高温融体の熱拡散と熱起電力について

後 藤 和 弘* 右 京 良 雄**

1. 高温融体の熱拡散，熱起電力の測定の歴史

ある均質な物質に温度勾配が与えられると

- (i) 熱拡散 (Soret 効果)
- (ii) 熱起電力の発生 (Seebeck 効果)

などの現象が生ずる。熱拡散現象は、物質に温度差が与えられることによってその内部で成分の流れが生じ濃度勾配が形成される現象をいう。この現象は1856年 Ludwig⁽¹⁾，1879年 Soret⁽²⁾が水溶液において発見したために Ludwig-Soret 効果あるいは単に Soret 効果とも呼ばれる。同様な現象は、1917年 Chapman と Dootson⁽³⁾によって気体中で、1928年 Ballay⁽⁴⁾によって固体および液体金属中でも生ずることが発見された。その後現在までに非常に多くの熱拡散の実験が行なわれてきた。しかし、その大部分は水溶液、気体あるいは固体金属についてであり、液体金属やイオン性融体についての研究例は非常に少ない。

図1は1928年に Ballay が液体 Pb-Sn 合金を用いて歴史的な熱拡散の実験を行なった時の装置図である。彼は対流を防ぐために中央を細くした石英管内に均一な組

図1 Ballay の用いた熱拡散装置図。

* 東京工業大学教授；工学部金属工学科

** オーストラリア，ニューサウスウェルズ大学工業化学科大学院博士課程

On Thermal Diffusion and Thermo-electromotive Force of High-Temperature Liquids; Kazuhiro S.Goto*, Yoshio Ukyo** (*Faculty of Eng. Tokyo Institute of Technology, Tokyo. **Univ. of New South Wales, Australia)

Keywords: thermal diffusion, thermo-electromotive force, high temperature melt, Soret effect, Seebeck effect, liquid oxide system, liquid alloys

1982年8月2日受理

成を有する Pb-Sn 合金を真空封入し、その両端を異なる電気炉を用いて加熱することによって温度差がつくようにした。そして所定の時間が経過した後炉から取り出し両方の部分の平均濃度の分析を行ない濃度変化を調べた。図2は36%Pb, 64%Pbを含むSn-Pb合金を高温側973 K (700°C)，低温側633 K (360°C)にたもった時の結果である。この結果からも明らかなように、時間の経過とともにPbは低温側に、Snは高温側に向って移行しており、液体金属においても水溶液や気体と同様に熱拡散が生ずることを初めて見出した。この実験の場合のように温度勾配が存在する時、Fickの第1法則は経験的に次のように書かれる。

$$J = -D \times \frac{dC}{dx} - D' \times C \times \frac{dT}{dx} \quad (1)$$

ここで、 D ：等温における拡散係数 [m^2/s]， D' ：熱拡散係数 [$\text{m}^2/\text{s} \cdot \text{K}$]， C ：濃度である。また図2からもわかるように、濃度変化は拡散の初期において大きく、時間とともに変化は少なくなりやがて約540 ks (150 h)になるとそれ以上の変化は認められなくなる。このような状

図2 Sn-Pb 合金の熱拡散の実験結果 (Ballay による)。

態は定常状態と呼ばれる。この時式(1)において成分の流速 J は 0 になるので、Soret 係数 (S) という定数が次のように定義される。

$$S = -d \ln C / dT = -D' / D \quad (2)$$

この S という値が熱拡散の大小の程度を示すパラメーターである。実験的には試料の各部の温度を横軸に、濃度の対数を縦軸にプロットした時の傾きより求めることができる。液体金属についての熱拡散の研究例が少ない理由は、まず第1に高温が必要であること、図2からも明らかなように定常状態に達するまでに長時間を要すること、そのほか実験上の困難が多くあることである。

一方、熱起電力の測定は、熱拡散の実験に比較すると簡単で固体金属をはじめ非常に数多くの物質について測定されている。一般に熱起電力の大きさは、発生した起電力をその両端の温度差で割った熱電能を用いて表わされる。

