解 説

冷凍機付トップローディング式断熱型熱量計の開発

筑紫 格, 西山 枝里, 藤村 順, 横田 麻莉佳

^a千葉工業大学大学院 工学研究科

(受取日:2015年8月11日,受理日:2015年9月3日)

Development of a Top-Loading Type Adiabatic Calorimeter with a Refrigerator

Itaru Tsukushi, Eri Nishiyama, Jun Fujimura, and Marika Yokota

Graduate School of Engineering, Chiba Institute of Technology

(Received Aug. 11, 2015; Accepted Sep. 3, 2015)

We have developed a top-loading type adiabatic calorimeter with a refrigerator, which works in the temperature range 20–300 K. This calorimeter has following four features, 1) no uses liquid nitrogen and liquid helium for refrigerant, 2) enables us to measure the heat capacities and enthalpy relaxations under stable state for a long time at lower temperature region (< 77 K: liquid nitrogen temperature), 3) reduces the time required for the sample setup (within ~ 10 min) 4) enables us to set up samples at liquid nitrogen temperature (77 K). The heat capacity of an empty cell was measured in a test experiment. The imprecision of the heat capacity measurement was ± 0.8 % at 20–30 K, ± 0.4 % at 30–120 K, and ± 0.2 % at above 120 K in the present.

Keywords: Adiabatic calorimeter, Top-loading, Cryostat, Heat capacity, Enthalpy relaxation

筑紫 格 Itaru Tsukushi E-mail: tsukushi.itaru@it-chiba.ac.jp

西山 枝里 Eri Nishiyama E-mail: s1273025CQ@s.chibakoudai.jp



藤村 順 Jun Fujimura E-mail: fuji110162@gmail.com

横田 麻莉佳 Marika Yokota E-mail: s1023258hg@s.chibakoudai.jp

1. はじめに

断熱型熱量計は、凝縮系の物理を研究する際に最も有効 で様々な利用ができる装置の一つである。その特徴は、熱 容量の絶対値を温度の関数として、精度 0.1 %以内で測定 ができる点にある。熱容量から得られるギブスエネルギー は、ある物質の凝縮相における異なる相の相対的な安定性 を決定する化学熱力学で最も重要な量である。このような 古典的な役割に加えて、断熱型熱量計は、試料を断熱条件 に保ったまま 10² s から 10⁶ s 位の時間で起こるゆっくりと した熱現象の観測を行えることが明らかになっている。こ の新たなタイプの測定によって、ガラス転移や結晶化、相 分離などの様々な不可逆過程の熱力学の研究ができる。

トップローディング式のクライオスタットは、分光、電 気、磁気等の様々な低温実験で広く使われている。このク ライオスタットの特徴は、試料を比較的単純な操作でセッ トすることができ、必要であれば低温にすばやく冷却する ことができるところである。この特徴は、放射光や中性子 散乱施設のような測定時間が限られている共同利用実験で は、特に大きなメリットとなっている。また、低温でしか 作成できない結晶や、極端な条件で作成または急冷したガ ラス状態の研究などトップローディング式のクライオスタ ットでしか研究できないような興味深い物質も多く存在す る。

トップローディング式の熱量計は、1984 年に Handa が Tian-Calvet 熱流束熱量計を開発した。¹⁾ 彼は、低温高圧下 で作成したさまざまな氷や包接水和物の熱容量を測定した。 その後、Tsukushi らが 1998 年にトップローディング式の断 熱型熱量計を初めて開発し、従来の標準タイプの断熱型熱 量計と同じ精度で測定できることを確認した。²⁾

本研究では、このトップローディング式の断熱型熱量計 に冷凍機を取り付けた断熱型熱量計を開発した。冷凍機付 断熱型熱量計については、既に Hikawa ら³⁾によって開発 されてきたのであるが、その当時は冷凍機のヘッド部分の 振動が大きくて、断熱制御にかなりの工夫が必要であった。 今回、冷凍機付トップローディング式断熱型熱量計を開発 した背景には、冷凍機のめざましい進歩により、振動が少 なくて低温まで冷却できる冷凍機が安く購入できるように なったことがある。断熱型熱量計に冷凍機を取り付けるこ との利点は、1)液体窒素や液体ヘリウム等の寒剤を定期的 に補充する必要がない、2)液体窒素以下の温度に安定した 状態で長く保持することができる、ことである。特に、冷 凍機を取り付けると、最近になって値段が高騰しているへ リウムを寒剤として使用しないので、コストの面において も利点が大きい。

