

高压示差熱分析装置の試作*

小國正晴**, 山室 修**
松尾隆祐**, 菅 宏**

(昭和 57 年 4 月 9 日受理)

Construction of an Apparatus for Differential Thermal Analysis under Constant High-Pressure*

Masaharu Oguni**, Osamu Yamamuro**,
Takasuke Matsuo**, and Hiroshi Suga**

An apparatus of high-pressure differential thermal analysis has been constructed. It operates under constant pressure up to 200 MPa in the temperature range between 100 K and 350 K. Liquid 3-methylpentane is used as the pressure medium. Two holes symmetrically drilled in a copper-beryllium alloy block are fitted with sample and reference cells. The cell, made of stainless steel, has a re-entrant copper sheath soldered at the center of the bottom for accepting the thermocouple junction. The pressure inside of the block is sealed by the metallic cone connections and kept constant to within 0.1 MPa during measurement by an automatic pressure control system. These contrivances made the sample replacement easy and increased the stability of the baseline. The results on ND_4Br crystals showed the apparatus to be sensitive enough for use in most of the phase transition studies in the crystalline state. The heat capacity change $\approx 10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ in the ND_4Br crystal was resolved as a signal a few times larger than the noise level.

1. 序 論

示差熱分析 (DTA) は比較的高感度で簡便に熱量変化を追跡しうる方法として、融解のみならず準安定相を含む種々の結晶間相転移の研究にも広く用いられてきた。この方法の高圧下への拡張は相関係を圧力、温度の両変数として多面的に明らかにするうえで非常に有意義である¹⁾。開拓的な初期の高圧下示差熱分析は数 GPa 下、固体圧媒体を用い、測定試料および基準試料の非対称な環境のもとで行われた。得られた示差熱曲線には大きな傾斜がみられ、測定対象も大きな転移熱を与える相変化に限られた。その後、装置の改良とともに最近 10 数年

における興味は、次第に個々の物質の示す詳細な振舞および、一連の物質群の示す系統的な挙動を理解することに移ってきた。各装置の特徴も高感度²⁾、微量測定³⁾、液圧媒体と試料の非接触⁴⁾等々と多様である。

我々は高圧下熱容量測定装置⁵⁾を製作し、既に NH_4Br および ND_4Br 結晶の示す結晶間相転移に関する結果⁶⁾を報告した。この測定は各圧力における定圧熱容量の温度変化を精確に与える反面、測定操作はかなり複雑であり、測定には長い時間を要する。このため、示差熱分析を用いて、各物質の温度、圧力面上における相関係を明らかにすることはそれ自身として価値があるばかりでなく、このような熱容量測定に先立って有効である。

本論文では、熱容量測定装置と同様な圧力発生、制御方式を用い、100 K より 350 K の温度範囲で 200 MPa までの定圧下で測定可能な高圧示差熱分析装置を報告する。試料は液体 3-メチルペンタンにより、0.1 MPa 以内の一定値に制御された静水圧のもとに置いた。この圧力の一定性は基線の安定化にとって有効であった。銅-ベリリウム製 DTA ブロック内への試料の出し入れは高圧 DTA

* Contribution No. 37 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、豊中市待兼山町 1-1 〒560

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

測定上で最も煩雑な操作の一つであるが、試料用セルの考案、および簡便なシール方式の採用により操作を容易にした。既に詳細な相転移挙動が知られた⁶⁾ ND_4Br 結晶の示差熱曲線をとることによって本装置が基線の安定性および感度の点で多くの結晶相転移の研究に有用であることが示された。

2. 装 置

装置は測定用試料の置かれる本体、圧力の発生および制御系、圧媒体隔離装置、真空排気系、および測定系からなっている。本体部分における圧媒体には、通常 100 K 以上の温度範囲で結晶状態あるいはガラス状態へ転移することのない液体 3-メチルペンタンを用い、試料および感温部としての熱電対先端には静水圧が加わるようにした。この 3-メチルペンタンと圧力発生および制御系に用いられる圧媒体ケロシンは隔離器を通して分離した。相関係の解明を目的とした示差熱分析において重要なことは、測定感度の高いこと、基線が安定であること、および使用に際し簡便なことであろう。このため、本体(ブロック)では試料の取り付け、取り外しの簡便さに加え、試料側と基準側の対称性、試料と熱電対の位置関係、およびその近傍で用いる各部の材料の選択には特に注意を払った。圧力の制御は相転移等々の現われる温度と圧力を明確にするとともに基線の安定化に影響を及ぼす重要な因子である。真空排気系は回転ポンプを用いた通常的方式であり、測定系もデジタル電圧計、直流増幅器、記録計を組み合わせた通常の配置⁷⁾ からなる。この二つの系に関しては以下の詳細な記述から省く。

