

# 定量的熱重量測定についての考察 — 熱天秤の温度測定と温度制御について —

前園明一, 増田敏幸

(平成5年11月30日受理)

## A Consideration to Quantitative Thermogravimetry — On Temperature Measurement and Control of Thermobalance —

Akikazu Maesono and Toshiyuki Masuda

(Received November 30, 1993)

Several factors in temperature measurement (T. M.) and temperature control (T. C.) that can affect the precision of thermogravimetry will be discussed. The type of current thermobalance can be classified into three types by the location of the T. M. and T. C. sensors on thermobalance, as shown in Fig.1. Using the thermobalance which its T. C. sensor is located near furnace, the heating rate is slowed down and then the beginning and finishing temperatures of the decomposition are shifted towards higher temperature side during endothermic thermal decomposition process in isochronal thermogravimetry. Advantages can be obtained in using the thermobalance, designed by authors, which has only one temperature sensor for both of T. M. and T. C. and uses a radiant image furnace with infrared lamps of low heat capacity for the purpose of precise thermogravimetry in both the constant heating rate and isothermal stepwise heating/cooling modes.

The location of T. M. and T. C. sensors in thermobalance used should be expressed with the other measuring conditions, such as heating rate, in the report of thermogravimetry.

### 1. まえがき

熱重量測定の際の温度測定や温度校正についてはJISにも規定され<sup>1)</sup>, いくつかの考察もあるが<sup>2)</sup>, 熱天秤の温度制御についての実験や考察はほとんどないと思われる。

現在, 熱天秤の温度測定と温度制御の方式についてはFig.1に示すように三種類に分類される<sup>3)</sup>。各方式の熱電対位置をTable 1にまとめて示した。A型の温度測定の方式は試料に熱電対を接触させると重量測定に影響を与

えるという懸念からの方式である。またA, B型の温度制御の方式は, 普通の抵抗式電気炉では試料温度を直接制御することは困難なために, 制御の比較的容易な電気炉近傍に温度制御用の熱電対をおいて制御する方式である。市販の装置に最も多い型である<sup>4)</sup>。

これに対してC型は熱電対を試料に接触させて温度測定するとともに, 温度制御も試料温度を検出して行う型で, 現在の市販品では, 赤外線ランプを熱源とした熱天秤か, または入力補償型のDSCを組み込んだ特殊な熱天秤に限られている。

熱天秤による熱重量測定の場合, 一定速度で昇温しながら試料の重量変化を測定する定速昇温の熱重量測定(ここでは定速昇温TGと略記する)が一般的である。こ

真空理工株式会社 : 〒226 横浜市緑区白山1-9-19  
ULVAC Sinku-Riko Inc. 1-9-19, Hakusan, Midori-ku,  
Yokohama 226, Japan

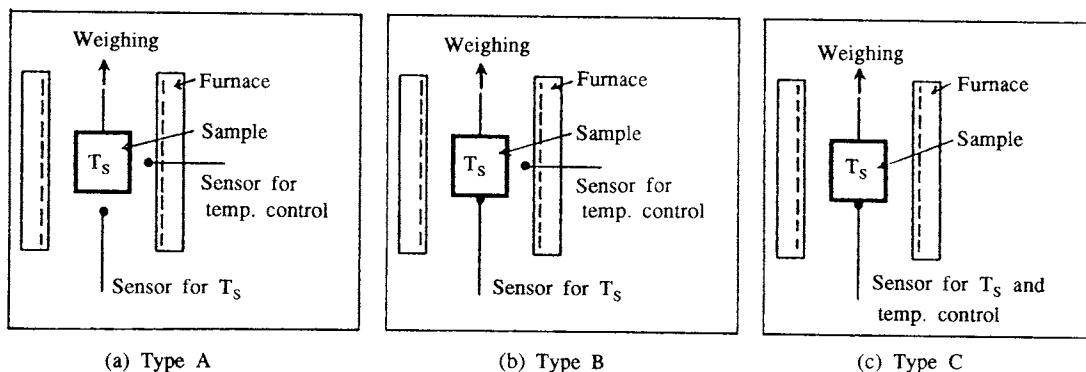


Fig.1 Three types of thermobalance classified according to the temperature measurement and its control system. The differences among three types are tabulated in Table 1.

