

可搬型密封セルを用いた低温三重点の実現

稲 葉 章*

Realization of Low Temperature Triple Point Using Transportable Sealed Cell

Akira Inaba

The use of a transportable sealed cell is illustrated in realization of the triple point at low temperatures. The long term, sample-to-sample, and run-to-run reproducibilities of the cells are discussed together with results obtained at the National Research Laboratory of Metrology.

1. はじめに

温度目盛は、水の三重点温度を 273.16K (0.01°C)としこれを基準として熱力学的に決定したいわゆる熱力学温度目盛が基本である。ここで温度定点としての“三重点”がすでに現われていることに注目しておきたい。さて、気体温度計はその熱力学的手法の代表的なものであるが、1mK以上の精度を得るには現在の計測技術をもってしてもかなりの困難さを伴う。のみならず感温部が大きいなどの理由から、その都度使用できるという意味での実用的な熱力学的温度計は、残念ながら現在のところまだ無い。そこで温度目盛の標準化に関する研究は、①いくつもの温度定点に対してできる限り熱力学的に正確な温度値を与える作業と、②各定点に与えられた温度値をもとに二次温度計を用いた実用温度目盛を作成する作業という二段構えで行なわれているのが現状である。いずれにしても純物質の沸点や三重点などの原理的に明確で、しかも実現精度の得やすいいわば標識としての温度定点が重要な役割を果たすことになる。

ここでは最近、国際的に実用化されつつある三重点を用いた“低温度定点の可搬化”について概説し、我々の研究室で得られたデータをあわせて紹介したい。なお、研究の過程で見いだされた三重点の興味深い挙動についても述べてみたい。

2. 温度標準における三重点の役割

室温以下 1381K までの低温度領域においては国際実用温度目盛 (IPTS-68)¹⁾ があって白金抵抗温度計を標準器として用いることになっており、これを表 1 に示す三重点 3 個と沸点 4 個の計 7 個の定点で校正する必要がある*1。ここで水の三重点を除く各定点に与えられた温度値には、目盛制定以前の測定で最も確からしいと思われた熱力学温度が採用されている。各国の主に国立研究所では、これらの定点で校正した白金抵抗温度計を、IPTS-68 に準拠した標準温度計としてこれまで供給してきたわけであるが、Compton と Ward が行なった温度計の国際相互比較の結果³⁾によれば、各国で実現された定点温度の間に数 mK もの差があることがわかった(図 1)。これは温度計の問題ではなく、定点の実現精度の問題である。この不一致の原因を明らかにするために、温度計の相互比較に加えて定点デバイスの相互比較が要

Table 1. Defining fixed points of the IPTS-68 at low temperatures.

	T_{68}/K
Triple point of water	273.16
Normal boiling point of oxygen	90.188
Triple point of oxygen	54.361
Normal boiling point of neon	27.102
Normal boiling point of equilibrium hydrogen	20.28
Boiling point of equilibrium hydrogen at a pressure of 25/76 standard atmosphere	17.042
Triple point of equilibrium hydrogen	13.81

* 計量研究所：茨城県新治郡桜村梅園 1-1-4 〒305 National Research Laboratory of Metrology: 1-4, Umezono 1, Sakura-Mura, Niihari-Gun, Ibaraki 305

*1 IPTS-68 の 1975 年修正版²⁾では、酸素沸点の代わりにアルゴン三重点(83.798K)を用いてよいとされている。

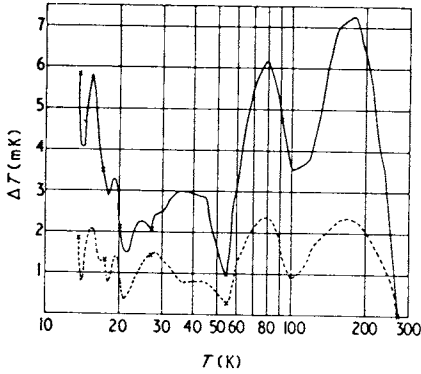


Fig. 1. Reproducibility of IPTS-68 deduced from measurements on 14 thermometers, using their original calibrations³⁾: greatest deviations (solid curve) and boundary within which lie 2/3 of the deviations (broken curve).

