

示差熱分析(DTA)による廃棄物ガラスの転移温度測定

— 高放射性廃液固化研究報告 —

1997年3月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

示差熱分析 (D T A) による廃棄物ガラスの転移温度測定

—— 高放射性廃液固化研究報告 ——

実施責任者 大内 仁⁽¹⁾, 間野 正⁽²⁾
五十嵐 寛⁽¹⁾

報告者 河村 和廣⁽¹⁾, 山田 一夫⁽²⁾
鈴木 猛⁽¹⁾, 捧 賢一⁽¹⁾
小田倉誠美⁽²⁾; 関 克巳⁽³⁾

要 旨

期 間 1994年6月～10月

目 的 高レベルガラス固化体特性評価試験の一環として、C P F及びH T S設置のD T Aにより模擬ガラス固化体の転移温度を測定してホット及びコールドの測定データの整合性を確認する。

高レベルガラス固化体の熱的安定性を担保するための目安温度として転移温度が有る。この温度領域を越えると結晶化により固化体特性が劣化するので転移温度を把握し固化体温度を転移温度以下で管理する必要がある。一般的な転移温度の測定方法は固化体の熱膨張測定から求める方法であるが、試料の調整上測定が難しいため、簡便な方法としてD T Aにより転移温度を測定している。標準試料等を用いて測定条件を合わせた上で模擬廃棄物ガラスを測定した結果以下のことがわかった。

- (1) T V F 標準組成ガラス (P O 7 9 8) の転移温度は、H T S 測定平均値は 4 9 4 ° C (3 σ : 8 . 2 ° C) , C P F 測定平均値は 4 9 5 ° C (3 σ : 1 . 8 ° C) , 装置間の差は 1 ° C であった。これによりD T Aによるホット及びコールドの転移温度測定データが同等であることを確認した。
- (2) P O 7 9 8 の転移温度は熱膨張曲線から求めた 4 9 5 ° C (3 σ ; 8 . 1 ° C) でありD T A測定値と良く一致した。
- (3) D T A 測定から求めた高減容模擬ガラス (P 1 1 0 2) の転移温度は、 $5 1 0 . 5 \pm 2 . 5$ ° C (H T S , C P F 装置の測定平均値) であった。

⁽¹⁾ 環境技術開発部 環境技術第一開発室 (H T S)

⁽²⁾ 環境技術開発部 地層処分開発室

⁽³⁾ 原子力技術(株)

Measurement of Glass Transition Temperature of Waste Glass
by Differential Thermal Analysis (DTA).
—Research Report on Solidification of High-Level Liquid Waste—

Responsible Person Jin Ohuchi ⁽¹⁾, Tadashi Mano ⁽²⁾, Hiroshi Igarashi ⁽¹⁾
Authors Kazuhiro Kawamura ⁽¹⁾, Kazuo Yamada ⁽²⁾, Takeshi Suzuki ⁽¹⁾
Kenichi Sasage ⁽¹⁾, Masami Odakura ⁽²⁾, Katsumi Seki ⁽³⁾

Abstract

The glass transition temperature of simulated waste glass was measured by DTA installed in CPF (Chemical Processing Facility) and HTS (High Level Waste Technology Section). This measurement was intended to confirm the agreement between hot and cold data as a part of characterization of high level waste glass.

Glass transition temperature is an index of the temperature to keep thermal stability of high-level waste glass. Since devitrification deteriorates characteristics of waste glass above glass transition temperature, it is necessary to measure glass transition temperature and keep glass temperature below glass transition temperature. The conventional method to determine glass transition temperature is the measurement of thermal expansion, but DTA is adopted for radioactive sample because of easier preparation. We obtained following results by measuring glass transition temperature of simulated waste glasses after calibration with standard specimen :

- (1) The average glass transition temperature of TVF waste glass (P0798) measured by DTA in HTS and CPF was 494°C (standard deviation $3\sigma:8.2^\circ\text{C}$) and 495°C ($3\sigma:1.8^\circ\text{C}$), respectively. The difference between two analyzer was 1°C. It shows the good agreement between hot and cold DTA data.
- (2) Glass transition temperature of P0798 measured by thermal expansion method was 495°C ($3\sigma:8.1^\circ\text{C}$) and it agrees well with that measured by DTA.
- (3) The average glass transition temperature of simulated highly waste-loading glass (P1102) measured by DTA in HTS and CPF was $510.5 \pm 2.5^\circ\text{C}$.

(1) : High Level Waste Technology Section (HTS), Waste Technology Development Division

(2) : Geological Isolation Technology Section (GIS), Waste Technology Development Division

(3) : Nuclear Engineering Co. Ltd.

目 次

1. 緒言	1
2. 示差熱分析測定方法	
2-1 装置	2
2-2 測定方法	2
2-3 試料	3
2-4 測定場所	3
3. 試験結果	
3-1 標準試料を用いて装置の温度検定	11
3-2 C P F 装置の充填量が転移温度に与える影響	17
3-3 標準試料を用いた昇温速度が転移温度に与える影響	17
3-4 粉碎治具の違いによる模擬ガラス固化体を用いた転移温度の確認	17
3-5 模擬ガラス固化体を用いた粒度の違いによる転移温度の確認	22
3-6 模擬ガラス固化体を用いた昇温速度を変化させた時の転移温度の確認	22
3-7 模擬ガラス固化体を用いた昇温速度の再現性試験の転移温度の確認	25
3-8 模擬ガラス固化体を用いた転移温度の繰り返し測定	25
3-9 高減容模擬ガラス固化体の転移温度測定結果	26
4. 結論	29
添付資料	30
1. 測定データ	31
2. セル仕様変更点	48
3. 熱膨張曲線からの転移温度の求め方	50
4. 熱膨張曲線からの転移温度測定	52

1. 緒 言

高レベルガラス固化体特性評価試験項目の一つにガラスの熱分析があり、特に示差熱分析(DTA)は熱的性質に関する種々の情報を迅速に得る手段として重要である。

HTSでは模擬ガラス固化体の熱膨張を測定し転移温度を求めているが、CPFにおける実固化体の測定では試料の加工上、遠隔操作が困難なためDTA装置を用いて転移温度を測定している。CPFでは昭和56年頃よりホットセル内(CB3)で使用してきたDTA装置が老朽化したため平成5年度に更新用装置の設計、製作をした。

新DTA装置をホットインする前に装置の基本データを取得し、HTSのDTA装置とCPFのDTA装置のデータを比較できるよう測定諸条件を合わせ、模擬廃棄物ガラスを測定した。また熱膨張曲線から求めた転移温度と両DTA装置から求めた転移温度を比較した。

2. 示差熱分析測定方法

2-1 装置

示差熱分析 (Differential thermal analysis; DTA)

①. HTS装置 TGD-7000型を写真-1に示す。

(真空理工 株; S63年3月購入)

②. CPF装置 ホットセル試験型を写真-2に示す。

(真空理工 株; 平成6年5月購入)

表-2. 1に各装置の仕様一覧を示した。

2-2 測定方法

図-2. 1に示すように、加熱炉内に試料と基準試料とを並列において、加熱炉を一定速度で加熱昇温（または冷却）しながら、試料と基準試料との間の温度差を測定し、時間に対してプロットすると、図-2. 2に示すような曲線を得る。昇温過程で融解、結晶変態、蒸発、熱分解などを生じると吸熱変化となり、酸化反応、熱重合反応、非晶質の結晶化などの場合は発熱となりそれぞれDTA曲線上にピークを生じる。融点はピークの外挿開始温度にほぼ一致する。あらかじめ融点と融解熱の既知の標準試料で較正しておけば、未知試料の変形点、変態熱、反応熱などを半定量的に求めることができる。

図-2. 3, 図-2. 4にHTS装置とCPF装置で測定した代表的なDTA曲線を示した。

[ガラスの転移温度の定義]

