

<熱測定応用研究の頁>

TG, DTA の化学量論的解析

Quantitative Analysis of TG and DTA

葉山 忠徳

熱分析の TG, DTA 技法による評価方法は通念上再現性に欠けると言われている。事実天候、冷却水量、昇温速度 (温度制御)、パンの材質 (熱容量) 測定雰囲気、試料形状 (熱伝導)、そして供試料の秤量 (質量) その他の諸条件で DTA の基線や把握すべき温度、熱量、重量変化等が大幅に異なることは衆目の一致する所である。

しかし、用いる装置の誤差の要因と程度を調査して、測定条件の標準化および装置や解析ソフトの改良へ反映出来れば、それらの不必要な誤差を最小限度にすることが可能となる。その結果 TG, DTA の示すチャートや諸データ値は“他の評価装置では得難い貴重な供試料情報と成り得る”ことは後述の記載チャートによって実証される。この様に誤差をミニマイズした装

置によれば、熱分析のチャートに図示される吸熱や発熱ピークは供試物質固有のものであり、個々のピークは供試料の熱環境に於ける反応を明確に示唆する。したがって測定チャートに化学量論的または熱量論的解析手法を加味することにより、得られた多くの知見は試作品の特性評価や新製品の品位判定及びクレーム処理や熱合成 (縮合、重合、単結晶育成) 時の工程管理等に広く用いることが出来また研究開発のブレークスルーやその期間短縮に貢献できる。

1. 示差熱天秤ピークの同定および定量法

Table 1 に示す。

2. 示差熱天秤の化学量論的解析

同定に際しては、数多くの知見を基に集積されたバックデータが重要であるが、さらには文献や参考書及び粉末 X 線や化学分析、その他の評価値も参考にす。解析は同定された組成の熱化学反応式を作成して、分子量を用い順次方程式を算術計算する。

定量のポイントは次の 3 項目である。

- ① 供試料中の混入組成累計は 100% である。
- ② TG 加熱増減量は、その温度での熱反応量である。
- ③ 焼成残物は所定温度において安定した組成の集合体

Table 1 Basic analysis of TG, DTA.

把握物性 反応系		TG		DTA		反応系の解説
		減量	無増量	吸熱	発熱	
物理反応	硝子歪点	0			+	固化時に封入された歪エネルギーが供試料の軟化で放出する。
	結晶化点	0			+	潜熱を放出し低温で安定な固体結晶が生成する (冷却時)。
	硝子転移点	0		-		熱量を吸収して、形態変化を行う。
	結晶転移点	0		-		熱量を吸収して、その温度に適応した結晶型に転移する。
	磁気変態点	0		-		熱量を吸収して、その温度に適応した磁気変態を行う。
	軟化点	0		-		熱量を吸収して、粘度低下及び焼結 (融着) が促進する。
化学反応	熔融点	0		-		熱量を吸収して、溶解して熔融する。
	潮解量		+		+	大気中の湿度吸収により発熱して増量する。
	酸化(発火)			+	+	無機物の酸化発熱 (発火) により増量する。
	燃焼(分解)	-			+	有機物の燃焼発熱 (分解酸化) により減量する。
	脱水量	-			-	熱量を吸収して、水を分解酸化し減量する。
	脱気量	-			-	熱量を吸収して、ガス体に分解し揮発減量する。
	発泡反応	-	0	+	-	吸熱による密度変化で見掛け増量し脱気により減量する。

