

【熱測定応用研究のページ】

試料観察 TG/DTA とその適用事例

西山 佳利

(株) 日立ハイテクサイエンス

Application of Sample Observation TG/DTA

Yoshikazu Nishiyama

Hitachi High-Tech Science Corporation

1. はじめに

熱分析は、材料の基礎物性把握のほか、加熱・冷却処理条件の検討など、様々な材料分野において研究開発や生産技術、品質管理の目的で用いられている。しかしながら、いずれの熱分析技法においても、測定結果は曲線として得られることになり、技法としては簡便であるものの結果の解釈に難を与えることもしばしば見受けられる。

従来の熱分析装置では、試料を加熱炉内に設置するため、試料の変化を直接見ることはできない。このため、熱分析結果に現れた変化が事実、どのような現象であったかは、特定できないことも多い。例えば、TG において、試料の分解反応による質量減少なのか、蒸発によるのかは、TG 曲線だけでは判断しがたい。そこで、最近では、試料の実際の変化を実像として捉えながら測定することが可能な熱分析装置が開発されている。ここでは、試料観察が可能な TG/DTA 装置の特徴と、その有効性について述べる。

2. 試料観察 TG/DTA 概要

試料観察に対応した熱分析装置では、その加熱炉に窓構造を組み込み、PC と接続した USB カメラを設置、熱分析を行いながら、試料の画像を記録していくことができる。熱分析結果と画像がリンクした状態で解析が行えるため、曲線変化だけでは知りえない情報や現象の把握、といった効果をもたらす。

Fig.1 に示したように、加熱炉内サンプルホルダーの真上に、石英板を配した筒状の窓構造が組み込まれている。窓構造は、DTA ベースラインの安定性が損なわれないように、測定中の輻射の影響が低減される設計、配置となっている。¹⁾ カメラは、Fig.2 のように加熱炉直上に固定される。カメラの耐熱性の観点から、ミラーを介して試料を捉える構造となっている。

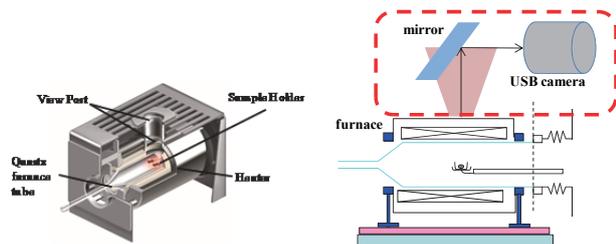


Fig.1 Structure of furnace. Fig.2 Furnace with camera.

3. 木材の試料観察 TG/DTA

Fig.3 に、木材の TG/DTA 結果を示す。また、Fig.4 に同時に撮影した画像を示す。Fig.4 中の画像の付番は、Fig.3 中のデータポイントに対応する。

TG において、200 °C から 320 °C にかけて木質の分解反応による質量減少が確認できた。試料観察結果 (画像②, ③) では、この分解反応により黒色化したことが分かり、木質の分解反応により炭素残渣が生成し黒色になったと考えられる。350 °C 前後では試験片の収縮も確認できた。DTA 上 450 °C 付近の発熱ピークにより炭素残渣の酸化分解を確認でき、画像④~⑥でも黒色から白色への変化があり、これを明らかにしている。ここで、ピークの頂点付近 (画像⑤) では、試験片の中央部で赤色の発光が見られた。これら色変化、形状変化、発光は、DTA 曲線、および、TG 曲線を見るだけでは分からない情報である。²⁾

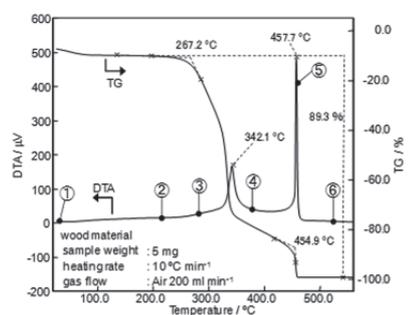


Fig.3 TG/DTA results of wood material.

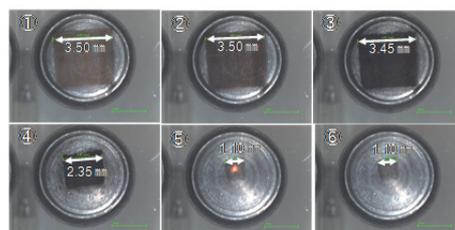


Fig.4 Optical images of wood material.

4. ポリエチレンの試料観察 TG/DTA

試料観察 TG/DTA によるポリエチレンの酸化誘導時間測定 (OIT) の結果を Fig.5, および、Fig.6 に示す。

試料 A では、酸素導入後約 10 分で DTA に酸化分解による発熱が始まっていた。画像では DTA ピークの立ち上がりとともに、形状に変化が現れた。DTA ピークを越えると、表面に凹凸ができるのと並行して色が変わっていくのが見られ、酸化分解反応が進行しているのが分かる。

試料 B は、酸素導入後約 15 分以降で発熱変化が始まっており、画像では DTA ピークを越えた 20 分あたりから形状が変わり始めた。25 分経過では、分解反応によって流動性が高まったことで、元の試料形状から流れて変化した様子が捉えられた。

TG/DTA 曲線では、試料 A の方が酸化開始時間は早く、試料 B の方が、耐熱性が高いと考えることができるが、画像上ではその後の劣化における形状維持に差異が見られ

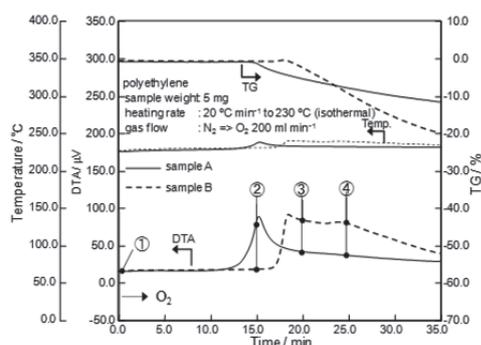


Fig.5 TG/DTA results of polyethylene.

