

初心者のための熱分析

(3) DTA, DSCの金属, 無機化合物への応用

齋藤 安俊*, 小林久理真*

1. はじめに

熱分析(thermal analysis)とその語の始まりについては、神戸¹⁾による最近の解説においても明らかにされているが、従来、熱分析という言葉はかなり広い意味にも使われ、命名法には一定したものがないため、しばしば混乱を引き起こしていた。そこで、1965年の第1回国際熱分析会議を機に、熱分析における命名法(用語)に関する委員会が結成され、さらに1968年以降は国際熱分析連合(International Confederation for Thermal Analysis, ICTA)を中心に、種々の検討および提案がなされてきた。その結果、1977年京都で開催された第5回国際熱分析会議の際には修正案²⁾が提出されたが、それによると、熱分析は物質が制御された温度プログラムの下にあるとき、その物質、さらにはその反応生成物の物理的性質を温度の関数として測定する一群の技法を包括するものとして定義されている。

本講座では熱分析の中でも占くから使用され、最も普及していると考えられる DTA と、それから発展したともいえる DSC とをまず取り上げ、(1)では原理と測定法³⁾、(2)では高分子、液晶物質などへの応用⁴⁾について、それぞれ解説を行なってきた。今回の主題は金属および無機化合物への応用であるが、すでに原論文のほか、成書^{5,6)}、総説などでも多くが述べられているので、本稿では、歴史的発展の背景を示す論文や比較的最近の論文を紹介して、問題点を把握するための一助としたい。

2. DTA, DSCの基礎と ICTA

2.1 DTA (または DSC) 曲線

ICTAが提案した定義²⁾によると、DTA とは試料物質および基準物質(reference material)が制御された温度プログラムの下にあるとき、両物質間の温度差を温

度の関数として測定する技法を指している。またそれを記録したものは示差熱曲線(differential thermal curve)またはDTA曲線(DTA curve)であり、温度差(ΔT)を縦軸上に吸熱反応を下向きに、温度 T または時間 t を横軸上に左から右へ増加するようにとる。

いま同じ極性どうしを接続した2本の熱電対、すなわち示差熱電対の感熱部の一方を試料中に、また他方を基準物質中にそれぞれ挿入する。両物質を同時に同じ条件で加熱または冷却する場合、試料にエネルギーの出入りを伴う状態変化がなければ、基準物質との間には温度差はないか、あるいはほぼ一定のままであるが、試料に何らかの熱変化が起けると温度差を生じ、Fig.1 のように DTA 曲線上ではピークとなって現われる。このような単一の DTA ピークの各部分については ICTA がつぎのように定義²⁾している。

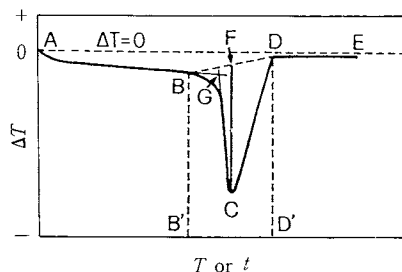


Fig. 1 Formalized DTA curve.²⁾

基線(base line): 図の AB および DE 部分に相当し、DTA 曲線で ΔT がほとんど零の部分という。

ピーク(peak): 図の BCD で、基線から離れ、その後基線に戻るまでの DTA 曲線部分を指す。

ピーク幅(peak width): 図の B'D' で、基線を離れ、またそれに戻る点の間の時間、または温度間隔をいう。

ピーク高さ(peak height): 図の CF を指し、内挿した基線 BD とピーク先端 C の間で、時間または温度軸に垂直な距離である。

ピーク面積(peak area): 図の BCDB で、ピークと内挿基線とに囲まれた領域の面積である。

外挿開始点(extrapolated onset): 図の G 点で、ピークの立ち上がり部分 BC の最大傾斜の点で引いた接線と

* 東京工業大学工業材料研究所: 横浜市緑区長津田町 4259 〒227

Yasutoshi Saito, Kurima Kobayashi; Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 227, Japan

外挿基線BGとの交点を指す。

そのほか, 吸熱ピークは試料の温度が基準物質の温度以下に低下し, ΔT が負のときのピークであり, 発熱ピークはその逆である。また多重ピーク系では, 単一ピークの重なり合いから肩や極大・極小が現われることがある。

DTAとDSCとは基本的には共通した構造をもつが, 原理³⁾からも明らかなように, DTAは試料と基準物質の間の温度差を, またDSCはその温度差を零にするに要する熱量をそれぞれ温度に対して記録する。したがって得られる両曲線の形状は類似しており, DSC曲線も上記のDTA曲線の場合と同様に取り扱うことができる。

2.2 温度標準物質

熱分析法は多種多様にわたり, 装置は市販品, 自作品と種々の型のものが用いられている。したがって, 得られるDTA曲線より, 目的とする物理的・化学的效果を明らかにするには, 構造上および操作上入ってくる効果を区別する必要がある。そこでICTAの標準委員会*¹⁾を中心にして, 各種の装置を比較し, 校正するための温度標準が検討された。DTA装置には融解試料を保持できないものもあるので, 温度標準としては固相の1次転移を利用することにして, NBSとの協力の下にDTA温度標準物質(NBS-ICTA Certified Reference Materials)が発売されている²⁾。これらは低温用のものを含めて, Table 1に示す4セットである。

DSCや定量DTAのための熱量校正用にもこのような標準物質が用いられることになるが, 後に述べるように, 転移の過程や熱量が熱履歴に依存して変化する物質もあるので, それらの点に注意しなければならない。

Table 1 NBS-ICTA certified reference materials.²⁾

GM - 757 180K to 330K	GM - 758 125 - 435°C	GM - 759 295 - 575°C	GM - 760 570 - 940°C
1, 2 Dichloroethane (melting)	Potassium nitrate	Potassium perchlorate	Quartz
Cyclohexane (transition, melting)	Indium	Silver sulphate	Potassium sulphate
Phenyl Ether (melting)	Tin	Quartz	Potassium chromate
o-Terphenyl (melting)	Potassium perchlorate	Potassium sulphate	Barium carbonate
	Silver sulphate	Potassium chromate	Strontium carbonate

*1 標準化については, 神戸博太郎, 熱測定, 2, 85 (1975)参照のこと。

3. 金属への応用

3.1 DTAによる研究の発展

DTAの基本的概念は1887年Le Chatelier⁷⁾によって初めて導入されたが, その後Roberts-Austen⁸⁾はFig. 2に示すような示差熱電対を用いた本格的DTA装置を考案し, 鋼や鉄の融点, 変態点を中心に, Fe-C系に関する詳細な研究を行なった。試料Bと基準物質Cとは同一炉内の均一温度分布領域に置かれ, 加熱または冷却中の両者の温度差などが熱電対A, A₁, 検流計G₁, G₂により測定される。基準物質としてはPt-Cuまたは焼成粘土を用いている。微小な熱変化を検出するためには, 試料と基準物質が外界の影響をできるだけ同一条件で受けることが必要であるが, Hoyt⁹⁾は物質を25%Ni鋼製の試料容器の中に入れ, 背中合わせに対称的に配置している。

