

## 冷凍機を内蔵する低温断熱型熱量計の試作\*

守屋慶一\*\*・松尾隆祐\*\*・菅 宏\*\*

(昭和55年8月1日受理)

## An Adiabatic Low Temperature Calorimeter with a Built-in Cryorefrigerator

Keiichi Moriya\*\*, Takasuke Matsuo\*\*, Hiroshi Suga\*\*

An adiabatic low temperature calorimeter with a built-in cryorefrigerator has been constructed. Care was taken in the design to mechanically isolate the calorimeter from the refrigerator whose vibration would otherwise interfere the performance of the calorimeter. The refrigerator worked either to simply cool the calorimeter to 16 K or to liquefy hydrogen in the cryostat which was thereafter cooled to 13 K by evacuation of the liquid hydrogen. The results of heat capacity measurements on benzoic acid as a standard material showed deviations from the statistical average of several published data of less than 2% between 13.81 and 20 K, about 0.5% between 20 and 60 K, less than 0.1% between 60 and 275 K and less than 0.2% between 275 and 340 K. The scattering of the experimental points from a smooth curve was substantially less than the inaccuracy, ranging from 1.0 to 0.05% depending on the temperature.

## 1. 緒 言

Nernst が1910年に最初の低温真空熱量計を作製して以来、低温における結晶の熱容量測定には、熱力学第三法則の検証、格子振動や相転移現象の研究などの観点から深い関心が寄せられ、種々の熱量計が開発されて来た<sup>1)</sup>。中でも断熱型熱量計は熱平衡条件の確立という意味で、10~400 Kでの高精度熱容量測定には最も適している。そしてその多くが液体ヘリウム、液体水素等の冷媒を用いて熱量計を冷却し、断熱条件を保ちながら熱容量測定を行うという手法がとられ、ほぼ完成の域に達している<sup>2~6)</sup>。しかしながら、液体水素や液体ヘリウムなどの冷媒はクライオスタットへの移送、蒸発を最小にする貯蔵などの取り扱いに非常に手間がかかる。他の比較

的安全で、手軽な低温生成法である液体窒素の排気では、約47 Kの到達温度が限度である。また、近年著しく進歩しつつあるガラス状態の研究において、非平衡状態から平衡状態への変化の追跡など、長期にわたる熱容量測定をこの温度以下で行うためには、繰り返し冷媒を補充しなければならないという最大の難点があった。そこで液体ヘリウム、あるいは液体水素(液体窒素の供給は容易であり、大きな不便はもたらさない)を外部から供給することなく、10 K程度の低温から実験の行えるクライオスタットの製作が望まれるようになった。この目的に合致する冷凍機がクライオメック、あるいはクライオチップ等の名で市販されており、低温における分光学的研究に広く利用されている。本研究では、この種の冷凍機を内蔵する低温断熱型熱量計を試作した。

装置の設計にあたり、冷凍機の能力を二通りの方法で利用できるように工夫した。すなわち、第一は冷却能力をそのまま利用する方法であり、この方法では冷凍機の最低到達温度が熱容量測定が行われる最低温度である。第二の方法は冷凍機を液化機として使い、熱量計を冷却するとともに、クライオスタット中に液体水素を生成させる。そして液体水素の強制排気によってさらに温度を

\* Contribution No. 9 from Chemical Thermodynamics Laboratory.

\*\* 大阪大学理学部化学教室、および化学熱学実験施設：豊中市待兼山1の1 〒560

Department of Chemistry and Chemical Thermodynamics Laboratory, Faculty of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560, Japan.

