

ノート

伝導熱量計ベースラインの高安定化を目指した ヒートシンクの開発

佐藤 博, 飯田真吾, 萩原清市, 小川英生

(受取日: 2008年6月9日, 受理日: 2008年7月16日)

Development of Thermally Stabilized Heat-Sink Block for Conduction Type of Microcalorimeter

Hiroshi Sato, Shingo Iida, Seiichi Hagiwara, and Hideo Ogawa

(Received June 9, 2008; Accepted July 16, 2008)

An assemble of thermally stablized heat-sink block has been designed and constructed for a twin conduction type of microcalorimeter. Main heat-sink block is fixed on the bottom of the sealed inner container with the unipod, which is suspended from the upper wall of thermostated outer container with four bolts. Such construction is expected to work as a thermal filter of second order type against thermal fluctuation from the outside like electrical low-pass filter circuit. The performance test indicates that the thermal drift and noise in output baseline are less than $0.30 \mu\text{W}/24\text{h}$ and $0.039 \mu\text{W}/24\text{h}$ in energy equivalent value, respectively.

Keywords: heat-sink block; thermal stability of baseline; conduction type of calorimeter

1. はじめに

伝導熱量計では、発生熱量による出力の時間変化（サーモグラム）とベースラインとに囲まれた面積から熱量が求められるため、ベースラインの安定性が測定精度に直接影響を与える。近年測定のマクロ化が進み、高感度で高精度の測定が要求されている。したがって、ベースラインの更なる安定化が不可欠である。これに応えるべく様々な構造のヒートシンクとその格納方式が開発されてきたが、現在満足できるものは開発されていない。萩原らは、真空ボックス内で用いるヒートシンク機構を開発し、 μW オーダーの測定に一定の成果を上げてきたが、¹⁾ 真空系内で取扱いを行なうため使い勝手が悪く、利用範囲は極一部に留まっている。取り扱い易く、比較的容易に製作でき経済的にも

安価なヒートシンクを実現するため、電気回路の平滑回路に着目しこれの物理的な熱量計への応用を試みた。この方法は小川らが恒温槽を用いたフロー式熱量計にも応用しているが、^{2,3)} 恒温槽は管理が大変で熱量計のセットを繰り返すバッチ式熱量計には向かない。したがって、開発したヒートシンク機構は空気恒温槽に収めやすい構造とした。このヒートシンク機構を取り付けた熱量計を試験した結果、大変良好な特性が得られたので報告する。

2. 熱量検出部の構造と調整

2.1 ヒートシンク機構の構造

従来から用いている一脚で支える構造のヒートシンクを、上下周囲に約5 mmの空間を保ち、厚さ10 mmで外形寸法230 mm ϕ × 255 mmhの円筒型のアルミ容器を製作して、そ

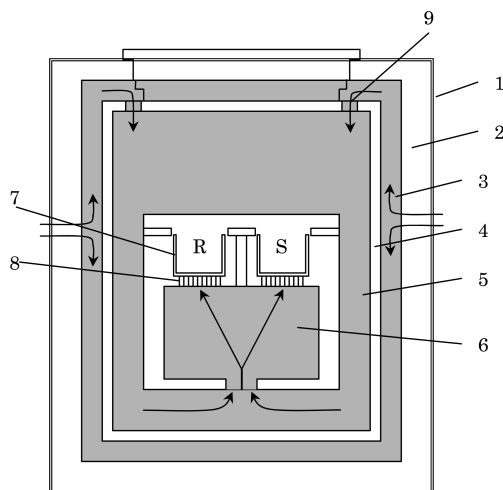


Fig.1 Schematic diagram of a twin conduction type of calorimeter constructed in this study. 1: outer case, 2: insulation material, 3: outer container working as heat sink, 4: space, 5: inner container working as heat sink, 6: main heat sink supported with the unipod, 7: sample container, 8: thermomodule, 9: suspending part. Arrows indicate schematically heat flow.

の中に上部4箇所であずり状態で固定した。その外側に約30 mmの発泡スチロールで断熱を施し、円筒容器に格納して熱量検出部とした。このような構造に着目したのは、電気回路に用いる平滑回路との類似性からである。**Fig.1**に構造図を示す。なお、改良前の構造は**Fig.1**中の3を除いた構造である。

平滑回路は、交流を整流した後の脈流を除去するために用いる回路であり、この方式をヒートシンクの熱的安定化を目的に応用した。その等価回路を**Fig.2**に示す。なお、改良前の構造は**Fig.2**中の3および4を除いた等価回路に相当する。2本の抵抗に相当する部分は、それぞれ（ヒートシンク・1）と（ヒートシンク・2）間と（ヒートシンク2）と（一脚ヒートシンク）間の固定部における熱流が絞られる部分に対応し、それぞれのヒートシンクの熱容量がコンデンサーと等価働きをする。また、外部からの熱変化は最終的にサーモモジュールのサンプル側・リファレンス側に均等に影響を与える構造とし、ヒートシンク全体の熱容量も大きくしたことで高い安定性が期待される。熱の流れの様子を**Fig.1**上に矢印で示す。