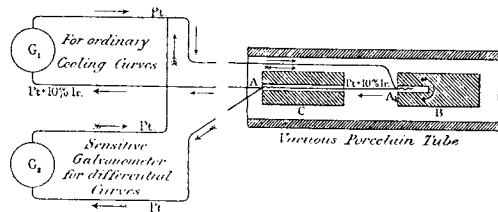
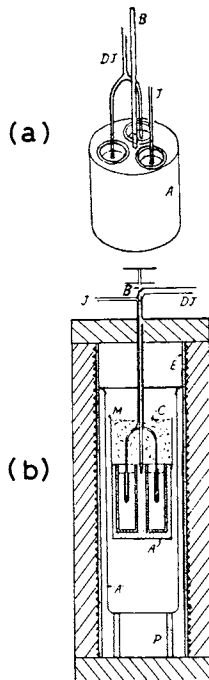


Fig. 2 DTA apparatus of Roberts-Austen.⁸⁾

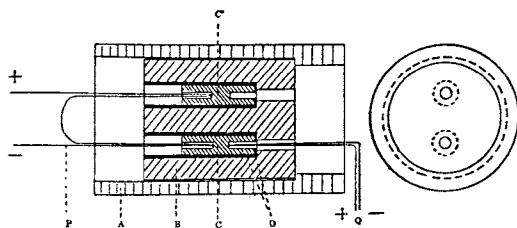
我が国では1928年, 故本多光太郎博士の指導の下に, 佐藤¹⁰⁾が初めてFig. 3に示すDTA装置を用い, 焼入炭素鋼の焼戻過程を研究した。試料容器は直径26mm, 高さ30mmの銀製円柱で, 図(a)に示すように, 中心より等距離に各 $2\pi/3$ rad間隔で, 直径9mm, 深さ27mmの3個の孔がけられており, そこに1個の試料と2個の基準物質を挿入する。両物質とも導電性が良いので,

孔壁との間は雲母により絶縁するが, 873K以上では雲母が脱水して絶縁不良になるので, 後にドイツ製陶管にするなど苦心したという。基準物質には試料と同材質の焼なまし鋼を用い, 1個は測温用として熱電対Jを, 他の1個はDTA用として示差熱電対DJをとりつけてある。図(b)には加熱炉E内の配置を示すが, 温度勾配をできるだけ一様にするため, 試料容器Aは純銀製の均熱筒A'で囲まれている。

Fig. 3 DTA apparatus of Sato.¹⁰⁾

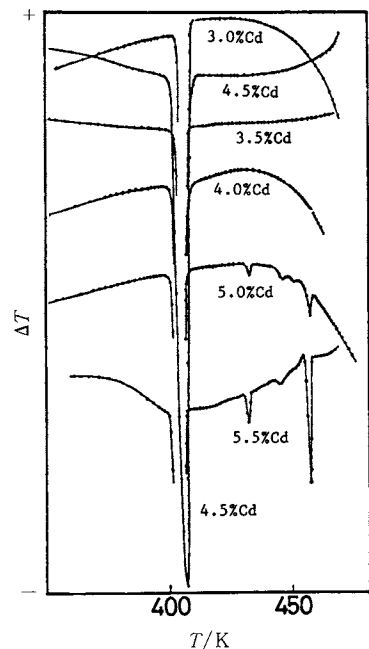
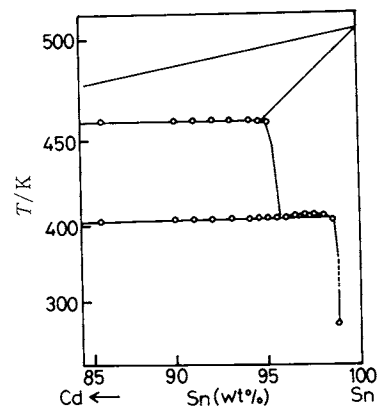
る。Mは雲母板の環状障壁で内部には石綿Cを軽く充填して、加熱が内の気流が示差熱電対の両接点に直接触れるのを防止している。DTAにおいて微小な熱変化を明確に知るには、基線が水平線に近い平滑線でないといけないが、試料と基準物質に同形同大の純銀製円柱を用いたブランク試験では、約873 Kまでは $\pm 5 \mu\text{V}$ 程度の示差熱電対起電力が観測されたにすぎない。

ついで松山¹¹⁾が用いたDTA装置をFig. 4に示すが、Aは外径39mm、長さ100mmの銅製円筒、Bは直径30mm、長さ40mmの純銀の円筒状試料容器、そしてC、C'はBの中に入れた試料と基準物質で、直径9mm、長さ23mmである。両物質の中央には直径約2mm、深さ9mmの穴が両底面よりあけられており、そこには示差熱電対Pと測温用熱電対Qを挿入する。Dは薄い円筒形雲母板の電気絶縁物である。基準物質を純Cdとして、

Fig. 4 Sample holder assembly of Matsuyama.¹¹⁾

Sn-Cd系の合金を1.5 K/minの速度で冷却したときのDTA曲線の一部をFig. 5に示す。403 K付近のピークは共析反応に、またCd量の増加とともに現われる約453 Kのピークは共晶反応にそれぞれ対応している。松山はこのDTAを主としてそれにX線回折、さらに電気抵抗、熱膨張などの測定を併用して、Fig. 6に示すようなSn側のCd-Sn系状態図を作製した。共析点組成は43% Cdと決定されたが、DTA曲線では4.5% Cd合金が最大のピークを示す。

DTAの感度を向上するために、佐藤、松山ともに試

Fig. 5 Typical DTA curves of Cd-Sn alloys.¹¹⁾Fig. 6 A portion of Cd-Sn phase diagram derived by DTA.¹¹⁾

料容器の形状と配置のほか、実験上種々の工夫を行なっている。示差熱電対にはできるだけ熱起電力の大きいものを用いたが、60Au・40Pd-90Pt・10RhはPt-Pt・Rhの約6倍の値を示す。熱電対はできるだけ細い線を使用し、接点を小さくして、熱電対を伝わって出入りする熱量を小さくすることも必要である。示差熱電対の起電力は、現在では高性能の電位計で測定し、またレコーダーで連続的に記録しているが、古くは電圧感度 10^{-7} V 程度の反照電流計が用いられ、松山¹¹⁾は前出の熱電対と組み合わせて、1/2350 Kの温度差が読み取り可能な感度を得ている。

