

**NETZSCH**

Proven Excellence.



## 断熱型暴走反応熱量計 Accelerating Rate Calorimetry (ARC)

化学プロセス安全管理・エネルギー材料開発・  
電池開発のための先進的ソリューション

Analyzing & Testing

断熱型暴走反応熱量計

# Accelerating Rate Calorimetry



ARC® 244

## 断熱構造の 意義

熱暴走の理解を助ける  
重要なツール

暴走反応熱量測定は化学プロセスの安全性を判断する指標として 30 年以上前から使用されています。このようなケースでは発生した熱量（熱力学的データ）と熱が発生する速度（反応速度論的データ）の両方を測定する必要があります。測定中には試料容器内の温度と圧力が急激に上昇することがあり、温度と圧力の上昇により試料の爆発を引き起こす可能性があります。こうした経緯から一般的に断熱式熱量計はほかの熱量計に比べて頑丈な構造設計を採用しています。

熱暴走を反応容器における化学プロセスの一部として解釈すると熱暴走は反応によって熱を発生させ、反応混合物の温度を上昇させ、反応速度をさらに増加させます。ある時点において反応熱の放出(発熱)速度が周囲環境に奪われる熱の速度を超えると、これが熱暴走の開始点です。周囲環境に熱を逃がすことがほとんどできない、あるいはまったくできない場合は確実に、爆発などの最悪の事態を招きます。ごく微量であっても反応熱は温度上昇から反応を加速させ、さらに多くの熱を発生させます。この環境を再現するのが断熱条件です。断熱型熱量計は精緻な断熱条件による小規模環境の安全な測定を実現します。同様の断熱環境が大型処理装置の内部容器やノートパソコンのリチウムイオン電池の内部に存在します。

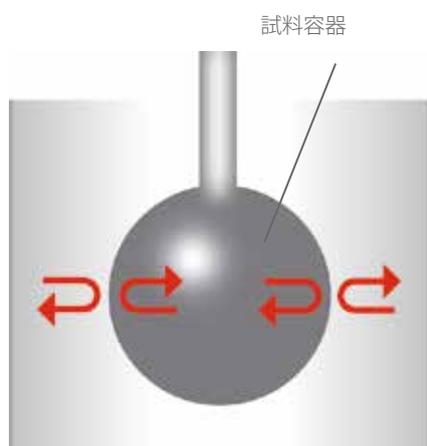
## 断熱熱量測定の新たな可能性

加速熱量計に断熱条件の原理を組み込んだ暴走反応熱量計です。NETZSCHのARC®はこのカテゴリーにおける最上級の性能を提供しています。特許取得済みのVariPhi®システムは従来のARC®ユニットでは実現できなかった熱量測定領域をあらたに開拓し、より精密な断熱試験の実施を可能にしました。機能を拡張してさらに多くの課題に応えられるようにシステムは常に進化を続けています。



ARC® 305

## 測定技術



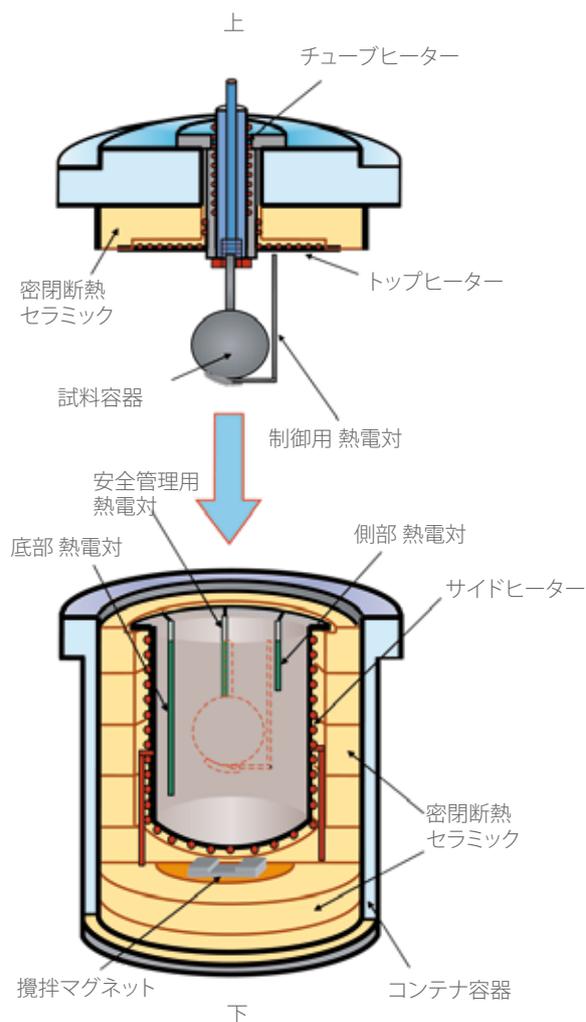
断熱システム:「熱を入れない-熱を出さない」

化学研究や関連する産業分野において、分解などの化学反応におけるエネルギー放出は注目されるポイントのひとつです。熱によって反応が進み、外部へ伝達される熱の量がさらに生成された熱エネルギーより小さいとき、暴走反応が起こる恐れがあります。最悪の場合は爆発事故につながることも考えられます。

