

熱分析の測定条件について その2 測定ふん囲気

桃田 道彦*

1. はじめに

熱分析は、測定条件の選び方によりいろいろな情報が得られる。目的の情報を正しく得るためには、測定条件の検討と、最適な条件の選択が必要となる。前回¹⁾は、試料の状態と昇温速度に関する条件について述べた。今回は、TG(thermogravimetry)、DTA(differential thermal analysis)装置を中心に、測定のかん囲気について述べる。

測定ふん囲気は、次の項目に大別できる。

- ①、ふん囲気ガスの種類
- ②、静止ふん囲気と動的ふん囲気
- ③、ふん囲気ガスの流量

以下これらの項目についての現状、問題点および選択の方法などについて記述し、あわせて試料から発生したガスの除去の方法についてふれる。

2. ふん囲気ガスの種類

水素ふん囲気中での還元反応や、酸素ふん囲気中での試料の耐熱性の評価などのように、ふん囲気ガスを変えて測定することは、異なった角度から試料の物性を調べるために有効的であり、有用な情報を得ることができる。

測定ふん囲気の種類には次のものがある。

- ①、空気、酸素(酸化性ふん囲気)
- ②、窒素、アルゴン、ヘリウム(不活性ふん囲気)
- ③、水素、一酸化炭素(還元性ふん囲気)
- ④、炭酸ガス、アンモニアガス(主に試料から発生するガスと同じガスふん囲気)
- ⑤、塩素、ふっ素、その他腐食性ガスふん囲気
- ⑥、水蒸気
- ⑦、以上のガスを混合したふん囲気
- ⑧、真空(10^{-5} Torr)

これらのふん囲気を用いる場合は、次の点に注意し

なければならない。

- ①、ふん囲気ガスが、熱電対、試料容器、ガスの通過経路の材質などと反応しないよう配慮すること。
- ②、ガスの性質による爆発や、被毒の危険を防止すること。
- ③、TGの天秤室のような装置の基本部を腐食性ガスによってこわされないよう保護すること。現在の装置は大部分エアーカーテン機構がついているので、これを利用する。
- ④、反応終了後のガスが測定結果に影響をあたえないようにそれを確実に排出すること。

次に測定例を二・三示す。

ポリアクリルニトリル繊維のTG-DTA曲線をFig. 1に示す。図の点線は空気ふん囲気、実線は窒素ふん囲

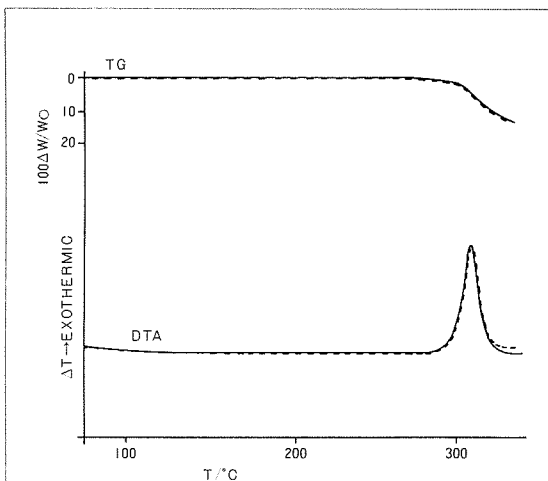


Fig. 1 Comparison of TG-DTA curves of polyacrylonitrile between in air and in nitrogen gases. Exothermic peak on the DTA curve suggests not to show the oxidation but the cyclopolymerization. — : in nitrogen gas, ---- : in air. Sample weight, 10 mg. Heating rate, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

気中で測定した例である。図で明らかなように、この試料は300°C附近に減量をともなった発熱変化を示しており、空気中でも窒素中でもほぼ同じ挙動を示している。一般に空気中で減量をともなった発熱変化は、酸化分解であるが、この試料は窒素中でも同様の変化を示す。したがって酸化分解ではないことがわかる。^{注)} このようにふん囲気ガスを変えることによって新しい知見を得ることができる。

