



高圧下定圧熱容量測定装置の開発

小国正晴*・菅

宏**

純物質の状態は2つの熱力学変数によって規定され、その条件の下でさまざまな量的、質的变化を示す。最も重要な変数は温度、および圧力であり、この2つの変数を変えた際の物性変化が最も盛んに研究されている。固体熱物性の分野でも、基本的性質の1つである熱容量測定は、他の諸分野における測定技術の発展と相補的に発展し、多くの現象の解明に資している。しかし、圧力をパラメータとした精密熱容量測定は開始されて日が浅く、多くの問題点をかかえている。最も標準的な方法は、室温で加圧した耐圧容器を高圧系から切り離し、クランプポンペの状態で熱量計に組入れて熱容量測定を行う方法である。当然、ポンペの内圧は温度と共に変化し、とくに測定試料が相変化を起こす場合には、相変化の進行と共に内圧が大幅に変化し、試料は相平衡曲線上で複雑な経路を辿ることを余儀なくされる。従って測定量がどういう条件下での値かということが不明瞭になり、熱力学的取扱いが困難となる。

高圧下で真に定圧熱容量測定を行うために試作したのが以下の装置である。同時に体積変化の測定をも行いうるよう工夫して情報を広げることを行った。設計に当たっては、均一加圧を行うため液媒体を用いて静水圧方式をとること、測定条件を厳密に規定するため圧力を常に所定値に保つこと、高精確度データを得るため常圧下で行われている断熱法を踏襲することを基本方針とした。高圧化に伴う重量増を極小にするため、試料容器(図1)は球形とした。耐圧性の秀れたベリリウム銅製の容器本体Dと圧力受

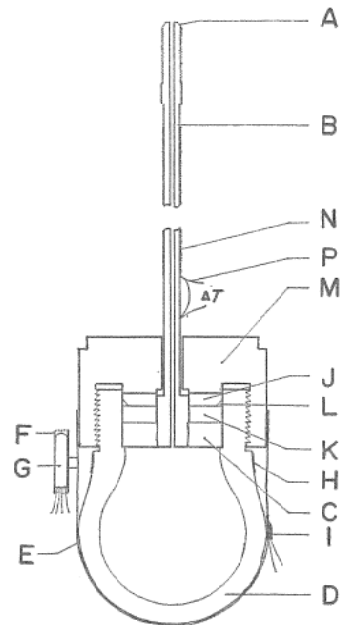


図1 高圧カロリメータ試料容器

けぶたMのネジは円筒部の内厚を最少にするため、のこ刃ネジが工夫された。圧媒体の漏れを防ぐため、ステンレス製高圧プラグC、テフロンパッキングK、銅製飛び出しリングLなどを利用したブリッジマン方式のシールが採用されている。白金抵抗温度計Gの固定と共にヒーターHからの熱放射を防ぐため、容器本体は銅製カバーEで包まれている。加圧は圧力伝達管Bを通して、3-メチルペンタンによって行われる。この部分からの熱伝導による熱交換が最も大きく確度に影響を及ぼすので、圧力伝達管の温度制御は厳密に行われる。

図2は試料容器をクライオスタットに組入れた状態である。試料容器は2重の断熱シールドB、Fによって囲まれ、測定中常に試料容器と同じ温度を保つよう制御される。Hは熱ステーションで、圧力伝達管および測定用リード線は凡てここで熱交換して試料容器と同じ温度になるよう、温度制御が施される。Nは圧力伝達管

*小国正晴 (Masaharu OGUNI), 米国留学中, 理博, 固体熱物性

**菅 宏 (Hiroshi SUGA), 大阪大学, 理学部, 化学熱学実験施設, 教授, 理博, 固体熱物性

のカップリングで、試料交換の際に取外しが行われる。装置全体は液体チッ素で囲まれ、断熱性を高めるため高真空に排気される。温度測定は AΣA 社製交流ブリッジを用いて行われ、 5×10^{-5} K の分解能で測定される。供給ジュール熱は DVM とタイマーによって求められ、 $\pm 0.05\%$ の精度で計算される。