2. 装置の構造

2.1 断熱制御の原理

トップローディングの装置による熱容量の測定は, 普通 の断熱法による測定と同じである。^{4,5)} 熱容量 C_p は, 断熱 状態下で試料に電気的エネルギー ΔE を加え, それによっ て変化した温度 ΔT を決定することで, $C_p = \Delta E / \Delta T$ と求 めることができる。エンタルピー緩和 $\Delta H(T,t)$ は, 断熱状 態下で, 試料の緩和・拡散的運動にともなって観測される 自発的な温度変化速度 dT/dt が時間 t とともに変化していく 様子を測定することによって, $\Delta H(T,t) = \int C_p (dT/dt) dt$ 求 めることができる。断熱状態は, 試料セルの周りを真空状 態にして, 断熱シールドの温度をセルと同じ温度に制御す ることによって実現する。

断熱制御の構成について、従来の熱量計では、内部断熱

シールドの側面部分の温度を試料セルに対して制御し、断 熱シールドの他の部分は、断熱シールド側面に対して温度 制御している。温度制御は、熱電対と安定な dc パワーアン プを用いてネガティブフィードバック機構で行う。つまり、 試料セルと断熱シールドは、熱電対と導線を通して必然的 にクライオスタットやお互い同士と熱的につながっている。

一方,トップローディング方式のクライオスタットでは, 構造上,通常の断熱型熱量計に行っている断熱制御のため の電気回路の配線をすることができない。そのために,内 部断熱シールドの上面部(Top)の温度を試料セルに対して 制御し,内部断熱シールド上面部に対して内部断熱シール ド側面部(Side)と外部断熱シールドの上面部(Block)を 温度制御する。また,内部断熱シールド側面部に対して, 内部断熱シールド底面部(Bottom)および外部断熱シール ドの側面部と底面部(Outer)を制御している(Fig.2 も参 照)。

2.2 装置全体図

冷凍機付トップローディング式断熱型熱量計の全体を Fig.1 に示す。Fig.1 で,(I)が熱量計本体(クライオスタッ ト),(II)が温度・エネルギー測定と断熱制御を行う測定系, (III)が真空排気ポンプ(油回転真空ポンプとターボ分子ポ ンプ),(IV)が4K 冷凍機のコンプレッサーである。熱量計 本体の構造は後述する。



Fig.1 The overall photgraph of a top-loading type adiabatic calorimeter with a refrigerator, (I): main body of cryostat, (II): measurement system (adiabatic control and measurement of temperature and input energy) (III): pumping system (mechanical pump and turbo-molecular pump) (IV): compressor of the refrigerator.

測定系において,温度測定は,ITS-90 で温度校正済みの 白金抵抗温度計(Lake Shore 社)を用いて,Tinsley 社製の 温度交流ブリッジ(5840D型)で行った。試料セルに加え た電気エネルギーの電圧・電流測定にはソースメータ(2400 型 KEITHLEY 社製)を使用した。ソースメータは回路の 電圧,電流値の測定と電流の印加を同時並行で行うことが できる。測定系から出た信号(温度計の抵抗比,セルに印 加した電流・電圧値,断熱シールド間の電位差等)はGP-IB を通じてパソコンに取り込まれる。パソコンでは,National Instruments Japan 社製のシステム開発ソフトウェア LabVIEWを用いて,温度測定,印加エネルギー等,一連の 測定操作を自動化した。 断熱制御は、先述したようにセルと断熱シールド、およ び断熱シールド間の温度差を測定するためにそれぞれの部 位に熱電対を取り付けている。熱電対は、低温から室温付 近までの広い温度領域で、温度差に対する起電力が他の熱 電対に比べて比較的大きいクロメル-コンスタンタン熱電 対を用いた。セル-Top 間、Top-Side 間、Top-Block 間、 Side-Bottom 間および Side-Outer 間の熱電対からの信号は、 それぞれ対応するナノボルトメーターで起電力を読み取っ た。ナノボルトメーターはKEITHLEY 製の2182型である。 ナノボルトメーターからは最大電圧 10V でアナログ出力が できるので、熱電対の起電力に対応したアナログ出力を PID 制御のできる CHINO 社製のデジタル指示調節計