Table 1 Three types for temperature measurement and its control of thermobalance

| Type of thermo-balance | Temperature measurement with thermocouple |                         | Temperature control with thermocouple |                         |
|------------------------|---|-------------------------|---------------------------------------|-------------------------|
|                        | Contact or non-contact with sample        | Location of temperature | Contact or non-contact with sample    | Location of temperature |
| A-type                 | Non-contact                               | Near sampl              | Non-contact                           | Naer furnace            |
| B-type                 | Contact                                   | Sample or cell※         | Non-contact                           | Naer furnace            |
| C-type                 | Contact                                   | Sample or cell※         | Contact                               | Sample or cell※         |

cell※ : sample container.

の他の熱天秤による測定として、一定温度に保持しながら試料の重量変化を測定する、定温(等温ともいう)の熱重量測定(ここでは定温TGと略記する)がある。

AおよびB型の熱天秤では、電気炉温度などの温度制御しやすい点を制御点とするから、温度制御の技術については全く問題はない。問題は定速昇温TGと定温TGのいずれの場合も、実際の試料の昇温速度あるいは保持温度はどうなるのか、それが試料の重量変化にどう影響を与え、真の定速昇温や真の定温の場合とくらべてどのように異なるのかという点である。

他方、C型の熱天秤では、試料温度そのものを測定し、温度制御するから、定速昇温TGと定温TGのいずれの場合も、プログラムどおりに実際に試料温度を制御できるかという、温度制御上の技術が問題となる。

以上の観点から定速昇温TGと定温TGの場合について、A、BおよびC型の各方式の熱天秤の特質を明らかにする

目的で、一、二の基礎的実験を試みたので、報告する。

## 2. 実験方法と測定結果

実験に用いた熱天秤は、真空理工(株)製の赤外線加熱方式のTG/DTA同時測定装置(Fig.2にその原理図を示す)である。この装置は試料の加熱用に赤外線ランプを用いて、試料容器に直接接触した熱電対によって温度測定するとともに、温度制御もその熱電対を兼ねて行う型で、Fig.1のC型に属する。この装置のDTA用の基準物質の温度を温度制御に使用すれば、試料以外の点での温度制御という意味で、B型の熱天秤としての特性をみることができる。またその場合の基準物質の温度を横軸にとれば、試料近傍の点での温度測定という意味で、A型の記録となる。Fig.3にこの熱天秤をA、B、C型として使用した場合の原理図を示した。

この熱天秤を使って定速昇温TGと定温TGの測定を

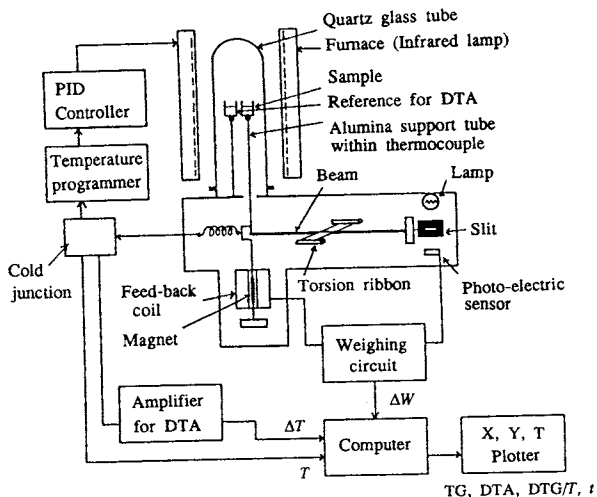


Fig.2 Sinku-Riko's TGD-7000-RH, TG/DTA System (Schematic).