2.1 本体(ブロック)の構造

図1は円柱状ブロック部分の断面図である。本体部(A)は銅-ベリリウム合金から工作され、中央部に対になった孔C1およびC2(直径6mm、深さ25mm)があり、一方の基準側には空の容器が、他方の試料側には試料容器が配置される。この合金の利用は材料として高い熱伝導度および強い機械的性質を有することに基づいている。熱電対Lは底部細孔から挿入し、そのステンレス製さやプラグGに銀ロウを用い固定した。このような固定方法は必要な場合、熱電対の修理を容易にしている。圧力はステンレス製細管Bを通じて送り込まれ、Eは同じ圧力をC2に伝達するための細孔である。試料はC2に置かれるが、測定上最も厄介な操作はこの試料容器の交換である。このため通常よく用いられるブリッジマン方式による圧力シールに代わり、ステンレス製プラグDと本体のテーパ部分における金属間線接触による圧力シール方式を利用した。接触部分の描く円の直径は9mm程度であり、この方式を用いた場合我々の目標使用圧力200

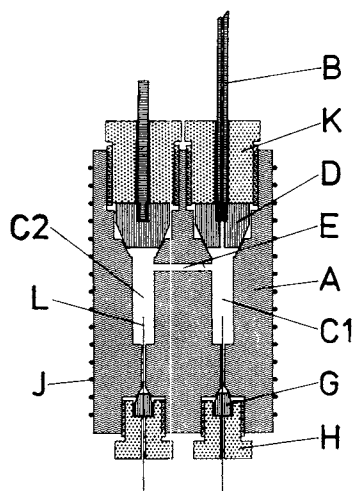


Fig. 1. Sectional drawing of a DTA block: A) body; B) high-pressure tubing; C1, C2) sample chambers; D, G) plug; E) hole for transmitting the pressure; H, K) bolt; J) heater wire; L) thermocouple.

～300 MPaは限度に近いが、可能な範囲内にあると考えられる。プラグD、従って締め付け用雄ネジKに加わる大きな内圧に抗するため、ネジにはこの刃型のものを工夫した。ステンレス製細管Bと同じ径をもつ試料側ステンレス棒はプラグDの引出しに用いる。このブロックの周りにはヒーターJが巻かれており、その全体は常圧下示差熱分析装置⁷⁾と同様にガラス管内に設置される。

図2はブロック内に試料容器を設定した様子を拡大して示している。容器は外管および底部をステンレス、内管を銅から加工しており、試料の深さは銅管の長さにはほぼ等しい。後述する重臭化アンモニウムの場合には、粉末試料を充填した後、上からポリエチレン箔を丸めて詰め、試料の流出を防いだ。内管は容器の中央に位置しており、熱電対の感温部位置はその内管の中心部に調節されている。ステンレスに比較し、銅の熱伝導度は10倍以上高く、試料における発熱、吸熱変化はより敏感に内側に伝えられる。試料の深さと銅管の長さが等しいため、内管の上下で試料からの熱の伝達に差異は存在せず、銅の高熱伝導性を考慮すれば、試料全体の熱量変化を熱電対は敏感に、また効率よく感受すると考えられる。実際には熱の出入りは圧媒体を通して存在しており、熱交換用に10 kPa程度の気体を用いる通常の示差熱分析と同じ感度を得ることは難しく、後述するように同じ銅-コンスタンタン熱電対を用いた常圧下の装置に比べ、その感度は約3分の1であるが、これは高圧下示差熱分析では宿命的な側面であり、そのことを考慮すれば本装置は高感度なものの一つといえよう。大きな熱容量を有す

