

高温領域におけるガラスの比熱の評価技術

長岡技術科学大学化学系

小松 高行・紅野 安彦

Survey of Heat Capacity Measurements of Glass Melts at High Temperature Regions

Takayuki Komatsu, Yasuhiko Benino

Nagaoka University of Technology, Department of Chemistry

1. はじめに

比熱とは物質の温度を1 K上昇させるために必要な単位質量当たりの熱容量であり、エンタルピーHの温度微分 dH/dT として定義される。室温以下の温度域では断熱型カロリメーターを用いて精度よい比熱データが得られている。一方、ガラス転移域やガラス融体といった高温での比熱測定は輻射のために断熱型カロリメーターは不适当であり、一般には融体を水などの液体に落下させてその際に上昇した温度からエンタルピーを求める落下式法と比熱が既知の標準物質と試料とを同時に加熱し、両者の間に生じた温度差を利用して試料の比熱を求める示差走査熱量計 (DSC) が用いられる。ここでは、入手が容易でガラスの比熱測定や相変換挙動の解析に最も広く利用されているDSCを用いたガラスおよび融体の比熱測定について述べる。

DSCには熱量(入力)補償型と熱流速型があるが、今回使用するDSCは熱流速型であり、室温から1600°C付近までの広い温度範囲

での比熱測定が可能である。熱流速型で比熱を測定する場合は、一定速度で昇温する電気炉内に熱電対が装備された2つのサンプルカップホルダーがあり、カップの片方にガラス試料を入れる。ガラス融体ともう一方のサンプルカップとの温度差を温度または時間の関数として測定し、そのプロットから得られるピーク面積をエネルギー単位に変換する。すなわち、温度差とその温度差がゼロになるまでの時間について積分すればこの時の試料に出入りした熱量を知ることができる。ただし、試料に生じた熱変化のすべてがDSCの検出機構に伝わっていくのではなく、一部は検出機構以外にも伝わる。したがって、試料の真の熱量変化を求めるには使用した装置の校正、すなわち装置定数を求めることが必要になる。また、試料内部で生じた熱量変化をいかに感度よく検出部(具体的には熱電対)に伝えるかが測定での重要なポイントとなる。

2. 比熱の算出方法

今回使用した装置はPerkin Elmer社製の高温示差型アナライザーDTA7である。なお、市販の装置には試料ホルダーにキャップはついで

ていないが、輻射熱をできるだけ小さくし、かつできるだけ試料の熱量変化を熱電対で検知するために白金キャップを本研究では用いた。装置定数 k はアルミナを用いて決定し、次式からガラス融体の比熱を求めた。

$$|DQ_3 - DQ_1| = kMC_p \frac{dT}{dt}$$

ここで $|DQ_3 - DQ_1|$ は空の白金パンと試料入り白金パンの DSC 差 (J/s), M は試料の質量, C_p は標準試料の比熱である。

なお、ガラス試料は白金パン上で再溶融し、所定の冷却速度で熱処理したものを用い、白金パンの置き方 (置く場所と方向) も常に一定になるようにした。

3. 昇温プログラムの検討と決定

1600°C にわたる広い温度範囲での比熱を 1 ステップで測定できれば一番望ましいが、温度分布や昇温速度の均一性など電気炉の性能は必ずしも満足されない。そこで、実際のガラス試料を測定する前に、温度間隔、昇温速度、保持時間等について検討し、最適な昇温プログラムを決定する必要がある。今回の検討にはアルミナサンプルカップを使用した。カップホルダーは白金であり、測定中は窒素ガスを流した。紙面の関係上、検討結果だけを述べると、温度間隔は 50°C、昇温速度は 5 K/min、保持時間は最低 30 分以上が必要である。ここで、特に電気炉のエージングの必要性について述べる。電気炉内の温度の均一性は高温での精確な比熱測定のキーポイントである。図 1 に白金カップホルダーのみの場合のエージングの有無の違いによる熱量変化を示す。測定温度範囲は 1000 から 1150°C であり、加熱速度は 10 K/min である。単に 1000°C および 1150°C においてそれぞれ 30 分保持する以外に、1000°C であらかじめ 2~4 時間電気炉を保持し (ここではこれをエージングと呼ぶ)、その後通常の測定を行った結果である。図 1 に示すように、エー

