

- (13) Y. Takahashi, J. Nakamura: "Calculation of phase diagrams and Thermochemistry of Alloy Phases" P. 229, TMS-AIME, (1979).
- (14) 中村仁一: 東京大学博士論文 (1980)
- (15) R. Hultgren et al: "Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements." Amer. Soc. Metals, (1973)
- (16) N. W. Chase et al: J. Phys. Chem. Reference Data, 4 (1975), 1.
- (17) F. L. Oetting et al: "The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds, Part I" IAEA, (1976)
- (18) K. Clusius, W. Eichenauer: Z. Naturforsch., 11A (1956), 715.
- (19) T. B. Douglas, J. L. Dever: J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 4826.
- (20) C. A. Macleod: J. Chem. Soc. Faraday Trans., 69 (1976), 2026.
- (21) 高橋洋一・安積忠彦・菅野昌義: 第15回熱測定討論会にて報告 (昭和54年10月、於金沢)。
- (22) Y. S. Touloukian et al: "Thermophysical Properties of Matter, Vol 10" (1973)

技術ノート

熱分析の測定条件について その3 試料容器

桃田 道彦*

1. はじめに

測定条件の検討は装置を正しく利用し、正確で多くの情報を得るために欠くことのできない手段である。前二報¹⁾²⁾では試料の状態、昇温速度、ふん囲気について述べた。今回は測定可否に決定的な影響をあたえる試料容器について述べる。

試料容器の選択にあたって考慮すべき点は次の二項に大別できる。

- ①、試料容器の材質
- ②、試料容器の形状

以下これらの項目について、現状、考慮すべき点、選択の方法などについて検討する。

2. 試料容器の材質

試料容器の材質の選択には次の項目の検討が必要である。

- ①、使用する温度範囲で、熱的に中性でとけたり劣化したりしない。
- ②、試料や分解ガスと反応しない。
- ③、熱伝導が良い。

④、価格が安い。

Table. 1 に現在使用されている代表的試料容器についてまとめた。

2.1 試料容器の材質と使用温度範囲

試料容器の最も基本的な条件は熱的に中性で、耐熱性に優れていることである。現在広く利用されているアルミニウム製の容器は熱伝導がよく価格も安い、融点が659°Cと低い。このため500°C以上の温度まで測定するときは容器をとかさないうち注意が必要である。特に熱分析の場合、測定後の試料温度は電気炉の余熱のため若干上昇するので、融点ギリギリまでの使用はさけた方がよい。溶融石英(以下石英と表現する)の容器は1300°C位まで加熱できるが、くり返し使用していると結晶が成長しもろくなるため通常1100°C附近でとどめておくといよい。白金ロジウム(ロジウム10%、以下白金と表現する)容器とアルミナ容器は不活性ガスや空気中で1500°Cまで使用でき、耐熱性に関しては特に問題がない。

2.2 試料との反応

試料または試料から発生したガスが試料容器と反応する場合がある。試料容器にはこのような反応の起らない材質を選ばなければならない。

* 理学電機株式会社分析センター

材 質	融 点	使用可能 温 度	熱伝導率100°C (cal・cm ⁻¹ sec ⁻¹ deg ⁻¹)	備 考	価 格
アルミニウム	659°C	～ 600°C	0.54	1. 融点が低いため溶かさないよう注意 2. 水と反応して水酸化アルミニウムとなる 3. 価格が安いので使い捨て可	非常に安い
白金・ロジウム (ロジウム10%)	1820°C	～1500°C	0.072	1. 触媒反応に注意 2. 金属の融点測定は合金を生成するため使用不可 3. ハロゲンガス、金属蒸気と反応するので要注意 4. 還元ふん囲気でSiO ₂ と接触しての使用不可	最も高い
溶融石英	1883°C	～1100°C	0.0045	1. 金属容器より感度が悪い 2. アルミナより安いので使い捨てができる	アルミナより 安い
アルミナ	2313°C	～1500°C	0.072	1. 試料との反応が少なく、高温まで使用可能 2. 金属容器より感度が悪い	比較的高い
銀	9608°C	～ 900°C	1.0	1. 900°C附近までの温度範囲で使い捨てにする場合 白金より安い 2. ハロゲンガス、イオウ、硫化水素と反応する。	比較的安い
銅	1083°C	～ 800°C (不活性ガス中)	0.96	1. 不活性ふん囲気で使い捨てにする場合、白金、 銀よりも安い	安い

Table 1 Characteristics of some sample container materials.

