

- (4) 鈴木秀次：金属の物理的性質、日本物理学会編、P.394, (1968).
- (5) Z.S.Basinski and J.W.Christian; Acta Met. 2(1954), 101.
- (6) D.P.Dunne and C.M.Wayman : Met.Trans. 4(1973), 137.
- (7) N.Nakanishi : Trans. JIM 6(1965), 222.
- (8) H.Warlimont, L.Delaey, R.V.Krishnan and H.Tas : J.of Mater.Sci.9(1974), 1545.
- (9) Y.Murakami, H.Asano, N.Nakanishi and S.Kachi : Jap.J.of Appl.physics.6(1967), 1265.
- (10) Y.Murakami, S.Kachi, N.Nakanishi and H.Takehara : Acta Met.19(1971), 97.
- (11) F.Rothwarf and L.Muldawer : J.Appl.phys. 33(1962), 2531.
- (12) N.Nakanishi, M.Takano, H.Morimoto, S.Miura and F.Hori : Scripta Met.12(1978), 79.
- (13) G.B.Olson and M.Cohen : Scripta Met.9(1975), 1247.
- (14) N.Nakanishi, Y.Murakami and S.Kachi : 5(1971), 433.
- (15) P.L.Young and A.Bienenstock : J.Appl.phys. 42(1971), 3008.
- (16) R.Adams and C.Altstetter : Trans.AIME 242(1968), 139.



熱分析における測定条件の選択について

その1 試料の状態と昇温速度

理学電機㈱分析センター・桃田 道彦

1. はじめに

熱分析は試料の温度を変化させながら、試料に起る物理変化や、化学変化をマクロ的に捕える手段として、多くの分野で利用されている。

ところで、この熱分析は測定条件の選択範囲が広く、測定結果が測定条件によって影響を受けることが多い。また、データの利用しやすさも測定条件の選択に左右される。したがって、熱測定から必要な情報を正しく得るためには、まず測定条件の検討と、最適な条件の決定が必要となる。ここでは特に普及しているDTA(differential thermal analysis)、DSC(differential scanning calorimetry)、TG(thermogravimetry)装置を中心に、測定条件の諸要素について述べる。更に、試料の状態と、昇温速度に関する基礎的な注意点や、測定条件の選択方法について具体例を示す。

2. 熱分析の測定結果に影響を与える要素

測定結果に影響を与える測定条件の諸要素を以下に示す。

1.) 試料に関するもの

試料量、粒度、形状、詰め方、試料の熱伝導、比熱。

2.) 昇温速度

速く加熱するか、遅く加熱するか、一定温度で保

持するか。

3.) ふん囲気

ふん囲気ガスの種類（空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、水素、一酸化炭素、炭酸ガス、水蒸気、真空、腐食性ガス、その他）
静止ふん囲気か、動的ふん囲気か、
フローガスの流量、試料との接触の方法、
試料から発生したガスの除去の方法。

4.) 試料容器の材質

試料容器の耐熱性、熱伝導の良否。
試料容器との反応（化学反応、容器の触媒作用、合金の生成）。

5.) 試料容器の種類

マクロ容器、ミクロ容器、オープン容器、
バック容器、網ぶた容器、シール容器。

6.) フルスケールの記録感度

7.) チャートスピード

以上のように、多くの要素を測定条件として検討しなければならない。また、熱分析において統一された測定条件はない。⁽¹⁾測定に当っては、試料の性質と測定目的に応じた工夫を必要とする。以下、それらについて具体的に述べる。

3. 試料に関するもの

3.1 試料量

試料量の多少は、測定結果に次のような影響を与える。

- 1) 試料量が少ない場合 分解能がよく、DTA、DSCの定量性があり、熱測定として利点が多い。
- 2) 試料量が多い場合 熱変化が緩慢となり、分解能や定量性が悪いが、微少変化の検出や、組成の不均一な試料の測定に役立つ。

このような試料量の影響は、試料の性質によっても異なる。具体的な試料量の決定は、以下のことを参考にし決めることが好ましい。

3.1.1 試料の微量化

試料量を少なくすることは、次のような効果がある。⁽²⁾

- イ) 詰め方の影響が少ないため再現性がよい。
- ロ) 分解能がよい。
- ハ) DTAやDSCで定量性がある。
- ニ) ふん囲気との反応が良好である。
- ホ) 発生ガスの分圧の影響が少ない。
- ヘ) 貴重な試料が測定の対象となる。
- ト) 好ましくないガスの発生が少ない。

