図集に収録の状態図⁽²³⁾の液相線および共晶線温度と $\pm 2\text{ K}$ の誤差で一致しています。

2-5-3-2 示差熱分析による Ni 基超耐熱合金の融解と凝固反応

表 1 に IN-100 の組成⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾を示します。Ni 基超耐熱合金は、高温になるほど強度が増加する γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$) 相を Ni マトリックスに分散させた合金です。マトリックスには、耐酸化性を保持するため Cr、固溶強化のため Mo、積層欠陥工

表 1 Ni 基超耐熱合金 IN-100 の化学組成 (mass%)

Cr	Co	Mo	Fe	Ti	Al	V
12.38	18.52	3.53	0.225	4.26	4.90	0.70
C	B	Zr	Si	N ₂	O ₂	Ni bal.
0.068	0.017	0.058	0.089	0.0022	0.012	

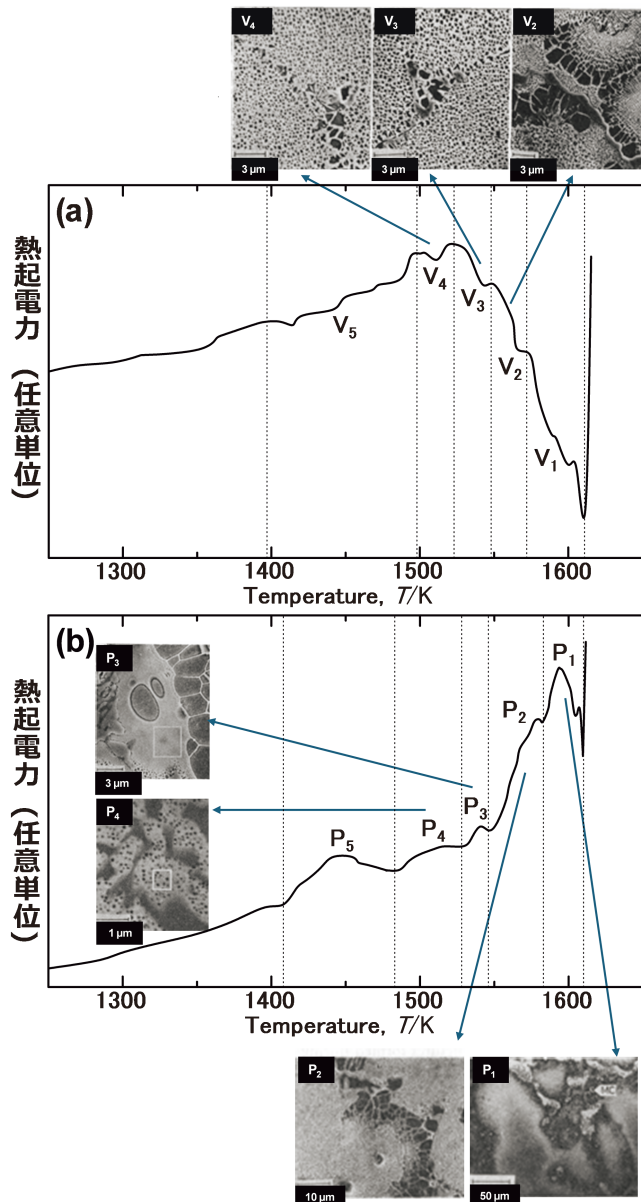


図 7 IN-100 の急冷凝固粉末の融解反応および全て溶融後の平衡凝固反応。

ネルギーを下げ、機械的性質を改善する Co、結晶粒界強化のため B および Zr が添加されています。

図 7(a), (b) に、急冷凝固粉末の融解過程および平衡凝固過程の示差熱分析の結果⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾を示します。融解過程では、(a) に示すように、V₅, V₄, V₃, V₂, および V₁ の 5 つの吸熱の谷が検出されました⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。平衡凝固過程では、(b) に示したように、P₁, P₂, P₃, P₄, P₅ の 5 種類の発熱ピークが検出されました⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。