2.2.1 白金容器の触媒作用

白金容器には触媒作用があり試料の測定結果に影響を与えることがある。Fig. 1はセルロースパウダーの

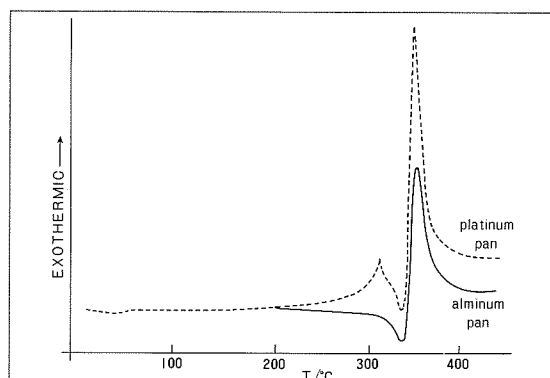


Fig. 1 DTA curves of cellulose powder obtained with platinum (-----) and with aluminum (————) pans. The exothermic peak at 310°C on DTA curve suggests catalysis by platinum pan. Sample weight, 5 mg. Heating rate 10 K/min. in air.

DTA曲線である。点線は新しい白金容器を用いて測定した場合、実線はアルミニウム容器を用いた場合である。310°C附近のシャープな発熱ピークは白金容器を用いた場合にのみ現われ、アルミニウム容器を用いた場合には現われない。またこの発熱ピークは白金容器のくり返し使用回数がふえるにしたがって小さくなる。よってこの現象は試料と白金容器の触媒作用によるものと考えられる。一般に白金は触媒作用が強く色々な試料と反応するので、測定前にじゅうぶん試料と白金の関係について調査することが大切である。このような触媒作用がある場合には白金以外の容器を用いなければならない。

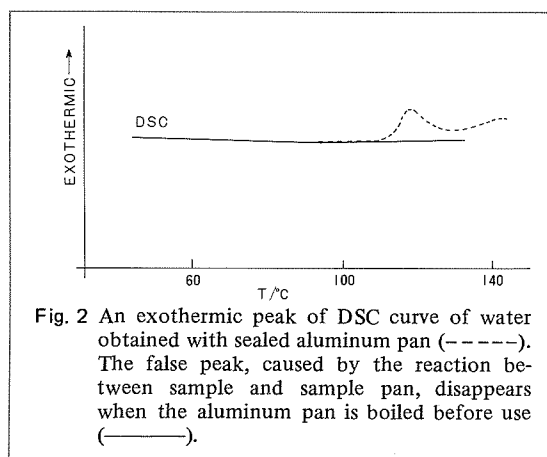


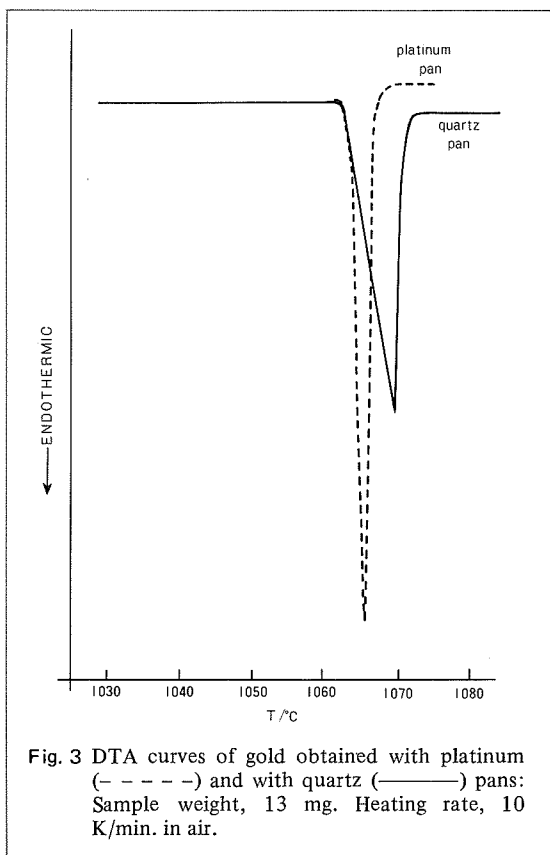
Fig. 2 An exothermic peak of DSC curve of water obtained with sealed aluminum pan (-----). The false peak, caused by the reaction between sample and sample pan, disappears when the aluminum pan is boiled before use (————).