DTAによる合金の相変態の研究は現在でも行なわれており、例えばLuthyおよびTissot¹²⁾は72% Au-10.1% Cu-14% Ag-3% Ptおよび72% Au-15% Cu-8% Agを主とする2種類の歯科用合金について、規則-不規則転移を含む二つの相変態ピークを検出している。

3.2 DSCによる研究

DTAは電気抵抗測定法などと併用すると、金属材料における変態や析出の研究、状態図の決定などにきわめて有効な実験手段であり、前述のように古くから用いられてきた。しかしながら、上記各種現象の機構をより明確にするためには、熱量測定可能な熱分析法が必要になってきた。本来、そのような目的に最も適するのは断熱型カロリメーターであり、Al合金の析出現象が起こる温度、それに伴うエネルギー変化、反応速度の研究などにも用いられてきたが¹³⁾、取り扱いが比較的簡便で、DTAより定量性に富む点から、最近ではDSCの使用が多い。

Clarebroughら¹⁴⁾はFig.7に示すようなDSC装置を作り、加工した金属の蓄積エネルギーに関する研究を行なった。冷間加工した試料 A_1 と基準物質(焼なまし材) A_2 は各相互間および周囲との間の熱移動を小さくするため真空断熱容器Dに入れ、両者を内部ヒーター K_1 、 K_2 により一定速度(6 K/min)で加熱する。試料、基準物質および断熱容器の温度をそれぞれ熱電対 T_1 、 T_2 および T_3 で検出し、三者が同一温度になるように内部ヒーターの電流を制御する。ヒーターの入力差 ΔP は電力計によって測定し、蓄積エネルギーの解放量を温度の関数として求める。冷間加工(ねじり変形)したNiについての測定結果¹⁵⁾をFig.8に示すが、回復と再結晶に伴うエネルギー放出がピークとなって観測されている。

最近では国の内外で市販のDSC装置が広く用いられ、Al合金の時効硬化における析出過程の研究も盛んに行なわれている。例えば、堀および平野¹⁶⁾はAl-Zn合金(20~80 wt % Zn)の時効におけるG.P.ゾーンの溶解度線と析出過程を研究したが、試料は直径5mm、厚さ約5mmの円板状であり、基準物質にはほぼ同じ形状と重

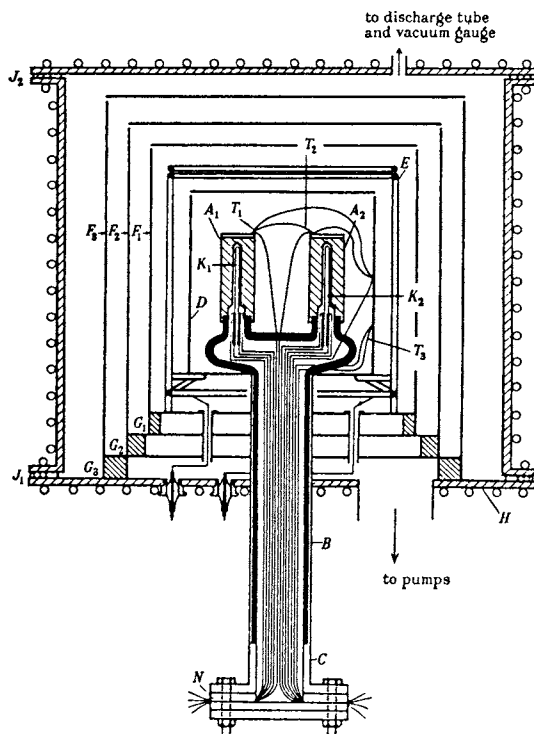


Fig. 7 DSC apparatus of Clarebrough et al.¹⁴⁾

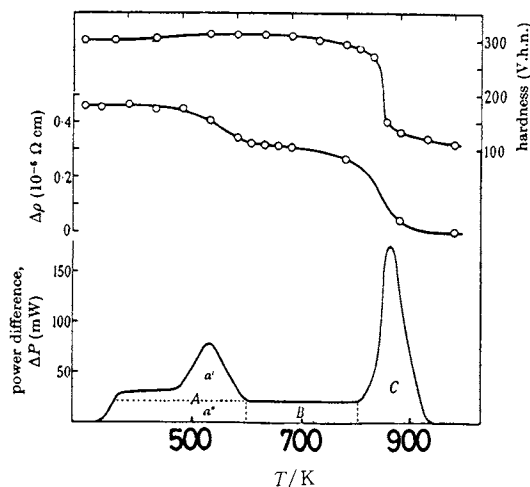


Fig. 8 Power difference (ΔP) in DSC, increment resistivity ($\Delta \rho$), and hardness (V.h.n.) for specimens of nickel deformed in torsion to $nd/1=2.34$.¹⁵⁾

量の純Alを用いている。加熱速度は3 K/minであり、また検出可能な熱量変化の最小限度は約 $42 \mu\text{J/s}$ であるとしている。得られたDSC曲線では、安定相 β の析出による473 K以下の大きな発熱に続いて、 β 相の溶体化、 $\alpha \rightarrow \beta$ 変態(約563 K)および α 相の溶解による吸熱が順

次観測されている。なお、基線は 673 K 以上では析出も析出相の溶解も起こらないとして、高温側の直線部分を低温側に延長して引いている。

Varhegyi ら¹⁷⁾は種々の熱処理を受けた Al-Zn-Mg 合金の析出過程を研究したが、試料は直径 6 mm、厚さ 1.5 mm の円板状で、基準物質は同様の 99.999% 高純度 Al である。析出粒子の溶解を確かめるため、加熱速度はできるだけ大きくして、40 および 80 K/min で吸熱ピークを観測している。試料の厚さが薄く、反応熱が小さく、また Al 合金の熱伝導性が良いことなどから、試料内の熱のおくれや温度勾配が問題になるおそれはないという。DSC ピークは 1.5~0.45 mm の間の試料厚さによってはほとんど影響されず、試料の組成と熱処理に依存する。

近年、大きく注目されている非晶質金属の構造安定性を知るには、結晶化の過程、その速度論や非平衡相構造の解明などが重要であるが、DSC を含む種々の手段による研究が精力的に進められている。一例を挙げると、増本ら¹⁸⁾は $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ 、 $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$ および $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ の非晶質合金を遠心または圧延急冷装置により、厚さ 30~40 μm 、幅 1~2 mm のリボン状試料に作製し、約 20 mg を用いて、加熱 DSC 曲線を求めている。基準物質は Ag または Al、加熱速度は 5 K/min である。結果を Fig. 9 に示すが、Fe 系と Co 系における低温側の発熱ピークはそれぞれ体心立方構造および稠密六方構造をもつ準安定相-I (MS-I) の析出に対応し、高温側のピークは残りの非晶質相から MS-I とは結晶構造を異にする準安定相-II (MS-II) の析出による。一方、Ni 系合金では面心立方構造を有する MS-I 相の量が少なく、しかもこの相と MS-II 相との析出開始温度の差が小さいので、一つのピークのみ観測されたものと考えられている。

