

熱量天秤—熱重量変化と熱量変化の 同時測定装置—の開発と応用*

岸 証**, 斉藤喜代志***, 市橋正彦**

(昭和 57 年 2 月 10 日受理)

Development and Application of Calorimetric Thermobalance

Akira Kishi, Kiyoshi Saito and Masahiko Ichihashi

A new calorimetric thermobalance has been developed by combining a thermobalance, a conduction-type calorimeter and an infrared image furnace. Using this new apparatus, the simultaneous thermogravimetry and heat change measurement can be made from room temperature up to 1170 K with high accuracy and by simple operation.

In principle, a specimen in a platinum cell is heated in such a manner that a constant temperature difference exists at all times between the specimen and the outer nickel box while the temperature of the outer box is precisely controlled by the infrared image furnace and a temperature controller. The time required for the specimen temperature to increase by 1, 2, 5 or 10K is measured by the calorimetric circuit, and is digitally recorded along with the specimen temperature and the weight change.

The new apparatus which is designed to maintain the specimen temperature nearly constant during the reaction has made it possible to identify each stage in the dehydration process of multihydrates such as $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. This apparatus is superior to the conventional TG-DTA or TG-DSC simultaneous analyzer in terms of the accuracy of calorimetry, and the resolution of reaction. The measurement accuracy of specific heat, heat of transition and heat of fusion is within $\pm 3 \sim 5\%$ for pure substances such as Zn, KNO_3 and SiO_2 .

1. 緒 言

ここで紹介する熱量天秤とは、熱天秤と伝導型熱量計を組合せ、かつ加熱炉として赤外線イメージ炉を用いて、試料の熱重量変化と熱量変化を、同時に高温まで測定で

きる新しい型の複合熱分析装置である。

従来、熱重量変化と熱的变化を同時に測定する装置として、TG-DTA 装置、TG-DSC 装置が市販されている。TG-DTA 同時測定装置は、高温まで簡単に TG 曲線と DTA 曲線を求めることができ、応用範囲も広く、きわめて有用な装置であるが、熱量変化を定量的に求めたり、比熱容量を求めたりすることができない。熱量変化を定量的に測定できる熱分析装置として、DSC が発明され、広く使用されている。熱天秤 (TG) と DSC を組合せた装置も市販されているが、この場合の DSC の精度は、ベースラインの引き方などにより大きく左右され、特に試料に重量変化のある場合の定量性は今一步とされている。

熱量天秤は、TG-DTA 装置や TG-DSC 装置の熱変化の定量性を改善することを目的として製品化されたものであり、熱量天秤または伝導型熱量計として使用でき

* 第 16 回 (昭和 55 年) および第 17 回 (昭和 56 年) 熱測定討論会にて一部発表

** 真空理工 (株) : 横浜市緑区白山町 300 〒 226
Sinku Riko Co., Ltd.
300, Hakusan-cho, Midori-ku, Yokohama 226,
JAPAN

*** 工業技術院北海道開発工業試験所 : 札幌市豊平区東月寒 41-2 〒 061-01
Government Industrial Development Laboratory,
Hokkaido, 41-2 Higashi-tsukisamu, Toyohira-ku,
Sapporo 061-01, JAPAN.

だけでなく、TG-DTA同時測定装置に、若干の試料系及び回路系を付加することによっても使用できる。後者の場合には、TG-DTA装置で、TGと、熱変化の定性分析としてのDTAを測定し、より定量的なデータが必要とする場合に、熱量天秤として使用するという方法もある。

2. 装置概要と測定原理

本装置の外観をFig. 1に、ブロック図をFig. 2に示す。装置の構成は、(1)熱天秤・試料系、(2)赤外線加熱炉、(3)温度制御系、(4)秤量回路、(5)熱量測定回路、(6)デジタル記録部からなり、オプションとして、アナログ記録部を付加することができる。