行った。測定条件は以下の通り。①試料：シュウ酸カルシウム水和物(高純度試薬)、②試料容器：白金ロジウム合金製内径5mm、深さ5mm、③熱電対：R熱電対、0.2mm径、④試料量：ほぼ10mg、⑤プログラム昇温速度：20℃/分、⑥雰囲気：静止大気中、⑦定温TGの保持温度：156℃。

Fig.4はC型として測定した脱水分解反応の定速昇温TGの重量、温度、試料の実際の昇温速度～時間曲線である。実際の試料の昇温速度は分解吸熱反応過程でもほぼ20±2℃/分を維持しているが、反応の終了時点の近くで昇温速度が僅かに大きくなる傾向がみられる。これは電気炉としては熱容量の小さい赤外線ランプのために精密な温度制御が行われているが、試料周辺のセラミックの部品の熱容量の影響によるものと考えられる。

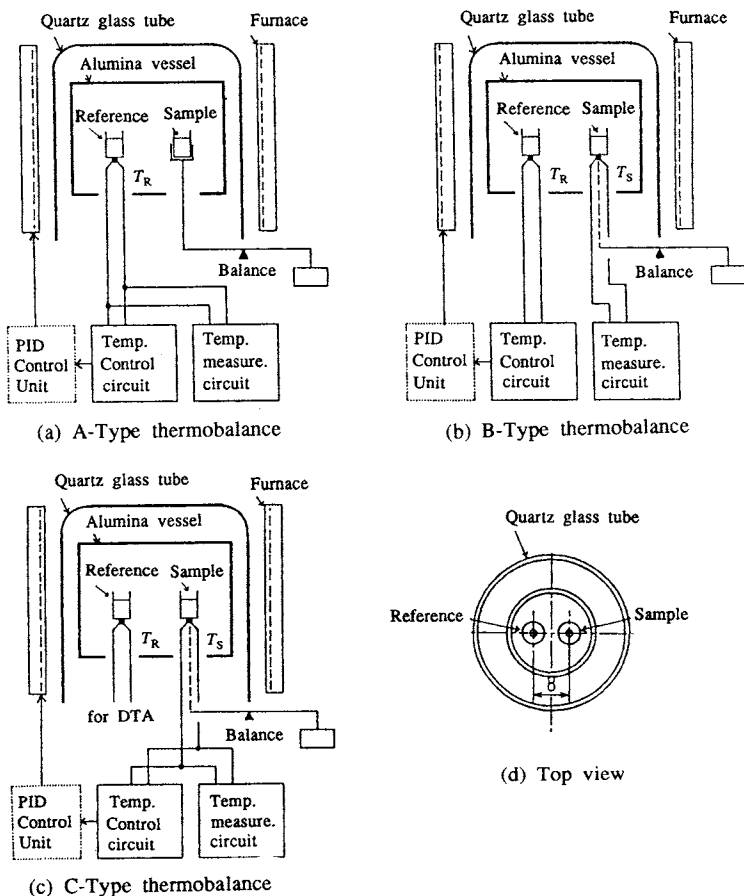


Fig.3 Experimental block diagrams of the three types of thermobalances set up by changing the locations of the thermocouples for the temperature measurement and control in TGD-7000-RH model.