このように試料量を少なくすることにより有効な情報が得られることが多く、近年、測定試料のミクロ化や、測定装置の高感度化が進められた理由の一つがここにある。実際の測定に用いる試料量は、装置の検出感度、ベースラインの安定性、秤量誤差などを考慮して、数mgから数十mgの範囲で選べばよい。

一方、次のような試料を測定する場合、試料量を少なくすることは好ましくない。

- イ) 試料の組成が不均質の場合。
- ロ) 試料の熱変化が小さい場合。
- ハ) 多試料の条件で行なわれている反応を検討する場合。

この場合は、試料量を数百mgから数gと多くして測定を試みるとよい。

3.1.2 試料量と分解能

分解能は、昇温速度が一定の場合、試料量が少ない程よい。熱分析で分解能をよくする基本的な方法は、試料容器内の温度分布を小さくすることである。そのためには試料量を少なくすることが有効である。その他、昇温速度を遅くしたり、熱伝導のよい物質を添加して試料容器内のみかけの熱伝導率をよくする方法が用いられる。

Fig. 1は、昇温速度を一定とし、試料量を変えた場合のワックスのDSC曲線で、試料量が少ない程分解能がよいことを示している。試料量の差は、77°C付近の小ピークの発現に顕著に示されている。すなわち、試料量11.0mgの場合は、メインピークの肩になってわずかに現われているが、試料量が11.0mgより多くなると、このピークを発見することが困難となる。逆に、試料量を少なくすると77°C付近の小ピークがあらわれはじめ、試料量を一けた小さくした1.1mgの場合には、明確に二つのピークに分離し、加熱過程において二つの異なる変化が起こっていることがわかる。このように試料量を少なくすることは、分解能の向上のために有効な方法である。

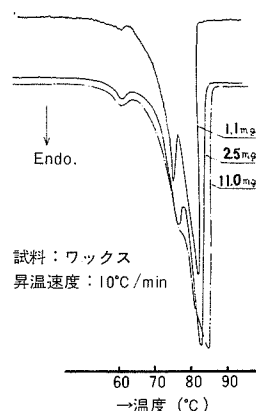
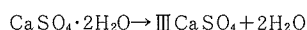


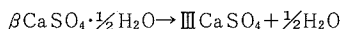
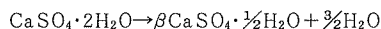
Fig. 1 Separation of DSC peaks with decreasing sample weight.

3.1.3 試料量と反応機構

反応条件は、試料量によって変ることがある。一般に分解ガスが出る反応の場合には、分解ガスの分圧の影響により、次の反応がおこされることがある。Fig. 2に、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いてこの現象を示す。試料量の少ない場合は、みかけ上2分子の水が一度に脱水してⅢ型無水セッコウとなる。⁽³⁾



試料量が多くなると、試料まわりの水蒸気分圧が高くなり、半水セッコウを経てⅢ型無水セッコウとなる。



なおこの現象は、試料量その他、昇温速度や雰囲気によっても影響される。⁽⁴⁾

以上のように、試料量が少ないと二つの反応が並行して起り、みかけ上一つの反応のように見える。このような分圧の影響を受ける反応を分離するためには、試料量を多くするとよい。

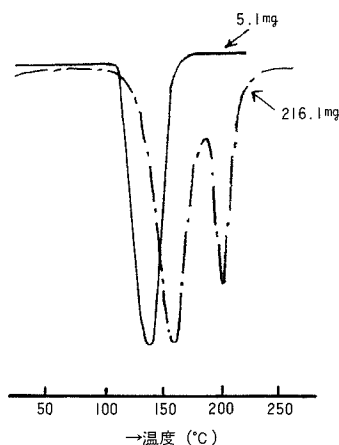


Fig. 2 Dehydration of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3.1.4 試料量と定量性

マイクロDTAや、DSCを用いて定量測定を行なう場合、試料量とピーク面積の直線関係が保証されなければならない⁵⁾。しかし試料量が多くなるとこの直線性が見られなくなることがある。Fig. 3に、DTAとDSC装置を用いて、熱伝導の異なる試料の試料量とピーク面積の直線関係を示した。熱伝導の悪い試料（ポリエチレン）は直線関係のある試料量の範囲がせまい。また、DTAの方がDSCよりも直線関係のある範囲がせまい。このように定量測定を行なう場合は、直線関係のある範囲を確認して試料量を決定することが望ましい。

