

恒温壁型レーザーフラッシュ法 精密熱容量測定装置の開発

高橋 洋一^{*}, 安積 忠彦^{**}
中村 仁一^{***}, 神本 正行^{****}

(昭和55年6月16日受理)

Isoperibol Type, Laser-Flash Calorimeter for Precise Heat-Capacity Measurement

Yoichi Takahashi^{*}, Tadahiko Azumi^{**}, Jin-ichi Nakamura^{***}
and Masayuki Kamimoto^{****}

A new isoperibol type calorimeter for laser-flash heat capacity measurement over the temperature range from 80 to 300 K is described. In the new calorimeter the sample is surrounded by a heat sink made of copper, of which temperature is kept nearly the same as that of the sample; thus the heat loss from the sample is considerably diminished. The temperature of the heat sink is detected by a Minco platinum resistance thermometer, and the temperature difference between the heat sink and the sample is sensed by a copper-constantan thermocouple. In this way, the temperature of the sample can be determined with an inaccuracy of ± 0.01 K, which is much better than that of ± 0.2 K for the conventional laser-flash calorimeter using thermocouple as the temperature sensor. In order to test the reliability of the calorimeter, the heat capacity of the α -alumina single crystal was measured from 80 to 300 K. The results were compared with the N.B.S. data, and the standard deviation was $\pm 0.28\%$. The imprecision and the inaccuracy of the heat-capacity measurement using this calorimeter are estimated to be within $\pm 0.3\%$ and $\pm 0.5\%$, respectively.

1. 緒 言

レーザーフラッシュ法による熱容量の測定^{1~3)}は、少量の試料を用いて広い温度範囲にわたっての精密な測定が可能であることや、装置が比較的簡便であることなどの大きなメリットがあるが、一方、測温のセンサーにすべて熱電対を用いているため、温度測定の正確度に限界がある。特に80~300 Kの低温では、熱容量の測定精度が熱電対による測温の正確さで決まってしまう、という問題点がある。

この点を考慮して、特に温度測定の正確度を高めた恒温壁型のレーザーフラッシュ法熱容量測定装置を試作し、80~300 Kの温度範囲で好結果を得ることができたので、その概要を報告する。

^{*} 東京大学工学部原子力工学科：東京都文京区本郷
7-3-1 〒113

Department of Nuclear Engineering, the University of Tokyo, Hongo 7-chome, Bunkyo-ku, Tokyo, JAPAN, 113

^{**} 理学電機(株)より出向

Rigaku-Denki K.K., Akishima, Japan

^{***} 現在の所属：日本原子力研究所東海研究所

Present address: JAPAN Atomic Energy Research Institute, Tokai-Mura, Ibaraki, Japan

^{****} 現在の所属：工業技術院電子技術総合研究所

Present address: Electrotechnical Laboratory, Sakura-Mura, Ibaraki, Japan

2. レーザーフラッシュ法熱容量測定の概要と新装置の特徴

レーザーフラッシュ法熱容量測定では、小円板状試料にルビーレーザーのパルスを照射してエネルギー E を与え、それによる試料の温度上昇を熱電対で検出して、熱容量を求める。試料が吸収したエネルギーは、熱容量既知の標準試料を用いたエネルギー校正曲線より求めるので、基本的には相対測定となる。標準試料と測定試料とでのレーザーエネルギーの吸収率が等しくなるように、両者に共通の受光板を用い、微量のグリースで試料に接着して使用する。測定試料のモル熱容量 C_p は、この受光板及びグリースの熱容量 C を補正して、次の(1)式で与えられる。

$$C_p = \frac{1}{m} \left(\frac{E}{\Delta T_m} - C \right) \quad (1)$$

ここで、 m は試料の量、 ΔT_m は、エネルギー E を吸収したことによる試料の温度上昇で、これは後述するように熱リークによる試料温度の時間変化の外挿によって求める(これがレーザーフラッシュ法の特徴の一つである)。