試料容器は、白金ロジウム製(直径8mm、深10mm)で、その底部にはPR 13熱電対が接しており、試料温度を測定している。さらに、この熱電対用の保護管(アルミ

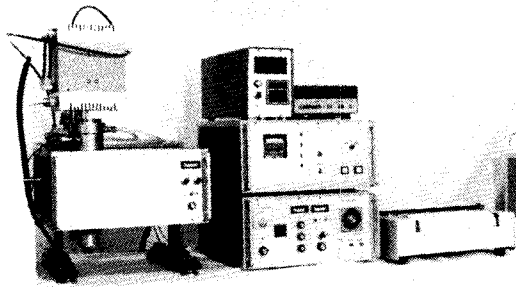


Fig. 1 External view of calorimetric thermobalance

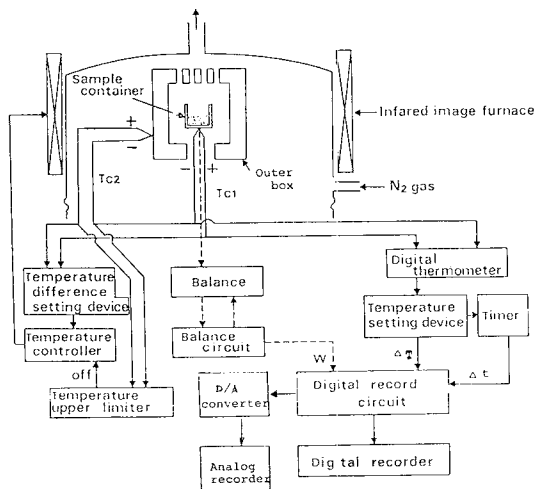


Fig. 2 Block diagram of calorimetric thermobalance

ナ製)が支持率となって、下部のトーションバランスに連結されており、試料の重量変化を測定するもので、いわゆる皿式天秤となっている。天秤機構及び秤量回路は、真空理工製TGD 5000型示差熱天秤と同一である。

熱量測定は、伝導型熱量計の原理に基づいている。すなわち、試料容器を測温している熱電対TC1と、試料容器の外側におかれてはいるニッケル製外箱についているPR 13熱電対TC2の間には、温度差設定器によりつねに一定の温度差が設定されている。赤外線加熱と温度制御器は、この外箱と試料容器との温度差をつねに設定された値になるように、外箱を加熱制御する。外箱の温度を試料容器よりも高くなるように設定した場合には昇温過程の測定となり、逆に、外箱を低く設定した場合には、高温からの降温過程の測定となる。このように、外箱から試料への熱の流入は、試料容器と外箱との温度差により定量的に決定される。この際の熱の伝導機構は、比較的低温では、主として自然対流により、また高温になるに従って、輻射の寄与が大きくなる。

試料の比熱容量-温度曲線は以下の手順で求められる。まず試料容器に測定物質を充填せずに昇温してブランク測定を行なう。このとき、設定された一定温度間隔 ΔT (K)、例えば1K毎昇温するに要する時間 t_B (s)を熱量測定回路で計測すると、単位時間に外箱から試料セルに流れ込む熱量 Q (J/s)は次式で表わされる。

$$Q = M_B C_B \frac{\Delta T}{t_B} \quad (1)$$

ここで M_B は試料容器の重量(g)、 C_B はTKにおけるその比熱容量(J/g·K)である。Fig. 3のAがこの場合の昇温曲線である。

次に比熱容量の値がよく知られており、測定温度範囲

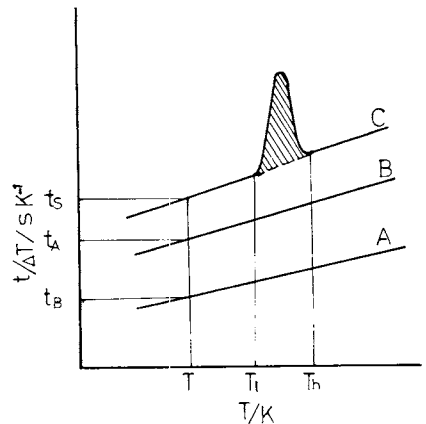


Fig. 3 Time vs. temperature curves
A: Blank container
B: Standard specimen (α -Al₂O₃)
C: Unknown specimen

で化学的变化や相転移を起こさない標準物質、例えば $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を試料容器に入れ、前と同様の方法で連続的に加熱昇温させる。この場合、温度 $T\text{K}$ において外箱と試料容器の温度差をブランクの場合と同じに設定すると、単位時間に試料セルに流れ込む熱量は同じ $Q(\text{J/s})$ となり、次式が成り立つ。

$$Q = (M_B C_B + M_A C_A) \times \frac{\Delta T}{t_A} \quad (2)$$

ここで M_A は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の重量(g)、 C_A はその $T\text{K}$ における比熱容量、そして t_A は $(T - \Delta T)\text{K}$ から $T\text{K}$ まで昇温するに要した時間である。この場合の昇温曲線はFig. 3のBのようになる。