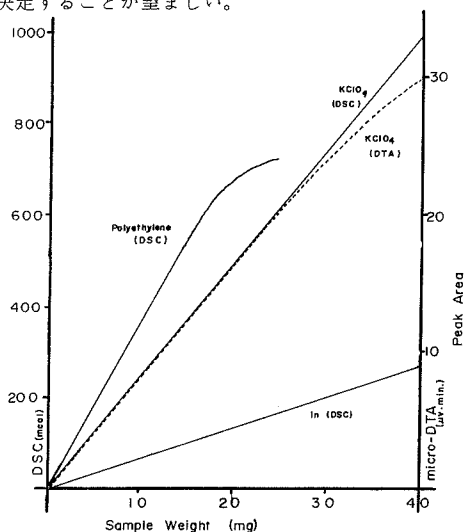


Fig. 3 Influence of sample weight on peak area.

3.2 試料の粒度、形状、試料容器への詰め方

熱測定の結果は、試料の粒度、形状、試料容器への詰め方などの違いによって異なることがある。測定にあたって、これらの要素を決定するための基本的な考え方は、まず測定目的に最も適合する方法を考慮し、次いで再現性や分解能のよい方法を選べばよい。以下にこれらの要素の影響による具体的な現象を示す。

Fig. 4は、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ のDTA曲線で、粒度と試料の詰め方を変えると異なった曲線になることを示している。この図によると、 50°C 付近と、 110°C 付近のピークの分離や大きさに差がある。これは粒度やふたの形状によって、脱水で生じた水蒸気の影響が異なるためである。

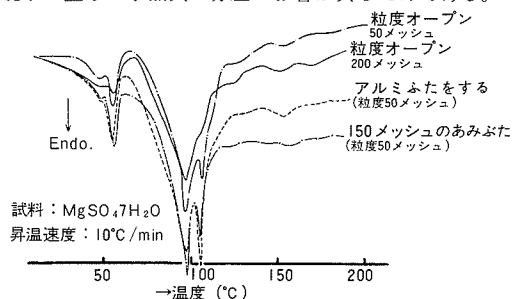


Fig. 4 Influence of particle size and lid of sample container.

Fig. 5は、硫酸銅の塊状の試料を一個図のように試料容器の中に置いて測定した例である。図中の矢印は、脱水により試料が割れ、機械的に動いて生じた疑似ピークである。このような試料は粉末にして用いることが好ましい。

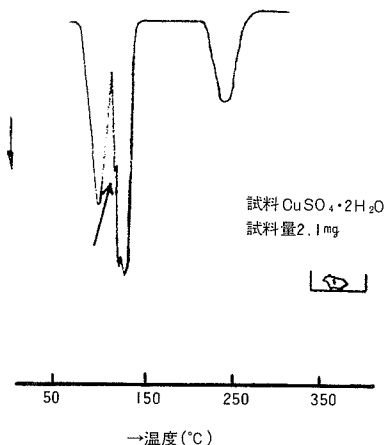


Fig. 5 Appearance of suspected peaks on crack in sample.

Fig. 6は、フェノール樹脂のTG曲線で、ブロック状の試料と粉末状試料との差を示している。粉末にすると 100°C 付近にわずかな減量曲線が現われる。これは粉末にすることによって、試料内の揮発成分が飛びやすくなったものと考えられる。このような試料の場合には、測定目的によって試料形状を選択すればよい。すなわち、情報量としては粉末の方が多いが、加工製品そのものの熱特性をみるためにはブロック状が好ましい。

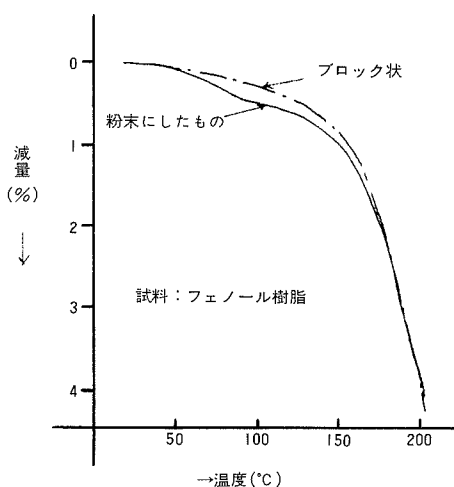


Fig. 6 Relation between weight loss and shape of sample.

