

耐フッ素型自記記録式
熱天秤の試作

1964年12月

日本原子力研究所

Japan Atomic Energy Research Institute

耐フッ素型自記記録式熱天秤の試作

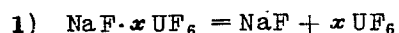
要 旨

フッ素ガスおよび反応性の大きいフッ素化合物用の自記記録式熱天秤の試作研究をおこなった。試作熱天秤はリン青銅スプリングを用いるスプリングバランス式の構造でスプリングの伸縮は差動トランスによって測定した。主な特性は次のごとくである。

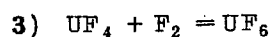
1) 最大試料重量, 5 g 2) 最大重量変化, 600 mg 3) 重量変化測定精度, 変化量
100~200mg 以下の場合 0.5~1.0mg, 100~200mg 以上の場合 変化量の 0.5% 4) 感度, 0.5mg

この熱天秤は構造が単純で分解組立が容易である。したがって, 部品交換, 修理, 放射性物質の除染が簡単である。また, 操作も容易でフード, グローブボックス内での使用に適する。

熱天秤使用例として次の反応の測定結果について述べた。



2) ソーダライムによるフッ素ガスおよび無水フッ化水素酸の吸収



1964年10月3日

東海研究所 化学部 物理化学研究室

辻村重男, 藤沢銀治, 高橋 昭

Construction of Recording Thermobalance for
Fluorine Gas and Vapors of Reactive Fluorides

SUMMARY

The construction of a recording thermobalance is described that was developed for studies of chemical reactions involving fluorine gas or vapors of reactive fluorides.

Phosphor bronze spring was used as a sensing element and the extension of the spring was measured by a differential transformer.

Characteristics of the thermobalance are : 1) capacity of sample, 5 g, 2) limit of weight change, 600 mg, 3) accuracy, 0.5 ~ 1.0 mg for weight changes up to 100 ~ 200 mg, 0.5 % for changes 100 ~ 200 mg and more, 4) sensitivity, better than 0.5 mg.

The structure of the thermobalance is so simple that its assembly, repair and decontamination of radioactive materials are very easy. It can be easily used in a hood or glove box because of simplicity of its operation.

The results of measurements of following reactions are given as examples of uses of the thermobalance.

- 1) $\text{NaF} \cdot x\text{UF}_6 = \text{NaF} + x\text{UF}_6$
- 2) Absorption of F_2 and HF by soda-lime
- 3) $\text{UF}_4 + \text{F}_2 = \text{UF}_6$

October 3, 1964

Shigeo TSUJIMURA, Ginji FUJISAWA, and Akira TAKAHASHI
Division of Chemistry, Tokai Research Establishment

目 次

1. 序 論	1
2. 設計および製作の経過	2
3. 偏位型熱天秤	4
3.1 構 造	4
3.1.1 本 体	
3.1.2 エレクトロニクス	
3.2 特 性	6
3.2.1 スプリング	
3.2.2 差動トランスおよび変位測定器	
3.2.3 比出力	
3.2.4 感 度	
3.2.5 零点のドリフト	
3.2.6 測定精度	
3.3 使用例	10
4. 零位型熱天秤	11
4.1 構造および特性	11
4.2 使用例	12
4.3 考 察	12
5. 結 び	13
☒	14

CONTENTS

1. Introduction	1
2. General Description of Design and Construction of Thermobalance	2
3. Deflection Type Thermobalance	4
3.1 Construction	4
3.1.1 Body	
3.1.2 Electronics	
3.2 Characteristics	6
3.2.1 Characteristics of Spring	
3.2.2 Characteristics of Differential Transformer	
3.2.3 Output Voltage of Displacement Meter for Unit Change of Weight	
3.2.4 Sensitivity	
3.2.5 Drift of Zero Point	
3.2.6 Accuracy of Measurements of Weight Changes	
3.3 Examples of Uses of Deflection Type Thermobalance	10
4. Null Type Thermobalance	11
4.1 Construction and Characteristics	11
4.2 Example of Uses of Null Type Thermobalance	12
4.3 Discussion	12
5. Conclusion	13
Figures	14

1 序 論

物理化学研究室においておこなっているフッ化物分離法による燃料再処理の研究は、このプロセスについての化学的問題の研究と関連基礎技術の確立を目的としている。本報告は基礎技術開発のひとつとしておこなった熱天秤の試作研究に関するものである。

フッ化物分離法プロセスの研究は燃料フッ化による6フッ化ウラン生成についての研究と、6フッ化ウランと核分裂生成物分離の研究に大別されるが、いずれにおいても熱天秤は有力なる研究手段のひとつである。しかしながら、これらの研究において扱う物質はフッ素ガス、無水フッ化水素酸、3フッ化ブロム、6フッ化ウランのように化学的反応性大できわめてふしよく性の強い物質であり、これらの使用に耐える自記記録式熱天秤は市販されていない。

本報告は耐フッ素型自記記録式熱天秤の製作の経過と、でき上がった熱天秤の構造、特性を述べたものである。

2 設計および製作の経過

現今多数の自記記録式熱天秤が内外において市販されているが、これらは材質の点でフッ素ガスおよびふしよく性フッ素化合物の使用に耐えない。

当研究室においては32年度末から耐フッ素熱天秤の製作について検討をおこない、33、34年度にわたって特別仕様の自記記録式熱天秤を応用理化学工業(株)から購入した。この熱天秤は同社の標準ガラス製熱天秤を耐フッ素型に改造したものである。これを用いて35年度にウラン化合物と無水フッ化水素酸の反応の研究を若干おこなった。この熱天秤は高感度、精密であるが、フッ素化合物と放射性物質使用の見地からは次の欠点を有していた。

- 1) 不完全な耐フッ素構造であるため、比較的短期間使用後に部品を交換する必要があった。
- 2) 構造複雑なため修理に際してウランの除染が容易でなかった。
- 3) 同じく構造上の理由により、ベーキングによる完全脱水が困難であり、6フッ化ウランのように加水分解性の強い物質のとり扱いに問題があった。
- 4) 操作がやや煩雑でフード内での使用には不便が予想された。

このため、もつと単純な構造の耐フッ素型自記記録式熱天秤を入手したいと思い、36年度に2～3の業者と打合わせしたが、いずれもその製作に難色を示した。

これらの事情から研究室の要望をみたす製品を業者に製作させることは困難であると判断し、十分な耐フッ素構造を有する自記記録式熱天秤を当所内において設計、製作することにきめた。

設計にあたっては次の条件を目標においた。

- 1) フッ素ガス、ふしよく性フッ素化合物の使用に耐えること。
- 2) 高原子価フッ化物を確実に扱えるために十分な脱水ができること。すなわち、高真空排気をおこないつつベーキングができること。
- 3) 構造単純で堅牢、組立分解容易なこと。したがって、部品交換、修理、放射性物質の除染が容易におこなえること。
- 4) 操作容易でフード内でも容易に使用できること。
- 5) 自記記録式であること。
- 6) 試料重量、1g以上。重量変化、0.5g以上。
- 7) 重量変化測定精度、変化量の1%。
- 8) 感度 1mg

目標の重点は1)～5)、つまり耐フッ素の簡便な自記記録式熱天秤の製作にあり、感度、精度については7)、8)程度でよいと考えた。

市販の自記記録式天秤の構造はほとんど精密化学天秤型、すなわちナイフエッジを使用している型であるが、耐フッ素という条件をみたすためには材質の点からこの型の使用は無理である。既述の応用理化学工業(株)の製品は化学天秤型であるが、エッジ部分やアーム傾き検出部分は不活性ガスのパージをおこない、耐フッ素という材質の問題をさけていた。不活性ガスパージ方式は反応ガスを流す種類の実験では差支えないことが多いが、いわゆるパッチ方式では都合が悪い。この点と上記2)～4)の条件を考慮した結果、スプリングバランス式の構造を採用し、スプリングの伸縮は差動トラン

スによって検出する型について試作をおこなうことに決定した。

重量変化を記録させるためのエレクトロニクス回路については、市販の各種自記記録式天秤を参考にした。その結果、スプリング伸縮をそのまま記録する偏位型 (Deflection Type) と、ソレノイドと永久磁石の作用でスプリングののびをもとにもどしソレノイド電流を記録する零位型 (Null Type) の両者を製作した。

試作は次の順序で進めた。

- 1) フッ素実験室において設計、製図をおこない、モネルその他特殊材料を用意する。
- 2) 主な機械加工は所内の工作工場に依頼する。
- 3) 簡易機械加工の一部、エレクトロニクス関係の製作はフッ素実験室においておこなう。
- 4) 装置の組立、テストはフッ素実験室において実施する。

このような手続で試作、テスト、改良設計をくり返し、37年度末に前記諸条件をほぼみたす零位型熱天秤ができ上がった。38年度にフッ素ガス、6フッ化ウランなどの反応に実際に使用しながら精度を上げる改良をかさね、38年度末に初期の目標を完全に満足する偏位型熱天秤が完成した。

巻末に試作にあたって参考とした文献をかかげる。^{1)~4)} なお、フッ素実験室の岩崎らは自記記録式でない耐フッ素型熱天秤を35,36年度にかけて製作し、以後これを用いて、主としてフッ素ガスとウラン化合物の反応速度の研究をおこなっている。¹⁵⁾ これは石英スプリングを用いるスプリングバランス型であり、スプリングの伸縮はカセットメーターによって観測する方式である。

3 偏位型熱天秤

試作熱天秤はスプリングバランス構造で、重量変化によるスプリングの伸縮は差動トランスによって検出した。本章においてスプリングののびをそのまま記録する偏位型熱天秤について述べ、次章においてスプリングののびをもとにもどして測定する零位型熱天秤について述べる。

3.1 構造

Fig. 1 に偏位型熱天秤の概略図を示す。試料重量が変化するとスプリングが伸縮し、差動トランス(I)のコアーが動いて変位測定器DM-11(I)によって重量変化に応じた出力が得られる。スプリングの上に設けてある差動トランス(II)は温度補償用に設けたもので、これについては後述する。スプリングと差動トランスを含む測定部分は恒温槽に入れ、この部分の温度が室温や反応管温度に関係なく一定に保たれるようにしてある。恒温槽はテーブルヒーターとサーミスター温度調節器からなる簡単な空気恒温槽であり、 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の精度で一定に保たれる。恒温槽温度は大体いつも 45°C に保った。

3.1.1 本体

Fig. 2 は本体の詳細図面である。本体は組立後かならずヘリウムリークディテクターにより検査をおこない、もれの全く認められないことを確認した。

反応管⑦~⑩ 反応部分は反応管本体⑦、同ふた(熱電対挿入用さやつき)⑧、その他からなる。反応管本体の上方には水冷用銅管がハンダづけしてあり、反応管温度が高くなっても測定部分をふくむ恒温槽の温度制御が精度よくおこなえるようになっている。