ガラスが示す特徴的な性質としては熱膨張係数や比熱容量が突然変化する温度、すなわち、ガラス転移温度 T_g が存在する。しかし、実際には T_g はあるガラスの熱履歴や測定方法によって変化し、 $10\sim 100^\circ\text{C}$ 程度にわたる温度範囲であるので、ガラス転移領域 (T_g 領域) という方が正しい。 T_g 以下では原子は並進運動をおこさないから、原子の配列変化は普通おこらない。ところが T_g 領域以上では、これが可能になり、そのため安定化が起こって、ガラスはエネルギー的により安定な結晶状態に変化する。

[ホットセル内で熱膨張測定装置が使用できない理由]

測定用試料の作製が複雑であり、また装置に試料をセットする時に試料が小さいためマニピレータ作業が困難である。

2-3 測定試料

(1) 試料

下記ガラスの組成を表-2.3.1に示す。

- ・ P 0 7 9 8 ガラス TVF 標準組成模擬ガラス
(ガラスフリットPF-798 75wt%, 廃棄物25wt%)
- ・ P 1 1 0 2 ガラス 模擬廃液SW-17を沈澱分離, および発熱元素脱硝分離し, 脱硝沈澱物を105℃で乾燥後, 酸化物試料にするため900℃, 1時間仮焼した粉末を用いて熔融したガラス。
(ガラスフリットPF-798 55wt%, Na₂O 10wt%, 廃棄物35wt%)

(2) 試料作製方法

ガラス試料	熔融温度	熔融時間	攪拌	徐冷速度
P 0 7 9 8	1150℃	2.5hr	投入1hr 後3回	510℃, 2hr保持→16.7℃/hr 徐冷
P 1 1 0 2	同 上			

上記条件で作製したガラス試料をHTS, CPF装置用に分け使用した。

2-4 測定場所

HTS装置, CPF装置(セル内に入れる前)共に工学試験棟物性測定室で行った。

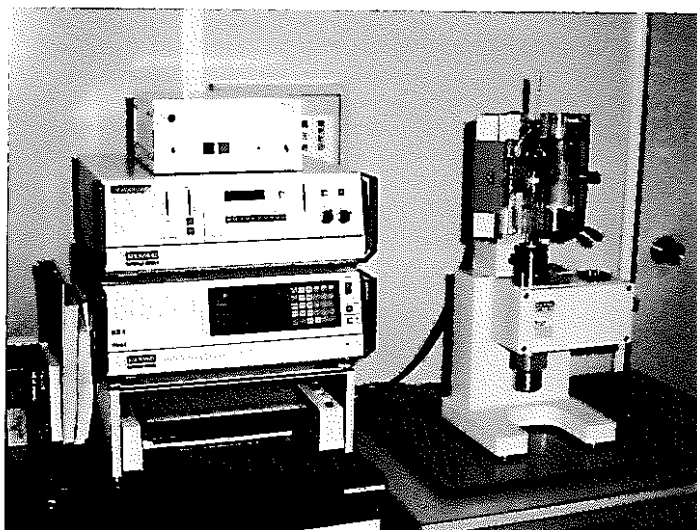


写真-1 DTA装置 (HTS)

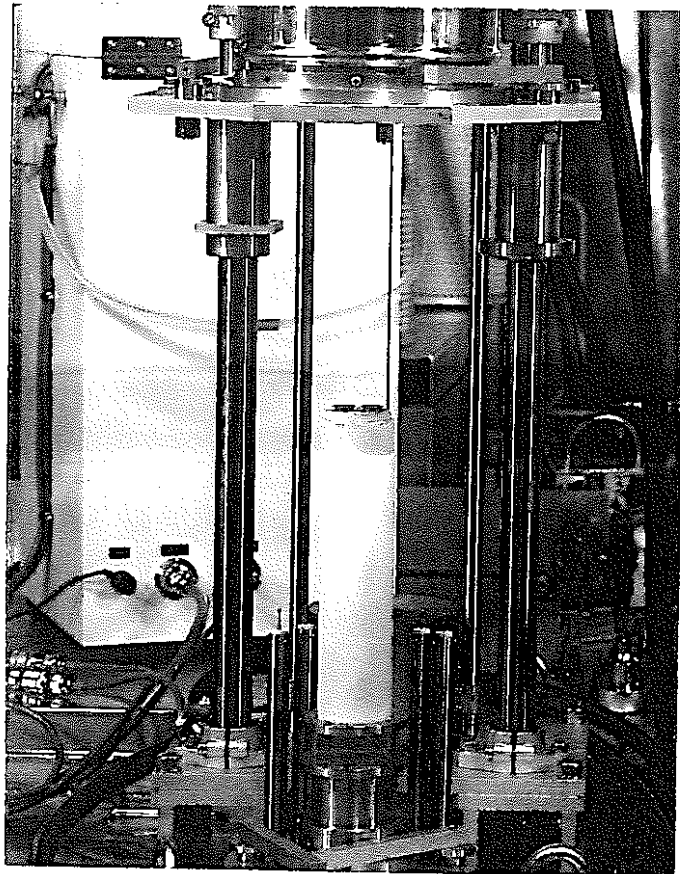
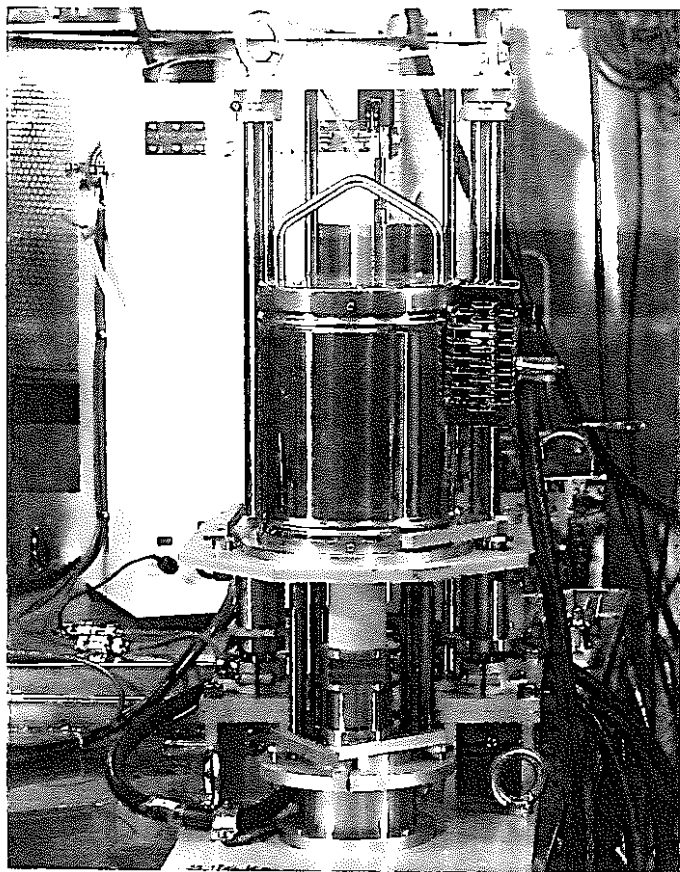


写真-2 DTA装置 (CPF)

表-2. 1 DTA装置仕様

仕 様	HTS装置	CPF装置
電気炉	赤外線イメージ炉	炭化珪素炉
試料容器	Pt-Rh製 h5mm φ5mm	Ni 製 h18mm φ10mm
熱電対	R	プラチネル
測定温度	1500℃以下	1000℃以下
試料量	最大80mg	最大1500mg
DTA回路	切替式 ±10~2000	オートレンジ
データ解析	チャート紙	コンピュータによる解析
読み取り限界	4.0℃	0.1℃
電源	AC100v, 40A	AC100v, 20A
測定雰囲気	大気中	大気中

