

論文

新しい構造の多点式双子型伝導熱量計の開発

萩原清市, 坂井悦郎, 井元晴丈, 堤 健児, 浅賀喜与志

(受取日: 2000年5月19日, 受理日: 2000年11月9日)

A New Version of Multi-Channel Twin Conduction Type of Calorimeter

Seiichi Hagiwara, Etsuo Sakai, Harutake Imoto, Kenji Tsutsumi, Kiyoshi Asaga

(Received May 19, 2000; Accepted November 9, 2000)

A new version of multi-channel twin conduction type of calorimeter has been designed and tested. This calorimeter is of such the structure that a reference cell holder is inverted to a measuring cell holder. A precisely thermostated air bath can hold up to the 12 calorimeter vessels in the heat sink which can be operated independently of each other. Various kinds of troubles accompanied with simultaneous multi-channel measurements were resolved by use of this calorimeter. Temperature drift in the air bath is within $\pm 5 \times 10^{-3}$ K per 24 h. The long-term baseline stability of the calorimeter is within $8 \mu\text{W}$. Test experiments with enthalpy of hydration of cement indicate absence of significant errors. A new information was also obtained from the experimental result of enthalpy of hydration of the cement.

1. 緒言

最初の子型伝導熱量計が Tian Calvet によりに開発され、その後約半世紀、種々の構造をもった熱量計が広い分野で利用されてきた。特に、わが国では、天谷と筆者らの一人りにより熱量測定の出体としてサーモジュールを利用することが開発され、それを用いた双子型伝導熱量計は飛躍的に普及し、純物質の熱物性値の測定のみならず、製薬、触媒やセメント・コンクリート分野などの工学の分野でも利用されるにいたっている。

しかし、熱量計の用途の多様化に伴い、特に各種材料の水和熱の品質管理などへの応用に同時多点微小熱量測定の要求がますます増大している。また、このような場合にも、従来の双子型伝導熱量計と同等の感度や精度が要求され、しかも長時間の測定も不可欠である。

従来の熱量計¹⁾の構造は基準側、試料側が平面的に配置されているため、多点測定の場合双子型の熱的対称性を失

い、高感度で高精度な多点測定に適していない。

そこで、広範な用途に適用でき、しかも高精度で高感度の多点同時測定が可能な熱量計の開発を目的に、従来の多点同時測定熱量計とは異なる特殊な構造の多点同時測定用双子型伝導熱量計の開発を行った。ここでは、新たに開発した多点式双子型伝導熱量計の構造と、その性能および、それらをセメントの水和熱測定に適用した結果について報告し、さらに水和熱測定を基にしたセメントの品質管理システムの可能性について提案した。

2. 装置の試作と実験方法

2.1 装置の試作

2.1.1 装置の基本構造

今回試作を行ったヒートシンクの基本構造図を Fig.1 に示す。このヒートシンクの構造は基準側、試料側が同心上に配置されるため外部からの熱の流れは Fig.1 の矢印で示す通りとなり、ベースラインドリフトは解消される。以上

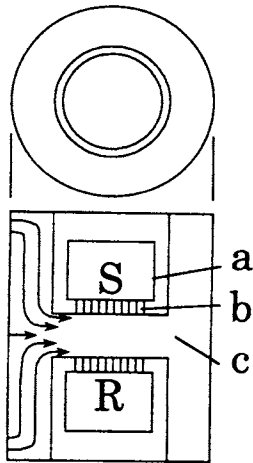


Fig.1 A basic structure diagram of twin type of calorimeter with the inverted reference structure.
a. Sample cell holder (S; Sample, R; Reference),
b. Thermomodule (Temperature sensing device),
c. Heat sink.

の考え方に基づき、12点測定熱量計の試作を行った。その構造図をFig.2に示す。ヒートシンクの材質はアルミニウムを用い、装置を小型化するため、熱容量を 7350 J K^{-1} とし、基準側、試料側1対の固定面の厚みを 20 mm とした。断熱材で、ヒートシンクを覆い、円筒形のケースに収納し、両側に回転軸を設け回転させる事により、基準側、試料側何れも取り扱えるようにした。また、出力コードの断線を防ぐため回転は 180° の可逆回転とした。