テフロン管④ スプリング、差動トランスなどの測定部分はテフロン管の内外に配置される。テフロンは油、グリース類を完全にとり去っておけば室温付近ではフッ素ガスと反応しない。

スプリング⑬ パネ用リン青銅でつくられており、室温付近においてフッ素ガスとほとんど反応しない。3.2.3 参照。

スプリングの規格を Table 1 に示す。天秤の感度を上げるにはのび率の大きいスプリングを用い

Table 1 Characteristics of spring

Diameter	10 mm
No. of turns	40
Extension	10 mm/g
Max. allowable load	10 g

る方がよいが、試料以外に差動トランスコアー、永久磁石(零位型のみ)を吊すので、のび率が大きいとテフロン管を著しく長くせねばならず、製作上および操作上いろいろ困難がおこって来る。差動トランスをのびの検出に用い、試料重量1~5g、感度1mg級の天秤を組立てるのには、のび率10mm/gのスプリングが具合よい。

スプリングの許容最大荷重は10gで、試料の他に差動トランスコアー4.0g、るつぼ0.5gを吊すの

で、試料重量として許されるのは約 5 g までである。

差動トランスコア-⑫ 材質はフェライト，大きさは 6 mm ϕ × 30 mm である。これに次のごとくフッ素樹脂コーティングをほどこした。

- 1) Kel-F コーティング剤(ダイキン工業(株)にて販売)を塗布し，電気炉内にセットする。
- 2) 室温からゆっくり昇温させ，約 1 時間かけて 280°C にする。280°C に 5 時間保ち，次いで除冷にうつり 5 ~ 6 時間かけて室温まで冷却する。
- 3) コーティング剤は少量ずつ塗布し，1), 2) をくり返す。

このようにして丈夫な皮膜ができ上がる。テフロンと同様に油，グリース類を完全にとり去れば室温付近ではフッ素ガスとは反応をおこさない。

るつぼ⑬ 試料を入れるるつぼとしては各種形状のニッケルるつぼを用いた。⑬はその一例である。低温の実験ではテフロンのるつぼも使用できる。

吊線 るつぼ，コアなどを吊す細線としてはニッケル線 0.2 mm ϕ を用いた。

差動トランス⑭ これは反応ガスと接触しないから材質的問題はない。ペークライトのわくにフォルマル銅線を巻いてつくった。

3.1.2 エレクトロニクス関係

a) 差動トランスおよび変位測定器

差動トランスコア-の動きの測定は新光電機(株)の変位測定器 DM-11 を次のごとく変更して用いた。

変更 1 DM-11 は本来同社の DS-36S-L トランスと組合わせて用いるようになっているが DS-36S-L は内径が 7.5 mm で小さすぎるため使用できず，Fig. 2 ⑭のトランスを自作して用いた。

変更 2 熱天秤のごとくコア-の横方向(トランス軸の方向と直角な方向)の動きが自由な状態では，DM-11 そのままではトランスとコア-の吸引力のためコア-がトランスに引き寄せられる。コア-が完全にトランス中心にあれば吸引力は打ち消されて静止するはずであるが，こういう状態は不安定な平衡位置であるため実現できず，かならずトランスに引き寄せられる。このため，本研究においては DM-11 の回路を若干変更して，トランス 1 次電圧を下げることによって横方向の動きをふせいだ。

b) 自動温度補償回路，その他

差動トランス(II)はスプリングの上に位置しているから試料重量変化とは関係ない。これは自動温度補償用として使用している。室温が変化したり反応管部分の温度変化の影響により測定部分の温度が変化すると，テフロン，ニッケル線，スプリング，その他の構成物質の熱膨張係数が異なるため，差動トランスとコア-の相対位置が変化して試料重量は一定でも変位測定器 DM-11 (I) の出力が変化する。この温度変化の影響を小さくするため，測定部分は恒温槽に入れ， $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の変化におさえである。しかし，それでも室温の変化や反応管温度変化が大きい場合はその影響があらわれて来る。差動トランス(II)はこの影響を少なくするために設けたもので，Fig. 3 のごとく結線し，重量一定のとき記録計への入力が一様になるように，可変抵抗 R の接点を調節する。この結果 DM-11 (I) の出力変化のなかで，温度変化に起因するものは大体とりのぞかれ，重量変化にもとづく変化だけが記録計にはいるようになる。

Fig. 3 の attenuator は，重量変化の大きさ，記録計のスパンに応じて DM-11 より出力を適当に分圧し，記録紙上にあらわれる重量変化曲線を適当な大きさにする役目を有する。

3.2 特 性

3.2.1 スプリング

Fig. 4 にスプリングのび率の実測値を示す。これよりのび率を求めると、Table 1 の規格通り 10.0 mm/g である。Fig. 4 において、スプリングののびは水平読取顕微鏡によって測定した。Fig. 4 の実験における最小荷重は 100 mg であるから、10.0 mm/g という関係が 100 mg 以下でも成立するか否かは別の実験で確認をしなければいけない。この点についてスプリングののびを差動トランスによって測定した結果、1 ~ 100 mg の範囲でも直線性が成り立つことがたしかめられた。結果を Table 2 に示す。1 mg に至るまで 10.0 mm/g の関係が完全に成立することから見て、0.5 mg

Table 2 Extension of spring for small weight change, 1~100 mg

Weight change W (mg)	Output voltage A (mV)	A/W (mV/mg)
99.97	9.992	9.99×10^{-2}
50.06	4.982	9.85
10.08	0.997	9.89
1.30	0.129	9.92

Output voltage A : output voltage of displacement meter DM-11
at 470 Ω load, attenuation 1/5, accuracy of voltage measurement
 ± 0.004 mV

程度まではやはりこの割で伸縮すると考えて間違いないだろうが、さらに微量の 0.1 mg とか 0.01 mg にたいしても、この割で感じているかどうかは、その範囲で実験しないかぎりわからない。本研究に用いたスプリングはどちらかといえば微量用高感度スプリングではないから、このような微量の荷重にたいしても、数 g の場合と同じ割合で伸縮しているかどうかは疑問である。

以上の特性はすべて空気中における測定値である。フッ素ガスふんい気中における特性については 3.2.3 参照のこと。

3.2.2 差動トランスおよび変位測定器

差動トランスコアーの変位にたいする変位測定器出力は、新光電機(株)の DM-11 と DS-36S-L の組み合わせでは、500 Ω 負荷において約 1,000 mV/mm である。本研究では、熱天秤用として使用するため 3.1.2 a で述べた 2 つの変更を施したので、出力は著しく小さくなった。Fig. 5 に 510 Ω 負荷の場合の特性測定値を示す。直線範囲は ± 3 mm、直線部分の傾斜はおおよそ 53 mV/mm である。傾斜は負荷によって変化し、たとえば 1200 Ω 負荷では 89 mV/mm である。

これらの特性はすべて空気中における測定値であるが、フッ素ガス中でもこの値は変化しないと思われる。

差動トランスの直線範囲 ± 3 mm は重量に換算すると ± 300 mg である。これが偏位型熱天秤において許される最大重量変化である。もし重量変化が増加もしくは減少の一方にのみかざらなければ、600 mg の変化まで許される。偏位型熱天秤のひとつの問題は、重量変化にともなう試料位置の変化である。すなわち、電気炉内で位置が大きく変化すると、それにともない試料温度が変化する

可能性があるからである。しかし、 ± 3 mmの動きならば、かなり小さい電気炉でも中央の温度均一部の範囲にふくまれるので、影響は小さいと考えられる。現在フッ素実験室で予定している熱天秤使用の研究では、重量変化は100 mg以下のことが多く、これは1 mmの移動にすぎないからまず問題にならない。

3.2.3 比出力

変位測定器出力は負荷によってことなるが、510 Ω 負荷のときは58 mV/mmである。この値とスプリングののび率10 mm/gを組み合わせると、天秤の特性値として

$$10 (\text{mm/g}) \times 58 (\text{mV/mm}) = 0.58 (\text{mV/mg})$$

を得る。これは単位重量変化にたいする出力変化であって、以下これを比出力と称する。比出力はるつぼ部分に分銅をのせ、変位測定器出力変化を測定することによって直接求めることができる。以下述べる比出力についてのデータは、すべてこのようにして直接求めたものである。

a) 比出力の再現性 比出力の再現性を空気中において求めた結果、50 mg以上の重量変化にたいしては0.5%以内であった。ただし、この値は何日にもわたってくり返し測定したときのばらつきであって、同一日時におけるくり返し測定では、再現性は0.5%よりずっとよい。50 mg以下の重量変化にたいしては再現性は悪くなり、10 mgにおいて2%、1 mgにおいて8%であった。小さい重量変化にたいして再現性が悪くなるのは、出力が小さくなると後述のノイズの存在のため測定誤差が大きくなるためである。

b) フッ素ガスの比出力におよぼす影響 上述の結果は空気中における測定値の再現性であるが、実際にはフッ素ガス中でも空気中と同じ比出力であるか否かが大きい問題である。差動トランスの特性はふんい気によって変化しないと思われるので、結晶スプリングとフッ素ガスとの反応が問題である。

フッ素ガス中における比出力を直接測定することはできないが、フッ素ガス使用実験前後の比出力の測定から、フッ素ガスのスプリングにおよぼす影響を見ることができる。実験結果によれば、フッ素ガス中で20~60時間使用した前後における比出力の値はほとんど変化なく、空気中の再現性0.5%にふくまれる大きさの変化しか認められなかった。また、フッ素ガス中でのつぼのみを吊して出力変化を長時間にわたって記録させたときの出力変化は、後述の空気中における変動(3.2.5参照)と全く同じであった。これらの結果からスプリングとフッ素ガスとは反応しないといえる。

c) 比出力の温度係数 比出力の温度係数を測定するため、測定部分恒温槽 Fig.1 (H) を40~55°Cの範囲に変化させて各温度における比出力を測定した。その結果によれば、温度係数は $4 \times 10^{-4}/\text{C}$ 以下である。したがって、温度が数度変化しても、それによる影響は再現性のばらつきの範囲にふくまれることになり、精度の考察では考えなくてよい。

$4 \times 10^{-4}/\text{C}$ という値は、スプリングののび率の温度係数と差動トランス特性の温度係数の効果が総合されたものである。個々の温度係数については測定してない。