しかしながら高温における熱起電力の測定は、特に融体の場合熱拡散の場合と同様にかなりの困難が伴う。1965年に Borizov と Zedumin⁽⁵⁾が白金電極を用いて液体 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ の熱起電力を測定した。彼らは電気炉の一端に水冷銅パイプを挿入することによって試料に温度差をつけた。そして容器として最も安定な白金を用いたが、これは大きな実験誤差を招く。なぜならば、白金そのものが導電性物質であるため試料との間で短絡してしまうため正しい値が得られないからである。さらに電極と $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 界面の反応が明らかにされておらず、その熱起電力に及ぼす影響が不明である。このように初期の実験にはその困難さのためにいくつかの不備な点が存在する。図3はこの点を改良して筆者がつくった測定セルで液体 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ や液体 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ の熱起電力の測定に用いたものである。

現在までに熱拡散や熱起電力についてのいくつかの解説がなされている。例えば、熱拡散現象は固体金属については Oriani⁽⁶⁾が、気体は Chapman⁽⁷⁾や Jost⁽⁸⁾が、数多くのデータを集録している。一方、熱起電力はイオン結晶について Allnatt と Chadwick⁽⁹⁾や Dupury⁽¹⁰⁾が、金属や半導体については Heikes と Ure⁽¹¹⁾によって詳しく述べられている。また熱拡散や熱起電力の非平衡の熱力学による取り扱いが Groot⁽¹²⁾をはじめ数多くの研究者によって行なわれている^{(13)~(15)}。

図3 液体 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ および液体 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ の熱起電力の測定セル。

このような研究の歴史を考慮しつつ本報告では、最近の実験的研究を中心に、主として液体鉄合金や液体スラグの熱拡散の測定例を紹介し、さらにこれらの高温融体の熱起電力についても測定結果を述べることにする。

2. 熱拡散、熱起電力と輸送熱との関係

非等温下において生ずる Soret 効果や Seebeck 効果は古くから数多くの研究が行なわれてきており、また同様に古くから理論的取り扱いの対象とされてきた。初期は Eastman⁽¹⁶⁾や Wagner⁽¹⁷⁾によって、その後非平衡の熱力学を用いて Groot ら⁽¹²⁾によって取り扱われている。これらの理論的な取り扱いによれば輸送熱 Q^* と呼ばれる新しい概念が導入される。この輸送熱を用いることによって Soret 効果や Seebeck 効果が統一的に説明できる。この輸送熱とは、熱の流れを J_q 、物質の流れを J_i とすれば

$$Q_i^* = (J_q / J_i) \Delta T = 0, J_j = 0 \quad (3)$$

で定義される量である。すなわち輸送熱とは「等温においてある成分 i の単位量の流れが生じた時に、それに伴って運ばれる熱量」である。

この輸送熱は式(2)で定義される Soret 係数あるいは、熱起電力と結びつけられる。例えば理想溶液を仮定した場合、 S と Q_i^* は次のような関係にある。

$$S_i = Q_i^* / RT^2 \quad (4)$$

一方、熱起電力の場合として、我々が温度測定に用いる熱電対の場合を考える。熱電対は2種のA、Bという金属から成っており、その時発生する熱起電力 φ は、輸送熱を用いて次のように書かれる。

$$\varphi = \int_{T_0}^T \left(S_e^{(A)} + \frac{Q_e^{(A)}}{T} \right) dT + \int_{T_0}^T \left(S_e^{(B)} + \frac{Q_e^{(B)}}{T} \right) dT \quad (5)$$

ここで、 $S_e^{(A)}$ 、 $S_e^{(B)}$ は、金属 A、B 内の電子の部分モルエントロピー、 $Q_e^{(A)}$ 、 $Q_e^{(B)}$ は金属 A、B 内の電子の輸送熱である。厳密な意味においては、式(4)および(5)で用いた輸送熱は異なるが、それについては他書⁽¹²⁾にゆずることにし、ここでは単に前述した意味において輸送熱という言葉を用いることにする。

3. 熱拡散の実験例

(1) 液体金属についての熱拡散

液体金属を用いた最初の熱拡散の実験は、前述したように非常に古くから行なわれており、1928年 Ballay は $\text{Pb}-\text{Sn}$ 、 $\text{Sn}-\text{Cd}$ 、 Cu 、 Zn 合金について実験を行なった。彼は図2に示したように、高温部と低温部のみに濃度変化に着目した。そして $\text{Pb}-\text{Sn}$ 合金では全組成範囲で実験を行ない、その濃度差は等組成において最も大きく約8質量%にも達する。この Ballay の研究は液体金属で