断熱型熱量計は周囲との熱交換がない環境を再現し、実際に化学プロセスの工程で用いられる大規模装置の反応器をシミュレートして、爆発を引き起こすような熱暴走の状況を最適に解析できる装置です。暴走反応熱量測定は数十年にわたってこうした分野の研究者に広く利用されてきた測定技術であり、温度、エンタルピー変化、圧力変化などの定量測定を可能にしています。

## 測定技法

数グラムの試料を球形の試料容器に入れます。容器は精密な加熱システムに囲まれ、測定モードに応じて容器周囲と試料が同じ温度になるように制御されます。試料とヒーターの温度差がなくなると、試料で発生した熱が内部にとどまります。こうして断熱条件が達成されます。



ARC® 305 本体概略図

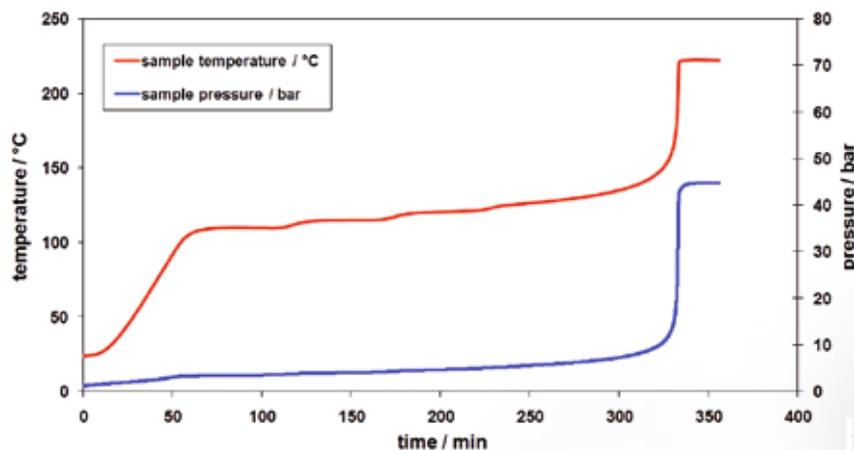
# 暴走反応測定について

Heat-Wait-Search モード (HWS) は反応温度を細かく制御するアプローチです。

- 目標温度まで試料加熱 → Heat (加熱)
- 温度保持 → Wait (保持)
- 断熱モードに切替え → Search (サーチ) (試料の反応最大速度がユーザー定義のしきい値 (通常は 0.02 K/min) を超えたとき)

## 測定結果

一般的に熱暴走反応は Heat-Wait-Search (HWS) モードを用いて観察します。この試験では反応温度を検出しながら温度上昇と圧力上昇について測定します。また、温度と圧力の上昇速度のデータも取得します。最悪の想定に備えるにはこうしたデータから物質の特性を把握しておくことが重要です。



20 % ジ-tert-ブチルペルオキシド (DTBP) トルエン溶液の熱暴走反応測定

DOW の ARC<sup>®</sup> システム設計を継承

# 断熱型暴走反応熱量計

## ARC<sup>®</sup> 244

ARC<sup>®</sup> 244 は化学物質の処理や保管における安全性調査を目的として1.0 ml ~ 8.5 ml の小容量試料容器内で反応熱の量と放出速度を測定できる、コストパフォーマンスにすぐれた熱量計です。ダウ・ケミカル・カンパニー (DOW) がはじめて開発した ARC<sup>®</sup> システムの設計を継承しており、ユーザーには引き続き同じプラットフォームが提供されています。

### 主な特徴

- 動作モード:
  - Heat-Wait-Search(基本モード)
  - Iso-Fixed 技術
  - Iso-Track 技術
  - 高速昇温 (未知試料スクリーニング)
- VariPhi<sup>®</sup>
  - Heat-Wait-Search,  
Φ (Phi) = 1
  - 定出力
  - 定速昇温
  - 火気曝露
  - 精緻な温度保持



ARC<sup>®</sup> 244



ARC® 244 測定部

## 動作モード

- Heat-Wait-Search (HWS) - 熱暴走反応測定
- Iso-Fixed (試料温度保持)/Iso-Track (定速昇温) - 保管条件調査、自己触媒反応測定 (Iso-aging: 等温時効)
- 高速昇温 - 未知試料スクリーニング

## VariPhi® (オプション)

DSC 法と同様のスキャンモードと温度保持モードで発熱 / 吸熱のシグナルを検出

| 機能            | 特徴                                      | 利点  |
|---------------|---|---|
| 電動ヘッドリフト      | 熱量計の上部は手動での上げ下げが不要、好みの作業高さを自動で設定        | 習熟度に関わらず誰でも安全に手早く操作できるように配慮               |
| 温度超過防止        | 安全装置センサーとして熱電対を配置、装置温度を監視               | ヒーターなどの装置部品を熱暴走から保護                       |
| チューブヒーター      | 圧力伝達管を試料と同じ温度まで加熱                       | 反応熱 / 温度 / 圧力比などの過小見積りの原因となる、熱の還流や試料損失を防止 |
| Iso-fixed モード | ドリフトを最小限に抑えながら数日間におよぶ等温時効試験の実施が可能       | より正確かつ信頼性の高いデータを収集                        |
| 自動アニール (温度調整) | ドリフト抑制のアニール試験手順を設定、ソフトウェアは自動的に次のステップへ移行 | オペレーターの介入を不要とし効率化を促進                      |