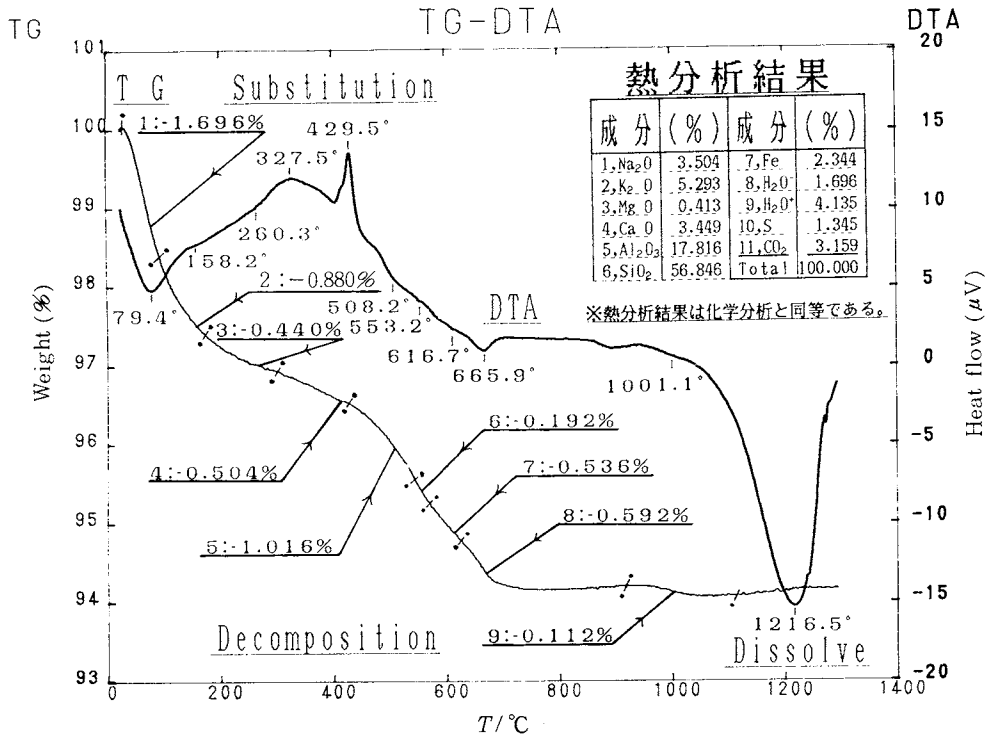


Fig. 3 Estimation of the chemical composition of shale.

である。

代表的な供試料の特徴的な実施例を以下に示す。

2. 1 無機化合物の熱分析例

熱分析結果は銅10.6%、硫黄33.0%、亜鉛56.4%の銅亜鉛混合硫化物と判明した。277°Cの吸熱ヒークは硫化銅中の硫黄分解であり、671°Cの発熱は亜硫化亜鉛の酸化、886°Cの吸熱反応は亜硫酸亜鉛中の硫酸根分解を示すヒークと推定される。

2. 2 有機化合物の熱分析例

構造式の分解位置と分子量計算比率およびTG反応量より増粘剤添加のエピビス型 (n = 1) エポキシ接着剤と判定される。熱分解順位は、水素を多く含む基の分解、次に酸素含有基の分解。そしてベンゼン環構成カーボンの燃焼順である。

2. 3 天然鉱物の熱分析例

示差熱天秤から11種類の鉱物より構成された頁岩と示唆される。また粉末X線と同定が困難な微量鉱物や化学分析で不明な組成も定量可能である事が判明した。

Table. 2 Estimation of the chemical composition of shale.

組成名称	含有率	加熱減	焼成残
1. H ₂ O ⁻	1.696	-1.696	0.000
*2. Plagioclase (FeS:酸化)	31.104	-0.880 (-1.119)	29.105
*3. Feldspar (FeS:酸化)	16.454	-0.440 (-0.560)	15.454
*4. Pyrite (CaCO ₃ 置換)	3.689 4.200	-0.504 (+1.679)	9.064
*5. Sericite	22.641	-1.024	21.617
6. Magnesite	0.352	-0.184	0.168
7. Dolomite	1.123	-0.536	0.587
*8. Calcite	1.346	-0.592	0.754
9. Smectite	2.224	-0.112	2.112
*10. Quartz	15.171	-0.000	15.171
Total	100.000	-5.968	94.032

*印は粉末X線と同定