

ノート

浸漬熱測定用密閉型アンブル破壊機構と低摩擦攪拌機構の開発

佐藤 博, 木村二三夫, 飯田真吾, 萩原清市

(受取日: 2009年4月20日, 受理日: 2009年4月22日)

Development of a New Airtight Ampoule Breaker and a Low-Friction Stirrer for Measurement of Heat of Immersion

Hiroshi Sato, Fumio Kimura, Shingo Iida, and Seiichi Hagiwara

(Received April 20, 2009; Accepted April 22, 2009)

In calorimetry, the heat concerned is necessarily accompanied with incidental heat due to the irreversibility of measurement process. Hence, the reduction of such incidental heat is a key technology to design calorimeters of the lowest uncertainty. An airtight ampoule breaker and a low-friction stirrer were designed to reduce the incidental heat due to the vaporization of solvent and the friction of stirring process that are presumably two of major sources of the incidental heat in measurement of heat of immersion. Testing a calorimeter adopting these devices, the fluctuation of base line was found to be as low as the level of the characteristic noise of amplifier. The results of two repetitive measurements of Joule heating in the measurement vessel coincided within 0.57 %.

Keywords: heat of immersion; airtight ampoule breaker; low-friction stirrer

1. はじめに

近年, 熱量測定が多岐に亘り利用されるようになり, とくに各種溶媒を用いた浸漬熱の測定により粉体の液体への分散性・親和性を評価し, 材料加工の指標に用いる等, 各種材料の研究および品質管理の分野で広く利用されている。

浸漬熱の測定は, 試料を入れたガラスアンブルを溶媒中で破壊し, 試料を溶媒中に浸漬させる方法が古くから利用されてきた。この方法は, 前処理(真空, 加熱処理)を行った試料が再び大気に触れることなく測定が可能であるため, 大変有効な手法であるが, 従来用いられてきたアンブル破壊機構は構造上, 測定容器内を完全密封状態に維持することができなかった。¹⁾ そのため, 気化し易い溶媒を用いた場合, 気化により測定系外への漏出に伴う測定の不確か

さが増大し, 用いる溶媒に限界があった。この問題を解決するために, 測定機構の完全密封構造を中心に低摩擦攪拌機構の開発を試みて, 大変良好の結果を得たので報告する。

2. 従来の機構と開発した機構の比較

従来から用いられてきたアンブル破壊機構は, 測定容器の蓋に貫通孔を設けてアンブル破壊棒を通し, 測定の際その棒を押し下げてアンブルを破壊するものであった。その構造図を Fig.1 に示す。アンブル破壊棒と貫通孔の隙間を O-リングでシールして気密性を保つ方法を用いていたが O-リングを固く締め過ぎると棒のスライドが困難になりアンブルを破壊することができないし, 緩過ぎると隙間から溶媒蒸気が漏出するので O-リングの締め付けに, かなりの経験を要した。

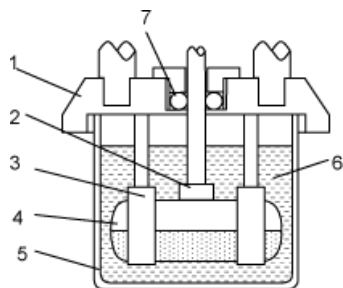


Fig.1 Calorimeter vessel with a conventional ampoule breaker. 1: lid, 2: breaker rod, 3: ampoule holder, 4: glass ampoule, 5: vessel, 6: solvent, 7: O-ring.

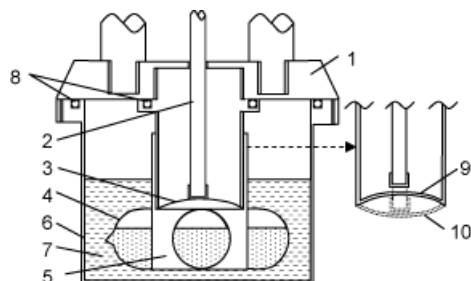


Fig.2 Calorimeter vessel with a new airtight ampoule breaker. 1: lid, 2: breaker rod, 3: teflon film, 4: glass ampoule, 5: ampoule holder, 6: vessel, 7: solvent, 8: O-ring, 9: before breaking ampoule, 10: after breaking ampoule.