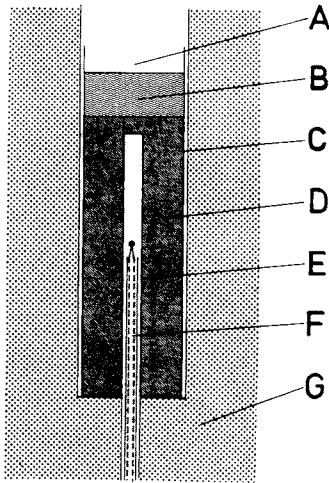


Fig. 2. Schematic drawing of a sample cell: A) liquid 3-methylpentane; B) sheets of polyethylene packing; C) stainless-steel cell; D) sample; E) reentrant well of copper; F) sheathed copper-constantan thermocouple; G) body of the DTA block.

る液体が熱電対を取り囲んでいることは、他方で基線の安定化を促進し、安定性に関しては常圧下の装置に劣らないであろう。

試料容器は試料交換の容易さ、多目的性を考慮した結果である。孔内の試料の交換は容器の交換で済む。銅製内管は熱電対を破損から保護する役割を持つが、その長さは多少自在であり、それを短縮したBを可動密着式のものにすれば、本来3-メチルペンタンに易溶性の有機物質を試料として測定を行うことも可能である。

2.2 圧力の発生および制御

図3は試料に一定静水压を加え、保持すべき圧力制御系統の概念図である。Aで発生した圧力はその絶対値をHeiseの圧力計Cで読み取る。圧力媒体ケロシンは隔離器Fで3-メチルペンタンにかわる。圧力制御はケロシン側で圧力に依存するマンガニン線Eの抵抗の設定値からのずれを信号として大容量のケロシン溜めDの温度を制御することにより行う。ケロシン溜めDの内容積は先のブロックKのそれに比べ、40倍程度あり、測定中、例えばブロックでの100 Kの温度変化は圧媒体その他の熱膨張係数に基づいて圧力変化を惹き起こすが、これは溜めDの温度を3 K程度変化することにより補償され、圧力を一定に保持することが可能である。マンガニン線Eを含む容器は常時(350±0.1)℃で制御した恒温槽中にあり、

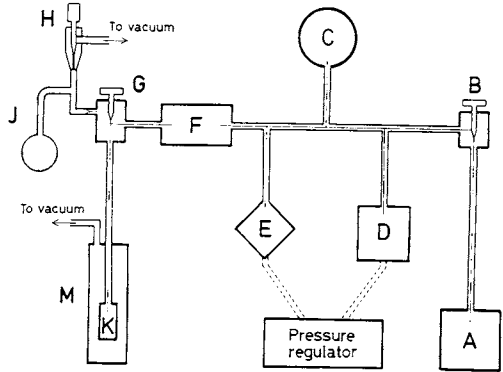


Fig. 3. Scheme of high-pressure system: A) pressure generator; B, G) valves; C) Heise pressure gauge; D) kerosene reservoir; E) manganin resistance manometer; F) pressure-medium separator; H) polytetrafluoroethylene (PTFE) cock; J) glass casing.

この方式により圧力の大きさに依らず、0.1 MPaの範囲内で制御することは容易である。その機構の詳細は既報の論文⁵⁾に譲るが、このような圧力の安定な制御が後述するように安定な基線を得るうえに大きな貢献をした。

球状ガラス容器JおよびテフロンコックHはブロックK内の試料容器を交換した直後、高圧系に3-メチルペンタンを導入するための装置である。まずJ内の3-メチルペンタン液体を脱気し、隔離器Fより左側部分の高圧系を真空に引いた後コックHを閉じ、J内の液体を真空蒸留により系内に満たす。系が液体で十分に満たされたかどうかは隔離器Fからの信号により認知される。

2.3 圧媒体隔離器

圧媒体隔離器(図4)は2種類の圧媒体を分離すると共に、3-メチルペンタンを圧媒体とするブロック側における密閉性の確認に用いる。隔離器はコアFを含む高圧系に変位計H、差動変換器Gを組み合わせたものである。シリンダーDの両端にはプラグE1、E2をブリッジマン