Fig. 2はセッコウ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)約5mgを、空気中と

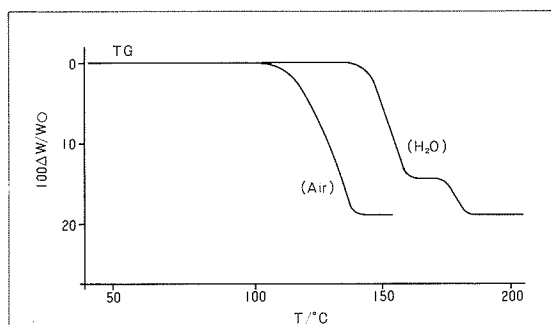


Fig. 2 TG curves of gypsum in air and in aqueous vapor. TG curve in air shows a reaction like only one stage, but in aqueous vapor it clearly shows reaction twice. Sample weight, 5 mg. Heating rate, 10°C/min.

水蒸気中で測定したTG曲線である。水蒸気中では、空気中よりも分解温度が高く、二段階に減量している。これは水蒸気中では、試料のまわりの水蒸気分圧が高く、試料は半水セッコウを経て無水セッコウになっていることを示している。一方空気中の場合は、みかけ上2分子の水が一度に脱離して無水セッコウになったようなデータになる。このように水蒸気ふん囲気で測定することにより、セッコウの変態過程を明確にとらえることができる。

Fig. 3は、ポリエチレンを酸素ふん囲気で測定した酸化発熱曲線である。測定は、試料温度を200°Cに保った後、測定ふん囲気を窒素から酸素に切り換えた。このとき現われるDTA曲線の発熱位置から熱劣化の誘導時間が求められる。この熱劣化の誘導時間は、試料の加工法によって異なり、試料の耐酸化性の評価に使われる。このように、測定目的によりいろいろなふん囲気で測定することは、試料の物性を正確にとらえ、新しい情報を得るための有効手段となる。

次にふん囲気ガスの種類により注意しなければならないDTAのベースラインと、TGのドリフトについて述べる。

注) ポリアクリルニトリル繊維の発熱と減量は環化重合による発熱と、それにともなう低分子物質の脱離による減量と考えられる。

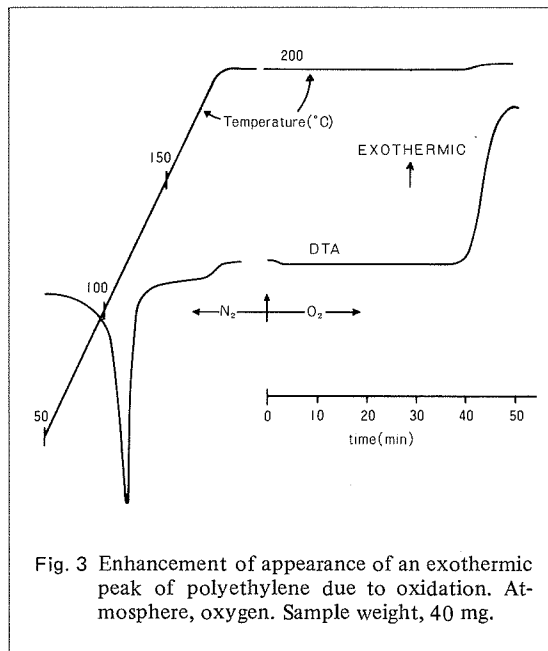


Fig. 3 Enhancement of appearance of an exothermic peak of polyethylene due to oxidation. Atmosphere, oxygen. Sample weight, 40 mg.

Fig. 4は、ふん囲気ガスを変えた場合のDTAのベースラインの変化を示している。ベースラインはふん囲

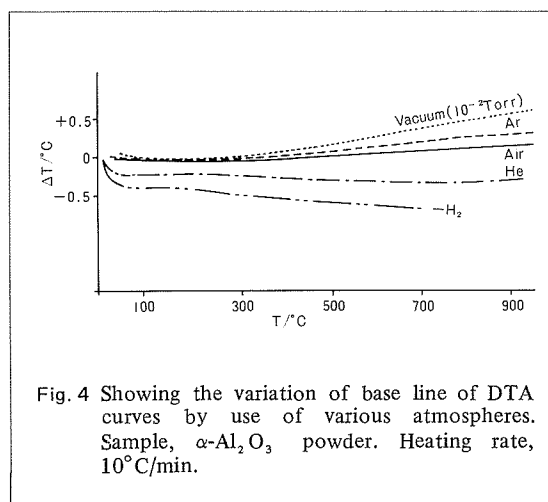


Fig. 4 Showing the variation of base line of DTA curves by use of various atmospheres. Sample, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder. Heating rate, 10°C/min.

