

固体圧縮超高压示差熱分析のための 新しい Cell

針谷 有*

1. はじめに

固体圧縮超高压装置での示差熱分析(以後DTAとする)は、物質に固有の熱的性質の圧力依存性を研究する手段としての重要性はますます増大しつつある。圧力下における融点の測定、相転移境界の決定ばかりでなく、これらの転移を利用して高温・高压下での圧力の校正にも広くもちいられるようになってきている。しかし固体圧縮の超高压実験での試料室構成は、極端に制限されることが多い。そのため通常のDTA装置にみられるような試料配置、温度制御、測定系の熱電対配置などは異り、それぞれ特殊な方法をもちいなければならない。

普通のCell assemblyは、図1に示すとおりであるが、試料容器は極端に小さく、Carbon heaterによる加熱方式をとっているため、試料室近辺の等温帯の範囲は非常にせまく、測定試料と基準点の間の温度差が大きくなり、高温になるにしたがってその差がますます大きくなるため基準線がかなり急傾斜で観察される。そのため微小な反応ピークの検出は困難であるばかりでなく、時には経験的技術の心を要とする。

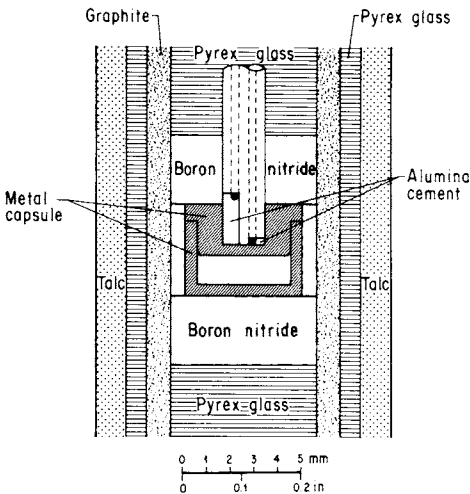


図1 固体圧縮超高压DTAのCell assembly

筆者のように珪酸塩鉱物の相平衡の研究をおこなって

いるものにとっては、反応ピークの検出の容易な融点の圧力依存性を決定するのに多く利用され、転移エネルギーの少ない物質の諸現象を理解するためには、Cell assemblyの改良が必要になってくる。

固体圧縮の超高压装置には、その目的に応じていろいろな型があるが、ここではPiston-Cylinder型の超高压装置のDTAについてCellの改良をおこない、ある程度良好な結果をえたので紹介する。

2. 一般的な固体圧縮超高压DTAのCell assembly

良いDTA装置として要求される条件は、(1) 試料、基準物質は熱的に等しい条件であること。(2) 昇温、降温速度は一定で再現性のよいこと。(3) 熱伝導のおくれによる熱量の欠損、温度分布の不均一性のないこと。(4) 示差熱電対の対称性と測温が感度よくおくれのないこと。(5) 試料部の均質性と炉内の温度分布等がある。一般的な超高压DTAのCellでは、(2)の項目はなんとか可能になるとしても、上記の条件は全くまっとうされていない。

試料周辺の圧力媒体物の材質、形状は目的によって諸々に変更はできるが、本質的には図1に示すようなCell assemblyを使用することが多い。まづ一番重要なCell内の温度分布をとりあげてみよう。図2は筆者によって測定された温度分布を、Cellの中心附近のみを明示したものである。図からあきらか温度勾配が非常に大きく、たとえば中心より3mm上方の点で1100℃で15~20℃低くなっている。Cell assemblyの制約から、DTA検出の複熱電対を独立して挿入せず、2対の熱電対をある間隔をおいて位置させ、試料に接触しているものを温度測定に、また片方を標準物質のためのものとし、両者の(+)あるいは(-)側をDTA測定熱電対としている。このため試料と基準物質(普通基準物質を使用しないで、圧力媒体物がそのまま標準物質となっている。)の間には大きい温度差がみられる。このために基準線が急傾斜をなすことは避けられず、また温度差を小さくするため両熱電対間の距離をできる限り小さくするため(図1では2mm)DTAのシグナルを大きくとらえることがますます困難となっ

* 北海道大学理学部：札幌市北区北10条西8丁目
Yu Hariya: Department of Geology and Mineralogy, Hokkaido University.