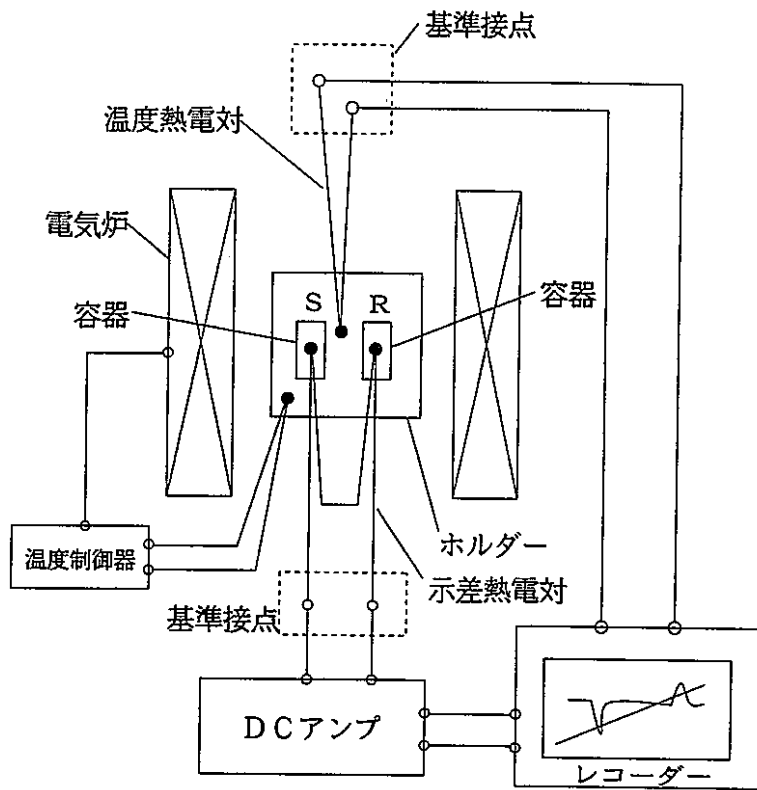


図-2. 1 DTA装置図 (S:試料, R:基準物質)

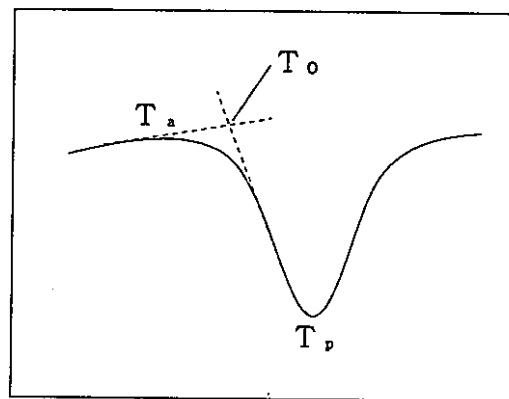


図-2. 2 DTAによる転移温度

DTA曲線上で転移温度を決めるには、図-2. 2示すように曲線が基線より離れる点 T_a 、曲線のピーク温度 T_p 、曲線の立ち上がり部と基線の外挿が交わる点 T_o (外挿開始温度; temperature onset) のいずれかの温度をとる。この中で、国際熱測定連合 (ICTAC) の共通試料による結果では T_o が熱力学的平衡温度に最も近い。

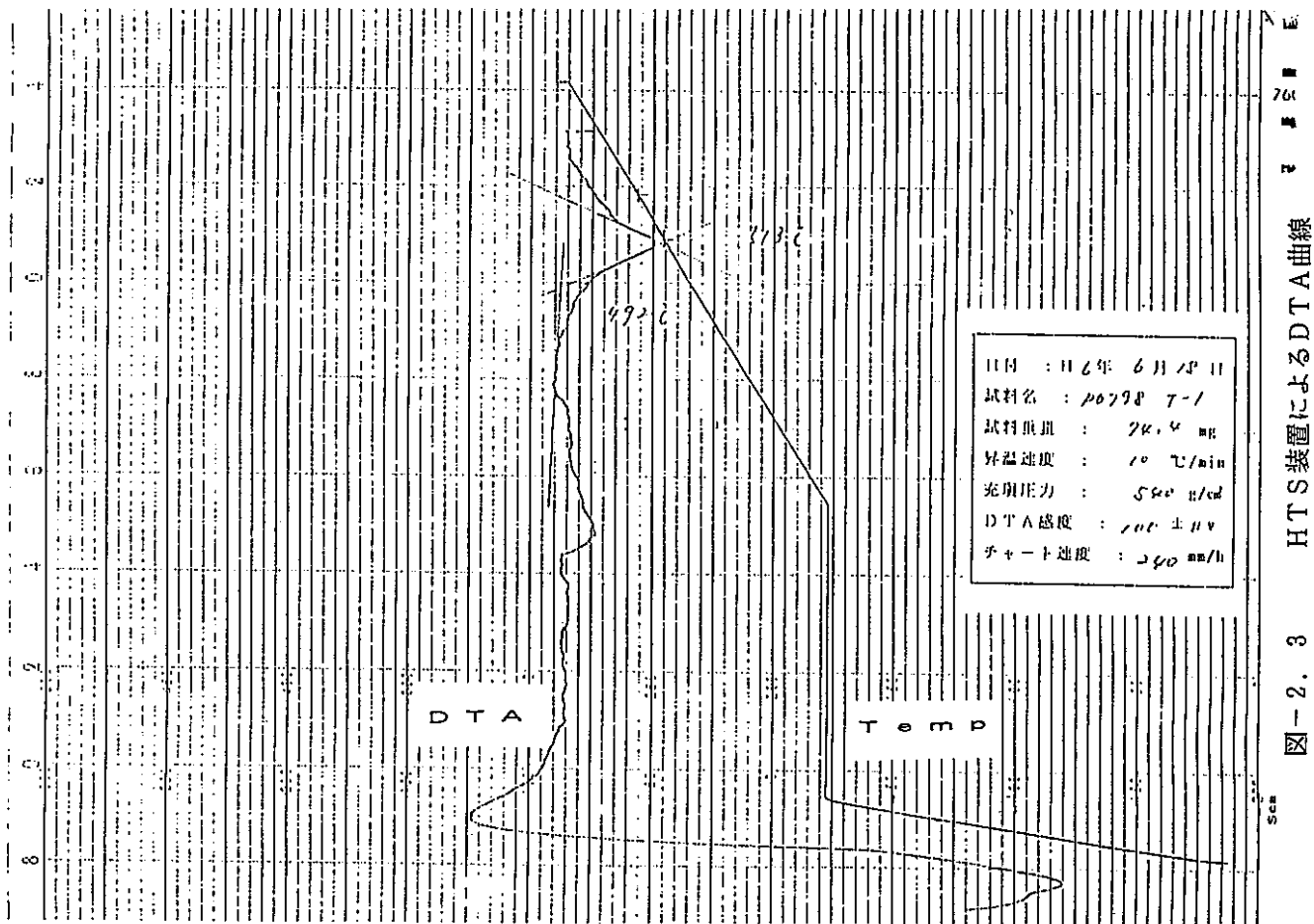


図-2.3 HTS装置によるDTA曲線

DATA PROCESSING

File No	Sample Name	Sample No	weight (mg)	Date	thermocouple
P0798T-1	P0798	T-1	1000.00	94-06-20 10:13	AUX
	Atmosphere	Remark			
	air	10C/min 3.41g ¹ 527 ¹ Dy297794			