気ガスの種類によって昇温開始時のずれや、傾きが異なる。この傾きの方向はふん囲気ガスの熱伝導に依存し、この装置の場合、空気より熱伝導の悪いふん囲気では発熱側へ、熱伝導の良いふん囲気では吸熱側へ移動している。このようにDTAのベースラインは、測定ふん囲気によって変化する。したがって、ベースラインは、測定ふん囲気ごとに確認することが好ましい。

Fig. 5は、空気中、窒素中、ヘリウム中でのTGのドリフト曲線である。空気中と窒素中のTGのドリフトは、同じ傾向を示しているが、質量の小さいヘリウムガスの場合は、減量側にドリフトしている。これはTGのド

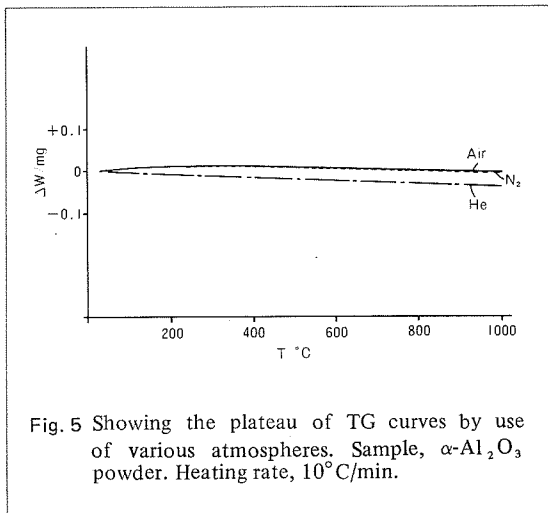


Fig. 5 Showing the plateau of TG curves by use of various atmospheres. Sample, α - Al_2O_3 powder. Heating rate, $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

リフトを発生する要素の一つである浮力の影響の差がでているものと推定される。このようにTG測定においても、用いるふん囲気ガスの種類ごとにTGドリフト量を少なくするよう、試料まわりの調整をする必要がある。

3. 静止ふん囲気と、動的ふん囲気

静止ふん囲気とは、外部から試料部へふん囲気ガスを流さないことをいう。動的ふん囲気とは、ふん囲気ガスを試料部に流すことをいい、試料の中を流すものと、試料の表面を流すものとがある。

一般に、静止ふん囲気中で分解反応がおこると、試料のまわりに分解ガスが滞留し、ふん囲気の組成が変わり²⁾ 反応は複雑な挙動を示す。したがって分解反応を静止ふん囲気で測定することは好ましくなく、再現性のよい正確な分解曲線を得るためには動的ふん囲気にしなければならない。次に具体例を示す。

Fig. 6はしゅう酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)の脱水と昇華過程のTG曲線で、試料部の構造から分解ガスの滞留を起こし、測定結果に差を生じた例である。曲線①は、ふん囲気ガスを試料の表面を通過するように流して測定した反応曲線で、脱水反応と昇華反応の単純なパターンを示している。曲線②は、試料部と天秤部の間のみが外気に通じている場合の反応曲線である。この場合、室温から約 190°C までの反応は①に比較して約 2°C 遅れているのみで大きな問題ではないが、 190°C から図中のBのような新たな反応があるような疑似変化を示していることに問題がある。曲線③は、試料を密閉した系の中においた静止ふん囲気中での反応曲線で、脱水反応、昇華反応とも高温側に大きく遅れを生じている。さらに昇華反応では矢印Aで示したような異常な増量が現われている。