さらに試料容器に測定物質を入れ、これまでと同様に加熱昇温させると、温度 $T\text{K}$ において次式が成り立つ。

$$Q = (M_B C_B + M_S C_S) \times \frac{\Delta T}{t_S} \quad (3)$$

ここで M_S は測定物質の重量(g)、 C_S はその $T\text{K}$ における比熱容量、そして t_S は $(T - \Delta T)\text{K}$ から $T\text{K}$ まで昇温するに要する時間であって、得られる昇温曲線はFig. 3のCのようになる。

(1)~(3)式より、温度 $T\text{K}$ における測定物質の比熱容量 C_S は次式で表わされる。

$$C_S = \frac{M_A C_A}{M_S} \times \frac{t_S - t_B}{t_A - t_B} \quad (4)$$

測定温度間隔 ΔT は1, 2, 5, 10 Kの中のいずれかを選択できる回路になっているが、通常の測定では2 Kまたは5 Kが適しているものと思われる。

このように、ブランク測定及び比熱容量既知の物質を用いた測定について、温度-時間曲線をあらかじめ高温まで求めておくと、(4)式より未知試料の比熱容量が一回の測定で高温まで連続的に求めることができる。

Fig. 4は、試料容器が空の場合、試料容器に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ または石英ガラス粉末1 gを入れた場合について、熱量測定の結果をまとめて示したものである。ここで横軸は試料温度、縦軸は試料温度が10 K上昇するに要した時間である。

加熱中に試料が融解、転移、反応、分解などを伴う場合には、Fig. 3の曲線Cのような吸発熱ピークが生ずる。これが例えば融解反応による場合には、融解熱 $\Delta H(\text{J/g})$ は次式で求められる。

$$\Delta H = \int_{T_l}^{T_h} C_S dT \quad (5)$$

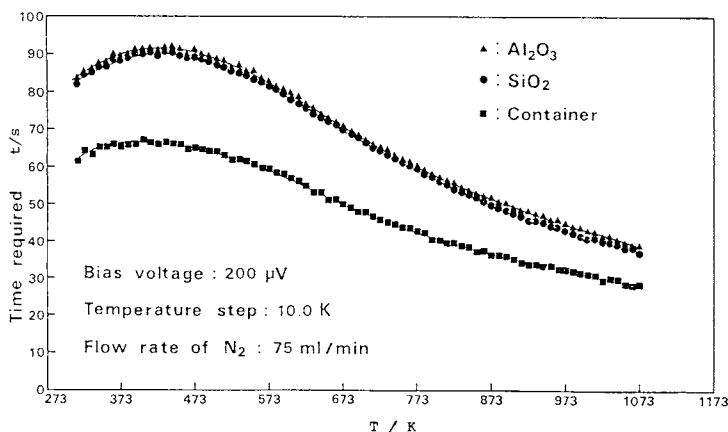


Fig. 4 Calorimetric measurement curves of standard specimens and container

ここで T_l , T_h はそれぞれピークが基線から離れる温度及び基線に戻る温度である。

3. 基本性能

熱量天秤の基本性能試験として、(1)温度制御精度、(2)試料量、(3)試料容器と外箱の温度差の大小、(4)測定雰囲気とガス流量の影響、(5)標準試料による比熱容量及び融解熱、転移熱の測定について検討した。なお、熱天秤部の機構や回路系は、従来の真空理工製 TGD-5000 型示差熱天秤と同一であるので、熱天秤としての基本性能は従来のものと変りない。

温度制御は、PID-SCR方式の精密温度制御器を用いていることおよび加熱応答性の良い赤外線イメージ炉により加熱していること、の二つの理由によって、室温から測定を開始しても、320 K付近から安定したデータが得られる。通常の昇降温過程での温度制御の安定性は、 $\pm 0.05 \sim 0.1\text{ K}$ である。測定の上限温度は、現在の段階では1170 K位と考えられる。これは、外箱の材質がニッケルであるため、たとえ不活性ガス中での測定でも、高温では微量の酸素によるニッケルの酸化の影響を受け、1170 K以上の再現性が悪くなるためである。沢田^{1,2)}によれば、加熱源としてニクロム炉などの抵抗炉を用いた伝導型熱量計では、900 K以上では、試料セルと外箱の温度差がつきにくいとされているが、本装置では、そのような傾向は見出されなかった。また、ニッケル製の外箱はかなりの重量があるため、試料が燃焼するような急激な発熱反応の場合には、外箱の温度上昇が追従しないことがある。