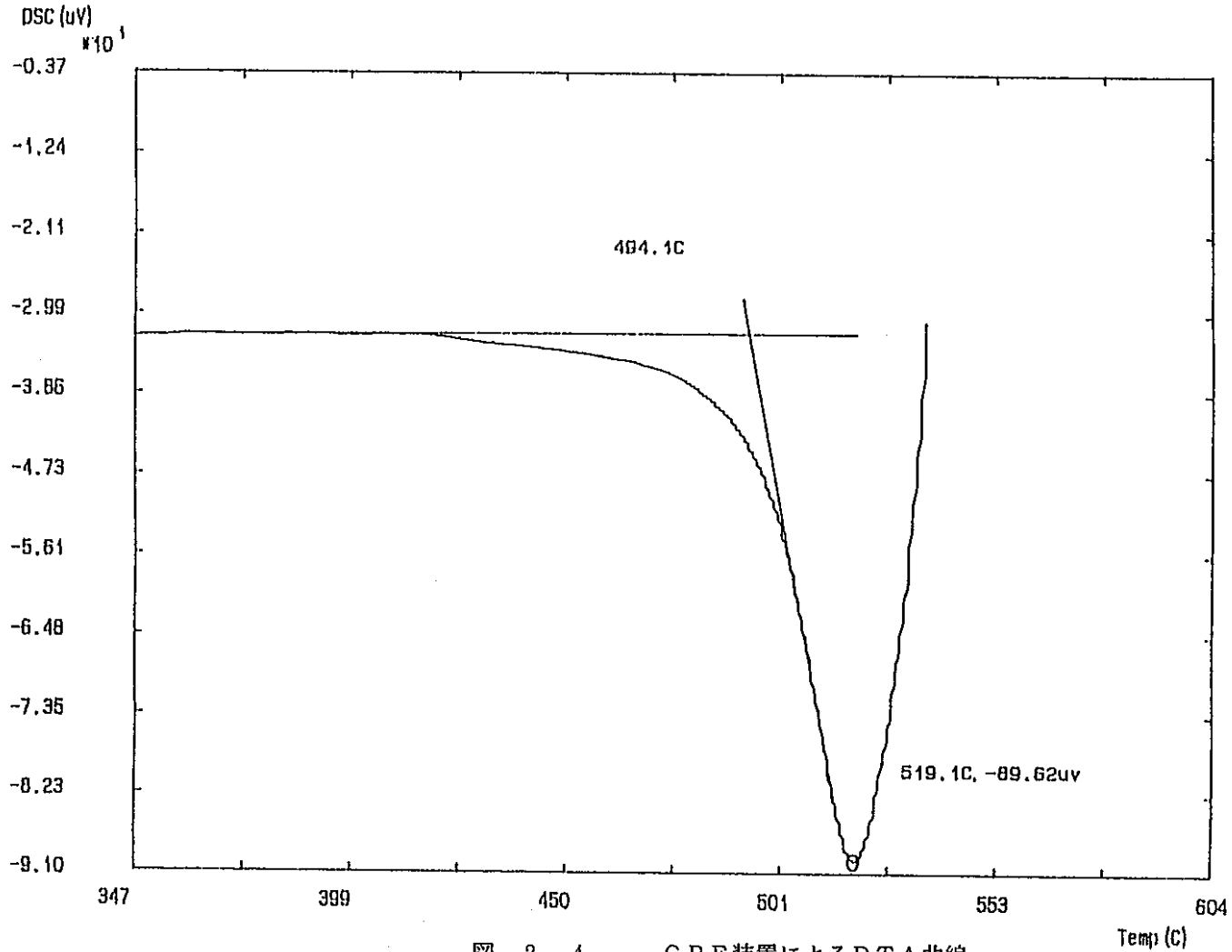


図-2.4 CPF装置によるDTA曲線

表-2. 3. 1 固化体ガラス組成

組 成	TVF標準 組成模擬ガラス (P0798)	高 減 容 模擬ガラス (P1102)
SiO ₂	46.60	34.27
B ₂ O ₃	14.20	10.45
Li ₂ O	3.00	2.20
CaO	3.00	2.20
ZnO	3.00	2.20
Al ₂ O ₃	5.00	3.69
Na ₂ O	10.00	10.00
P ₂ O ₅	0.30	0.00
Fe ₂ O ₃	2.04	5.65
NiO	0.23	0.63
Cr ₂ O ₃	0.10	1.86
MoO ₃	1.45	1.14
TeO ₂	0.19	0.40
Rb ₂ O	0.11	0.00
Cs ₂ O	0.75	0.06
SrO	0.30	0.15
BaO	0.49	0.34
ZrO ₂	1.46	1.51
MnO ₂	0.37	0.03
RuO ₂	0.74	2.88
Rh ₂ O ₃	0.14	0.02
PdO	0.35	1.52
CoO	0.00	0.00
Ag ₂ O	0.02	0.00
CdO	0.02	0.00
SnO ₂	0.02	0.00
SeO ₂	0.02	0.00
Y ₂ O ₃	0.18	0.03
La ₂ O ₃	0.42	8.76
CeO ₂	3.34	3.36
Pr ₆ O ₁₁	0.42	1.88
Nd ₂ O ₃	1.38	4.39
Sm ₂ O ₃	0.29	0.28
Eu ₂ O ₃	0.05	0.02
Gd ₂ O ₃	0.02	0.15
廃棄物含有率 Wt%	25.2	45.06
合計 Wt%	100	100.07

3. 試験結果

転移温度測定信頼性を確認するため以下に述べる基礎試験を実施した。

表-3. 1. 1に各試験で使用した装置の一覧を示した。

3-1 標準物質を用いた装置の温度検定

H T S, C P F装置の温度の指示値が正しいかどうかの比較を行った。

D T A装置の温度校正用として、国際熱測定連合(I C T A C)が検定したアメリカ標準局(N I S T)の温度標準物質を使用した。標準物質セットとしてはガラス固化体の転移温度を含む温度範囲で確認できる(R M 7 5 9)の内4物質(表-3. 1. 2参照)を使用した。

表-3. 1. 3に $KClO_4$ (300°C付近)試料の測定結果を示した。

Onset Temp(以下 T_o 温度という), Peak Temp(以下 T_p 温度という)共にH T S測定装置は標準値に対して+1 °C高い程度であった。C P F測定装置は T_o 温度は標準値に対して+1 °C, T_p 温度が-2.3 °C程度の差であった。

表-3. 1. 4に Ag_2SO_4 (400°C付近)試料の測定結果を示した。

H T S測定($n=3$)の T_o 温度の平均値は $422 \pm 0 (3\sigma)$ °C, 標準物質との差は-2 °Cであった。 T_p 温度の平均値は $430 \pm 2.5 (3\sigma)$ °C, 標準物質との差は-3 °Cであった。C P F測定値($n=3$)も T_o 温度を標準物質と比べると最大-2.2 °Cで, T_p 温度は標準物質と比べ+2 ~+6 °Cで, 標準物質の変動範囲内であった。

表-3. 1. 5に SiO_2 - α 石英(550°C付近)試料の測定結果を示した。

H T S測定($n=3$)の T_o 温度の平均値は $564 \pm 0 (3\sigma)$ °C, 標準物質との差は-7 °Cで変動範囲を-2 °C越えた。 T_p 温度の平均値は $570 \pm 0 (3\sigma)$ °C, 標準物質との差は-4 °Cで変動範囲内であった。C P F測定値($n=10$)も T_o 温度の平均値は $567 \pm 2.5(3\sigma)$ °C標準物質との差は-4 °Cであり, T_p 温度の平均値は $571 \pm 1.6 (3\sigma)$ °C, 標準物質との差は-3 °Cで両温度共に変動範囲内であった。

表-3. 1. 6に K_2SO_4 (600°C付近)試料の測定結果を示した。

H T S測定($n=8$)の T_o 温度の平均値は $578.8 \pm 6.7(3\sigma)$ °C, 標準物質との差は-3.2 °Cで, T_p 温度の平均値は $584 \pm 7.1(3\sigma)$ °C, 標準物質との差は-4 °Cで, 両温度共に変動範囲内であった。