2.2.2 化学反応

試料と試料容器の化学反応は疑似ピークとなりデータ解析を混乱させる。Fig. 2の点線は水溶液をアルミニウム製密封容器につめて測定した場合のDSC曲線である。この曲線の118°C附近の発熱ピークは、アルミニウムと水が反応して水酸化アルミニウムになったためのピークで、試料の熱変化ではない。水を含んだ試料を測定する場合は、試料容器を一度煮沸し密封する面をみがいて用いるか、あるいは銀製の容器を用いるとよい。Fig. 2の実線は一度煮沸した容器を用いて測定した場合のDSC曲線で、118°C附近の発熱ピークはない。このほか、白金容器とハロゲンガスや金属蒸気との反応、還元ガス中の石英容器の還元反応、銀容器とイオウやハロゲンガスとの反応など、試料容器は試料やふん囲気ガスと反応する場合が多い。試料容器を選択するときはこのような反応が起こらないよう吟味し、選択しなければならない。

2.2.3 合金の生成

白金容器を用いて金属を融点まで測定すると白金との合金を生成することがある。Fig. 3に純金の融点の



DTA曲線を示す。点線は白金ロジウム容器を用いた場合で、実線は石英容器を用いた場合である。白金容器の場合はピークが二段階になり、正確な試料の熱変化を表わしていない。また測定後、試料が試料容器から簡単に取りだされず、試料容器の再使用が不可能である。このように金属試料の融点測定は白金容器と合金を作る可能性がある。この場合は石英またはアルミナ製の容器を使用するとよい。

2.3 容器の熱伝導と測温精度および感度

試料容器の材質は熱伝導のよいものを選ばれる。こ

れは測温精度、分解能、ベースライン安定性などに優れているからである。

Table. 2は容器の熱伝導と測温精度の関係を示している。ここでは、熱伝導のよい白金容器と熱伝導のよくない石英容器を用いてDTAピークの立上り温度を比較した。昇温速度は10K/minと100K/minの二通りについて調べた。用いた試料はNBS-ICTA standard reference material 759, 760と純度99.999以上の金属である。試料容器はFig. 4の(a)の形状を用いた。容器の厚みは白金が0.1mm、石英が0.4mm、100°Cでの熱伝導率は白金が $0.072\text{cal}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{deg}^{-1}$ 、石英が $0.0045\text{cal}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{deg}^{-1}$ で石英の方が一桁以上よくない。試料は押し棒で試料容器の底面に強く押して詰めた。これは熱接触をよくし、測温誤差を防ぐためである。

通常使用する昇温速度10K/minで加熱した場合、測定されたDTAピークの立上り温度と文献値との差は2°C以内で、これは熱電対の誤差範囲内に等しい。また白金容器と石英容器で測定温度の差は $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 以内である。これは読み取りの誤差範囲内であり、熱伝導のよくない石英容器の使用でDTAピークの立上り温度が遅れることはない。通常用いる昇温速度での測温に関しては、白金と石英の材質による差はなく、どちらを用いてもよい。