専門家用のハイエンド装置

# 断熱型暴走反応熱量計

## ARC<sup>®</sup> 305

ARC<sup>®</sup> 305 はエンジニア/研究者向けの最新型ハイエンドモデルで、潜在的な危険性の特定と、プロセス最適化や熱安定性に重要な意味をもつ現象へのアプローチをサポートします。本装置は非常に汎用性の高いミニチュアの化学反応器であり、試料を攪拌したり物質を滴下したりすることができ、通気測定にも対応しています。従来型の 10 ml 球型容器を標準とする仕様で設計されていますが、低 $\Phi$  (Phi) 値測定や通気測定に対応した 130 ml の大型容器も使用できます。

### 主な特徴

- 室温 ~ 500°Cまで対応
- 動作モード:
  - Heat-Wait-Search (基本モード)
  - Iso-Fixed 技術
  - Iso-Track 技術
  - 高速昇温 (未知試料のスクリーニング)
  - 高速トラッキング
- VariPhi<sup>®</sup>
  - Heat-Wait-Search,  $\Phi$  (Phi) = 1
  - 定出力
  - 定速昇温
  - 火気曝露
  - 精緻な温度保持



ARC<sup>®</sup> 305



## 動作モード

- Heat-Wait-Search (HWS) - 熱暴走反応測定
- Iso-Fixed (試料温度保持)/Iso-Track (一定速昇温) - 貯蔵条件調査、自己触媒反応測定、Iso-aging: (等温エイジング)
- 高速昇温 - 未知試料スクリーニング

## VariPhi® (オプション)

- DSC 法と同様のスキャンモードと温度保持モードで発熱/吸熱のシグナルを検出
- 温度保持モードによるバッテリーサイクル In-situ 試験
- 低Φ ファクター試験 (補正あり)

| 機能*                   | 特徴                               | 利点                         |
|-----------------------|----------------------------------|----------------------------|
| 最大200K/minの温度追従       | 熱慣性を高めずに反応を素早く捕捉                 | データ信頼性の向上と応用範囲の拡大          |
| 密閉構造セラミック断熱材 (機械加工処理) | 断熱特性 (密度、形状) の一貫性を確保             | 絶縁性を一定に保ち正確な試験データを取得。清掃が容易 |
| 正確な温度校正               | 各種の基準に合わせた正確な温度校正を VariPhi®機能で実施 | 開始温度をより正確に検出               |

\* ARC® 244非搭載の追加機能

VariPhi®は追加の調整型直流ヒーターをベースにした機能です。

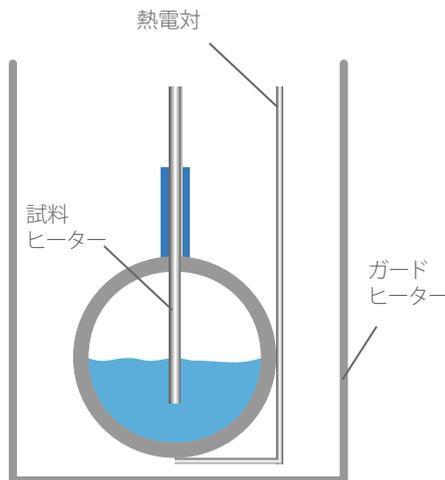
このオプションでは試料から容器に奪われた損失熱を補償して、実際の熱環境における熱慣性を定義することが可能です。  
温度保持モードやスキャンモードなどを使い分けて吸熱 / 発熱の遷移を定量化でき、圧力も測定できます。

# VariPhi®

## 短時間の低Φ値測定を 可能にした特許技術

### 基本原理

試料の反応エネルギーの一部は試料容器に吸収されることがあります。吸収される熱量は試料容器の質量と比熱容量によって異なります。容器質量と比熱容量、および試料質量と比熱容量の比を熱慣性といいます。



VariPhi®概略図

### 低Φ値試験

容器質量に比べて試料質量が大きくなると熱慣性は1に近づきます。一般にこのような環境でおこなわれる試験を`Low Φ (phi) 試験`と呼びます。工業分野などでは多くの場合に熱慣性の低い環境で大規模プロセスや物質の保管をおこなうため、こうした試験によるシミュレーションが重要です。貯蔵保管される物質の質量が大きいつま、物質を収容/格納している入れ物の質量は相対的にかなり小さくなると言えます。ただしこれは必ずしもすべての場合に当てはまるとは限らないので、熱慣性を変化させた試験を複数回おこなうことが大切です。

VariPhi®という名称はひとつの熱量計で熱慣性(Φ : phi)の高低にバリエーションをもたせられることに由来しています。少量の試料を使うことで安全を高めた試験を素早く簡単に実施することができる技術です。

ASTM E1981に定義された熱慣性(Φファクター)の計算式:

$$\Phi = \frac{(m_s \cdot C_{p,s} + m_c \cdot C_{p,c})}{m_s \cdot C_{p,s}} \quad \Phi = 1 + \frac{m_c \cdot C_{p,c}}{m_s \cdot C_{p,s}}$$