K_2SO_4 試料はC P F測定は実施していない。

以上の結果から, H T S, C P F装置の各温度(300~600°C)の転移温度は標準物質の

表-3. 1. 1 各試験で使した装置

No.	試験項目	HTS装置	CPF装置
1	標準試料を用いた装置の温度検定	○	○
2	充填量がT ₀ 温度に与える影響		○
3	標準試料を用いた昇温速度が転移温度に与える影響	○	
4	粉碎治具の違いによる模擬ガラス固化体の転移温度の確認	○	○
5	模擬ガラス固化体を用いた粒度の違いによる転移温度の確認	○	
6	模擬ガラス固化体を用いた昇温速度を変えた時の転移温度の確認	○	
7	模擬ガラス固化体を用いた昇温速度の再現性試験	○	
8	模擬ガラス固化体を用いた転移温度の繰り返し測定	○	○

表-3. 1. 2 NIST-ICTAC温度標準物質 (RM759)
DTA温度標準転移温度データ

物 質	平衡転移温度 ℃	DTA平均値	
		外挿開始温度 T ₀ ℃	ピーク温度 T _p ℃
KClO ₄	299.5	299±6	309±8
Ag ₂ SO ₄	430	424±7	433±7
SiO ₂	573	571±5	574±5
K ₂ SO ₄	583	582±7	588±6

下記の測定条件は固定で行った。

- 昇温速度：10℃/min • DTA感度：±100μV (HTS)
- 基準物質：Al₂O₃ オートレンジ(CPF)
- 試料充填圧力：690g/cm²
- 試料重量：40~60mg (HTS), 約1000mg (CPF)

表-3. 1. 3 標準物質を用いた装置検定 (KClO₄)

	標準物質	DTA	標準値 ℃	実測値 ℃	平均値 ℃	3σ ℃	標準値と 差 ℃
300℃ 付近	KClO ₄	HTS 装置	T _o :299±6	300, 300, 300, 300	300	0	+1
			T _p :309±8	310, 310, 310, 310	310	0	+1
		CPF 装置	T _o :299±6	299.7, 298.9	299.3	1.7	+0.3
			T _p :309±8	306.7, 308.4	307.6	3.6	-1.5

表-3. 1. 4 標準物質を用いた装置検定 (Ag₂SO₄)

	標準物質	DTA	標準値 ℃	実測値 ℃	平均値 ℃	3σ ℃	標準値と 差 ℃
400℃ 付近	Ag ₂ SO ₄	HTS 装置	T _o :424±7	422, 422, 422	422	0	-2
			T _p :433±7	431, 430, 429	430	3	-3
		CPF 装置	T _o :424±7	421.8, 424.7 424.3	423.6	4.7	+0.4
			T _p :433±7	435.0, 439.0 438.0	437.3	6.2	-4.3

表-3. 1. 5 標準物質を用いた装置検定 (SiO₂)

	標準物質	DTA	標準値 ℃	実測値 ℃	平均値 ℃	3σ ℃	標準値 と差℃
550℃ 付近	SiO ₂	HTS 装置	T _o : 571 ±5	564, 564, 564	564	0	-7
			T _p : 574 ±5	570, 570, 570	570	0	-4
		CPF 装置	T _o : 571 ±5	567.8, 567.0, 569.0 566.6, 566.7, 566.5 565.8, 567.3, 567.6 566.4	567.1	2.7	-3.9
			T _p : 574 ±5	571.3, 571.6, 572.0 571.4, 571.0, 570.9 570.0, 571.0, 571.0 570.3	571.0	1.8	-2.9

表-3. 1. 6 標準物質を用いた装置検定 (K₂SO₄)

	標準物質	DTA	標準値 ℃	実測値 ℃	平均値 ℃	3σ ℃	標準値 と差℃
600℃ 付近	K ₂ SO ₄	HTS 装置	T _o : 582 ±7	580, 574, 578, 582, 578, 580, 580, 578	578.8	7.1	-3.2
			T _p : 588 ±6	585, 582, 581, 588 581, 586, 585, 584	584	7.5	-4

表-3. 2 C P F 装置による試料充填量が転移温度に及ぼす影響

標準物質	標準値	試料充填量	53mg	211mg	510mg	952mg
SiO ₂	T _o 571±5 °C	T _o °C 標準値と差	566.7 -4.3	565.9 -5.1	566.2 -4.8	567.8 -3.2
	T _p 574±5 °C	T _p °C 標準値と差	567.5 -6.5	569.0 -5.0	570.0 -4.0	571.3 -2.7

表-3. 3. 1 標準試料を用いた昇温速度が転移温度に与える影響

標準物質	標準値 °C	昇温速度	測定値 T _o °C	標準値と 比較 °C	測定値 T _p °C	標準値と 比較 °C
K ₂ SO ₄	T _o 582±7 °C	10°C/min	582, 578 平均580±8.5	-2	588, 584 平均586±8.5	-2
		15°C/min	580, 580 平均580 ±0	-2	588, 588 平均588 ±0	±0
	T _p 588±6 °C	20°C/min	580, 582 平均581±4.2	-1	588, 586 平均587±4.2	-1
		30°C/min	578, 582 平均580±8.5	-1	590, 592 平均591±4.2	+2

変動範囲内であり温度補正は行わなくてよい事がわかった。

3-2 CPF装置の充填量がT_o温度(転移温度)に与える影響

旧装置と試料セルの形状(添付. 図-2参照)が変更になったために行った。

表-3. 2 にCPF装置の試料充填量が転移温度に及ぼす影響を示した。

NBS 標準試料SiO₂を約50mg, 200mg, 500mg, 1000mg充填した試料を測定し確認した。約50mgの試料量ではピークの大きさが不足であり, 200mgではベースラインにノイズがでた。50mgおよび200mgの測定結果は, T_o温度およびT_p温度が-側に5℃以上のずれがあった。500mgおよび1000mgでは, T_o温度およびT_p温度共に低めであるが5℃以内の差であった。

試料が少なくなると, 転移温度は低くなる傾向にある。これは測定部が露出してしまふ事の影響と考えられる。以上の結果と試料容器の大きさから試料量は約1g(測定部が隠れる程度)が適当と考えられる。

3-3 標準試料を用いた昇温速度が転移温度に与える影響

化学反応やガラス転移のDTA 曲線では, 反応や転移の進行速度と加熱速度との兼合いでピークが影響を受ける。一般に加熱速度が小さくなるほど分解能はよくなるが, この理由として, 試料内の温度分布が少なくなること, 発生ガスが離脱するまでの温度上昇が少ないことが考えられる。

昇温速度以外の条件は3-1と同じに行った。昇温速度は10, 15, 20, 30℃/minの4条件で行い, K₂SO₄標準物質を使用しHTS装置で測定を行った。

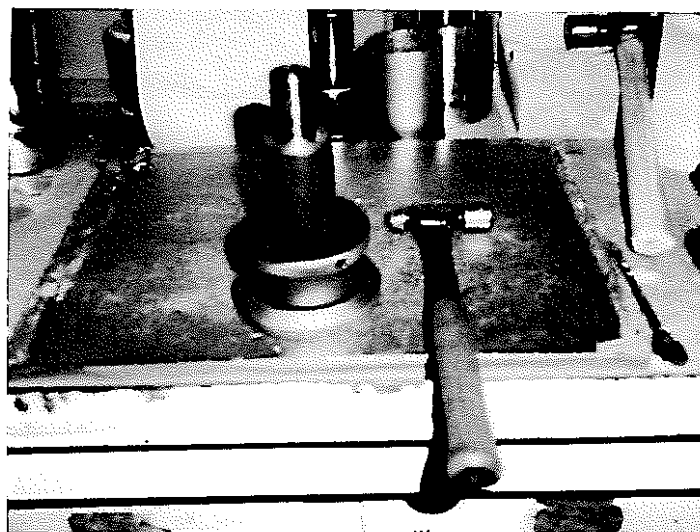
表-3. 3. 1に昇温速度が転移温度に与える影響を示した。

速度10℃/min時のT_o温度は平均580 ±2(3σ)℃で, T_p温度は平均586 ±2(3σ)℃であり標準値と比べ, 両温度差間は±2℃であった。また, 昇温速度を15, 20, 30℃/minに変えても, T_o温度とT_p温度は10℃/minの条件時と同様, 標準値と比べて, 両温度差間は±2℃以内であり昇温速度を10~30℃/minで変えてもそれぞれの温度に顕著な差はなかった。

