

## 冷却型断熱熱量計の試作\*

好本芳和\*\*、阿竹 徹\*\*、千原秀昭\*\*

(昭和57年2月17日受理)

A New Adiabatic Calorimeter for Heat Capacity Measurements  
in the Cooling Direction\*

Yoshikazu Yoshimoto, Tooru Atake, and Hideaki Chihara

A new adiabatic calorimeter for heat capacity measurements in the cooling direction has been constructed. In this calorimeter, the heat is removed from the sample quantitatively by means of thermal contact with a cold copper block of known heat capacity. Details of the calorimeter design is described. The results for heat capacity measurements of the empty calorimeter vessel in the cooling direction were compared favorably with those in the heating direction.

断熱条件下におかれた試料から、定量的にエネルギーを奪い去ることができれば、その前後の温度を測定することにより、冷却方向での熱容量測定が可能となる。従来、過冷却状態や準安定相の出現など、冷却方向でのみ観測できる現象については、伝導型熱量計を用いるのが普通であり、最近では簡便な方法としてDSCを用いた研究例が数多くみられる。しかし、基本的に伝導タイプの熱量計では、試料内に温度勾配がいつも存在し、熱平衡状態をとらえていないという致命的な欠点がある。このため、本研究では、負方向で作動する断熱型熱量計の設計、製作を試みた。

これを実現するためには次の3種類の方法が考えられる。①ペルチェ効果を利用する方法、②凝縮気体用熱量計<sup>1)</sup>を利用する方法、③ドロップカロリメトリーの原理に基づく方法。このうち①についてはサーモジュールとして市販されているが、明らかに必要量のエネルギーを奪うために流す電流量が大きく、そのため太い素材が必要で、それ自身のために満足のゆく断熱条件が実現できない。従ってこの方法は利用できない。②では断熱シ

ールド内で蒸発熱既知の物質を定量的に蒸発させて熱を奪う。このとき蒸発剤の蒸発量を正確に測定するだけでは不足であり、かなり複雑な補正が必要であるが、クライオスタットがシンプルで、機械的に動く部分がないため目的によっては採用できる方法であると考えている。

本研究では③の方法、即ち熱容量既知の銅ブロック(試料より低温)を断熱条件下で試料と合体させる方法を試みた。この原理をFig.1に示す。クライオスタット内部は大きく分けて上、下ふたつの部分よりなる。上段では銅ブロックE、下段では試料Dの熱容量測定が昇温方向で夫々独立に行える。冷却方向で熱容量測定を行うには、まず合体前の条件として銅ブロックを試料よりも少し低い温度に断熱制御し、そのときの両者の温度を測定する。次に上下の中間部のシャッターを開き、銅ブロックを下段に移動させ試料容器に合体させる。試料がある程度冷却されたら銅ブロックをもとの位置まで引き上げシャッターを閉じ、再び両者別々に断熱制御する。熱平衡到達後両者の温度を測定する。

この方式では、冷却方向の熱容量測定に及ぼす誤差の原因として①冷却用銅ブロック移動中の熱放射による熱洩れ、あるいは②合体中温度の異なるふたつの物体を、同じ下段の断熱シールド内で温度制御することによる熱洩れの効果などが考えられる。

本装置は、これらの熱洩れをできるだけ避けるように設計し、精密な熱容量測定が可能なようにした。その結果、試料容器について冷却方向での熱容量値は、通常の

\* Contribution No. 35 from Chemical Thermodynamics Laboratory, Faculty of Science, Osaka University.

\*\* 大阪大学理学部化学科：豊中市待兼山町1-1

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

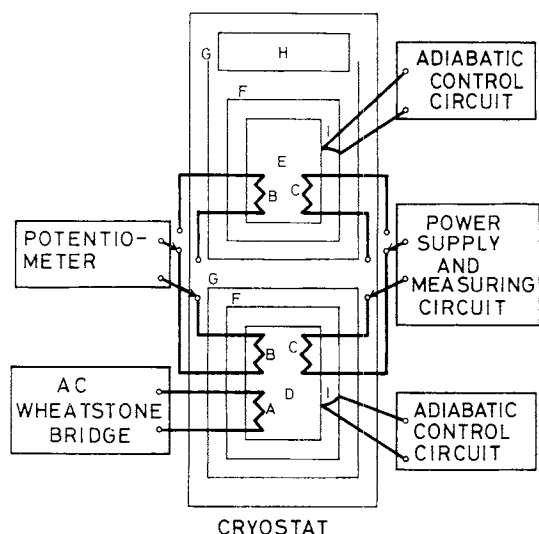


Fig. 1. Block diagram of the calorimeter.

