資料解説

示差熱分析装置

An Apparatus for Differential Thermal Analysis

須藤俊男* (Toshio Sudo)

序 言

示差熱分析 (differential thermal analysis) は、古く1887年フランスの H. Le Chatelier¹⁾ によりはじめて考案されたものであるが、最近においては世界を通じて、一つの大きい流行 (言葉は多少不適当と思うが) の徴にある。すなわち毎月発行される地質鉱物関係の専門雑誌に、この示差熱分析曲線 (一般にこれを D. T. A. 曲線と略称する) が記載されていないことは少ない位で、しかも最近には粘土鉱物のみならず、その他の炭酸塩鉱物²⁾ 磷酸塩鉱物³⁾ または或種の造岩鉱物 (例えば角閃石⁴⁾ のような) にも適用された推積岩の研究⁵⁾ にも利用されつつある。

1950年秋に筆者の研究室において、示差熱分析曲線の研究が開始せられて以来、その装置及び結果について、各方面より注目せられ、色々の問合せがあるので、ここに簡単な報告を試みる次第である。

原 理

示差熱分析の原理は既によく知られているように、試料と熱的不活性体 (普通はアルミナを用いる) を複熱電対で結び、これを電気炉の中に設置し、炉の温度を一定の割合で上昇させ、試料の脱水分解、または変態の時生ずる熱的变化 (吸熱または発熱) を炉の温度と共に記録する方法である。

各研究者の使用する装置は、この原理を実験に移している点では共通であるが、装置の具体的点になると、研究者によつて必ずしも一致していない。例えば、(1) 炉の型式 (円筒形の炉が多いが、それが水平に設置され、または垂直に設置されている)、(2) 試料支持器の型式 (これは最も変化が多い)、(3) 記録装置の型式 (写真式、自記記録電位差計、手記など)、(4)

* 東京大学理学部地質学教室

温度の上昇率（1 分間 5°C 位から最高 15°C 位までである）などである。

現 状

すなわちこのような装置の具体的な点になると、各研究者によつてかなり異なつてゐることがあり、例えばアメリカにおいては、はつきりしたいくつかの型がある。主なるものは、R. E. Grim⁶⁾、P. F. Kerr⁷⁾、J. W. Gruner⁸⁾ 及びアメリカの鉱山局の方式⁹⁾ などである。そして、示差熱分析曲線を記録してこれを発表する場合には、用いた装置に独特の考案がなされてない限り、必ず「誰々の方式による」と明記して礼節を保つてゐることは學ぶべき点である。

日本においては、神津淑祐先生⁹⁾ が示差熱分析曲線を発表された最初である。その後、最近まで、絶えてこの種の研究が無かつたが、ついで、東京工業大学の河島千尋教授¹⁰⁾ が、主として、窯業原料につき、最も活潑な実験を続けられた。ついで、早稲田大学の大坪義雄助教¹¹⁾ は、装置を設置され、酸性白土の研究にこの熱分析を利用された。この間、当時京都大学にあつた小泉光恵氏も、沸石の研究に示差熱分析曲線を利用されたのである。

これらの方々に次いで、筆者の研究室でも示差熱分析曲線の記録が開始せられた。1950年春より、筆者は、主として、河島教授の装置を参照し、数ヶ所の点を多少改良し、装置の製作をはじめ、同年秋より実験が開始せられた。この当初の実験には、現在名古屋大学地球化学科にある長沢敬之助氏¹²⁾ の努力によること大である。

このように筆者の実験装置は、決して日本で最初のものではなかつたのであるが、実験結果においては、従来の日本のデーターにはあまり見られなかつた程、滑らかな曲線が得られた点、しかも、あらゆる型の粘土鉱物及びそれに関連せる鉱物の曲線を多く記録することが出来た点において、日本の地質鉱物学界で最初であつたため、多大の注意をひいた。その後、地質鉱物学界の研究者のみならず、土壤学界の研究者の方々まで、続々筆者の装置を見學し、参照せられて、装置の組立をはじめられ、中には、すでに完成して、同様の良結果を得ていられるところもある。

現在筆者の実験室では、白金炉とニクロム線炉とを交互に用いて、一日平均3個の試料を熱分析し、実験開始以来現在まで、合計約700の曲線を記録し、その中には、粘土、土壤、熱水変質を受けた母岩、堆積岩なども含んでいる。これらについては一部は既に発表したが¹²⁾ 今後折をみて、続いて発表の機会を持ちたいと考えている。