下げ、10K程度の低温を得る。このようにやや複雑な第二の方法をつけ加えた理由は、熱量計が冷凍機の負荷として従来想定されて来た種々の実験装置より大きいために、希望通りの低温が到達されない可能性があったこと、冷凍機から発生する機械的振動の熱測定におよぼす影響が全く未知であったことである。もし振動が問題となるようであれば、水素を液化したのち冷凍機の運転を停止させ、液体水素を冷媒として熱容量測定が行われるように考慮した。

冷凍機を内蔵させたことによって生じる問題点として、第一に冷凍機の発生する振動が、白金抵抗温度計の機械的ショックによる抵抗変化、ならびに低温での温度上昇を生じる恐れがあったため、バネを用いてこの振動を可能な限り吸収するようにした。また第二に、バネを通す熱伝導、リード線を通す熱伝導による熱もれを避け、熱量計セルの温度があまり外界の温度の影響を受けないように考慮し、詳しい熱容量測定が可能ないようにした。そして作製した低温断熱型熱量計を用いて、国際標準物質である安息香酸の熱容量測定を13.81Kから340Kの温度範囲において行い、本装置の精度および確度を確かめた。

## 2. 装置の概要

Fig. 1にこのクライオスタットの断面図を示す。波線

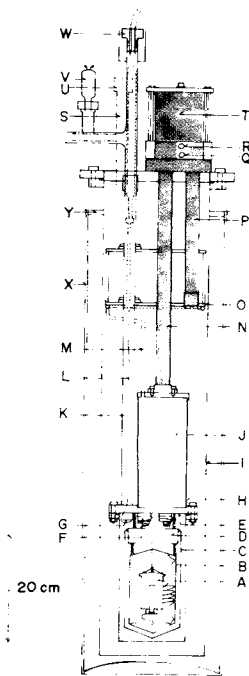


Fig. 1 Sectional view of the cryostat.

を施した部分がこので導入した冷凍機である。圧縮機で約  $22 \text{ kg/cm}^2$ \* に圧縮されたヘリウムガスが取入口Rより注入されて二段の断熱膨脹を行い、系を冷却し約  $9 \text{ kg/cm}^2$  の圧力となって取出口Qより出てゆく。Nは冷凍機の第二ステージでその下端は10Kまで冷却される。冷凍機としてはCryomech社製のGB-12Cryorefrigeratorを用い、作業物質ヘリウムの圧縮機としては大阪酸素社のクライオミニ用圧縮機を改造して用いた。冷凍機は1000時間以上の連続運転が可能である。

冷凍機から発生する振動を吸収するためにブロックD、および内部シールドBは長さ3cm、線径1mmの3本の鋼製のバネでおのおの鋼製のフランジE、およびブロックDからつるされている。バネの強さは冷凍機の振動ができるだけ吸収され、内部シールドまで伝わらないことを目安にして決めた。また、バネとの金属接触の熱伝導による熱もれを最小にするため、バネの両端は長さ1cmのテフロン管でおおった。しかし、従来の低温断熱型熱量計に比べてバネを通す熱伝導のため、幾分熱もれが大きいことが予想されたので、内部シールドを上、中、下3ヶ所にわけて別々に温度制御を行った。その結果全領域で熱もれによる温度ドリフトを  $2 \times 10^{-4} \text{ K min}^{-1}$  以下に抑えることが可能であった。

つぎにクライオスタットの詳細を述べる。Aは熱量計セルであり、その詳細はFig. 2に示す。セルは高さ6cm、外径3cm、厚み0.3mm、内容積  $32 \text{ cm}^3$  であり、本体の材質は20Kの金である。セルのフタは1mm厚の18Kの金で作製され、0.5mmφのインジウム線により真空気密にされている。内部には試料への熱伝導が良くない

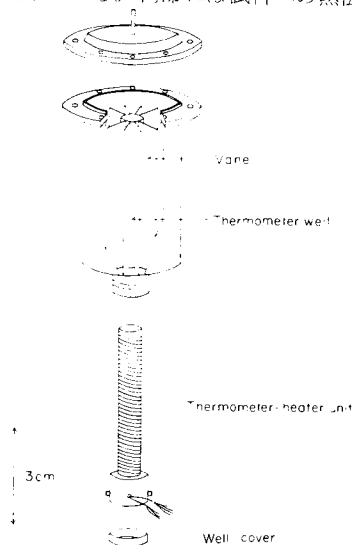


Fig. 2 Sketch of the calorimeter cell.