2.2 熱量検出体（サーモモジュール）

熱量検出体として、高感度熱量測定用として専用に開発

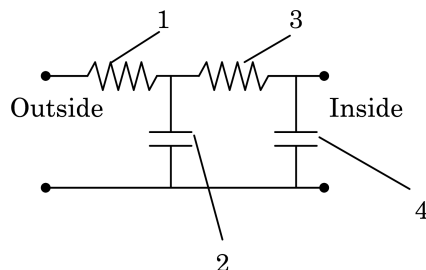


Fig.2 Equivalent circuit of thermal stabilizing mechanism for the constructed calorimeter. 1 and 3: resistances in heat flow (electric resistance); 2 and 4: heat capacities of heat sink (capacitance).

された対数418対のサーモモジュールを使用した。温度感度は約176 mV K⁻¹である。

2.3 温度ノイズの対策

高感度測定の場合、大気圧の変動によって生ずる気体の膨張・収縮熱による温度ノイズを受けて、熱量計のベースラインに影響が現れる。⁴⁾ この対策のため、各材料の張り合わせ部にはバイトンのOリングを入れて気密性を保ち、信号検出用のリード線・基準熱量供給用のリード線の引き出し部には一部単線を用い、2液混合接着剤を用いて密封処理を施した。

2.4 各種材料および熱量検出体の熱接触対策

伝導熱量計の場合、各種材料の接続部および熱量検出体の接着部の熱伝導を良く固定することが、ベースラインを安定させ、測定精度の向上に必要である。したがって、接続部には10 wt-%の銀粉末を混ぜ合わせたシリコングリースまたはシリコンオイルを塗布し、接着部は2液混合用の接着剤に10 wt-%の銀粉末を練り合せ固定した。

2.5 検出体の調整

サンプル側とリファレンス側の検出体の感度を同じにするため、感度の高い側の検出体を0.2 %以内で感度の低い側に合わせる方法で、両方の検出体に同時に同量のジュール熱を連続的に供給した時のベースラインが0になるよう調整した。⁵⁾ その際用いた信号増幅器は、東京理工製超高感度直流増幅器（型式DCA-911）であり、感度をFS. 1 μVとして恒温槽内に格納し、記録計はパントス製U-228を用いた。

3. 性能試験結果と考察

ベースラインの安定性試験は次のようにして行った。熱

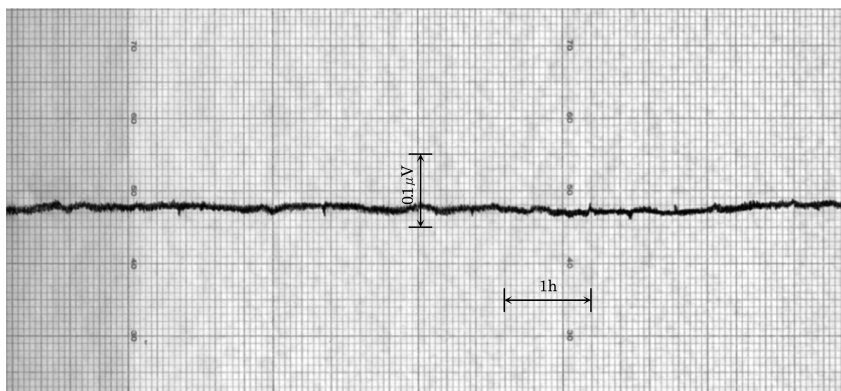


Fig.3 Base line of output signal obtained by the constructed calorimeter. Amplifier range: $1 \mu\text{V}_{\text{FS}}$, Chart speed: 3 cm h^{-1} , Temperature: 298 K.

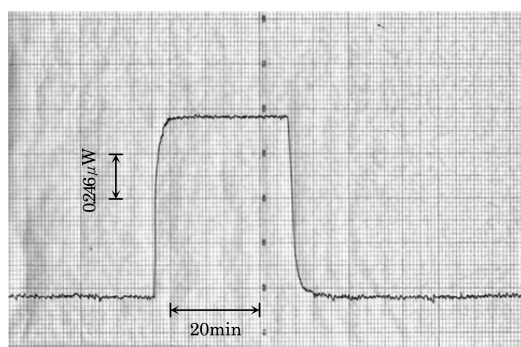


Fig.4 Thermogram obtained by electric heat supply. Heat supply: $0.984 \mu\text{W}$, Temperature: 298 K.