本装置に用いる試料容器の内容積は、約0.4 mlであるが、試料重量としては、0.5~1 gが最適であった。

試料容器と外箱の温度差は、温度差設定器により可変

できる。PR 13 熱電対では、周知のように、温度とともに 1K あたりの起電力が増大するので、正確に温度差を設定するには、高精度の温度対起電力のリニアライザを必要とする。本装置では、簡単のために、 $0 \sim \pm 250 \mu\text{V}$ (PR 13 熱電対にして、 $0 \sim \pm$ 約 25K) の範囲で可変できる直流電圧発生器で、試料セルと外箱との間に、つねに一定の電位差(バイアス電圧)を与えた。昇温過程での測定では、設定電位差が大きいほど、昇温速度は大きい。Fig. 5 には、石英ガラス粉末の測定結果に及ぼすバイア

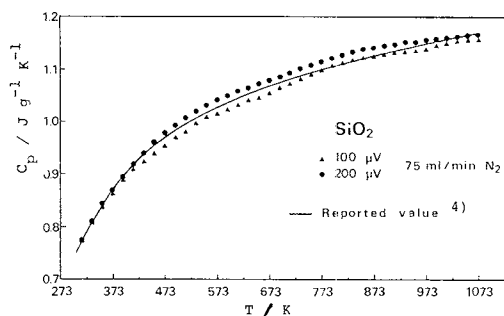


Fig. 5 Effect of bias voltage on specific heat of quartz glass powder

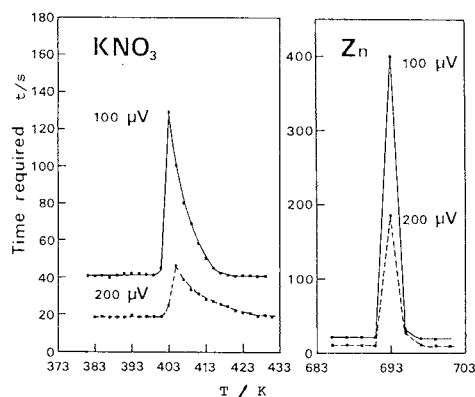


Fig. 6 Effect of bias voltage on the transition temperature of KNO_3 and melting temperature of Zn

ス電圧の影響を示す。バイアス電圧が 100, 200 μV の場合、比熱容量の値は、いずれも文献値に対して、 $\pm 2 \sim 3\%$ 以内で一致している。Fig. 6 および Table 1 には、 KNO_3 の転移と Zn の融解を、バイアス電圧 100, 200 μV の場合について測定した結果を示した。ピークの立上がり温度、ピーク温度、転移熱または融解熱ともバイアス電圧の影響、すなわち昇温速度の影響を受けないことがわかる。これは、これらの吸熱現象が、擬平衡的に進行しているためである。 KNO_3 の転移熱、Zn の融解熱とも、文献値に対し、 $\pm 3\%$ 以内で一致している。Table 1 中の * 印の値は、断熱走査型熱量計(真空理工製 SH-3000M 型)による測定結果で、熱量天秤の結果とよく一致している。

測定は、空気や不活性ガスの静止または流通雰囲気、および低腐食性流通雰囲気、低圧水蒸気流通下などで行なうことができる。Fig. 7 は、雰囲気ガス流量が測定結果にどのような影響を与えるかを調べたものである。試料として石英ガラス粉末を用いた。これによると、 N_2 ガス流量が、 200 ml min^{-1} 以下では、文献値に対し、 $\pm 3\%$ 以内の結果が得られるが、 450 ml min^{-1} では、 -4.5% の誤差となっている。本装置では、 $50 \sim 200 \text{ ml min}^{-1}$ の範囲で、一定の流量のガスを流しながら測定すると、最も良い再現性が得られる。

