

＜熱測定応用研究の頁＞

熱分析方法通則

General Rules for Thermal Analysis

畠山立子*, 中村茂夫**

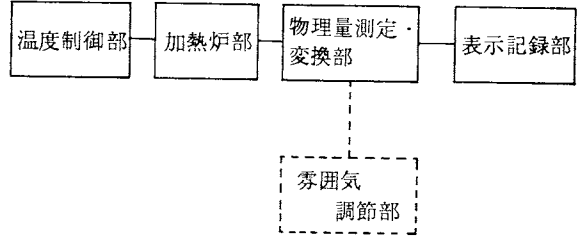


Fig.1 熱分析装置の一般的構成

1. はじめに

熱測定に関する工業規格は、質量ともに日本が一番進んでいる¹⁾。現時点において、熱重量分析(K7120)、転移温度(K7121)、転移熱(K7192)、熱容量(K7123)、熱膨張(K7197)、軟化温度(K7196)などが整備されている。

このことは、日本において(1)多くの産業分野で熱分析が行われており、(2)プラスチックなどのメーカーが情報交換などを行う場があり、(3)優れた装置メーカーが多く、(4)分析機器に関するメーカー組織があり、(5)これらの団体が標準化に積極的であり、かつ、(6)工業規格の制定に関与している委員の多くが、本学会員として、共通の認識をもっていることが、その先進性の背景となっている。

本稿においては、平成5年3月最終案としてまとめられた熱分析方法通則について、その目的、内容などについて、かいつまんで報告する。

2. 通則作成の背景

分析機器の工業規格においては、通則の下に個々の規格が整合性をもって配置されることが望まれている。従って、理想的にはまず、通則(General Rules)があつて、その通則を補完する形での関連規格が作られるべきである。しかしながら、熱分析に関する工業規格については、これが前後してしまい、確立した個別規格ができたあとで、通則を作ることになり、はからずも、個別規格に制約されざる面もあった。改正時により整合性をと

* 物質工学工業技術研究所：〒305 つくば市東1-1

** 神奈川大学工学部：〒221 横浜市神奈川区六角橋3-27-1

* National Institute of Materials and Chemical Research, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

** Kanagawa University, 3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama 221, Japan

のえる必要があろう。

3. 通則の内容

通則としては熱分析機器全体を網羅するのが本来の姿であろうが、ICTACによる熱分析の定義が広汎であることを考え、ひとまず、TG, DTA, DSC, TMAに適用範囲を限定することとした。

熱分析装置はFig.1に示すように、温度制御部、加熱炉部、物理量測定・変換部、表示記録部から構成されているとし、物理量測定・変換部として、TG, DTA, DSC(入力補償DSC, 熱流束DSC)及びTMAの一般的な構成を示した。

さらに、付属装置として、各測定法に用いられている一般性のあるものを列挙するとともに、付加機能としてコンピュータ解析の一般的ソフトウェアを挙げた。なお、上記のハード及びソフトウェアの詳細は通則解説において説明した。

4. 用語

なお、本通則で最も大きな部分を占めたのが熱分析用語であり、Table 1に示す32項目について定義した。

Table 1 熱分析用語

- (1) 熱分析 物質の温度を調節されたプログラムに従って変化させながら、その物質のある物理的性質を温度の関数として測定する一連の技法の総称(ここで、物質とはその反応生成物も含むものとする)[thermal analysis(以下「TA」と略す)]。
- (2) 示差熱分析 試料の基準物質の温度を調節されたプログラムに従って変化させながら、その試料と基準物質との温度差を温度の関数として測定する方法[differential thermal analysis(以下「DTA」と略す)]。
- (3) 示差走査熱量測定 次の2つの測定方法の総称[differential scanning calorimetry(以下「DSC」と略す)]。

