

ペルティエ素子によるヒートシンク直接制御方式の伝導熱量計の開発

佐藤 博, 坂井 悦郎, 飯田 真吾, 萩原 清市

(受取日: 2011年2月20日, 受理日: 2011年3月30日)

Development of the Conduction Calorimeter with Heat Sink Controlled Directly Using Peltier Device

Hiroshi Sato, Etsuo Sakai, Shingo Iida, and Seiichi Hagiwara

(Received Feb. 20, 2011, Accepted Mar. 30, 2011)

A conduction calorimeter with a thermally stable heat sink and six measurement cells have been designed and constructed. In order to make a compact calorimeter which is easy to operate in application to quality control of industrial materials such as cement, temperature of the aluminum heat sink was controlled directly using Peltier effect of Thermomodule. Temperature fluctuation of the heat sink was within $\pm 0.1^\circ\text{C}$ during 8 days of continuous measurement accompanying large exothermic heat of reaction. Less than $40 \mu\text{V}/24\text{h}$ ($1.38 \times 10^{-3}^\circ\text{C}$) and $20 \mu\text{Vp-p}$ ($\pm 0.69 \times 10^{-3}^\circ\text{C}$) were achieved for base line drift and thermal noise, respectively. Both accuracy and reproducibility were estimated to be better than 0.5 %. Interference between the neighboring cells was negligible in simultaneous measurement of six samples. It was confirmed that the developed calorimeter was successfully applicable to measurement of industrial materials with extremely low reaction rate.

Keywords: Direct temperature control for heat sink, Conduction calorimeter, Quality control of Cement, Temperature control by Peltier effect

1. はじめに

多くの静的伝導熱量計は微量熱量測定時のベースラインを安定にするため、温度の基準となる熱量検出部のヒートシンクとそれを収めた恒温槽を直接熱接触しない間接的な温度制御を行うのが一般的である。^{1,2)}しかし、品質管理の場合のように比較的大きな熱量測定を繰り返す行くと、試料の発熱によりヒートシンクが温度上昇してしまうため一定温度を条件とした静的熱量計としては望ましくない。試料の発熱による温度上昇を防ぐために理学研究用の高安定熱量計では熱量検出部に温度のゆらぎが伝わらない程度に熱接触する方式がとられているが、^{3,4)}操作性や利便性が求められる汎用計測器としては必ずしも望ましい方法ではない。本研究では、セメント水和熱測定で品質管理を目的とし、サーモジュールのペルティエ効果を利用した冷却・加熱方式を用いて、ヒートシンクを直接温度制御する伝導熱量計を開発した。その結果、一般的なセメントの品質管理に

用いるのに十分な性能を得たので報告する。

2. 装置の構造と温度制御方式

熱量計本体は、ペルティエ素子の冷却・加熱ユニットを格納した $360\text{W} \times 360\text{D} \times 160\text{H}$ mmの角型ボックスの上に $330 \phi \times 230\text{H}$ mmの円筒形の筒を設け、その中に50 mm厚の発泡スチロールで断熱したヒートシンクを格納した構造とした。一方、電気制御・計測部は、 $200\text{W} \times 340\text{H} \times 200\text{D}$ mmの角型ボックスの中へジュール熱供給電源と温度制御の電子部品を格納し、前面パネルに系統別の操作スイッチ類、温度指示調節計およびデータ計測用グラフィックレコーダー等を取り付けたコンパクトなボックス構造として熱量計本体とコードで接続した。ヒートシンクはFig.1に形状を示したように、 $220 \phi \times 130\text{H}$ mmのアルミニウム製ブロックの中心部を比較側として、その周囲6等分の位置に試料側を配置した6点測定用のものを製作した。熱量検出は71対、感度約 $29\text{mV } ^\circ\text{C}^{-1}$ のサーモジュールのゼー

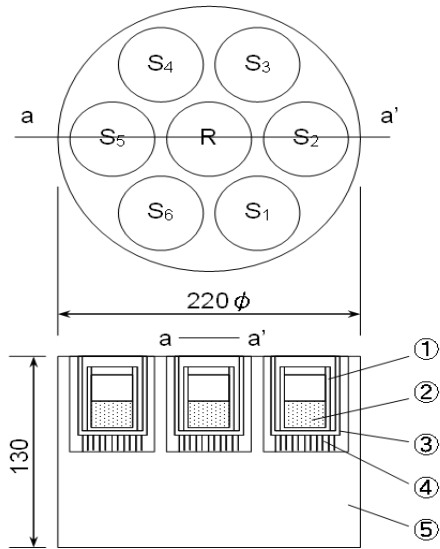


Fig.1 Top view and cut off diagram of heat detection unit of constructed calorimeter.