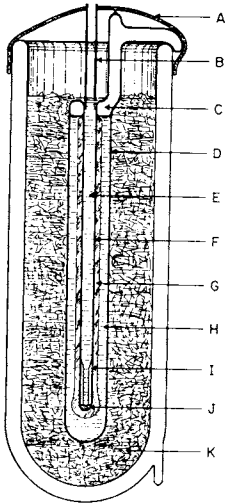


Fig. 2. Water triple point cell.⁴⁾

- A. Heavy black felt shield against ambient radiation.
- B. Polyethylene tube for guiding the thermometer into the well.
- C. Water vapor.
- D. Borosilicate glass cell.
- E. Water from ice bath.
- F. Thermometer well.
- G. Ice mantle.
- H. Air-free water.
- I. Aluminum bushing with internal taper at upper end to guide the thermometer into the close-fitting inner bore.
- J. Polyurethane sponge.
- K. Finely divided ice and water.

請され、これが“定点の可搬化”の試みにつながったわけである。すなわち定点デバイスが持ち運びできると、測定法の違いによる実現精度の差についてもチェックできるわけで、将来の IPTS の精度向上に大きく貢献すると考えられたからである。

さて、室温以下に三重点や沸点をもつ物質の多くが室温で気体状態であるために、可搬型の定点デバイスは必然的に密封セルとなる。ところで沸点は圧力測定を必要とし試料の密封化を行なう場合には不向きであること、さらに最近のすう勢として誤差要因となる圧力測定を伴わない三重点で全ての定点をカバーしようという傾向があることから、対象は当面三重点に限られた。こうした経緯から三重点は、他の定点にくらべ温度標準の分野でより重要な役割を担うこととなった。

密封型の定点セルには水の三重点セル(図2)という手本があり、再現性に関する研究と実績が積み重ねられた結果、現在では実現精度として0.2 mKを超えない程度といわれている⁵⁾。当時、より一般的に用いられていた水の融点の代わりに三重点が定義定点として採用されたのは、原理的により明確であるために将来の精度向上が見込まれたからであろう。ちなみに現在、種々の低温三重点についても0.1~0.2 mKが目標精度となっている。三重点とはある物質の気相-液相-固相が共存する唯一の状態であることは言うまでもないことであるが、純物質の平衡状態に対してのみ唯一に定まるわけで、実現にはそれだけ細心の注意が必要である。

3. 可搬型密封セルの試作例

最初に低温三重点用の密封セルを試作したのはBonnierら⁶⁾と Paveseら⁷⁾であるが、ここでは改良されたFurukawa (NBS) のセル⁸⁾と我々が試作したセル⁹⁾を示す。

A) NBSで試作されたセル

NBSではアルゴンの三重点セルが試作された。その構造を図3に示す。ひとことで言えば小型ポンペであり、本体はステンレス製で内容積50 cm³に室温で88気圧(約0.2 mol)の試料を封入したものである。ただ、試料が凝縮する部分は円筒状で、校正すべき温度計(3本)を囲むように設計されている。また、本体は金メッキされた銅で囲まれており、断熱クライオスタット中で三重点が実現された場合にセル表面がすばやく均一温度になることによって断熱制御が正しく行なわれるよう工夫してある。断熱カロリメトリーの技術がそのまま適用されたといえる。試料は公称純度6N(99.9999%)のものを封入してあるが、封入後の試料汚染を防ぐためにセル内部はあらかじめ350℃で真空焼き出しが行なわれている。

B) 計量研究所で試作されたセル

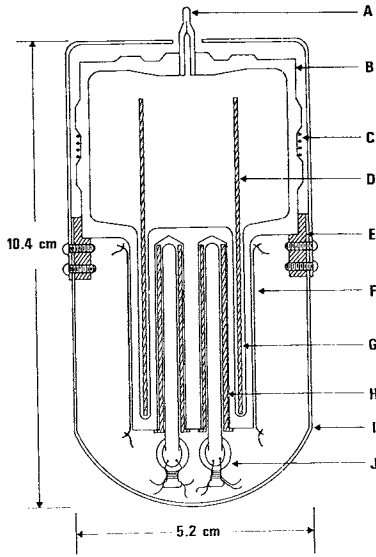


Fig. 3. Diagram of the pressure cell for the argon sample.⁸⁾

- A. Capillary tube, pinched flat and welded.
- B. Sample cell, stainless steel.
- C. Cell heater.
- D. Copper cylinder, for adjusting condensed sample space.
- E. Copper girth ring.
- F. Copper strips for thermal anchoring.
- G. Condensed sample space.
- H. Copper sleeve, grooved for venting air.
- I. Copper shell.
- J. Platinum resistance thermometer.