A, Thermistor thermometer; B, Pt-resistance thermometer; C, Calorimeter heater or copper block heater; D, Calorimeter vessel; E, Copper block; F and G, Adiabatic shields; H, Thermal sink.

昇温方向での値にはほぼ満足できる一致をみた。

Fig.2 にクライオスタットの断面図を示す。Gは冷却用銅ブロックで、そのまわりに内部断熱シールドI、外部断熱シールドHを吊り下げた。銅ブロックは、パイプcを通るナイロンコードLで吊り下げ、クライオスタット上部の巻き上げ機の操作により上下に移動させることができる。Mは窒素かんで、銅ブロック及びそのまわりのシールドは機械的熱スイッチにより冷却することができる。Cは試料容器で、そのまわりは内部断熱シールドD、外部断熱シールドBである。容器の中心には径2mmの穴があき、銅ブロックからここを通るナイロンコードで錘Aが吊り下げられている。錘は、容器と銅ブロック合体中の接触圧を調節して容器の冷却速度を制御する。上下のシールドの間にはシャッターEがあり、クライオスタット上部の巻き上げ機の操作により滑車Fで開閉する。クライオスタット内部はパイプa, bを通して二重に真空排気し、全体は液体窒素ジュワーPに浸す。

次に Fig.3(a)にクライオスタット下方の拡大図を示す。冷却用銅ブロックは全体の重さ約 140 gで、本体Uとその上部の蓋Wに分れている。両者は熱伝導をよくするために、本体内部に取り付けられたバネTで互いに押え付けられ、また銅製のワイヤーで繋がれている。本体にはヒーター(140Ω, #36 KARMA wire)を巻き付け、白金抵抗温度計V (Minco社製, IPTS-68に準拠)を取り付けた。内部断熱シールドはM, N, Jの3つの部分に

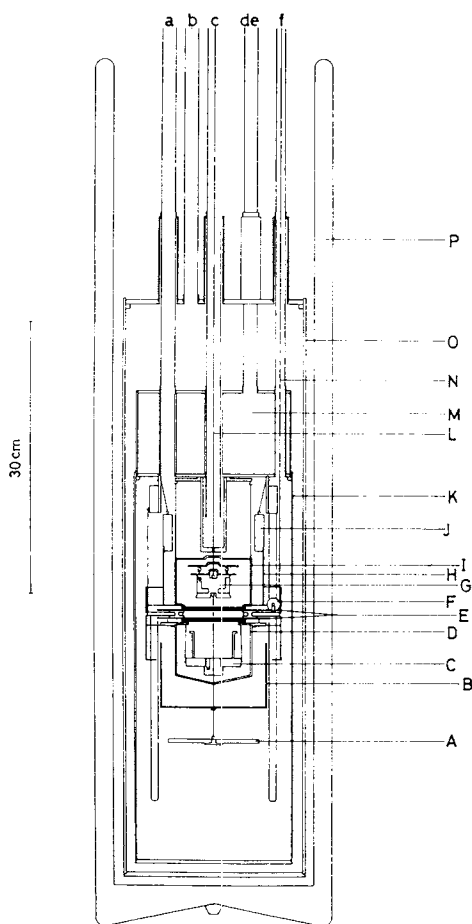


Fig. 2. Sectional view of the cryostat.