- す]]。
- (a) 入力補償示差走査熱量測定(入力補償DSC) 試料及び基準物質で構成される試料部の温度を、調整されたプログラムに従って変化させながら、その試料と基準物質の温度が等しくなるように、両者に加えた単位時間あたりの熱エネルギーの入力差を温度の関数として測定する方法。その際、試料部の温度は加熱炉部及び温度制御部によって制御される。
 - (b) 熱流束示差走査熱量測定(熱流束DSC) 試料及び基準物質で構成される試料部の温度を調整されたプログラムに従って変化させながら、その試料と基準物質の温度差を、温度の関数として測定する方法。その際、試料部の温度は加熱炉部及び温度制御部によって制御される。このとき、試料と基準物質との温度差が単位時間あたりの熱エネルギーの入力の差に比例している。
 - (4) 熱重量測定 試料の温度を調節されたプログラムに従って変化させながら、その試料の質量を温度の関数として測定する方法 [thermogravimetry(以下「TG」と略す)]。
 - (5) 熱機械測定 試料の温度を調節されたプログラムに従って変化させながら、圧縮、引張、曲げ、ねじりなどの非振動的荷重を加えてその物質の変形を温度の関数として測定する方法 [thermomechanical analysis(以下「TMA」と略す)]。
 - (6) 微分示差熱分析 DTA曲線の時間又は温度に関する一次微分を与える技法(derivative differential thermal analysis)。
 - (7) 微分示差走査熱量測定 DSC曲線の時間又は温度に関する一次微分を与える技法(derivative differential scanning calorimetry)。
 - (8) 微分熱重量測定 TG曲線の時間又は温度に関する一次微分を与える技法(derivative thermogravimetry)。
 - (9) 微分熱機械分析 TMA曲線の時間又は温度に関する一次微分を与える技法(derivative thermomechanical analysis)。
 - (10) 引張測定 TMA装置において先端がチャックを支持できる構造のプロープを用いて、上下を小型のチャックで固定されたフィルム又は繊維状の試料に引張方向の荷重を加えて、そのときの変位を測定する手法(tensile-mode measurement)。
 - (11) 曲げ測定 TMA装置において、二つの支点の上に置かれた試料の中央に圧縮荷重を加えて、曲げに伴う変位を測定する手法(bending-mode measurement)。
 - (12) 針入測定 TMA装置において、先端が針状のプロープを用いて、圧縮荷重を加えたときの試料の軟化に伴う変位を測定する手法(penetration-mode measurement)。
 - (13) 熱膨張測定 TMA装置において、先端が平らなプロープを用いて、測定温度域で試料が変形しない程度の荷重を加えたときの試料の熱膨張に伴う変位を測定する手法。試料がフィルムや繊維などの場合は上記の引張測定において、測定温度域で試料が変形しない程度の荷重を加えたときの試料の熱膨張に伴う変位を測定する手法(thermodilatometry)。
 - (14) 示差走査熱量型 示差走査熱量測定に用いる装置(differential scanning calorimeter)。
 - (15) 基準物質(熱分析の) 熱分析において、試料の熱的变化との比較に用いられる物質 [reference materials(for thermal analysis)]。
 - (16) 標準物質(熱分析の) 熱分析において、温度又は各物理量の校正に用いられる物質 [standard materials(for thermal analysis)]。
 - (17) DTA曲線 縦軸に温度差、横軸に温度又は時間を取り、示差熱分析において描かれる曲線(DTA curve)。
 - (18) DSC曲線 縦軸に試料と基準物質の温度が等しくなるように両者に加えた単位時間あたりの熱エネルギーの入力の差を、横軸に温度又は時間を取り、示差走査熱量測定において描かれる曲線(DSC curve)。
 - (19) TG曲線 縦軸に質量、横軸に温度又は時間を取り、熱重量測定において描かれる曲線(TG curve)。
 - (20) TMA曲線 縦軸に変形量、横軸に温度又は時間を取り、熱機械分析において描かれる曲線(TMA curve)。
 - (21) 応力歪曲線 縦軸に応力、横軸に歪を取り、応力歪試験において描かれる曲線(stress-strain curve)。
 - (22) クリープ曲線 縦軸に変形量、横軸に時間を取り、クリープ試験において描かれる曲線(creep curve)。
 - (23) 応力緩和曲線 縦軸に応力、横軸に時間を取り、応力緩和試験において描かれる曲線(stress relaxation curve)。
 - (24) ベースライン 試料に変化の生じない温度又は時間領域のTG曲線、DTA曲線、DSC曲線及びTMA曲線。なお、DSCによる比熱容量測定においては昇温前後の等温時の定常状態の曲線を指す(baseline)。
 - (25) ピーク DTA曲線又はDSC曲線において、曲線がベースラインから離れてから再度ベースライ

- ンに戻るまでの部分(peak)。
- (26) キュリー温度 磁氣的性質が強磁性から常磁性に移る転移温度(Curie temperature)。
- (27) ガラス転移温度 液体状態から非晶質固体(ガラス状態)に変化する温度又は非晶質固体(ガラス状態)から液体状態に変化する温度(glass transition temperature)。
- (28) 線膨張 試料の温度が T_1 から T_2 に変化したとき、1軸方向の長さが l_1 から l_2 に変化したとすると、 $(l_2-l_1)/l_0$ が温度 $T_1 \sim T_2$ における線膨張である (l_0 は室温又は 0°C における試料の長さ)[linear (therml) expansion]。
- (29) 線膨張係数 試料の1軸方向の長さが熱膨張によって変化したとき、その比率の温度変化に対する割合。熱膨張率、膨張係数ともいう。 $\beta=(dl/dt)/l_0$ (l_0 は室温又は 0°C における試料の長さ)[coefficient of linear (therml) expansion]。
- (30) 平均線膨張係数 試料の温度が T_1 から T_2 に変化したとき、1軸方向の長さが l_1 から l_2 に変化したとすると、 $(l_2-l_1)/[l_0(T_2-T_1)]$ が温度 $T_1 \sim T_2$ 間の 1°C 当たりの平均線膨張係数である。平均熱膨張

- 係数、線熱膨張係数、平均線膨張率ともいう (l_0 は室温又は 0°C における試料の長さ)[mean coefficient of linear (therml) expansion]。
- (31) 純度計算 試料中に含まれている不純物が微量の場合、DSCにより、試料の純度をモル%またはモル分率で決定する計算(purity determination)。
- (32) 反応速度論解析 熱分析結果から反応速度、活性化エネルギー、頻度因子等を求めるための計算(determination of reaction kinetics)。

5. おわりに

通則の原案作成を工業技術院が平成4年度に社団法人日本分析工業会に委託した。委員会は中村委員長、畠山小委員長として、委員の8割が本会会員より構成された。

文 献

- 1) 市川昌彦, 熱測定 **20**(1), 44 (1993).

国際会議のお知らせ

Fourth Asian Conference on Solid State Ionics 第4回アジア固体イオニクス会議

August 2-6, 1994
Kuala Lumpur, Malaysia

contract:
Secretary
Fourth Asian Conference on Solid State Ionics

c/o Department of Physics,
Faculty of Physical and Applied Sciences,
Universiti Kebangsaan Malaysia,
43600 Bangi, Malaysia

Fax: 6-03-8256086
Tel: 6-03-8292890
Telex: UNIKEB MA 31496