

岡山セラミックスセンターにおける各種分析手法「技術レポート1」

熱重量示差熱分析 TG-DTA (2)

1. はじめに

前回は得られたTGおよびDTA曲線から反応種を推定する基礎解析について説明を行った。TG-DTA測定では、前回において説明した反応開始温度や反応種を調査する測定と思われているが、実際には反応速度や反応様式を推定する装置であると筆者は思う。ただ、これらの情報は測定結果からの推定が困難であり、更に解析する必要があるために敬遠されたり、疎かにされがちである。今回は、応用編として得られたTGおよびDTA曲線を詳細に解析する手法の説明を行う。

2. TG曲線の解析

TG曲線は詳細に解析すると反応率、反応速度および反応律速段階といった反応様式を推定することが可能である。今回はSiCの酸化反応を例にし、説明する。

SiC粉末を1200℃、10℃/min、保持約48h、200ml/min大気中にて測定を行った。重量変化率曲線に変曲点が現れる前半（保持5時間）までの結果を用いて解析を行う（図1）。図1から、SiCは1000℃から重量増加が顕著に見受けられ、酸化反応（前回のf）が起こることがわかる。ここで、図1のY軸の重量増加率（%）を反応率に変換する。分子量40のSiCは酸化反応により分子量60のSiO₂を生成するため、反応率は式（1）で簡易的に表される。

$$\left(\frac{\Delta W_{TG}}{W_{sample}} \right) \div \left(\frac{M_{SiO_2}}{M_{SiC}} - 1 \right) \times 100 \quad \cdots \text{E.q (1)}$$

ここで、 ΔW_{TG} は測定中の変化量、 W_{sample} はサンプル初期重量、 M_{SiO_2} はSiO₂の分子量、 M_{SiC} はSiCの分子量を示す。式（1）は重量増加率が+50%に達した時に、反応率が100%になることを示している。この結果を図2に示すと、SiCの測定では、得られた重量増加率の結果を2倍すると反応率を示すことがわかる。また、SiCは1200℃、5hの保持を行っても完全に酸化していないこともわかる。

次に、この反応率を用いて、反応速度および反応様式の推定を行う。反応速度は反応率を測定にかかった時間で割ることで算出できるが、測定時間とともに温度上昇も起こることから信頼度が低下する。そのため、速度論を議論する場合には一定温度で保持を行い、図3に示す保持開始からの重量変化率（反応率）を再計算することが望ましい。

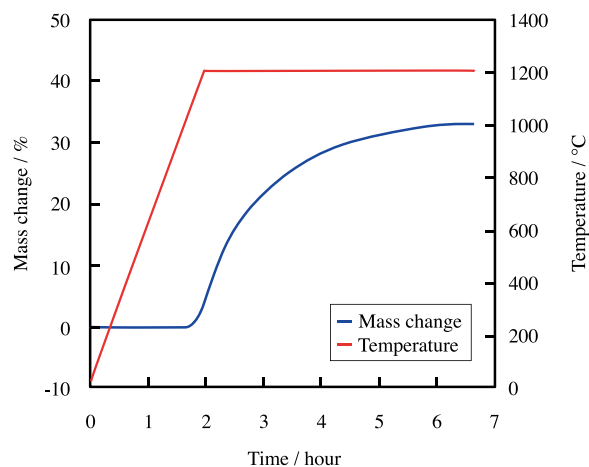


図1 SiC粉末の熱変化に対する重量変化曲線

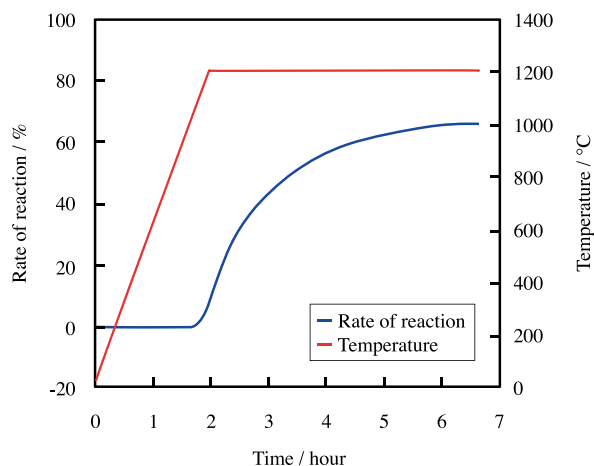


図2 SiC粉末の熱変化に対する反応率変化曲線

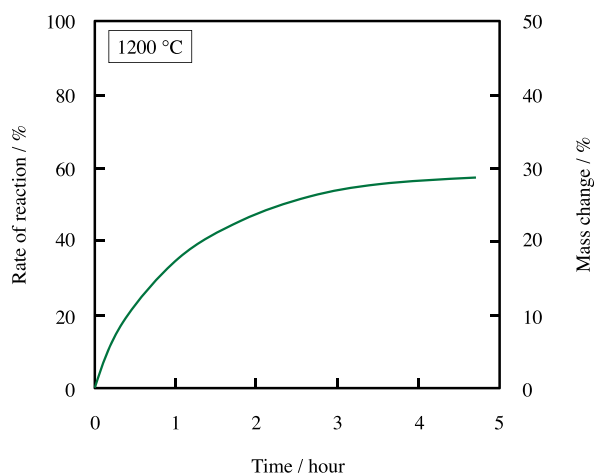


図3 1200℃におけるSiC粉末の時間に対する反応率の変化曲線

最後に図3を用いてSiCの酸化反応の反応律速段階を推測する。SiCの酸化反応を支配している要因を推測するには、時間と反応率との関係を知る必要がある。ここでは、SiCの酸化反応の律速段階が表面反応なのかあるいは拡散反応なのかについて大まかに区別する。より深い解析を行いたい場合は、これまで提案されている様々な律速段階に関する式を用いて解析して頂きたい。