3-4 粉碎治具の違いによる模擬ガラス固化体の転移温度の確認

HTSのDTA 試料作製を行うには粉碎治具(写真-3参照)を使用した。CPFはホットセル内で使用できる専用の粉碎治具(写真-4参照)を作製しこれを用いて粉碎時の試料の粒度と転移温度を調べた。

模擬ガラス固化体P0798 ガラス 直径10mm, 高さ10mm
 CPF 粉碎治具(SUS製) 20回打撃, 50回打撃
 HTS 粉碎治具(ダイヤタニット製) 20回打撃, 5回打撃
 ハンマー重量(500g)



HTS 粉碎治具

写真-3 HTS 粉碎治具



CPF 粉碎治具

写真-4 CPF 粉碎治具

表-3. 4. 1 模擬ガラス固化体の粉碎治具による粒度の違い
(P0798ガラス)

打撃回数	C P F 粉碎治具		SUS 製		
	200 回	50 回		20 回	
①試料重量	2.1g	2.1g	2.19g	2.7g	2.17g
500 μm 以上	0.26g (14.0%)	1.18g (59.0%)	1.41g (68.1%)	1.90g (77.9%)	1.54g (75.1%)
500~420 μm	0.03g (1.6%)	0.07g (3.5%)	0.06g (3.0%)	0.07g (2.9%)	0.05g (2.4%)
420~250 μm	0.20g (11.6%)	0.19g (9.5%)	0.16g (7.7%)	0.16g (6.6%)	0.14g (6.8%)
250~105 μm	0.55g (29.7%)	0.35g (17.5%)	0.27g (13.0%)	0.21g (8.6%)	0.21g (10.2%)
105 μm 以下	0.81g (43.7%)	0.21g (10.5%)	0.17g (8.2%)	0.10g (4.0%)	0.11g (5.5%)
合計 (計算値)	1.85g (100%)	2.00g (100%)	2.07g (100%)	2.44g (100%)	2.05g (100%)
②合計 (実測値)	—	1.99g	2.07g	2.55	2.10
①-②=粉碎誤差	0.25g (12%)	0.11g (5.2%)	0.12g (5.5%)	0.15g (5.6%)	0.07g (3.2%)

表-3. 4. 2 模擬ガラス固化体の粉碎治具による粒度の違い
(P0798ガラス)

打撃回数	HTS 粉碎治具		ダイヤチタニット製	
	20 回		5 回	
①試料重量	2.06g	2.1g	2.26g	2.20g
500 μm 以上	0.44g (23.1%)	0.50g (26.0%)	1.42g (64.0%)	1.38g (61.8%)
500~420 μm	0.11g (5.8%)	0.13g (6.7%)	0.11g (4.9%)	0.12g (5.4%)
420~250 μm	0.33g (17.2%)	0.35g (18.1%)	0.27g (12.2%)	0.28g (12.5%)
250~105 μm	0.57g (29.8%)	0.51g (26.4%)	0.29g (13.1%)	0.31g (14.0%)
105 μm 以下	0.46g (24.1%)	0.44g (22.8%)	0.13g (5.8%)	0.14g (6.3%)
合計(計算値)	1.91g (100%)	1.93g (100%)	2.22g (100%)	2.23g (100%)
②合計(実測値)	1.90g	1.97g	2.19	2.17
①-②=粉碎誤差	0.16g (7.8%)	0.13g (6.2%)	0.07g (3.1%)	0.03g (1.4%)

表-3. 4. 3 模擬ガラス粉碎粒径が転移温度に与える影響
(P0798ガラス)

試料	粉碎治具 打撃回数	転移温度℃		HTS との差	T _p °C		HTS との差
		HTS装置	CPF装置		HTS装置	CPF装置	
P 0 7 9 8 ガ ラ ス h 10mm × 10mm φ	CPF 治具 50回 ①	496 494 494 平均495	494.5	+9.5	515 515 514 平均515	517.8	+2.8
	CPF 治具 50回 ②	493 494 494 平均494	494.4	+1.4	514 514 514 平均514	518.0	+4.0
	HTS 治具 20回 ①	497 494 491 平均494	495.4	+1.4	514 514 516 平均515	518.0	+3.0
	HTS 治具 20回 ②	490 494 494 平均493	492.9	-1.1	515 514 514 平均514	517.0	+3.0
	HTS 治具 5回 ①	490 489 490 平均490	492.9	+2.9	512 514 515 平均514	518.0	+4.0
	HTS 治具 5回 ②	493 490 490 平均491	497.2	+6.2	514 518 514 平均515	518.7	+3.7

表-3. 4. 1, 2に測定結果を示した。

上記の条件で試料を製作して粒度を測定した結果, C P F 粉碎治具20回打撃ではガラス片(1~3mm)が残っており測定には不向きであることが確認できた。

C P F 粉碎治具50回打撃とH T S 粉碎治具5 回打撃結果500 μm 以上が60~80% 入っておりほぼ同様な粒度分布を示した。粒度の状態からは, H T S 粉碎治具20回打撃したものが粒度が均一であるためDTA には最適と思われる。

C P F 粉碎治具50回打撃試料とH T S 粉碎治具20回打撃試料, 5回打撃して作製した試料についてそれぞれのDTA で測定した結果を表-3. 4. 3に示した。C P F 粉碎治具50回打撃試料とH T S 粉碎治具20回打撃試料の転移温度 $494 \pm 1(3\sigma)$ $^{\circ}\text{C}$ であり良い値を示した。

C P F 装置のDTA 曲線はH T S 粉碎治具20回打撃試料の結果が一番滑らかであった。

C P F セル内で試料を作製する時はC P F 粉碎治具で50回打撃するものとする。

3-5 模擬ガラス固化体を用いた粒度の違いによる転移温度の確認

試料の粒度がピーク面積や, ピーク温度が試料の粒径の分布状態, つめ方による熱伝導の問題, 粉碎過程による結晶化度の変化によって変わる可能性が考えられる。

試料作製方法は, 粉碎治具を使用して, T V F 仕様P0798ガラス (約150g)を粉碎して以下の篩いで篩い分けをした。106 μm 以下, 106~250 μm , 250~420 μm , 420~500 μm , 500 μm 以上の5つに分取を行い, DTA装置で各粒径で転移温度を測定して比較した。

測定条件は以下の通り行った。

昇温速度 : 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, DTA感度 : $\pm 100 \mu\text{V}$, 充填圧 : 690g/ cm^2

基準物質 : Al_2O_3 , 試料重量 : 50~60mg

H T S 装置で測定を行った。

表-3. 5にP0798 ガラスの粒度の違いによるガラス転移温度の影響を調べた。ガラス試料500 μm 以上の試料は粒度がバラバラ (500~3000 μm 程度) でセルに入らず測定できなかった。420~500 μm の試料の T_o 温度 $490 \pm 0(3\sigma)$ $^{\circ}\text{C}$ で T_p 温度 $515 \pm 1(3\sigma)$ $^{\circ}\text{C}$ で低い値であった。その他 250~420 μm , 106~250 μm , 106 μm 以下の3 試料の T_o 温度は 496~497 $^{\circ}\text{C}$ で T_p 温度517~518 $^{\circ}\text{C}$ であった。

測定への影響は420~500 μm の試料測定値が有意差とはいえないが, (3σ ; T_o 温度-6 $^{\circ}\text{C}$, T_p 温度;-3 $^{\circ}\text{C}$) T_o 温度で7 $^{\circ}\text{C}$, T_p 温度で2 $^{\circ}\text{C}$ 低い傾向であった。他の粒度では良い値を示し測定への粒度の影響は認められなかった。