我々はNBSとは独立に三重点セルを試作したが、全体として似た形状のものとなった(図4)。ただこれまでのものにくらべると二つの特徴、すなわち①小型であること②銅製であることを備えている。初期の11もの内容積をもつセルは実用的でないという考えから14.8 cm³まで小さくした。全重量は約160 gで、本体の材料として熱伝導の良い銅をはじめて使用した。脆性の点で低温で長期間使用できる材料は、現在のところある種のステンレスと銅に限られているが、これまでステンレスが用いられた理由は三点、すなわち①強度の点②溶接技術(アルゴンアーク溶接)が容易③脱離ガスが少ないといったことがある。

試作した銅製のセルについて、まず強度試験を行なったところ内圧150気圧まで耐えることがわかり、従って

Table 2 Stated purity and pressure in the cell at room temperature of the samples used.

Sample	Purity [#]	Pressure/kg cm ⁻²
H ₂	7N	69
Ne	4N	99
O ₂	4N	53
N ₂	5N5	45
Ar	5N5	52
Kr	4N	39
Xe	4N	28
CO ₂	4N	36
CH ₄	3N5	37

[#] In this column, the notation 5N5, for example, indicates a purity of 99.9995%.

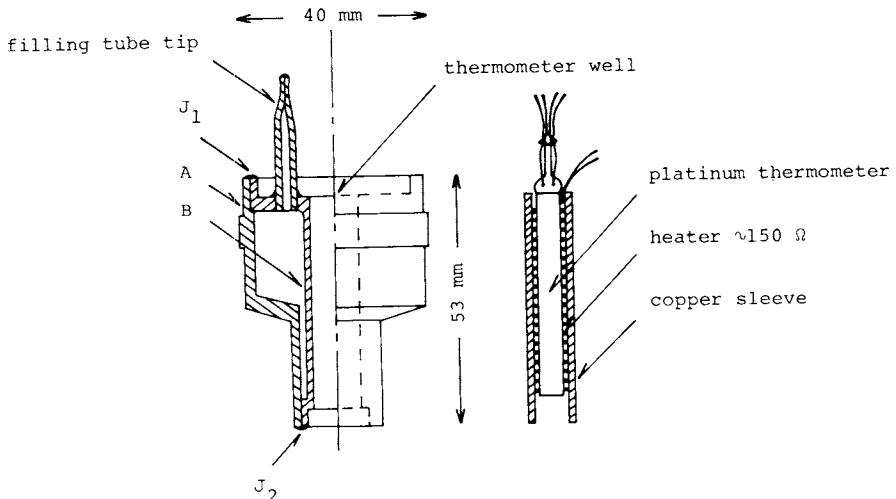


Fig. 4. Construction of the sealed cell designed by NRLM.⁹⁾

試料を100気圧以下で封入すれば問題はないと判断した。次に脱離ガスの問題であるが、以下に示すアルゴン三重点の測定データでみる限り150°Cで30分間の真空焼き出し操作を行なえば、長期間(現在2年以上経過)にわたり試料不純化の傾向はみられないことがわかった。そこでさらに、このセルに種々の試料を封入することにより一連の低温三重点セルを用意した。表2は封入した試料とその公称純度、室温での封入圧力を示したものである。ここで試料毎に圧力を変えてあるのは、セル下部の円筒状部分(1.5 cm³)の60%を凝縮試料が占めるように調節したためである。

4. 低温三重点の実現精度

高精度の実験を行なう場合、通常断熱クライオスタットを用いるが我々もまたこれを使用した¹⁰⁾。抵抗温度計を用いた精密温度測定についても文献(10)を参照して頂くことにして、ここでは我々が得たアルゴンと水素の測定データを示す。