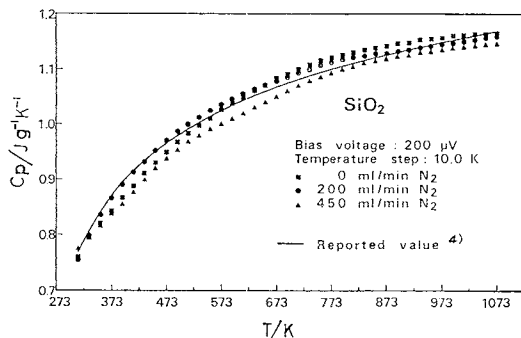


Fig. 7 Effect of gas flow rate on specific heat of quartz glass powder

Table 1. Comparison of measured values by this apparatus with reported values and measured values by adiabatic scanning calorimeter (model Sinku Riko SH-3000M).

Sample	Measured value					Reported value ³⁾	
	Bias voltage (μV)	Peak temp. (K)	ΔH (J/g)	* Peak temp. (K)	* ΔH (J/g)	Temp. (K)	ΔH (J/g)
KNO_3	100	403	53.11	408	53.23	400.9	53.40
	200	405	53.15				
Zn	100	693	99.44	693	100.86	692.7	102.11
	200	693	99.19				

* values measured by adiabatic scanning calorimeter

以上のような基本性能試験から定めた本装置の基本仕様は、次の通りである。

測定試料量：0.5~1 g (容積 0.4 ml 以下)

測定温度範囲：320~1170 K

測定雰囲気：大気または不活性ガス中 (流量 0~200 mlmin⁻¹)

重量変化測定：フルスケール；1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 mg

感度；10 μg

不確かさ；フルスケールの 0.3% 以内

熱量変化測定：フルスケール；設定温度間隔 (1, 2, 5, 10 K) 毎に昇温する時間を、9,999.9 s フルスケールでデジタル記録 (アナログ記録の場合は、フルスケール 100, 1000, 10000 s の 3 レンジと同時記録する)。

感度；0.5 J/g

不確かさ；比熱容量測定 ± 3% 以内

吸発熱量測定 ± 5% 以内

試料容器と外箱の設定電位差：0~± 250 μV 可変

4. 測定結果と考察

MgSO₄ · 7 H₂O, CuSO₄ · 5 H₂O などの多水塩を試料として、脱水反応の詳細な追跡が可能かどうかを調べ、また、従来から市販されている他の種類の装置で測定した結果と比較、検討した。

Fig. 8 は、MgSO₄ · 7 H₂O の脱水過程の測定結果である。A 図の実線は重量変化を、破線は脱水熱を示している。B 図の時間—試料温度曲線が示すように、各段階の脱水反応中は、試料温度はほとんど一定に保たれている。この点が、TG-DTA 同時測定装置などの通常の熱分析装置と大きく異なっている。Fig. 8 の A 図の TG 曲線から、ピーク P₁+P₂ は、-2 H₂O, P₃ は -2 H₂O, P₄, P₅+P₆, P₇ はいずれも -H₂O に相当することがわかる。Table 2 は、各段階の脱水反応熱を求めたものであり、

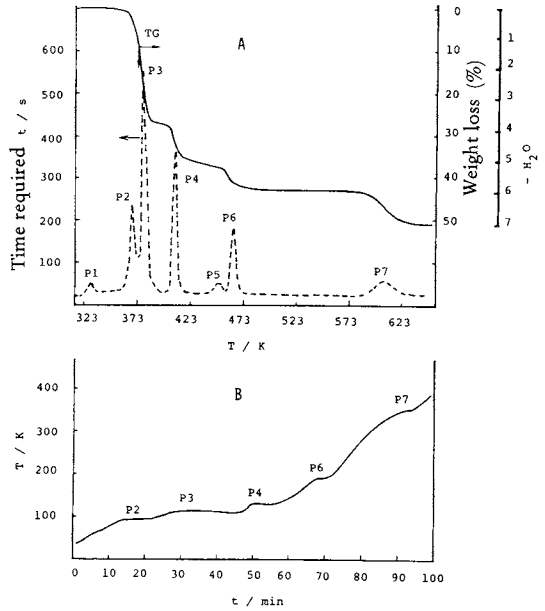


Fig. 8 Dehydration curve of MgSO₄ · 7H₂O

Curve A: TG and heat of dehydration curves

Curve B: Time-temperature curve

Measuring condition: bias voltage; 200 μV

N₂ flow rate; 75 ml/min

文献値との一致もかなり良い。

次に、CuSO₄ · 5 H₂O の測定を本装置および理学電機製 TG-DSC 同時測定装置で行なった。Fig. 9 (A) は本装置による結果を、Fig. 9 (B) は TG-DSC による結果を示す。この試料は、通常次のような 3 段階の脱水過程を経るとされている。

