

気体圧媒体を用いた高圧下断熱型熱量計

精密な熱容量測定は従来常圧下で行なわれてきましたが、相転移現象などをより詳細に解明するためには、高圧下熱測定が重要なことは言うまでもありません。我々は数年前、3-メチルペンタン液体を圧媒体とした高圧熱量計を試作し、本レポートのNo. 1にも既に記載しました。その装置は200 MPaまでの圧力下で測定し得る断熱型熱量計としては最初のものであ

り、精密な熱容量測定とともに、体積の同時測定も可能とする点で画期的な装置です。しかし、残念なことは、3-メチルペンタンを圧媒体として用いているために、測定対象物質が圧媒体に不溶なイオン性結晶に限られ、さらに圧媒体自身の固化あるいは気化のために、測定温度域が80~320 Kに限られることです。このため、高圧下で興味深い挙動を示す分子性結晶の測定が困難となり、極低温までの熱容量データを必要とする絶対エントロピーの議論も困難です。この欠点を克服する目的で試作したのがヘリウム気体を圧媒体として用いた本装置です。しかし、ヘリウム気体を用いることにより、低温側測定温度域は拡大しますが、反面、圧力シールは一層困難となり、また気体の熱膨張係数は非常に大きく、測定時により微妙な圧力制御を必要とします。

図1にクライオスタットの断面図を示します。低温を得るために、外筒Jの外には液体窒素 Dewar をかぶせ、さらにF1から液体水素を導入し、F2から強制排気することにより約12 Kまで冷却可能です。測定時には断熱条件を達成するために、内筒L内および外筒J内の空間はC, Dから別々に排気し、 10^{-4} Paの真空中に保持します。M, S, T, Uの4つの断熱シールド、(内空間を完全に排気した)液体窒素溜めNに加え、(クライオスタット中央部を通り、試料容器Rに達する)ステンレス製高圧チューブA1, A2, A3, A4も温度制御します。

試料容器部を拡大した断面図が図2です。容器は質量約700 g、内容積26.3 cm³を持つ銅ベリリウム合金製で、圧力シールはすべて金属間線接触により行なっています。試料はプラグE1を容器から切り離すことによりE2の中央部孔より導入します。この方式を用いますと、従来のブリッジマン方式と比較して、試料の交換が簡便であり、パッキングによる内容積のあいまいさがありません。圧力漏れも現在のところ250 MPaの圧力まで観測されていません。G

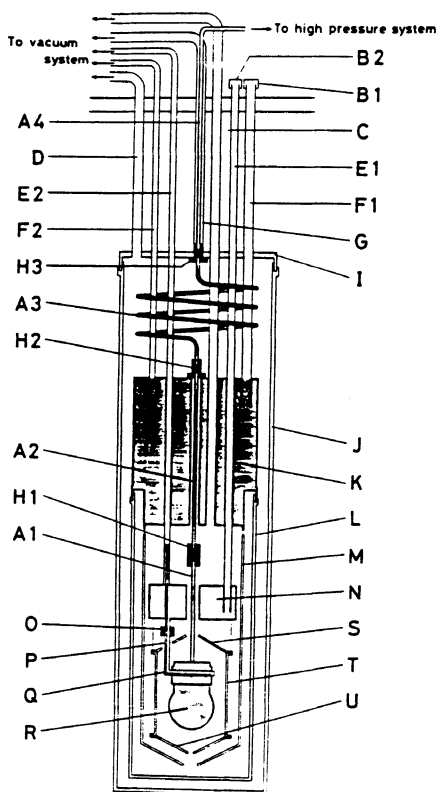


Fig. 1 Schematic drawing of a cryostat. (A) High-pressure tubes; (B) caps; (C), (D), (G) pumping tubes; (E) liquid nitrogen inlet and outlet; (F) liquid hydrogen inlet and outlet; (H) couplings; (I), (J) outer vacuum jacket; (K) liquid hydrogen tank; (L) inner vacuum jacket; (M) outer adiabatic shield; (N) liquid nitrogen tank; (O) joint; (P) transfer tube; (Q) cooling ring; (R) calorimeter cell; (S), (T), (U) inner adiabatic shields.