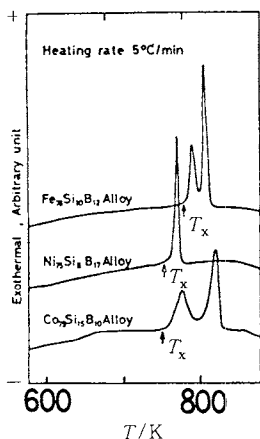


Fig. 9 DSC curves of $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$, $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$ and $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ amorphous alloys.¹⁸⁾

したがって、これらの合金における低温側ピークの開始点は結晶化温度(T_x)とみなすことができるという。

4. 無機化合物への応用

4.1 状態図と相関係

3.1 では古く行なわれた Cd-Sn 系合金の例に触れたが、DTA は合金、無機化合物を問わず、状態図の作製に用いられる。仮想的な 2 成分系状態図について、種々の組成をもつ物質の DTA (または DSC) 曲線の形状を示すと Fig. 10¹⁹⁾ のようになる。大坪²⁰⁾は無機化合物を対象として、DTA で検出できる転移の特長、ならびに転移と融解を含む相図(状態図)と DTA ピークの関係について、具体例を挙げながら詳細に解説している。

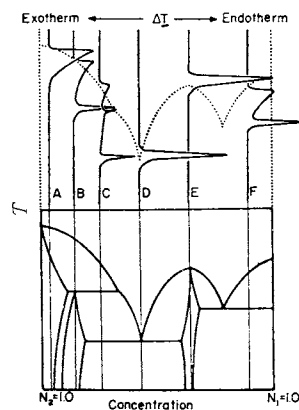


Fig. 10 DSC curves taken on heating as a function of composition. Hypothetical two-component system of the phase diagram illustrated in the bottom half of the figure. A: Solid solution. B: Peritecticum. C: Composition between peritecticum and eutecticum. D: Eutecticum. E: Compound. F: Composition between eutecticum and pure component.⁹⁾

2 種類以上の物質間に固溶体または混晶と呼ばれる均一固相が形成されることは多く認められているが、そのときの反応や生成した固溶体の熱変化を知ることが重要である。近藤ら²¹⁾はフッ素金雲母 [$\text{KMg}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$] と四ケイ素雲母 [$\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$] との系が完全固溶体を形成することを確認したが、種々の雲母固溶体の DTA 曲線を Fig. 11 に示す。従来フッ素など揮発性物質を含む場合には DTA の利用は困難とされてきたが、200 メッシュ以下の粉末にした合成試料数 10 mg を円筒形の白金をつば (3 mm ϕ $\times$ 5~10 mm) に充填し、上部を密封することにより揮散を防止している。図において、冷却の際の結晶化に伴う発熱ピークは、固溶体すべてについて

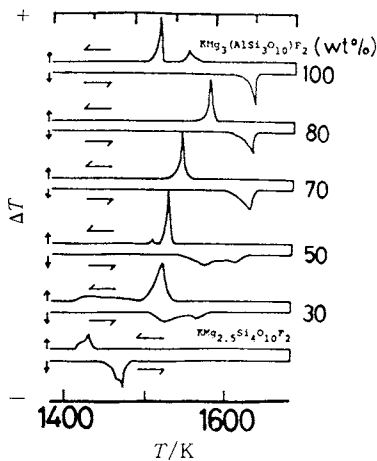


Fig. 11 DTA curves of $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$ - $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ system.²¹⁾ Heating and cooling rates: 2.5 K/min.

一つの鋭いピークとして現われており、ピーク終了温度は四ケイ素雲母組成に近づくほど低下している。

つぎに、 ZrO_2 は3種の多形を有するが、単斜晶系 $\leftrightarrow$ 正方晶系のマルテンサイト型転移は、1300~1500 Kの範囲にわたって大きなヒステリシスを示す。この転移は ZrO_2 - HfO_2 系固溶体全域にわたっても観測されるが、DTAによる転移温度は HfO_2 固溶量とともにFig. 12のように変化し、ヒステリシス幅は HfO_2 側に向かうとともに減少する²²⁾。このように固溶体形成によって両端成分が相互に影響を受ける転移は対応転移²⁰⁾と呼ばれている。固溶体が形成して原子の配列が変化し、構造を支えるエネルギーが変われば、転移エネルギー、したがって転移温度に影響が現われることが考えられる。

金属・合金の場合と異なり、酸化物の相平衡や状態図

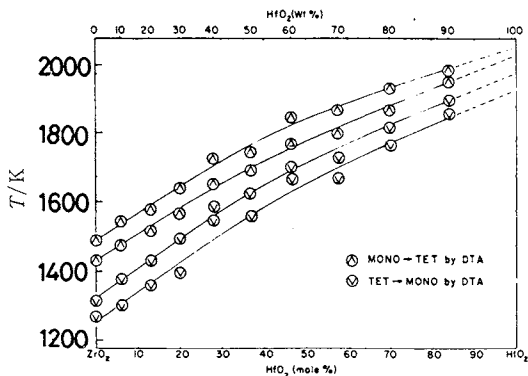


Fig. 12 Monoclinic-tetragonal transformation in the ZrO_2 - HfO_2 system by DTA.²²⁾ Heating and cooling rates: 3 K/min.

を厳密に取り扱うには、温度 T のほか酸素圧 P_{O_2} も独立変数として考慮する必要がある。木越²³⁾は UO_2 - U_3O_8 系状態図を作製するにあたり、 U_3O_8 の解離圧をDTAによって求めている。 U_3O_8 を試料、また α - Al_2O_3 を基準物質として、それぞれステンレス鋼製ホルダーにかけた2個の孔に入れ、全体を石英製反応管に収める。管内の P_{O_2} を101.325 kPa以下の任意の値に保持し、10 K/minの速度で加熱してDTA曲線を求めたが、予め石英の $\alpha \leftrightarrow \beta$ 変態点と MnO_2 の解離点が同一条件下のDTAピークと良く対応することを確認してあるので、 U_3O_8 でも解離圧の測定が可能である。すなわち、種々の P_{O_2} 下におけるピークの立ち上がり点は

$$\frac{8}{5} \text{U}_3\text{O}_8 = \frac{6}{5} \text{U}_4\text{O}_9 + \text{O}_2 \quad (1)$$