今回開発を行ったアンブル破壊機構では、溶媒蒸気の試料容器外への漏出を防ぐため、アンブル破壊棒の貫通孔を無くし、試料容器内部と完全に隔離する工夫をした。開発を行った機構を**Fig.2**に示す。貫通孔無しで且つ破壊棒の動作を可能にするため、図に示すようにテフロンロッドの底部を厚さ0.5 mm程度の薄膜状に残して内部をくり貫き、その薄膜をヘラ搾りの要領で撓んだ形状に加工した。円筒の上部はO-リングを介して試料容器の蓋に固定した。

測定の準備には、図のように薄膜の撓みを上に反らせた状態にしてアンブルをアンブルホルダーに固定する。測定の際は、破壊棒を押し下げて薄膜の撓み部分を下に反らせてアンブルを破壊し試料を溶媒中に拡散させる。このように、容器が常に密閉されているので、溶媒の蒸気が漏出することなく気化を抑えることができるので高い確かさの測定が可能になった。

攪拌機構の場合も溶媒蒸気の気化を抑えるため密閉型とし、外部の主マグネットと機構内部の副マグネットの吸引

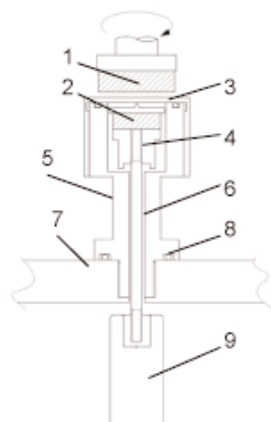


Fig.3 Airtight low-friction stirrer. 1: driving magnet, 2: trailing magnet, 3: cap, 4: magnet holder, 5: supporting stem, 6: stirrer rod, 7: insulated lid, 8: O-ring, 9: stirrer blade.

力により攪拌軸の保持と攪拌子回転力の伝達を行う構造とした。開発を行った機構を**Fig.3**に示す。攪拌軸のホルダーは熱量計容器の蓋にO-リングを介して固定されている。攪拌軸の最上部の円錐状の突起部と攪拌軸ホルダーキャップ内の中心部とを点接触させた。また、機構の主要部の材料は、摩擦係数の小さいテフロンを用いることにより攪拌軸回転時の摩擦熱の発生を最小限に抑えるようにした。なお、シール用のO-リングは、溶媒の吸収を抑えるため、すべて耐薬品性ゴム素材のものを用いた。

3. 実験と結果

東京理工製マルチマイクロカロリーメーター (MMC-5111) の恒温槽に従来型測定機構と開発を行った測定機構を交互に組み込み、温度ノイズの比較を行った。測定温度は298 Kに設定し、溶媒は揮発性の酢酸エチル (22 g) を用い、攪拌速度は100 rpmで液面が波立った状態にした。

Fig.4に従来型機構を組み込んだ時の温度ノイズの記録チャートを、**Fig.5**に開発を行った機構を組み込んだ時の記録チャートを示す。

従来型機構の場合の温度ノイズは、約1.6 μ VP-P (約10 μ W)であったが、開発を行った機構の場合は、増幅器の固有ノイズとの差異は確認できなかった。また、開発を行った機構による温度ノイズ測定中に、攪拌のON, OFFを試みたが、攪拌熱による基線の乱れは検知されなかった。

次に、ジュール熱による熱量測定の再現性評価を行った。その時の測定条件を**Table 1**に示す。従来型機構を組み込んだ場合は測定開始前の基線と測定終了後の基線にドリフトが見られ、2回の繰り返し測定で、測定値に約3.9 %の差

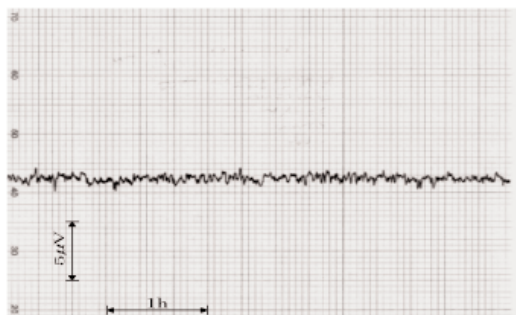


Fig.4 Base line of output signal obtained with conventional ampoule beaker and stirrer.

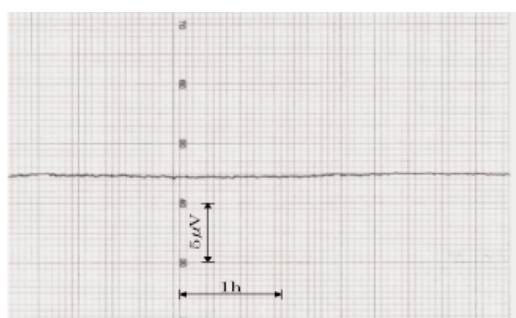


Fig.5 Base line of output signal obtained with newly-designed ampoule beaker and stirrer.