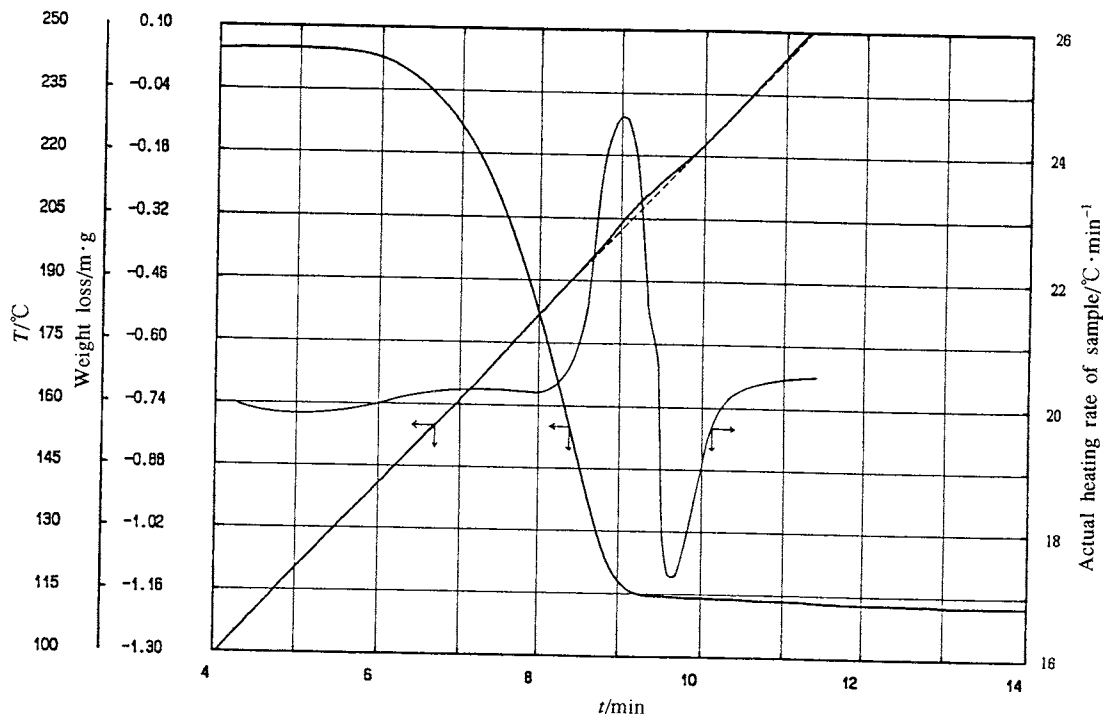


Fig.4 C-type TG, sample temperature and actual heating rate of sample vs. time curves of the dehydration of  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .  
(Programmed heating rate :  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , sample weight : 10.13 mg atmosphere : static air, thermocouple : R)

Fig.5はB型として測定したTG, 温度, 昇温速度~時間曲線を示す。反応の前半では吸熱反応のために実際の試料の昇温速度が低下し, 後半では正規の昇温速度に復帰する過程で昇温速度が急激に増加し, 再び正規の速度に復帰する経過をたどる。この図の点線(直線)の温度曲線は,  $250^\circ\text{C}$ で温度校正したA型の場合の試料温度(校正温度)とみることができるから, この温度を横軸にとりA型のTG曲線を作図することができる。

これらのA, B, C型の各TG曲線を重ね書きするとFig.6ようになる。C型が最も低温側に, 次いでB型, 最も高温側にシフトするのはA型となる。JIS K7120によりそれぞれの場合の反応開始温度 $T_1$ , 中点温度 $T_2$ , 終了温度 $T_3$ を求めて, Table 2に示した。A型とB型の差は2ないし $3^\circ\text{C}$ , B型とC型の差は $4\sim 5^\circ\text{C}$ とみられる。

以上は定速昇温の場合のTGの測定結果の比較であるが, 定温TGについてもB型とC型熱天秤での測定結果を比較した。Fig.7はC型によるシュウ酸カルシウム-水合物の $156^\circ\text{C}$ の定温TGを示した。室温から $130^\circ\text{C}$ までは $150^\circ\text{C}$ 毎分で昇温し,  $156^\circ\text{C}$ に保持するプログラムで実験した。約 $2.5^\circ\text{C}$ のオーバーシュートがみられる。