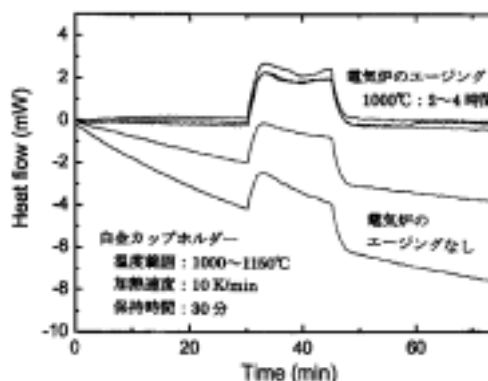


図 1 白金カップホルダーのみの場合の電気炉エージングの熱量変化に対する効果

ジングをしない場合は測定ごとに熱量曲線が大きく異なっている。特に、保持時においてもベースラインは一定せず、変化している。一方、あらかじめ電気炉をエージングした場合は保持時の熱量変化もほとんどなく、測定ごとのばらつきも格段に改善されている。これは、低温型の DSC においては電気炉自体の熱容量が小さく昇温に対して応答がはやいためエージングの必要はないが、高温型 DSC においては電気炉の構造上 (電気炉の温度制御と電気炉内の温度均一性) エージングを行わないとプログラム上は一定温度になっても熱起電力が安定しないということを示している。

本研究で検討された装置では、1 回のスキャンで測定できるプログラムのステップ数は 8 段階までであるため 1 プログラムで全温度域は測定できない。そこで全温度域を 3 分割し、各スキャンの開始前には必ず開始温度で 4~6 時間エージングを行うことでベースラインの一定した測定ができることを確認した。最終的に、例えば、(4 時間エージング)→(1150°C, 45 分保持)→(昇温速度, 5 K/min)→(1200°C, 45 分保持)→(5 K/min)→(1250°C, 45 分保持)→という昇温プログラムを繰り返すことで各温度の比熱を算出した。なお、本装置では、1500°C を超えて測定を行うとプラチナカップとカップホルダーが融着してしまうため、白金

パンを用いて感度よく測定するには 1500°C が限界である。通常、標準物質には粉末のアルミナが用いられるが、粉末アルミナは高温において焼結し、その際に熱の出入りがあるので、1300°C 以上の高温では不適当である。焼結体あるいは単結晶を用いることが必須である。

4. ガラスの比熱測定

ガラス融体の 1000~1500°C という高温での比熱を市販の DSC 装置を用いて精度よく測定するための昇温プログラムが決定されたので、その昇温プログラムを用いていくつかのガラスの高温での比熱を測定した。ここでは、ソーダ石灰ケイ酸塩 (SLS) ガラス (組成: SiO₂ 74.0, Na₂O 16.0, CaO 10.0 (mol%), 提供: HOYA(株)) の結果を述べる。なお、本実験では、室温から 600°C までの範囲は理学電機製熱流束型 DSC (Thermo%ex TAS200, DSC-8230D) を、450°C から 1500°C の範囲は Perkin Elmer 高温示差型アナライザー DTA7 を用いて比熱測定を行った。

図 2 に 850~1100°C の温度範囲における、プランク (白金パン), アルミナおよび SLS ガラスの熱量変化を示す。これらの熱量変化曲線から算出された各ステップにおける種々の温度