熱拡散現象が生ずることを初めて見出した意味で非常に有意義なものである。

これに引き続いて 1951~53 年に川上^{(18)~(21)}は Ballay の研究をさらに進めた。彼は、Ballay とほぼ同様な装置を用いているが、高温部を 923 K (650°C)、低温部を 673 K (400°C) としその間には直線的な温度勾配を有する炉を用いた。そして両端の濃度変化を知ることができれば、式 (2) で定義される Soret 係数が求まることを示した。そして表 1 に示すように Sn-Pb および Sn-Zn 合金の全組成範囲において Soret 係数を決定した。この表より Soret 係数は比較的濃厚な組成の場合その濃度依存性は小さいが、希薄な領域になると大きくなることが分かる。これは、これらの合金系以外においても認められており、さらに重要なことは、Ballay, 川上の実験からも分かるように濃度が希薄になるほど、その定常状態に達するまでの時間が短くなることである。従って非常に希薄な合金においては、この熱拡散の効果が他の現象に与える影響が無視できなくなる可能性がある。

表 1 Sn-Pb, Sn-Zn 合金の Pb, Zn の Soret 係数。

Pb (質量%)	Soret 係数 (K ⁻¹)	Zn (質量%)	Soret 係数 (K ⁻¹)
2.80	1.8×10^{-3}	2.52	1.7×10^{-3}
9.85	5.6×10^{-4}	8.72	5.4×10^{-4}
14.24	4.2×10^{-4}	14.01	3.6×10^{-4}
25.12	6.7×10^{-4}	32.34	6.3×10^{-4}
48.05	9.7×10^{-4}	56.42	7.0×10^{-4}
68.00	8.3×10^{-4}	83.18	8.3×10^{-4}
85.31	7.6×10^{-4}	92.05	8.1×10^{-4}
94.15	1.1×10^{-3}		

一方、Winter と Drickamer⁽²²⁾は式 (6) のように定義される熱拡散比 α を種々の等モル組成の Sn-X (X = Pb, Zn, Bi...) 2 元合金について実験的に求めた。

$$\ln(X_1/X_2)_H(X_2/X_1)_C = \alpha \ln T_H/T_C \quad (6)$$

X_1, X_2 は成分 1, 2 のモル分率, T_H, T_C は高温側, 低温側の温度である。彼らは粘性の活性化エネルギーなどからこの α を計算によって求めたが、満足すべき結果を得ることはできなかった。

1960 年代に入って Lodding⁽²³⁾は、熱拡散の研究に初めて同位体を用いた。彼らは Li のような低融点の金属にその同位体を混合し、石英のキャピラリーを用いて熱拡散を行なわせた。その結果、液体 Li, Rb, K, Ga 中では軽い方の同位体が高温側に向かって移動することを見出した。

1971~73 年に Swalin^{(24)~(27)}は、放射性同位元素を用いて液体銀中の S, Sb, Au, Co, 液体金中の Ag, 液体 Na-K 合金などについて数多くの研究を行なった。彼らも Ott⁽²⁸⁾と同様に石英のキャピラリー中に合金を封入し、所定の温度勾配を有する縦型の電気炉を用

図 4 液体銀中のコバルトの熱拡散。

いて熱拡散を行なった。この時彼らは、石英のキャピラリーの太さを変えまた試料の上の方の温度を高くして実験を行なったのはもちろんであるが、いくつかは下の方の温度を高くして実験を行ない得られた結果がほぼ同じであったことから、測定された濃度分布は対流やその他の要因によって生じたのではなく、純粋に熱拡散によってのみ生じたものであると判断した。図 4 は、液体銀中の Co の熱拡散の実験結果を示したものである。この直線の傾きより Co の輸送熱を求めることができる。表 2 はこのようにして求められたいくつかの合金系における輸送熱の値である。さらに彼らは、液体 Na-K 合金において成分変化の方向が組成によって逆転することを初めて見出した。また同じ合金系においてエレクトロトランスポートの実験⁽²⁸⁾で、ほぼ同じ組成付近で反転現象が認められることから、液体金属の熱拡散現象はその金属原子の電子的な存在状態に支配されるものと考えた。また彼らは、液体金属原子はイオンになっていると考え、輸送熱の新しい解釈を試みた。すなわち、実験的に求められる輸送熱 Q は次のように表わされる。