(DB1130-A30)を通して出力調整をし、直流電源に出力し た。直流電源は菊水電子工業社製の35-0.5A型である。直 流電源では、デジタル指示調節計から出力された電圧に比 例した電流を、断熱シールドに巻かれたヒーター線に流す ことにより、試料を断熱状態に保った。試料を断熱状態に 保つために設定を変更できるところは、以下の2カ所であ る。最初は、ナノボルトメーターの出力電圧で、入力起電 力 V_{in} に対してアナログ出力 V_{out} とすると、 $V_{\text{out}} = aV_{\text{in}} + b$ と 表すことができ、切片 b と傾き a を調節できる。もう一つ は、デジタル指示調節計のPID制御のパラメーターである。 従来の断熱型熱量計の断熱制御は、大倉電機に代表される 精密なアナログ電圧計で行うのが主流であったが、精密ア ナログ電圧計の製造中止に伴い, デジタル制御を行ってい る。後述するように、それなりに熱容量を測定できる段階 まではきているが、断熱制御を最適化するための条件は, まだ見つかっていない。

真空排気ポンプは、大阪真空機器製作所製の複合分子ポンプ TG220FCAB を用いた。排気速度は窒素気体で220 L/s、 到達圧力は1×10⁶ Pa 以下である。冷凍機は、岩谷瓦斯株 式会社製(現:アルバック・クライオ株式会社)のクライオ ミニ4 K 冷凍機 HR05 を使用した。室温から冷凍機を動か して、最低温度まで到達するのに約1週間かかった。

2.3 クライオスタット

Fig.2 は、クライオスタット本体の断面を概略的に示した 図である。クライオスタット本体は、灰色で示したセンタ ースティックを収める内筒と、その外側の外筒に分けるこ とができる。外筒は排気口 (VIII-2) より、内筒は排気口 (VIII-1) より別々にターボ分子ポンプと油回転真空ポンプ の組み合わせで 10⁶Pa 程度まで真空排気できるようになっ ている。

内筒には、センタースティック(I)、試料セル(VI)およ び断熱シールド(IV-1,2, V-1~3)がある。断熱シールドのうち Side (V-2)、Bottom (V-3)および Outer (IV-2)は、常に内筒の 中にテグスで吊して固定されている。センタースティック の先には、断熱シールドの Block (IV-1)、Top (V-1)および 測定する試料を封入する試料セル(VI)が付いている。試 料をセットすると試料セル(VI)および断熱シールド (IV-1,2, V-1~3)はすべて内筒に設置されるようになる。外筒 には、4枚の輻射シールド(VII-1~4)がある。装置を動かし ているときは、外筒部分は常に真空排気を行っている。試 料を冷却するときは内筒に熱交換ガスとして極少量のHe ガスを入れる。熱容量およびエンタルピー緩和の測定を行 うときは内筒も真空状態に排気する。

冷凍機の本体は内筒の横に設置されていて、コールドヘッドの第1ステージ (IX-1) および第2ステージ (IX-1) は、 それぞれ最低到達温度が 40K、4.2K である。コールドヘッ ドの第2ステージ(一番温度が低くなる部分)の先には、熱 伝導を制御する熱伝導ガス導入室(X) があり、銅製のワイ ヤー (XI) で熱伝導ガス導入室と一番内側の輻射シールド (VII-1)をつないでいる。



Fig.2 Schematic drawing of the cryostat; gray color area: inner vacuum cylinder, white color area: outer vacuum cylinder, (I) center stick, (II-1) hermetic seal connectors, (II-2) lead wires path connected with hermetic seal connectors, (III) radiation shielding disks, bellows, (IV) outer adiabatic shields (IV-1): block, (IV-2): outer, (V) inner adiabatic shields (V-1): top, (V-2): side, (V-3): bottom, (VI) sample cell, (VII) radiation shields, (VIII) vacuum exhaust ports, (IX-1) first stage of cooling head, flange, (IX-2) second stage of cooling head, (X) tank for conduction gas, (XI) thermal conduction wires, (XII) flange, (XIII) bellows, (XIV) thermal anchoring block.

センタースティック(I)は、機械的な強度があり、熱伝導 度の低い円筒状のステンレス棒(直径 15mmφ) でできて いる。センタースティックの棒の周りには円盤状の輻射シ ールド (III) が 11 枚あり, それぞれの円盤の上にはスーパ ーインシュレーターを置いている。Block, Top および試料 セルから出ているすべてのリード線は、センタースティッ クの先にある熱交換銅ブロック (XIV) およびステンレス 棒の途中で随時熱交換させながら、ハーメチックシール (II-1) を通して外に出している。内筒は、フランジ (XII) を ゴムの0リングでシールすることによって、排気しながら 真空を保っている。センタースティックには上側にステン レス製のベローズ (XIII) が付いている。このベローズは, センタースティックを内筒に入れ、フランジをねじで止め るときに、自然長から伸びた状態で固定される。このこと により、ベローズが元に戻ろうとする力がセンタースティ ックを下方に押し付けることになり、熱交換銅ブロックと 輻射シールド (VII-1) の機械的な接触が良くなることによ って、センタースティックの先に付いている断熱シールド