で示される U_3O_8 の解離の開始温度に相当する。得られた結果をFig. 13に示すが、 P_{O_2} の対数と温度の逆数との間は直線関係で表わされる。

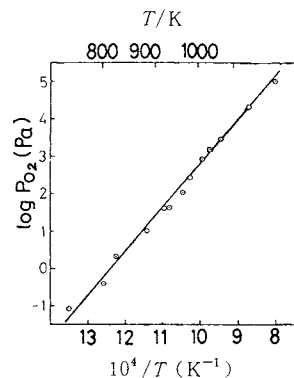


Fig. 13 Dissociation pressure of U_3O_8 as a function of temperature.²³⁾

そのほか、Alcock²⁴⁾はCo, Cu, NiおよびFeの各硫酸塩および塩基性硫酸塩の標準生成自由エネルギーを1023~1223 Kで決定したが、 SO_3 ポテンシャルを制御した SO_2 - O_2 - SO_3 混合ガスと固相とを平衡させ、反応開始点をDTAおよびTGで検出して解離圧を求めている。

4.2 DTAによる転移熱、反応熱の測定

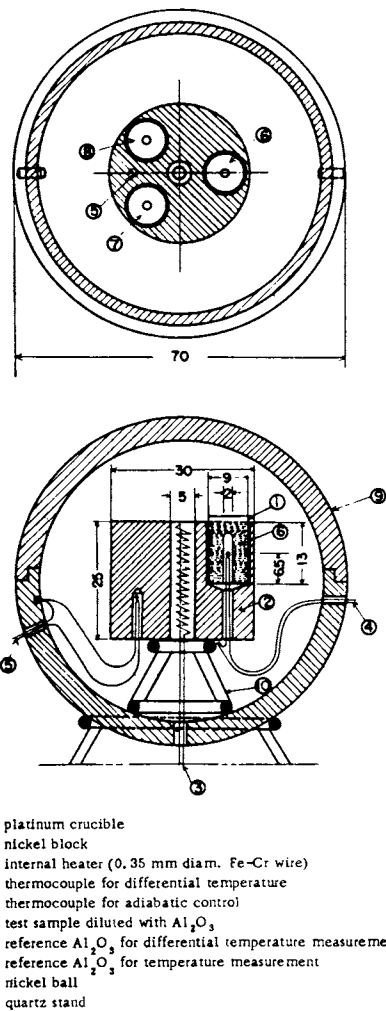
DSCのピーク面積は、原理的には転移や融解の潜熱、反応熱などに比例するが、DTAでは本質的に事情が異なってくる。すなわち、DTAは試料と基準物質の温度差を測定しているので、試料への熱流量、したがって試料側の温度勾配がピークとなって現われる。装置内の熱の流れを理論的に解析し、転移熱または反応熱を ΔH 、転移または反応を行なう試料の量を M 、そしてピーク面積を A とすると、それらの間には

$$\Delta H \cdot M = K_s \cdot A \quad (2)$$

の関係が成立するとして、 ΔH 既知の物質により装置定数と呼ばれる比例定数 K_s を求め、ピーク面積から熱量測定を行なう試みも多くなされている。これに対しては強い批判もあり、種々の議論がなされているが、詳細については小沢²⁶⁾の解説を参照されたい。

また小沢²⁶⁾によると、試料内の温度勾配は熱流量によってと同時に試料の見かけの熱伝導度によっても変化する。そこで、試料の潜熱や反応熱が等しくても、熱電対の位置や測定条件によっては、試料の種類や充填状態による見かけの熱伝導度の変化により、温度勾配、したがってピーク面積も変化することになる。その結果、 K_s は一定値ではなく、(2)式の比例関係は成立しなくなる。さらに、転移や反応の前後では、それぞれの物質の比熱容量や熱伝導度が異なるので、ピーク前後の基線に不連続を生じて、ピーク面積の正確な決定を困難にする。同時に、比熱容量を一定と仮定して導出された(2)式は成り立たない。

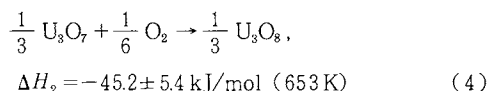
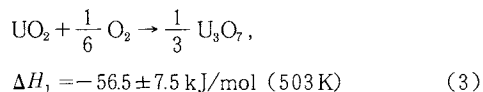
このようにDTAによる熱量測定には種々の問題があるが、 ΔH 既知の校正物質として、転移または反応が起こる温度、熱伝導度、比熱容量などが試料のそれらにできるだけ近いものを選び、条件を変えて K_s の値を綿密に求めれば、かなりの精度で熱量を測定することも可能と思われる。Mukaibo (向坊)ら²⁶⁾は Fig. 14 に示すようなDTA装置を用いて、 $\text{UO}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ の2段階酸化の反応熱 ΔH を求めた。試料、そして基準物質と測温のための $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ はそれぞれ白金容器に入れ、試料ホルダーである円柱状Niブロックの孔に配置される。この装置では断熱加熱が行なわれ、試料ホルダーは内部ヒーターにより、それを囲むNi球とを同温度に保持しながら、一定速度(5 K/min)で加熱される。熱電対は直径0.35 mmのアルメル・クロメル線で、白金容器の下からの凹みに挿入される。熱量校正には $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の脱水、ならびに PbCO_3 と CdCO_3 の分解を利用し、これらを粉碎後、 Al_2O_3 と均一に混合して5~30 wt %に希釈し、容積を 0.647 cm^3 として測定に供した。試料の UO_2 を含む各物質について得られた代表的DTA曲線を Fig. 15 に示す。5回繰り返しの平均値をとった各DTAピークの面積と反応前の試料重量との間には Fig. 16 に示す一直線関係が得られる。校正物質については、その傾斜と文献による既知熱量値から(2)式における K_s 、またはMukaiboらが単位反応熱量あたりのピーク面積で表わした感度 K を求めることができる。こうしてきめられた K の値をピーク温度に対して図示すると Fig. 17 のようになり、かなりのばらつきはあるが、温度の上昇とともに K は低下する傾向にあり、それは熱伝



- (1) platinum crucible
- (2) nickel block
- (3) internal heater (0.35 mm diam. Fe-Cr wire)
- (4) thermocouple for differential temperature
- (5) thermocouple for adiabatic control
- (6) test sample diluted with Al_2O_3
- (7) reference Al_2O_3 for differential temperature measurement
- (8) reference Al_2O_3 for temperature measurement
- (9) nickel ball
- (10) quartz stand

Fig. 14 Details of sample arrangement in DTA measurement.²⁶⁾

導度の温度依存性(点線)によるものと思われる。 UO_2 の2段階の酸化については、各ピーク温度における K の値を Fig. 17 で求め、Fig. 16 の関係より、反応熱 ΔH_1 、 ΔH_2 をつぎのように決定した。



これらの反応熱は同時に断熱型カロリーメーターによって得られた値、 $\Delta H_1 = -53.1 \pm 3.3 \text{ kJ/mol}$ および $\Delta H_2 = -45.2 \pm 2.9 \text{ kJ/mol}$ に良く一致している。