一回の融解は断続的加熱により数回に分けて行ない、各加熱終了後10 μK min⁻¹を目安として落ち着いた後の温度 *T* (実際には抵抗温度計の抵抗比 *W*) と融解分率 *f* をそれぞれ測定した。融解分率は断熱下での測定であるため、熱量測定により±0.2%よりよい精度で決定することができた。三重点温度は、*T* (または *W*) 対 *f*⁻¹ プロットにおいて *f*⁻¹ → 0 の外挿点を採用することによって不純物による融点降下分が補正でき、純物質の三重点温度値が得られるとされている。またこのプロットの勾配からは試料の純度が与えられる。

A) アルゴン三重点の測定結果

5個のセルについて合計12回の融解実験を行なった結果、得られた融解曲線を図5に示し、さらに横軸に *f*⁻¹ をとりプロットし直したものを図6に示す。後者のプロットから直線補外で得られた純試料の三重点温度値

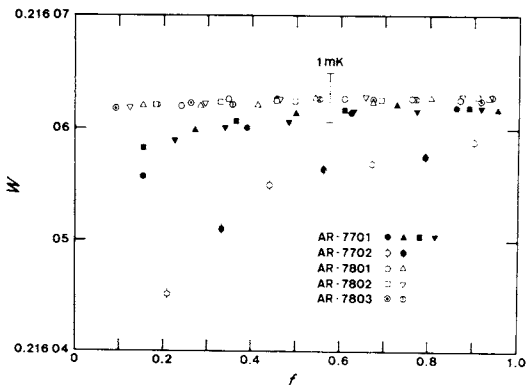


Fig. 5. Melting curves of argon.

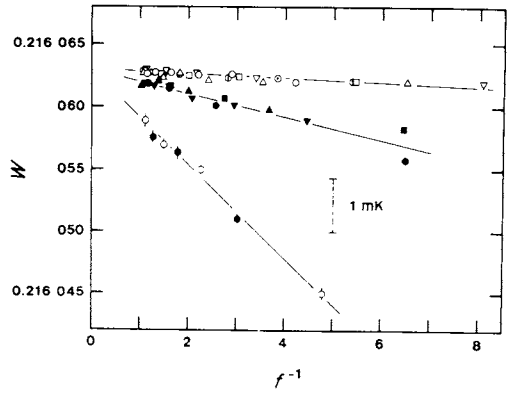


Fig. 6. Plot of *W* vs. *f*⁻¹ for melting curves of argon.

Table 3 Calibration of a standard platinum resistance thermometer at the triple point of argon.

Cell	Run	<i>W</i>	Purity
AR-7701	1	0.216 063 17	5 ppm (A)
	2	062 84	
	3	062 63	
	4	062 71	
AR-7702	1	0.216 062 97	17 ppm (A)
	2	062 75	
AR-7801	1	0.216 062 97	0.8 ppm (B)
	2	062 70	
AR-7802	1	0.216 062 85	0.8 ppm (B)
	2	063 00	
AR-7803	1	0.216 062 65	0.8 ppm (B)
	2	062 87	

Mean : 0.216 062 84

Standard deviation : ±0.04 mK

を表3にまとめたが、全てのデータから三重点の再現性を評価すると、標準偏差で±0.04 mKとなった。*f*⁻¹ プロットで良い直線性が得られたことから、用いたアルゴン試料中の不純物は固溶体を形成しないものであることがわかり、また *f*⁻¹ → 0 の外挿点を純物質の三重点としてよいことが検証されたといえよう。

実は元の試料は(A), (B)二種類で、いずれも公称純度99.9995%のものであるが同じボンベから取り出した試料(A)の場合でも、AR-7701とAR-7702とでは決定された純度が異なっている。これは、初期の試作品である2個のセルについては加熱ガス出し操作が不十分であったことを示している。いま試料全体の20%が融けた状態(*f* = 0.2)から、融解し終わる(*f* = 1)までに上昇した温度値を融解の幅と定義すれば、それぞれ0.84 mK