筆者の実験室に設置されてある装置

現在筆者の実験室で使用されている装置は次の如くである。

(a) 器具

電気炉：白金線捲及びニクロム線捲の円筒形炉で、いづれも外径 22 cm, 内径 5.7 cm, 長さ 30 cm, 内ばりの耐火物円筒の厚さは、約 5 mm であつて炉の一方の口は密閉してある。いずれも 100V, 20 A であつて、最高温度は白金線炉では 1400°C, ニクロム線炉では 1000°C である。

変圧器：3KW。

抵抗器：栓型 1~5000 オーム

アンメーター：30 アンペア。

高温計：横河電気製作所, Hp ~S, 内部抵抗, 789 オーム。

検流計：横河電気製作所, D3 型 C 級；線輪抵抗 46 オーム, 外部臨界制動抵抗, 52 オーム, 感度, 4.1×10^{-9} A, 4.0×10^{-7} V, 週期 9.5 秒。

ランプスケール。

熱電対：白金—白金ロヂウム（ロヂウム 13%），径 0.42 mm, 長さ 2×500 mm のもの一本, 及び径 0.42 mm, 長さ約 2×500 mm の複熱電対一本。

補償導線：約 2 m。

冷接点用魔法瓶：白金—白金ロヂウム（ロヂウム 13%）用。

小さい切かえスイッチ。

試料支持器（須藤式）（第 1 図）：ニクロム 2 号の金属でつくつた小円板形の器（直径 30.5 mm, 厚さ 16.5 mm）で、その一部は半円形の蓋（A）になつてゐる。他の部分（B）に、小さい円筒形の反応室が三つ開けてある（a, b, c）。いずれも同形、同大で、直径は 6.5 mm, 深さ 14 mm, 容積は 0.46 cc である。この反応室の一つ（C）は、この器の中央部に位し、他の二つ（a）（b）は、（c）の両側に正しく対称的に位置している。第 1 図に明瞭に示してあるが、この三つの反応室は、いずれもその円筒軸を平行とし、この軸はいずれも（A）と（B）との境の面に垂直である。この三つの反応室（a, b, c）の各々に側面より小さい穴（d, e, f）（直径約 2 mm）が開けてある。この穴もいずれも同形、同大で、支持器の側面の壁に垂直に、しかも、各反応室の中心

部へ向つている。

穴 d, 及び f には (白金) — (白金—白金ロヂウム) — (白金) の複熱電対が挿入され, e には (白金) — (白金ロヂウム) の熱電対が挿入される。各熱電対は高アルミナ質の絶縁性の良好な細い陶器管で蔽い, 熱電対の接点は反応室の中心部に位させ, d, e, f の穴と陶器管との間隙には石綿をつめて固定する。

この試料支持器は 2 本の中空な石英管 (Q) の上に乗せて (第 1 図右下の図) 一本の石英管には d, f より出てくる熱電対を通じ, 他の一本の石英管には e より出てくる熱電対を通じ, これら熱電対はすべて石英管の他の端より炉の外へ導き出される。

(b) 電気炉と試料支持器との配置 (第 2 図)

電気炉 (F) は滑車によりレール (R) の上へ載せて移動させる。試料支持器 (S) は石英管 (Q) の上に載せてある。この石英管は耐火物 (C) (イソライトを用いている) 中を通り, T_1 たるねじで固定される。試料支持器が炉の中に位する位置も, T_1 のねじをゆるめ石英管をぬき入れすることにより調節出来る。 T_2 のねじでは, 試料支持器の高さを調節する。

第 2 図

第 3 図

T_2 のねじを有する台は机上に固定されていて, 試料支持器を炉の内部に挿入する時は, 炉を移動させて行ふ。この時 C なる耐火物の蓋は, 炉の片方の口も密閉するようにできている。

(c) 配線 (第 3 図) 複熱電対は切かえスイッチ (W) に接続し, それより補償導線 (Cu) で検流計 (G) に接続されその間に外部臨界制動抵抗 (R) が入っている。(e) なる穴 (第 1 図) より出てきた熱電対は, 冷接点用魔法瓶 (I) に