熱量検出部は以下のように製作した。アルミニウム製円筒型（内径 32ϕ 、深さ 45 mm ）のキャップ付き試料容器ホルダーの側面にジュール熱用ヒータ線を埋め込める深さのミゾをネジ切りの要領で加工して、そのミゾにジュール熱用ヒータ線を巻き込み、周囲を樹脂で固定した。この試料容器ホルダーをサーモモジュールの熱量検出面に接着固定し、サーモモジュールの反対面をヒートシンクに接着固定した。なお、ジュール熱用ヒータ線は室温で約 $0.2 \times 10^{-6} \Omega \text{ K}^{-1}$ の温度係数をもつマンガン線で、抵抗値を 100Ω とし 0.1% の精度のものを用いた。熱量検出体として用いたサーモモジュールは感度 27 mV K^{-1} である。

また、試料容器は 35 mm フィルムケースを用いた。フィルムケースは熱容量が小さく、寸法、内容積および重量が一定で容器の補正の必要が無い事、硬化する試料の場合には使い捨てが可能で、また気化する試料や滅菌処理を必要とする試料についても密封性が高く、安価で調達も容易であり、試料容器としての条件を満たしているからである。

ジュール熱供給回路は、12点の熱量計にジュール熱を同時に供給するため、各試料容器ホルダーに取り付けたジ

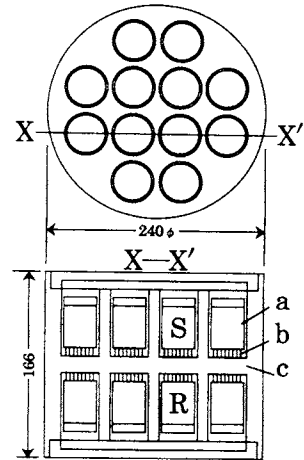


Fig.2 Schematic illustration of a multi-Channel twin type of calorimeter. a. Sample cell holder (S; Sample, R; Reference), b. Thermomodule (Temperature sensing device), c. Heat sink.

ール熱用ヒータを6点ずつ直列に接続したものを並列に接続した。その回路に直列に抵抗値 50Ω 、精度 0.1% の精密金属被膜抵抗を接続した。供給熱量の計算は電力供給時に精密金属被膜抵抗の両端の電圧を測定して、各熱量計に供給されるジュール熱量を求めた。なお、ジュール熱供給時間は、精度 1 ms のタイマーを用いた。

以上のような基本構造を有する試作装置（以下試作品と呼ぶ）において、基本テストを行った結果、ベースラインドリフトおよび温度ノイズが約 $10 \mu\text{V}$ であり、従来の双子型伝導熱量計に比べて、約1桁程度大きい値を示し、目標とする精度を確保することはできなかった。

その理由として以下の事が影響していると考えた。

- ① ヒートシンクの熱容量が 7350 J K^{-1} と小さいこと。
- ② 基準側、試料側の固定面の厚みが 20 mm と薄いこと。
- ③ 12対の熱量検出部が組み込まれているヒートシンクの穴に、各々独立した熱吸収体としての金属蓋を取り付けていなかったこと。

以上の3点が主な理由で僅かな恒温槽内の温度変化が、各熱量計に影響を与えたものと考え改良を実施した。

Fig.3(1)およびFig.3(2)は改良した装置（以下改良品と呼ぶ）の構造図である。主な改良点は次の4点である。

- ① ヒートシンク全体の熱容量を、試作品の約 7350 J K^{-1} に対し改良品は約 25700 J K^{-1} とした。
- ② 基準側と試料側に挟まれたヒートシンク部分に一定の熱容量を持った円柱型のサーモモジュール台を取り付けた。サーモモジュール台の円周部とヒートシンクの間に空間を設け、各々の熱量検出部への熱の流れを、

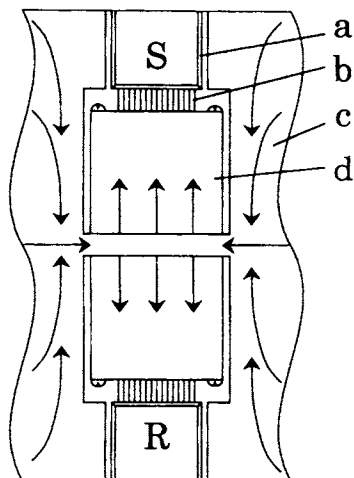


Fig.3(1) A side view of improved twin type of calorimeter with the inverted reference structure. a. Sample cell holder (S; Sample, R; Reference), b. Thermomodule (Temperature sensing device), c. Heat sink, d. Thermomodule holder.