熱測定の結果は結晶状態によっても変る。Fig. 7⁽⁶⁾は、二水セッコウのDTA曲線で、針状結晶と板状結晶の差を示している。両試料とも、試料量30mg、昇温速度 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$

で測定した。脱水反応は、(121) 面が発達してできた不安定な針状結晶の方が、(020) 面が発達してできた板状結晶よりも低い温度で完了している。

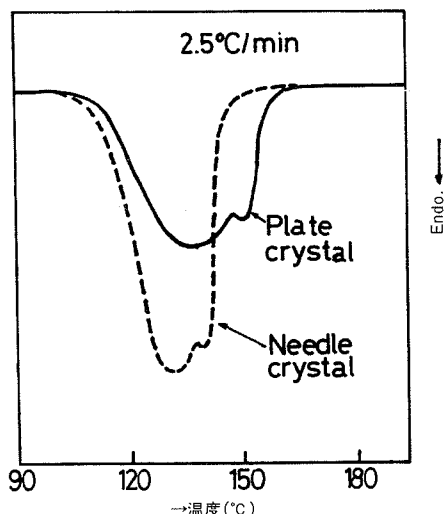


Fig. 7 DTA curves of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ having different crystal shape.

Fig. 8は、ポリオキシエチレンのDSC曲線で、試料容器内の熱伝導を良くして分解能を高めた例である。図によると、試料のみを詰めた場合より、銅粉でまわりをつつめて詰めた場合の方が分解能がよい。ポリオキシエチレンのような熱伝導の悪い試料の場合は、試料容器内の熱接触をよくすることによって、分解能が向上する。これは試料容器内の温度分布が均一になることと、試料の熱変化が損失することなく伝わるためと考えられる。

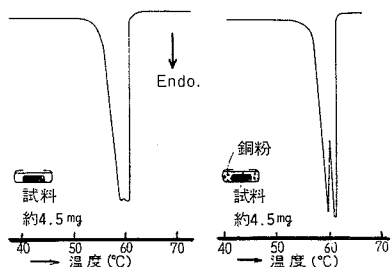


Fig. 8 Separation of DSC peaks by pack method of sample.

3.3 試料の熱伝導率、比熱

試料の熱伝導率や、比熱は、分解能、定量性、DTA、DSCのベースラインに影響を与える。Vold⁽⁷⁾によると、DTAのベースラインの位置は次の式で示される。

$$Y_0 = K(C_s - C_r) \frac{dT}{dt}$$

Y_0 : ベースラインの位置、 K : 熱伝導率を含む装置定数
 C_s , C_r : 試料および標準試料の熱容量、 dT/dt : 昇温速度
 この式よりベースラインは、熱伝導率、試料と標準試料の熱容量の差、および昇温速度の影響を受ける。した

がって安定したベースラインを得るためには、昇温速度が一定で、測定試料と標準試料の熱容量が等しいことが望ましい。

4. 昇温速度

昇温速度は、分解能、熱変化の温度、ピークの高さなどに影響を与える。分解能は、昇温速度が遅い程よい。これは試料内の温度分布がよくなることと、分解ガスが除去されるまでの温度上昇が少ないためである。熱変化の立ち上り温度は、転移の場合はあまり影響を受けないが、分解の場合は試料の性質によって異なる。ピークの高さは、昇温速度が速い程大きい。

Fig. 9は、インジウムの融解ピークの立ち上り温度と、頂点の温度を、昇温速度を変えてプロットしたものである。ピークの頂点温度は、昇温速度が速くなるに従って高温側へずれるが、立ち上り温度は誤差範囲内で一致している。分解の場合をFig. 10およびFig. 11に示す。試料は $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ である。両試料とも昇温速度が遅くなるに従って、分解能はよくなり、分解温度は低温側へずれる。 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の場合はピークの形状にも変化がある。特に10°C/minの場合は、100°Cと130°C、150°C付近にピークの肩が見られる。これは試料から発生した水蒸気の影響と考えられる。またピークの高さは、昇温速度が速い程高い。

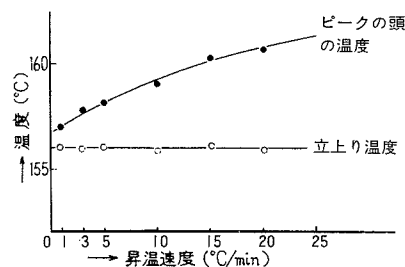


Fig. 9 Relation between heating rate and peak temperature of indium.