酸化反応の律速段階が表面反応の場合、反応率と時間の関係は1次式で近似される。一方、律速段階が拡散反応の場合は多次数式（2次式）で近似される。図4および図5に表面反応と仮定した場合（1次式）および拡散反応と仮定した場合（2次式）の反応率と時間との関係を示す。図4において、時間と反応率との関係は1次回帰線で近似できないのに対し、図5では1次回帰線ではば近似できる。これより、SiCの酸化反応は拡散律速で進行していると推測される。

3. DTA曲線の解析

DTA曲線は吸熱反応あるいは発熱反応（熱の出入り）の程度を調査するために用いられる。この吸熱あるいは発熱の程度は $A+B \rightarrow C$ と言った反応式の反応熱（kJ/mol）に依存している。つまり、DTAピーク面積を算出することでその物質（例えば物質A）がおおよそどのくらい含まれているか逆算することが可能である。ここでは金属Alを例にして説明する。

表1にAlの物性値を示す。表1よりAl金属は融解時に1 molあたり10.7kJの吸熱が発生し、分子量で割ると1 mgあたり397Jの吸熱が発生することがわかる。DTAの面積は解析ソフトにもよるが $\mu\text{Vs/mg}$ で表示され、これは単位換算するとJ/mgになる。例えばAlと Al_2O_3 の混合粉末のDTAピーク面積が $200\mu\text{Vs/mg}$ であったとすると、混合粉末に含まれているAl含有量はおおよそ50mass%（ $=200/396$ ）であると推測される。定量に関してはTGの重量変化率からも算出可能であるが、相変化のみの場合は重量を伴わないために全てに応用することが出来ないが、DTAでは物質変化時には必ず熱量の変化が伴うために全てに応用可能である。

4. 次 回

今回は、TG-DTA測定結果について少し踏み込んだ解析について説明した。この様な解析は、装置の輻射熱の影響、天秤の精度などメンテナンスが定期的になされていることおよび装置定数や癖を把握していることが大前提となる。次回は、TG-DTAのメンテナンス方法について述べたいと思う。

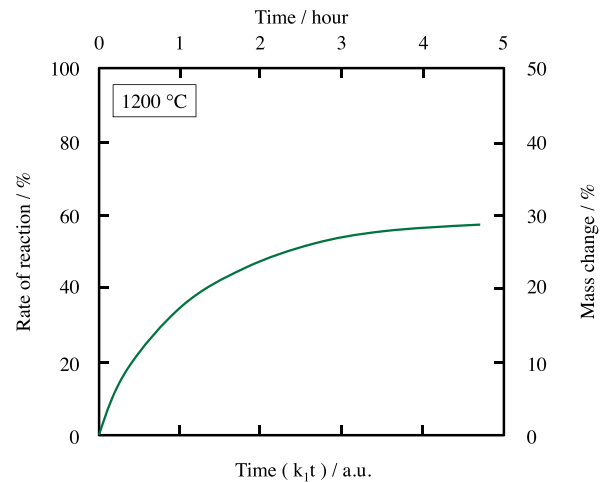


図4 SiCの酸化反応の律速段階を表面反応と仮定した反応率と時間との関係

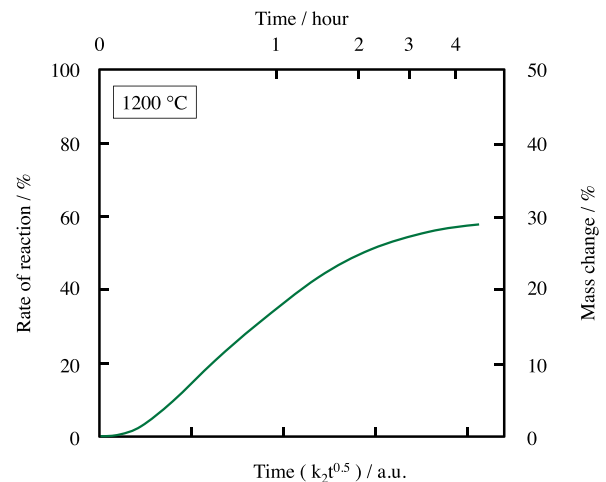


図5 SiCの酸化反応の律速段階を拡散反応と仮定した反応率と時間との関係

表1 Alの物性値

分子量	融解熱	
g/mol	kJ/mol	J/mg
27	10.7	397