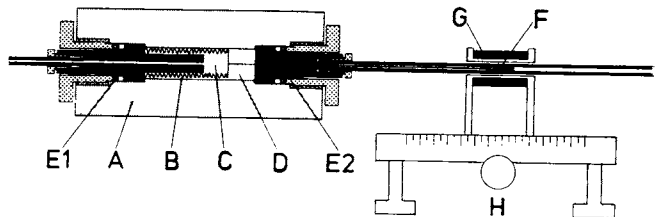


Fig. 4. Sectional drawing of a pressure-media separator: A) body; B) bellows; C) chamber for liquid 3-methylpentane; D) chamber for liquid kerosene; E1, E2) plug; F) Permalloy core; G) differential transformer; H) cathetometer.

シール方式により固定し、その一方E1には0.02 MPa以下の微小の圧力差で伸縮し得るリン青銅製ベロー管Bを備えている。コアFは高い磁化率を有するパーマロイ製でベロー管の先端と細いステンレス棒で連結している。3-メチルペンタンで満たされたブロック側で何らかの原因により体積変化が生じた場合、ベロー管は伸縮し、それに応じてコアFはその位置を変えるが、この位置変化は変位計Hに搭載された差動変換器Gを移動し、この変換器の2次側出力が零になる点として追跡される。従って、もしブロックに圧力漏れがあれば、それはコアFの位置の定常的な移動として検知される。

3. ND_4Br 結晶相転移に関する示差熱分析

ND_4Br 結晶は常温、常圧ではCsCl型立方晶(β 相)にあり、 ND_4^+ イオンは二つの配向に関し無秩序状態にある。常圧下で温度を下げると、 Br^- イオンのわずかな変位を伴いながら、 ND_4^+ イオンはab面内の最隣接 ND_4^+ イオン間にお互い反平行な配向を持って秩序化し、結晶は正方晶(γ 相)となる。さらに温度を下げると、結晶は再び、CsCl型立方晶に戻るが、 ND_4^+ イオンはすべて平行な配向を有する(δ 相)。これらの相間の二つの相転移は圧力の増加と共に、お互い温度に関し近づき、66 MPa付近で3重点を与えながら、それ以上の圧力下では、 δ と β の2相のみが見出されている⁸⁾。3重点近傍における複雑な挙動⁶⁾および、常圧下における $\delta \leftrightarrow \gamma$ 相転移の熱履歴効果⁹⁾に関する詳細な結果は既に報告した。 δ 相から γ 相、そして β 相への全体としての転移エントロピーは $R \ln 2$ にはほぼ等しく、それは分子、イオン等の再配置、再配向運動に起因した相転移現象に典型的に見られる大きさである。また、圧力増加と共に相転移の特徴は少しずつ変化する。本装置の性能を示すため、以下にはいくつかの一定圧力下で測定した ND_4Br 結晶の示差熱分析の結果を示す。

測定には、高圧下熱容量測定のために作製した試料の一部を用いた⁸⁾。重水素化率は99.5%である。測定はすべて1~2 K/minの昇温速度で行った。

図5は0.1 MPa(常圧)下(a)および3重点近傍の55.8 MPa下(b)で冷却後昇温した結果を比較して示している。二つの相転移が明瞭に現われており、その曲線は既報の熱容量曲線⁶⁾と酷似した温度依存性を描いている。圧力と共に高温側 $\gamma \rightarrow \beta$ 相転移は λ 型相転移の強い特徴から、次第に1次相転移の特徴を顕著に示すものへ変わっている。また、55.8 MPaの曲線には201.1 Kに新たな小さなピークが現われており、高圧熱容量測定で観測された本物質の特異な性質を垣間見せている。

図6は101.3 MPaと205.2 MPaでの同様な昇温方向の

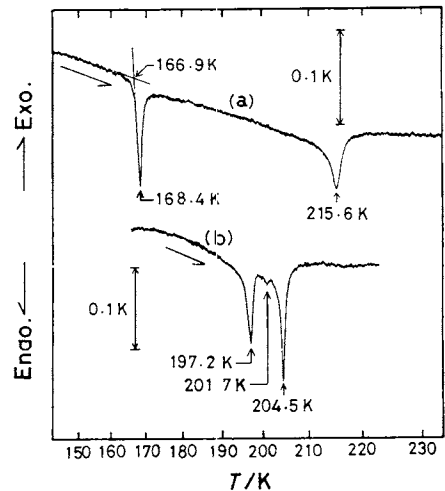


Fig. 5. DTA curves of ND_4Br crystal in the heating direction: (a) 0.101 MPa; (b) 55.8 MPa.