図3は加圧系統図を模式的に示したものである。Aは高圧発生装置で、その圧力は Heise ゲージGでよみとられる。Lは変位計で、これより試料側は3-メチルペンタンが、圧力発生側はケロシンが、それぞれ圧力伝達液として使

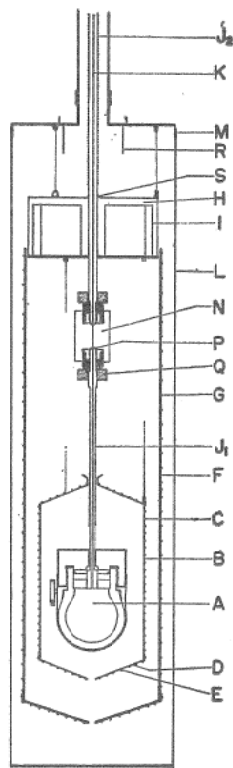


図2 高圧カロリメータ

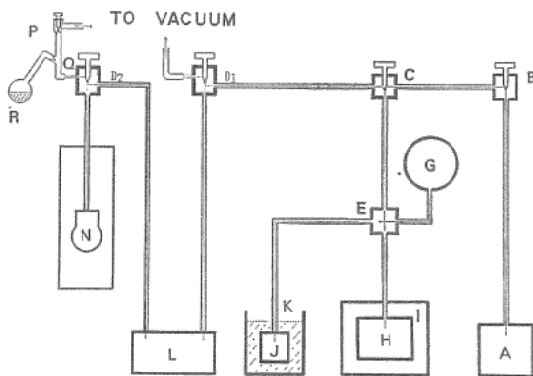


図3 圧力発生および圧力制御系統図

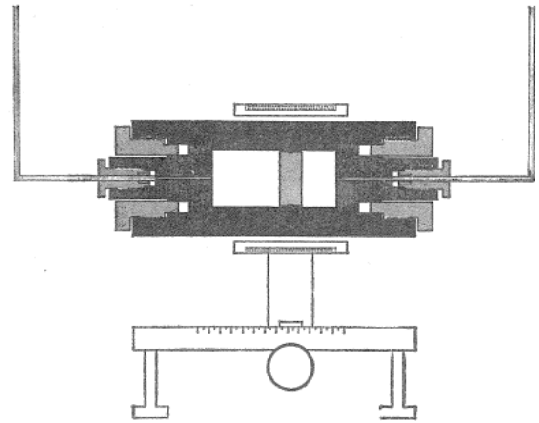


図4 変位計

われている。加圧後はバルブBを閉じ、測定系内の圧力変動はマンガニンゲージJの抵抗変化によって検出される。ホイートストンブリッジを用いて、設定値からの圧力変動を電気信号として取り出し、電圧増巾を行ったのち、ケロシン溜めH内のヒーター電流の制御に用いる。すなわち、試料容器内の温度変化に基づく圧力変動が、圧媒体の熱膨脹（または収縮）によって補償されるフィードバックシステムで圧力制御を行う方式で、応答速度も早く、150 MPa の圧力下で ± 100 kPa 以内の精度で測定全温度域(100~300K)にわたり、自動的に定圧に保つことが可能である。

変位計の模式図を図4に示す。これは内径1 cmのスチレンス製ピストンと、高い透磁率をもつパーマロイ製のコアで作られており、コアは“O”リングによってピストン内を自由に動きうるよう作られている。試料の膨脹によってコアの位置は変位するので、ピストンの外側に巻かれた差動トランスの誘起電圧を常に零に保つようコイルの位置を平行移動し、その位置をカセットメータで $10\mu\text{m}$ の精度でよみとることにより、試料の体積変化を精密に求めることができる。装置全体は $\pm 0.2^\circ\text{C}$ に保たれた恒温室に入れられる。