3.2.4 感 度

本節で述べる感度とは熱天秤によって測定可能な最小重量変化を意味する。これは次の要因によって定まる。

- スプリング・差動トランス系の比出力の大きさ
- スプリング・差動トランス系のノイズレベル
- DM-11出力を測定する計器の感度

a) は DM-11 の負荷によってことなるが、510 Ω 負荷のとき 0.58 mV/mg である。以下この場合につき考察する。

b) は同じく 510 Ω 負荷のとき ± 0.03 mV である。差動トランスと測定器の組合わせのノイズは ± 0.002 mV であるが、スプリングを組合わせると ± 0.03 mV になる。 ± 0.03 mV に相当するだけスプリングが常に振動していると考えられる。この値は熱天秤設置場所によってことなることが予想される。上記数値は熱天秤をフッ素関係配管と連結し、フード内に設置したときの値である。機械的振動の原因になりそうなのは、フード内で運転している 2 台の回転真空ポンプ (1/4 HP) とフード排気の時間の変動である。

0.03 mV という出力変化は短時間内におこる零点変化である。これにたいして長時間にわたる零点変化は、これにゆっくりとおこる変動がつけ加わる。後者は通常ドリフトと呼ばれるもので、これについては次節で述べる。

c) の測定器について考えると、たとえばスパン 10 mV、記録紙 100 目盛 (記録紙幅 20 cm 前後) の記録計では、1 目盛が 0.1 mV である。普通 1/5 目盛変化まで読めるから 0.02 mV まで検出できる。したがって、このクラスもしくはそれより感度のよい記録計を用いれば、天秤の感度をきめる因子は a) と b) であって記録計の感度ではない。

0.03 mV は $0.03/0.58 \approx 0.05$ mg に相当する。ノイズの 2 倍の変化は重量変化として測定できると考えると、0.1 mg が測定可能重量変化、すなわち感度であると一応考えられる。しかしながら、3.2.1 で述べたごとく、0.1 mg の重量変化にたいしてスプリングが 10.0 mm/g の割で伸縮するかどうかかわらず、この割で伸縮することが確実なのは 0.5 mg までであるから、感度については次のように表現するのが正確である。

1) テフロン管周辺の温度変化がほとんどないと考えられる短時間内に、記録紙上で 0.5 mg 相当の変化があつたら、たしかに 0.5 mg の重量変化があつたと考えてよい。

2) 同じ条件で、0.1 mg 相当の変化が記録紙にあらわれたら、重量変化があつたことはたしかと考えるとよいが、本当に 0.1 mg の変化かどうかはわからない。

3.2.5 零点のドリフト

前節で述べたノイズ ± 0.03 mV は短時間内におこる出力変動であるが、もうひとつ測定精度に関係するものとして、長時間にわたってゆるやかにこる変動、いわゆる零点のドリフトがある。この原因は以下に述べるごとく、主としてテフロン管周辺の温度変化によるものである。

恒温槽の温度を 40~55 $^{\circ}\text{C}$ に変化させながら差動トランス (II) の出力を測定すると、1200 Ω 負荷、attenuation 1/6 で 0.09 mV/ $^{\circ}\text{C}$ の割で変化する。温度上昇のときの変化の向きはコアが上方に移動したときの方向である。1200 Ω 負荷では 89 mV/mm の関係があるから、0.09 mV/ $^{\circ}\text{C}$ は $6 \times 0.09/89 = 6 \times 10^{-3}$ mm/ $^{\circ}\text{C}$ の変位に相当する。

一方、熱膨張にもとづく出力変化を概略計算すると次のごとくである。差動トランス (II) と吊線フック (Fig. 2 の③下部) との距離を l mm とし、テフロンおよびニッケルの線膨張係数を α_1, α_2 とすると、差動トランスとコアの相対的位置は $l(\alpha_1 - \alpha_2)$ mm/ $^{\circ}\text{C}$ の割で変化する。 $l = 60$, $\alpha_1 = 1.0 \times 10^{-4}$, $\alpha_2 = 0.2 \times 10^{-4}$ を代入すると、 $l(\alpha_1 - \alpha_2) = 5 \times 10^{-3}$ mm/ $^{\circ}\text{C}$ である。テフロン の膨張係数の方が大きいから、相対的にいってコアが上方に移動する。この計算では差動トランス自体の熱膨張による特性の変化およびコアの熱膨張を無視したが、計算値と実測値がよく一致する

ことから見て、ドリフトの最大原因が熱膨張にもとづくことは間違いない。

6×10^{-3} mm の変位は 0.6 mg の重量変化に相当するから、ドリフトは測定精度に大きく影響する。差動トランス(I)の出力の温度変化によるドリフトは、スプリングの特性が関係して来るのでやや複雑である。温度係数実測値は差動トランス(II)と同じケタであるが、温度変化に応ずる過渡特性はかなりことなる。

ドリフトを減少させるため、本研究においてはテフロン管部分を恒温槽に入れ、さらに、差動トランス(II)を利用した自動温度補償回路(3.1.2)を採用して温度変化の影響を少なくするようにつとめた。しかし、それでも温度変化にもとづくと思われる出力変化が多少あらわれて来る。以下2~3の場合についてドリフトの大きさの実測結果を述べる。これらドリフトの大きさは、反応管内部が真空のときも空気やフッ素ガスがはいっているときも変わりなく、ドリフトの原因がガスの存在とは関係ないことを示している。

a) 反応管温度一定, 測定時間数分程度

ウラン化合物とフッ素ガスを400~500℃において反応させる場合がこの例である。この場合はドリフトはなく、出力変動は3.2.4で述べたノイズ0.03mVに等しい。この条件でおこなう実験では温度補償回路は必要ない。

b) 反応管温度一定, 測定時間長時間

おそい反応を長時間にわたって測定する場合はこれに相当する。フッ化物分離の研究についていえば、 $\text{NaF} \cdot x \text{UF}_6 = \text{NaF} + x \text{UF}_6$ 反応において、NaFにUF₆を飽和量化合させるために100℃前後に24時間以上保つなどがこの例である。

テフロン管部分は恒温槽に入れてあるが、室温が3~4℃以上変化すると、明らかに室温変化に追いつけずドリフトがあらわれる。一昼夜の室温の最高、最低の差は冬季が著しく約20℃に達するがそのときのドリフトは約1.8mV(510Ω負荷)である。これは3mgに相当するから、記録紙上で3mg相当の変化があっても、それが温度変化によるものか、実際に重量変化があったのか区別がつかないことになる。たゞし、ドリフトは室温変化にたいしてかなり再現性のある挙動を示すので、室温の測定をおこなって補正すれば、上の3mgという不確定さは1mg以下にすることができる。

c) 反応管温度変化速度大, 測定時間短時間

反応温度を変化させながら重量変化を測定する実験がこれに属し、熱天秤使用の研究では例が多い。 $\text{NaF} \cdot x \text{UF}_6 = \text{NaF} + x \text{UF}_6$ の研究についていえば、左辺の固体化合物を温度を上昇させて分解させる反応がその例である。

この場合、反応管温度が変化するとそれに応じてドリフトがあらわれる。反応管温度を室温から500℃まで、約1時間で変化させたときのドリフトは約0.3mV(510Ω負荷)である。これは0.5mgに相当する。ドリフトと反応管温度の関係は直線的ではなく、大部分のドリフトは350℃以下でおこり、350~500℃の範囲の変化にたいしてはドリフトはない。反応管温度を500℃まで上昇させると対流の影響が考えられるが、既述のごとく真空でもガスが存在してもドリフトの大きさは同じであった。

ドリフトがあるときは、記録紙上の変化からドリフトを差引いたものが真の重量変化である。(b)、c)で述べたごとく、ドリフトは一般に温度変化(室温, 反応管温度)とある一定の関係にあるので

補正をおこなうことが可能であり、ドリフトによる測定誤差は1 mg 以下におさえることができる。

3.2.6 測定精度

重量変化測定精度を考察するために、まず測定操作を述べる必要がある。測定操作は実験の種類によって多少ことなるが、一般に次のようである。

1) 自動温度補償回路調節 室温変化、反応管温度変化にたいして、ドリフトが最も小さくなるように温度補償回路 (Fig. 3) のヘリカローム R の最適接点位置をさがす。

2) 比出力測定 1) できめたヘリカローム接点位置において比出力を空気中で測定する。ヘリカローム接点位置が変化すると変動トランス (I) の負荷が変化し、比出力がかわることに注意する必要がある。

3) フッ素関係実験 適当なフッ素処理をおこなってから、試料をるつぼに入れ、フッ素ガスとの反応、その他の実験をおこなう。2) で求めた比出力を用いて重量変化を計算する。

1), 2) の操作は毎回はおこなわず、一連の実験の前後におこなうだけのことが多い。このような手続で実験したとき、測定誤差ははいつて来る原因としては次の諸点が考えられる。

a) 比出力の再現性、ふんい気の影響

b) 変位測定器出力の零点変化 (ノイズおよびドリフト)

c) ガスを流す実験では流速の影響

これらの中、a), b) についてはすでにくわしく述べた。c) の流速の影響は大気圧、室温の空気による実験によれば、50 l/hr の流速まで影響は全く認められなかった。したがってこの範囲の流速なら、フッ素ガス、その他のガスでもおそらく影響はないと考えられる。しかし反応管の温度、るつぼ形状によっては影響があるかもしれず、個々の場合についてたしかめる必要がある。

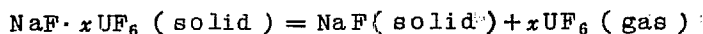
c) を除外して考えると前節までに述べたところにより、測定誤差の主な原因は、重量変化量大のときは比出力の再現性、変化量小のときは零点変化である。定量的にいいあらわすと次のごとくなる。

重量変化量	測定精度
100~200 mg 以下	0.5~1.0 mg
100~200 mg 以上	変化量の 0.5 %

3.3 使用例

フッ素ガスあるいは反応性の大きいフッ素化合物を使用するためには、装置をあらかじめフッ素処理する必要がある。これは反応物質のふれる部分をあらかじめフッ化物にかえる操作であるが、くわしくは高原子価フッ化物を扱った研究報告を参照されたい。

1) フッ化物分離法による燃料再処理の研究においては6フッ化ウランと核分裂生成物フッ化物の分離の研究に関連して、次の反応の研究が必要である。



この反応の平衡定数は UF_6 の圧力、すなわち平衡分解圧に等しい。 UF_6 の圧力が平衡分解圧より大きければ反応は←方向に、小さければ→方向に進む。Fig. 6 はるつぼに NaF を入れ、100°C、 UF_6 圧力 40 mm Hg において UF_6 と NaF を化合させ (A-B)、次いで真空に引きつつ 100°C から 250°C まで昇温させて $\text{NaF} \cdot x\text{UF}_6$ を分解 (C-D) させたときの重量変化である。

2) ソーダライムによるフッ素ガス、無水フッ化水素酸の吸収反応は、フッ素関係実験装置からでる廃ガスの処理に関連して実用上重要である。Fig. 7, 8 に吸収の様態を示す。