3-6 模擬ガラス固化体を用いた昇温速度を変えた時の転移温度の確認

加熱速度は遅いほうが平衡条件に近づくことができるが, 感度が低下しガラス転移温度などの検出が困難になるため, 最適条件を決める。

表-3. 5 模擬ガラス固化体の粒度の影響による転移温度の確認
(P0798ガラス)

粒度 μm	転移温度 $^{\circ}\text{C}$	平均 $^{\circ}\text{C}$	ピーク温度 $^{\circ}\text{C}$	平均 $^{\circ}\text{C}$
500以上	測定デキズ		測定デキズ	
500~420	490, 490	490 ± 0	516, 514	515 ± 4.2
420~250	497, 497	497 ± 0	516, 518	517 ± 4.2
250~106	498, 495	496.5 ± 6.4	518, 518	518 ± 0
106以下	498, 494	496 ± 8.5	519, 515	517 ± 8.5

表-3. 6 模擬ガラス固化体の昇温速度の影響による転移温度の確認
(P0798ガラス)

昇温速度	転移温度 $^{\circ}\text{C}$	平均 $^{\circ}\text{C}$	ピーク温度 $^{\circ}\text{C}$	平均 $^{\circ}\text{C}$
5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	494, 495, 486	491.7 ± 14.8	506, 503, 506	505 ± 5.2
10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	498, 498	498 ± 0	520, 517	518.5 ± 6.4
15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	502, 500	501 ± 4.2	524, 522	523 ± 4.2
20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	502, 495	498.5 ± 14.8	527, 526	526.5 ± 2.1

表-3. 7 模擬ガラス転移温度測定結果
(P0798ガラス)

速度 No.	転移温度 °C		ピーク温度 °C	
	5 °C/min	10°C/min	5 °C/min	10°C/min
1	494	498	506	520
2	495	498	503	517
3	486	498	506	517
4	487	492	506	516
5	492	494	505	516
6	490	496	508	514
7	488	495	502	514
8	494	492	506	516
9	494	492	508	516
10	480	490	508	516
平均	490.	494.5	505.8	516.2
3 σ	14.4	8.9	6.1	5.1

H T S 測定装置を用いて行った。昇温速度を除く他の測定条件は 3-1 と同様である。但し、昇温速度 5 °C/min 時は DTA 感度 50 μ v, チャート速度 120mm/h で行った。

表-3. 6 に昇温速度を変えた時の T_o 温度, T_p 温度の測定結果を示した。昇温速度を 5 °C/min にしたときは T_o 温度が 492 \pm 6(3 σ) °C, T_p 温度が 505 \pm 2(3 σ) °C であり, DTA 感度のベースラインが安定しない。昇温速度を 10, 15 °C/min にしたときは T_o 温度が 498 \pm 0(3 σ) °C, 501 \pm 1(3 σ) °C, T_p 温度が 517~518 °C であり変動は小さかった。昇温速度を 20 °C/min にすると T_o 温度が 498 \pm 4(3 σ) °C と変動が大きくなったが, T_p 温度は 526.5 \pm 0.5(3 σ) °C で変動は小さかった。

上記結果から昇温速度 10 °C/min 時の T_o 温度は変動が無いことから, 昇温速度は 10 °C/min に設定した。しかし, T_p 温度は昇温速度が上がると上昇傾向を示した。

3-7 模擬ガラス固化体を用いた昇温速度の再現性試験

3-6 の試験において昇温速度を 5, 10 °C/min で行った条件での測定誤差を把握する。理由として, 転移温度の測定は熱膨張測定の熱膨張曲線(添付資料, 図-3 参照)から求めているが, その時の昇温速度が 5 °C/min で行っているため条件を同様にして比較した。

H T S 測定装置を用いて行った。測定条件は 3-6 と同様である。表-3. 7 に昇温速度を 5, 10 °C/min にしたときの n = 10 測定結果を示した。

昇温速度を 5 °C/min にしたときは T_o 温度が 490 \pm 13.5(3 σ) °C, T_p 温度が 505.8 \pm 5.7(3 σ) °C であり, T_o 温度の変動が大きかった。ピーク温度が読み取り難くバラツキの原因と考えられる。

昇温速度を 10 °C/min にしたときは T_o 温度が 494.5 \pm 8.4(3 σ) °C, T_p 温度が 516.2 \pm 4.8(3 σ) °C であり, T_o 温度の変動は 5 °C/min 時の半分であった。

熱膨張曲線から求めた転移温度 495.1 \pm 7.5(3 σ) °C(添付資料, 表-4 参照)は, DTA 測定に於ける昇温速度 10 °C/min 時の T_o 温度 494.5 \pm 8.4(3 σ) °C と良く一致しているため, DTA から求めたガラス転移温度は T_o 温度から求めた値にする事とした。

3-8 模擬ガラス固化体を用いた転移温度の繰り返し測定

P0798 模擬ガラス固化体を H T S 粉砕治具で 20 回打撃した試料を HTS および C P F 装置により転移温度を測定し, 繰り返し測定誤差を比較した結果を表-3. 8 に示した。

H T S の測定結果は転移温度 494 \pm 8.2(3 σ) °C, ピーク温度 515 \pm 2.8(3 σ) °C であり, C P F の測定結果は転移温度 495 \pm 1.8(3 σ) °C, ピーク温度 519 \pm 2.1(3 σ) °C であった。C P F の測定結果の方が転移温度で約 1 °C, ピーク温度で約 4 °C 高い値ではあったが, 装置の精度, 試料のバラツキ等を考慮すると, 誤差範囲であると考えられる。P0798 ガラスの

CPF測定結果は、バラツキが少なく良好な結果であった。

3-9 模擬高減容ガラス固化体の転移温度測定結果

模擬高減容ガラス固化体（P1102）をHTS粉砕治具を使用してハンマーで20回打撃した試料をHTS、CPF両装置を用いてガラス転移温度を測定した結果を表-3.9に示した。

HTS装置でDTAを測定した結果、転移温度は $513 \pm 8.8(3\sigma)$ °C、ピーク温度は $531 \pm 2.8(3\sigma)$ °Cであった。CPF測定結果は、転移温度が $508 \pm 5.4(3\sigma)$ °C、ピーク温度は $531 \pm 14.1(3\sigma)$ °Cであった。

表-3. 8 模擬ガラス固化体の転移温度繰り返し測定結果
(P0798ガラス)

測定回数	転移温度℃		ピーク温度 ℃	
	HTS装置	CPF装置	HTS装置	CPF装置
1	492	494.1	513	519.1
2	491	495.7	515	518.1
3	490	495.4	516	517.8
4	494	495.4	514	518.0
5	496	496.0	515	519.6
6	496		514	
7	492		515	
8	498		514	
9	496		516	
10	490		514	
平均	493.5	495.3	514.6	518.5
3 σ	8.6	2.2	2.9	2.4

表-3. 9 模擬高減容ガラス固化体の転移温度測定
(P1102ガラス)

測定回数	転移温度 °C		ピーク温度 °C	
	HTS装置	CPF装置	HTS装置	CPF装置
1	512	507.2	530	527.5
2	510	506.6	532	527.0
3	517	510.6	532	537.2
平均	513	508.1	531.3	530.6
3σ	10.8	6.5	3.5	17.3

4. 結 論

- ① HTS, CPF装置での標準試料測定結果は各温度とも標準値の変動範囲内であった。
- ② CPF装置の試料充填量は約1g程度が最適であった。
- ③ 両装置での転移温度測定条件は昇温速度は10℃/minと設定した。
- ④ DTA測定からのガラス転移温度は T_0 から求めた。
- ⑤ 模擬ガラス固化体の粉碎粒径調整について、HTSでは、粉碎治具で20回打撃した試料を用い、CPFでは粉碎治具で50回打撃した試料を用いて転移温度の測定を行った。
- ⑥ P0798ガラス転移温度はHTS測定平均値は494℃(3 σ :8.2℃), CPF測定平均値は495℃(3 σ :1.8℃), 両装置間の差は1℃であった。
- ⑦ HTS, CPF装置のDTA測定から求めたP0798転移温度は、従来の測定方法(熱膨張曲線)から求めた値と良く一致した。
- ⑧ 模擬高減容ガラス固化体P1102ガラス転移温度はHTS, CPF装置平均は510.5 \pm 2.5℃であった。