平衡凝固過程において、P₁ (1610–1583 K) の発熱ピークにおいて、 γ 初晶がデンドライト状に晶出しました。すなわち、 γ 初晶の晶出が、1610 K において開始し、1583 K にて終了しました。次に、P₂ (1583–1546 K) の発熱ピークにおいて、 γ - γ' 共晶が晶出しました。すなわち、 γ - γ' 共晶の晶出が、1583 K において開始し、1546 K にて終了しました。次いで、P₃ (1546–1528 K) の発熱ピークにおいて、Cr, Mo に富んだ残存する融液と γ - γ' 共晶中の γ' 相が反応し、白い枠で囲ったように γ 相が形成されました。すなわち、このような γ 相の形成が、1546 K において開始し、1528 K にて終了しました。写真は γ - γ' 共晶中の γ' 相が残存する融液に蚕食される様子を捉えています。凝固反応の最後に、P₄ (1528–1483 K) の発熱ピークにおいて、Zr の濃縮相と γ 相が形成されました。すなわち、Zr の濃縮相と γ 相の形成が、1528 K において開始し、1483 K にて終了しました。固相反応として、P₅ (1610–1583 K) の発熱ピークにおいて、 γ' 相が母相の γ 中に析出しました。すなわち、 γ' 相の析出が、1610 K において開始し、1583 K において終了しました。なお、粒界付近の MC 炭化物は初晶 γ の晶出が終了する間際の温度で形成され、と考えます⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。

一方、急冷凝固粉末の融解過程では、V₄ (1498–1523 K) のピークは、結晶粒界の初期溶融による第 1 の融液発生反応による吸熱反応であり、その融液が凝固すると、黒くみえる γ' 相と白くみえる γ 相が晶出しました。V₃ (1523–1548 K) のピークは、第 2 の融液発生反応による吸熱反応であり、V₄ の初期溶融の場合に一見したところ類似していますが、よく観察すると白くみえる γ 相が増加しています。すなわち、その融液からは γ 相が晶出すると判断します。V₂ (1548–1572 K) のピークは、第 3 の融液発生反応による吸熱反応であり、明らかに平衡凝固過程と同様の γ - γ' 共晶組織が形成されています。V₁ (1572 K 以上) のピークは試料の全てが溶融する吸熱反応です。また、V₅ (1397–1498 K) のピークは、析出している γ' 相が γ 相に溶解する吸熱反応に対応しています⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。なお、平衡凝固過程で述べたことと同様に、これら各融解反応の開始と終了温度が各谷の温度幅として検出されています。

上記の平衡凝固過程で形成された各相と融解過程の液相から生じた各相を比較すると次の通りとなりました。

まず、融解過程の V₄ による第 1 の融液発生反応から生じた生成相と、平衡凝固過程の P₄ により生じた生成相を比較すると、第 1 の融液発生反応からは γ 相と γ' 相が生じ P₄ で Zr の濃縮相と γ 相が生じるという点において差異が認めら

れました(4)-(7)。

次に、融解過程の第2の融液発生反応から γ 相が生じるということは、平衡凝固過程の P_3 で γ 相が生じるということに一致しました(4)-(7)。

融解過程の第3の液相発生反応から γ - γ' 共晶が生じるということは、平衡凝固過程の P_2 で γ - γ' 共晶が生じるということに一致しました(4)-(7)。

融解過程の第1の液相発生反応からは γ 相と γ' 相が生じ、平衡凝固過程の P_4 ではZrの濃縮相と γ 相が生じるという相違点について考察します。 P_4 で生じたZrの濃縮相は、Zr以外の成分ではNi, Co, Ti rich となっており(5)(7)、これらは γ' 相構成元素です。すなわち、第1の液相発生反応から生じた γ' 相と γ 相は、 P_4 により生じた組織においてZrが欠乏している場合に相当すると判断します。今回用いた原料粉末は急冷されたものであるため、Zrは粉末内部に均質に分布しており、粒界における焼結過程の液相の場合、Zrの欠乏が起こっていると結論します(5)-(7)。粉末を第1の液相発生温度で、1.73 Msの長時間保持を行うと、Zrの濃縮相が形成され、平衡凝固過程の P_4 の組織に漸近することが分かりました(6)(7)。

