

電気冷却熱機械分析装置

Thermo plus EVO2 TMA83II/LR

—電気冷却機で-70℃までの冷却測定を実現—



1. はじめに

近年、熱分析装置では環境的配慮や操作性の面から液体窒素を用いない冷却システムへの要望が増えています。特にDSC（示差走査熱量計）では現在-90℃まで電気冷却機にて冷却が可能であるため、電気冷却システムが多く選択されています。これは、アプリケーション的にも電気冷却の温度範囲で十分なものが多く、液体窒素を使用した冷却システムはごく一部の限定された材料の測定でのみであることがよく反映されているとも考えられます。

今回、リガクではTMA（熱機械分析装置）においても電気冷却機で冷却可能なTMA83II/LRを開発しました。従来では室温以下の測定は液体窒素での冷却システムを必要としていましたが、-70℃まで電気冷却機で冷却可能となり、DSC同様に幅広い材料の測定で液体窒素を使用しない冷却測定が可能となりました。

2. 特長

2.1. -70℃～600℃の測定温度範囲

DSCで培った冷却技術をTMAにも採用し、最低到達温度-70℃までを実現しました。また最高仕様温度も600℃と高く、特にポリマー分野での測定において幅広く対応できる装置となっています。

2.2. サイクル測定の有効性

エポキシ樹脂等においては室温以下の測定は必要ないものの、室温冷却後の再昇温（2nd run）の測定結果が重要な測定では、電気冷却TMAを使用することで降温制御を行ったサイクル測定が可能となります。これにより、降温時における熱履歴の不安定さや操作の手間が解消されます。図1にエポキシ系樹脂のサイクル測定を行った結果を示します。第1昇温過程では40℃に試料の熱履歴による収縮が見られます。その後、降温過程、第2昇温過程では、70℃にガラス転移による膨張率の変化のみが確認され、第2昇温過程から、 $\alpha_1(30\sim50^\circ\text{C}) : 10.6 \times 10^{-5} \text{ (1/K)}$, $\alpha_2(120\sim140^\circ\text{C}) : 18.8 \times 10^{-5} \text{ (1/K)}$ を1測定で算出することができます。

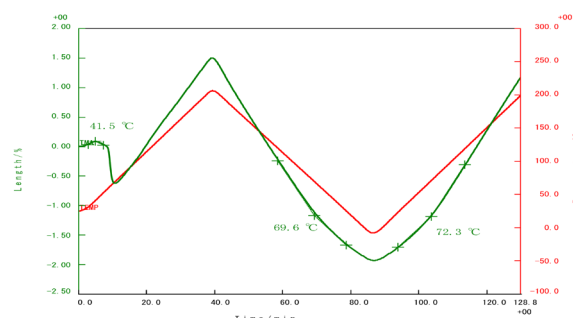


図1. エポキシ系樹脂のサイクル測定結果。

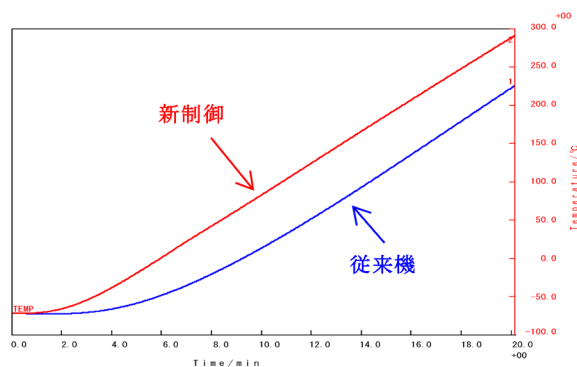


図2. 従来機と新制御の温度比較 (20°C/min).

2.3. 新しい温度制御法による速度安定性の向上

電気冷却TMAでは昇降温速度の制御アルゴリズムが見直され、新しいタイプの制御アルゴリズムが搭載されています。これにより、昇温開始時や昇温速度変更時に見られた制御の遅れが大幅に改善され、速やかなレート変化を実現しています。

2.4. 汎用性

標準型電気炉や液体窒素冷却炉への交換はユーザーで可能となっています。また Thermo plus EVO2 TMA であれば既設の装置に電気冷却システムの後付けも可能です。