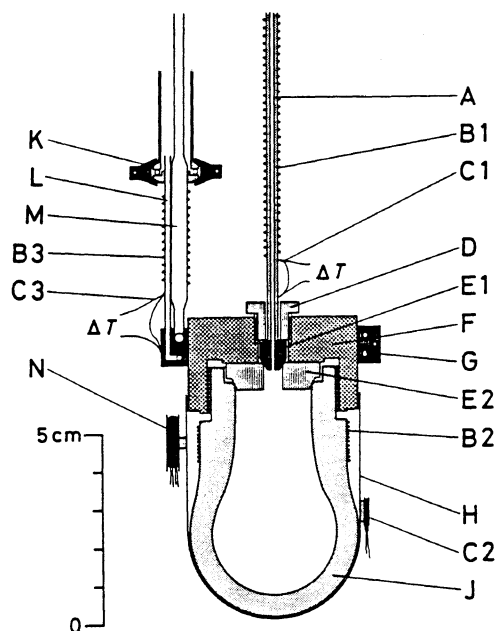


Fig. 2 Sectional drawing of a calorimeter cell.
(A) High-pressure tube; (B) heater wire; (C) thermocouple; (D) gland nut; (E) plug; (F) gland lid; (G) cooling ring; (H) cell cover; (J) body; (K) joint; (L) liquid nitrogen inlet; (M) liquid nitrogen outlet.

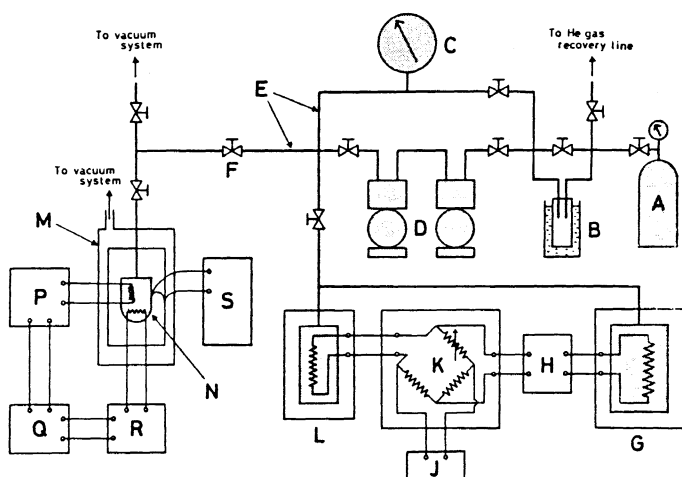


Fig. 3 Block diagram of a high-pressure calorimetric system.
(A) Helium tant; (B) cold trap; (C) Heise gauge; (D) NOVA SWISS compressor; (E) high-pressure tube (F) valve; (G) helium gas reservoir; (H) regulator; (J) battery; (K) Wheatstone bridge; (L) Manganin gauge; (M) cryostat; (N) calorimeter cell; (P) ASL automatic resistance bridge; (Q) computer; (R) power supply and measuring system.

はジョイントKで取りはずし可能な試料容器冷却用リングです。クライオスタット内の温度を下げる際、試料の蒸気圧が高く、高压チューブ内への試料の凝縮が懸念される場合、リングG内に導入管Lを通じて液体窒素を導入し、容器のみを冷却することが可能です。熱容量測定時にはリングGと導入管Lの間をその内空間を真空に保った状態で断熱制御します。

図3は本装置全体のブロック図です。右上に圧力発生系、左にクライオスタットおよび測定系があり、右下に圧力制御系があります。ポンプAのヘリウム気体に含まれる水分等の不純物を液体窒素温度にあるBで取り除き、2台のダイヤフラム式圧縮機Dにより加圧します。圧力制御は基本的には前装置と同様の方式によりますが、マンガニンゲージLおよびホイートストンブリッジKの温度をより精密に制御するとともに、制御回路HにはPID方式などを導入することにより試料容器内の圧力を1 kPa以内に制御しています。測定系にはコンピューターQを導入することにより、温度および供給したジュール熱測定の自動化を行なうのみならず、多数回測定とその平均化を通じて温度測定の精度を従来より格段に向上しています。

手始めに空の試料容器を測定したところ、30 K以上では0.01%以内のばらつきで熱容量が得られました。試料の熱容量が容器のそのの十分の一程度であることを考慮しても、通常の熱量計と同程度0.1~0.2%の精度で測定が可能であることを示しています。

複雑な装置の製作に当っては、本学工作センターの長時間にわたる御協力を戴きました。この場を借りて深く感謝致します。また、その完成には院生山室修君の大いなる協力を得ました。

参考文献

小國正晴, 山室修, 松尾隆祐, 菅 宏,
第20回熱測定討論会 (大阪), Pa-04
(1984).