(AR-7701), 35 mK (AR-7702), 0.14 mK (AR-7801, -7802, -7803)の幅をもっていた。またAR-7701においてはRun 3, 4はRun 1, 2から8ヶ月経過した後に行なったものであるが、三重点温度値、純度ともに有意な変化は示さなかった。従って、セルに封入後この程度の期間では試料が汚されていないことがわかる。

B) 水素三重点の測定結果

水素ガスの貯蔵容器としてはステンレス鋼は使用できず、我々の銅製セルにより初めて水素の密封セルが製作された。水素分子には二種類の異なる核スピンの種があって、その組成の違いによる平衡水素と普通水素が定点としてしばしば用いられる。前者は密封セル内に触媒を添加することにより、また後者は試料のみを封入することによって二種類の水素三重点セルが製作された。

まず核スピン転換のための触媒として $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ をそれぞれ0.5 g, 0.1 g 添加したセルHY-7801EおよびHY-7803Eについて測定した。触媒は封入前にあらかじめ120°Cで20時間活性化してある。室温から14Kまで約3時間で冷却したが、HY-7803Eセルは14Kで断熱したところスピン転換に伴う発熱が約4時間にわたって観測された。これに対しHY-7801Eセルではほとんど発熱がみられなかった。いずれにしても、三重点直上で昇温ドリフトがみられなくなった後凝固させた場合には、三重点温度の再現性は良く W 対 f^{-1} プロットでも直線的であった。結果を図7および表4に示す。試みに平衡水素の三重点を実現後、一旦50K付近まで昇温した後急冷したところ $f \sim 1$ で温度値のまくれ上りがみられ、試料内でスピン種の不均一状態が生じていることが示唆された¹¹⁾(図8)。なお、封入した触媒については繰り返し使用可能であることがわかり、従来毎回活性化していたのに比べて簡便になった。一方、触媒を添加しない場合には普通水素の三重点が実現された。しかしながらオルト水素やセル内壁の常磁性不純物などによる触媒作用に

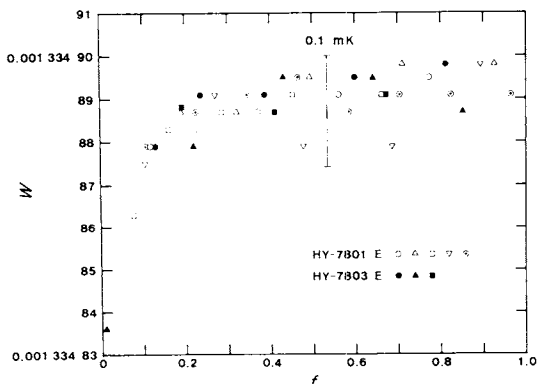


Fig. 7. Melting curves of equilibrium hydrogen.

Table 4 Calibration of a standard platinum-resistance thermometer at the triple point of equilibrium hydrogen.

Cell	Run	W	Purity
HY-7801 E	1	0.001 334 895	0.6 ppm
	2	901	
	3	896	
	4	890	
	5	893	
HY-7803 E	1	0.001 334 900	0.6 ppm
	2	898	
	3	893	

Mean : 0.001 334 896

Standard deviation : ± 0.02 mK

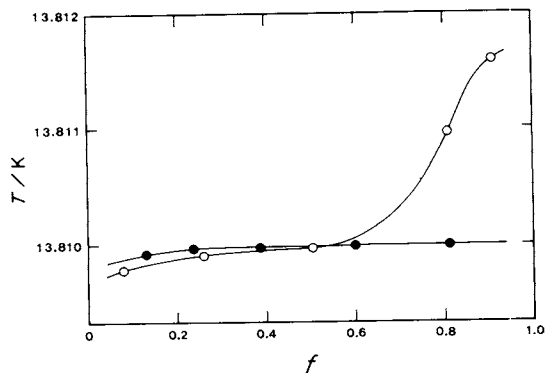


Fig. 8. Two types of melting curves of hydrogen with catalyst: Run 1 (●), equilibrium hydrogen; Run 2 (○), hydrogen with inhomogeneity in spin composition which was prepared after Run 1 by temporarily heating up to 50 K and then cooling again.