$$Q = Q_i + Q_e \quad (7)$$

Q_i はイオンの相互作用, Q_e は温度差によって生ずる内部電位差, 電子や正孔などのチャージキャリアーとイオンとの相互作用によって生ずる部分である。 Q_e は, Gerl^{(29)~(30)}の方法を用いると溶質濃度の関数として電気抵抗, 熱電能の値から計算することができるが、一般に Q_e は Q_i に比べて小さい。また Q_i は気体の場合に Chapman と Cowling⁽⁷⁾が用いた方法で推定することができる。それによると、 Q_i は次のように表わされる。

$$Q_i/RT = K \{ (m_2 - m_1/m_2 + m_1) - 0.2(S_1^2/S_{12}^2 - 1) \} \quad (8)$$

ここで、 m_1, m_2 は溶質および溶媒の質量, S_1, S_2 は溶質, 溶媒の剛体球モデルを用いた時のイオン半径, S_{12} は $(S_1 + S_2)/2$, K はある定数である。Swalin⁽²⁴⁾らはこのような方法を用いて輸送熱を計算し、実験結果と比較した。しかし、満足すべき結果は得られず、また高濃度合金に適用することができない。

表 2 高温 2 元系液体合金の熱拡散の測定結果.

合 金		C (質量%)	T (K)	s(K ⁻¹)	合 金		C (質量%)	T (K)	s(K ⁻¹)				
溶媒	溶 質				溶媒	溶 質							
Fe	Si	12.0 5.0	1873 1863	-4.8×10^{-4} -7.39×10^{-4}	Bi	Sn	36.20	568					
	P	10.9	1873	5.6×10^{-4}		Pb	49.79	568					
		10.1 10.1 2.98 0.99	1573 1870 1850 1883	7.88×10^{-4} 1.61×10^{-3} -1.43×10^{-3} -3.78×10^{-3}	Hg	Sn	37.17	568					
		Ni	5.83	1858	-5.72×10^{-4}	Zn	Sn	43.58 16.82 7.95	798 798 798	7.0×10^{-4} 8.3×10^{-4} 8.1×10^{-4}			
		Cr	4.0	1840	-4.06×10^{-3}			Ag	³⁵ S	tr	1573	-8.7×10^{-3}	
	Pb	Cd	3.0	798	2.9×10^{-4}				¹²⁵ Sb	tr	1573	-2.0×10^{-3}	
						Ag	3.0		798	-7.9×10^{-3}	¹⁹⁵ Au	tr tr	1573 1571
Sn								3.0			798	-1.3×10^{-3}	Au
		5.85 14.69 32.00	798 798 798	-1.1×10^{-3} -7.6×10^{-4} -8.3×10^{-4}	Na	⁴² K	tr	473	—				
		36.4 36.4	568 723			⁸⁶ Rb	tr	373	3.9×10^{-3}				
		Sn	Pb	2.80 9.85 14.24	798 798 798	1.8×10^{-3} 5.6×10^{-4} 4.2×10^{-4}	K	²² Na	tr	473	-2.4×10^{-3}		
25.12 48.05								798 798	6.7×10^{-4} 9.7×10^{-4}	⁸⁶ Rb	tr	373	4.6×10^{-3}
	Rb									²² Na	tr	423	-1.3×10^{-2}
Cd	48.65 35.50			568 568		Li	⁶ Li	tr	713	2.02×10^{-4}			
						2.52 8.72 14.01	798 798 798	1.7×10^{-3} 5.4×10^{-4} 3.6×10^{-4}	Rb	⁸⁷ Rb	tr	453	0.69×10^{-4}
									Ga	⁷¹ Ga	tr	593	0.71×10^{-4}
32.34	798		6.3×10^{-4}	K	⁴¹ K	tr	453	1.05×10^{-4}					
				Ag	⁶⁰ Co	tr	1298	2.50×10^{-3}					

この時までに行なわれた比較的低融点を有する液体金属の熱拡散の実験結果をまとめてみると次のようになる。

(1) 熱拡散の大きさの程度を表わす Soret 係数の大きさは、いずれもその絶対値が $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ の大きさである。そして溶質濃度が低くなるに従って大きくなる傾向が認められる。