Fig.8はB型による同一の定温TGを示したもので, 定温保持の初期段階で指定温度の約 $16^\circ\text{C}$ 下の温度で保持しはじめ, 指定温度に到達するのは分解反応が半ば過ぎた15分後である。B型の熱天秤では定温TGはほぼ不可能であろう。

### 3. 考 察

熱天秤の温度測定と温度制御の方式は, 現在, Fig.1に示すような三種類に分類されるが, 本来, 熱重量測定は試料温度を直接的に制御し, 試料温度を直接測定し, 試料温度~試料重量変化の曲線が求められるべきであろう。定速昇温TGと定温TGのそれぞれについて, A, BおよびC型の相違を考察する。

#### 3.1 定速昇温TGの場合

AおよびB型の熱天秤の場合には, 熱分解反応の吸熱量に応じて, 実際の試料温度は定速昇温性を失い, その結果, TG曲線はFig.5に示すように「真のTG曲線」より高温側にシフトし, JISで求めた開始温度, 終了温度, 中間温度はTable 2のように $2\sim 7^\circ\text{C}$ 離れた値を与えることになる。したがってTGの測定結果を報告する際, JISに

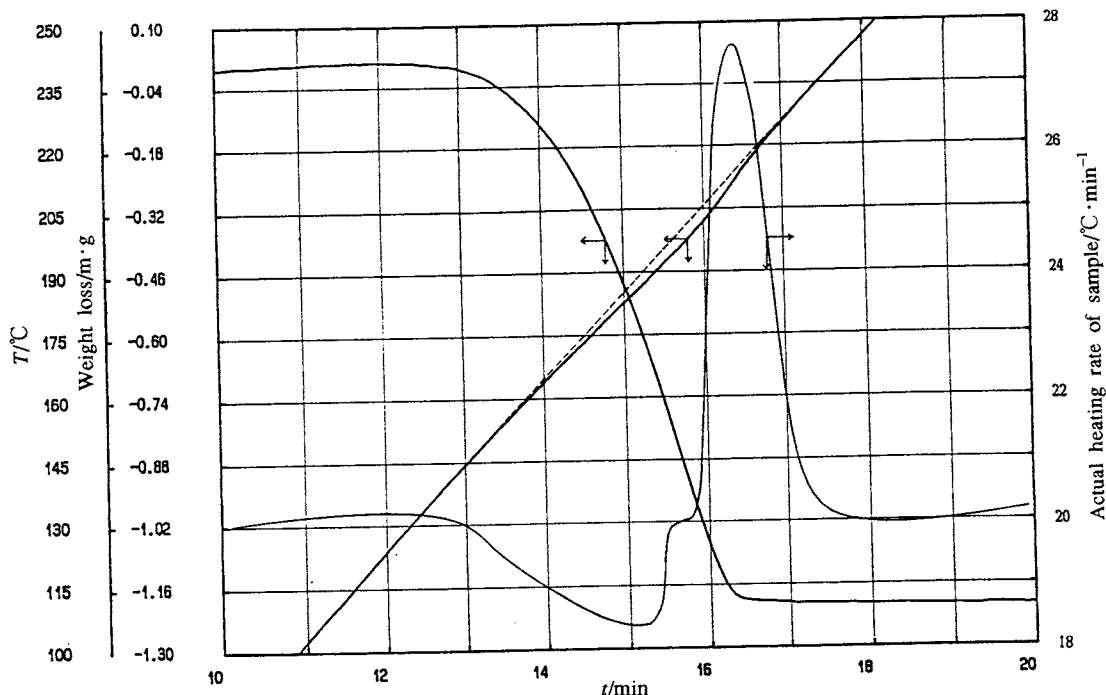


Fig.5 B-type TG, sample temperature and actual heating rate of sample vs. time curves of the dehydration of  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .  
 (Programmed heating rate :  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , sample weight : 10.13 mg atmosphere : static air, thermocouple : R)