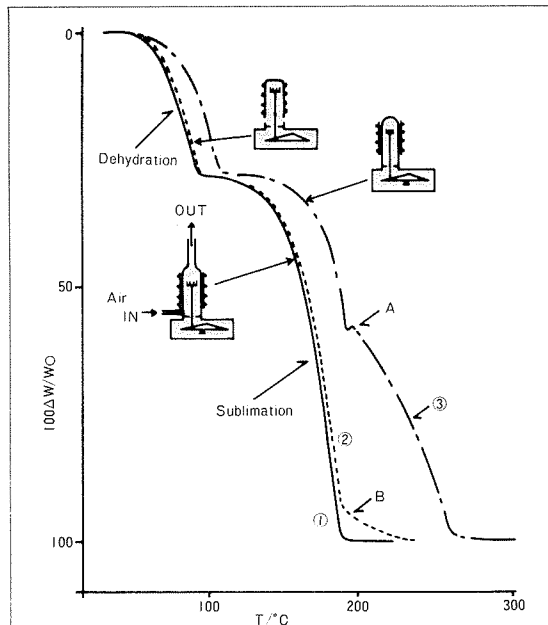


Fig. 6 Behavior of TG curves by the difference of enclosure construction around samples. It is recommended to use the flow type of construction. Sample, oxalic acid. Sample weight, 6.8 mg. Heating rate, $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Atmosphere, air.

以上のように、分解反応も測定する場合は、曲線①で明らかにふん囲気ガスが試料部を必ず通過する構造を用いることが必要である。

4. ふん囲気ガスの流量

試料部に流すガスの流量は、TG曲線のドリフトや分解温度に影響をあたえる。反応を正しく検出するためには、このガスの流量の影響を知り、この影響のもとでも少ない条件を選ぶ必要がある。以下ガスの流量による影響の具体例と測定上の注意点を示す。

4.1 ふん囲気ガスの流量と、TG曲線のドリフト

Fig. 7にふん囲気ガスの流量とTG曲線のドリフト量

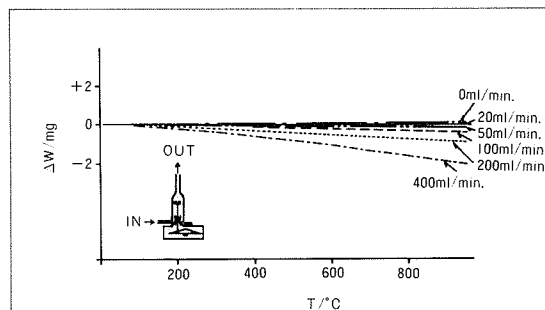


Fig. 7 Influence on TG plateaus by flow rates of an atmosphere (air).

の関係を示す。ここで用いた熱天秤は、図中に示した上皿天秤であり、空気を20ml/min流したときドリフトがないよう調整されたものである。図のTG曲線のドリフト量は、ガスの流量との間に一定の傾向を示し、ガスの流量が増えるに従って減量側にずれる。このときのドリフト量は900°Cにおいて、ガスの流量が20ml/minの変化に対し約0.1mgであった。一般にTG曲線のドリフトは、ふん囲気ガスの種類からくる浮力、昇温速度や炉の構造による試料周辺の温度分布からくる対流およびふん囲気ガスの流量に依存する。したがって、再現性のあるTG曲線を得るためには、ふん囲気ガスの種類と昇温速度を定めた上に、ふん囲気ガスの流量が常に一定になるように注意しなければならない。