接続し, それより銅線で高温計 (M) に接続する。電源は変圧器 (T) 及び

アンメーター (A) を通つて炉へ接続する。

以上説明した装置の全貌は第4図の写真を参照されたい。

将来の問題

世界においては多くは自記記録式 (写真式又は自記記録電位差計) を用いている。我が国の示差熱分析実験も遠からずこの方面に向わなければならない。

装置の型式の多様性について充分検討し、それらの中で最も適当な代表的装置型式も生み出さ

なければならないが、この方面の研究は未だ世界の学界において軌道に乗っていない。国際粘土研究委員会は、その最初の仕事に示差熱分析装置及びその実験方法の検討を掲げていたが、現在までその活動状況は進展していないように見える。最近 Arkansas 大学の W. J. Smother は、個人的にこの問題を取り上げ、各国の実験状況を集めつつある。

なお筆者の実験室においては常温より 150°C までの間の熱反応の状態を記録する簡易な装置を完成し、実験が開始されんとしている。この結果は将来の問題であるが、常温より 150°C までの間に著しい脱水をみるモンモリロナイト、加水ハロイサイトその他の粘土鉱物の研究についてこの装置が有効であることを期待している。

終りに本篇に紹介した示差熱分析装置及び最近に完成した常温より 150°C までの間に適用する示差熱分析装置は、何れも過去3年間にわたり筆者に支給された科学研究費を使用して完成し得たものである。ここに特記して謝意を表わす。

Eは高温計の読みを読み易くするための照明である。それ以外の記号は第1～3図に同じであり、文中に説明があるから省略する。検流計 (G) は、ランブースケール (L) の後に見る箱の奥に設置されている。抵抗箱 (R) は、この写真には見えないが、同じくランブースケール (L) の後の箱の中に説明されている。

第 4 図

文 献

- (1) H. Le Chatelier : Bull. Soc. France. Miner., 10, 284 (1887)
- (2) 例えば J. L. Kulp, P. Kent, and P. F. Kerr : Amer. Miner., 36, 643 (1951)
- (3) 例えば R. L. Manly : Amer. Miner., 35, 108 (1950)
- (4) M. Wittels : Amer. Miner., 37, 23 (1952)
- (5) H. H. Heady : Amer. Miner., 37, 804 (1952)
- (6) R. E. Grim and R. A. Rowland : Jour. Amer. Ceramic Soc., 27, 5 (1944) Amer. Miner., 23, 746, 801 (1942)
- (7) P. E. Kerr and J. L. Kulp : Amer. Miner., 33, 387 (1948)
- (8) L. H. Berkelhamer : U. S. Bur. Mines, Rept. Invest., 3762 (1944)
- (9) S. Kozu and M. Masuda : Sci. Rept. Tohoku Imp. Univ., Third Ser., Vol. III, 33 (1926~1929)
- (10) 河島千尋 : 窯業原料, 第2集 (学術図書出版社), 62 (1949)
- (11) 大坪義雄, 加藤忠雄 : 日本化学雑誌, 71, 475 (1950)
- (12) T. Sudo, K. Nagasawa, M. Amafugi, M. Kimura, S. Honda, T. Muto, and M. Tanemura : Jour. Geol. Soc. Jap., 58, 115, (1952)

秩父鉱山の霰石 埼玉県秩父鉱山六助坑のズリ中より径 20cm に達する霰石の集合体を採集した。このものは無色透明乃至半透明の柱状結晶で放射状に集合し個体の長さは数cmに達する。柱の末端部では結晶が遊離し鋭い錐面と、鋭鈍二種の短軸底面を認め得るが、ズリ中にあつたため殆んど大部分が破損せられ面指数は決定し難い。定性分析では Ca と CO₂ のみで、Sr, Ba の存在は認められなかつたが、一部に灰黒色を呈し殆んど不透明に近い個所があり、この部分では著量の Pb を検出し得た。然しこれと同時に H₂S を放つことよりしてこのものが霰石と白鉛鉱の類質同像混合物である tarnowitzite でなく、単に霰石中に方鉛鉱を包有しているに過ぎないことが明らかである。尙この灰黒色の部は白色の部に移行している。

秩父鉱山ではこの他赤岩坑より美しい華状霰石 (山珊瑚) fross ferri を産したことがある。(桜井欽一、藤山家徳)