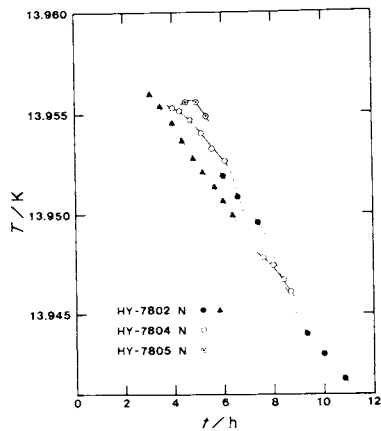


Fig. 9. Decrease of the triple point temperature of normal hydrogen.

Table 5 Melting width and reproducibility of the triple points measured.

Triple point	Melting width [$f^{-1} \sim 1$]	Reproducibility
e-H ₂ 13.81 K	0.03 mK	±0.02 mK
Ne 24.563 K	0.17 mK	±0.03 mK
O ₂ 54.361 K	0.25 mK	±0.07 mK
N ₂ 63.145 K	0.03 mK	±0.03 mK
Ar 83.798 K	0.14 mK, 0.84 mK, 3.5 mK	±0.04 mK
Kr 115.766 K	3.6 mK, 10 mK	±0.12 mK
Xe 161.392 K	7.2 mK, 11 mK	±0.20 mK
CO ₂ 216.576 K	0.7 mK, 1.1 mK	±0.09 mK
CH ₄ 90.7 K	See in references 11 and 12	

よって、融解実験中も時間経過と共に三重点温度はわずかに降下した(図9)。

製作した一連の低温三重点についての結果を表5にまとめたが、これから融解の幅が10 mK程度の試料であれば、三重点温度の再現性として±0.2 mK(標準偏差)が得られることがわかる。

5. 興味深い三重点の挙動

以上温度定点としての三重点を中心に述べたが、研究の過程でCH₄とCO₂については熱的に面白い結果が得られたので記しておく。三重点の精密測定を行なうことにより、ごく簡単な構造をもった物質においても新しい現象が観測される可能性があり、これも試料の密封化に負うところが多いと思われるからである。

A) CH₄における核スピン転換現象

まず熱的に決定した純度が異なる4種類の試料について調べたところ、三重点が $f^{-1} > 0$ でひとつの温度値に収束しなかったことが発端である¹²⁾(図10)。他の試料

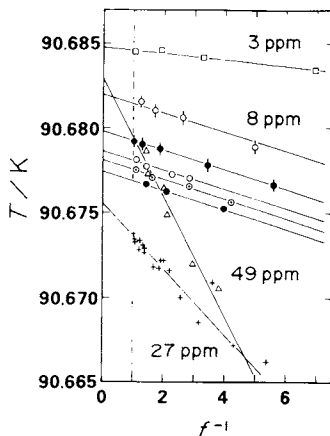


Fig. 10. Behaviors of four samples of methane.

の三重点実現の精度から考えて、この程度の不純物量では1 mK程度で一致してもよいはずである。そこでとくに8 ppmのセルについて熱処理の効果調べてみたところ、三重点直上に数日間置いた後測定すると三重点温度は下がり、逆に室温に放置した後には上昇していた。触媒を添加したセルについて行なった実験でも、水素三重点の挙動に似た現象がみいだされた¹¹⁾。メタン分子には三つの核スピン種があるが、水素の場合同様その組成が温度依存性をもつことに注目し、この挙動はセル内で生じたスピン種組成の非平衡不均一状態が触媒作用を受けて均一化、平衡化する過程であると推測した。もしこの解釈が正しいとすれば、平衡メタンと普通メタンの三重点温度の差は約8 mKあることになり、水素の場合の146 mKと比較すると興味深い。