A, Weight; B, Outer shield (Bottom level); C, Calorimeter vessel; D, Inner shield (Bottom level); E, Shutter; F, Pulley; G, Copper block; H, Outer shield (Top level); I, Inner shield (Top level); J, Thermal sink; K, Inner jacket; L, Nylon cord; M, Refrigerant container; N, Stainless cord; O, Outer jacket; P, Liquid nitrogen Dewar; a, Inner jacket evacuation tube; b, Outer jacket evacuation tube; c, Sheath of nylon cord to hang the copper block; d, Refrigerant transfer tube; e, Refrigerant evacuation tube; f, Sheath of cable to operate the separating shutter.

わかれ、それぞれ独立に断熱制御する。Nは蓋Wに対して温度制御し、バネXの上に乗せて銅ブロックと一緒に移動できるようにした。両者間の熱伝導を無視できる程度に小さくするために、中間のバネXはステンレス製にし、また両端は紙で隔離して金属接触をなくした。Cは試料容器である(内容積23 cm<sup>3</sup>, 深さ9mm, 外径60mm)。熱伝達をよくするために内部に24枚の羽根を取り付け

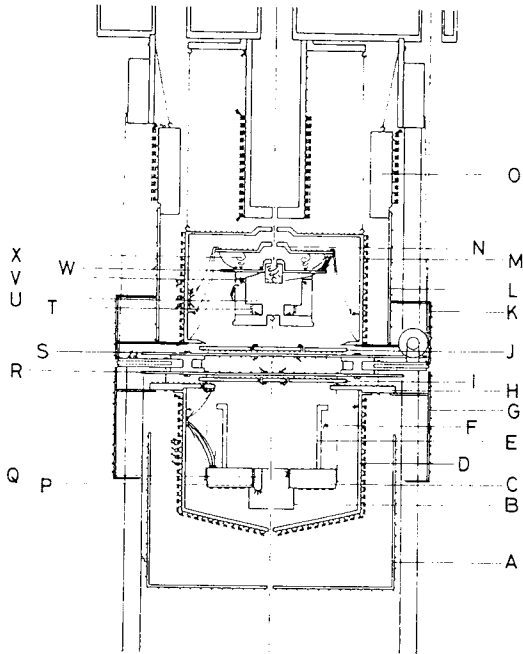


Fig. 3(a). The lower part of the cryostat.

A and G, Outer shields (Bottom level); B, Radiation shield; C, Calorimeter vessel; D and H, Inner shields (Bottom level); E, Radiation shield; F, Stainless cord; I, Inner shield (Bottom level) or shutter; J, Inner shield (Top level) or shutter; K and L, Outer shields (Top level); M and N, Inner shields (Top level); O, Thermal sink; P, Calorimeter heater; Q, Pt-resistance thermometer; R and S, Shutters; T and X, Springs; U, Copper block; V, Pt-resistance thermometer; W, Lid.

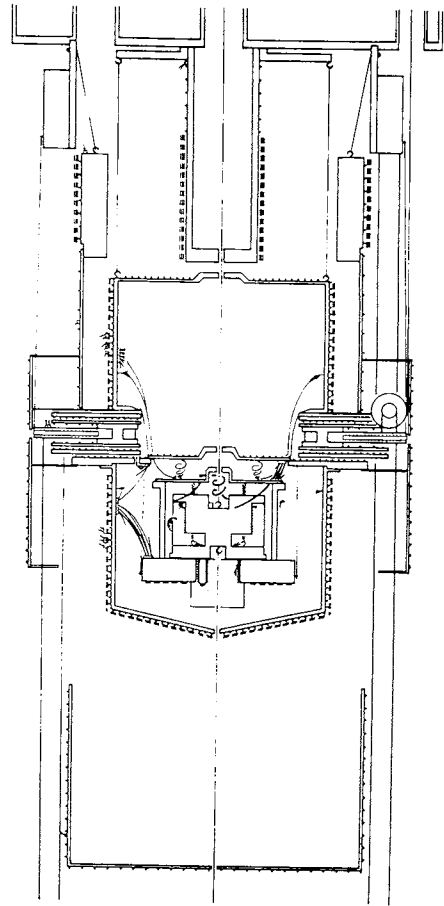


Fig. 3(b). Sectional plan when the copper block is in thermal contact with the calorimeter vessel.