\*  $1 \text{ kg cm}^{-2} = 9.80665 \times 10^4 \text{ Pa}$

るように厚さ0.2mmの8枚の白金製の羽根が入っている。温度計は IPTS-68 温度目盛に校正した Leeds and Northrup 社製の白金抵抗温度計を用いた。これを外径7.2mm、長さ59mm、厚さ0.65mmの銅製保持筒に収め、外側に掘った溝にジュール熱供給用ヒーターとして105Ωのマンガン線を巻いた。これを接着剤アルルダイトで固めたあと旋盤加工によって円筒形に仕上げ、ごく少量のアピエゾングリースHをぬりセル中に挿入した。また、白金抵抗温度計はアルミ箔を巻き、保持筒内に緊密に熱接触させた。

Bは内部シールド(銅製で金メッキ、内径65mm、高さ130mm、肉厚2mm)で上、中、下三つの部分からなる。内部シールドには深さ0.3mm、幅0.7mm、ピッチ5mmの溝を掘り、上、中、下それぞれ40Ω、100Ω、50Ωのマンガン線を温度制御用ヒーターとして巻いた。Cは外部断熱シールド(銅製クロムメッキ、内径85mm、高さ200mm、肉厚2mm)で、200Ωのマンガン線をヒーターとして巻いた。Dはブロック(銅製金メッキ、外径76mm、高さ30mm)で、200Ωのマンガン線をヒーターとして巻いてある。外部シールド、およびブロックは、それぞれ内部シールドへの伝導・放射による熱もれを小さくするために別々に温度制御が施される。温度制御のための熱電対はすべて10~400Kの温度範囲で感度の良いクロメル-コンスタンタン(Driver-Harris社、0.101mmφおよび0.125mmφ)を用いた。フランジ(材質はリン脱酸銅)の温度を知るために1対のクロメル-コンスタンタン熱電対をフランジにはりつけた。Gは上部からの熱流入を防ぐために設けた銅板である。リード線の束Lは熱交換用に設けた外径3cmの銅のリングF、およびブロックDにグリプタール樹脂(GE-7031)で密着させた。なお、リード線は予備も含めて41本用いた。リード線は熱もれを最小にするため大電流を流す外部シールド、およびブロック(0.118mmφ銅被覆銅線)を除いて、すべて0.098mmφの銅被覆銅線を使用した。フランジDにとりつける試料室は内径12cm×高さ23cm、肉厚2mmのリン脱酸銅で作られており、幅0.5mmの鉛のOリングHにより気密に保たれる。Iは外真空筒部で1.5mm厚のステンレス製(内径19cm×長さ86cm)である。外真空筒部および試料室は直径20mm、厚さ0.5mmのステンレス製排気管K、Sによってそれぞれ別々に高真空( $10^{-6}$ mmHg)<sup>\*1</sup>に保たれる。Jは水素室であり、必要に応じて99.99%の水素を外部に接続したポンペから供給し液化して貯え、冷媒として用いることも可能である。水素排気管Mは内径5mm、厚さ0.5mmの銅製でシールド板Oと熱交換したのち、外径