$m_c$  = mass of the container(容器の質量)  
 $C_{p,c}$  = heat capacity of the container(容器の比熱容量)  
 $m_s$  = mass of the sample(試料の質量)  
 $C_{p,s}$  = heat capacity of the sample(試料の比熱容量)

## 標準測定モード: Heat-Wait-Search、Iso-Fixed、Iso-Track

- 試験中の試料容器への熱損失を補正
- 熱慣性( $\Phi$ ファクター)の決定
- 少量試料の低 $\Phi$ 試験

## スキャンモード

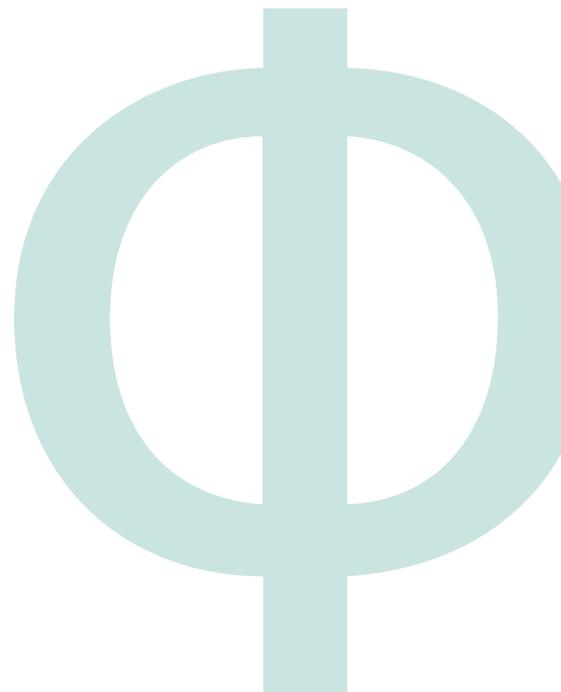
- 感度の低減なく試験時間を 75% 以上短縮
- 吸熱を伴う転移を正確に検出

## 火気暴露モード

外部での火災など火気暴露を想定し試料へ追加される熱量をシミュレーション

## 温度保持モード

化学的試料の温度保持 熱量測定



## 暴走反応熱量測定用 試料容器

さまざまな測定の実施に幅広く対応した各種の試料容器も用意されています。VariPhi® モード対応の管型容器は高エネルギー物質試料、固体試料、ペースト状試料の測定に使用でき、電池測定用の各容器は市販電池の各種サイズに対応しています。ご要望に応じた容器をカスタマイズ設計することもできます。

### 容器種類

- 球型容器 - 壁厚 0.4 mm ~ 0.9 mm、ハステロイ / ステンレス / チタン
- 管型容器 - 壁厚 0.4 mm ~ 0.9 mm、ステンレス / チタン

### 容量

- 球型容器: 1ml ~ 130ml
- 管型容器: 1ml ~ 8.5ml



|                 | ARC® 244   | ARC® 305   |
|-----------------|--|--|
| 温度範囲            | 室温 ~ 500°C   | 室温 ~ 500°C   |
| 標準圧力範囲          | 0 bar ~ 200 bar  | 0 bar ~ 200 bar  |
| 自動リフト           | 電動モーター   | 電動モーター   |
| 試料容量 (標準仕様)*    | 1 ml ~ 8.5 ml  | 1 ml ~ 130 ml  |
| 最大追従速度          | 20 K/min   | 200 K/min  |
| 温度再現性           | 0.1 K  | 0.1 K  |
| VariPhi®        | オプション  | オプション  |
| 動作モード           | <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Heat - Wait - Search</li> <li>■ 定速昇温</li> <li>■ 温度保持</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Heat - Wait - Search</li> <li>■ 定速昇温</li> <li>■ 温度保持</li> </ul> |
| 攪拌              | オプション  | オプション  |
| 滴定              | オプション  | オプション  |
| 通気口             | オプション  | オプション  |
| 低 $\Phi$ ファクター  | 圧力により仕様可能**  | 圧力により仕様可能**  |
| Kinetics ソフトウェア | オプション  | オプション  |
| アプリケーション        | <ul style="list-style-type: none"> <li>■ プロセス安全管理</li> <li>■ 過去データとの比較</li> </ul>                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>■ プロセス安全管理</li> <li>■ 高エネルギー材料</li> </ul>                         |
| 寸法 (W × D × H)  | 540mm × 850mm × 1400mm   |  |
| 重量              | 210kg  | 235kg  |
| 電源              | AC 200 V 30A   |  |