た。この上面に合体中銅ブロックが載るので、ブロック全体を包み込むように放射シールドEを取り付けた。また、銅ブロック及び錘の荷重に耐えるように容器はステンレス線Fで吊した。容器の中心部空洞の側面にヒーターP (135Ω, #36 KARMA wire)を巻き付け、白金抵抗温度計Q (Minco社製, IPTS-68に準拠)を取り付けた。D, H, Iは下段の内部断熱シールドである。L, K, S及びA, G, Rはそれぞれ上下の外部断熱シールドで、銅ブロックを上下に移動させる際の熱洩れを防ぐために全体を隙間なく覆っている。シャッターS, J及びR, Iはそれぞれ上下のシールドでもあるが、これら是一对の半円板を円形状に合わせたもので開閉できる。試料を冷却する場合は、これを開いて上段の銅ブロックをすばやく下段に移動させ、試料容器に合体させる。

Fig.3(b)は試料冷却中の状態を示す。合体中銅ブロック本体は、試料容器、その放射シールド及び蓋に囲ま

れた空間内にすっぽりと包み込まれる。銅ブロックは本体と蓋が分離して、かわりに蓋と試料容器の放射シールドの上面とをバネで互いに押え付け、まわりの温度ができるだけすみやかに一樣になるようにした。

銅ブロック及び試料容器についての熱容量測定結果をFig.4に示す。それぞれ±0.06%, ±0.05%以内の精度で測定できた。冷却方向での測定結果はFig.4で▲印で示した。動作テストは245 K, 270 K, 295 Kの3か所で行ったが、いずれの温度でも、昇温方向での測定値に0.17%以内で一致した。このとき、合体冷却中の試料容器と銅ブロックの温度変化の様子をFig.5に示す。合体前、銅ブロックと試料容器の温度はそれぞれ244.66 K, 245.81 Kであり、分離後は、244.90 K, 245.08 Kである。この例では両者の熱容量の比は約3対1で、温度差を1.15 Kにすると約25分間で試料容器は0.7 K冷却される。

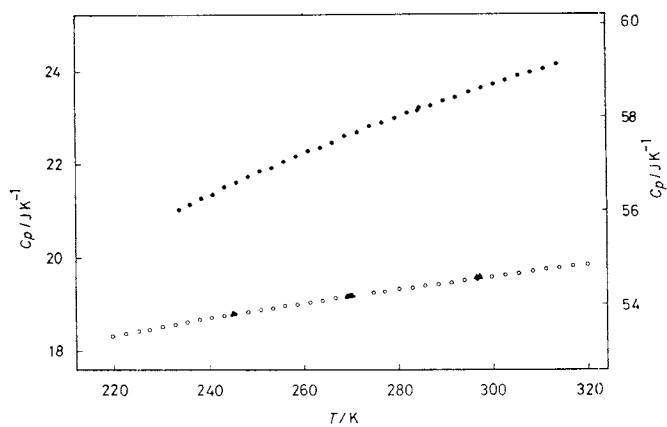


Fig. 4. Heat capacities of the copper block and the calorimeter vessel.

○, The calorimeter vessel; ●, The copper block;  
▲, The calorimeter vessel in the cooling direction.

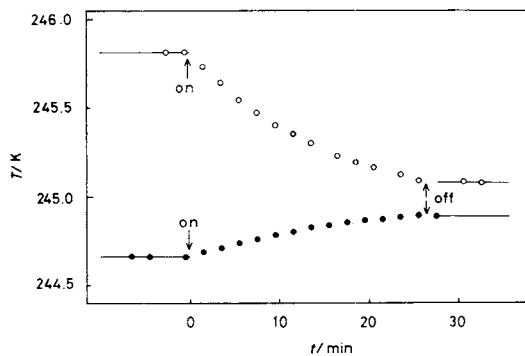


Fig. 5. Temperature vs. time curves of the copper block and the calorimeter vessel in contact with each other.

○, The calorimeter vessel; ●, The copper block.

#### 文 献

- 1) T. Atake and H. Chihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 2126 (1974).