以上のように、融解過程の第1の溶融反応からは γ' 相が生じ、平衡凝固過程の P_4 ではZrの濃縮相が生じるという相違点を除き、各生成相は一致することが認められました。しかしながら融解過程の場合、粉末製造時に形成された粉末内部のデンドライトは消失し均一になった基地中の粒界より滲み出すようにして各液相が発生しています(4)-(7)。したがって、融解過程において液相が発生する機構は、平衡凝固過程の逆反応として融解せず、それが両過程での示差熱分析曲線の各反応温度の差異を生じていると推測します。なお、HIP中元の粉末の表面にMC炭化物が析出し、その表面が粒界として残留することを抑止のため、急冷凝固粉末では炭素量が低減されていることに注意が必要です(4)-(7)。

なお、多成分系のIN-100で観察される γ - γ' 共晶は、2成分系の不変系共晶反応のように温度一定の反応ではなく、温度の低下と上昇に伴い晶出と融解する反応です。したがって、発熱および吸熱の温度幅は、試料内部の微視的温度不均一に起因するものではないことに留意する必要があります。

2-5-3-3 緩和法とDSCを組み合わせた $Nd_2Fe_{14}B$ の極低温から高温に至る熱容量の測定と熱力学諸量の決定

図8に、レアアース磁石主相 $Nd_2Fe_{14}B$ の極低温から高温に至る $C_{p,m}^{(16)}$ の実測値を示します。ここで、2-400 Kは緩和法、400-900 KはDSCによって測定しました。常磁性から強磁性への磁気相転移の大きなピークがみられ、キュリー温度は585.3 Kであることが分かりました。熱力学諸量を決定するために実測値を式(9)-(11)に示す関数を用いてフィッティングした結果を実線で示します。フィッティング関数は実測値を精度よく再現できることが分かりました(16)。 $C_{p,m}^{(16)}$ におけるフォノン項とスピン項を分離するため、フォ

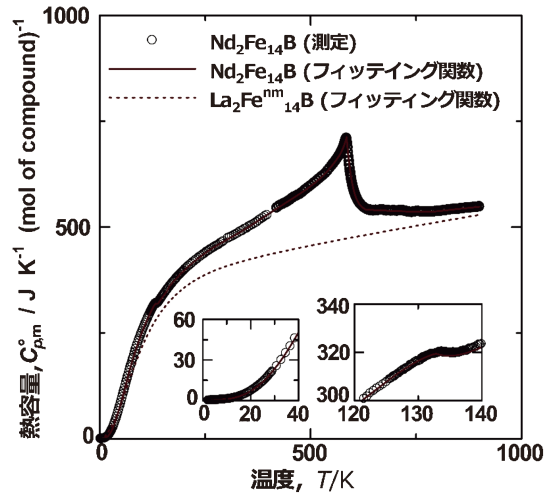


図8 $Nd_2Fe_{14}B$ の2-900 Kにおける $C_{p,m}^{(16)}$ の実測値(○)およびフィッティング関数による計算値(実線)、および仮想物質 $La_2Fe^{nm}_{14}B$ の同様形式の関数による計算値(破線)(16)。

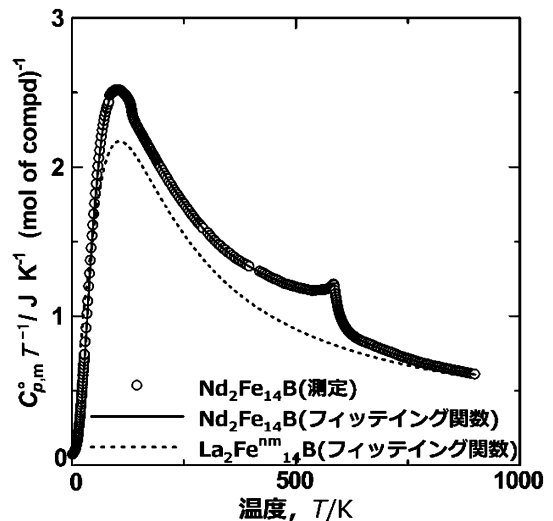


図9 $Nd_2Fe_{14}B$ および仮想物質 $La_2Fe^{nm}_{14}B$ の2-900 Kにおける $C_{p,m}^{(16)}T^{-1}$ 対 T の関係。実測値(○)および計算値(実線と破線)を示す(16)。