一方100 K/minの速い速度で加熱した場合、測定値はいずれの容器を使用しても文献値より高温側にずれ、このずれは石英容器の方が大きい。また白金容器と石英容器で、その測定温度の差は最大で6.5°Cである。

このように試料容器の熱伝導の差による測定値のずれは、昇温速度が速い場合大きい。したがって速い速度で加熱するときは、測定する昇温速度と試料容器ごとに装置の温度補正を行なう必要がある。

容器の材質は検出感度にも影響を与える。Table. 3は無機物の転移ピークを白金容器と石英容器を用いて測定したときのDTAピークの高さを比較したものである。用いた試料量は約18mg、昇温速度は10K/minである。これによると石英容器を用いた場合は白金容器の場合に比べてピークの高さが小さく、約15~25%感度

試料	文献値 (°C)	昇温速度10K/minでの測定値(°C)			昇温速度100K/minでの測定値(°C)		
		白金容器	石英容器	差(石英-白金)	白金容器	石英容器	差(石英-白金)
In	156.7°C	156.1°C	156.3°C	0.2°C	157.0°C	157.5°C	0.5°C
KClO ₄	299 °C	299.7°C	299.9°C	0.2°C	302.0°C	304.6°C	2.6°C
SiO ₂	571 °C	571.1°C	571.0°C	-0.1°C	570.0°C	573.3°C	3.3°C
BaCO ₃	808 °C	808.0°C	808.2°C	0.2°C	813.2°C	817.2°C	4.0°C
SrCO ₃	928 °C	929.8°C	929.9°C	0.1°C	931.2°C	937.7°C	6.5°C
Au	1063 °C	1061.4°C	1061.3°C	-0.1°C	1062.1°C	1066.8°C	4.7°C

Table 2 Onset temperatures of transition vs sample containers.

試料	単位質量当りのピーク高さ (°C/mg)		低下率 (%)
	白金容器	石英容器	
KClO ₄	0.156	0.132	15.2
SiO ₂	0.025	0.022	12.9
BaCO ₃	0.078	0.066	14.6
SrCO ₃	0.091	0.067	25.5

Table 3 DTA peak height vs sample containers.

がさがっていることがわかる。

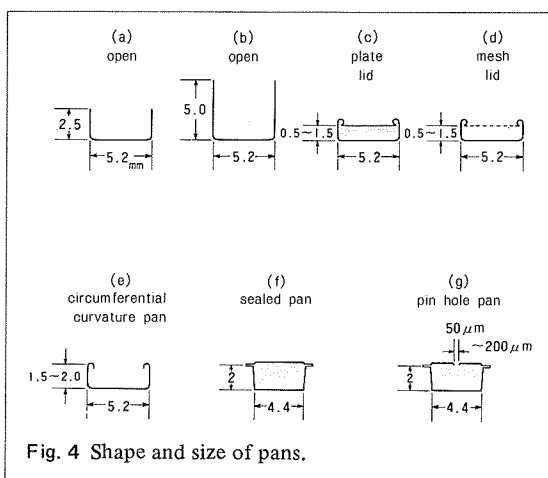
一般に、10K/minで昇温した場合、容器の材質は測温値には影響を与えないが、ピークの高さには影響を与えるので熱伝導のよい容器の方が有利であるといえる。

3. 試料容器の形状

試料容器の形状の工夫は新しい分野の測定を可能にし、熱分析の応用範囲を広げてきた。ここではこれらの容器の形状と、応用例を紹介する。Fig. 4は現在使用されている試料容器の形状と寸法である。

3.1 開放(Fig. 4のa、b)

Fig. 4の(a)は標準的な試料容器の形状で、分解や昇華



などのように重量変化のある試料を測定するのに適している。この場合は通常ふたをしないで用いる。試料は試料容器の底面に密着するよう詰める。これは試料内部の熱伝導をよくし、再現性、分解能、検出感度の向上などに役立つ。容器(b)は(a)より深くっており、試料量を増したいときや、発泡する試料を測定するとき用いると便利である。

3.2 パック(Fig. 4のc)

