

高圧下熱・体積同時測定装置の開発

物質の安定性を支配するギブズエネルギーを温度と圧力の関数として得ることは、種々の物性研究において非常に重要です。これを実験的に決定するためには、温度と圧力をパラメーターとしてエンタルピーと体積の両方を測定する必要があります。さらに、興味のある現象が熱履歴に影響される場合やガラス転移などの緩和現象の研究には、それらの同時測定が望まれます。我々のグループは過去にエンタルピー・体積を同時測定できる高圧断熱型熱量計を開発しました（本レポートNo.1 参照）。この熱量計は、初めて圧力一定条件での精密熱容量測定（精度 0.5 %）を可能にするなど画期的な装置でしたが、体積測定の精度（0.01 %）が不足しているため、ガラス転移での緩和現象のような微小な変化が問題になる研究には使えませんでした。今回、我々は 0-100 MPa の圧力範囲、80-380 K の温度範囲で測定可能な高圧下熱・体積同時測定装置を新たに試作しました。この装置の設計にあたっては、エンタルピー測定および圧力制御方法については、以前開発した高圧断熱型熱量計で確立された方法を踏襲しました。一方、体積測定方法については抜本的に改良を加え、測定精度の向上を目指しました。

図 1 にクライオスタット部分の概略図を示します。試料容器 N の冷却は、冷媒（液体窒素または水）をデュワー瓶 Q に満たし、真空ジャケット P 内に He 気体を導入することで行います。測定中は、試料容器 N を断熱状態にするため、P 内を排気管 D から拡散ポンプで排気し、さらに内側断熱壁 M、外側断熱壁 J、サーマルアンカー G 2、圧媒体伝達管 C 1 - C 3、圧媒体伝達管用断熱壁 E を温度制御します。試料の加圧は、外部の高圧系から C 1 - C 3 を通じて N 内に液体の圧媒体を送り込むことで行います。高圧系は以前開発した装置と同じ構造をもち、10 kPa の精度で圧力制御が可能です。

図 2 は試料容器の断面図です。円筒形の試料容器胴体 F の両端をプラグ E 1 - E 3 とグラン

ドナット D 1 - D 3 でふたをした構造です。材質は高い熱伝導性と機械的強度をもつ Cu-Be 合金です。試料容器は耐圧性を持たせるためかなり肉厚（約 2 mm）になっており、重量は約 650 g です。容器内はリン青銅製ベローズ H により分離されており、試料は試料室 M（約 21 cc）に圧媒体（試料に適するものを随時選択）

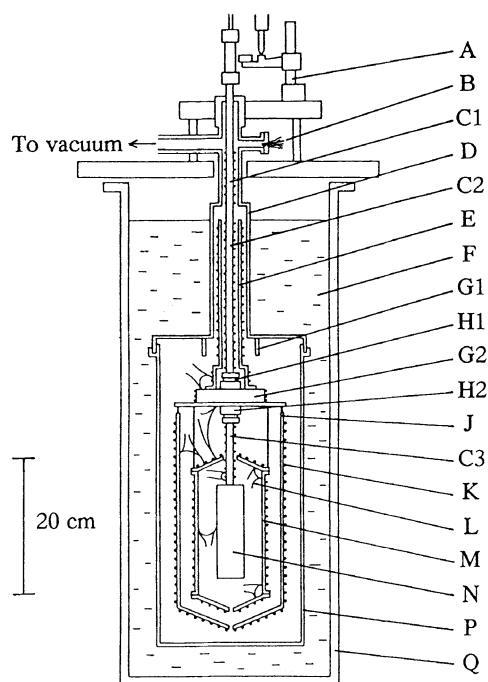


Fig.1 Schematic drawing of the cryostat. (A) Volume measurement system, (B) flange for lead wires, (C) pressure transmitting tubes, (D) pumping tube, (E) adiabatic shield for the tube C2, (F) refrigerant, (G) thermal anchors, (H) couplings, (J) outer adiabatic shield, (K) heater wires, (L) thermocouples, (M) inner adiabatic shield, (N) sample cell, (P) vacuum jacket, (Q) Dewar flask.