4.2 ふん囲気ガスの流量と分解温度

試料の分解温度は、ふん囲気ガスの流量によって異なる値を示すことがある。

Fig. 8は、しゅう酸カルシウムの分解にともなうDTA

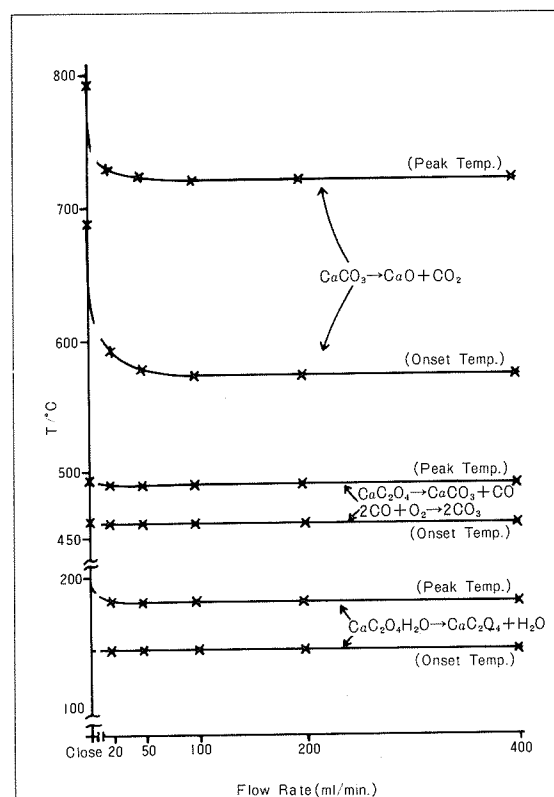


Fig. 8 The reaction temperatures are influenced by the flow rates of an atmosphere gas. The reaction of calcium oxalate are seen to appear at higher temperatures with the low flow rate of gas. The kind of reaction is illustrated in the figure. Sample weight, 10 mg. Heating rate, 10°C/min. Atmosphere, air.

曲線の立上り温度およびピークの頂点の温度と、ふん

囲気ガスの流量の関係を示したものである。この測定は、Fig. 7で示した試料部の構造を用い、試料量を約10mg、昇温速度を10°C/minで行なった。150°C附近の脱水反応と、460°C附近の一酸化炭素の脱離および燃焼による反応の立上り温度は、ガスの流量に関係なく一定な値を示す。しかしピークの頂点の温度は、ガスの流量が50ml/min以下になると高温側へずれる。さらに580°C附近から720°C附近にかけておこる脱炭酸ガスの場合の分解温度は、ガスの流量が100ml/min以下のとき、立上り温度、ピーク温度ともに高温側へずれる。特にガスを流さない密閉系の場合と、ガスを100ml/min以上に充分流した場合との立上り温度の差は115°Cもあり、ガスの流量により大きな影響を受けていることがわかる。このような分解温度のずれは、試料のまわりの分解ガスの分圧の影響によるもので、分解ガスの分圧が高まる程、分解温度は高温側へずれる。特に580°C附近からの脱炭酸ガスの場合、460°C附近の脱一酸化炭素の燃焼によって発生した炭酸ガスが試料の周囲にあるために、ふん囲気ガスの流量による影響が大きく現われるものと推定される。以上のように、分解反応を測定する場合は、Fig. 8のようなチェックを行こない分解ガスの影響の少ないふん囲気ガスの流量を決定しなければならない。

4.3 ふん囲気ガスの流量とピーク面積

DTAやDSCピークより求める分解反応の定量性は、転移反応に比べて精度が悪い。これは重量が減少することにより、ピークが乱れたり、基線が動いたり³⁾、ふん囲気ガスの流量によってピーク面積が変化したりするためである。

Fig. 9に、しゅう酸カルシウム18mgを用いて測定した分解反応のDTAのピーク面積と、ふん囲気ガスの流量の関係を示す。図中の×印は脱水、●印は脱一酸化炭素とそれに引き続いて起こる燃焼、△印は脱二酸化炭素を示している。脱水の場合、ピーク面積は、ふん囲気ガスの流量が少なくなるにしたがって大きくなる。ふん囲気ガスを20ml/min流したときのピーク面積は、200ml/min流したときより約10%大きい。これは、分解ガスの分圧による影響と考えられる。このピーク面積の差を小さくするためには、試料量を少なくするか、分解ガスの拡散が早く行なわれる試料部構造にする必要がある。

脱二酸化炭素のピーク面積は、±1.5%のバラツキの範囲内で一致しており、ふん囲気ガスの流量の影響を受けていない。

一方、一酸化炭素が脱離して空気中の酸素と反応する発熱ピークの面積は、ふん囲気ガスの流量に関係なく大きなバラツキを示している。これは分解して飛び

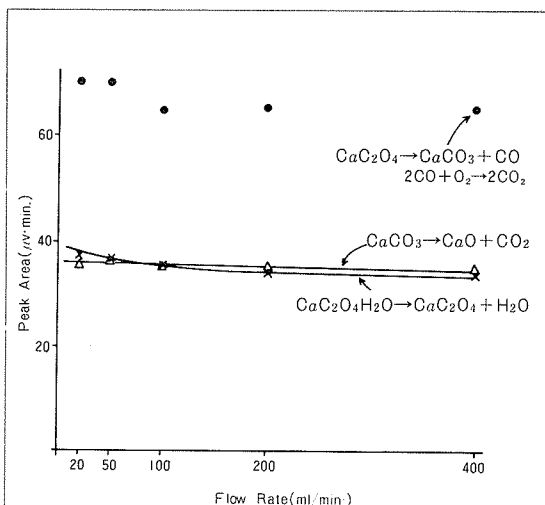


Fig. 9 Influence of flow rate of the atmosphere gas on peak areas of decomposition of sample. Especially, the reproducibility of peak areas is generally not attained in the case where gas generated from sample reacts with the atmosphere gas as seen by the ● mark. Sample, calcium oxalate. Sample weight, 18 mg. Heating rate, 10°C/min. Atmosphere, air.