B) CO₂における過熱および過冷却現象

融解曲線を求めたところ、CO₂では融解分率 f が0.5以上で平衡に達する時間が極端に長くなり(2時間以上)みかけ上試料が加熱される現象が観測された。一方試料を凝固させる際に、室温から -0.5 K min^{-1} で冷却すると三重点で過冷却(15 K)するが、一旦凝固さらに融解した後に保持する温度および時間によっては、次の冷却において同じ冷却速度でもほとんど過冷却しない(0.5 K)条件の存在することがわかった¹³⁾(図11)。これらの結果から、三重点直上の液体状態で結晶核になりうるほど大きいクラスターが存在すれば過冷却せず、これが消滅すれば過冷却が起こる。またクラスターの融解には長時間を要するために、加熱現象が観測されると考えた。CO₂の場合クラスターの寿命は図11から三重点で約1時間となるが、この現象などはもっと一般的に起っていると思われる。しかしながら今回製作した三重点セルの

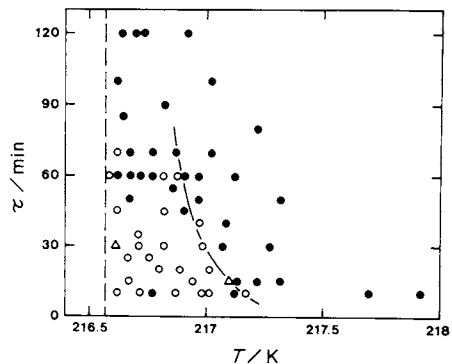


Fig. 11. Results of undercooling experiments for carbon dioxide represented by the conditions of annealing time and temperature: ●, undercooled by 15 K; ○, undercooled by less than 0.5 K; and △, undercooled by about 7 K.

中ではCO₂に限り明確に現われた。

6. おわりに

国際的に実用化の方向にある低温三重点セルは現在、各国国立研究所間で相互比較されている。ここ1, 2年の間に結果がまとまった暁には、国際実用温度目盛の実現精度として1mKより良くなることが期待される。

一方、温度標準に限らず熱測定分野でも広く密封セルが使用されて、思わぬ波及効果が限られてくることをひそかに願っている。

文 献

- 1) The International Practical Temperature Scale of 1968, *Metrologia* **5**, 35 (1969)
- 2) The International Practical Temperature Scale of 1968. Amended Edition 1975, *Metrologia* **12**, 7 (1976)
- 3) J. P. Compton and S. D. Ward, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 26*, 91 (1975)
- 4) Platinum Resistance Thermometry, NBS Monograph 126 (1972)
- 5) 1968年国際実用温度目盛(コロナ社), 計量研究所, (1971)
- 6) G. Bonnier and R. Malassis, *Bull. BNM* **6**, 19 (1975)
- 7) F. Pavese, G. Cagna, and D. Ferri, Proc. Sixth Internatl. Cryo. Eng. Conf. (Grenoble), Paper E13 (1976)
- 8) G. T. Furukawa, Comité Consultatif de Thermométrie, Doc. CCT/78-14 (1978)
- 9) K. Mitsui and A. Inaba, Comité Consultatif de Thermométrie, Doc. CCT/78-28 (1978)
- 10) 稲葉 章, 三井清人, 低温工学, **14**, 128 (1979)
- 11) A. Inaba and K. Mitsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **18**, 1193 (1979)
- 12) A. Inaba and K. Mitsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **17**, 1451 (1978)
- 13) A. Inaba and K. Mitsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **18**, 2029 (1979)

化学熱力学の基礎研究費の増額について

やや旧聞になるが、アメリカの1977年の Calorimetry Conference で、Funding of "Basic Research in Chemical Thermodynamics"と題して、化学熱力学の基礎研究費の増額を訴えた声明が発表された。この声明によると、研究予算は名目上は逐年的に増加の傾向にあるが、インフレーションによる物価上昇を加味した実質額は明らかに減少しており、その結果研究室数、研究者数の減少を招き、活動能力(例えば Chem. Abst. Sect. 69中の比率)も低下した。しかも現在のエネルギー問題

の技術的解決に必要なこの種の熱力学的データの不足に当面しているではないかとのDr. Holleyの指摘もある。

声明にはこの対策として

- 1) 化学熱力学データの必要度にふさわしい人的および物的経費を算定
- 2) 研究費の増額
- 3) 多年度にわたる研究投資を提案している。国情は大いに異なるが、わが国では識者はどのように認識しておられるであろうか?

(阪大理 崎山 稔)