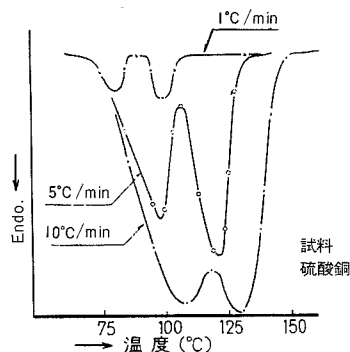


Fig. 10 Influence of heating rate.

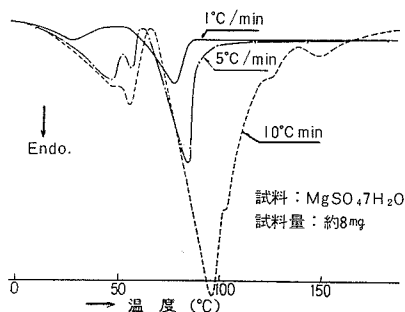


Fig. 11 Influence of heating rate.

以上、昇温速度は測定目的によって選び分けられたい。分解能を重視する場合は、遅い昇温速度がよく、ピークの高さを重視する場合は、速い昇温速度がよい。



レーザ加熱熱定数測定装置

概要

近年エネルギー及び省エネルギーに対する技術革新が特に要求されている。それに関連し材料の熱物性に対する知見を得ることが特に重要です。フラッシュ法による当装置は熱容量、熱拡散率、及び熱伝導率の測定を高精度、短時間に測定可能な方法として注目されています。本装置は測定の簡略、高精度化を目的に開発しました。

特長

- 1 ミラー方式により室温でも熱定数の測定が非接触法で可能になりました。
- 2 エネルギーモニタ、反射光モニタは4桁デジタル表示を採用し高精度化しています。
- 3 排気系、電気炉等の操作は全て自動化し又測定の自動化を計り操作性が非常に良くなっております。
- 4 独自の試料ホルダ構造を採用し試料よりの熱リークを最少限にしております。
- 5 電気炉は直流加熱PID方式を採用し高温で誘導ノイズを受けることなく安定した測定が可能です。
- 6 独自のヒートシンク法(特許出願中)を採用し熱リークの補正が出来、特に熱容量の測定の向上を計った型も有ります。

5. おわりに

以上、測定条件の基礎的な内容を簡単に述べた。十分な内容ではないが、今後の熱測定の一助となれば幸いである。なお今回ふれられなかったふん囲気や、試料容器の問題は、次回に掲載を予定している。

謝辞 本稿を書くに当り、掲載資料と測定データに関しましてご指導とご助言を賜りました、日本大学理工学部・荒井康夫教授に深く感謝いたします。

参考文献

- (1) W. ウェンドランド、“熱的分析法”産業図書(1967)
- (2) 桃田道彦、セラミックス、**8**、683(1973)。
- (3) 荒井康夫、石膏と石灰、No.129、22(1974)。
- (4) 安江任、竹久英治、荒井康夫、石膏と石灰、No.136、17(1975)。
- (5) 内田博、桃田道彦、杉山毅、色材、**43**、304(1970)。
- (6) 荒井康夫、未発表資料
- (7) M. J. Vold, Anal. Chem., **21**、683(1949)。

主なる仕様

測定温度範囲：高温形(RT~1500°C)

：標準形(RT~1000°C)

測温 熱電対方式：プラチネル(RT~1000°C)

：白金ロジウム(RT~1500°C)

非接触方式：InSb又はPbS

試料サイズおよび対象物：1~4 mm 8~10mmφ

金属、セラミックス、高分子(固体)

測定雰囲気：真空中 不活性ガス中

測定精度：

	熱電対方式	非接触方式
熱拡散率	±3%	±3%
熱容量	±2%	±5%
熱伝導率	±5%	±8%

(RT~1000°C, 金属)

レーザ方式：固体ルビー キセノン励起方式

測定例

試料：Al₂O₃

試料サイズ：10φ×2mm

温度検出器：赤外検出器(InSb)

測定雰囲気：真空