転移や結晶化のように試料に重量変化のない場合は、Fig. 4の(c)のように板状のふたをしてパックした容器を用いると良い。ふたをし、パックする理由は試料容器内の熱伝導をよくし、検出感度や測定の再現性を向上させるためである。

3.3 網ふた+パック(Fig. 4のd)

転移のような物理変化と分解のような化学変化の両方が含まれている試料を測定する場合は、試料内部の熱伝導をよくすることと、分解ガスをすみやかに容器の外へ出すことが必要条件となる。この両方を満すものがFig. 4の(d)の形状で、網ふたでふたをしパックした試料容器である。この形状は高分子の分解までの測定に良く用いられ³⁾ 測定の再現性の向上に役立っている。

またこの方法は繊維や海綿のようなふわふわした試料を測定するときにも有効である。

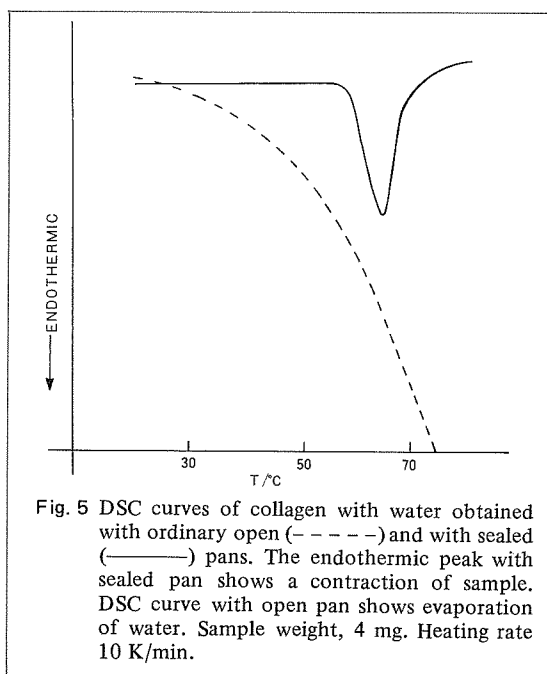
3.4 容器上部のふちを曲げる(Fig. 4のe)

熱測定の中には試料が融解し、容器の壁面を伝わって流れこぼれる場合がある。この場合は装置の測温部をよごし、破損するため普通の容器では測定できない。このような試料の測定を可能にするにはFig. 4の(e)のようにふちを曲げた容器を用いるとよい。これは普通の容器ではとけた試料がぬれ現象によって壁面を上り容器の外へ流れ出るが、上部を曲げた容器では、とけて上った試料が曲った所で内側へ戻るため容器の外へは流れ出ないものと考えられる。なおこの方法は100%完全ではないが、経験的に無機試料の90%以上は測定可能となる。

3.5 密封容器(Fig. 4のf)

密封容器は試料から発生したガスが容器の外へ飛び出さないよう容器内に密封しておくものである。したがって試料の蒸発や昇華をおさえた状態で熱変化を検出することができる。