20mmのステンレン製二重管につながれている。外筒部の外側にカウンターバランス方式による液体窒素容器X(内容積30L、真空断熱式で、材料はステンレス)が固定台よりつるさされている。Yは窒素の蒸発を防ぐために設置された断熱材で作った窒素容器の蓋である。シールド板Oは冷凍機の第一ステージPに密着して熱交換を行う。その上部には燐青銅製の板がつけられクライオスタートと外真空筒部を緊密に熱接触させ、クライオスタート上部を窒素温度に保ち、室温からの放射および伝導の効果を減じている。またそのすぐ上部にはアルミニウムでラミネートした数重のマイラー箔が窒素温度と室温の間の断熱を高めている。Uは安全弁で水素室が二重圧以上になれば開き、水素室内の圧力が下がれば自動的に閉じる。Vは電離真空計の測定球(島津C-60)である。Wはリード線取り出し口であり、2個のゴム製Oリングで真空に保つ。この中には内径1mmのガラス4本を通し接着剤で固め、その中にリード線を数本ずつ通してクライオスタートの外部にとりだす。その際、電気的往路と帰路を一組とし、また比較的大電流を流すリード線と温度計、および熱電対のリード線など微弱な電気信号を担うものを空間的に区分する。リード線とガラス管の間隙は接着剤(アルルダイト)でうめた。クライオスタートの外側にとりだされたリード線は、室温の影響を受けないように作製された熱容量の大きなジャンクションボックス(高さ230mm、幅260mm、深さ60mm、厚み3mmの真鍮製)で同軸ケーブル(温度計およびセルヒーターのリード線)またはビニール被覆銅線につながれ、それぞれ測定器および制御回路につながる。

Fig. 3は冷凍機ユニットをのぞく装置全体のブロック図である。AはLeeds and Northrup社製の白金抵抗温度計で、ASA社のAutomatic Precision Double Bridge、あるいはLeeds and Northrup社製ミューラー

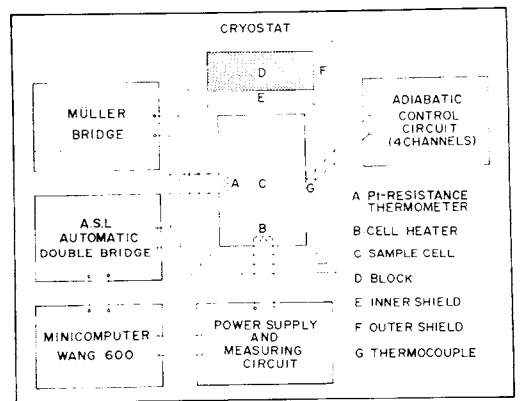


Fig. 3 Block diagram of the calorimetric system.

\*1 1mmHg = 133.322 Pa

ブリッジG2を用いて測定する。この際、交流、および直流ブリッジによる測定の差は $6 \times 10^{-3}$  K以下であった。エネルギー測定は、定電流電源からセルヒーターBに供給する電流およびその電流によってヒーターに生じる電圧を30秒毎に読みとり、積算してミニコンピューターWang 600に記憶する<sup>6)</sup>。断熱制御はセルCと内部シールドの中央部との間にはりつけられた5対のクロメル-コンスタンタン熱電対により両者の温度差を検出し、フィードバック回路を用いて両者の温度ができるだけ等しくなるように自動制御する。同様に内部シールドの上、下、ブロック、および外部シールドは内部シールドの中央部との間に2対のクロメル-コンスタンタン熱電対が添付され、それぞれ別々に温度制御される。

Fig. 4は装置全体の写真である。中央にはクライオスタットの外側にカウンターバランス方式でとりつけられた液体窒素容器が見える。右端は自在ホースで冷凍機とつながる圧縮機である。左端は水素ボンベであり、すぐ右にはすべてのバルブが集められた前部パネルが見える。

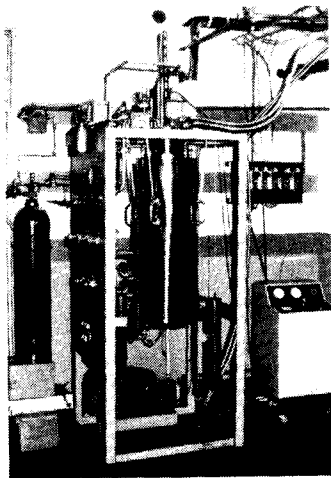


Fig. 4 Photograph of the calorimeter with a built-in cryorefrigerator.