ところで、従来の多試料型DTAでは熱電対が試料の

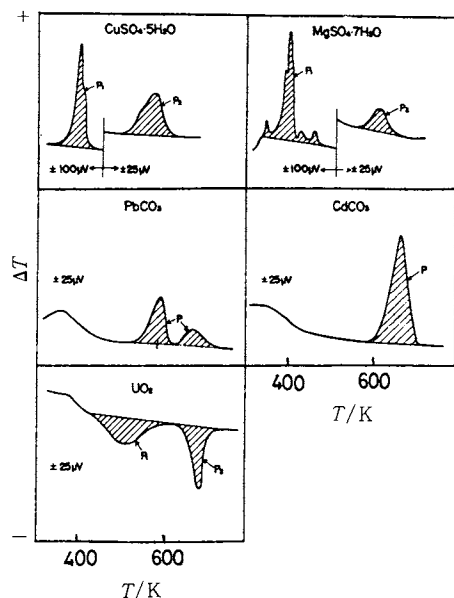


Fig. 15 DTA curves for the samples diluted with Al_2O_3 powder (10wt%) at a heating rate of 5 K/min.²⁶⁾

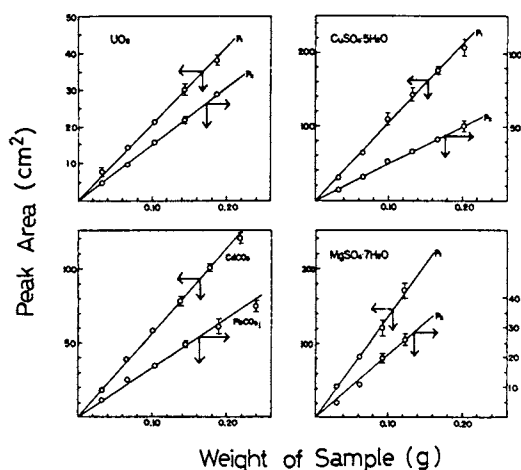


Fig. 16 Relation between peak area and sample weight.²⁶⁾

中心に挿入され、試料表面と中心に生ずる温度差を測定しているの、前述のように試料の見かけの熱伝導度の影響を受けるという難点がある。そこで、熱伝導度の小さい物質を熱障壁として、それによって試料と基準物質をとり囲み、金属ブロックに埋め込んで、試料に流れ込む熱量を熱障壁中の対応する温度勾配に変えて測定する方法^{27, 28)}などが考案されている。これらは定量DTAと呼ばれているが、試料容器に電気ヒーターを入れ、既知

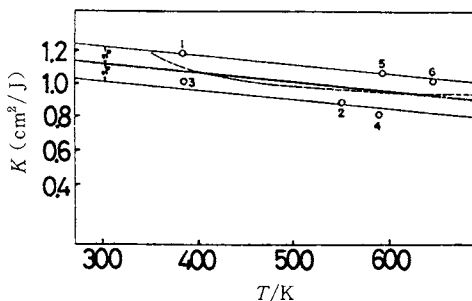


Fig. 17 Variation of sensitivity with temperature.²⁶⁾ The dotted curve shows the reciprocal of thermal conductivity.

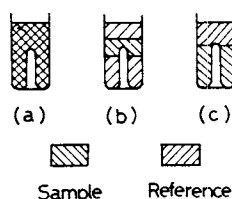
電力を与えて K_s の値を求めるなど、すぐれた点が多い。

5. 二、三の問題点

5.1 試料の充填法

金属・合金は一般的には融体からの casting 後、切削などの加工が容易であるので、DTAおよびDSCの試料としては、所要の形および寸法に成形し、最近の微量化装置ではそのまま、また従来からの多試料装置では3.1の例で示したように熱電対挿入孔をあけて使用することができる。これに対して、無機化合物は粉末状または粒状で存在することが多いので、適当な試料容器(セル)に充填して用いるのが普通である。

見かけの熱伝導度を考慮すると、試料はできるだけ細かく粉碎するのがよいが、メカノケミカル作用や高温での焼結作用が大きい物質では注意する必要がある。多試料DTAでは、熱電対はそのままか、あるいは保護管を通して試料充填層に挿入することもあるが、平滑な基線や正しいピークを得るには、試料と基準物質の熱電対位置の対称性が重要であるので、容器には突起部をつけて熱電対を固定することが多い。最も簡単な場合は、試料をそのまま充填するが、基線をできるだけ平滑に、また水平線に近くしてピークを明確に現わすためには、試料と基準物質の見かけの熱伝導度や比熱容量をできるだけ近似させるような充填法が必要となる。Fig. 18にはそのための試料充填法のいくつかを示す²⁹⁾。(a)は均一混合法で、試料に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ など基準物質の粉末を一緒に混合する。基準物質の割合を増すほどピークは小さくなるが基線は安定する。(b)はサンドイッチ法と呼ばれ、熱電対接点がかかる突起部付近に試料を、その上下に基準物質を充填する。(c)は二重法で、下半分に試料をつめ、その上に基準物質をのせる。これらの充填法のうち、(a)は加熱中に溶融、気化あるいは分解や焼結による収縮を起こす試料にも適用されるが、(b)や(c)ではそれ

Fig. 18 Methods of sample packing.²⁹⁾

らのために空隙を生じて、見かけの熱伝導度が不規則に変化して、ピークが変形したり、基線の乱れによる偽ピークを生じたりする。

このような試料充填の問題は熱伝導度以外の立場からも重要で、とくに熱分解、酸化・還元のような固相-気相間反応では注意しなければならない。例えば、無機塩類水和物には分解溶融 (incongruent melting) するものがしばしばみられるが、溶融と分解ガスの発生とにより、単独充填では試料が容器よりあふれることもあって、Fig. 18 のような方法が好ましいことになる。また単独充填では、熱分解や酸化・還元によるガスの発生や吸収が容器内で様々に起こらず、充填層の上部と下部で反応進行度が異なるため、ピークが分裂したり、広い温度範囲にまたがってブロードになる懸念もある。Fig. 19 はシュウ酸セリウム 10 水和物の空气中 TG-DTA 曲線³⁰⁾ であって、(a) は微量示差熱天秤により、また (b) は多試料装置によって得たものである。373~473 K の間で大きな吸熱ピークを伴って脱水した後、523 K 前後でシュウ酸が分解して CO および CO₂ ガスを発生する。(a) ではこの CO が直ちに酸化され、その大きな発熱ピークによって分解の吸熱ピークは打消されているが、(b) では、まず分解の吸熱ピークが現われ、ブロードな発熱側のピークがこれに続いている。試料堆積層が厚く、充填が密であると、深部では CO ガスの逸散が抑圧され、CO の不均化反応による遊離炭素の沈積が起こりやすくなり、さらに空气の補給が不十分で CO や炭素の酸化が進行しにくくなる。したがって、(b) では分解による吸熱がまず現われ、CO ガスの酸化による発熱はおくれ、

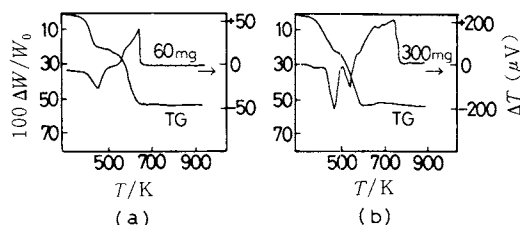


Fig. 19 Effect of sample weight on DTA and TG curves of $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.³⁰⁾
Heating rate: 5 K/min.