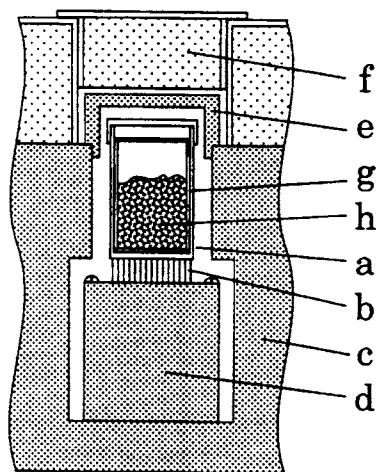


Fig.3(2) A side view of a improved twin type of calorimeter with inverted reference structure. a. Sample cell holder, b. Thermomodule (Temperature sensing device), c. Heat sink, d. Thermomodule holder, e. Al lid, f. Heat insulator (and lid), g. Sample holder, h. Sample.

サーモモジュール台底部からのみとした (Fig.3(1)の d を参照)。

- ③ 全てのヒートシンクの穴に独立した蓋を設け、蓋が直接ヒートシンクに接触する形状にした (Fig.3(2)の e を参照)。

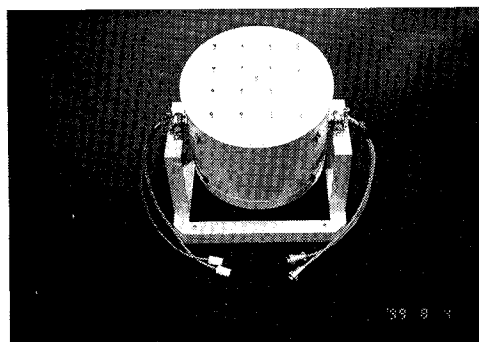


Photo.1 Photograph of an improved multi-channel twin type of calorimeter with the inverted reference structure (improvement).

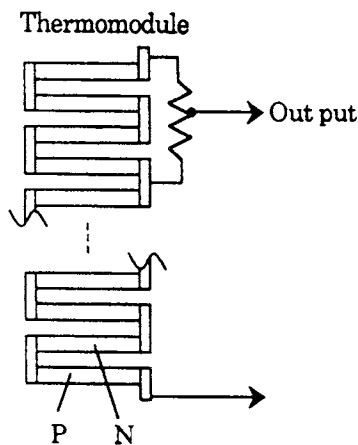


Fig.4 Sensitivity adjustment of thermomodule. (P,N; Element).

- ④ 複数点の測定中、その他の熱量計に影響を与えないように、それぞれの熱量計に独立した断熱蓋を設けた (Fig.3(2)の f を参照)。

その他の構造および仕様は、全て改良前と同様にした。外觀を Photo.1 に示す。

2.1.2 検出体の感度調整

多点測定で熱量やサーモグラムの比較測定を行うとき、検出感度が同一でない測定結果を直接比較することができない。サーモモジュールの感度のバラツキを補正するため、Fig.4 に示す調整回路により感度調整を行った。各 12 点の熱量計に 34.34 mW の電力を長時間供給し、熱量計の出力曲線が平行に達した時点で、12 点の出力が同一の値になるよう、出力信号の一部分を分割出力し調整を行った。

Table 1 Chemical composition of portland cement (%).

ig. loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cl
0.6	0.1	21.6	5.3	2.3	64.5	2.1	1.8	0.61	0.31	0.23	0.09	0.008

(Density 3.15 g cm⁻³ Specific surface area 3160 cm² g⁻¹)