および試料セルへの熱伝導を良くしている。

断熱シールドは、すべて銅製であり、防食の観点からと 輻射シールドの役割ももたせるために金メッキを施した。 また、ヒーター線をシールド全体にほぼ均等になるように 巻いた。ヒーター線には, 直径が 0.11mmφのポリイミド被 覆されたマンガニン線 (Top, Block に使用) またはアル メル線(Side, Bottom, Outer に使用)を用いた。輻射に伴 う熱移動の影響を抑えるために Outer の周りをスーパーイ ンシュレーターで覆った。さらに、セルとシールド間また はシールド同士の温度差を検出するための熱電対を取り付 けた。Side-Top 間の熱電対を除いた熱電対,およびヒータ ー線は途中で直径が 0.11 mm φ のポリイミド被覆された銅 線に切り替えた。それらの銅線を接着剤(GE7031)で束ね てリード線とし、途中で熱交換をさせながらハーメチック シールに接続している。センタースティックにつながって いない断熱シールド Side (V-2), Bottom (V-3)および Outer (IV-2)から出たリード線は、内筒と同じ真空度を保ってい るリード線導入管 (II-1) を通してハーメチックシールに つながっている。Side-Top 間の熱電対は、銅線に切り替え ることなく、内筒の真空度は下げないように直接クライオ スタットから出してクライオスタットの外で接続した。

輻射シールドに使った材料は,(VII-1)と(VII-2)について は銅であり,(VII-3)についてはアルミニウムである。(VII-1) と(VII-2)については輻射による熱移動を押さえる役割を高 めるために表面に金メッキを施した。(VII-1)と(VII-3)は, 冷凍機のコールドヘッドの第1ステージ(IX-1)および第 2ステージ(IX-1)の先の銅製ワイヤー(XI)とそれぞれ接続 されていて,熱伝導による熱交換器の役割も果たしている。 これが,輻射シールドに熱伝導の良い銅やアルミニウムを 使う理由である。

2.4 試料セル

Fig.3 は, 製作途中の試料セルの写真である。試料セルは, この図の(I),(II)および(III)から構成されるセルカバーと, (V)および(VI)からなるセル本体の主に二つの部分からな る。金属部分はすべて銅製である。セルの表面は金メッキ を施し,輻射による熱の移動を少なくし,また金属腐食を 防ぐ。試料を封入するセル本体の内容積および質量は,そ れぞれ 5.30 cm³と 60.585 g である。



Fig.3 The photograph of the sample cell under construction. (I) cell cover, (II) Platinum resistance thermometer, (III) lid of thermometer room, (IV) thermocouple sleeve, (V) main body of sample cell, (VI) heater wire.

白金抵抗温度計(II) (300K で 110Ω) は、セルカバー上部 の温度計ホルダーに熱接触よく固定した。熱交換気体とし てヘリウムを温度 293 K, 圧力 0.1 MPa の条件下でセルカ バー上部に封入した。封入は、ヘリウム雰囲気下で、フラ ンジに鉛合金の O-リングを巻き、セルカバーの蓋(III)を 12 本のねじで止める際に O-リングが均等につぶれるように して行った。セルと Top との温度差を検知する熱電対を、 熱電対ホルダー(IV)に熱接触良く固定した。セルカバーは、 断熱シールドの Top の先にテグスで吊して固定されている。

試料容器(V)の外表面には、24 Ω/mのアルメルヒーター 線を巻いた。ヒーター線の抵抗値は96.7 Ωであった。ヒー ター線の端は、銅線に切り替えている。試料容器はヘリウ ム気体雰囲気下で、試料を入れてインジウムとねじでシー ルした後に、センタースティックの先に取り付けてあるセ ルカバーに取り付ける。セル本体のヒーター線から切り替 えた銅線は、ハーメチックシールから断熱シールド Top ま で伸ばしてきたリード線に再び切り替える。

空セルの熱容量

テスト実験としてセル容器内にヘリウムガス(圧力 0.1 MPa, 温度 290 K)だけを封入した空セルの熱容量を測定 した。測定温度範囲は 20 K から 300 K であった。熱容量測 定は昇温方向で行った。熱容量を1点測定するときの温度 変化は、測定最低温度の 20 K で 0.5 K であった。測定温度 が高くなるにしたがって少しずつ温度の変化幅を広げてい き、300 K 付近での1 点あたりの温度変化幅は、2.5 K で あった。



Fig.4 Heat capacities of the empty cell.