炭素の燃焼による発熱はより高温側へと移行する。これに対して微量試料の (a) では各部における空气の補給も十分で、CO ガスは容易に酸化し、不均化反応の割合も少ないから、より低温側で分解は完了する。以上のような試料堆積層の効果は TG でも同様で、固相-気相間反応の動力学的研究ではとくに注意しなければならない。

一方、最近の微量化により、試料はどの部分でもほぼ同時に反応するので、ピークは鋭くなり、分解能は向上してきた。その反面、熱量が小さく、熱電対などからの熱損失の割合が大きいので、試料容器を金属や BeO など熱伝導度の大きいブロックに入れることなく、熱伝導度の小さい空气を熱障壁として空隙をつくるなどして検出感度を高めている。

外部熱電対方式の DSC では、試料の熱的变化の応答が最もよくホルダーに伝わるように、試料と容器、容器とホルダーとの接触を良好にすることが設定のポイントとされており³¹⁾、試料の充填状態は当然重要である。例えば Sn の平板を試料として溶融した場合、表面張力の関係で、液体 Sn は容器の Al 表面ではほとんど球状となり、熱障壁となる。そこで、通常の金属製蓋のほか、容器内に別の金属板を入れ、試料を押さえて容器底面から離れないようにすると、球状液体の形成による点接触や底面の凹みへの分散などが防止できるという³²⁾。

そのほか、金属・合金および無機化合物では適用例がほとんどないが、DTA または DSC による沸点の測定も原理的には可能である。Barrall II³²⁾ によると、熱力学的な立場から意味のある沸点を求める場合、外部熱電対方式では蒸発平衡達成のために 1 枚の板を容器内に入れ、蓋に孔をあけるとよい。こうして内部の試料には還流が起こり、沸点では液体が急速に蒸気に変化するので、鋭い吸熱ピークが得られる。また内部熱電対方式では、液体試料を化学吸着が起こらない不活性担体上に分散させると、必要な還流が得られる。圧力を変えて沸点を測定すれば蒸発熱が得られるが、その方法やカロリーメトリ-³³⁾ よりも簡便で、迅速な DTA 法もいくつか試みられている^{34, 35)}。

5.2 加熱・冷却過程の相違

物質がその中の原子の再配列や原子団の回転などによって結晶形の異なる別の相に変化することを相転移または変態という。相転移は多くの無機化合物で観察され、DTA や DSC によって検出されているが、可逆転移のほかに、 Al_2O_3 のように、高温に加熱して最終的に安定な相 [Al_2O_3 では α 相] に至るまで、種々の結晶形の相が存在し、高温からの冷却によって逆向きの転移は起こらないという非可逆転移の例もみられる。

一方、可逆転移でも温度ヒステリシスばかりでなく、

加熱と冷却で異なる過程を経る場合がある³⁶⁾。Fig. 20は種々の多形を有する Na_2SO_4 について著者ら³⁷⁾が求めたDTA曲線の一部であるが、加熱では第1回目がV(斜方晶) $\rightarrow$ I(六方晶), 第2回目以降がIII(斜方晶) $\rightarrow$ Iであるのに対して、冷却の際にはI $\rightarrow$ II $\rightarrow$ IIIと転移してVには容易に戻らない。 Bi_2O_3 においても加熱では $\alpha \rightarrow \delta$, 冷却では $\delta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ と異なる転移挙動を示すことが、松崎ら³⁸⁾、宮山ら³⁹⁾などによって報告されており、熱履歴や純度の影響が検討されている。

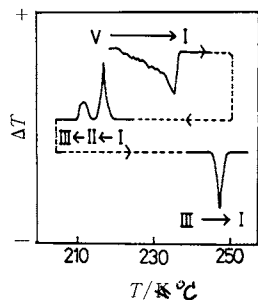


Fig. 20 DTA curves of Na_2SO_4 .³⁷⁾

さらに KNO_3 の相転移は

加熱: II(斜方晶) $\rightarrow$ I(三斜晶)

冷却: II $\leftarrow$ III(三斜晶, 強誘電性) $\leftarrow$ I

のように進行するとされているが、熱履歴の影響が大きく、複雑である。Deshpandeら⁴⁰⁾によるとDTA曲線で冷却時には明らかにIII $\rightarrow$ II転移のピークが認められるが、DSCではこれに相当するピークが見られず、感度を最大(約2または4 mJ/s)にしたとき、ようやく388~353 K間で多数の微小ピークを観測するにすぎない。またDSCによると、II $\rightarrow$ I転移点は 402 ± 2 Kで $\Delta H = 48.5 \pm 1.3$ J/gであるが、一旦423 K以上に加熱すると、冷却後室温に保持した時間により、再加熱時には $\Delta H = 25 \sim 42$ J/gの範囲に減少する。しかしながら、423 Kまでの加熱と測定との間の間隔が3 h以上になると、 ΔH の値は元に戻る。このようなDSCにおける特異な挙動の原因は明らかでないが、Garnら⁴¹⁾は単一粒子を用いた実験の結果から、微量試料によるDSCと試料を密に充填したDTAとの間には、発生した熱の伝達状態に差があると指摘している。

以上のような加熱と冷却で異なる転移挙動は、結晶構造に基づく本質的なものか、物理的変化による2次的なものか、あるいは試料からの熱伝達速度、試料内の温度勾配、冷却速度など外的条件によるものか、未だ十分には解明されていない。いずれにしても、特異な挙動は転移過程の解析や相関係の確立を困難にするから、 KNO_3 や Na_2SO_4 のように温度標準、さらに熱量標準に用いら

れる物質では、とくに注意を払う必要がある。

加熱・冷却過程における可逆性は、転移や融解の潜熱を利用する蓄熱材料の特性としても重要で、ヒステリシス、とくに過冷却度の大きいもの、また融解の潜熱(蓄熱)に比し凝固の潜熱(放熱)がかなり小さいものなどは好ましくない。蓄熱材料の動的熱特性を測定するにはDSCが適すると考えられるが、Cantor⁴²⁾は数種の水和無機塩類の融解・凝固について研究している。Fig. 21は $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ のDSC曲線である。過冷却度はかなり大きい。が、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の添加によって、その度合は大幅に減少する。なお、CantorはDSC装置の校正と検定を高純度In金属と蒸留水により行なったが、Inでは過冷却も少なく、融解と凝固の際の熱量も等しかった。それに対して、水では核形成剤としてAgIを用いないと、過冷却は20~30 Kにも及んだという。

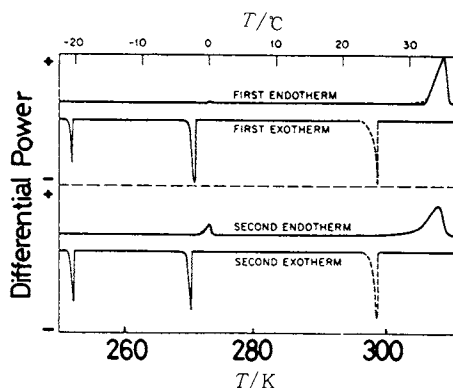


Fig. 21 Typical DSC curves of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (solid lines).⁴²⁾ Dotted lines show changes that occur when $\text{Na}_2\text{BeO}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2~9 wt%) is added to the sample.

