

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3883724号

(P3883724)

(45) 発行日 平成19年2月21日(2007.2.21)

(24) 登録日 平成18年11月24日(2006.11.24)

(51) Int. Cl.

G O 1 N 25/16 (2006.01)

F I

G O 1 N 25/16

B

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平11-9611	(73) 特許権者	503460323
(22) 出願日	平成11年1月18日(1999.1.18)		エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社
(65) 公開番号	特開2000-206070(P2000-206070A)		千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地
(43) 公開日	平成12年7月28日(2000.7.28)	(74) 代理人	100079212
審査請求日	平成16年7月9日(2004.7.9)		弁理士 松下 義治
		(72) 発明者	中村 信隆
			千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ
			イコーインスツルメンツ株式会社内
		(72) 発明者	長沢 寛治
			千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ
			イコーインスツルメンツ株式会社内
		審査官	野田 洋平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱機械測定装置および方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

試料と膨張量または膨張率の温度依存性が知られた参照物質を底面に左右対称に載置する管状の試料ホルダと、前記試料ホルダの周囲に試料と参照物質を内部に対称配置されるよう配設し、それらの温度を変化させる加熱炉と、試料と参照物質の膨張量または膨張率の変化を時間的に連続に測定できる膨張量または膨張率測定手段と、各時点における参照物質の膨張量または膨張率測定値をその時点における参照物質の温度に変換する参照物質膨張量または膨張率 - 温度変換器とを備え、参照物質の連続的な膨張量または膨張率変化情報を温度検出信号に変換して試料温度として出力することを特徴とする差動型熱機械測定装置。

【請求項2】

試料と膨張量または膨張率の温度依存性が知られた参照物質とを別々に同一加熱条件下で温度を変化させる加熱炉と、試料と参照物質の膨張量または膨張率の変化を時間的に連続に測定できる膨張量または膨張率測定手段と、各時点における参照物質の膨張量または膨張率測定値を、参照物質の温度に変換する参照物質膨張量または膨張率 - 温度変換器とを備え、測定開始後の経過時間での参照物質の温度を試料温度とすることを特徴とする非差動型熱機械測定装置。

【請求項3】

差動型熱機械測定装置において、参照物質として膨張量または膨張率の温度依存性が既知の物質を用い、同一の加熱炉内に対称配置されて測定される参照物質と試料の膨張量ま

たは膨張率測定結果に基づき、各時点における参照物質の膨張量または膨張率から求められる参照物質の温度を各時点の試料の温度とし、該試料温度と前記試料の膨張量または膨張率測定結果と組み合わせて出力することを特徴とする熱機械測定方法。

【請求項 4】

非差動型熱機械測定装置において、参照物質として膨張量または膨張率の温度依存性が既知の物質を用い、同一加熱条件下で別々に測定される参照物質と試料の膨張量または膨張率測定結果に基づき、測定開始後の経過時間に対する参照物質の膨張量または膨張率から求められる参照物質の温度を各時点の試料の温度とし、該試料温度と前記試料の膨張量または膨張率測定結果と組み合わせて出力することを特徴とする熱機械測定方法。

【請求項 5】

温度に対する膨張量が既知の参照物質と、試料と前記参照物質が対称に配置された試料ホルダと、前記試料ホルダの周囲に配設され前記試料と参照物質の温度を変化させる加熱炉と、試料と参照物質の膨張量の変化を時間的に測定できる膨張量測定手段と、各時点における参照物質の膨張量をその時点における参照物質の温度に変換する参照膨張量 - 温度変換器とを備え、該参照膨張量 - 温度変換器の出力を試料温度として出力すると共に、前記膨張量の差に前記参照物質の膨張量を加えて試料の膨張量を求める差動型熱機械測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、材料の物理的な性質が温度につれてどう変化するかを明らかにする熱分析装置、および、熱分析方法に関する。特に、大型試料を測定する際に不可避免的に生じる温度測定の不確かさを抑制するための新たな改良に関する。

【0002】

【従来の技術】

熱分析は、材料の物理的または化学的な性質の変化を温度の関数として分析する手法であり、材料の温度と物性とを同時測定することを基本としている。測定しようとする物理量の種類に応じてこれまでに様々な熱分析技法が編み出されており、代表的なものについて技法と物理量の関係を整理すると次のとおりである。

【0003】

示差走査熱量測定 (DSC)	: 示差熱流
熱重量測定 (TG)	: 重量
熱機械的測定 (TMA)	: 寸法
動的熱機械測定 (DMA)	: 弾性率
熱誘電率測定 (DETA)	: 誘電率