(2) 濃度の低い領域においては、ほぼ例外なく軽い方の原子が高温側に、重い方の原子が低温側に向って移動する。しかし濃厚な場合はこの限りではない。

(3) 現在のところ、Soret 係数、輸送熱など熱拡散を特徴づけるパラメーターを精度よく計算によって求めることには成功していない。

このような低融点の合金を用いた研究とは別に、1963

年 Ward⁽³¹⁾は、ソ連の高炉解体の時に、炉床部の溶鋳中に生じていた成分偏析は熱拡散によるものであると推定し、図 5 に示すような結果を得た。その後 1973 年 Wanibe と Sakao⁽³²⁾、1979 年二間瀬、右京、後藤⁽³³⁾によって液体鉄 2 元合金の熱拡散の実験が行なわれた。液体鉄合金の場合には、(a) 1823 K (1550°C) 以上の高温を長時間保持すること、(b) 試料をこのような高温から急冷すること、(c) 試料と容器との反応を防ぐ、など低融点の合金には無かった新たな困難が生ずる。図 6 は二間瀬、右京、後藤の用いた実験装置図である。彼らは、上記の困難さを解決するために、図 6 に示すように、高純度アルミナ管に発熱体として Mo 線を巻きつけ、さらにそのまわりにアルミナの断熱材を装し水素気流中で通電した。このようにすることによって 1823 K (1550°C)

図5 A,B,C, 3つの高炉炉床部溶銑中の成分偏析。

図6 液体鉄合金の熱拡散のための装置図。

以上の高温を長時間安定に保持することができた。また温度勾配はMo線のピッチを変えることによって得られた。また容器として高純度アルミナ管を用いることによって試料との反応が生じないようにした。図7は現在までに得られている液体鉄2元合金の熱拡散の結果を示したものである。Soret係数の大きさは、 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ であり、SwalinらがNa-K合金において見出したのと同様の反転現象がFe-P合金においても見られ、Fe-10%P合金ではPは低温側へ、1%, 3%P合金ではPは

図7 液体鉄合金中の熱拡散の測定結果。

図8 液体Ag中の酸素の熱拡散実験の装置図。

高温側に向って移動する。これらの鉄合金に関する測定結果は表2に含まれている。

液体金属中のガス成分の熱拡散の研究例は著者らの知る限りただ一例のみ存在する。すなわち1979年に大塚⁽³⁴⁾は図8に示すように、酸素を充てんしたアルミナ管にはりつけた液体銀に温度勾配を与え、このアルミナ管に接続したガラス管中のシリコンオイルの移動を調べることによって、液体銀中の酸素ガスの熱拡散現象を研究した。この結果によると、酸素は低温側から高温側に向って移動し、熱拡散係数、輸送熱はそれぞれ $-3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \cdot \text{K}$ 、 $-10 \times 4.2 \text{ kJ/mol}$ である。この研究は液体金属中のガス成分の熱拡散の唯一の研究例であるが、液体銀中の酸素の透過度の測定において、用いる容器によってその値がかなり異なることから、この場合においても液体銀とアルミナ管壁との間を酸素が透過していることも考えられ今後の検討課題である。

以上述べたような熱拡散現象は、非平衡の熱力学においていわゆる線型方程式を用いて取り扱うことができる。2元合金の場合、線型方程式は、

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= -L_{11} \nabla \mu_1 - L_{1q} \nabla \ln T \\ J_q &= -L_{q1} \nabla \mu_1 - L_{qq} \nabla \ln T \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

となる。ここで $J_1 J_q$ は成分 1 および熱の流れ、 μ_1 は成分 1 のケミカルポテンシャル、 $L_{11} L_{1q} L_{q1} L_{qq}$ は現象論係数と呼ばれる定数である。特に L_{1q} 、 L_{q1} は交叉係数とも呼ばれ熱の流れ J_q と成分の流れ J_1 との間の相互作用の大きさを表す。またこの係数の間には

$$L_{q1} = L_{1q} \quad (10)$$

という、Onsager の相反定理が成立する⁽¹²⁾。これらの現象論係数は、成分 1 のトレーサー拡散係数、熱伝導度および Soret 係数が測定されていればすべて計算によって求めることができる⁽³⁵⁾。

(2) 熔融塩および液体スラグの熱拡散について

熔融塩の熱拡散の研究例も古く 1943 年広田ら⁽³⁶⁾が、 $\text{KNO}_3\text{-AgNO}_3$ を用いて実験を行い、 KNO_3 が高温側に AgNO_3 が低温側に向って移動することを見出している。その後 Gustafsson ら⁽³⁷⁾が種々の 2 元系熔融塩を用いて実験を行い、いずれの場合においても軽い方の成分が高温側に、重い方の成分が低温側に向って移動することを見出している。このような熔融塩における Soret 係数の大きさは約 10^{-3} K^{-1} の大きさであり液体金属の場合とほぼ同じである。