4 零位型熱天秤

4.1 構造および特性

Fig. 9 は零位型熱天秤の概略図である。動作原理は多くの市販自記記録式熱天秤と同様で次のごとくである。

試料の重量が変化するとスプリングが伸縮する。差動トランスによってその伸縮を検出し、変位測定器 DM-11 からの出力を増幅してバランシングモーターを動作させる。バランシングモーターと可変抵抗（ヘリカローム）を連結してソレノイドに流す電流を調節し、永久磁石との相互作用によってスプリングの伸縮をもとにもどす。重量変化はソレノイド電流変化に比例するので、後者に比例した電圧をとり出して記録計に入れる。

反応管 (Fig. 9 には書いてない)、テフロン管^(F)、スプリング^(B)、差動トランス^(A)、コア^(C)は 3.1.1 で述べたものと全く同じである。

永久磁石^(D) 材質はアルニコ 5、大きさは 3 mm ϕ ×40 mm。これをテフロンケース、外径 4 mm に入れて用いた。

ソレノイド^(B₁)、^(B₂) ソレノイドと永久磁石の吸引力の強さは両者の相対的位置によってことなる。Fig. 10 に 2～3 の相対的位置におけるソレノイド電流と吸引力の関係を示す。Fig. 10 (3) によれば、ソレノイド B₁ は吸引力最大位置において、およそ 80 mg/mA の力を有する。測定範囲は B₁ は 4 g、B₂ は 3 g までであるが、両者ともさらに数倍の重量変化にたいしても、電流と吸引力の関係は直線であると思われる。

増幅器 市販一般の電子管式記録計に採用されている回路と同じであり、変位測定器からの直流出力をチョッパで交流に変換し、3 段の増幅後整流してバランシングモーターを動かす。回路を Fig. 11 に示す。

ソレノイド電流調節回路 ソレノイド電流調節および記録計入力電圧とり出し回路を Fig. 12 に示す。重量変化の大きさに応じて電池電圧 B、ヘリカローム抵抗 R、その他を適当にえらばなければならない。

天秤としての特性は次のごとくである。

1) 試料重量

スプリングの最大許容荷重は 10 g であるが、差動トランスコア 4.0 g、永久磁石 2.7 g を吊すので、試料重量はるつぼをふくめて約 3 g までに制限される。

2) 重量変化

ソレノイド B₁、B₂ とも 0～3 g の範囲で電流・重量の関係は直線であるので、許容重量変化は許容重量と同じく 3 g である。許容重量変化が大きいことが零位型天秤の特徴である。

3) 感 度

偏位型と同じく約 0.5 mg と思われるが、正確な測定はおこなっていない。

4) 精 度

反応管温度が一定で測定時間が短かく、その間の室温変化がきわめて小さい条件では精度は 1 mg

よりよい。テフロン管周辺の温度が変化する条件では、精度は1mgよりかなり悪くなるが、各種条件下でのくわしい測定はおこなっていない。

5) 応答速度

偏位型では、スプリングの伸縮はただちに記録計入力変化となってあらわれ、記録計のペン速度が応答の速さをきめる主要因子である。

それについて、零位型は閉じた自動制御系であるため、応答をある程度以上に速くさせるとハンチングがおこりはじめる。この結果偏位型よりは応答速度はおそい。ハンチングを防止してしかも応答速度も速くするためには、自動制御系各部分の特性を十分にしらべる必要があるが、本研究においてはこれらの点については検討しなかった。

4.2 使用例

Fig. 13は零位型熱天秤により $UF_4 + F_2 = UF_6$ 反応を記録させた結果である。

$NaF \cdot xUF_6 = NaF + xUF_6$ 反応も数多く記録したが、Fig. 6と全く同様であるので省略する。

4.3 考 察

零位型熱天秤においても、偏位型と同じくテフロン管周辺の温度が変化すると、重量は一定でも記録計入力は変化し、これによって測定精度がおさえられる。精度を上げるには、偏位型と同じくテフロン管周辺を恒温槽に入れ、さらに、ある種の自動温度補償装置を設ける必要があると予想される。

しかしながら、現在のところフッ素実験室において計画している研究には、偏位型熱天秤で十分であるので、零位型の開発研究は4.1で述べた範囲までで中止している。4.2の例で述べた4フッ化ウランとフッ素ガスの反応のように、反応管温度が一定で短時間に終る反応の研究にたいしては、今のままで十分精度よく測定できる。このような条件下で、かつ重量変化が大きい場合偏位型熱天秤の使用が不適當である反応には、現在のままで利用することができる。

5 結 び

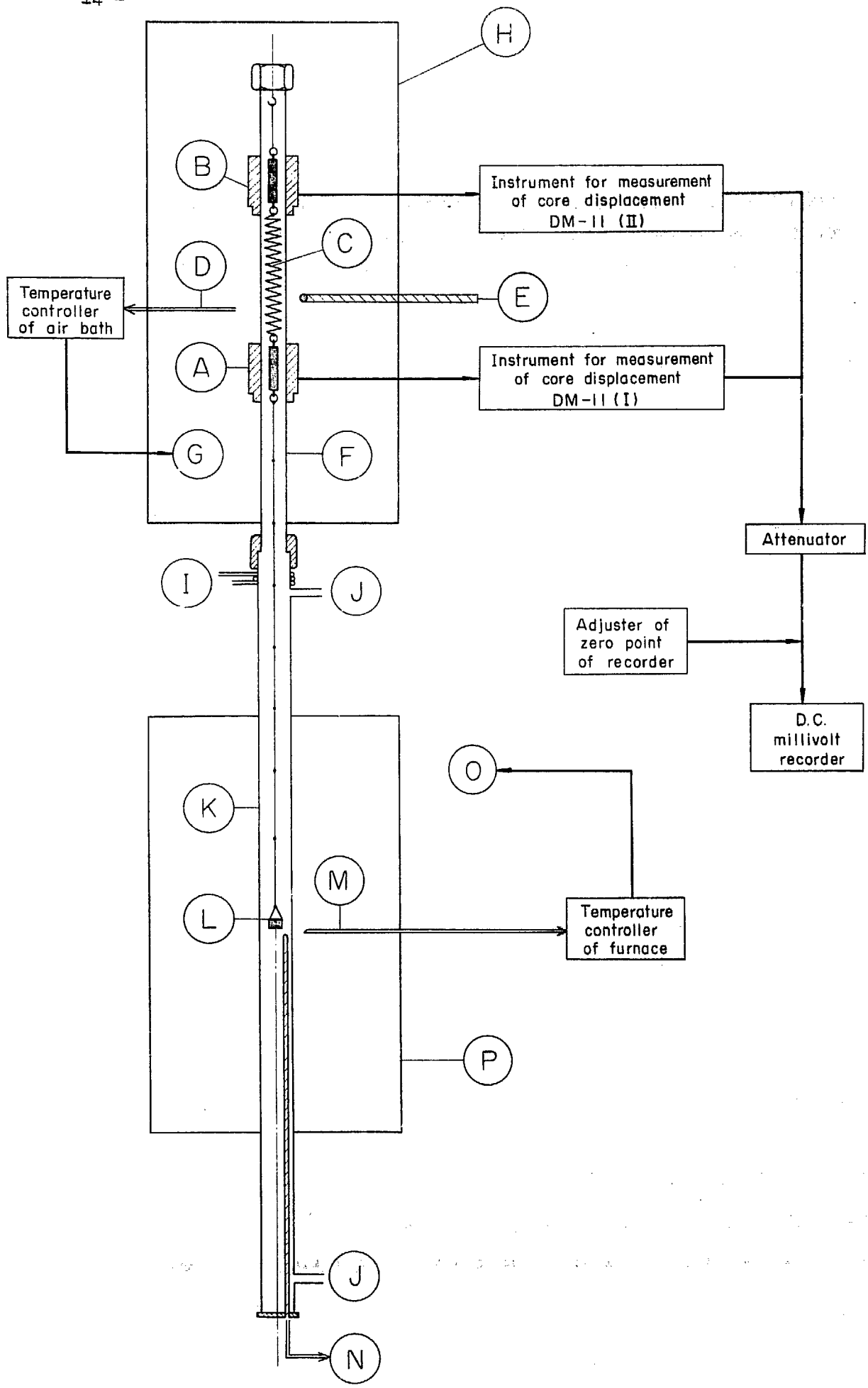
本報告においては偏位型と零位型の2つの熱天秤について記述した。この2つは並行して製作したのではなく、最初の2年間(36, 37年度)には零位型の試作研究をおこなっていた。零位型をはじめにとり上げた理由は、当時調査した市販の自記記録式熱天秤がことごとく零位型であったためである。

37年度末に4.1で述べた零位型熱天秤ができ上がり、38年度に測定精度を上げるため、各種改良テストをおこなっていた途次において、現在のフッ素実験室の研究目的には偏位型で十分であることがはっきりして、それ以後はもっぱら偏位型の完成につとめ、38年度末に、3.1で記述したものができ上がった次第である。

終りにのぞみ熱天秤本体の製作加工を担当された工作工場の方々に厚くお礼を申し上げる。無水フッ化水素酸を用いた実験のデータは、主として原子力工学部・再処理研究開発室菊池輝男氏によってとられた。ここに記して謝意を表する。