### 3. 測定結果

液体窒素のみを用いてクライオスタットを80 Kまで予冷したのち冷凍機を全速運転すると、約12時間で最低冷却温度16 Kまで到達する。そして水素を液化する

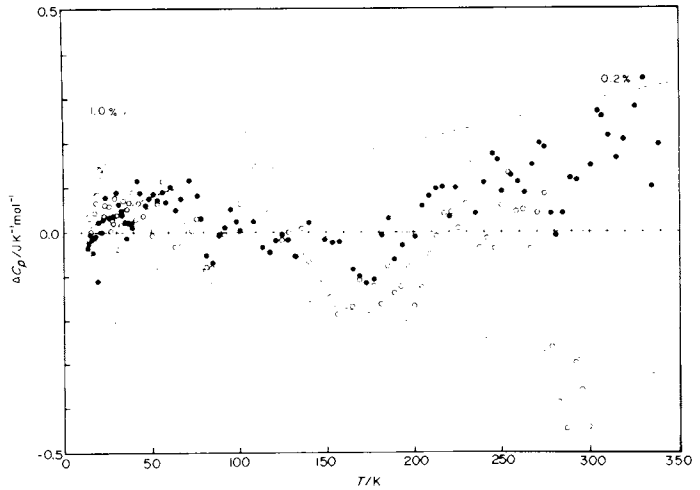


Fig. 5 Deviations of the measured heat capacities of benzoic acid from the average of several previous data.

●, This research; ○, Tatsumi *et al.*<sup>4)</sup>

Table 1 Heat capacity of benzoic acid

$T/K$	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$	$T/K$	$C_p / JK^{-1}mol^{-1}$
13.22	4.395	132.22	76.024
13.92	4.393	135.19	77.198
14.82	5.794	139.43	78.798
15.85	6.763	143.61	80.394
16.31	7.745	147.94	81.977
17.92	8.819	149.17	82.402
18.83	9.693	153.40	84.094
19.74	10.674	157.57	85.751
20.69	11.771	161.33	87.185
21.61	12.763	165.09	88.641
22.60	14.000	169.01	90.043
23.67	15.161	173.03	91.654
24.72	16.357	177.14	93.274
25.78	17.443	181.22	94.964
26.90	18.628	185.25	96.599
27.97	19.936	189.23	98.338
28.99	20.938	193.18	99.968
29.93	21.792	196.83	101.500
31.05	23.183	200.47	103.059
32.28	24.406	204.32	104.759
33.57	25.099	208.24	106.431
34.89	26.035	212.22	108.157
36.17	26.183	216.17	109.858
37.45	29.370	220.09	111.414
38.89	30.493	223.97	113.245
40.93	32.117	227.82	114.940
43.72	34.846	231.82	116.642
44.89	35.886	235.81	119.410
46.65	37.278	239.26	120.034
48.67	38.647	243.14	121.837
50.94	40.288	247.14	123.634
53.47	42.026	251.11	125.351
55.89	43.582	255.05	127.159
58.26	45.179	258.95	129.004
60.77	46.472	262.82	130.733
63.41	47.540	266.79	132.590
66.22	49.451	270.86	134.566
69.22	50.932	274.89	136.170
72.18	52.338	278.89	138.061
75.14	53.793	284.27	140.572
78.25	55.268	288.31	142.511
81.73	56.526	292.31	144.447
85.36	58.063	296.29	146.230
88.87	59.537	301.23	148.229
92.59	61.009	304.01	149.881
96.48	62.479	307.90	151.701
100.98	64.342	311.76	153.771
104.78	65.766	315.59	155.227
108.57	67.255	319.40	157.368
113.18	68.327	323.17	158.833
117.05	70.351	326.93	160.600
120.87	71.809	330.65	162.468
124.62	73.187	334.35	164.351
128.33	74.711	338.32	165.918