図 9 は右京、後藤⁽³⁸⁾によって測定された $40\text{CaO-}40\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3$ (質量%) スラグ中の Fe_2O_3 、 TiO_2 、 MnO 、 P_2O_5 の熱拡散の実験結果を示したものである。彼らは所定の組成のスラグを内径 4 mm、長さ 50 mm の高純度アルミナ管に入れ、図 7 に示したのとは同様の装置を用いて、熱拡散を行なわせた。スラグは反応性が強いために約 10.8 ks (3 h) の拡散を行なった。この場合系は 4 元系にもなり非常に複雑であるが、式 (2) のように、Soret 係数をこの場合にも用いると、それぞれの微量成

図 9 液体 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (質量%比 4 : 4 : 2) 中に添加した各種酸化物の熱拡散測定結果。

分の Soret 係数の絶対値は 10^{-3} K^{-1} の大きさに、液体金属や溶融の場合とほぼ同じである。

4. 熱起電力の測定例

2 種類の金属を接触させて温度差を与えると起電力が発生する。この現象は 1822 年 Seebeck によって発見され、その後数多くの金属や合金について測定されており、その物質の構造との関連についても詳しく議論されている⁽¹¹⁾。この現象は我々が温度測定の際に用いる熱電対の基礎原理でもあり、また半導体のような場合、p 型では高温側が正、n 型では負に帯電することからしばしば物質の電導のための多数キャリアが何であるかを調べる手段として用いられている。

図 10 は、熱起電力を測定するための模式図である。この時測定される全熱電能[†] φ_{tot} は試料の熱電能 φ_s 、用いた導線の熱電能 φ_M 、および界面の反応による熱電能 φ_{rea} の和で表わされる。

すなわち

$$\varphi_{\text{tot}} = \varphi_s + \varphi_M + \varphi_{\text{rea}} \quad (11)$$

(金属が導線として用いられた場合、 φ_M は φ_s 、 φ_{rea} に比べてはるかに小さい場合が多い) 従って測定される φ_{tot} から φ_{rea} 、 φ_M を差し引くことによって φ_s を求めることができる。そのためにも界面でどのような反応が生じているかを正確に知らねばならない。例えば $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ の熱起電力の測定においては、発生する熱起電力の大部分は φ_{rea} によって占められているという報告もある⁽³⁹⁾。Brizov ら⁽⁵⁾は、前述のように Pt 電極を用いて液体 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ の熱起電力を測定し得られた結果を酸素イオンの活量を用いて説明している。しかしながら彼らの場合、 φ_{rea} に対する評価が全くなされていないという欠点がある。

このような条件をよく満足させることができるのは、電子伝導性の融体 (例えば FeS 、 Cu_2S 等) や溶融塩の場合である。Derge ら⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾は、種々の硫化物融体の熱起電力を測定しているが、その時測定される熱起電力 φ_{tot} は式 (5) を用いると次のように書ける。

図 10 熱起電力測定のための模式図。

[†] 熱電能とは、測定される熱起電力をその温度差で割った値として定義される。

$$\varphi_{\text{tot}} = \int_{T_0}^T \left(S_e^{(M)} + \frac{Q_e^{(M)}}{T} \right) dT + \int_{T_0}^T \left(S_e^{(S)} + \frac{Q_e^{(S)}}{T} \right) dT \quad (12)$$

$$= \varphi_M + \varphi_S$$

ここで、(M), (S) は導線および試料を示している。また φ_M, φ_S はそれぞれ導線、試料の絶対熱電能とも呼ばれている。硫化物融体の場合 φ_S の大きさはその組成によって大きく異なるが約 300 $\mu\text{V/K}$ 以内の値を有している。また熔融塩を用いた実験例は数多くあり Pitzer⁽⁴²⁾ によってまとめられている。

ここでは 1968 年、Emi と Shimoji⁽⁴³⁾ によって行なわれた実験について述べる。彼らは、学問的にもまた鉄鋼製錬においても極めて重要な液体酸化鉄系スラグの熱起電力を測定した。