ている。

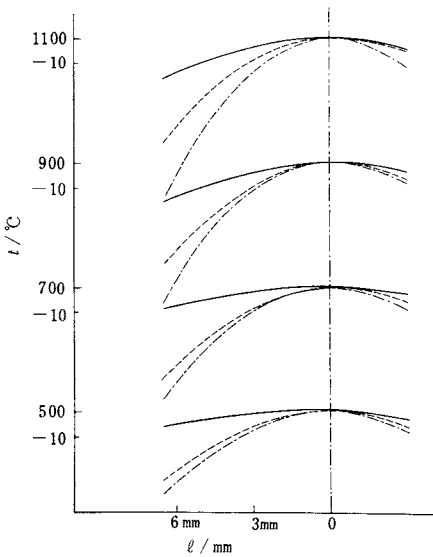


図2 Cell内の温度分布曲線
破線：一般的Cell，点線：新しいCell
実線：60mm高さのシリンダーを使用した
ときの新しいCell
 l ：中心線からの距離

また一般には昇温率を大きくとることによって、シグナルの検出を容易にする方法がとられるが、昇温、降温率の増大によってますます基準線の傾斜を急にする原因にもなっている。図3にその1例として KNO_3 の転移のDTA曲線を示した。

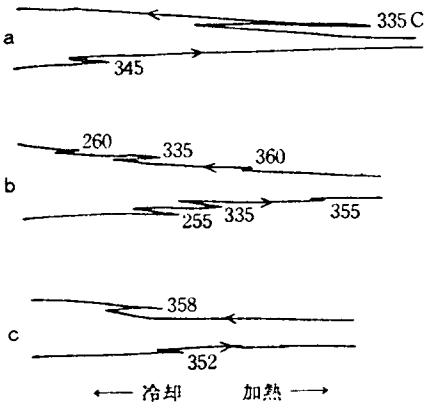


図3 KNO_3 のDTAシグナル
a 4Kb (I - L 転移)
b 11Kb (IV - III, III - V, V - L 転移)
c 14Kb (IV - V 転移)

超高压下では熱電対の起電力がかわることはよく知られた事実で、特にPt-PtRhの熱電対にその影響が大きい。そこで熱起電力の圧力効果の補正もおこなわなければな

らない。

3. 新しいCell assemblyによる温度勾配

上述のようにCell内の温度勾配が大きいきりばかりでなく、一般に使用されているPiston-Cylinder型超高压装置では温度分布が非対称的である。とくにDTAでは試料周辺、DTA検出の熱電対間で温度差のないことが要求される。そこで図4にしめすようなCell assemblyに改良し、上下方向ではCarbon plateを二枚対称的に配置し、その間をCarbon rodで連結させるように方法を取り、均熱部を大きくとる試みをおこなった。

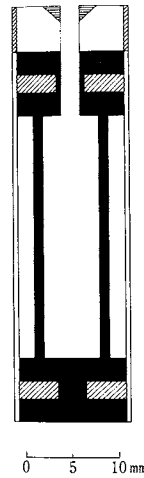


図4 超高压DTAのための新しいCell

この新しいCell assemblyによる温度勾配も図2のなかに示してある。この結果1100°Cで中心から3mmの位置での温度差を10°C以内におさえることが可能になったが、等温部の範囲は中心位置でいぜん小さい。Carbon heaterを長くすることによって均熱部を大きくすることは可能であるので、1cm長くとれる高さ60mmのcylinderを使用し温度分布を測定した結果は図2内に実線でしめしてある。熱電対間隔を3mmとすれば、1100°Cで温度差を5°C以内におさえることが可能になった。

このような改良はCell内の温度勾配をなるべく小さくするための工夫であって、DTA装置として要求される条件のほんの一部の、そしてまたある程度の改良にほかならない。それにしてもかなりの見通しがえられたので、具体例をつぎに示しておく

4. 新しいCellによるDTA曲線

測定方法は、ブロックダイアグラムで図5に示した。装置の都合上昇温・降温は手動で行っている。そのため基準線にみられるハンチングはさけられなかった。図3との比較のため試料は KNO_3 をもちい、銀のチューブに入れ、温度上昇率を30°C/minとしておこなった。固体圧縮の超高压DTAでは、再現性を良好にするのは全く困難なことである。多くのデータの中から比較的再現性のよいもののDTA曲線を、一般的Cellと改良型のCellとについて図6に示してある。