熱容量測定は断続加熱方式によって行われる。すなわち、熱平衡状態にある系に一定量の電気エネルギーを供給し、試料温度が再び均一化するのを俟ってその温度を測定するという操作を繰返す方式である。連続加熱方式に較べて当然、測定時間が長くなるが、試料の熱平衡

を確認しうる利点がある。始めに圧媒体としての3-メチルペンタンのみを試料容器に真空蒸留し、101 kPa, および109 MPa の定圧力下における熱容量, 体積をそれぞれ測定し, 定圧モル熱容量 C_p , 分子容 V , 熱膨脹率などの熱力学諸量を算出した。この際, 試料の一部は温度変化に伴って試料容器から圧力伝達管を通して系外に去るので, モルの計算の際に補正が施されている。

次に, 高圧下での物性測定が比較的行われている臭化アンモニウム結晶を試料として選び, その熱力学諸性質を測定した。紫外吸収スペクトルの測定から, NH_4Br は3-メチルペンタンに殆んど溶解しないことが確かめられたが, 一般に圧媒体と試料との相互作用を避けるため, 今後は高分子膜, または金属膜で試料をシールすることを検討中である。図5はその測定結果で, C_p が左のスケールに, V が右のスケールに, それぞれ数値が示されている。大気圧 (~ 100 kPa) 下では NH_4Br 結晶は低温で秩序立方晶であるが, 107.5Kに達すると秩序正方晶となり, 更に温度が上って235.0Kに到ると無秩序立方晶となる。ここで, 秩序, または無秩序というのは, NH_4^+ イオンの配向に関するものである。低温側相転移では体積増加が, 高温側相転移では逆に体積減少が明瞭に認められる。これを109 MPa に加圧した状態では, 低温側相転移は高温側に, 高温側相転移は低温側に, それぞれ移動する。この2つの転移点は圧力と共に次第に接近し, 3重点に達すると, 秩序立方晶から無秩序立方晶への直接的变化が起こるようになる。3重点圧の低い ND_4Br 結晶 (約66 MPa) を試料として, 3重点近傍での相転移挙動を熱容量, 熱膨脹の両側面から目

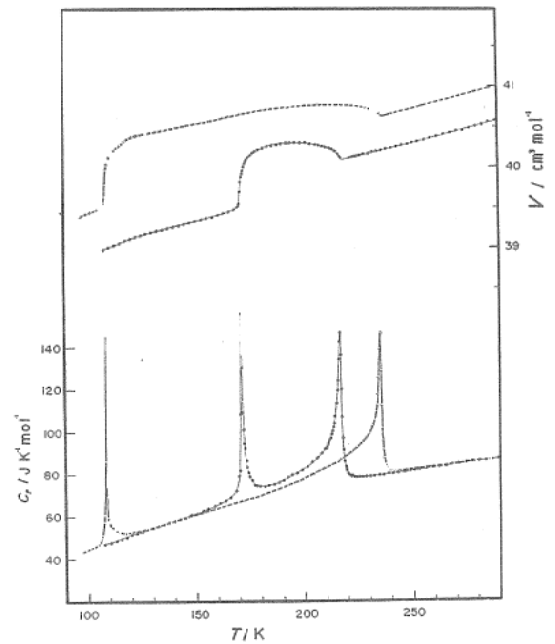


図5 NH_4Br 結晶の常圧下および高圧下 (109 MPa) における熱容量およびモル体積

下測定中である。

この装置によって, 単に高圧下での熱容量測定が可能となったに止まらず, 純物質のギブズエネルギー曲面を実験的に決定することが可能となった。すなわち, ギブズエネルギー G の微係数 $(\partial G/\partial T)_p = -S$, $(\partial G/\partial p)_T = V$ の関係式を使えば, 実測の V , および C_p から G 曲面が算出されることになり, これまで得られてきた1気圧下でのギブズエネルギー曲線に較べて熱力学知見が二次元的に拡がることになる。また, 高圧下での種々の臨界現象の実験的研究にも, 力を発揮するものと期待される。

本研究は関集三名誉教授の指導の下に, 松尾隆祐博士, 渡辺一生氏の協力を得て進められたものである。