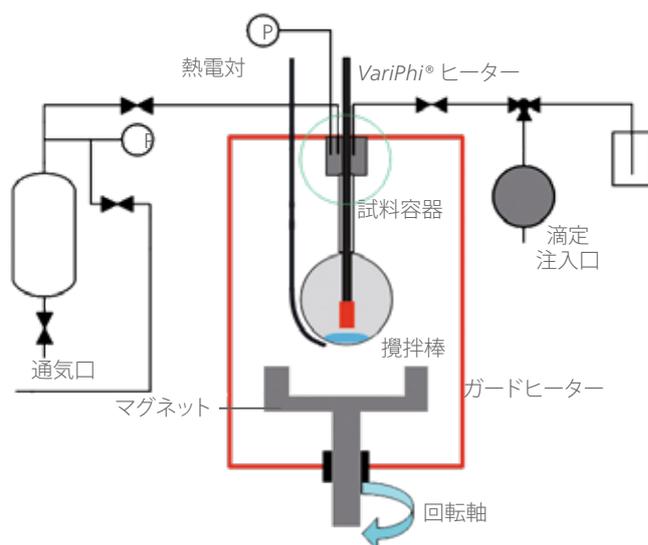
\* 上記は標準仕様の試料容量でありカスタマイズする場合は制限がありません。選択した試料容器によって測定結果が変わる可能性があります。詳細については試料物質の説明書やパーツリストの記載を参照してください

\*\*試料圧力の上昇度合に依存します

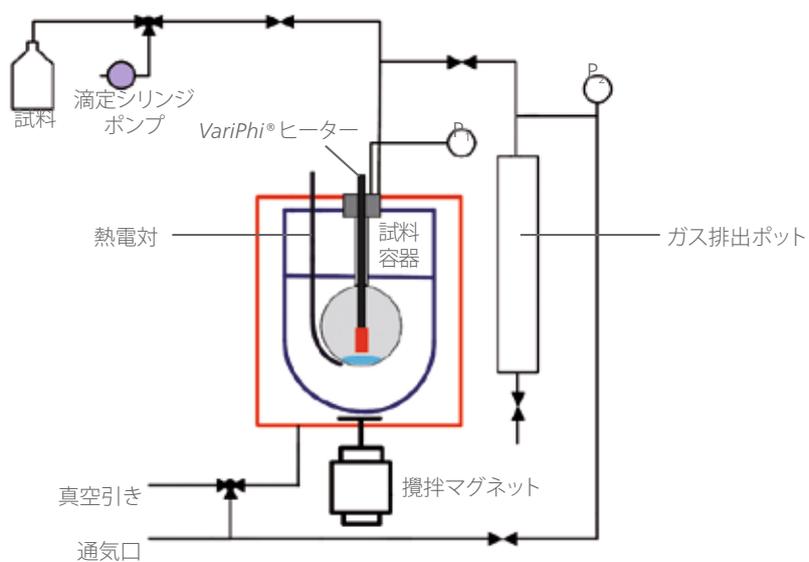
## 技術仕様

# 試験のニーズに合わせた 各種のオプションを装備

## ARC<sup>®</sup>244 + オプション装備



## ARC<sup>®</sup>305 + オプション装備



用途に応じて最適な構成を選択

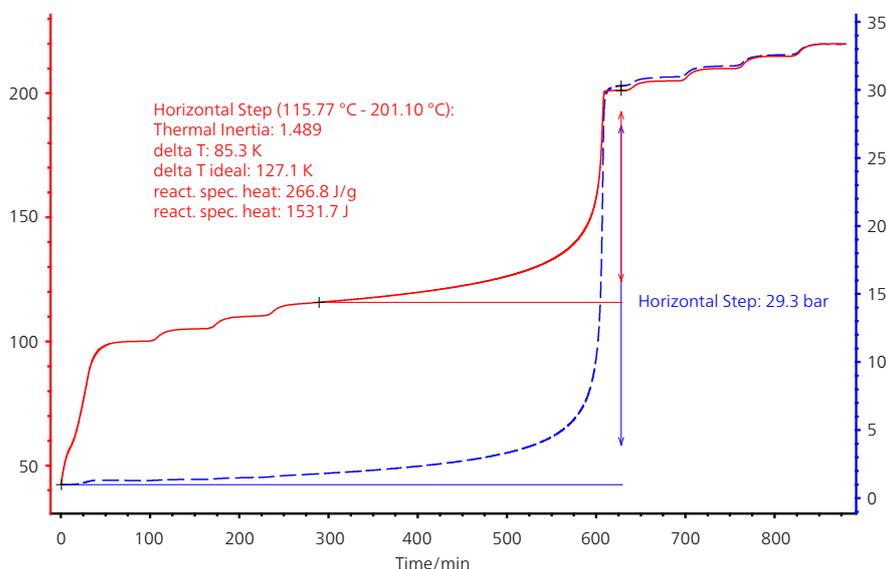
# 高機能なソフトウェアソリューション

## 測定から解析まで

ARC®システムの測定ソフトウェアでは測定の設定、測定モードの選択、測定試験の進捗確認を簡単におこなうことができます。生データのすべてのシグナルが画面に表示され、マウスの1クリックだけで切替え設定ができ、実行中の測定のグラフを簡易表示させることが可能です。データはバイナリ形式およびASCII形式で保存されるため、測定結果を他のソフトウェアパッケージに簡単な手順で読み込ませて高度な解析をおこなえます。

- 装置システムと用途に応じてソフトウェアを自動カスタマイズ
- 測定条件を直感的な操作で設定、入力ミス防止のチェック機能を搭載
- 測定条件の保存と流用が可能
- ソフトウェアの使用中にいつでも参照でき、内容が詳しく分かりやすいオンラインヘルプ
- 測定中のデータをハードディスクドライブへ自動保存
- 高機能ファームウェアによる主要センサーと構成要素の状態監視および正常動作確認
- ハードウェアとファームウェアの制御を安全に統合
- データファイルをProteus®ソフトウェアへ直接保存、シームレスに統合
- 解析ソフトウェアと拡張ソフトウェアを提供