これらの熱分析では試料の温度は試料近傍に配された熱電対や抵抗温度計などの温度センサにより測定されてきた。

【0004】

試料の温度を正確に測定するには、試料内の温度分布を避けるのが望ましい。このため、熱分析では一般に、物性測定の感度が不足しない限りは試料量をできるだけ少なくして測定する。試料を微量化する手法は試料内の成分ムラが問題とならない多くのアプリケーションで有効であり、特に、DSCやTGにおいて効果が大きい。また、DSCやTGでは、試料を熱伝導の良い材料であるアルミニウムなどで形成された容器に入れることにより温度分布の抑制を図る。さらに、温度の検出には、試料容器に接触した熱電対などの温度センサが用いられる。

【0005】

すなわち、DSCやTGにおいては、試料の微量化、良熱伝導性容器による試料の均熱化、試料 - 温度センサ間の接触の3要素を比較的容易に満たすことができ、その結果、試料温度の正確な測定に大きく寄与している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、TMAやDMAの場合、DSC、TGで容易に満たされる3条件のうち試料微量化、容器による均熱化などの条件を満たすのが困難であり、試料温度を正確に測定するための状況は厳しくなる。

DSCやTGでは本質的に試料の形状が問われないのに対し、TMAでは試料の長さについての情報が重要になる。たとえば、TMAの重要なアプリケーションの一つである膨張率の測定では、試料の初期長さを詳しく知ることが必須条件となる。また、DMAでは試料に生じる応力と歪みの比である弾性率を扱うが、弾性率を正確に求めるためには少なくとも試料の3次元的な形状を正確に知ることが不可欠である。

【0007】

すなわち、TMAやDMAでは試料が大径化し易く、試料の微量化や容器による均熱化などの試料温度の測定精度を改善する手法が使えない。

また、高精度の寸法測定や歪み測定に影響を及ぼしてはならないという制約のため、温度センサを試料の中央に接触させることも難しい。仮に温度センサを試料に接触させて測定ができたとしても、大径化による試料内の温度分布のために測定された試料温度が正しく試料全体の温度を代表しているかという問題も生じる。

【0008】

以上述べたように、TMAやDMAでは試料が大径化しやすく、それに伴って、試料温度の測定が不正確になるという問題が生じていた。

特に、熱膨張率を正確に決定しようとする際、試料の膨張量そのものは比較的高精度で求められるが、試料温度を正確に測定することが最大のネックとなっていた。

【0009】**【課題を解決するための手段】**

本発明は、上記の課題を速やかに解決するために開発されたものである。試料の大径化が避け難いTMAやDMAのような熱分析技法において、まず、物性値の温度依存性が既知である参照物質と測定すべき試料の物性を、それぞれ、同一加熱炉内で、または、同一加熱条件で連続的に測定する。次に、試料近傍に配置された熱電対などの温度センサを用いて試料温度を測定する代わりに、参照物質の物性値を連続測定することにより得られた物性の変化信号を温度変化信号に換算する。このとき、参照物質と試料の物性変化を同一加熱条件下で別々に測定したのであれば、測定開始からの経過時間に対する参照物質の物性変化を、経過時間に対する試料の温度変化に換算し、以下、通常の熱分析と同様に分析を進める。

【0010】

この過程で、参照物質の物性変化は温度センサとして用いられており、大径試料においても温度センサの配置や接触性に起因する温度測定の精度低下が生じない。

【0011】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明を実施例に示した図面に基づき詳細に説明する。

図1中、符号1は測定すべき試料、2は膨張率既知の参照物質である。試料1と参照物質2は柱状の同じ形状に成形されている。試料1と参照物質2は、低膨張材料である石英ガラス製で底面付きの管状に形成された試料ホルダ3の底面に左右対称に載せられている。試料1と参照物質2の上面には、それぞれ、石英ガラス製で枝付き棒状の試料側プローブ5と参照側プローブ6が載せられている。

【0012】

試料側プローブ5と参照側プローブ6の上下方向への変位は、枝部に設けられたコア7a、8aの差動トランス7b、8bに対する相対変位として検出され、試料膨張測定回路27、参照膨張測定回路28にて測定される。

試料ホルダ3はその上部でマイクロメータ4により筐体23に対して上下動自在に固定されている。また、差動トランス7b、8bは、保持材9、10により、それぞれ、筐体23に固定されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

試料側プローブ 5、参照側プローブ 6 の上端は、それぞれ、プローブ支点 1 1 a、1 2 a において回転自在な形で天秤アーム 1 1、1 2 に支持されている。

天秤アーム 1 1 は主支点 1 1 b にて筐体 2 3 に回転自在に支持され、コイル支点 1 1 c にはコイルホルダ 1 3 が支持されている。コイルホルダ 1 3 に巻かれたコイル 1 4 は永久磁石 1 5 の作る放射状磁場中に配置される。また、永久磁石 1 5 は台 1 9 を介して筐体 2 3 に固定されている。