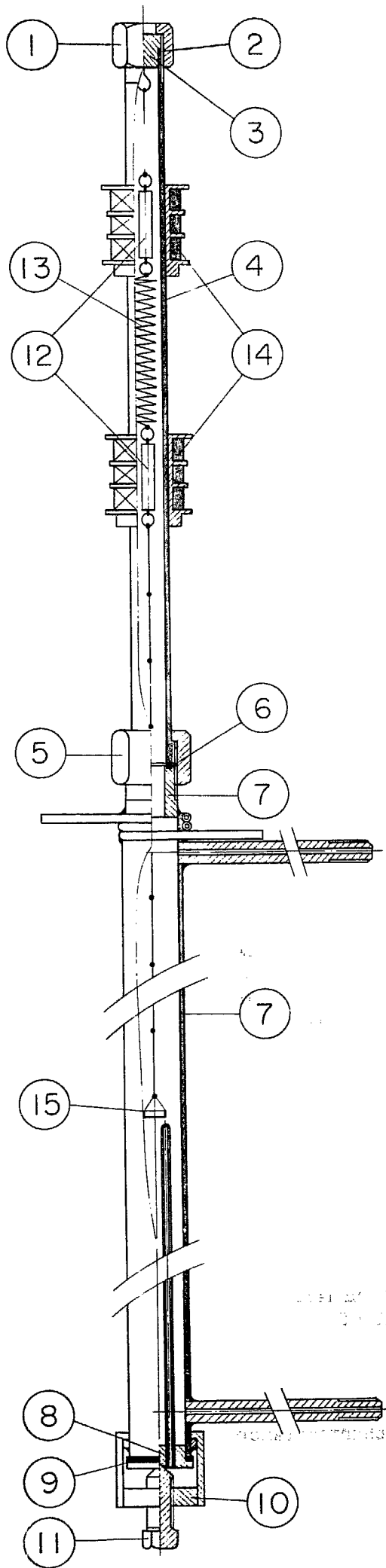
文 献

- 1) S.GORDON and C.CAMPBELL : Anal. Chem., 32, 271R ~ 289R (1960)
- 2) 石村 豊 : 真空, 4, 135 ~ 148 (1961)
- 3) J.G.HOOLEY : Can. J. Chem., 35, 374 ~ 380 (1957)
- 4) C.CAMPBELL and S.GORDON : Anal. Chem., 29, 298 ~ 301 (1957)
- 5) S.GORDON and C.CAMPBELL : Anal. Chem., 28, 124 ~ 126 (1956)
- 6) 国富信彦, 好村滋洋, 恩田利夫 : JAERI-Memo, 1157 (1963)
- 7) 目片 守, 高木秀夫 : 金属物理, 7, 126 ~ 127 (1961)
- 8) D.SINCLAIR : Rev. Sci. Instr., 27, 34 ~ 36 (1956)
- 9) A.H.PETERSON : Instr. and Automation, 28, 1104 (1955)
- 10) D.GRIFFITHS : J. Sci. Instr., 38, 463 ~ 465 (1961)
- 11) E.U.SMITH : J. Sci. Instr., 38, 466 ~ 468 (1961)
- 12) B.O.SMITH and J.W.STEVENS : J. Sci. Instr., 36, 206 ~ 209 (1959)
- 13) M.I.POPE : J. Sci. Instr., 34, 229 ~ 232 (1957)
- 14) カタログ, 応用理化工業(株), (株)島津製作所, 理学電機(株), 成瀬科学器械(株)
- 15) M.IWASAKI : J. Inorg. and Nuclear Chem., to be published, その他



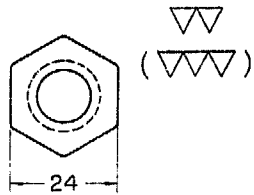
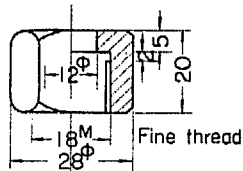
- | | Part No.
in Fig.2 |
|--|----------------------|
| Ⓐ Differential transformer (I) | ⑭ |
| Ⓑ Differential transformer (II) | ⑭ |
| Ⓒ Spring | ⑬ |
| Ⓓ Thermistor for temperature control of air bath | |
| Ⓔ Thermometer for temperature measurement of air bath | |
| Ⓕ Teflon tube | ④ |
| Ⓖ Input of heating element of air bath | |
| Ⓗ Air bath kept at constant temperature (45°C), 20 x 15 x 35 cm ³ vinyl box | |
| Ⓘ Inlet and outlet of cooling water | |
| Ⓝ Connection to fluorine gas supply, vacuum system, and etc. | |
| Ⓚ Reactor tube, monel | ⑦ |
| Ⓛ Crucible | ⑮ |
| Ⓜ Thermocouple for temperature control of furnace | |
| Ⓝ Thermocouple for temperature measurement of sample | |
| Ⓞ Input of furnace | |
| Ⓟ Furnace, I.D. 30 mm, length 300 mm | |

Fig. 1 Schematic diagram of deflection type thermobalance



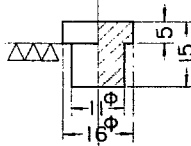
①

Brass



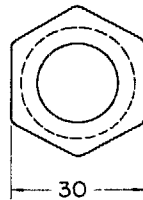
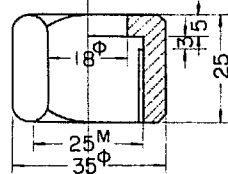
③

Teflon



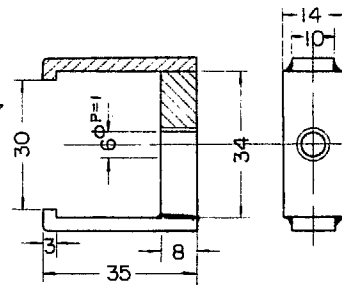
⑤

Brass

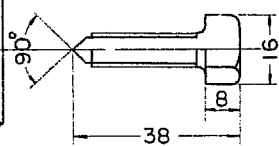


⑩

SUS27

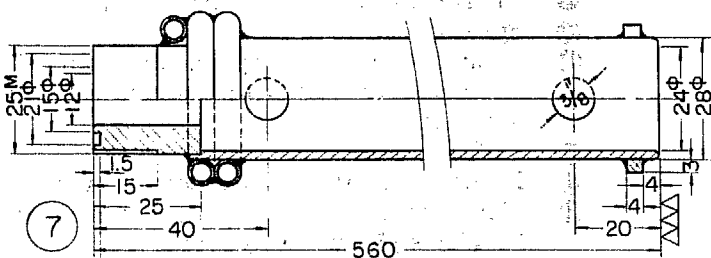
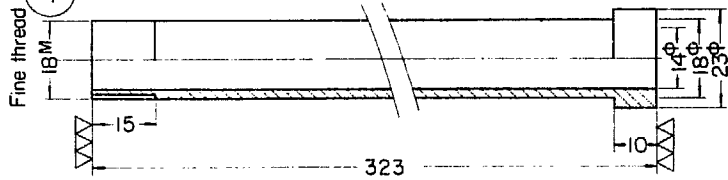


⑪ SUS 27



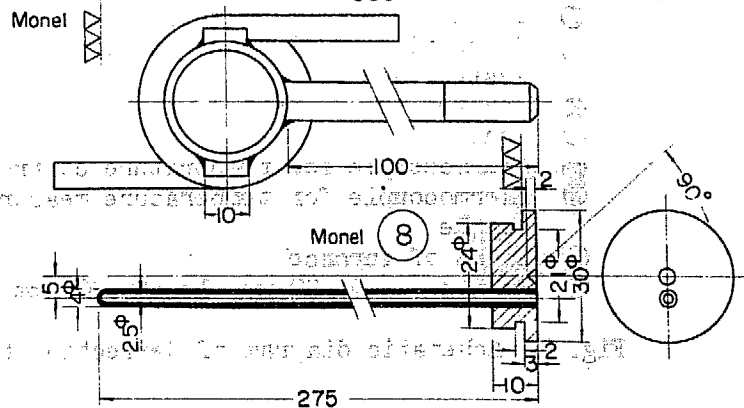
④

Teflon



⑦

Monel



Monel ⑧

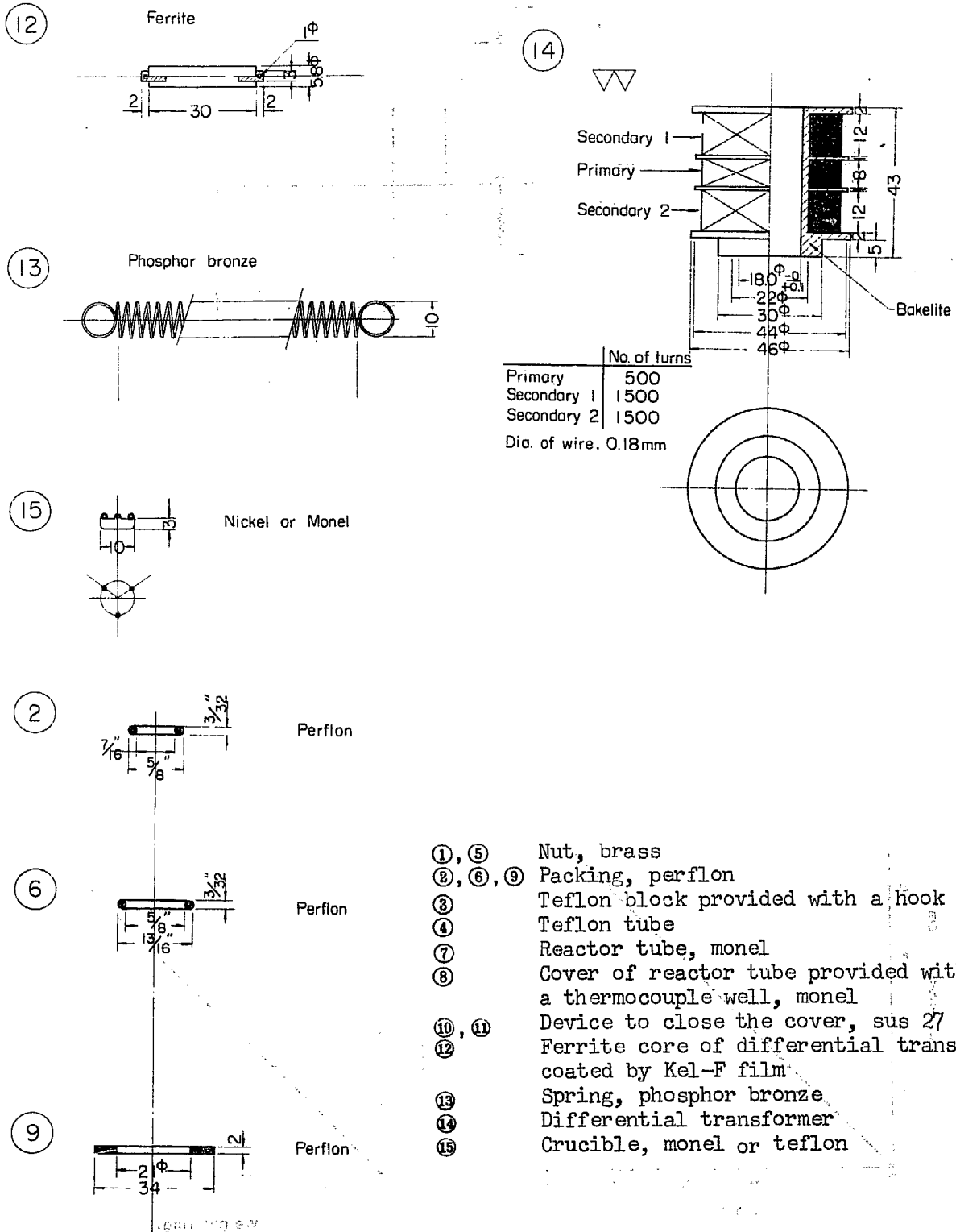


Fig. 2 Detailed diagram of deflection type thermobalance

... (f) ... (w) ...