Table 2 Start, middle and finish temperatures of dehydration of  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  obtained from isochronal thermogravimetry

| Type of thermobalance | Start temperature of dehydration | Middle temperature of dehydration | Finish temperature of dehydration |
|-----------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Type-A                | 141 °C                           | 189 °C                            | 209 °C                            |
| Type-B                | 141                              | 187                               | 206                               |
| Type-C                | 136                              | 183                               | 202                               |

\* Programmed heating rate :  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , Sample weight: 10mg, Atmosphere : static air

規定されている試料容器の形状, 大きさ, 試料の重量, 流入ガスおよびその流量, 加熱速度などの測定条件とともに, 試料の温度測定位置, 温度制御の位置についての記載も必要と考えられる。

Fig.4とFig.5との相違について考えてみる。Fig.4はC型熱天秤であるから, 試料自身の温度を制御して加熱し

ている。そのため, 吸熱反応に対しても, ほぼ $20^\circ\text{C}$ 毎分の昇温速度が維持されている。これは試料自身の吸熱量( $\Delta Q$ )を電気炉電流の増加による加熱熱量( $\Delta P$ )により補償していることを意味する。この結果, 試料自身は定速を維持しているが, 試料周辺の物体, たとえばアルミナ容器(Fig.3(C))などの昇温速度は,  $\Delta P$ のために $20^\circ\text{C}$ 毎分よ

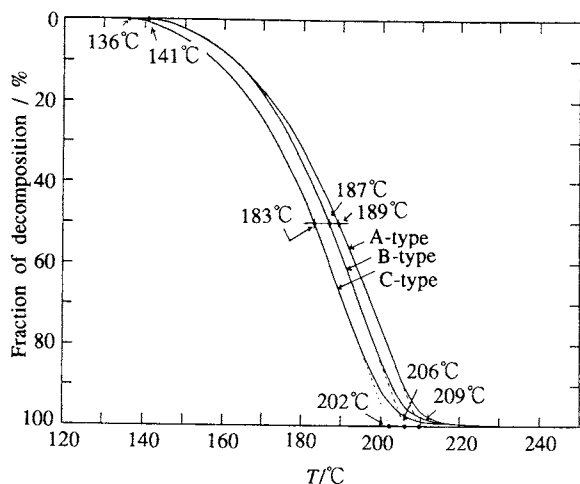


Fig.6 The comparison of A, B and C type TG curves (curves of weight loss vs. sample temperature) of the dehydration of  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  obtained from Fig.4 and Fig.5.

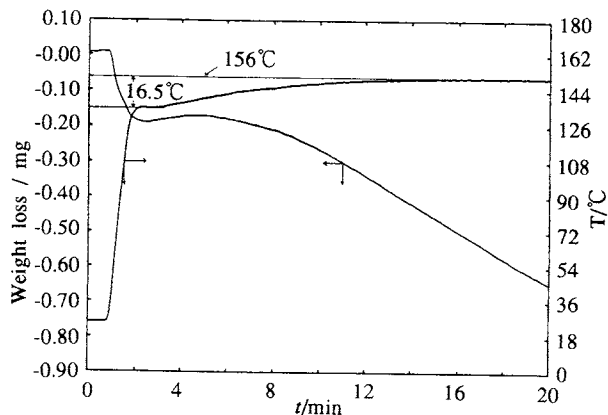


Fig.8 B-type isothermal TG curve at  $156^\circ\text{C}$  of dehydration of  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . (The appreciable deviation from the temperature to be held at constant one is observed.)