ノン項として仮想物質 $La_2Fe^{nm}_{14}B(cr)$ (破線)の $C_{p,m}^{(16)}$ を推算しました。この仮想物質では、純La(16)、非磁性(non-magnetic(nm))のbcc $Fe^{nm(16)(24)(25)}$ 、および純B(16)の組成平均として評価しました。 $C_{p,m}^{(16)}$ において、 $Nd_2Fe_{14}B(cr)$ と $La_2Fe^{nm}_{14}B(cr)$ とは50 K以下で漸近して重なり、また、900 Kではほぼ一致することが分かりました。すなわち、スピンの秩序化は900 Kから始まり50 Kで終了することが分かりました。このスピンの秩序化の温度範囲の妥当性を確かめるため、磁気エントロピーとその関数としての磁気モーメントを検討しました。

図9に、 $Nd_2Fe_{14}B$ および $La_2Fe^{nm}_{14}B$ について、 T に対して、 $C_{p,m}^{(16)}T^{-1}$ をプロットした結果を示します(16)。磁気エントロピーは、 $Nd_2Fe_{14}B$ と仮想物質 $La_2Fe^{nm}_{14}B$ の $S_m^{(16)}$ の差

として定義されます⁽¹⁶⁾. すなわち, 図9の実線と破線の間の領域の面積として定義されます⁽¹⁶⁾. ここで, 高温における不規則状態から低温に向かって規則化するスピン配置の変化は, ブラッグ-ウィリアムズ近似(B-W-G 近似⁽²⁴⁾)によって定量評価が可能です. すなわち, 隣同士のスピン配置に相関がないとして, 平行または反平行になる配置のエントロピーを評価します. このことは, B-W-G 近似によって原子配置の短範囲規則化と長範囲規則化⁽²⁶⁾を評価することと同等です. Inden⁽²⁴⁾は, 磁気相転移点よりも高温側を単範囲規則化, 一方, それよりも低温側を長範囲規則化として磁気エントロピーを評価するモデルを提案しました. Inden⁽²⁴⁾の定義に基づき, 絶対零度からキュリー点($T_C=585.3$ K)までの磁気エントロピー($\Delta S_{T_C}^{\text{hp}}$), T_C から温度無限大までの磁気エントロピー($\Delta S_{\infty}^{\text{sro}}$), およびそれらの合計($\Delta S^{\text{order} \rightarrow \text{dis}}$)を決定しました. ここで, 記号 lro および sro は, それぞれスピン配置の long range ordering および short range ordering の略語として用いられています⁽²⁴⁾.

$$\Delta S_{T_C}^{\text{hp}}/\text{J K}^{-1}(\text{mol of compound})^{-1}=124.31 \pm 19.23 \quad (14)$$

$$\Delta S_{\infty}^{\text{sro}}/\text{J K}^{-1}(\text{mol of compound})^{-1}=20.85 \pm 3.23 \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \Delta S^{\text{order} \rightarrow \text{dis}} &= \Delta S_{T_C}^{\text{hp}} + \Delta S_{\infty}^{\text{sro}}/\text{J K}^{-1}(\text{mol of compound})^{-1} \\ &= 145.16 \pm 22.46 \end{aligned} \quad (16)$$

ここで $\Delta S_{\infty}^{\text{sro}}$ は近似的に T_C から 900 K まで積分しました. 前述の図8と同様, 図9において, 900 K において実線と破線は漸近的に一致します. すなわち, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の強磁性から常磁性への磁気相転移は終了したとみなすことができます.