基準線の傾斜は図3と比較してかなり良く、これは温度上昇率を小さくすることによってある程度可能である。 KNO_3 は5Kbの圧力で図にみられるようにIV - III転移以
* 1Kb = 10^8 Pa

固体圧縮超高压示差熱分析のための新しいCell

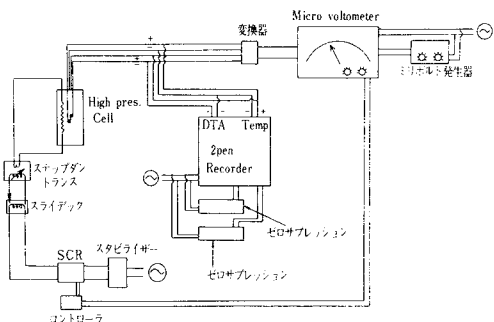


図5 超高压DTA測定のプロックダイアグラム

外にはこの温度範囲内には変態がないはずである。しかし一般的なCellを使用したDTA曲線は、あたかも多くの転移があるような曲線をあたえる。これはあきらかに昇温のハンチングが試料と基準点との大きな温度差に関与している現象で、新しいCellの場合にはよほど改善されている。また同じ感度、同じ熱電対位置で吸熱ピークは新しいCellの方がずっと効率よく検出されている。基準線の傾斜はむしろ急であるが、これは実験の昇温技術によってさらに改良されるであろう。図3のDTA曲線との比較から温度制御機構と、Cellの温度分布の改良によってさらに転移エネルギーの小さいシグナルの検出も可能になることは明らかであろう。

5. おわりに

超高压下におけるDTAは、転移や共融点の圧力効果、液相線の決定、高压下の相平衡関係など多方面にわたる

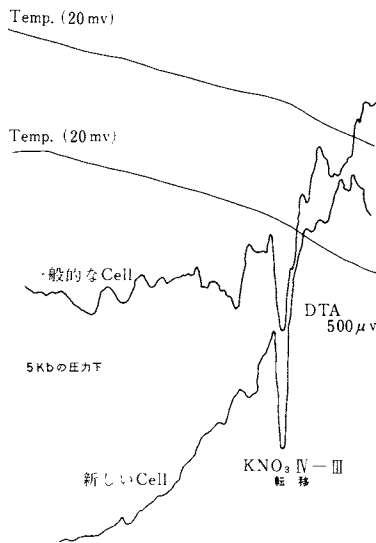


図6 KNO₃のIV - III転移のシグナル

高压下の諸現象を観測する手段としてすぐれている。Cell内の温度勾配のある程度の改良によって、よりよいDTA曲線をえることができる見通しのできた。新しいCellでは高温側でまだ問題点がないわけではないが、これからの技術の改良によって応用分野は大きくひろがってくるであろう。すでにα-quartz-β-quartzの転移、硫化鉄物の高压下の転移などの報告が最近おこなわれ、技術の改良とともに物質の超高压下での諸現象の解明に有力な手段となることはまちがいないであろう。

入 会 案 内

日本熱測定学会では、(i) 会誌「熱測定」の発行(年4回、会員無償配布)、(ii) 熱測定討論会の開催(年1回、参加費の会員割引)、(iii) 「熱・温度測定と熱分析」の発行(年1回、会員特価販売)、(iv) 熱測定セミナー、講習会の開催(会員割引)、(v) 米国、北米、ソ、英、仏、西独、北欧等の学会および国際学会組織(IUPAC, ICTA, CODATA等)

との交流を事業として行なっておりますほか、熱分析用語法作業グループ、電算機利用研究グループ、BTT情報収集作業グループ、熱分析共同測定作業グループなどの各研究グループを設けて、会員の便宜をはかっております。

入会を希望される方は、事務局に入会申込書がありますので御利用下さい。

会費(会計年度は10月1日より翌年9月30日)

正会員(個人) 年額 2,000円

維持会員(法人) " 10,000円(1口)以上

日本熱測定学会事務局 〒113 東京都文京区湯島1-5-31

第一金森ビル内 電話03-815-3988 振替東京110303