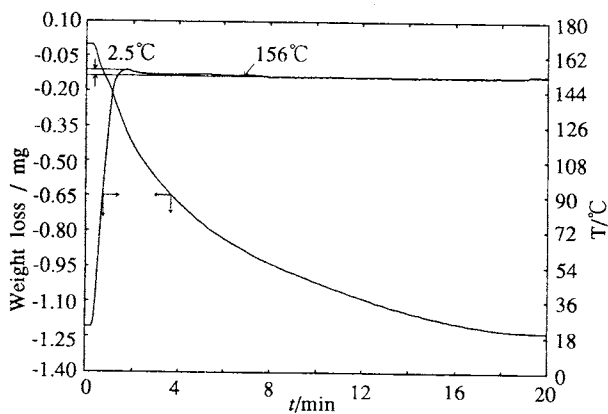


Fig.7 C-type isothermal TG curve at  $156^\circ\text{C}$  of dehydration of  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

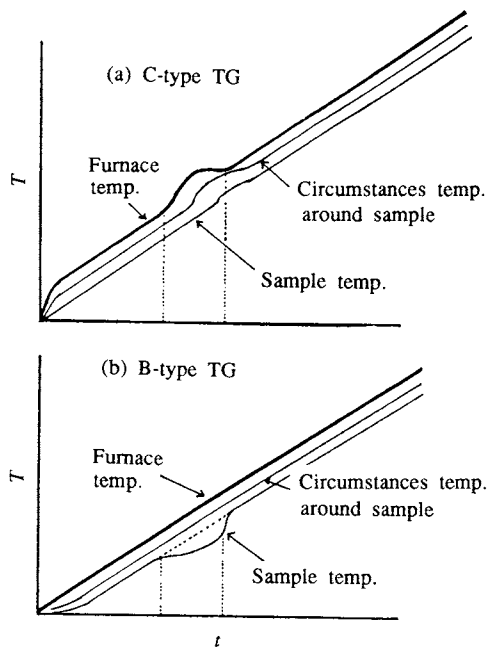


Fig.9 The schematic curves of time vs. temperatures of sample, furnace and circumstances around sample during endothermic dehydration process of  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . (a) : C type TG, (b) : B type TG.

り大きくなるはずである。このため、吸熱反応の後半に至り、 $\Delta Q$ が減少し、対応して $\Delta P$ も減少するように制御しても、試料周囲のアルミナ容器の温度がその熱容量のために追従せずに、その影響で試料の昇温速度が上昇するものと考えられる。各部の温度の推移を模式的にFig.9(a)に示した。特にこの影響が強く現れるのはFig.4によれば、反応の90%前後以後である。以上の考察からC型の場合、定速昇温性を向上させるには試料周囲の熱容量をできるだけ小さくすること、制御定数のPID値を最適に選ぶことである。

他方、Fig.5のB型熱天秤の場合は上と大分、様相が異なる。B型(A型も同様)では、試料の周囲が定速昇温するように制御されているから、吸熱反応が生ずると、その吸熱量のために試料自身の温度は低下し、昇温速度が

低下する。これが熱分解反応の開始からほぼ半ば過ぎまで昇温速度が低下する理由である。試料周辺は常に定速昇温が保持されているから、反応が終点に近づき、試料の吸熱量も減少するとともに、試料周辺から試料への熱移動により試料温度は周辺温度に近づいていく。これは昇温速度の上昇を意味する。

この場合の各部の温度推移を模式的にFig.9(b)に示した。B型の場合の定速昇温性の向上策は、試料自身の温度制御でないために、試料量を少なくすること以外に本質的な解決方法はない。

定速昇温TG曲線を解析して反応速度論の解析をする場合、B型の熱天秤では昇温速度を一定とした解析法の適用は誤差の多い結果を得ることになる<sup>5)</sup>。またA型熱天秤では試料温度が求められていないから、正確な解析はできない。