酸化鉄は反応性が非常に強く適当な保持容器が存在しないため、彼らは電極の間に Fe_xO の試料を吊すことによって容器を用いなくても済むように工夫をした。また電極に鉄を用いることによって電極反応の評価ができるようにした。得られた熱電能の大きさはその温度あるいは組成によって異なり、純粋な FeO の場合、その融点付近を境にして熱電能の符号が逆転するいわゆる p-n 遷移が生ずることを見出している。さらにこれらの結果から、純粋な FeO の場合、電流のキャリアを正孔であると考え、その正孔の輸送熱と電導度の測定から得られる正孔の移動の活性化熱がほぼ一致する。

彼らの実験はそれ以前の実験に比べてはるかに独創的である。しかしながら試料を電極の間に吊すため、電極間距離が極めて短く、しかも温度測定はそのそばに置いた熱電対で測定している。従って測定された温度が実際の試料の温度であるかどうかの疑問が残る今後の課題である。

このようなイオン性物質の熱起電力の測定結果を評価する時に、イオンの部分モルエントロピーという量が現われる。この量は Pitzer⁽⁴²⁾, Wagner⁽¹⁷⁾ も述べているように直接測定するのは不可能であり、推定せざるを得ない。

最近筆者は図 3 に示すような測定セルを用いて高温における液体 PbO-SiO_2 系や液体 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の熱起電力を測定した。図 11 と図 12 はその結果であり白丸のプロットと実線は測定された全熱電能 (mV/K) を示す。この実測される全熱電能から白金電極の絶対熱電能と正味の電池反応による φ_{rea} をさし引くと鎖線のような液体酸化物そのものの絶対熱電能が測定される。このように最近液体酸化物の絶対熱起電力の測定例も報告されるようになってきた。

なお、図 11 と 12 において図 3 のセルの高温側がプラス極になった。

図 11 液体 PbO-SiO_2 系の全熱電能(丸プロット)と絶対熱電能。

図 12 液体 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の全熱電能(白丸プロット)と絶対熱起電力。

5. 結 言

この報告で上に記したような熱拡散や熱起電力は、現象そのものとして研究者の好奇心をそそるが、また一方においては、原子炉燃料の被覆管の水素化物析出による破壊⁽⁴⁴⁾や温度勾配下での金属の酸化⁽⁴⁵⁾や大きな温度勾配下での合金の凝固⁽⁴⁶⁾などにおいて重要な意味をもっている。

また本報告においては、あくまで高温融体中の熱拡散と熱起電力の実測を中心にまとめたので、その線形式による理論的とりあつかいは割愛した。これについては文献⁽⁴⁷⁾を参照されたい。

文 献

- (1) C.Ludwig : Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Math-Naturw., **20** (1856), 539.
- (2) Ch.Soret : Arch. de Genève, **3** (1879), 48.
- (3) S.Chapman and F.W.Dootson : Phil. Mag., **33** (1917), 248.
- (4) M.Ballay : Rev. Mét., (Paris), **25** (1928), 427.
- (5) A.F.Brizov and V.I.Zedumin : *The Structure of Glass*, (1965).
- (6) R.A.Oriani : J.Phys. Chem. Solids, **30** (1969), 339.
- (7) S.Chapman and T.G.Cowling : *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, Cambridge, (1952).
- (8) W.Jost : *Diffusion*, Academic Press, (1960).