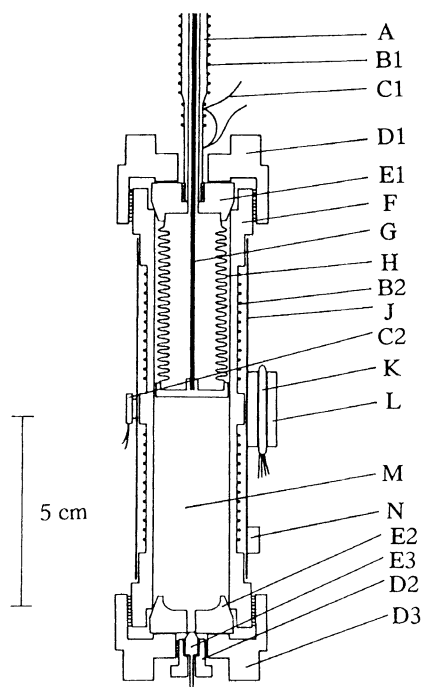


Fig.2 Sectional drawing of the sample cell. (A) Pressure transmitting tube, (B) heater wires, (C) thermocouples, (D) gland nuts, (E) plugs, (F) main body of the cell, (G) displacement transmitting rod, (H) bellows, (J) cell cover, (K) Rh-Fe resistance thermometer, (L) thermometer holder, (M) sample room, (N) thermal anchor.

と共に封入されます。試料に体積変化が生じると、ベローズが内外に圧力差を生じないように伸縮し、それが伝達棒 G によってクライオスタット上部の変位測定器 (図1の A) に伝えられます。温度測定は Rh-Fe 抵抗温度計 K により、熱容量測定のためのジュール熱供給はヒーター線 B 2 により行います。

図3は変位測定器の拡大図です。ベローズから伸びた伝達棒 J の先端には強力な磁石 F が取り付けられています。この磁石の位置を測定してベローズの変位量を求め、これをベローズの断面積等のデータを使って試料体積に変換します。磁石位置の測定にはマグネセンサー G

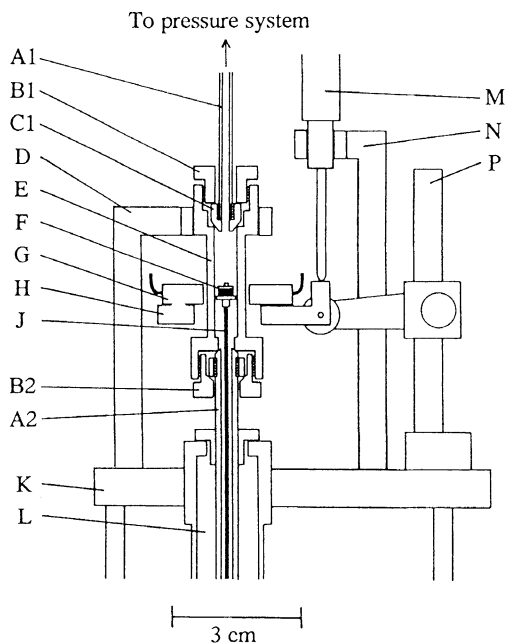


Fig.3 Schematic drawing of the volume measurement system.

(A) Pressure transmitting tubes, (B) gland nuts, (C) plug, (D) supporting arm, (E) diamagnetic cylinder, (F) magnet, (G) Magnesensors, (H) Magnesensor holder, (J) displacement transmitting rod, (K) volume measurement stage, (L) cryostat, (M) Magnescale, (N) Magnescale holder, (P) cathetometer.

(分解能 10 nm) およびマグネスケール M (分解能 $1\mu\text{m}$) を使います。マグネセンサーはおよそ 0.2 mm の範囲でセンサーと磁石の上下方向のずれに比例した電圧を発生させます。このマグネセンサーは支持台 H に固定されており、カセットメーター P のダイヤルを調節することによって上下に移動させることができます。支持台の高さはマグネスケールにより測定できます。実際の変位量測定は、変位量の大きな場合にはマグネセンサーをゼロ点検出器として用い、マグネスケールの精度で行います (低分解能モード)。一方、変位量の小さい場合はカセットメー