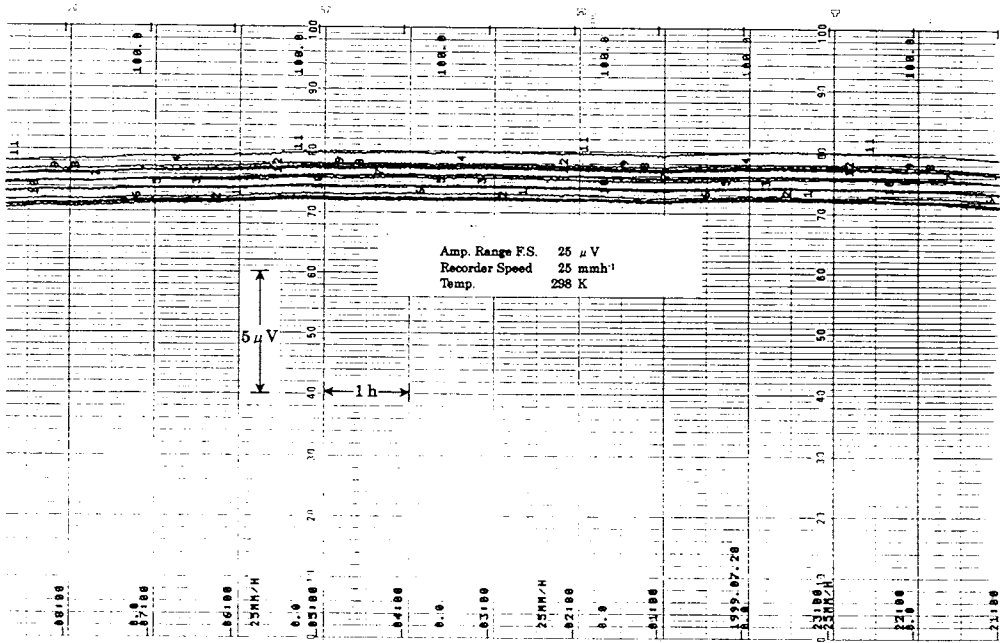


Fig.5 Stability of baseline at long-term (12 point).

Amp. Range F.S. 25 μV; Recorder Speed 25 mm h⁻¹; Temp. 298 K.

2.2 実験方法

2.2.1 セメントの水和熱測定

Table 1 に化学組成と物理的性質を示す研究用ポルトランドセメントを用いて、水セメント比0.5にて練り混ぜた試料をフィルムケースに入れ装置にセットした。293 Kの恒温槽内に設置した熱量計に、約1時間間隔で12点の同一試料をセットした。

2.2.2 セメントの水和熱測定と品質管理手法

使用材料は、Table 1 に示す研究用ポルトランドセメントとエーライトを用いた。エーライトの化学的組成は、山口と高木の報告³⁾によるCa₁₀₅Mg₂Al(AlSi₃₅)O₁₈₀の組成を基に1773 Kで焼成、粉碎・混合を繰り返し合成した。粉末度は、350 m² Kg⁻¹となるように粉碎し、塩化カリウムは特級試薬を用いて粒度を106 μm以下に粉碎し調整した。

水セメント比は0.5とし、温度は293 Kとした。塩化カリウムの添加率を塩素換算で0, 0.5, 0.8および2.0 mass%と

して初期水和反応速度を変化させた。一般に初期にセメントの水和が進行すると、長期には水和反応が抑制される傾向が知られている。ここでは、これらの関係を求めることから、初期水和熱量を測定し、長期材齢での反応率を推定する方法について検討した。所定の材齢で、アセトンにより水和を停止し、D-乾燥(平衡水蒸気圧6.666 × 10⁻² Pa)を24時間実施した。強熱減量(ig. loss)の測定は973 K, 30分間加熱して行った。

なお、エーライトの反応率の測定は、試料を内部標準の酸化アルミニウム(α-Al₂O₃)を20 mass%に置き換え、良く混合し、粉末X線回折法(XRD)により実施した。XRD測定では、Cu-Kαで2θが51.6と51.9°のそれぞれ620と040面のピークを用いて、最小二乗法により求めた回折ピークのプロファイルをフィッティングした関数を数値積分することにより、ピーク面積を求めた。なお、結合水量により補正を行い、すべて未水和物換算として求めた。

3. 結果と考察

3.1 装置の基本性能

3.1.1 ベースラインドリフト

Fig.5は改良品の熱量計側からの出力信号12点を多点一点切換打点記録計に、フルスケール25 μV の増幅器を通して測定した記録図である。長時間のベースラインドリフト範囲は1 μV 24 h⁻¹以下となり、試作品に対し1桁以上改善され、従来の双子型伝導熱量計と同等の性能を確保することができた。この理由はヒートシンクの熱容量が3.5倍と大きくなったことと、サーモジュール台を取り付けたことによる熱溜めの効果によるものと思われる。