量検出体を東京理工製マルチマイクロカロリーメーター (MMC-5111) に用いている恒温槽に格納し、測定温度を 25 °C に設定した。一般の実験室でエアコンの温度を 25 °C に設定して、電源を約 8 時 30 分に ON にし約 18 時 30 分に OFF にした試験と、エアコンを連続運転した場合について性能試験を行った。室内のエアコン電源を ON・OFF した際、約 10 °C の比較的大きくかつ急な室内温度変化があったが、その際のベースラインの長時間安定度は $0.12 \mu\text{V}/24 \text{ h}$ ($0.30 \mu\text{W}/24 \text{ h}$) であった。エアコンを連続運転した状態で最終調整を行った後のベースライン安定度は、 $0.016 \mu\text{V}/24 \text{ h}$ ($39 \text{ nW}/24 \text{ h}$) と良好であった。また、出力信号に現れたノイズはピーク値間で $0.020 \mu\text{V}_{\text{P-P}}$ ($49 \text{ nW}_{\text{P-P}}$) 以下であり、感度は $0.406 \mu\text{V}/\mu\text{W}$ の値が得られた。**Fig.3** にベースラインの安定性を示し、**Fig.4** にジュール熱による感度試験で得られたサーモグラムを示す。

ベースラインの各安定度は、従来のヒートシンク機構と比較すると変動の大きさが約 6 % まで小さくなる改善がみ

られた。したがって、比較的室内温度が安定している測定では、数 100 nW 程度の測定が可能であることが明らかになった。この結果は、ヒートシンクに物理的平滑構造を採用したことが大きく影響しているものと考えられる。また、ノイズ特性の改善は、検出体からの出力コードを全てツイスト線にして、完璧にシールドを施したことによるものと考えられる。なお、感度については従来用いた検出体と同様今回も 418 対のサーモモジュールを用いたため、ほとんど差異は認められなかった。

以上のように、今回開発したヒートシンク機構は、比較的簡単な構造で、しかも低い費用で制作可能であり、一般の実験室で一般の空気恒温槽に収めて使用しても高い安定性が得られ、特に長時間のベースラインの安定性に大きな改善が得られた。

謝 辞

本研究にあたり、大阪市立大学名誉教授 村上幸夫博士に有益なご助言を頂きましたことを感謝いたします。

文 献

- 1) 岩本清吉, 萩原清市, 源河次雄, *Netsu Sokutei* **30**, 106 (2003).
- 2) 小川英生, 村上幸夫, *Netsu Sokutei* **12**, 163 (1985).
- 3) H. Ogawa and M. Kojima, *J. Therm. Anal.* **38**, 1873 (1992).
- 4) T. Genka and S. Iwamoto, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **286**, 395 (1990).
- 5) 堤 健児, 小林 陽, 萩原清市, 三宅道博, *Netsu Sokutei* **30**, 25 (2003).

要 旨

伝導熱量計の心臓部であるヒートシンクの構造の良否は、測定精度に大きな影響を与える。今回はヒートシンクの構造に直流定電圧電源等に用いる平滑回路の原理を物理的構造上に採用した場合、どのような改善が見られるかを重点に実験を行なった。その結果、一般の実験室でエアコンの電源をON・OFFする際に発生する比較的大きい室内の温度変化を含めた長時間のベースライン安定性は、約 $0.12 \mu\text{V}/24 \text{ h}$ ($0.30 \mu\text{W}/24 \text{ h}$)であり、エアコンがON状態で室内の温度が比較的安定している状態でのベースライン安定性は約 $0.016 \mu\text{V}/24 \text{ h}$ ($39 \text{ nW}/24 \text{ h}$)を実現した。したがって、一般の実験室でエアコンを連続使用する程度の設備で、数100 nW程度の測定が可能との結論を得た。



飯田真吾 Shingo Iida
(株) 東京理工, Tokyo Riko Co., Ltd.,
TEL. 042-421-4982, FAX. 042-422-8618, e-mail: calorimetry@mx4.ttcn.ne.jp
研究テーマ：熱測定機器の開発
趣味：散歩

萩原清市 Seiichi Hagiwara
(株) 東京理工／東京電機大学フロンティア共同研究センター, Tokyo Riko Co., Ltd. / Frontier R&D Center, Tokyo
Denki Univ., TEL. 042-421-4982, FAX. 042-422-8618,
e-mail: s-hagiwara@mx1.ttcn.ne.jp
研究テーマ：熱測定機器の開発
趣味：陶磁器, 石仏の鑑賞



佐藤 博 Hiroshi Sato
(株) 東京理工, Tokyo Riko Co., Ltd.,
TEL. 042-421-4982, FAX. 042-422-8618, e-mail: calorimetry@mx4.ttcn.ne.jp
研究テーマ：熱測定機器の開発
趣味：ジョギング



小川英生 Hideo Ogawa
東京電機大学 理工学部, School of Science and Engineering, Tokyo Denki Univ., TEL. 042-296-5079, FAX. 049-296-2960, e-mail: ogawa@u.dendai.ac.jp
研究テーマ：溶液の熱力学的性質
趣味：読書, 散歩