Fig.4 は、空セルの熱容量の温度変化である。縦軸が熱容 量、横軸が温度を表している。試料セルの材質は、ほぼ銅 からできていると考えてよいので、試料セルの熱容量の温 度変化は、この温度領域における銅の熱容量の変化とほぼ 同じである。測定温度範囲では、試料セルからの自発的な 発熱や吸熱に伴うと思われるドリフト速度の変化は観測さ れなかった。これらのことより、1)試料の熱容量は、セル やヘリウム気体を含む全体の熱容量から、セルとヘリウム 気体の熱容量を単純に引くことにより求められる、2)20~ 300 K の温度領域で観測される相転移、結晶化、ガラス転 移等で観測される自発的な発熱および吸熱現象は、試料か らのシグナルと考えてよい、ことが確認できた。

測定で得られた空セルの熱容量を3つの温度領域に分け て、6次から8次の多項式で回帰分析を行い、回帰曲線を えた。Fig.5は、空セルの熱容量の測定値と回帰分析によっ てえられた回帰曲線の差の割合を温度に対して表したグラ フである。回帰曲線からのずれは、20~30Kで±0.8%、 30~120Kで±0.4%、120~300Kで±0.2%であった。こ れは、従来の断熱型熱量計の精度に比べて多少悪い精度と なっている。



Fig.5 Deviation plot from the smoothed heat capacity curve of the empty cell.

原因としては、デジタルナノボルトメーター使った断熱 制御の最適な条件を見つけられていないことと、熱伝導ガ ス室の調整がうまくできていないことにあると考えている。 その根拠として、以下の状況が挙げられる。1)数点の測定 でドリフトの傾きが大きく変化すること、2)数時間にわた るドリフトで安定性が確保されていないこと、3)250 K以 上の断熱状態で温度が下がり気味になること。断熱制御系 の調整パラメーターは多岐にわたっているので、今でもよ り高い精度と確度のデータを日々追求している状況である。

4. まとめ

本研究では、冷凍機付トップローディング式断熱型熱量 計を開発した。試料のセットが比較的簡便に行えること、 20 K から 77 K の温度範囲でも長時間断熱状態を保持でき ることが、従来から用いられている断熱型熱量計と異なる 特徴である。空セルのテスト実験では、従来の断熱型熱量 計とは精度の点で多少悪い結果となった。熱伝導ガス室の 調整と断熱制御の最適な条件を見いだすことが今後の課題 である。

謝 辞

この研究は、私学助成金のサポートにより実施されたも のである。クライオスタットの設計および製作にあたって は、岩谷瓦斯株式会社低温機器部門(当時)の研谷昌一郎氏, 高浜裕二氏,森田健司氏,断熱シールドおよび試料セルの 製作にはスズノ技研の村上剛氏にお世話になった。 LabVIEW を用いた熱測定のプログラムに関しては東京工 業大学応用セラミックス研究所の川路均教授に、断熱制御 コントローラについては独立行政法人産業技術総合研究所 の岸本勇夫博士に、装置全般について東京大学物性研究所 の山室修教授に助言をいただいた。この場を借りてこれら の方々に感謝申し上げます。また、執筆の機会を与えてい ただいた、大阪大学大学院理学研究科の中澤康浩教授をは じめ編集委員の先生方に感謝申し上げます。

文 献

- 1) Y. P. Handa, R. E. Hawkins, and J. J. Murray, J. Chem. Thermodyn. 16, 623-632 (1984).
- I. Tsukushi, O. Yamamuro, K. Sadanami, M. Nishizawa, T. Matsuo, and K. Takeda, *Rev. Sci. Instrum.* 69, 179-184 (1998).
- H. Hikawa, M. Oguni, and H. Suga, J. Non-Cryst. Solids 101, 90-100 (1988).
- E. F. Westrum, Jr., G. T. Furukawa, and J. P. McCullough, *Experimental Thermodynamics*, edited by J. P. McCullough, D. W. Scott, Butterworths, London, (1968), Vol. 1, Chap. 5.
- 5) 熱量測定·熱分析ハンドブック〈第2版〉,日本熱測定 学会編,丸善,東京 (2010),第2章第2節.