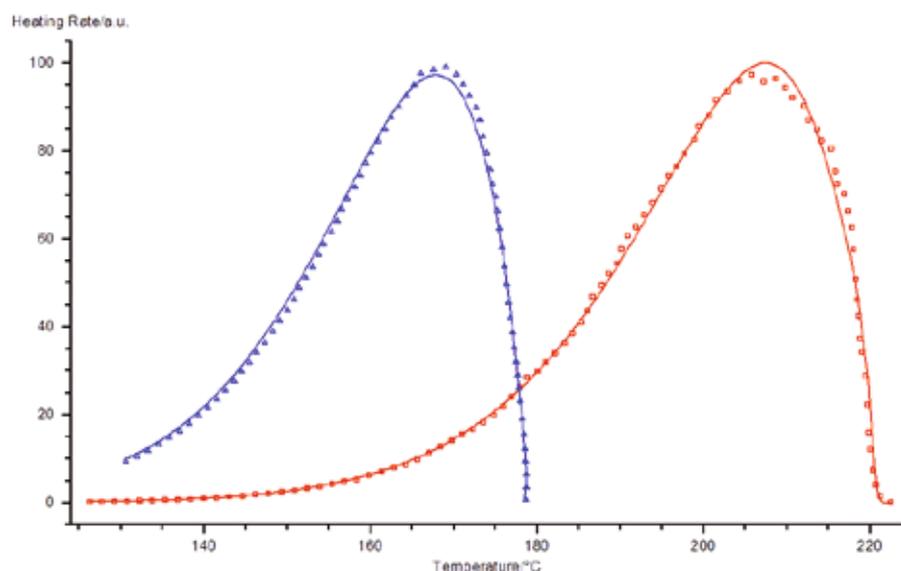


Proteus® 解析ソフトウェアの画面イメージ

## 解析

測定結果の解析には熱分析業界でよく知られた「Proteus®」の解析ソフトウェアを使用します。

温度、熱発生率、圧力変化などのさまざまな測定データを1つのグラフに表示させ、分解エンタルピーをそのまま解析したり、標準的なデータであれば速度論的に解析したりすることも可能です。



異なるΦファクターに対する測定値と計算値の比較

## 高度な速度論解析と熱分布シミュレーション

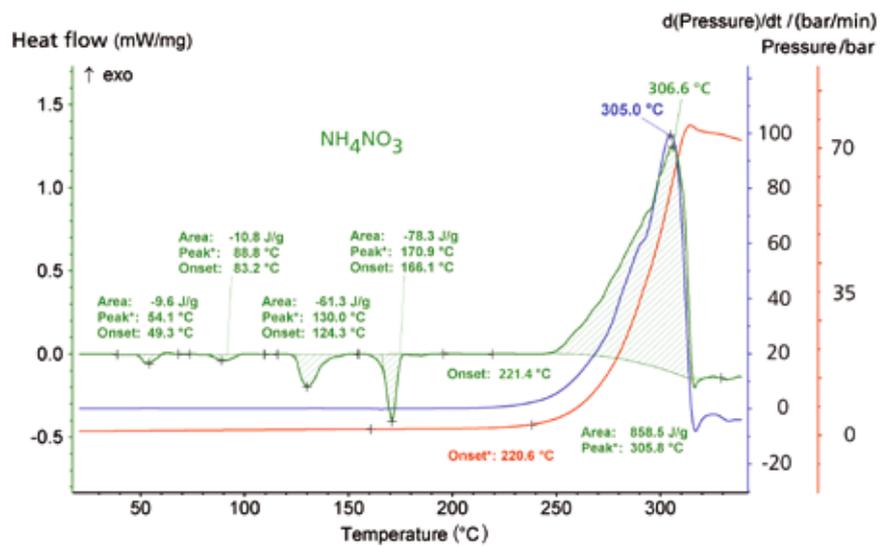
分解反応は単純な速度論的アプローチでは説明できないことがよくあります。分解するまでに逐次反応、併発反応、競争反応などのさまざまな反応が多段階で起き、それらの性質を帯びているためです。NETZSCH Kinetics Neo は 15 種類以上の反応タイプについて多段階反応を解析できる反応速度論解析ソフトウェアです。反応の背景で実際に起きている化学反応と速度を速度論的に解明する理想的なツールです。

# 活用事例

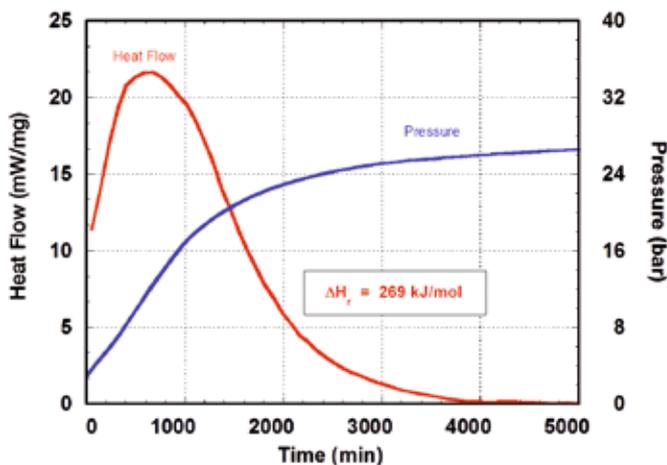
暴走反応熱量計は固体物質や液体物質、気体+液体、液体+液体、気体+固体、液体+固体などの混合物の分析測定をおこなう装置です。バッチ反応/セミバッチ反応、火気暴露、緊急時のガス/圧力解放などの各種プロセスのシミュレーションや物性の測定に活用できます。