出した一酸化炭素と空気中の酸素との反応が、必ずしもすべてセンサーと接触している試料部で起こるとは限らないためである。このように試料から発生したガスが試料部から離れて反応するような場合の定量測定は、バラツキが多く困難である。同じ酸化反応でも、反応が試料部で起こっている場合のピーク面積は、ふん囲気ガスの影響を受けず、定量性が優れている。この一例として、三酸化二アンチモンの酸化による発熱ピークの場合を Fig. 10 に示す。20ml/minから400ml

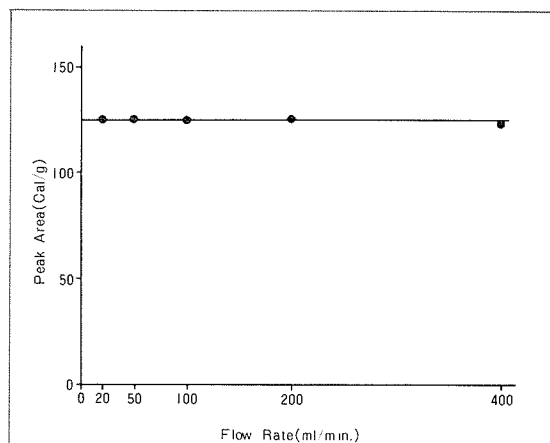


Fig. 10 Independence of the peak area of oxidation of Sb_2O_3 on the flow rate. In this case, there is no gas generation. Sample weight, 15 mg. Heating rate, 10°C/min. Atmosphere, air.

/minまでふん囲気ガスの流量が変化しても、ピーク面積は±1.2%の範囲内でよく一致している。以上に反応の種類によっては、ふん囲気ガスの流量がピーク面積に影響をあたえるものとあたえないものがある。したがって、ふん囲気ガスの流量がピーク面積に影響をあたえる可能性のある反応については、Fig. 9のような確認を行こなう必要がある。

5. 試料から発生したガスの除去の問題

分解反応を測定するときは試料から発生したガスを、迅速に確実に除去しなければならない。これは反応を正確に検出することと、測定結果を正しく解釈するために必要なことである。

試料から発生したガスの凝縮による影響について

試料から発生したガスの除去が不完全であると、データに異常現象が現われることがある。Fig. 11の矢印は、試料から大量に発生した水蒸気が、排気管の中で

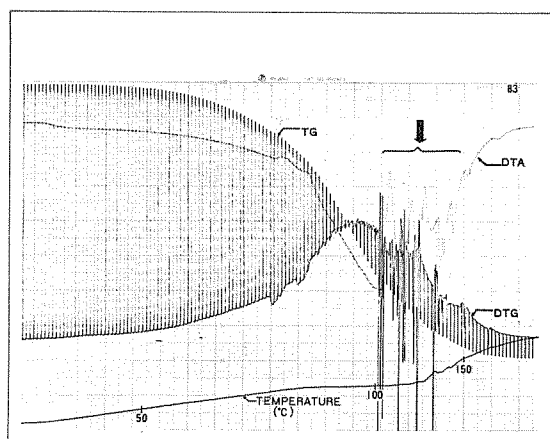


Fig. 11 An example of TG-DTA curve in the case where the sample (liver) extremely generates aqueous gas. The large number of spurious peaks of DTA curves appears.