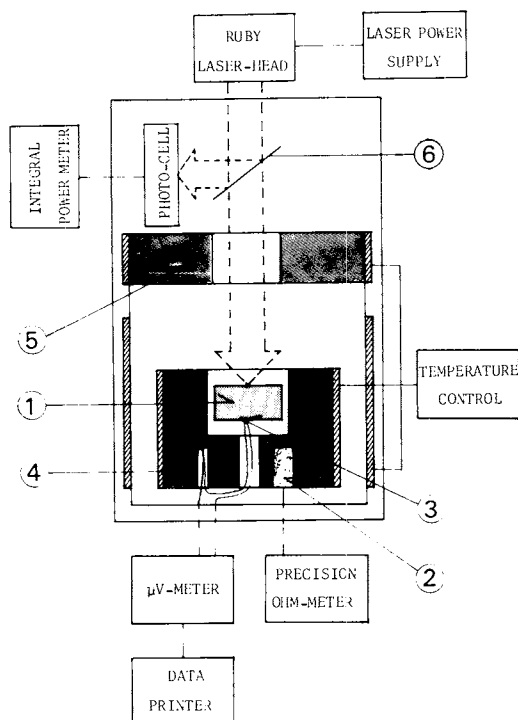


Fig. 1 Block diagram of isoperibol, laser-flash calorimetric system: (1) sample; (2) platinum resistance thermometer; (3) differential thermocouple; (4) heat sink; (5) guard ring; (6) reflecting glass.

ここに報告する新しい装置では、試料の周囲に、試料にくらべて十分大きな全熱容量を持つ「熱だめ」を設けたことが特徴である。この恒温壁型レーザーフラッシュ法熱容量測定装置の概念図を Fig. 1 に示す。この「熱だめ」の温度を Minco 社製の小型白金抵抗温度計で精密測定し、同時に試料と熱だめの間の温度差を示差熱電対で測定する。また、熱だめには加熱用ヒーターを巻き、80～350 K の間で任意温度に制御できるようにした。この熱だめを設けたことの主要な意味は次の2点にある。

- (1) 熱電対で検出する試料と熱だめの温度差は、レーザー照射後の最大時でも数 K 以下と比較的小さく、十分の精度で測定できる。熱だめの温度を白金抵抗温度計で測定するので、従来の熱電対のみによる測温にくらべて、特に低温での試料温度の測定を格段に高い精度で行なうことができる。
- (2) レーザーの照射による試料温度の上昇 ΔT_m を、前述のように外挿により熱リークを補正して求めるが、このとき測定時間(1分程度)の範囲では、試料外周の熱だめの温度がほとんど一定であるので、この恒温壁に対する試料からの熱リークの条件が安定に得られ、しかも熱リークが比較的小さい。このため、 ΔT_m の測定精度が従来法よりも向上する。

3. 実験

3.1 装置の概要

新装置の試料周囲の詳細図を Fig. 2 に示す。試料(直径 8～10 mm, 厚さ 2～5 mm)は試料ホルダー上におかれ、下面及び側面からそれぞれ 3 本の石英ピンで保持される。石英ピンの試料に接する先端部は尖鋭にして、これを通しての熱リークをできるだけ少なくする。熱だめは銅製で、直径 50 mm, 長さ 40 mm, 重量は約 340 g である。試料ホルダーはこの熱だめの中央の深さ 18 mm, 直径 20 mm の孔にぴったりはめこまれている。この試料ホルダーの上部には、長さ 50 mm, 直径 20 mm の銅パイプが挿入され、内部シールドとして用いられる。試料背面には、直径 0.05 mm の銅-コンスタンタン熱電対が接着され、熱だめ中央の直径 6 mm の孔を通して、熱だめ下方に互に接触しないようにして引き出されている。また熱だめに直径 1 mm, 深さ 10 mm の孔をあけ、そこに直径 0.3 mm の同じく銅-コンスタンタン熱電対が、先端のみを熱だめと接触するようにして挿入され、これが示差熱電対のもう一方の接点となる。試料からのコンスタンタン線を、この熱だめの熱電対のコンスタンタン線にスポット溶接し、それぞれの銅線側は熱だめ下部に絶縁して巻きつけ、十分に熱的にアンカーしてから、示差検出系(精密デジタルボルトメーター)に導かれている。