Inden⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾は, $\Delta S^{\text{order} \rightarrow \text{dis}}$ を式(17)に示す原子の磁気モーメントの関数として定義しています.

$$\Delta S^{\text{order} \rightarrow \text{dis}} = R \ln(\beta + 1) \quad (17)$$

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の Fe 1 モルが磁気モーメントを担うと仮定すると, その値はボーア磁子の単位で式(18)の値となりました⁽¹⁶⁾.

$$\beta/(\mu_B(\text{Fe atom})^{-1}) = 2.48 \pm 0.21 \quad (18)$$

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(\text{cr})$ は化学式当たり 14 モルの Fe を含みます. したがって, 化学式あたりの磁気モーメント(β)は式(19)の値になりました⁽¹⁶⁾.

$$\beta/(\mu_B(\text{compound})^{-1}) = 34.72 \pm 2.98 \quad (19)$$

広沢ら⁽²⁷⁾および Abache と Oesterreicher⁽²⁸⁾は, それぞれ単結晶および多結晶の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の最大飽和磁化(M)を測定しました. 表2に, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ のそれらの値を純 Fe の β ⁽²⁰⁾と比較して示します. 著者らの $\Delta S^{\text{order} \rightarrow \text{dis}}$ から求めた磁気モーメントは, 広沢ら⁽²⁷⁾および Abache と Oesterreicher⁽²⁸⁾の

表2 磁気エントロピー($\Delta S^{\text{order} \rightarrow \text{dis}}$)および飽和磁化測定⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾によって求めた $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の磁気モーメント(β).

物質	$\beta/\mu_B(\text{compound})^{-1}$	$\beta/\mu_B(\text{Fe atom})^{-1}$	備項
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	34.72 ± 2.98	2.48 ± 0.21	Ref. (16)
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	37.7	—	Ref. (27)
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	34	—	Ref. (28)
Fe	—	2.219	Ref. (22)

値と一致しました. ここで, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の Fe の磁気モーメントは純 Fe よりも大きいことがわかりました.

レアアース化合物の希土類の 4f 成分の局在性と遍歴性は, 極低温域の電子熱容量係数(γ)⁽²²⁾を調べることで理解できます. 極低温領域では, 熱容量に寄与する電子の熱励起項は T に比例し, 一方, 格子振動項は T^3 に比例します⁽²²⁾. したがって, 式(20)によって与えることができます⁽²²⁾.

$$C_{p,m}^{\circ} = \gamma T + AT^3 \quad (20)$$

γ はフェルミ準位近傍(E_F)の電子状態を反映します⁽²²⁾.

式(20)は式(21)に書き直すことができます.

$$C_{p,m}^{\circ} T^{-1} = \gamma + AT^2 \quad (21)$$

また, A とデバイ温度(θ_D)とは式(22)の関係が成立します⁽²²⁾.

$$A = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{1}{\theta_D}\right)^3 \quad (22)$$

図10に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の $C_{p,m}^{\circ} T^{-1}$ と T^2 をプロットした結果を示します. T^2 が 56.48 K^2 よりも小さい($T < 7.515 \text{ K}$)とき, 式(21)に一致して線形の関係が成立していることを認めることができます. $T=0$ における切片が γ であり, 勾配が A となります.

表3⁽¹⁶⁾に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の γ , A および A より求めた θ_D を, 純 Fe⁽²²⁾ および純 La⁽²²⁾ と比較して示します. Nd の γ は 8.09 K における反強磁性相転移⁽¹⁶⁾に起因して, 実験的に γ を求めることができないため, La の値を表3に記載しました. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の γ は純 Fe の値⁽²²⁾に類似していることが明

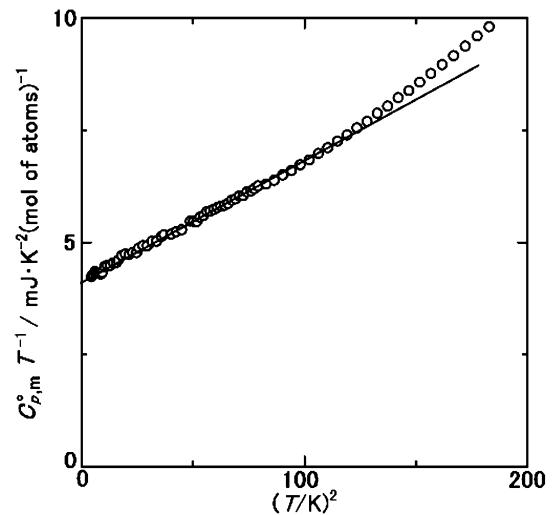


図10 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の極低温における $C_{p,m}^{\circ} T^{-1}$ 対 T^2 の関係⁽¹⁶⁾.