- (9) A.R.Allnatt and A.V.Chadwick : Chem. Rev., **67** (1967), 681.
- (10) J.Dupury : *Physics of Electrolytes, Vol. 2*, Academic Press, (1972).
- (11) R.R.Heikes and R.W.Ure : *Thermoelectricity*, Interscience, (1961).
- (12) S.R.De Groot : *Thermodynamics of Irreversible Process*, North-Holland Publishing Company, (1951).
- (13) D.D.Fitts : *Non Equilibrium Thermodynamics*, McGraw Hill Corp., (1962).
- (14) I.Prigogine : *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, John Wiley & Sons, (1955).
- (15) A.Katclalsky and P.F.Curran : *Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics*, Harvard Univ. Press, (1965).
- (16) E.D.Eastman : J. Amer. Chem. Soc., **48** (1926), 1482.
- (17) C.Wagner : Ann. Physik, **3** (1929), 629.
- (18) 川上 進 : 日本金属学会誌, **15B** (1951), 528.
- (19) 川上 進 : 日本金属学会誌, **17** (1953), 59.
- (20) 川上 進 : 日本金属学会誌, **17** (1953), 309.
- (21) 川上 進 : 日本金属学会誌, **17** (1953), 620.
- (22) F.R.Winter and H.G.Drickamer : J. Phys. Chem., **59** (1955), 1229.
- (23) A.Lodding and P.Thenquist : Z. Naturforschg, **21a** (1966), 857.
- (24) B.N.Bhat and R.A.Swalin : Z. Naturforschg, **26a** (1971), 45.
- (25) B.N.Bhat and R.A.Swalin : Acta Met., **20** (1972), 1387.
- (26) S.P.Muraka, T.Y.Kim, M.Y.Hsieh and R.A.Swalin : Acta Met., **22** (1974), 185.
- (27) B.N.Bhat and R.A.Swalin : Scripta Met., **6** (1972), 523.
- (28) J.L.Blough, P.L.Olsen and D.A.Rigney : Mat. Sci. Eng., **11** (1973), 73.
- (29) M.Gerl : J. Phys. Chem. Solids, **28** (1967), 725.
- (30) M.Gerl : Z. Naturforschg, **26a** (1971), 1.
- (31) R.G.Ward : Trans. Met. Soc. AIME, **227** (1963), 102.
- (32) Y.Wanibe and H.Sakao : Arch. Eisenhüttenw., **44** (1973), 579.
- (33) 二間瀬光一郎, 右京良雄, 後藤和弘 : 鉄と鋼, **65** (1979), S682, 同じく **68** (1982), 1987.
- (34) 大塚伸也 : 工学博士論文, 大阪大学, (1979).
- (35) K.S.Goto, K.Nagata and Y.Ukyo : Canadian Met. Quat., **20** (1981), 117.
- (36) 広田鋼蔵, 松永 勇, 田中泰夫 : 日本化学会誌, **64** (1943), 811.
- (37) S.Gustafsson : Z. Naturforschg, **18a** (1963), 949.
- (38) 右京良雄, 後藤和弘 : 鉄と鋼, **66** (1980), S777. 同じく **69** (1983), 67.
- (39) K.S.Goto, T.Ito and M.Someno : Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), 1662.
- (40) E.A.Dancy and G.J.Derge : Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 1645.
- (41) E.A.Dancy and G.J.Derge : Trans. Met. Soc. AIME, **227** (1963), 1034.
- (42) K.S.Pitzer : J. Phys. Chem., **65** (1961), 147.
- (43) T.Emi and M.Shimoji : Acta Met., **16** (1968), 1093.
- (44) 諸住正太郎 : 日本金属学会会報, **6** (1967), 3.
- (45) D.M.Glover : Corrosion Sci., **20** (1980), 1185.
- (46) R.E.Jesse : J. Crystal. Growth., **5** (1969), 132.
- (47) 右京良雄, 後藤和弘 : 鉄と鋼, **68** (1982), 1971.

<新刊案内>

アルミニウムハンドブック (第2版)

(社) 軽金属協会編

本書は昭和53年に軽金属圧延工業会より初版として刊行されたものの改訂増補版である。初版刊行後展伸材・鋳物の両部門でJISの改正があったのを機に、その後の技術進歩をふまえて改訂したとある。

僅か1世紀にも満たない歴史でありながら、鉄鋼につぐ金属材料としての地位を確立したアルミニウム工業の発展の経緯は驚異的である。現在業界は不況という苦難の道を歩んでいるが、わが国のアルミニウム工業は生産で世界で第4位、消費で第3位にランクづけされている。かかる背景のもとに、本書は業界の実務に精通した専門家達によって共同執筆、編纂されたものである。その内容はアルミニウム産業や一般的性質についての概説にはじまり、合金成分のJIS規格、選定指針、物理的性質、機械的性質、化学的性質をまと

めたあと実用面に入り、形状と製作範囲、構造設計、押出型材、保管、成形加工、切削加工、接合、表面処理、カラーアルミ、鍛造、箔、鋳物と続き、そして付表として板・管・棒・線の寸法と重量や換算表、さらに付録として各国の合金呼称対照やJIS抜萃を掲載している。

以上のように飽くまで現場技術についてのハンドブックであるが、工業材料としてのアルミニウムの現状を知るための参考資料としても役立つだろう。苦境にあるアルミニウム業界であるが、本書の刊行を社とし、回生発展を切に念じたい。(O.I.)

【A4判 337頁 1982年 非会員 3,500円(送料別) 軽金属協会・軽金属学会員 2,800円(送料別) (社)軽金属協会】