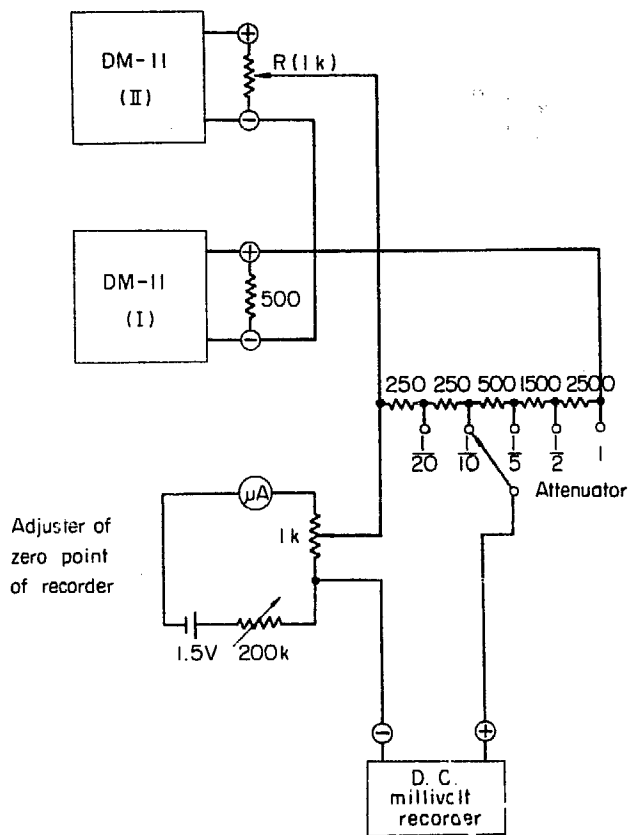


Fig. 3 Diagram of automatic compensation for changes of ambient temperature

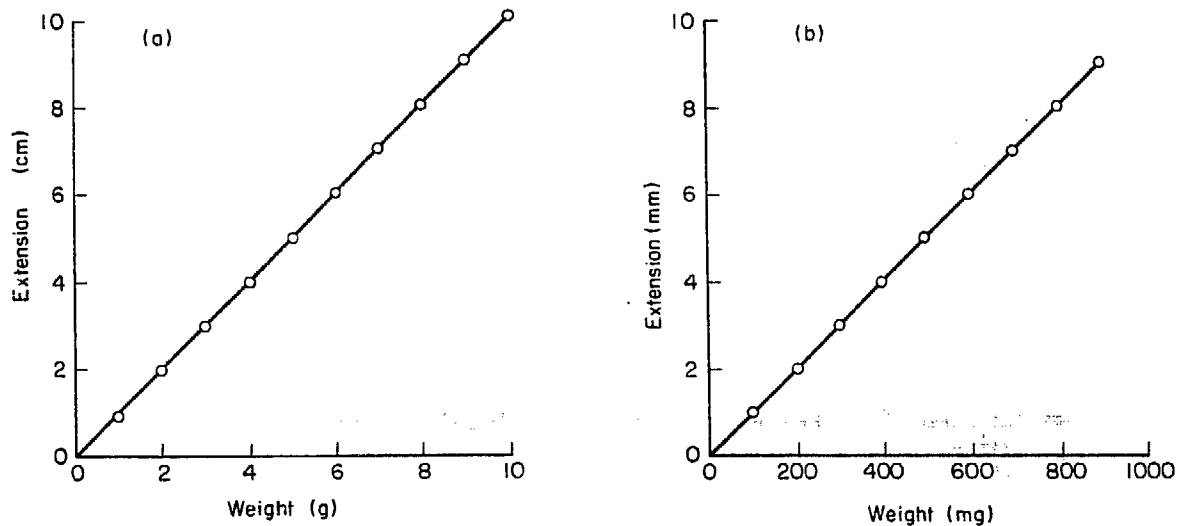


Fig. 4 Extension of spring, (a) load 0 ~ 10 g, (b) load 0 ~ 1 g

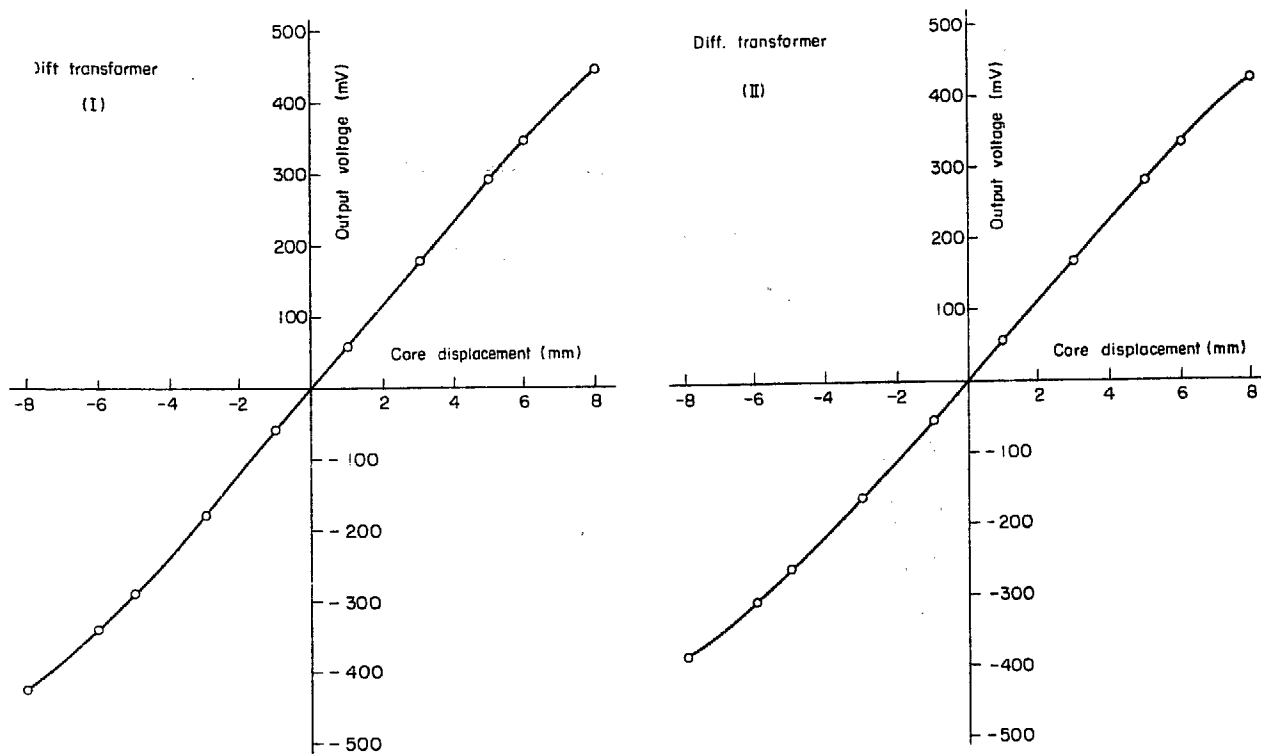


Fig. 5 Characteristics of differential transformer (I) and (II)
 Ordinate : output voltages of displacement meter DM-11
 at 510 Ω load

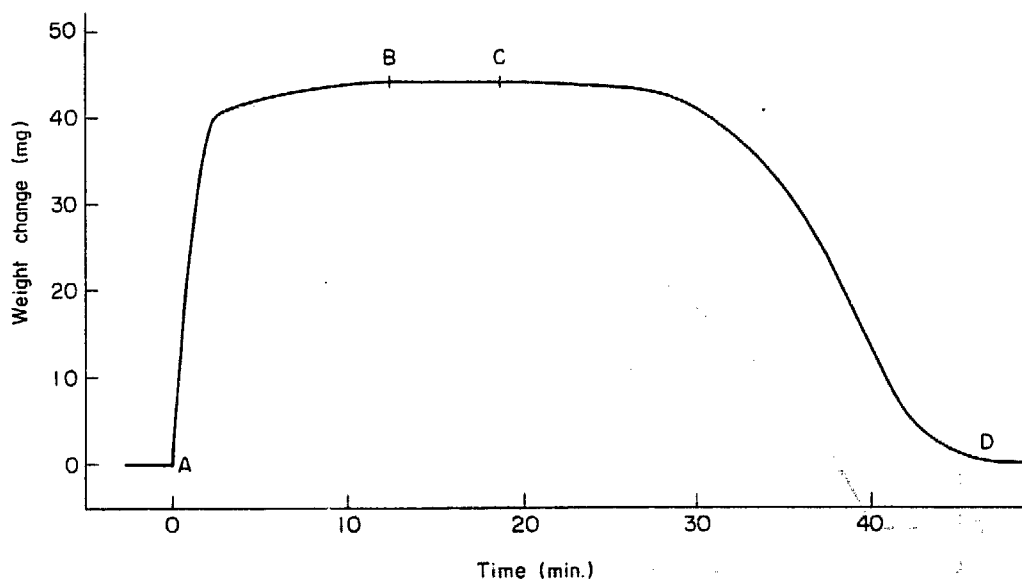


Fig. 6 Kinetics of reaction $\text{NaF} \cdot x\text{UF}_6(\text{solid}) = \text{NaF}(\text{solid}) + x\text{UF}_6(\text{gas})$,
 A-B : reaction of UF_6 and NaF, temp. 100°C , press. of UF_6 40 mmHg,
 B-C : reaction is stopped by evacuating UF_6 at 100°C ,
 C-D : decomposition of $\text{NaF} \cdot x\text{UF}_6$, temperature is changed from
 100°C to 250°C ,
 weight of NaF, 30 mg

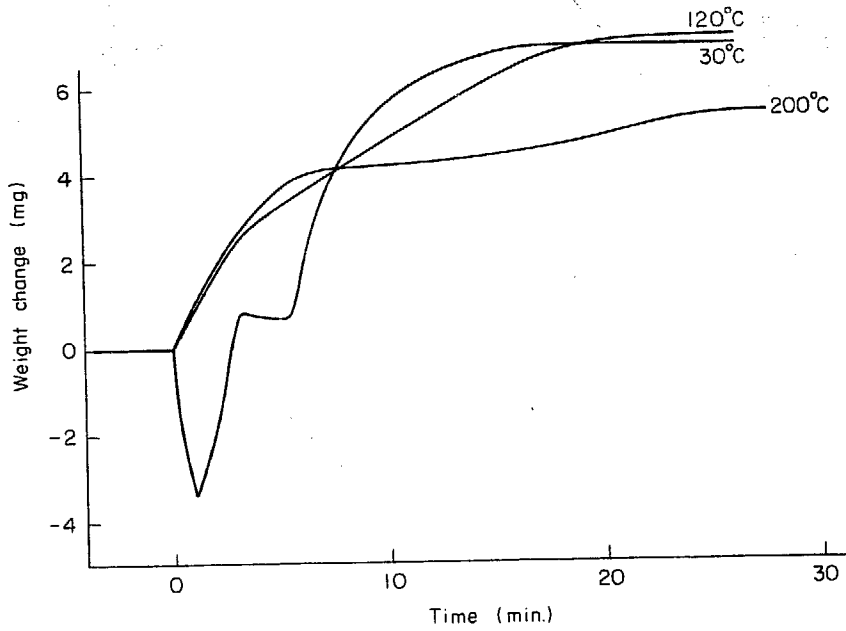


Fig. 7 Absorption of F_2 by soda-lime, weight of soda-lime 200 mg, temp. 30, 120, 200°C, press. of F_2 200 mmHg