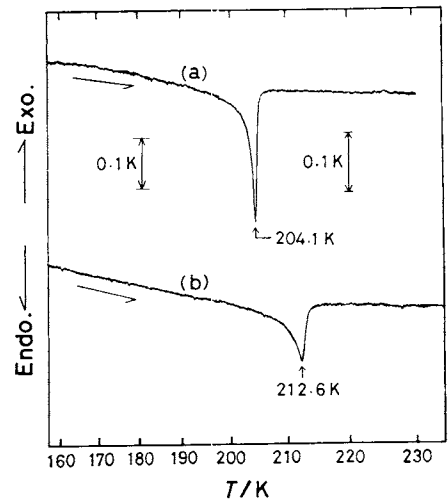


Fig. 6. High-pressure DTA curves of ND_4Br crystal on heating: (a) 101.3 MPa; (b) 205.2 MPa.

結果である。3重点は ≈ 66.0 MPaにあり、101.3 MPa付近では一次相転移の特徴が非常に強い一方、tricritical point ≈ 230 MPaに近づいた205.2 MPaではその特徴がほとんど見られなくなっていることを如実に示している。

ピークを与える温度を取りながら、高圧熱容量測定の結果と、その相転移温度の絶対値を比較すると、すべて ± 0.5 K以内で完全に一致している。雑音が少し見られるが、これは圧力には全く依らず、約 ± 0.05 μV または ± 2 mK程度の大きさであり、基本的には、用いた直流増幅器等の性能に依存したものであろう。この程度の雑音で信号が得られたことはむしろ、基線の安定性を示すものであろう。信号の大きさ、また熱量変化への感度は、従来の常圧下での測定に比較し、約1/3程度であり、本物

質 ND_4Br 結晶では $10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の熱容量変化は 1.5 K/min の昇温速度を用いて約 $0.2 \mu\text{V}$ または 8 mK 程度の信号となって記録された。

4. おわりに

我々は常圧下示差熱分析の拡張としての高圧下での同様な装置を製作した。その特徴は常圧下でのそれを踏襲したものであり、 ND_4Br 結晶に関する試験結果は、その基線の安定性、熱量変化への感度において常圧下のそれに近いことを示した。本装置を利用することにより、 200 MPa までの圧力範囲で、イオン性結晶を中心とした物質の温度、圧力に関する相関係を解明することは非常に容易なことであり、今後3重点、新しい高圧相に関する研究が期待される。有機化合物に関する研究はペローを利用する等、試料容器を工夫することにより可能になるものと期待している。

200 MPa までの圧力下ではあるが、圧媒体を分離し、 0.1 MPa 以内で圧力を容易に制御し得る方法確立した。今回製作した示差熱分析測定部を他のものに置換することにより、他の物性測定に用いることは可能である。

文 献

- 1) C. W. F. T. Pistorius, *Progress in Solid State Chemistry*, **11**, 1 (1976).
- 2) H. Shimizu, N. Abe, N. Yasuda, S. Fujimoto, S. Sawada, and Y. Shiroishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**, 857 (1979).
- 3) K. Takamizawa, *Thermochimica Acta*, **25**, 1 (1978).
- 4) A. Wurfliinger and G. M. Schneider, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **77**, 121 (1973).
- 5) M. Oguni, K. Watanabe, T. Matsuo, H. Suga, and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 77 (1982).
- 6) K. Watanabe, M. Oguni, T. Matsuo, H. Suga, and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**(4), 1003 (1982).
- 7) 菅 宏, 千原秀昭, 関 集三, 日本化学雑誌, **82**, 24 (1961).
- 8) R. Stevenson, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1757 (1961).
- 9) 小國正晴, 渡辺一生, 松尾隆祐, 菅 宏, 第17回熱測定討論会講演要旨集, p.120 (1981).