3.1.2 温度ノイズ

温度ノイズは試作品に対し1桁以上改善され0.5 μV 以下となり、従来の双子型伝導熱量計と同等の性能が得られた。このように試作品と異なり改良品で温度ノイズが小さくなった理由は以下のように考えることができる。すなわち、12対の熱量検出部にヒートシンクと同材料の蓋を設けたことにより、恒温槽内の僅かな温度変化が断熱材を通して内部に伝達される時、金属蓋に吸収された熱量は全てしかも速やかにヒートシンク側に拡散されるためと考えることができる。(Fig.3(2)のeを参照)

3.1.3 ジュール熱

ジュール熱は0.1%の精度で供給できた。これはジュール熱用ヒータ抵抗をミゾに埋め込み、その上から樹脂で固定したことによりヒータの発熱量が、全て熱量計側に吸収されたためと考えられる。

3.1.4 感度調整

Fig.6は12点の熱量計に同時に34.34 mWの電力を5400秒供給した時の温度上昇曲線である。12点ともほぼ同じ曲線を示しており、ほぼ同一の感度を示している。調整前のサーモジュールでは、バラツキが約6%であったが、調整により1%以内になっている。

3.1.5 操作性

Fig.7にTable 1に示す化学組成と物理的性質をもつ研究用ポルトランドセメントを水セメント比0.5で練り混ぜた試料を1時間おきにセットした際の水和熱発熱速度曲線を示す。従来の熱量計での多点測定の場合は、同時スタートの測定しかできなかった。しかし、本装置は12点同時測定のほかに、このように時間差を設けて試料をセットした測定も可能になっている。なお、改良品においては、各熱量計にそれぞれ独立した断熱蓋を設けたことにより、時間差を設けた測定の場合でも、すでに測定中のデータへの影響が試作品に比べて軽減された。

熱量計を180°回転できるため、基準側も試料側いずれも上面の位置に固定しての操作が可能となり、立体構造の

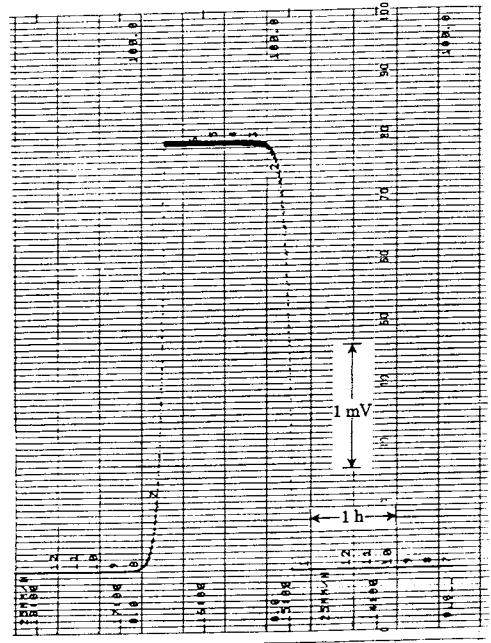


Fig.6 Energy calibration curve.

Resistance 100 Ω ; Supp. Voltage 1.853 V; Input Wattage 34.34 mW; Time (Heat) 5400 s; Input Joule 185.4 J; Amp. Range F.S. 5 mV; Recorder Speed 25 mm h⁻¹.

欠点が解決できた。また、液体試料を用いる場合、基準側、試料側を水平位置に固定するとにより安定した測定が可能となった。

3.2 セメント水和への適用

3.2.1 セメント水和熱の測定

Fig.7に示したセメントの水和発熱速度曲線のメインピークの発現時間 (t_1)、その際の発熱速度 (K_1)と水和24時間までの積算発熱量 (Q)をTable 2にまとめた。

各測定値ともほぼ同様の値が得られており、セメントの水和発熱速度曲線の連続的な測定が可能であることが明らかである。 t_1 、 K_1 および Q の平均は、それぞれ10.72、9.27、141.62で標準偏差は、0.056、0.052および0.400である。試作品により測定したセメント水和の t_1 と K_1 の標準偏差が0.48と0.18であったのに比べると精度が向上している。これは既に述べたように、各熱量計にそれぞれ独立した断熱蓋を設けたことにより、測定中のデータへの影響が試作品に比べて軽減されたためと思われる。