- ① sample vessel, ② sample material, ③ sample vessel holder wound with 100 Ω of wire heater, ④ thermo-module, ⑤ aluminum heat sink block, R: reference side, S: sample side.

バック素子を用いた。アルミニウム製試料容器ホルダーは、35 mm フィルム用ケース、またはそれ以下の大きさの一般的な容器が利用できる形状とし、周囲に100 Ω (精度0.1%)のマンガニン線を埋め込み、ジュール熱供給用の抵抗体とした。

また時間差測定の場合、既に測定開始している測定曲線に熱的影響を与えない方策として、各セルに独立した蓋を設けた。

熱量計の温度制御はヒートシンクの底部の中心に温度制御用の白金抵抗体を埋め込み、その信号を入力した温度指示調節計の出力を、極性自動切換え式電源に入力して、サーモジュールのペルティエ素子による冷却・加熱制御を行う方式とした。**Fig.2**に温度制御回路を示す。

3. 結果と考察

長時間の基線の安定性を一般の実験室で調べた結果、温度ドリフトは $40 \mu\text{V}$ ($1.38 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$)/24h以下、温度ノイズは $20 \mu\text{V}$ ($\pm 0.69 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$) p-p以下であり、品質管理に用いる計測器の感度フルスケール10 mV ($0.339 \text{ }^\circ\text{C}$)程度に対し0.5%以下の結果が得られた。このように温度のドリフトとノイズを低く抑えられた理由は、温度制御用の白金抵抗素子に熱容量が小さいものを用いて冷却・加熱部の近くに配置したこと、冷却・加熱板およびヒートシンクに

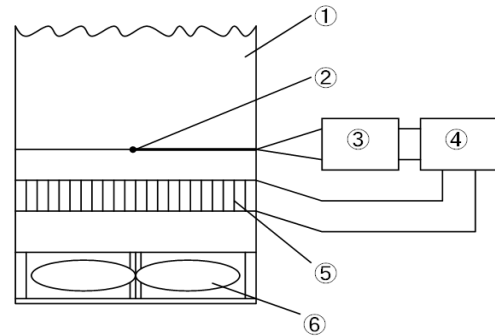


Fig.2 Block diagram of temperature control system.

- ① heat sink, ② platinum resistance temperature detector, ③ temperature control unit with indicator, ④ bi-polar DC power supply, ⑤ heating / cooling unit, ⑥ air fan.

熱伝導の良いアルミ材を用いたこと、および各部の貼合わせ面にシリコンオイルを塗布したことにより、温度変動検出から冷却・加熱制御までの応答が早いとみられる。

この温度制御方式による熱量計が品質管理の測定に適用可能であることを実証するため、セメントの水和熱測定を行った。測定は8日間繰り返し行ったが、全測定時間を通して、ヒートシンクの温度変動は、 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ を基準にして $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下であり、発熱の測定による温度上昇は認められなかった。発熱反応の連続測定に対する温度の安定性は、ペルティエ素子の極性を自動で切り替える直接温度制御により、試料による発熱を吸収する一定温度制御が良好に機能することを示している。吸熱反応に対しても制御器の設定を変えることなく自動切り替えで速やかに加熱制御に移行し、温度降下することなく発熱反応と同じ高安定性で一定温度が保たれると考えられる。

セメントの水和熱測定において、6点の時間差測定が可能であるかの測定を行った。普通ポルトランドセメントを、1時間間隔で反応を開始して行った6点測定の水和熱曲線を**Fig.3**に示す。各点の最高発熱ピークを示す時間が1時間間隔の1%の以内で観測されていること、他の熱量曲線に全く影響を与えていないことが明らかになった。また、ジュール熱 (100Ω , 2.75 V , 7200 sec)の供給熱量を基準にし、いずれの測定の場合も、**Fig.3**の6点の発熱量を求め比較した結果、平均値 $414 \pm 0.9 \text{ J g}^{-1}$ となり、全6点の結果は標準偏差0.5%以内で一致した。このように6点の測定曲線が熱的に干渉し合わないで同じ結果を得られた理由は諸特性が均一であることと、独立した蓋を設けたことによると考えられる。