2.5. 操作性

電源連動ユニット（オプション）を使用することで電気冷却機、ガスフローを含めたTMAシステムを測定終了後に自動でシャットダウンすることが可能です。また、TMAシステム立ち上げ後、測定を開始するには、冷却機の温度が下がるまでの1時間を要しますが、スタートアップ予約機能を使用することで、自動でTMAシステムを立ち上げ、事前に冷却機を動作させることで朝一番の測定を待ち時間なしに開始できます。

3. アプリケーション

電気冷却TMAでは冷却機による恒温化と均熱筒による電気炉内の均熱性が向上しています。これにより標準電気炉や液体窒素冷却システムに比べ、熱膨張測定において安定性が向上しました。

図3にc軸サファイアの昇降温（5°C/min）測定での昇温過程および降温過程の多重プロットを示します。結果では昇温過程、降温過程でほぼ同一の結果が得られており、30°C～600°Cでの平均膨張係数は昇温過程で 8.12×10^{-6} (1/K)、降温過程で 8.17×10^{-6} (1/K)と約0.6%の差で抑えられています。

図4に電気冷却炉（LR）と標準型電気炉（S）にてc軸サファイア測定時の平均膨張係数（基準温度30°C）を比較したデータを示します。電気冷却炉では昇温速度による平均膨張係数の差が標準型電気炉に比べ小さ

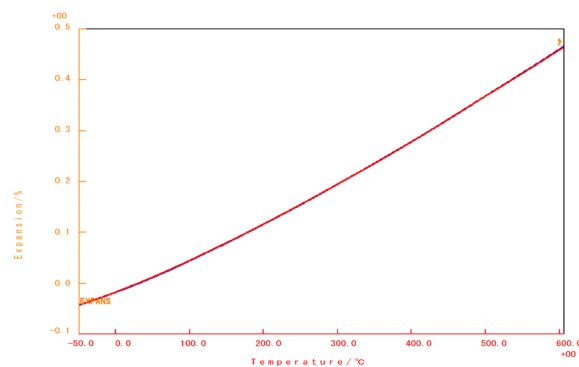
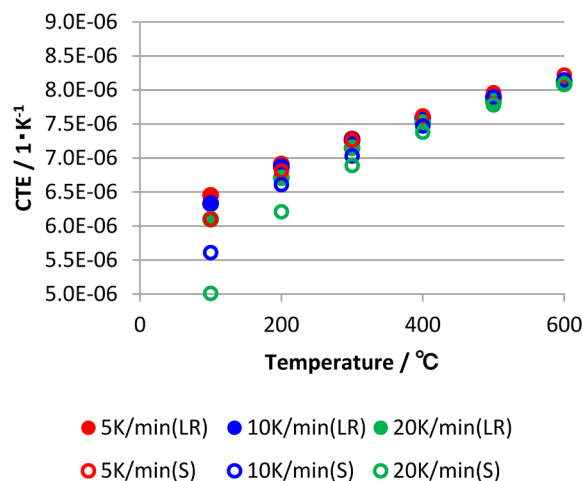


図3. c軸サファイアの5°C/minでの昇温過程、降温過程の膨張率（30°C基準）多重プロットと30°C～600°Cでの平均膨張係数。

昇降温速度	昇温過程	降温過程	(1/K)
5°C/min	8.12×10^{-6}	8.17×10^{-6}	



Temp. (°C)	電気冷却炉				標準型電気炉			
	5 K/min	10 K/min	20 K/min	ΔCTE	5 K/min	10 K/min	20 K/min	ΔCTE
200	6.91	6.87	6.71	0.20	6.81	6.61	6.21	0.60
400	7.58	7.59	7.52	0.06	7.62	7.47	7.38	0.24
600	8.12	8.12	8.09	0.03	8.22	8.15	8.09	0.13

(×10⁻⁶ 1/K)

図4. 電気冷却炉（LR）と標準型電気炉（S）によるc軸サファイアの5°C/min, 10°C/min, 20°C/minでの平均膨張係数。

くなっています。これにより電気冷却炉では速い昇温速度でも電気炉内の均熱性が向上していることがわかります。

4. おわりに

ポリマー分野ではTMAにおいてもサイクル測定は広く行われていますが、液体窒素を使用した冷却システムに比べ、電気冷却TMAは操作性が大きく向上しました。電気冷却TMAを選択することで簡便に冷却測定が可能となり、今後より広い用途に利用できるものと思われます。