Fig. 5はコラーゲンの熱水収縮の測定例である。普



普通の試料容器では水の大きな脱水ピークしか検出されないが、密封容器を用いると水の蒸発がおさえられるため熱水収縮の吸熱が明確に検出できる。

Fig. 6 はヘキサメチルベンゼンのDSC曲線である。

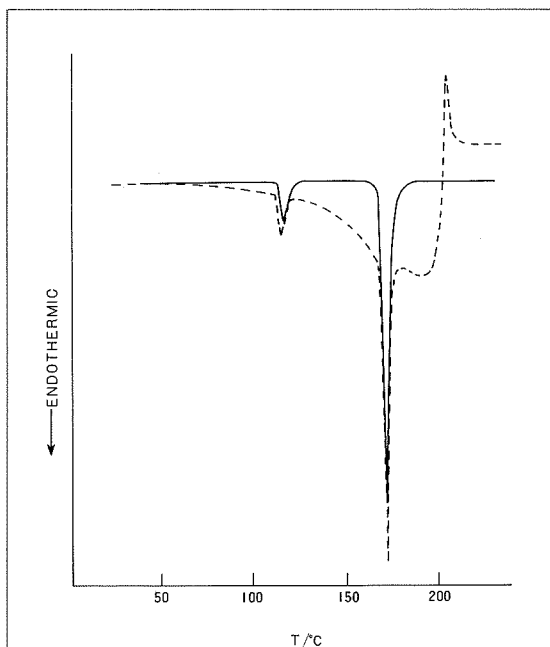


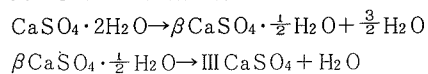
Fig. 6 DSC curves of hexamethylbenzene obtained with ordinary open (-----) and with sealed (——) pans. DSC peaks with the open pan show sublimation, transition, melting, evaporation and oxidation, while, DSC peaks with the sealed pan show transition and melting only. Sample weight, 4 mg. Heating rate 10 K/min. in air.

点線は普通の試料容器〔Fig. 4の(a)〕を用いた場合で、120°C附近の転移ピークの前から昇華が始まっている。170°C附近の融解ピークは昇華の吸熱ピークと重なり、ピークの立ち上がり温度や面積測定のためのベースラインの取り方が不明確になる。実線は密封容器を用いた場合で、昇華がおさえられベースラインのずれがない。このため転移や融解挙動が明確になり、測温や面積測定の精度が向上する。

このように密封容器は液体試料や、昇華性試料の熱挙動を捕えるために有効である。

3.6 ピンホール容器(Fig. 4のg)

密封容器にピンホールをあけて使用すると、試料から発生したガスの分圧が制御でき、接近した分解反応を分離することができる。この例をFig. 7のセッコウのTG-DSC曲線で示す。セッコウ中の2分子の結晶水は次のように二段階に分離する⁴⁾



図の点線は普通の試料容器〔Fig. 4の(a)〕を用いて測定した場合で、140°C附近に二つの反応が重なって現われている。実線は約0.5mmφのピンホールのあいた密封容器で測定したものである。この方法によると上記二つ

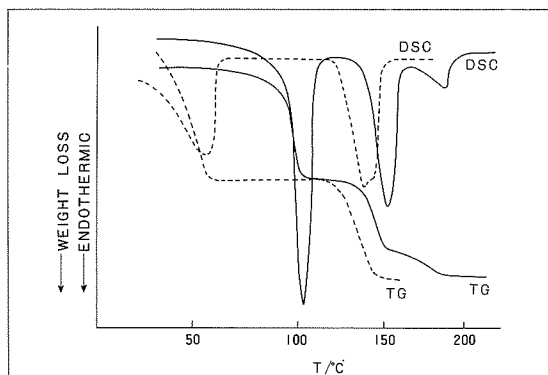


Fig. 7 TG-DSC curves of gypsum obtained with open (-----) and sealed (——) pans. Dehydration curves of water of crystallization with open pan shows a reaction like only one stage, while, with sealed pan it clearly shows reaction twice. Sample weight, 22 mg. Heating rate, 10 K/min. in air.

の反応が明確に分離し、正確な重量変化を測定することができる。

このようにピンホールをあけた密封容器は、接近した分解反応を分離、定量するときに有効である。

4. おわりに

熱分析の測定目的を正確に達成するためには試料容器が重要な役割を持つ。今後もより高压に耐える密封容器や、試料とふん囲気ガスとが反応しやすい容器など色々工夫され、新しい分野の測定が可能になるであろう。これらは機会があれば、別途報告する。

参 考 文 献

- (1) 桃田道彦：理学電機ジャーナル 9 No.1 (1978)19
- (2) 桃田道彦：理学電機ジャーナル 10 No.2 (1979)22
- (3) Yoshiaki Nakase, Isamu Kuriyama, Hiroyoshi Nishijima, Akira Odajima: Jpn. J. Appl. Phys 16 (1977), 1417
- (4) 荒井康夫：石膏と石灰 No.129 (1974), 22