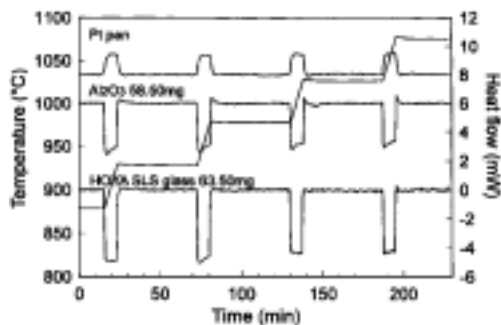


図 2 提案した昇温プログラムでのプランク, アルミナ, SLS ガラスの 850~1100°C の温度域での熱量変化 (見やすくするために、それぞれの試料の Heat flow に対してずらしている)

での比熱を図 3 に示す。比熱のデータを見ると、特に 1000°C 以上の高温においてデータのバラツキが生じている。この場合、昇温プログラムでの各ステップにおいて各ステップ内でのいくつかの温度での比熱が算出されている。そこで、各ステップでの中心温度付近の平均の比熱を算出した (この場合、各ステップの温度範囲において 1 つの比熱のみが算出される)。そのデータを図 4 に示す。各ステップにおいてステップの中心温度付近での比熱の値のみを算出する方がよりバラツキの少ない比熱のデータ

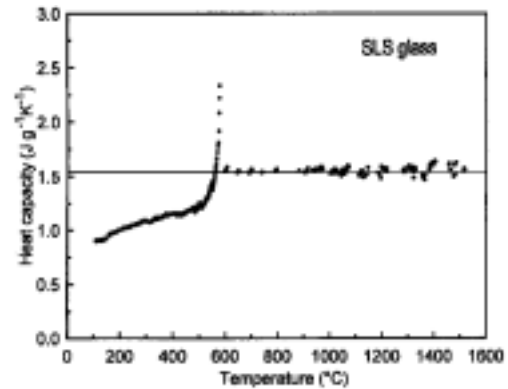


図 3 ソーダ石灰ケイ酸塩ガラスの比熱の温度依存性 (各ステップにおいて得られた比熱の値がそのまま示されている)

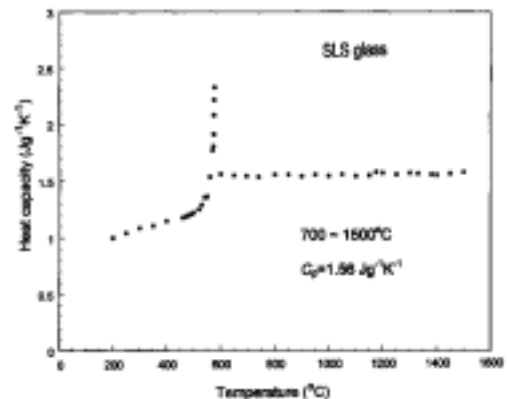


図 4 ソーダ石灰ケイ酸塩ガラスの比熱の温度依存性 (各ステップにおいて中心温度付近の平均比熱の値)

が得られることを示している。このことは、本実験で使用した装置および昇温プログラムでは、各ステップでの前半と後半の温度領域を使って算出された比熱の値はばらつくということの意味している。700~1500°Cでの平均の比熱は $1.56 \text{ Jg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である。2種類の装置を用いているが、低温側と高温側の比熱の温度依存性がスムーズに変化しており、ガラス転移温度付近での構造緩和に伴う比熱のジャンプも明瞭に観測されている。なお、平均の比熱は繰り返し測定において $\pm 0.02 \text{ Jg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。

5. ま と め

通常市販されている DSC 装置を用いて高温でのガラス融体の比熱を再現性よく測定するためには、適格なプログラムの設定と実験条件に対する細心の注意が必要である。1000°C以上の高温では、熱放射が極めて大きく、ちょっとした原因で熱量変化曲線に影響を及ぼす。特に、電気炉のエージングは絶対に必要である。本評価技術によって、1000°C以上の高温では、ソーダ石灰系ガラスは $1.55 \sim 1.56 \text{ Jg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、ホウケイ酸塩系ガラスは $1.34 \sim 1.39 \text{ Jg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ という比熱の値を得られた。