表3 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Fe および La の $C_{p,m}^{\circ}$ の電子熱容量係数(γ), 格子振動係数(A), およびデバイ温度(θ_D)⁽¹⁶⁾⁽²²⁾.

物質	$\gamma/\text{mJ K}^{-2}$ (mol of atoms) ⁻¹	$A/\text{mJ K}^{-4}$ (mol of atoms) ⁻¹	θ_D/K
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ⁽¹⁶⁾	4.13 ± 0.12	0.027 ± 0.001	418 ± 12
Fe ⁽²²⁾	4.98	—	470
La ⁽²²⁾	10	—	142

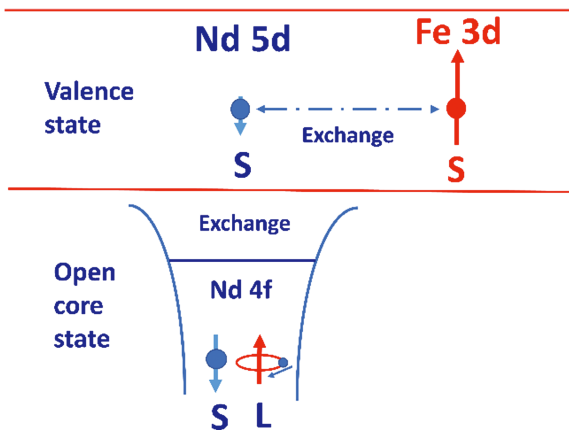


図11 レアアース磁石主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の磁氣的性質⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾.

らかとなりました⁽¹⁶⁾. その γ は $\text{La}^{(22)}$ と比較してかなり小さいことが明らかとなりました. したがって, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の E_F 近傍の電子状態密度は Fe の 3d 成分からなることが分かりました. また, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の θ_D も純 Fe の値に類似していることが分かりました. すなわち, 価電子バンドが Fe の 3d 成分から構成されており, フォノンも Fe に類似していることが分かりました. このことは, 同時に Nd の 4f 成分は内殻に局在することを意味します⁽¹⁶⁾.

以上の 2-900 K における $C_{p,m}^\circ$ の測定とその結果の理論解析に基づき, なぜ, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ がレアアース磁石の主相として優れた性質を示すのか考察しました⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾. 図11に $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の磁氣的性質⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾を示します. 結晶場によって異方性が発現した Nd の 4f 軌道モーメントは, 軌道とスピンの相互作用 (LS 結合) により, 4f スピンモーメントと反平行に整列します. 次いで, Nd の 4f スピンモーメントは価電子バンドの Nd-5d スピンモーメントと交換結合し, 互いに平行に配列します. 空間的に広がっている Nd-5d 電子は Fe-3d 電子と反強磁性的に混成バンドを形成します. その結果, Fe-3d スピンは Nd-4f スピンと平行に配列します. Fe-3d 成分の強い交換結合が大きな飽和磁化を与えます⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾. 熱容量を測定して, 磁気エントロピーを決定し, 磁気モーメントを求めることで, 強力磁石主相の役割を理解することにつながっています⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾.