【 0 0 1 4 】

同様に、天秤アーム 1 2 は主支点 1 2 b にて筐体 2 3 に回転自在に支持され、コイル支点 1 2 c にはコイルホルダ 1 6 が支持されている。コイルホルダ 1 6 に巻かれたコイル 1 7 は永久磁石 1 8 の作る放射状磁場中に配置される。また、永久磁石 1 8 は台 2 0 を介して筐体 2 3 に固定されている。

コイル 1 4、1 7 にそれぞれ接続された荷重発生回路 2 5、2 6 はコイル 1 4、1 7 を流れる電流値を制御し、コイル 1 4、永久磁石 1 5 およびコイル 1 7、永久磁石 1 8 から成る力発生器の出力を制御する。

【 0 0 1 5 】

差動トランス 7 b には試料膨張測定回路 2 7 が接続され、差動トランス 8 b には参照膨張測定回路 2 8 が接続されている。参照膨張測定回路 2 8 には参照物質の膨張量から参照物質の温度を求めるための参照膨張 / 温度変換器 2 9 が接続されている。また、試料膨張測定回路 2 7 と参照膨張測定回路 2 8 は減算器 3 0 に接続され、減算器 3 0 では試料と参照物質の膨張量の差が求められる。

【 0 0 1 6 】

試料ホルダ 3 の周囲には加熱炉 2 1 が配設され、加熱炉 2 1 は移動機構 2 2 により上下に移動できる。また、加熱炉 2 1 の温度は温度制御器 2 4 により測定開始時点からの経過時間の関数として制御される。

以下、本実施例による装置の動作を説明する。

まず、オペレータは移動機構 2 2 を操作し、加熱炉 2 1 を下げ、試料 1 と参照物質 2 を試料ホルダ 3 と試料側プローブ 5、参照側プローブ 6 の間にセットする。オペレータは荷重発生回路 2 5、2 6 に測定中の試料 1、参照物質 2 に加えるべき荷重を設定する。この結果、荷重発生回路 2 5、2 6 の働きにより、コイル 1 4、1 7 に適切な電流が流れ、コイルホルダ 1 3、1 6 を介してコイル支点 1 1 c、1 2 c に上下方向の力が伝達される。コイル支点 1 1 c、1 2 c に加えられた力はそれぞれ天秤アーム 1 1、1 2 の主支点 1 1 b、1 2 b を介してプローブ支点 1 1 a、1 2 a に伝えられ、さらに試料側プローブ 5、参照側プローブ 6 を介して試料 1、参照物質 2 の上端に加えられる。

【 0 0 1 7 】

また、オペレータは、移動機構 2 2 に所望の温度プログラムを設定し、測定開始の指示を与えることで、加熱炉 2 1 の温度走査を通じて、試料 1、参照物質 2 の温度を変える。温度走査の前、装置全体が室温にあるときには加熱炉 2 1 の温度は、試料 1 や参照物質 2 の温度に等しいから、加熱炉 2 1 の温度を用いて試料 1 や参照物質 2 の温度原点（室温）を校正することができる。しかし、一般に、加熱炉 2 1 の温度を走査すると、加熱炉 2 1 と試料 1、参照物質 2 の間には数度～数 10 度の温度差が生じるため、加熱炉 2 1 の温度をもって試料 1 や参照物質 2 の温度を代用することはできない。

【 0 0 1 8 】

試料 1 や参照物質 2 は温度の上昇とともに膨張するが、そのときの膨張量は試料側プローブ 5、参照側プローブ 6 の枝部に設けられたコア 7 a、8 a の差動トランス 7 b、8 b に対する相対変位となって現れ、試料膨張測定回路 2 7、参照膨張測定回路 2 8 により、それぞれ検出される。なお、厳密に言えば、試料膨張測定回路 2 7、参照膨張測定回路 2 8 で測定される膨張量は試料 1 や参照物質 2 と試料ホルダ 3 との膨張差であるが、試料ホルダ 3 の膨張量が試料 1 や参照物質 2 のそれに比べて十分小さい場合には無視することもできる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

参照物質 2 は既知の膨張率を持つため、ある温度での膨張量がいくらであるかということはあらかじめわかっている。言い換えれば、参照物質 2 の膨張量から参照物質 2 の平均温度を知ることができる。参照膨張 / 温度変換器 2 9 は参照物質 2 の膨張量を参照物質 2 の温度に変換する働きをなす。試料 1 と参照物質 2 は同じ形状で、加熱炉 2 1 の中に対称配置されているため、両者の温度差は極めて小さく、参照物質 2 の温度をもって試料 1 の温度を代用することができる。したがって、参照膨張 / 温度変換器 2 9 の出力は、試料 1 の温度を連続的に測定する温度信号となっている。