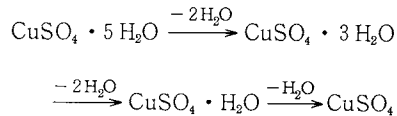


Fig. 9 (B) では、393 K までに現われる二つの DSC ピークは、それぞれ 5 水塩 → 3 水塩, 3 水塩 → 1 水塩の分解過程に対応し、TG 曲線もそれぞれを裏づけている。一方、

Table 2. Heat of dehydration of MgSO₄ · 7H₂O

Peak	Reaction	ΔH (J/g)	
		Measured value	Reported value ³⁾
P ₁ + P ₂	MgSO ₄ · 7 H ₂ O → MgSO ₄ · 5 H ₂ O	392.5	
P ₃	MgSO ₄ · 5 H ₂ O → MgSO ₄ · 3 H ₂ O	499.9	
P ₄	MgSO ₄ · 3 H ₂ O → MgSO ₄ · 2 H ₂ O	264.0	
P ₅ + P ₆	MgSO ₄ · 2 H ₂ O → MgSO ₄ · H ₂ O	249.5	
P ₁ ~ P ₆	MgSO ₄ · 7 H ₂ O → MgSO ₄ · H ₂ O	1405.9	1349.3
P ₇	MgSO ₄ · H ₂ O → MgSO ₄	433.6	472.1

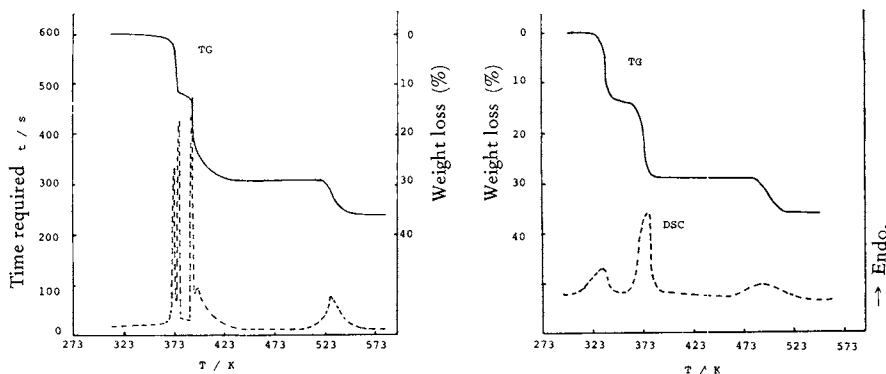


Fig. 9 Measuring results of dehydration of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

(A) Measured by calorimetric thermobalance

Specimen weight: 1 g
Bias voltage: $200 \mu\text{V}$
 N_2 flow rate: 75 ml/min

(B) Measured by TG-DSC apparatus

Specimen weight: 7.0 mg
Heating rate: 10 K/min
 N_2 flow rate: 75 ml/min

Fig. 9 (A)によると、TG曲線は、同じく3段階の脱水過程を示しているが、熱量曲線及び時間-試料温度曲線は、より複雑な過程の存在を暗示している。

Table 3は、硫酸銅5水塩及び蓚酸カルシウム1水塩の測定結果から求めた減量率及び脱水または分解熱である。

硫酸銅5水塩については、Fig. 9 (A)の各ピークが、水1分子ずつの脱水に対応すると仮定して、脱水熱を求めたが、今後X線回折等による各段階の生成物の確認が必要と考えられる。

さて、ハンガリーのPaulikら^{4,5)}は、Q-デリバトグラフを開発し、従来の熱重量測定装置とは全くことなつた、温度的及び雰囲気圧力的に擬平衡条件下での測定を行な