2-5-3-4 熱力学諸量の決定

極低温からの $C_{p,m}^\circ$ によって決定した S_m° および $H_m^\circ(T) - H_m^\circ(0\text{ K})$ と, 溶解熱カロリメトリー⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾⁽¹⁷⁾ や第1原理計算⁽¹⁶⁾ で決定した標準生成エンタルピー ($\Delta_f H_m^\circ$) とから, 極低温から高温に至る標準生成ギブズエネルギー ($\Delta_f G_m^\circ$) を決定することができます⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾. また, 熱力学サイクルを完備すると水溶液中イオン⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾ の熱力学諸量を決定でき, 電気化学列⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾ を求めることができます. これらのカロリメトリー全般の方法論は別途本誌の講義ノートなどで紹介します. なお, 状態図を計算する CALPHAD データベース⁽²⁶⁾ は室温以上で構成されており, 室温以下の熱力学諸量が重要な水素エネルギー関連物質などの研究に適用できない

問題があります. 極低温に至る熱力学データベースを構築する必要があります.

2-5-4 おわりに

物質の形態変化や反応に伴う熱を測定するための最も基本的な熱量測定実験として熱分析の方法を紹介しました. まず, 自然冷却熱分析装置を自作して単純共晶型の状態図を作成する方法を紹介しました. 次に, 回路を工夫した示差熱分析装置を自作して多成分合金の複雑な融解と凝固反応を明らかにする方法を紹介しました. ここではエネルギー構造材料 Ni 基超耐熱合金を事例にして説明しました. また, 緩和法と熱流束を安定にした示差走査熱量計を用いて極低温から高温に至るまでの熱容量を測定する方法を説明しました. 二酸化炭素削減のための電気自動車駆動モーター用のレアアース磁石主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を題材にして, 極低温から高温に至る熱容量のスピンの項とフォノン項を分離し, 優れた磁気特性発現機構を説明しました. 熱分析を溶解熱カロリメトリーやその他の方法と組み合わせると標準生成ギブズエネルギーなど, 熱力学諸量の全容解明につながります. グリーントランスフォーメーションのための熱分析が発展することを期待します.

補遺

相律は式(A1)によって定義されます⁽¹⁹⁾.

$$F = c - P + 2 \quad (\text{A1})$$

F は自由度であり, 系の平衡状態を指定するのに必要な示強変数の最小数として定義されます. c は成分の数, P は相の数です. ここで, 温度と圧力の2つの示強変数が自由度に加わります. 圧力が少しぐらい変化しても, 凝縮相のモルギブズエネルギーや溶体成分の化学ポテンシャルは実質的に変化しませんので, 凝縮相間だけの平衡では, 圧力を変数から除き, 自由度は式(A2)に与えられます⁽¹⁹⁾.

$$F = c - P + 1 \quad (\text{A2})$$

系の状態が, $F=0, 1, 2, \dots$ のとき, それぞれ不変系, 1変系, 2変系... と定義されています⁽¹⁹⁾. 例えば, 2成分系の共晶点では, c が 2, 2つの固相と1つの液相が平衡するので P が 3, その結果, $F=0$ の不変系となります. すなわち, 自由度がなく, 組成と温度が一義的に決定されます.

Zn-Sn 2成分系状態図の教材作成で有意義に討議いただきました兵庫県立大学大学院工学研究科教授山本宏明先生に感謝します. 電算機ソフト作成に協力いただきました兵庫県立大学大学院生(現神戸製鋼所)木下義樹氏に感謝します. 本稿は, 科研費(15360351; 26420758; 20K05183), 経済協力開発機構(OECD)原子力機関(NEA)熱力学データバンクプロジェクト(NEA-TDB Phase VI), 文科省元素戦略磁性材料研究拠点プロジェクト(ESICMM)(JPMXP0112101004), および文科省データ創出・活用型磁性材料研究拠点プロジェクト(DXMag)(JPMXP1122715503)の助成により行われました.