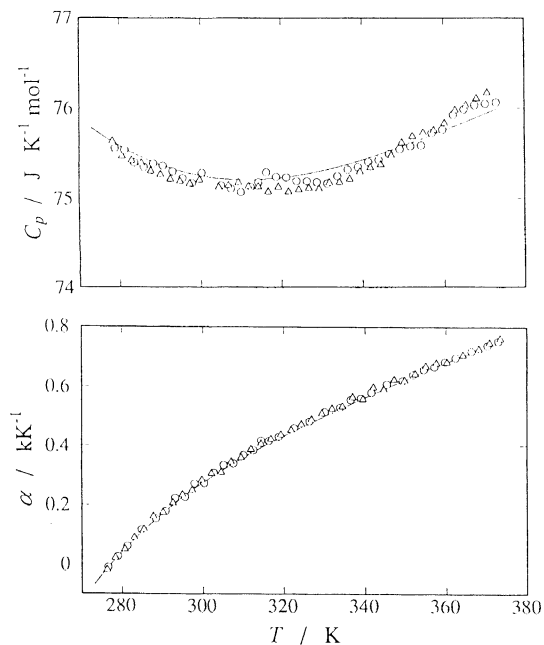


Fig.4 Molar heat capacities (upper) and thermal expansivities (lower) of water. $\circ$ and $\triangle$ denote the data in series 1 and 2, respectively. The solid lines represent the literature smoothed curves.

ターを固定してマグネセンサーの出力電圧から変位量を決定します（高分解能モード）。

測定精度度を調べるため、正確な測定値がある水の熱容量と熱膨脹率を大気圧下で測定しました（体積測定は低分解能モードで行った）。その結果を図4に示します。今回の熱容量と熱膨脹率の測定値はそれぞれ0.2%以内と1%以内（373 K付近）の偏差（測定精度も同程度）で文献値（図中の実線）と一致しました。これらの値は、共にそれぞれを独立に測定したときの最高水準のデータに匹敵します。この測定において、ジュール熱供給後に試料容器が熱平衡に達するまでの約20分間、試料容器の温度がわずかに変化します。そこで、体積測定の高分解能モードの精度を確かめるために、この温度の微小変化に伴う体積変化を高分解能モードで追跡してみました。この時のマグネセンサー出

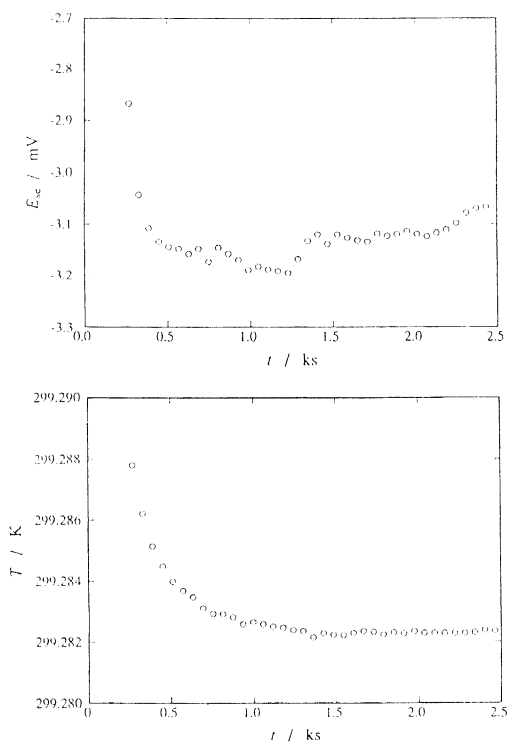


Fig.5 Output signal of Magnesensor (upper) and the temperature of the cell (lower) measured after the energy input for the heat capacity and volume measurement.

力と、同時にモニターした試料容器の温度の時間変化を図5に示します。図の横軸にはジュール熱供給終了時からの経過時間をとっています。この図より、温度測定の精度は約 $100 \mu\text{K}$ であることがわかります。一方、マグネセンサー出力の精度は約0.1 mVであることがわかります。これを体積測定の精度に直すと、およそ $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ （ $=10^{-5} \%$ ）になります。このような高精度での体積測定はこれまで体積測定専用の装置でも難しかったことで、今回の装置は緩和現象をはじめ様々な研究に威力を発揮すると期待できます。

本装置の作製にあたっては、本学工作センターの多大なるご協力を頂きました。この場を借りて深く感謝します。（高原周一）

参考文献

高原周一, 山室修, 石川真理子, 松尾隆祐,
菅 宏, 分子構造総合討論会 (東京), 4B10
(1994).
高原周一, 山室修, 松尾隆祐, 菅 宏, 第 30 回
熱測定討論会 (大阪), P26 (1994).