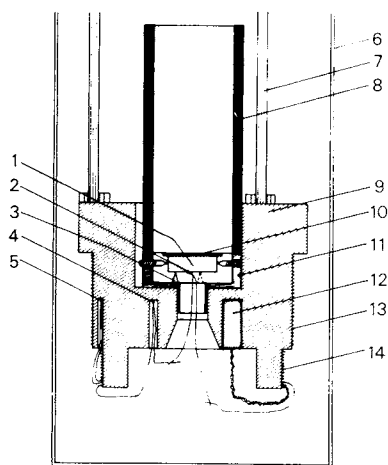


Fig. 2 Heat sink and sample holding assembly:

1. sample; 2. differential thermocouple;
3. quartz pin; 4. differential thermocouple;
5. thermocouple for temperature control;
6. outer thermal shield; 7. holding rod;
8. inner thermal shield; 9. heat sink;
10. absorbing disk; 11. sample holder;
12. platinum resistance thermometer;
13. heater; 14. lead wires.

Minco 社製の小型白金抵抗温度計 (S-1059, 抵抗値 100Ω) は、熱だめに設けた熱電対のごく近傍に、直径 4 mm、深さ 10 mm の孔をあけてウッド合金を用いて埋め込んである。この温度計は 4~530 K での温度測定が可能で、時定数はほぼ 4 秒である。4 端子方式による抵抗測定のための 4 本の導線は、テフロンチューブで絶縁して熱だめに熱的に接触させたのち、測定系に導かれている。

熱だめの外側には、熱だめをできるだけ恒温に保つ目的で銅製の外部熱シールド (直径 60 mm、長さ 180 mm、厚さ 1 mm のパイプ状) を設けた。さらに熱だめの上方約 100 mm のところに、直径 60 mm、厚さ 20 mm の銅製の遮熱リングを真空容器に固定してとりつけ、外部熱シールドは遮熱リングに着脱が可能であるような状態でとりつけられている。また熱だめもこの遮熱リングにステンレス鋼の支持棒で固定されている。熱だめのほか、外部熱シールドおよび遮熱リングにもそれぞれ独立にヒーター線が巻かれ、所定の温度にコントロールできるようになっていて、通常はこれらは熱だめよりわずかに低い温度に保たれる。

このようにして組み立てられた装置は、パイレックスガラス製の真空容器内におさめられる。真空容器は外側から液体窒素で冷却できるようにしてある。

白金抵抗温度計の抵抗値は YHP デジタルマルチメーター 3490 A を用いて、4 端子方式抵抗計により測定し

た。測定電流は 1 mA で 1 mΩ の分解能を持つので、80~350 K で (1/400) K の読みとり精度がある。熱だめと試料との示差熱電対の起電力は、横河電機製の精密デジタル電圧計で測定した。分解能は 0.1 μV で、読み取り精度は 80 K で (1/170) K、300 K で (1/410) K である。この温度差の時間変化は、デジタル電圧計の出力を 0.5 秒おきにプリンターで打ち出させることで記録する。

3.2 測定の方法および較正

3.2.1 白金抵抗温度計の較正

Minco 白金抵抗温度計の較正は、研究室の標準温度計である較正ずみの Leeds and Northrup 社製白金抵抗温度計 8164-B (25Ω, 使用温度範囲 90~523 K) と対照して行なった。抵抗温度計の各温度における W_t ($W_t = R_t/R_0$; R_t , R_0 は t および 0°C における抵抗値) は、IPTS-68 での標準値 W_t (CCT-68) からのずれ ΔW_t を補正して、

$$\left. \begin{aligned} W_t &= W_t(\text{CCT-68}) + \Delta W_t \\ \Delta W_t &= A_4 t + C_4 t^3 (t-100) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

で与えられる。ここに t はセ氏温度、 A_4/K^{-1} 、 C_4/K^{-4} は温度計に固有な定数で、較正すべき温度計についてこの値を求めることになる。なお、標準温度計では $R_0 = 25.5598 \Omega$ 、 $A_4 = 13.011 \times 10^{-7}$ 、 $C_4 = 1.1911 \times 10^{-14}$ と与えられている。