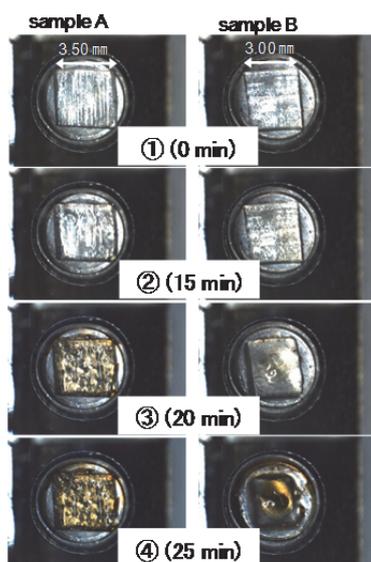


Fig.6 Optical images of polyethylene.

た。単なる酸化安定性の評価だけでなく、形状の安定性や劣化による色変化も同時に評価できる。³⁾

5. ポリアミドの試料観察 TG/DTA

Fig.7, および, Fig.8 にポリアミドの試料観察 TG/DTA 結果を示す。DTA において、220 °C 付近に吸熱ピークが見られた。画像上では、角状試験片の形状が変化しており、融解したことが分かる。

TG の 300 °C 付近から 600 °C にかけて、ポリアミドの分解反応による質量減少が現れた。DTA で 400 °C 付近を見ると、吸熱と発熱が入り乱れた曲線変化であった。これは、複数の吸熱・発熱の反応が順次発生した、と考えることができるが、DTG では DTA の吸発熱に併せて増減したようにも見えたが一致はしておらず、破裂時のガス放出の影響だけでなく、試料の膨張による見かけの比熱容量の変化も影響したと考えられる。加えて、画像では 400 °C くらいから分解反応が激しくなり、発泡と破裂が繰り返されることで試料形状がランダムに変化していた。これによって熱の伝わりが乱れたことも、DTA に吸発熱が入り組んだような変化を与えた、と考えることもできる。

後半の分解過程においては、分解生成物の破片が容器外に落下していく様子が撮影 (555 °C 画像) されていた。残

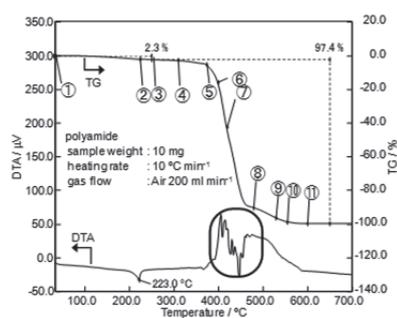


Fig.7 TG/DTA results of polyamide.

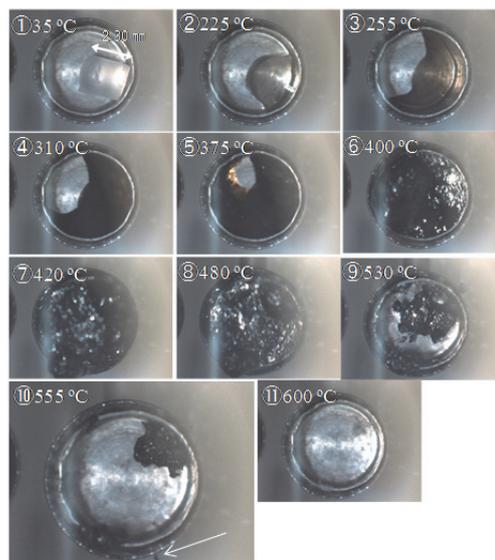


Fig.8 Optical images of polyamide.

渣分を定量する場合には、容器の外に試料が出てしまうことで、定量値の誤差となる可能性があることを示す結果である。

6. まとめ

試料観察 TG/DTA は、従来の TG 曲線、DTA 曲線だけでは試料のどのような現象を示しているか判断できない変化の把握や、色や形状といった現象に伴う視覚的情報の付加、想定されていなかった曲線変化の解明、といった点で有効な手法である。同一試験片内の細部や微小試料の解析においては、1000 万画素以上の高解像度・10 倍以上の高倍率での撮影が効果的であり、画像解析においては、目視判断のみならず、画像処理ソフトウェアによる数値化を取り入れることで、熱分析曲線の意味合いで評価も可能となり、さらに活用が進む手法であると考えられる。

文 献

- 1) 西山佳利, 高橋秀裕, 西村晋哉, 第 50 回記念熱測定討論会要旨集, 3B1420 (2014).
- 2) 高橋秀裕, 下田瑛太, 西山佳利, 第 51 回熱測定討論会要旨集, 1B1650 (2015).
- 3) 西山佳利, 柴田健一, 山田健太郎, 第 49 回熱測定討論会要旨集, 2C1520 (2013).