6. おわりに

金属および無機化合物におけるDTAおよびDSCの応用例は莫大な数にのぼり、内容も広範囲にわたっている。そこで本稿では、著者がとくに興味をもった論文のいくつかを取り上げ、とくにDTAの金属への応用に関しては歴史的な論文を紹介した。熱重量測定(TG)においては、1915年Honda⁴³⁾による熱天秤最初の論文にみられるデータは、現在のすぐれた装置による結果と非常に良い一致を示すことがKeatch⁴⁴⁾によっても強調されている。DTAにおいても、初心者、経験者を問わず、発展段階における歴史的文献を迎えることは、きわめて有意義であると考えられる。1980年代を迎えた熱分析において、“初心を忘れず”⁴⁵⁾、本質を十分にふまえた先駆者達の論文をひもとくことは、今後の発展に寄与する

ところが大きいものと確信している。

文献

- 1) 神戸博太郎, 理学電機ジャーナル **10**, No.1, 2 (1979)
- 2) G. Lombardi, "For Better Thermal Analysis", ICTA (1977)
- 3) 中川英昭, 市原祥次, 熱測定 **7**, 11 (1980)
- 4) 畠山立子, 熱測定 **7**, 18 (1980)
- 5) 神戸博太郎編, "熱分析", 講談社, 東京 (1975)
- 6) W. W. Wendlandt, "Thermal Method of Analysis" (2nd ed.), John Wiley & Sons (1974); 笛木和雄, 柳田博明, 高橋洋一共訳, "熱的分析法", 産業図書, 東京 (1967)
- 7) H. Le Chatelier, *Z. physik. Chem.* **1**, 396 (1887)
- 8) W. C. Roberts-Austen, *Proc. Inst. Mech. Engrs.* (London), 35 (1899)
- 9) S. L. Hoyt, "Metallography" (1st ed.), p. 156, McGraw-Hill, New York (1920)
- 10) 佐藤清吉, 金属の研究 **5**, 174 (1928)
- 11) 松山芳治, 金属の研究 **9**, 1 (1932)
- 12) H. Luthy, P. Tissot, *Thermochim. Acta* **10**, 279 (1974)
- 13) 平野賢一, "熱・温度測定と熱分析 1975" (日本熱測定学会編) p. 73, 科学技術社, 東京 (1975)
- 14) L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, D. Michell, G. W. West, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A215**, 507 (1952)
- 15) L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, G. W. West, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A232**, 252 (1955)
- 16) 堀 仁, 平野賢一, 日本金属学会誌 **37**, 135 (1973)
- 17) G. Varhegyi, G. Groma, M. Lengyel, *Thermochim. Acta* **30**, 311 (1979)
- 18) 増本 健, 井上明久, 木村久道, 日本金属学会誌 **41**, 730 (1977)
- 19) B. Wunderlich, *Thermochim. Acta* **5**, 369 (1973)
- 20) 大坪義雄, 熱測定 **1**, 107 (1974)
- 21) 近藤連一, 大門正機, 浅賀喜与志, 西川直宏, 北島岡夫, 平尾 穂, 窯業協会誌 **87**, 412 (1979)
- 22) R. Ruh, H. J. Garrett, R. F. Domagala, N. M. Tallan, *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 23 (1968)
- 23) 木越旭一, 東北大学選鉱製錬研究所彙報 **18**, 11 (1962)
- 24) C. B. Alcock, K. Sudo, S. Zador, *Trans. Met. Soc. AIME* **233**, 655 (1965)
- 25) 小沢文夫, "熱・温度測定と示差熱分析" 化学の領域増刊 78 (関 集三, 藤代亮一編) p. 89, 南江堂, 東京 (1967); 真空理工ジャーナル **8**, No. 2, 2 (1979)
- 26) T. Mukaibo, K. Naito, K. Sato, T. Uchijima, "Thermodynamics of Nuclear Materials" p. 723, International Atomic Energy Agency, Vienna (1962)
- 27) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39**, 2071 (1966)
- 28) T. Ozawa, H. Isozaki, A. Negishi, *Thermochim. Acta* **1**, 545 (1970)
- 29) "熱分析相談室" 2, 理学電機株式会社編, p. 6 (1967)
- 30) 齋藤安俊, 品田 豊, 土田宏二, 粉体および粉末冶金 **17**, 243 (1971)
- 31) 金綱久明, 熱測定 **2**, 11 (1975)
- 32) E. M. Barrall II, *Thermochim. Acta* **5**, 377 (1973)
- 33) 草野一仁, 熱測定 **2**, 101 (1975)
- 34) R. E. Farritor, L. C. Tao, *Thermochim. Acta* **1**, 297 (1970)
- 35) H. Staub, M. Schnyder, *Thermochim. Acta* **10**, 237 (1974)
- 36) C. N. R. Rao, K. J. Rao, "Phase Transitions in Solids" McGraw-Hill Inc., New York (1978)
- 37) 齋藤安俊, 小林久理真, 丸山俊夫, 第3回固体電解質国際会議 (Sept., 1980) に発表予定
- 38) 松崎縞子, 祖父江温子, 佐伯雄造, 日本化学会誌 **1973**, 49
- 39) 宮山 勝, 高田雅介, 柳田博明, 窯業協会誌 **87**, 536 (1979)
- 40) V. V. Deshpande, M. D. Karkhanavala, U. R. K. Rao, *J. Therm. Anal.* **6**, 613 (1974)
- 41) P. D. Garn, B. I. Diamondstone, O. Menis, *J. Therm. Anal.* **6**, 623 (1974)
- 42) S. Cantor, *Thermochim. Acta* **33**, 69 (1979)
- 43) K. Honda, *Sci. Rep. Tohoku Univ.* **4**, 97 (1915)
- 44) C. J. Keattch, "熱・温度測定と熱分析 1977" (日本熱測定学会編) p. 65, 科学技術社, 東京 (1977)
- 45) 神戸博太郎, 熱測定 **7**, 1 (1980)