っている。Q-デリバトグラフでは、試料の分解開始までは、一定速度で昇温するが、分解が始まり重量減少速度が設定値以上になると、自動的に昇温が停止し、分解が終了するまで、一定温度に保持されるようになっている。また、ルツボに種々の工夫がされていて、試料周辺での発生気体の圧力をほぼ一定に保つことができるようになっている。今回、著者らが開発した装置では、ルツボは、Q-デリバトグラフのような特殊な構造のものではないため、試料周辺の発生気体の圧力を一定に保つことはできないが、試料温度は、反応進行中はほぼ一定に保たれるようにした。従来から行なわれている定速昇温法TGでは、昇温速度の影響や試料内部の温度分布の不均一性の影響などがかなりあり、反応速度論的解析の際

Table 3. Weight loss and heat of decomposition ΔH of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Sample	Peak	Reaction	Measured value		Calculated value of weight loss (%)	Reported value of ΔH ³⁾
			Weight loss (%)	ΔH (J/g)		
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	P ₁	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7.5	180.9	} 14.4	
	P ₂	$\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6.9	192.5		
	P ₃	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.4	268.5		
	P ₄	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8.0	294.7		
	P ₁ ~P ₄	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	28.8	936.6	28.8	
	P ₅	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuSO}_4$	7.2	376.1	7.2	410.5
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	P ₁	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$	12.6	438.3	12.3	
	P ₂	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \longrightarrow \text{CaCO}_3$	19.0	254.5	19.2	

Measuring condition;
Sample weight : 1 g
Bias voltage : $100 \mu\text{V}$
 N_2 flow rate : 75 ml/min

のバラツキや誤差の一因となっていた。著者らの熱量天秤やPaulikらのQ-デリバトグラフのように、自動的に擬平衡温度条件下で測定できる装置の発達により、従来よりも豊富な反応速度論的情報が、より簡単に得られると期待される。

熱量天秤の特徴をまとめると概略次のようになる。

(1) 熱重量測定(TG)と比熱容量測定、熱量変化量の測定を1170 Kまで同時に行なうことができる。

(2) 定速昇温条件下で測定を行なう従来の熱分析装置と異なり、本装置では吸発熱反応進行中は試料温度が一定に保たれるため、多水塩化合物の脱水など、引きつづいておこる反応のピーク分離と定量的解析が容易である。

(3) 熱量測定が簡単かつ比較的高精度に行なえる。TG-DSC同時測定装置では、数種類の標準試料を用いて、各温度ごとの(ピーク面積/真の熱量値)を求める必要があるが、本装置では、空容器による測定のほかは、 α -アルミナなど一種の標準試料を用いて、一回の測定だけで校正作業は終了し、未知試料の比熱容量も、一回の測定で高温まで連続的に求められる。また反応による重量変化がある場合でも、熱量変化曲線の基線のとり方が一定しており、得られる熱量変化の値も、精度が良い。

(4) 試料周辺の容器の構造が単純なため、試料からの分解物による汚染の除去が簡単である。

(5) 試料量を、1 gまで秤りとれるので、比較的多量のサンプリングができる。

5. 本装置の応用分野

本装置は、従来の装置ではかなり困難であった重量変化を伴う反応の熱量変化を精密に求める場合に、最も有効と思われる。以下に、応用分野として期待されるものを、いくつか例示する。

- (1) 鉄鉱石など各種鉱物の脱水、熱分解反応の追跡と反応測定。
- (2) 石炭、オイルサンド、各種の燃料の脱水、脱揮発分の測定と熱量測定。
- (3) 含水結晶化合物などの脱水過程とその熱量測定。
- (4) 触媒化合物の生成の際の重量変化と熱量測定。
- (5) 酸化物の酸化・還元生成物とエネルギー変化。
- (6) プラスチックスの熱分解過程のTGと熱量測定。
- (7) 固気反応による重量変化と熱量測定
- (8) 各種無機・有機化合物の熱分解反応などの速度論的研究。

文 献

- 1) S. Sawada, *J. Phys. Soc. Japan* **11**, 1237 (1956)
- 2) 沢田正三, 東大理工研報告 **10**, 107 (1956)
- 3) The International Critical Table
- 4) The TPRC Data Series, vol 5
- 5) F. Paulik, J. Paulik, *J. Thermal Anal.* **5**, 253 (1973)
- 6) J. Paulik, F. Paulik, Proc. of the 5th ICTA, 75, Kagaku Gijutsu-sha, Tokyo (1977)