【 0 0 2 0 】

一方、減算器 3 0 では試料膨張測定回路 2 7 と参照膨張測定回路 2 8 の出力差が求められ、試料 1 と参照物質 2 の示差膨張（膨張量の差）を表している。なお、減算器 3 0 の出力には試料ホルダ 3 の膨張による効果は相殺され、含まれていない。したがって、試料 1 の膨張量は試料ホルダ 3 の出力に既知の参照物質 2 の膨張量を加えてやることで精確に求めることができ、この結果は T M A 信号として連続的に出力される。

10

【 0 0 2 1 】

こうして得られた試料 1 の温度信号と T M A 信号から、以下、通常の熱分析の場合と同様にさらに分析を進める。

なお、本実施例では、測定する物性が材料の膨張である例について差動型 T M A 装置の構成に基づき説明してきたが、本発明の応用が差動型 T M A 装置に限定されるものでないのはもちろんのことである。たとえば、参照物質と試料を同一加熱条件で測定すれば、非差動型の T M A 装置に本発明を応用することができる。

20

【 0 0 2 2 】

また、測定する物性として、材料の弾性率や誘電率、あるいは熱容量を選べば、本発明を応用して、温度測定精度の高い D M A や D E T A、D S C 装置を構成することもできる。

【 0 0 2 3 】

【 発明の効果 】

以上述べたように、本発明によれば試料の温度を参照物質の膨張量の観測を通じて求めることができるため、試料近傍に熱電対などの温度センサを配置する必要は無い。したがって、煩わしい温度校正は不要となる。

また、参照物質の全体が温度センサの役割を果たすため、試料と温度センサの熱容量の違いが現れにくく、したがって、試料とセンサの熱応答の違いによる温度検出の誤差は現れない。たとえば、測定効率改善を重視し、温度走査速度を上げた場合でも、温度測定の精度低下を最小限に抑えることができる。

30

【 0 0 2 4 】

さらに、原理的に参照物質内の温度分布を含めた平均温度が温度信号として出力されるため、試料が大径化し試料内に温度分布がある場合でも、試料の平均温度が精確に求められる。すなわち、従来型の温度センサによる測定で生じる、大径試料と温度センサの相対配置や接触性や接触場所などに起因する温度計測ズレの諸問題から解放される。

【 0 0 2 5 】

この結果、たとえば、温度測定の精度が重要となる膨張率の精密測定においては、測定精度を大幅に改善することができ、同一精度での測定であれば、従来法に比べ温度走査速度を上げることで測定時間の短縮を図ることができ、大幅に測定効率を改善することができる。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 図 1 は本発明の一実施例を示す一部ブロック図入り断面図である。

【 符号の説明 】

- 1 試料
- 2 参照物質
- 3 試料ホルダ
- 4 マイクロメータ

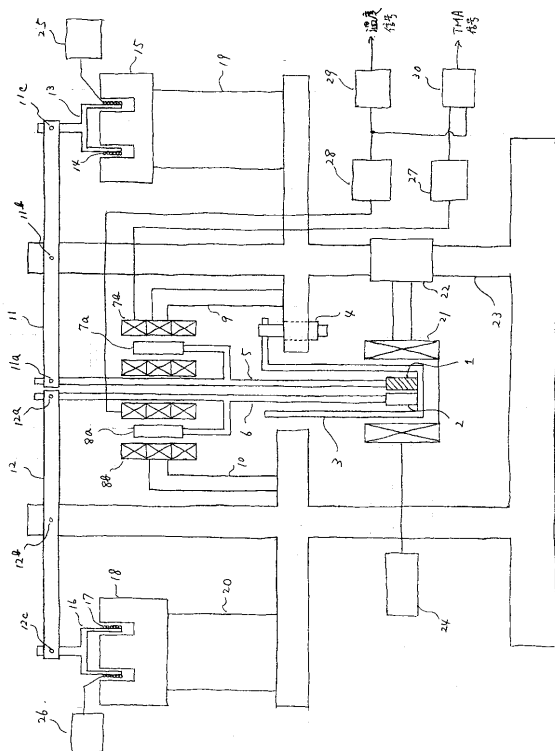
50

- 5 試料側プローブ
- 6 参照側プローブ
- 7 a、8 a コア
- 7 b、8 b 差動トランス
- 9、10 保持材
- 11、12 天秤アーム
- 11 a、12 a プローブ支点
- 11 b、12 b 主支点
- 11 c、12 c コイル支点
- 13、16 コイルホルダ
- 14、17 コイル
- 15、18 永久磁石
- 19、20 台
- 21 加熱炉
- 22 移動機構
- 23 筐体
- 24 温度制御器
- 25、26 力発生回路
- 27 試料膨張測定回路
- 28 参照膨張測定回路
- 29 参照膨張量 / 温度変換器
- 30 減算器

10

20

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特許第2759770(JP, B2)
特開平05-248961(JP, A)
特開平04-143646(JP, A)
特開平08-304313(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G01N 25/00-25/72
JSTPlus(JDream2)