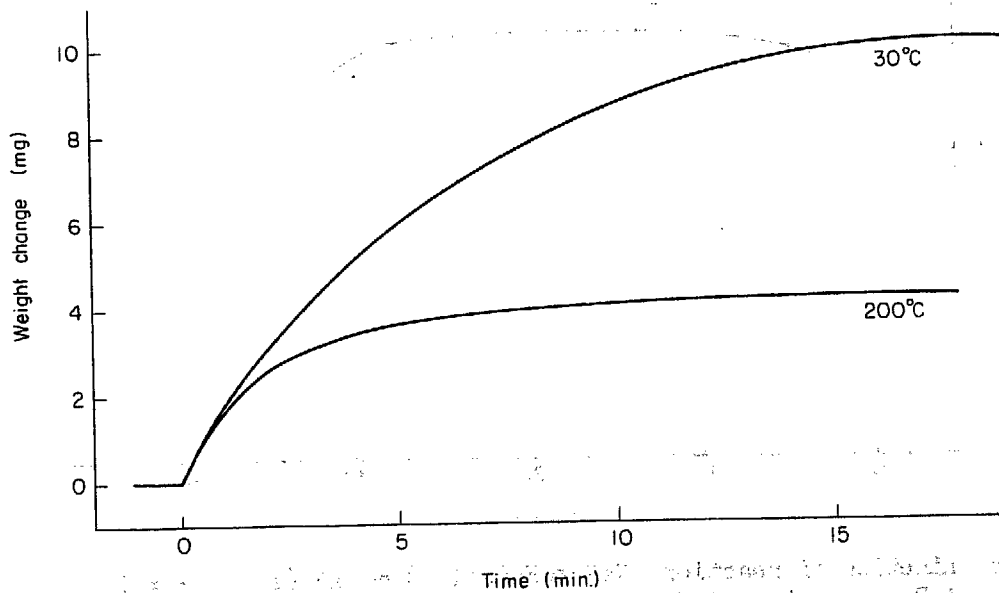
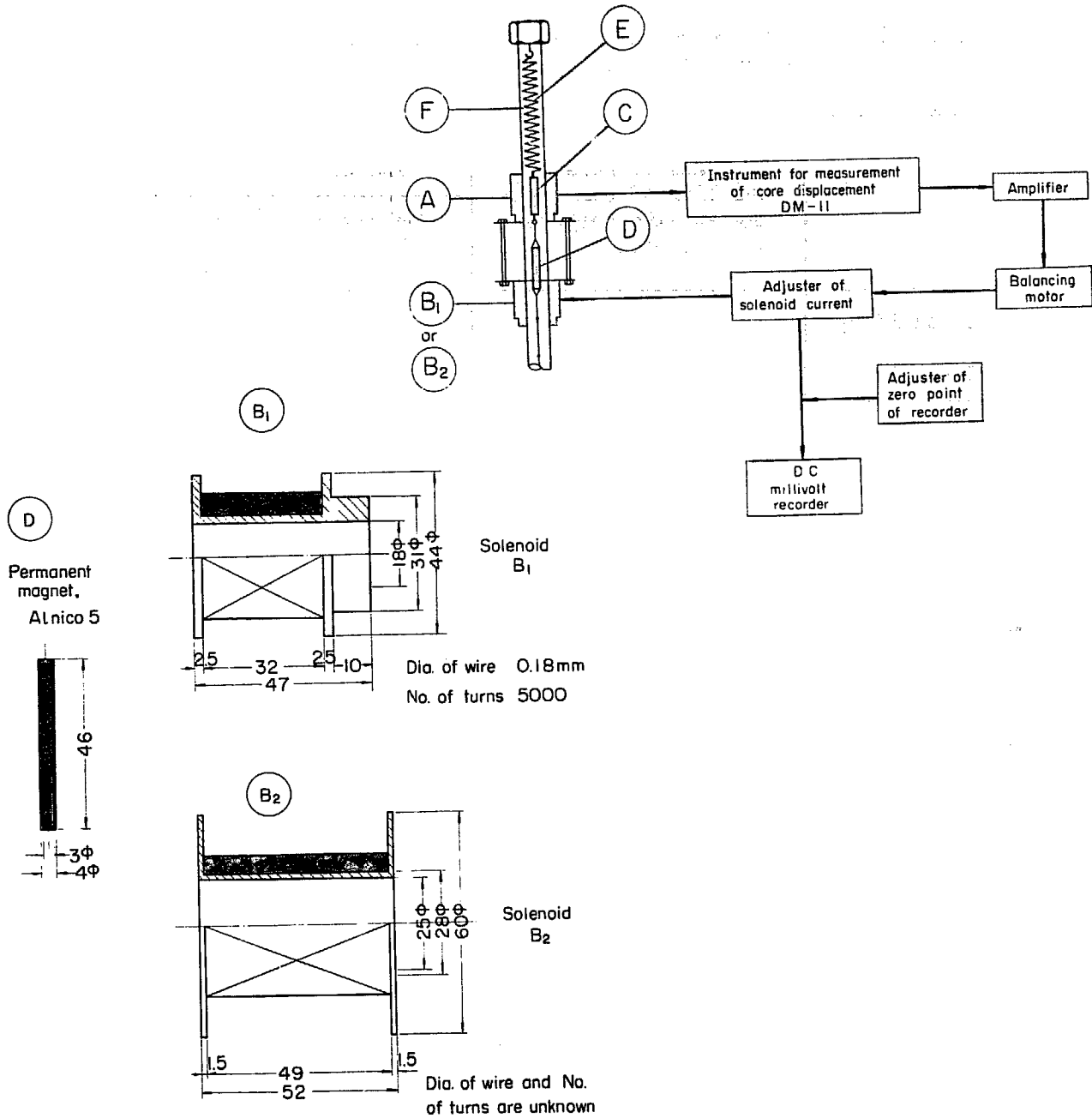


Fig. 8 Absorption of HF by soda-lime, weight of soda-lime 62mg, temp. 30, 200°C, press. of HF 160 mmHg



Part No.
in Fig.2

- | | | |
|--------------------------------------|----------------------------------|------|
| (A) | Differential transformer | (14) |
| (B ₁), (B ₂) | Solenoid | (12) |
| (C) | Core of differential transformer | (13) |
| (D) | Permanent magnet | (4) |
| (E) | Spring | |
| (F) | Teflon tube | |

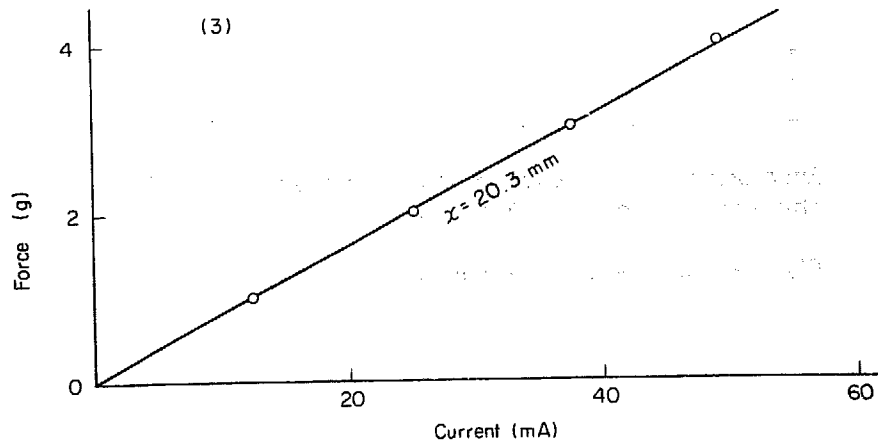
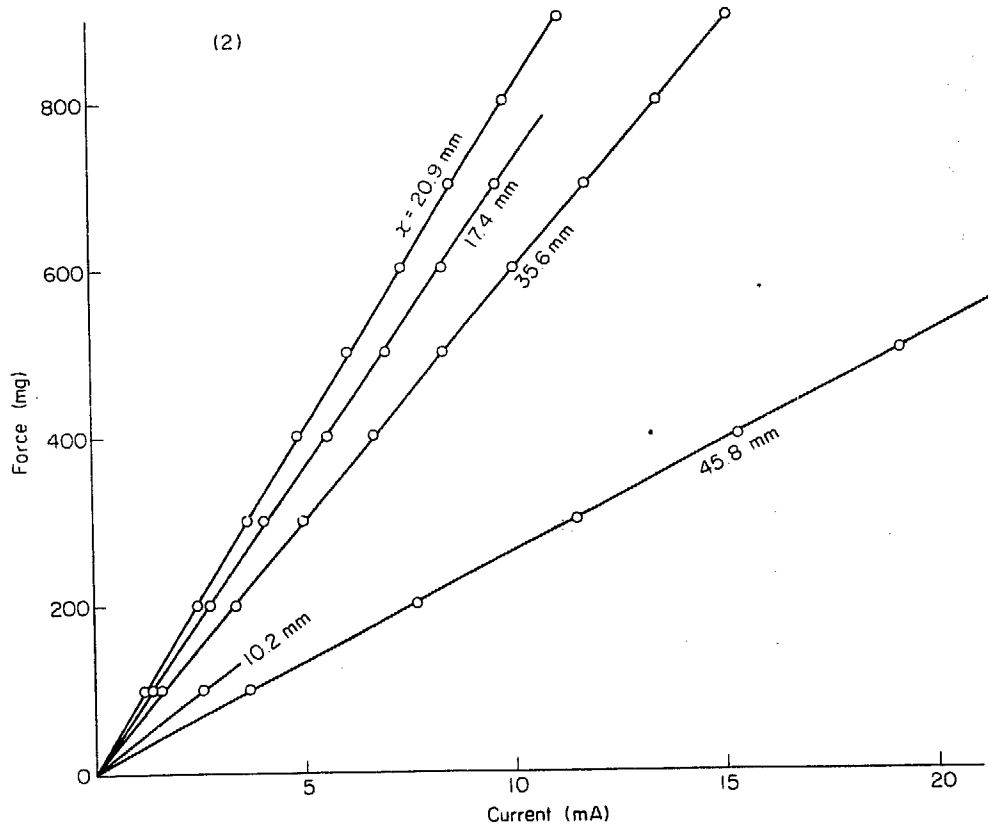
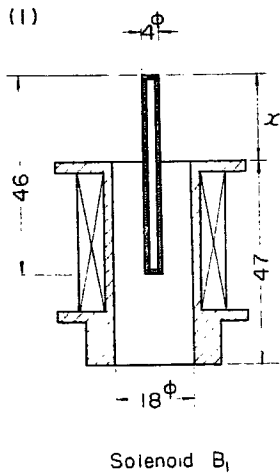
Arrangements of reactor tube, furnace, and thermocouples are the same as with in Fig. 1.