まず、水の三重点での Minco 抵抗温度計の抵抗値を、自作した三重点セルを用いて測定した。その結果、0.001 K 以内で温度が一定であり、273.16 K での抵抗値は、100.2546 Ω であった。次に、Minco 及び標準温度計を同一の銅ブロックに埋め込み、液体窒素温度および固体二酸化炭素温度で較正した。温度のばらつきは 0.005 K 以内であった。これらの結果より、測定用の Minco 抵抗温度計の補間公式の定数として、 $R_0 = 100.2506 \Omega$ 、 $A_4 = 1.736 \times 10^{-7}$ 、 $C_4 = -5.535 \times 10^{-15}$ が得られ、これより 80~350 K での較正表を作成して用いた。これによる温度測定の精度は、±0.01 K と考えられる。

3.2.2 レーザー照射による試料の温度上昇の測定

この装置では、試料と熱だめの間の温度差を示差熱電対で測定する。使用する銅-コンスタンタン熱電対起電力の較正は、前述の研究室標準白金抵抗温度計を用いて行なった。

測定に際しては、試料と熱だめの温度差をできるだけ 0 に近づけたのち (最大でも 1 K 以内)、試料にレーザーを照射し、背面で測定した試料温度を照射 10 秒前から 0.5 秒ごとに記録する。その一例を Fig. 3 に示す。ある時間経過後には、試料内部の熱拡散により、試料温度は均一になるが、そのための緩和時間 (τ_s) は試料からの熱リークによる温度変化のそれ (τ_l) にくらべて通常は十分

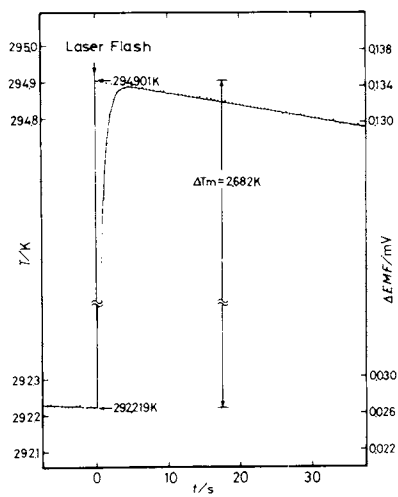


Fig. 3 An example of temperature decay and extrapolation procedure for α - Al_2O_3 with absorbing disk.

に短い。試料温度が均一になった後は、熱リークは試料と熱だめの温度差 ΔT に比例するので、 ΔT は時間 t に対して指数関数的に減少する。この温度差が小さい場合や熱リーク速度が小さい場合は、Fig. 3 に見られるように直線関係で近似することができる。このようにして、レーザー照射の瞬間までの熱リークを補正して、試料の温度上昇 ΔT_m を求める。 ΔT_m は、Fig. 3 の例に示すように 2~3K の程度となるように照射エネルギーを調整する。なお、測温の記録が 0.5 秒ごとなので、照射の瞬間への外挿をより正確に行なうために、本装置ではプリンターの打ち出しとレーザー照射とを同期させる回路をあらたに設けた。

3.2.3 試料の吸収エネルギーの校正

レーザーフラッシュ法においては、試料に吸収されたエネルギーを求めるために、熱容量既知の標準試料を用いてエネルギーモニターの校正を行なう必要がある。標準試料には α - Al_2O_3 の単結晶(直径約 10 mm, 厚さ 2.91 mm, 質量 0.95906 g)を用い、この試料の熱容量は米国国立標準局(NBS)の標準試料のサファイアについての測定値⁴⁾と等しいものとした。この仮定は試料の純度を考慮すれば、標準試料についてのNBSのデータの正確度(inaccuracy)の $\pm 0.2\%$ の範囲内で妥当であると考えられる。この α - Al_2O_3 単結晶試料の表面に受光板の表面黒化アルミニウム薄板^{*1}(直径 11 mm, 厚さ 0.2 mm, 質量 0.05084 g)を少量のシリコングリース(質量 0.00253 g)で付着させた。これにレーザー照射を行なったときの試料背面で測定した温度曲線が前出の Fig. 3 である。