### 3.2 定温TGの場合

定温TG法は反応速度論の解析には、最も有力な研究手段の一つであり、多くの注目すべき研究結果が報告されている<sup>6),7)</sup>。定温TGの場合、試料温度を制御できないA型、B型は測定困難で<sup>8)</sup>、C型のみが唯一の方式であろう。事実、Fig.8に見られるように、B型の熱天秤では試料温度の定温制御は全く得られていない。これは試料温度ではなく、電気炉温度を定温制御している当然の帰結である。しかし他方、C型といえども、できるだけ急速に指定温度まで昇温し、その温度にオーバーシュートやハンチングをとまわずに、制御することは比較的容易ではない。普通の電気炉、たとえばセラミックスの断熱材を使ったニクロム炉や、白金炉の場合、炉自身の熱容量が大きいため、温度制御定数、たとえばPID制御の各定数を最適値に選んでも、定数TGは極めて困難である。その点、赤外線ランプ加熱の場合は、ランプ自体の熱容量が極めて小さいから、PID値を適当に選べばFig.7の程度の定温制御ができる。(Fig.7のPID値は、P=30%, I=20sec, D=5sec)しかし、それでもFig.7の場合、2.5℃のオーバーシュートが見られ、精密な定温TGに対してはなお問題であろう。

最近、制御技術も進歩し、ファジー制御やオート・チューニング技術が開発されてきているので、定温TG測定も今よりも容易になると考えられる。

### 3.3 その他のTG法

熱重量測定の新しい測定法として、ステップ状加熱TGや、反応速度制御型TGが注目されている<sup>9),10)</sup>。菊地らにより $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ の超伝導酸化物についてのステップ状TGから、各温度における酸素吸脱着が測定された<sup>11)</sup>。このようなステップ状加熱TGはC型の熱天秤のみが可能である。またかつてJ. Rouquerol<sup>12)</sup>およびF. Paulik, J.

Paulik<sup>13)</sup>によって提唱された等反応速度TGも、C型の熱天秤により精密に制御測定でき、反応速度論の解析だけでなく、品質管理への応用に役立つものと思われる。

熱天秤の温度測定と温度制御の方式が測定結果に与える影響について、基礎的な実験から考察を試みたが、なお昇温速度、試料量、真空を含む雰囲気などの条件を変えた場合については今後の課題としたい。

### 参考文献

- 1) JIS K 7120「プラスチックの熱重量測定方法」
- 2) 斎藤安俊, 物質科学のための熱分析の基礎, p.229-233, 共立出版 (1990).
- 3) 前園明一, 他, 第27回熱測定討論会講演要旨集, 14-15 (1991).  
R. P. Tye, *et al.*, "Temperature measurement and control: Critical parameters in thermal analysis techniques". 10th ICTAC. 1992. Hatfield.
- 4) 日本熱測定学会編, 新熱分析の基礎と応用 p.6-7 (1989). リアライズ社.
- 5) 田中春彦, 他, 第26回熱測定討論会講演要旨集, 88-89 (1990).
- 6) 吉岡秀樹, 他, 熱測定 **11**, 115 (1984).
- 7) 増田芳男, 他, 第26回熱測定討論会講演要旨集, 86-87 (1990).  
増田芳男, 他, 第27回熱測定討論会講演要旨集, 58-59 (1991).
- 8) 古賀信吉, 他, 第28回熱測定討論会講演要旨集, 224-225 (1992).
- 9) W. I. Sichina, Proceeding 21th North American Thermal Analy. Conf., 214 (1992).
- 10) R. Steven *et al.*, ditto, 220 (1992).
- 11) M. Kikuchi, *et al.*, *Japan. J. Appl. Phys.* **26**[6], L1066-1069 (1987).
- 12) J. Rouquerol, *Bull. Soc. Chim.* **31** (1964).
- 13) F. Paulik and J. Paulik, *Anal. Chem. Acta.* **56**, 328 (1971).

### 要 旨

熱天秤の温度測定と温度制御の位置が、熱重量測定結果に与える影響について実験と考察を行った。現在、市販の熱天秤は、Fig.1のA、BおよびC型の3種類に分類できる。熱分解反応の測定の際、定速昇温の熱重量測定の結果は、A、B、C型によりFig.6に示すように違いを生ずる。熱重量測定の結果を報告する場合、昇温速度などの測定条件とともに、温度測定の位置や、温度制御の位置を報告しておくことは重要と考えられる。