文 献

- (1) 朝永信一郎：物理学とは何だろうか(上)，岩波新書，45刷，(2003)，144-238。
- (2) D. Kondepeddil: Introduction to Modern Thermodynamics, John Wiley & Sons, West Sussex, (2008), 106-127, 141-158, 280-282.
- (3) 織田昌幸編：熱量測定・熱分析ハンドブック，第3版，日本熱測定学会，丸善，(2020)，3-12, 17-19, 45-47, 50-52。
- (4) 森下政夫，永井 宏，庄司啓一郎：粉体および粉末冶金，**31**(1984)，25-30。
- (5) 森下政夫，永井 宏，庄司啓一郎：粉体および粉末冶金，**31**(1984)，141-145。
- (6) 森下政夫，興石房樹，永井 宏，庄司啓一郎：粉体および粉末冶金，**32**(1985)，22-26。
- (7) M. Morishita, H. Nagai, K. Shouji: Trans. JIM, **27**(1986)，61-69。
- (8) M. Morishita, A. Navrotsky: J. Am. Ceram. Soc., **86**(2003)，1927-1932。
- (9) M. Morishita, K. Koyama, S. Shikada, M. Kusumoto: Metall. Mater. Trans. B, **35**(2004)，891-895。
- (10) M. Morishita, K. Koyama, S. Shikada, M. Kusumoto: Z. Metallkd., **96**(2005)，32-37。
- (11) M. Morishita, H. Yamamoto, S. Shikada, M. Kusumoto, Y. Matsumoto: Acta Mater., **54**(2006)，3151-3159。
- (12) M. Morishita, K. Ikeda, N. Nishimura, S. Miura, Y. Yamada: J. Phys. Chem., C., **116**(2012)，20489-20495。
- (13) M. Morishita, Y. Kinoshita, H. Houshiyama, A. Nozaki, H. Yamamoto: J. Chem. Thermodyn., **114**(2017)，30-43。
- (14) M. Morishita, Y. Kinoshita, H. Tanaka, A. Nozaki, H. Yamamoto: Monatsh. Chem., **149**(2018)，341-356。
- (15) M. Morishita, Y. Kinoshita, A. Nozaki, H. Yamamoto: Appl. Geo. Chem., **98**(2018)，127-140。
- (16) M. Morishita, T. Abe, A. Nozaki, I. Ohnuma, K. Kamon: Thermochim. Acta, **690**(2020)，178672。
- (17) M. Morishita, T. Abe, H. Yamamoto, A. Nozaki, S. Kimura: Thermochim. Acta, **721**(2023)，179410。
- (18) M. Morishita, T. Abe, T. Ohkubo, T. Tadano, H. Yamamoto, A. Nozaki, H. Miyazaki: Thermochim. Acta, **727**(2023)，179573。
- (19) 香山澁一郎，化学熱力学，アグネ，東京，(2002)，201-204。
- (20) J. S. Hwang, K. J. Lin, C. Tien: Rev. Sci. Instrum., **68**(1997)，94-101。
- (21) <https://www.lakeshore.com/products/categories/overview/temperature-products/cryogenic-temperature-sensors/cernox>。
- (22) C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 6th edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1986)，141。
- (23) Z. Moser, J. Dutkiewicz, W. Gasior, J. Salawa: Sn-Zn, Binary Alloy Phase Diagram, Second Edt., ASM, OH, **3**(1990)，3417。
- (24) G. Inden: Physica B, **103**(1981)，82-100。
- (25) A. T. Dinsdale: Calphad, **15**(1991)，317-425。
- (26) 西澤泰二：ミクロ組織の熱力学，講座・現代の金属学 材料編 2，日本金属学会，仙台，(2005)，175-188。
- (27) S. Hirotsawa, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, H. Yamauchi: J. Appl. Phys., **59**(1986)，873-879。
- (28) C. Abache, H. Oesterreicher: J. Appl. Phys., **57**(1985)，4112-4114。



森下政夫

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

1981年 3月 兵庫県立姫路工業大学工学部金属材料工学科卒業

1986年 3月 大阪大学大学院工学研究科金属材料工学専攻博士後期課程修了

1986年 4月 株式会社神戸製鋼所技術開発本部

1992年 1月 兵庫県立姫路工業大学工学部材料工学科

2004年 4月 改組により兵庫県立大学大学院工学研究科物質系工学専攻

2015年 4月 名称変更により兵庫県立大学大学院工学研究科化学工学専攻

2024年 4月より現職

◎極低温から高温に至る熱力学諸量の決定研究および化学熱力学教育に従事。グリーンTRANSフォーメーション(GX)のための熱力学データベースの構築を中心に活動。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★