水滴にもどり、試料部に圧力変動を与えた場合の異常なTG-DTA曲線である。Fig. 12の矢印は、昇華性の試料が、昇華後排気管の中で凝縮して生じた異常なDSCピークとTGの増量である。このように、いっけん試料の熱変化と間違う異常現象を検出することがあるので、分解ガスの除去には十分注意しなければならない。

上記の異常現象を防ぐには、分解ガスの排気管を加熱して、分解ガスが凝縮しないようにするか、電気炉内部の分解ガスが凝縮しない位置で排気管を切断すればよい。Fig. 12の点線は、こうして得られた正常なデータである。

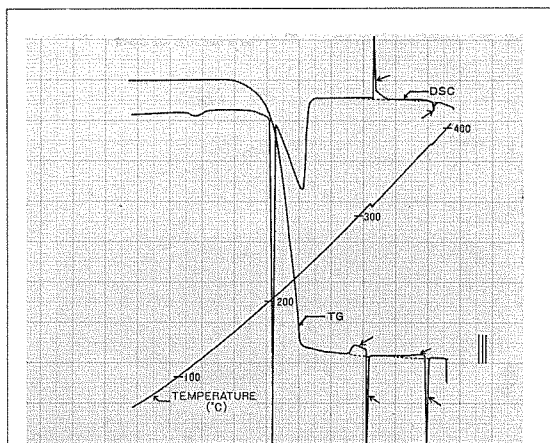


Fig.12 An example of spurious peaks(indicated by arrows) on TG-DSC curves. This phenomenon is caused by the reason that the narrow exhaust pipe is stopped up by the condensation of gas generated from the sample, on the pipe wall, and is forced open by the pressure rise of flow gas at higher temperature.

6. おわりに

以上、測定ふん囲気に関して注意すべき点を中心に、現状と、具体的な選択の方法について述べた。このことが今後の熱測定に少しでも役立てば幸いである。

参 考 文 献

- (1) 桃田道彦：理学電機ジャーナル 9 (1978), 23.
- (2) 大塚良平：熱測定 2 (1975), 79.
- (3) 三田達(神戸博太郎編)：“熱分析”
講談社(1975), 268.

新製品

X線構造解析システムRASAシリーズ

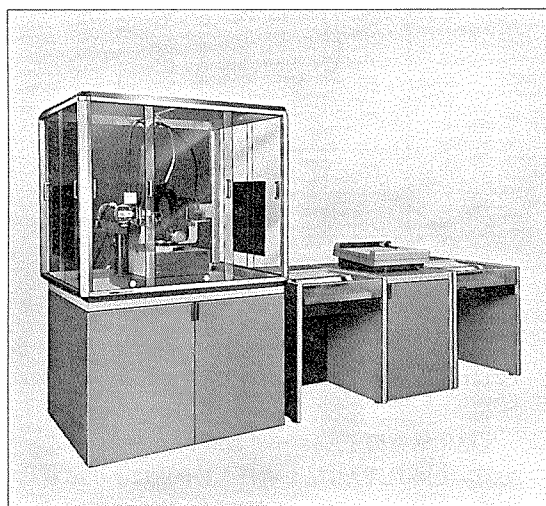
最近、単結晶の構造を知りたいという要求が、化学関係の研究者の間でも強くなって来ております。しかし、今までのシステムでは、次のような障害があり、十分に普及し得なかったと考えられる。

第一に、4軸形自動X線回折装置の操作が、やや複雑である。第二に、結晶に対する専門的な知識が、要求される。第三に、構造決定の為のデータ処理に、大形コンピュータが必要であり、自分の手元で自由に使える小形計算機に適したソフトウェアがない。

これらの障害を乗り越えるべく、新しく、X線構造解析システムを開発した。まず、4軸形自動X線回折装置においては、安価で、使い易いソフトウェアを持ち、測定の自動化を目標として、設計されている。

単結晶の測定は、長時間の連続運転が必要な為、極度に高い信頼性が必要とされるが、新製品では、さらに、全体を簡素化し、信頼性を上げる工夫が、行なわれている。特に、計算機とのインタフェース部分には、マイクロプロセッサを多数個使用し、ファームウェア化と、LSI化による信頼性を一段と高めた。

構造解析プログラムは、全て、大形計算機用に開発



され、すでに多くの使用実績を持っているプログラムをもとにして、その機能を損なうことなく、小形計算機用にプログラムコンバートしたものである。すなわち、MULTAN-74、自動ピークサーチ法、X-Yプロットによる図法で結晶構造の図示等、最新の解析手段を採用しています。

自動測定されてデータは、標準システムでは、フロッピーディスクに入り、構造解析プログラムで、処理