なお、本熱量計は、外部で練り混ぜる方式を採用しているため、試料セット時に既に測定している測定点に変動を

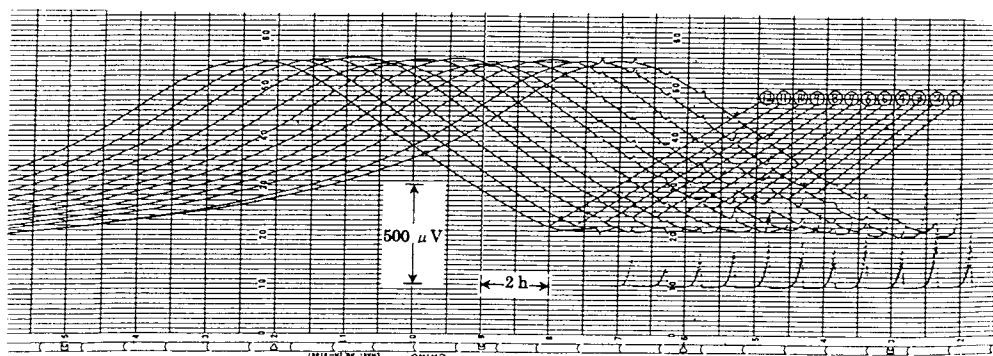


Fig.7 Heat liberation curves for the cement hydration.

Sample C₃S 3 g; H₂O 1.5 g; Temp. 293 K; Amp. Range F.S. 2.5 mV; Recorder Speed 12.5 mm h⁻¹.

Table 2 Heat liberation and the rate of heat liberation of portland cement.

Vessel No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$Q / J g^{-1}$	141.2	138.0	144.2	146.1	137.1	142.1	141.6	143.7	137.9	143.4	143.3	140.9
t_1 / h	10.7	10.6	10.9	10.9	10.9	10.7	10.8	10.8	10.3	10.7	10.9	10.5
$K_1 / J g^{-1} h^{-1}$	9.2	9.2	9.4	9.4	9.1	9.2	9.3	9.4	9.3	9.3	9.3	9.2

与えるが、これは発熱速度曲線をスムージングして面積を測定し、水和発熱量を求めた。

3.2.2 新たな品質管理手法の提案

セメントの水和熱測定は、セメントの総合的な性質を把握することができ、また強度発現とも関連している。そこで、合成したエアライトとそれに塩化カリウムを添加した試料を用いて、水和熱測定を利用した品質管理手法について検討を加えた。

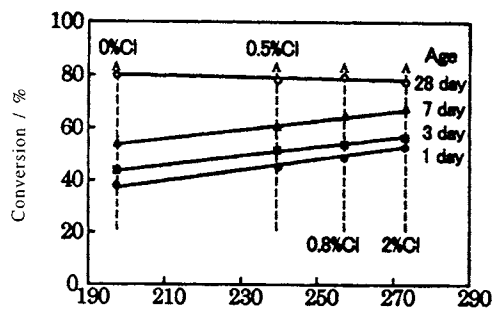
Fig.8は、材齢1日までの熱量計により測定した初期水和熱と長期での反応率の関係である。初期水和熱が大きな場合は、材齢7日までは、エアライトの反応率は大きい値を示すが、材齢28日では、初期の水和熱が大きな場合ほど、反応率は小さな値を示している。1日までの発熱量 (Q) と各材齢でのエアライトの反応率 (α) との間には(1)式の関係が存在し、材齢1, 3, 7, 28日でaは、それぞれ、0.17, 0.15, 0.14, 0.018, bは、それぞれ4.7, 16, 27, 84となった。

$$\alpha = aQ + b \quad (1)$$

この関係より、材齢1日の水和発熱量から、次式により各材齢における反応率の推定が可能となる。

$$\alpha(t) = a(t)Q + b(t) \quad (2)$$

ここで、 $\alpha(t)$ は材齢t日のエアライトの水和反応率、 Q は1日までの水和発熱量、 $a(t)$ は材齢t日の式(1)の傾きaであり、 $b(t)$ は材齢t日の式(1)の切片bである。さらに、水和反



The heat liberation of alite at early stage / J g⁻¹

Fig.8 Relation between the heat liberation of alite at early stage and the ratio of alite hydration.