*1 住友アルミニウム製錬 K・K 製

ここで得られた ΔT_m より、(1)式を用いて、 C_p が既知であるので吸収エネルギー E を算出する。補正項の C の値は、アルミニウム⁵⁾およびシリコングリース⁶⁾の熱容量の文献値を用いて計算するが、300 K での測定全熱容量に対する割合は、それぞれ 6.1% および 0.5% の程度であった。なお、受光板の表面黒化層は極めて薄い Al_2O_3 の層であるが、その厚み(従って質量)は測定誤差の範囲内で無視できる程度である。

このようにして得られたエネルギー値(E/J)と、エネルギーモニターの指示値(Q)を対応させて、エネルギー校正が行なわれる。照射エネルギーを少しずつ変化させて求めた E と Q との関係を Fig. 4 に示す。このように両者はよい直線性を示し、標準偏差は $\pm 0.1\%$ 以内である。この校正曲線は特定の受光板に対してのみ使用できるものであるが、同一の受光板を用いる限り、エネルギーモニターの指示値から試料の吸収エネルギーを $\pm 0.1\%$ 以内の精度で求めることができる。

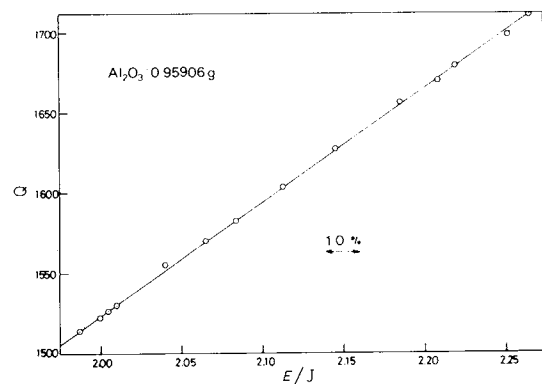


Fig. 4 Calibration curve for energy absorbed by sample and absorbing disk assembly; Q denotes the reading of the energy monitor.

3.2.4 標準試料による 80~300 K の熱容量測定の手続き

レーザーフラッシュ法では、3.2.3 で述べたエネルギー校正曲線を用いて、まず室温付近での測定試料の熱容量の値を測定する。これは標準試料の熱容量の値を基準とする相対測定である。そののち、第 2 段の測定として測定試料の熱容量の温度依存性を測定するが、この場合は、第 1 段で測定した測定試料の熱容量の値を基準として相対測定を行なう。具体的には測定試料に受光板をセットして、室温で(できるだけ一定温度で) Fig. 4 と同様なエネルギー校正曲線を作成し、これを用いていろいろな温度での熱容量測定を行なうのである。この間、ずっと同一受光板を用いるのは勿論であるが、それに加えて、測定全温度範囲にわたって受光板のレーザーエネルギー

吸収率が変化せず一定であることが前提となっている。

この前提が80~1100 Kにわたってほぼ妥当であることは、すでに Al_2O_3 ⁴⁾、 Pt ⁷⁾、 UN ⁸⁾などの測定を通して実証されているが、ここに述べた新測定装置では、あわせて温度測定の正確度をチェックする意味も兼ねて、標準試料の α -アルミナ単結晶の熱容量の温度依存性を80~300 Kの温度範囲で測定した。その結果をNBSの測定データ⁴⁾と比較し、 $\Delta C_p = C_p(\text{測定値}) - C_p(\text{NBSデータ})$ をFig. 5に示した。図から明らかなように、 ΔC_p のバラつきは $\pm 0.5\%$ 以内であり、標準偏差は $\pm 0.28\%$ であった。この結果は、同一試料について熱電対をセンサーとした従来の測定結果¹⁾と比較して全般にバラつきが小さく、系統誤差がほとんど見られなくなり、特に100 K以下での測定精度の向上が著しい。このように、この新装置を用いることにより、室温以下での熱容量を一層正確に測定できることがわかった。

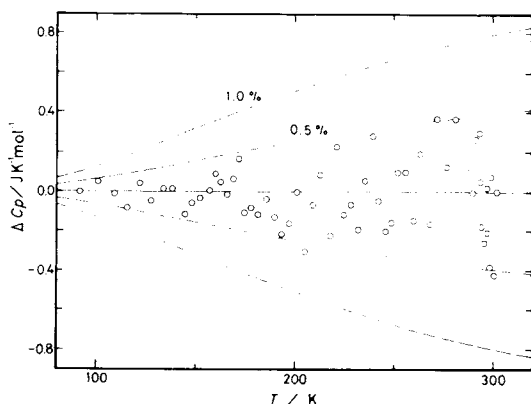


Fig. 5 Deviation plot of the comparative experimental values of the heat capacity of α - Al_2O_3 from the N.B.S. data⁴⁾. All Measurements are relative to the value for the sample at 300 K, to which the N.B.S. value⁴⁾ is assigned.