が生じた。一方、開発を行った機構の場合は基線のずれはほとんど見られず約0.57 %の差であった。

Fig.6に従来型機構の記録チャートを、Fig.7に開発を行った機構の記録チャートを示す。

4. 考察

従来のアンプル破壊機構では溶媒蒸気の漏出を補うために容器内で溶媒が継続的に蒸発していると考えられる。すなわち、定常状態における蒸気相は平衡状態ではなく濃度勾配を持ち動的にバランスした状態であると考えられる。攪拌により溶媒液面が動くためにこのバランスに揺らぎを生じ、それに伴い溶媒の蒸発速度、すなわち気化熱発生量が揺らいでいると考えられる。一方、今回開発を行ったアンプル破壊機構は密閉構造のため、定常状態においては容器内の液相と気相が平衡しており、気化熱の発生はほとんどないと考えられ、溶媒液面が動いても温度ノイズは非常に小さく抑えられているものと思われる。

ジュール熱測定の不確かさについても同様に考えることができる。容器内の蒸気相が濃度勾配を持ち動的にバランスしている場合は、電気加熱によるわずかな温度上昇によ

Table 1 Conditions for the Joule heating test.

Amprifier range	50 μ V
Chart speed	4 cm h ⁻¹
Solvent	Ethylacetate 22.00 g
Stirring speed	100 rpm
Heat supply	223.5 mJ

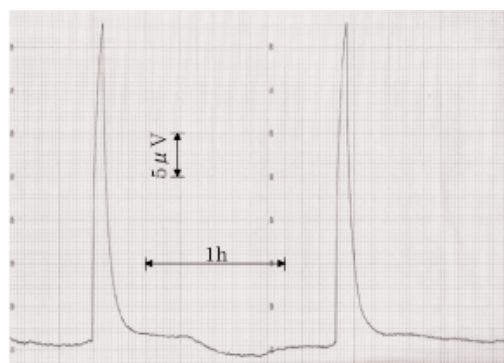


Fig.6 Thermogram obtained by electric heating with conventional ampoule breaker and stirrer. Experiment conditions are listed in Table 1.

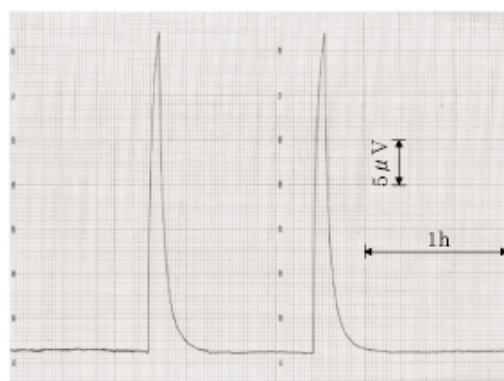


Fig.7 Thermogram obtained by electric heating with newly-designed ampoule breaker and stirrer. Experiment conditions are listed in Table 1.

り濃度勾配のバランスが崩れ、その結果溶媒の蒸発速度、すなわち気化熱の発生量に時間的な揺らぎを生じるものと思われる。一方、密閉容器内では液相と気相が平衡に達しているため、温度変化による蒸気相の濃度勾配の発生は小さく、容易に新しい平衡状態に達することができるので、基線の揺らぎは小さいと思われる。また、攪拌の有無によ

る基線の変動が観察されなかったことから、今回開発を行った攪拌機構の摩擦熱は他の不確かさ要因に比べて十分無視できる程度に低減されたといえる。

謝 辞

本開発にあたり、東京電機大学理工学部教授 小川英生博士に多大なご協力、ご助言を戴きましたことを感謝いたします。

文 献

- 1) 萩原清市, 各種熱量計の開発と材料研究への応用, 東京理工発行 (2001).

要 旨

熱量測定は、測定系内で発生する全熱量の測定を行う方法であるため、測定対象として考えている熱だけでなく測定過程に付随して発生する熱も全て同じように検出してしまふ。したがって、いかに不必要の熱の発生を抑えるかが、測定の確かさを上げるための課題である。

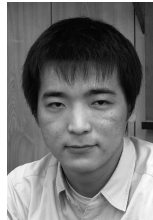
今回は、浸漬熱測定における測定容器中の溶媒の気化熱および攪拌の摩擦熱に起因する不確かさを低減するための策として、容器の気密性保持と攪拌機構の摩擦低減に焦点を絞り開発を試みた。その結果、温度ノイズは増幅器の固有ノイズレベルに、攪拌熱は測定の分解能以下に低減することができた。またジュール熱による熱量測定の再現性評価を行ったところ、2回の繰り返し測定の測定値の差は0.57%であり、測定容器の気密性保持と攪拌機構の摩擦低減が熱量測定の不確かさ低減に大きく寄与することが確認できた。



佐藤 博 Hiroshi Sato
(株) 東京理工 熱測定センター, 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



木村二三夫 Fumio Kimura
東京電機大学理工学部, School of Science and Engineering, Tokyo Denki Univ., TEL. 049-296-6062, FAX. 049-296-2960, e-mail: f.kimura@dendai.ac.jp
研究テーマ: 熱物性の測定と評価
趣味: テニス



飯田真吾 Shingo Iida
(株) 東京理工熱測定センター, 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) 東京理工熱測定センター, 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: 陶磁器, 石仏の鑑賞