応率と空隙形成モデルや相組成モデルを連動させることにより、長期の材齢での強度発現性状の推定も可能になるものと思われる。さらに、これを実用的なシステムとするためには、実際に製造している、あるいは使用しているセメントに関連したデータを、年間を通じて蓄積し強度との関連などを整理していく必要がある。

4. まとめ

広範な用途に適用でき、高精度で高感度な多点同時測定が可能な新しい構造を有する双子型伝導熱量計の開発を行った。また、品質管理への適用の1例として本装置を用いた

セメントの品質管理についても可能性を検討した。今回、開発を行った立体構造の双子型伝導熱量計は、ベースラインの安定性に優れ、多点測定には大変有効な構造であることが明らかとなった。しかも、測定操作が簡単で、フィルムケースに試料を入れ熱量計にセットするだけの取り扱いで測定が出来るため、測定経験に左右されることなく一定精度の測定が可能となり、品質管理などには有用と思われる。また、本装置を用いたセメントの品質管理の可能性も提案した。これらは更に、薬剤の経時変化、種子の発芽、微生物の活性、金属の酸化、など種々の長時間に亘る熱量測定と、そのサーモグラムの解析に有効であると考えられる。今回は12点測定を試作したが、測定点数を増やしても構造上基本的性能の低下は無いと考えられる。また、改良を重ねる事でより高感度で高性能が期待できる。今後は2物質の試料を熱量計内で混合可能な機構の開発が必要である。

謝 辞

本研究を行うにあたり、東京電機大学理工学部自然科学系列小川英生教授、同大学フロンティア共同研究センター村上幸夫教授の御協力と、東京工業大学大学院理工学研究科大門正機教授から有益な御助言を頂いたことを感謝致します。

文 献

- 1) 天谷和夫, 萩原清市, 双子型伝導熱量計について, 第1回熱測定討論会講演要旨集2 (1965).
- 2) 萩原清市, 大門正機, マイクロカロリメータの原理と構造, 非破壊検査 48[4], pp.195-201 (1999).
- 3) G.Yamaguchi and S.Takagi, Analysis of Portland cement clinker, Proc. 5th Int'l Cong. on the Chemistry of Cement 1, pp.181-218 (1968).

要 旨

新しい構造の多点式双子型伝導熱量計の開発・性能テストを行った。今回試作した熱量計は、互いに独立に操作できる12対の基準容器と試料容器がヒートシンクのアルミ・ブロック中で立体構造をとり、精密に温度制御された空気恒温槽に設置されている。このように設計された熱量計を用いることにより、従来多点同時測定に付随した種々の問題点が解決された。今回使用した空気恒温槽の温度変動は、 $\pm 5 \times 10^{-3}$ K 24 h⁻¹であり、熱量計の長期に亘るベースラインの安定性は8 μ Wであった。性能テストとして行ったセメントの水和熱測定の結果からは、重大な誤差はなかった。また、セメントの水和熱に対して新しい知見が得られた。



萩原清市 Seiichi Hagiwara
東京電機大学フロンティア共同研究センター,
Frontier R&D Center, Tokyo Denki Univ.,
TEL. 0492-96-2911, FAX. 0492-96-2960,
e-mail: hagiwar@frontier.dendai.ac.jp
研究テーマ: 熱測定機器の開発
趣味: 陶磁器, 石仏の鑑賞



坂井悦郎 Etsuo Sakai
東京工業大学大学院理工学研究科材料工学
専攻, Graduate School of Science and
Engineering, Tokyo Institute of Technology,
TEL. 03-5734-3368, FAX. 03-5734-2862,
e-mail: esakai@ceram.titech.ac.jp
研究テーマ: 建設材料, 複合材料, 資源有効利用
趣味: テニス, 万年筆, 歴史・推理小説



井元晴丈 Harutake Imoto
東京工業大学大学院理工学研究科,
Graduate School of Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology, TEL. 03-
5734-3368, FAX. 03-5734-2862, e-mail:
himoto@ccmail.ceram.titech.ac.jp
研究テーマ: 環境負荷低減型セメントの
材料設計
趣味: 散歩, 読書



堤 健児 Kenji Tsutsumi
(株)東京理工 熱測定センター,
Calorimetry Center, Tokyo Riko Co., Ltd.,
TEL. 0424-21-4982, FAX. 0424-22-8618,
e-mail: calorimetry@mx4.ttcn.ne.jp
研究テーマ: 熱測定機器の開発
趣味: フライフィッシング



浅賀喜与志 Kiyoshi Asaga
帝京科学大学理工学部環境マテリアル学科,
Dept. of Environment and Materials,
Teikyo Univ. of Science and Technology,
TEL. 0554-63-6859, FAX. 0554-63-4431,
e-mail: asaga@ntu.ac.jp
研究テーマ: セメントの水和反応と微構
造組織の解析など
趣味: 囲碁, ハイキング, 卓球