## 高エネルギー材料

硝酸アンモニウムは肥料などさまざまな用途で基材として使用される物質です。右の図は硝酸アンモニウムの166°Cにおける固相-液相転移と融解、221°Cにおける分解挙動開始を検出したグラフです。高エネルギー材料の安全性研究ではこうした試験が不可欠です。



VariPhi®オプションによる硝酸アンモニウムの相変化と分解挙動の解析



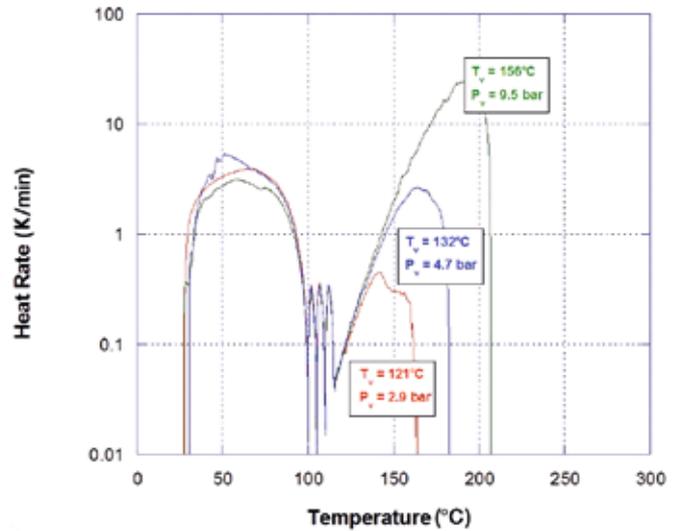
3-メチル-4-ニトロフェノール 3 g 試料の 180°C 保持時における自己触媒挙動

## 自己触媒反応挙動

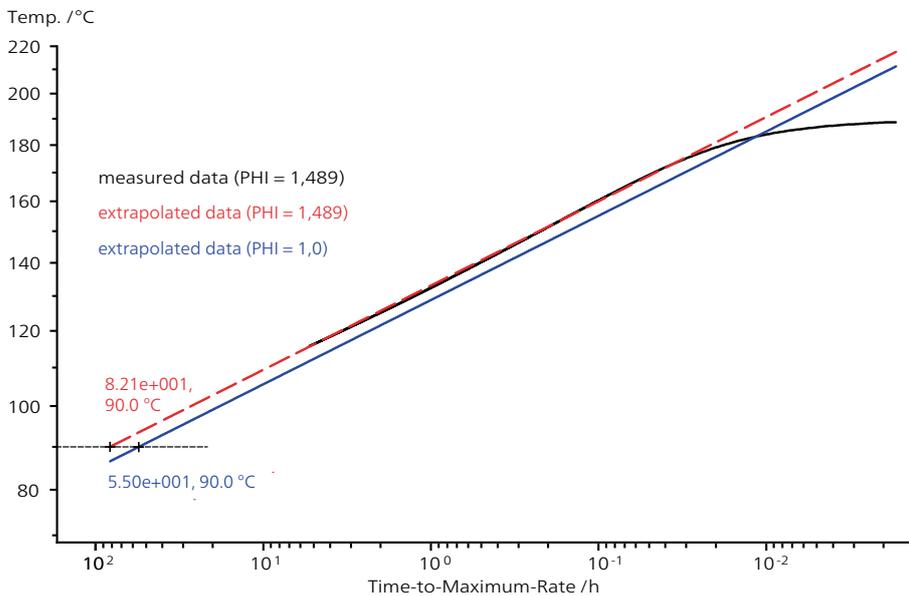
3-メチル-4-ニトロフェノールを分解温度まで加熱すると自己触媒反応挙動を示します。本装置ではIso-TrackモードとIso-Fixedモードで自己触媒反応を測定できます。オプションのVariPhi®機能を用いると試料温度をより精緻に保持できます。左の図は、試料の熱流が当初は増加し、その後は反応物の消費により減少するという、物質の自己触媒作用の性質が示された測定結果のグラフです。熱流シグナルを積分することで分解中に放出された熱量の総量が得られます。

## ベント試験

ARC®システムはいずれもベントモードもしくは開放容器モードに対応しています。ベント試験ではバルブをコンピューター制御で開放し、500 ml ポットにガスを排出させます。試料容器内の圧力が上昇しなくなり、試料温度が一定のままになるか、一定に制御される場合は反応生成物が蒸気になっている可能性があります。圧力上昇が続いても、容器上部チタン製試料容器 ( $\Phi=1.489$ ) 中トルエン中5.74gのDTBPで行った測定の温度対最大加熱時間(対数スケール)のプロット。物質/混合物が $\Phi=1.489$ のオーダーで熱損失を示す容器に貯蔵された場合、自己発熱速度は82時間後に最大に達する。しかし、貯蔵中に熱損失がない場合( $\Phi=1$ )、最大自己発熱率は55時間後にすでに達成される。のスペースが広がっていくため上昇速度は低下します。試験終了後は排出ポットの内容物をさらに解析できます。