Fig. 9 Schematic diagram of null type thermobalance

Fig. 10 Forces between solenoids and permanent magnet.
Illustrations of Figs. (1) ~ (6)

	Diagrams of relative position of permanent magnet with respect to solenoids	Forces between solenoids and permanent magnet	
		for several values of x , $I=0 \sim 20$ mA	for the best values of x , $I=0 \sim 60$ mA
Solenoid B_1	(1)	(2)	(3)
Solenoid B_2	(4)	(5)	(6)

I : currents of solenoids. The best values of x are the ones at which forces per unit current of solenoids become maximum values. Forces are expressed in unit of weight.



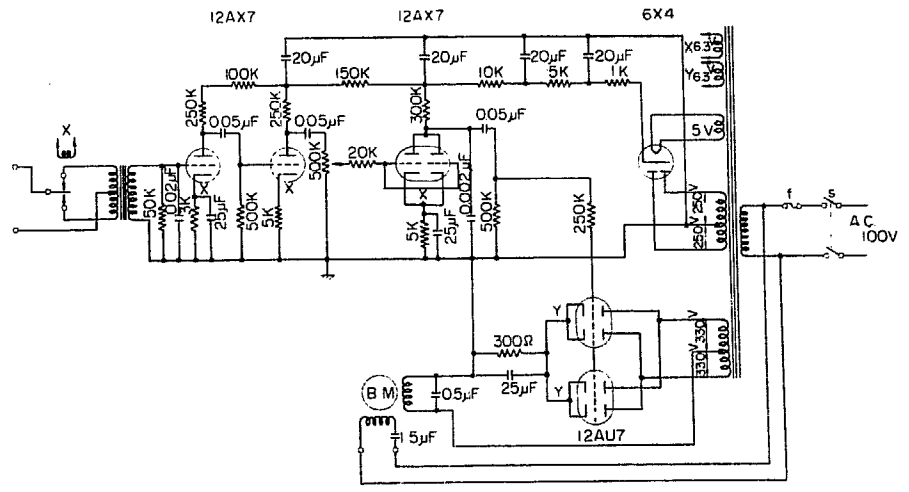
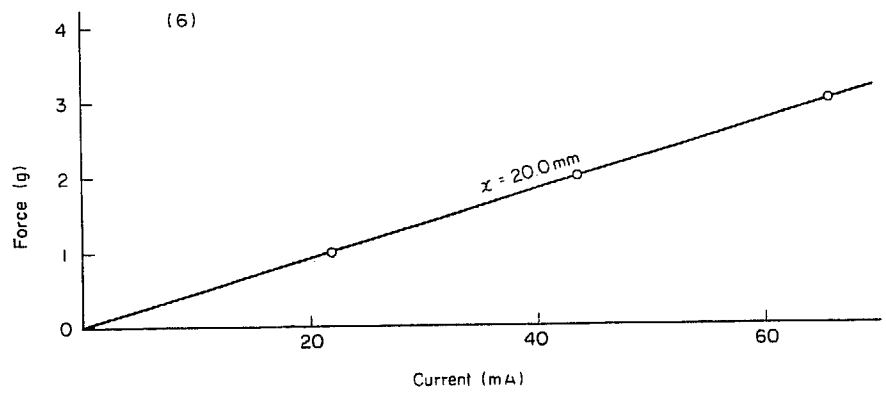
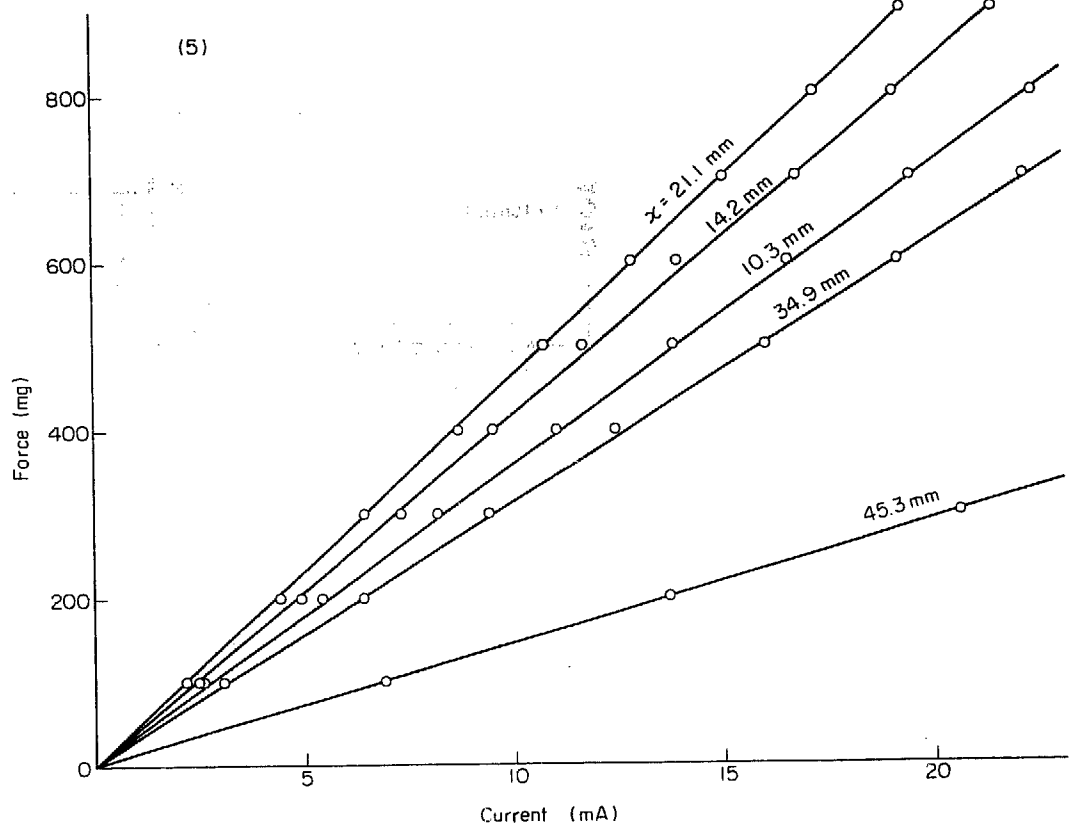
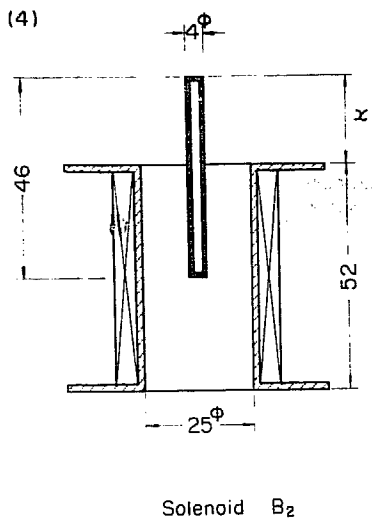


Fig. 11 Diagram of amplifier

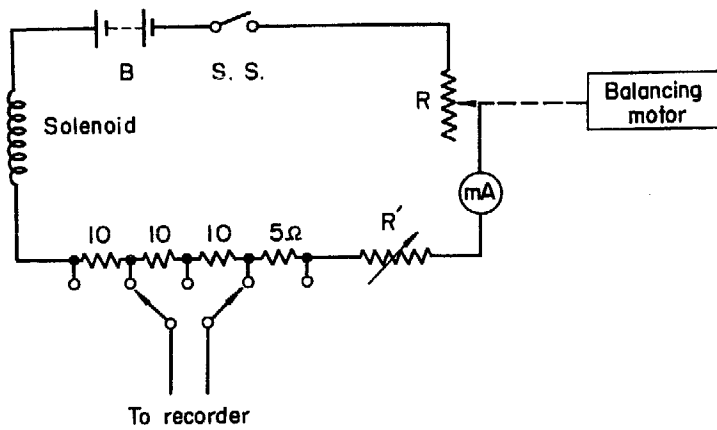


Fig. 12 Diagram of adjuster of solenoid current. Values of R, R', and B should be so chosen as to cover necessary range of solenoid current required by weight change of sample.

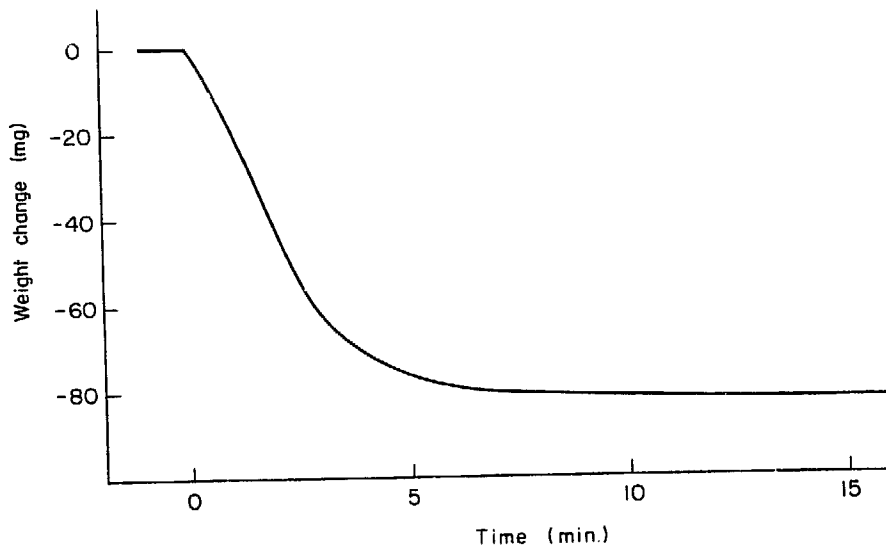


Fig. 13 Kinetics of reaction $UF_4 + F_2 = UF_6$
 weight of UF_4 90 mg, temp. $410^\circ C$, press. of F_2 300 mmHg,
 values of R, etc. in Fig. 12 : $R=5\ k\Omega$, $R'=5\ k\Omega$, $B=7.5\ V$