ことなく16~370 Kの温度範囲で熱容量測定が可能であった。40 Kまでは冷凍機を運転しつつながら測定を行う。冷凍機を運転しつつ熱容量測定を行った際の振動の影響は全く観測されなかった。更に13 Kまで冷却す

るため約 500 cm<sup>3</sup>の水素を液化して強制排気し、1381～340 Kの温度範囲で国際標準物質である安息香酸の熱容量を測定した。その際 500 cm<sup>3</sup>の液体水素を作製するのに約 5 時間を要した。Fig. 5 および Table 1 に安息香酸の熱容量測定値の結果を示す。縦軸は Furukawa ら<sup>7)</sup> および Cole ら<sup>8)</sup> を含む研究者らによる熱容量測定値を統計平均した値<sup>9)</sup>からのずれを示し、横軸は温度を示す。ただし、上でのべた平均値は IPTS-48 に基づいており、一方我々の測定値は新しい温度目盛 IPTS-68 に基づくので、前者を IPTS-68 に直して我々の値と比較した。黒丸は本装置の測定結果であり、白丸は龍見ら<sup>4)</sup>による測定結果である。用いた試料は NBS 安息香酸 17.979 g (0.14722 mol) で熱交換用にヘリウムガスを室温で 1 気圧封入した。測定値のばらつきは 20 K 以下で 1% 以内、20～50 K で 0.5% 以内、50～275 K で 0.05% 以内、275～350 K で 0.1% 以内であった。また、測定結果の不正確度は、それぞれ 1381～20 K で 2% 以内、20～60 K で 0.2% 以内、60～275 K で 0.1% 以内、275～350 K で 0.2% 以内であった。

#### 4. 結 論

冷凍機を内蔵する低温断熱型熱量計を試作し、冷媒としては液体窒素のみを用いて 16～370 K の温度範囲で熱容量測定が可能であった。また装置自身の内部で水素を液化することにより 13 K からの測定が可能となった。ここで得られた測定精確度は通常の熱量計と同等であって、冷凍機を内蔵させたことが熱量計としての機能に何ら障害とならないことが示された。16 K 以上の温度域では 1000 時間までの長時間連続測定が可能となったので、この特徴を生かした研究を行う計画を進めている。また、圧縮機の能力を上げることにより、水素を液化することなくさらに低温からの熱容量測定を可能にすべく

改良を行う予定である。

#### 謝 辞

本研究は文部省科学研究費により行われた。研究代表者の関西学院大学鈴木啓介教授に深く感謝します。研究を進めるにあたり、終始御鞭達下さった関集三大阪大学名誉教授に、また安息香酸標準試料を心よく提供下さった米国立標準局 G. T. Armstrong 博士に御礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) W. Nernst, *Kgl. Preuss. Akad. Wiss.* 12, 261 (1910).
- 2) E. F. Westrum Jr., G. T. Furukawa and J. P. McCullough, *Experimental Thermodynamics* Vol. 1, p. 133, ed. J. P. McCullough and D. W. Scott, Butterworths, London (1968).
- 3) H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38, 1000 (1965).
- 4) M. Tatsumi, T. Matsuo, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48, 3060 (1975).
- 5) K. Arvidsson, B. Falk and S. Sunner, *Chemica Scripta* 10, 193 (1976).
- 6) K. Kishimoto, H. Suga and S. Seki, to be published in *Bull. Chem. Soc. Jpn.*
- 7) G. T. Furukawa, R. E. McCosky and G. J. King, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 47, 256 (1951).
- 8) A. G. Cole, J. O. Hutchens, R. A. Robie and J. W. Stout, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 4807 (1960).
- 9) R. A. Robie and B. S. Hemingway, *Geological Survey Professional Paper*, 755, United States Government Printing Office, Washington (1972).
- 10) The International Practical Temperature Scale of 1968, *Metrologia*, 5, 35 (1969).