次に開発した熱量計が反応速度解析に適用可能か検討した。**Fig.4**は、普通ポルトランドセメントの混和剤無添加

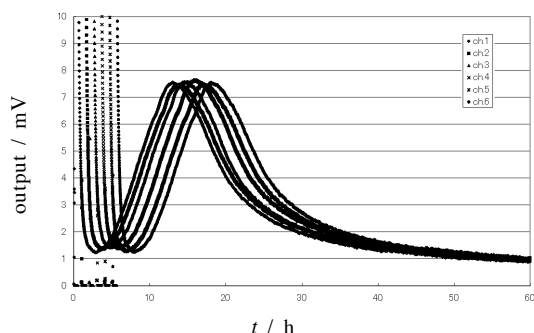


Fig.3 Curves of the hydration reaction obtained for 20.00g of Porto land cement with 10.00g water mixed and stirred during 60 sec at 20 °C. Time interval of initiation of reaction was set as one hour precisely for successive six measurement of each cell.

(ch3) を基準にして、反応の遅延剤 (ch1) および促進剤 (ch2) を添加して測定を行った反応曲線である。無添加の場合の最高発熱ピークは、測定開始から12.4時間であるのに対し、反応遅延剤添加の場合のピークは21.2時間に、反応促進剤添加の場合のピークは6.25時間に現れる妥当な測定結果が得られた。

以上の考察より今回開発を行った熱量計は、セメントの品質管理、および添加剤の品質管理に充分適用できるとの結論が得られた。従って、この熱量計の良好な感度特性、長時間安定性および各6点がお互いの干渉を受けない独立特性は発酵工学の分野や生化学の分野などで比較的長い時間を要する熱測定にも適用できるものと期待される。

謝 辞

本開発に当たり、ご指導ご助言を戴いた東京電機大学 小川英生教授に感謝致します。また試料をご提供頂いた宇部興産 (株) 丸屋英二博士に感謝致します。

文 献

- 1) 萩原清市, 各種熱量計開発と材料研究への応用, 東京理工 (2001).
- 2) 萩原清市, 浅賀喜与志, *J. Society of Inorganic Materials Japan* **14**, 451-458 (2007).
- 3) H. Ogawa and M. Kojima, *J. Thermal Analysis* **38**, 1873-1881 (1992).
- 4) 佐藤博, 飯田真吾, 萩原清市, 小川英生, 熱測定 **35**, 176-179 (2008).

要 旨

品質管理のための熱量計として取扱いが簡便、小型軽量

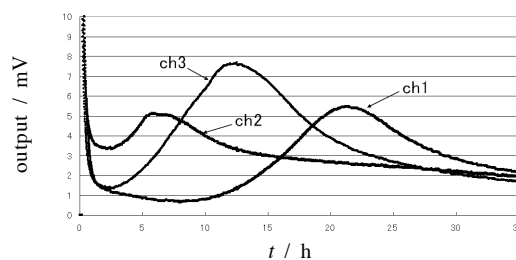


Fig.4 Curves of hydration reaction of the Porto land cement. Three curves obtained for ordinary cement with no additive, that added with accelerant and that added with delay agent, respectively. Conditions; measurement temperature, 20; mixing time, 180sec: ordinary Portland cement, 20.00g: water, 10.00g. Accelerant: calcium nitrate tetrahydrate, 0.288g; delay agent: sodium gluconate, 0.020g.

で、比較的安価とした上で、正確さおよび再現性を確保することが求められる。このためペルティエ素子を用いて伝導熱量計の温度の基準となるヒートシンクを直接温度制御する6点測定可能な熱量計を開発した。6点のセルの確かさは0.5%以内であり、6点の測定結果の標準偏差0.5%以内であった。開発した熱量計をセメント関連の品質管理測定に適用した結果、十分な再現性および分解能が得られた。このヒートシンクの安定性から得られた良好な長時間安定性および各セルの独立特性は、セメントの品質管理等、様々な長時間測定に適用できると期待される。

佐藤 博 Hiroshi Sato

(株) 東京理工, Tokyo Riko Co., LTD., E-mail: calorimetry@mx4.ttcn.ne.jp

研究テーマ: 熱測定機器の開発

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 Sci. & Eng., Tokyo Institute of Technology, 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

飯田 真吾 Shingo Iida

(株) 東京理工, Tokyo Riko Co., LTD., E-mail: calorimetry@mx4.ttcn.ne.jp

研究テーマ: 熱測定機器の開発

萩原 清市 Hagiwara Seiichi

(株) 東京理工, Tokyo Riko Co., LTD., E-mail: s-hagiwara@mx4.ttcn.ne.jp

研究テーマ: 熱測定機器の開発