4. 測定の精度および正確度の検討

レーザーフラッシュ法による熱容量測定の精度および正確度については、すでに詳細に検討してある¹⁾。測定誤差(imprecision)の要因としては、較正曲線を用いるエネルギー測定の誤差、レーザー照射による試料の温度上昇(ΔT_m)の外挿による測定の誤差、および試料温度測定の誤差に起因して、熱容量の温度依存性のために生ずる誤差が主要なものである。従来のレーザーフラッシュ法装置では、300 Kではこれらがそれぞれ0.1、0.4、0.1%で合計 $\pm 0.6\%$ と推算される一方、80 Kでは測温誤差の項が0.8%に及び、合計で $\pm 1.4\%$ と見積もられていた。

この新装置では、すでに述べたようにエネルギー測定

において $\pm 0.1\%$ 、 ΔT_m の測定では外挿による熱リーク補正の誤差(300 Kで $\pm 0.04\%$ 、100 Kで0.003%と見積もられる)を含めて $\pm 0.2\%$ の程度である。さらに試料温度の測定精度は ± 0.01 K以内と従来の装置の ± 0.2 K以内の精度にくらべて格段に向上したため、これに起因する誤差は無視できる。以上を合計すれば、この装置での測定の精度は80~300 Kの温度範囲で $\pm 0.3\%$ 以内と考えられる。

測定結果の正確度(正しくは不正確度, inaccuracy)については、レーザーフラッシュ法が基本的に相対測定であるため、基準として用いた標準物質の熱容量データ⁴⁾の正確度($\pm 0.2\%$)が系統誤差となる可能性がある。これを加えれば、本装置の熱容量測定の正確度は、 $\pm 0.5\%$ 以内であると結論される。

5. 結 論

レーザーフラッシュ法熱容量測定において、試料を取囲んで熱だめを設ける恒温壁型の測定装置を設計・試作した。熱だめの温度は小型白金抵抗温度計で測定し、これと試料との温度差を示差熱電対で測定する。この改良により、試料温度測定の精度が向上し、また試料からの熱リークを減少させることができた。この結果、従来の測定装置にくらべ、特に100 K以下での測定精度が著しく向上し、80~300 Kの温度範囲で熱容量の測定を精度 $\pm 0.3\%$ 以内、正確度 $\pm 0.5\%$ 以内で行ない得ることがたしかめられた。

謝 辞

本研究に際し、いろいろ御助力いただいた横川晴美博士(化学技術研究所)、終始変らず御激励いただいた東京大学向坊隆総長、ならびに菅野昌義教授に感謝する。また、この研究は文部省昭和51・52年度科学研究費(試験研究(2)、第185182号)によった。記して謝意を表する。

文 献

- 1) Y. Takahashi, H. Yokokawa, H. Kadokura, Y. Sekine, T. Mukaibo, *J. Chem. Thermodyn.* **11**, 379 (1979)
- 2) Y. Takahashi, *J. Nucl. Mater.* **51**, 17 (1974)
- 3) 高橋洋一、横川晴美、熱測定, **3**, 45 (1976)
- 4) D. T. Dittmars, T. B. Douglas, *J. Res. Nat. Bur. Stand. U.S.A.* **75A**, 401 (1971)
- 5) W. F. Giauque, P. F. Meads, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1897 (1941)
- 6) 門倉秀公、横川晴美、高橋洋一、熱測定, **4**, 52 (1977)
- 7) H. Yokokawa, Y. Takahashi, *J. Chem. Thermodyn.* **11**, 411 (1979)
- 8) Y. Takahashi, M. Murabayashi, Y. Akimoto, T. Mukaibo, *J. Nucl. Mater.* **38**, 303 (1971)