排気圧の低下に伴う焼き戻し効果の増加例



ジ-tert-ブチルペルオキシド (DTBP) トルエン溶液 (5.74 g) のチタン試料容器を使用した熱暴走反応測定における温度と反応最大速度(対数スケール)

熱損失オーダーが $\Phi=1.489$ の容器を対象の物質および混合物を保管する場合は82時間後に発熱反応速度が最大に達する。ただし保管中に熱損失がないと考えられる場合( $\Phi=1$ )のTMRは55時間後となる

## 反応最大速度到達時間 (Time-to-Maximum-Rate: TMR)

対象となる物質の化学プロセスや保管中における潜在的危険性を特定することを目的として、反応が最大速度に達するまでの時間(TMR)を断熱条件下で測定します。ここで得られたデータから対象の化学物質を安全に処理/保管できる温度範囲が予測できます。TMRとは熱暴走と考えられる反応が始まってから最大速度(最大自己発熱速度)に達するまでにかかった時間を指します。試料容器内が熱暴走という危険な状態に陥ったとき、反応の最大速度に到達することは爆発が起きることと同義です。ARCによるTMR測定値は試料容器の $\Phi$ ファクターの影響を受けるため、通常の場合は $\Phi=1$ と補正して最悪の事態について予測します。



# 専門技術サービス

## サービスチーム

NETZSCHは包括的なサポートサービスと、専門性と信頼性の高い技術サービスを装置導入の前後に世界中で提供しています。技術サービス部門とアプリケーション部門では専門技術を備えたエンジニアがいつでもお客様のご相談をお待ちしております。

また、お客様やユーザーの皆様のためにカスタマイズされた特別なトレーニングプログラムでは、お使いの機器の潜在能力を最大限に引き出すための方法を学ぶことができます。オンライン、オンサイト、NETZSCHトレーニングセンターでおこなわれるお好きなトレーニングをお選びいただけます。

サービスチームの経験豊富なスタッフが、装置寿命まで投資効果を最大限に生かすサポートを提供します。

## アプリケーションラボ

NETZSCHのアプリケーションラボを担当するエンジニアは熱分析に関するあらゆる問題に対応できる熟練のプロフェッショナルです。適切な試料の準備から、細部に行き届いた調査、測定結果の分析まで、ラボスタッフがプロジェクトをサポートします。多様な測定分析手法、30種類以上の最新装置によるソリューションを用意し、あらゆる熱分析ニーズに対応します。

熱量測定・熱分析の分野において、NETZSCHは物性を判断、調査するための測定分析手法を包括的に活用するさまざまな手段を提供しています。

多様な構成・形状をもつ試料に対して精度の高い測定を行い、有益な分析結果を可能な限り短期間で提出しています。このサービスを通じて新しい材料や合成物の正確な特性を実用化前に把握し、失敗リスクを最小限に抑え、競合他社に圧倒的な差をつけることができます。

## テクニカルサポート



定期  
メンテナンス  
修理



ソフトウェア  
更新



装置入替



IQ/OQ  
各種文書



装置校正



スペアパーツ  
提供



輸送、移設

## トレーニング



基礎  
セミナー



NETZSCH  
オンライン  
アカデミー



装置・測定メソッド  
包括的トレーニング

## ラボ



アプリケーション  
サポート  
依頼測定



NETZSCH Groupは、ドイツに本社を置く国際的なテクノロジー企業です。事業部門は Analyzing & Testing (分析・試験)、Grinding & Dispersing (粉碎・分散)、Pumps & Systems (ポンプ・システム)に分かれており、それぞれが高度な専門業務を担い、ソリューションを提供しています。36か国の営業・サービス拠点に4000人以上のスタッフを擁し、世界中のお客様に専門的なサービスを身近にご利用いただいています。わたしたちは高いパフォーマンス基準を自らに課しています。1873年からその正しさを証明し続ける、すべてにおいて卓越したパフォーマンスを提供する「Proven Excellence」をお約束します。

熱分析、熱量測定(断熱・反応)、熱物性測定、レオロジー、耐火試験はNETZSCHにおまかせください。わたしたちは60年にわたるアプリケーションの経験、幅広いラインナップの最新装置、包括的なサービスを提供し、お客様のあらゆる要求を満たすだけでなく、あらゆる期待を上回るソリューションをお届けします。

Proven Excellence.

**NETZSCH®**

ネッチ・ジャパン株式会社

営業本部・テクニカルサポートセンター

〒221-0022 横浜市神奈川区守屋町3-9-13

Tel: 045-453-1962(代) Fax: 045-453-2248

大阪営業所

〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島3-23-15

Tel: 06-6308-5550(代) Fax: 06-6308-5610

**NETZSCH®**

[www.netzsch.com](http://www.netzsch.com)

発行日: 2024年11月1日