添付資料

1. 測定データ
2. セル仕様変更点
3. 熱膨張曲線からの転移温度の求め方
4. 熱膨張曲線からの転移温度測定

1. 測定データ

標準物質を用いた装置検定	$KClO_4$	添付. 表-1-1
標準物質を用いた装置検定	Ag_2SO_4	添付. 表-1-2
標準物質を用いた装置検定	K_2SO_4	添付. 表-1-3
標準物質を用いた昇温速度の違いによる転移 温度の影響	K_2SO_4	添付. 表-1-4
標準物質を用いた装置検定	SiO_2	添付. 表-1-5
標準物質を用いた繰り返し測定	SiO_2	添付. 表-1-6
標準試料を用いた充填量が転移温度に及ぼす 影響	SiO_2	添付. 表-1-7
粉碎治具の違いによる模擬ガラス固化体の転 移温度に及ぼす影響		添付. 表-2-1
粉碎治具の違いによる模擬ガラス固化体の転 移温度の確認		添付. 表-2-2
模擬ガラス固化体を用いた粒度の違いによる 転移温度の確認		添付. 表-2-3
模擬ガラス固化体の昇温速度を変化させた時 の転移温度の影響		添付. 表-2-4
模擬ガラス固化体を用いた昇温速度の再現性試験		添付. 表-2-5
模擬ガラス固化体を用いた昇温速度の再現性試験		添付. 表-2-6
H T S 粉碎治具を使用した D T A 測定結果一覧表		添付. 表-2-7
模擬ガラス固化体 (P 0 7 9 8) の転移温度測定		添付. 表-2-8
模擬高減容ガラス固化体 (P 1 1 0 2) の転移温度測定		添付. 表-3

添付. 表-1-1 標準物質を用いた装置検定

試料No.	HTS 装置				CPF 装置	
	H-1	H-1 再	H-2	H-2 再	KC10,-1	KC10,-2
目的	装置の検定 300 °C付近	同左	←	←	←	←
測定試料名 T _o °C T _p °C	KC10, 299 309	同左	←	←	←	←
粒径	規格品	同左	←	←	←	←
充填量(g)	0.05512	0.05512	0.05597	0.05597	1.0	1.0
充填圧力 g/cm ²	約690	同左	←	←	←	←
昇温速度 °C/min	10	同左	←	←	←	←
DTA 感度(±μv)	200	同左	←	←	←	←
チャートスピード	240 mm/h	同左	←	←	—	—
最高温度	300	同左	←	←	←	←
測定結果						
T _o °C (転移点)	300	300	300	300	299.7	298.9
T _p °C	310	310	310	310	306.7	308.4
T _o との誤差°C	+1	+1	+1	+1	+0.7	-0.1
T _p との誤差°C	+1	+1	+1	+1	-2.3	-0.6
		H-1の 再測定		H-2の 再測定		

添付. 表-1-2 標準物質を用いた装置検定

試料No.	IITS 装置			CPF 装置		
	Ag ₂ SO ₄ ①	" 再-1	" 再-2	Ag ₂ SO ₄ 1	Ag ₂ SO ₄ 2	Ag ₂ SO ₄ 3
目的	装置の温度検定	同左	同左	装置の温度検定	同左	←
測定試料名 T _o ℃ T _p ℃	Ag ₂ SO ₄ 424 433	同左	同左	Ag ₂ SO ₄ 424 433	同左	←
粒径	規格品	同左	同左	規格品	同左	←
充填量(g)	0.056	0.056	0.056	1.253	1.253	1.253
充填圧力 g/cm ²	約690	同左	同左	約690	同左	←
昇温速度 °C/min	10	同左	同左	10	同左	←
DTA 感度(±μV)	100	同左	同左	—	—	—
チャートスピード	240 mm/h	同左	同左	—	—	—
最高温度	470	同左	同左	470	同左	←
測定結果						
T _o ℃ (転移点)	422	422	422	421.8	424.7	424.3
T _p ℃	431	430	429	435.0	439.0	438.0
T _o との誤差℃	-2	-2	-2	-2.2	+0.7	-0.3
T _p との誤差℃	-2	-3	-4	+2.0	+6.0	+5.0

添付表-1-3 標準物質を用いた装置検定

	HTS装置									
試料No.	H-3	H-3 再	H-4	H-4 再	H-5	H-5 再	H-6	H-6再		
目的	装置の検定 600 °C付近	同左	←	←	←	←	←	←		
測定試料名 T _o °C T _p °C	K ₂ SO ₄ 582 588	同左	←	←	←	←	←	←		
粒径	規格品	同左	←	←	←	←	←	←		
充填量(g)	0.05538	0.05538	0.05531	0.05531	0.05526	0.05526	0.06057	0.06057		
充填圧力 g/cm ²	約690	同左	←	←	←	←	←	←		
昇温速度 °C/min	10	同左	←	←	←	←	←	←		
DTA 感度(±μv)	200	200	200	200	100	100	100	100		
チャートスピード	240 mm/h	同左	←	←	←	←	←	←		
最高温度	600	同左	←	←	←	←	←	←		
測定結果										
T _o °C (転移点)	580	574	578	578	580	580	582	578		
T _p °C	585	582	581	581	586	585	588	584		
T _o との誤差°C	-2	-8	-4	-4	-2	-2	-0	-4		
T _p との誤差°C	-3	-6	-7	-7	-2	-2	-0	-4		
		H-3の 再測定		H-4の 再測定		H-5の 再測定		H-6の 再測定		

添付. 表-1-4 標準物質を用いた昇温速度の違いによる転移温度の影響

試料No.	HTS 装置									
	H-6	H-6 再	H-7	H-7 再	H-8	H-8 再	H-9	H-9 再		
目的	装置の検定 昇温速度の違い	同左	←	←	←	←	←	←	←	
測定試料名 T _o °C T _p °C	K ₂ SO ₄ 582 588	同左	←	←	←	←	←	←	←	
粒径	規格品	同左	←	←	←	←	←	←	←	
充填量(g)	0.06057	0.06057	0.06057	0.06057	0.06057	0.06057	0.06057	0.06057	0.06057	
充填圧力 g/cm ²	約690	同左	←	←	←	←	←	←	←	
昇温速度 °C/min	10	10	15	15	20	20	30	30		
DTA 感度(±μv)	100	100	100	200	100	200	200	100		
チャートスピード	480 mm/h	同左	←	←	←	←	←	←	←	
最高温度	700	同左	←	←	←	←	←	←	←	
測定結果										
T _o °C (転移点)	582	578	580	580	580	582	578	582		
T _p °C	588	584	588	588	588	586	590	592		
T _o との誤差°C	0	-4	-2	-2	-2	0	-2	0		
T _p との誤差°C	0	-4	0	0	0	-2	+2	+4		
		H-6 再測定		H-7 再測定		H-8 再測定		H-9 再測定		

添付. 表-1-5 標準物質を用いた装置検定

試料No.	HTS装置			
	H-10	H-10再-1	H-10再-2	
目的	装置の検定 600 °C付近	同左	←	
測定試料名 T _o °C T _p °C	SiO ₂ 571 574	同左	←	
粒径	規格品	同左	←	
充填量(g)	0.0529	0.0529	0.0529	
充填圧力 g/cm ²	約690	同左	←	
昇温速度 °C/min	10	同左	←	
DTA 感度(± μv)	200	50	50	
チャートスピード	240 mm/h	同左	←	
最高温度	700	同左	←	
測定結果				
T _o °C (転移点)	564	564	564	
T _p °C	570	570	570	
T _o との誤差°C	-7	-7	-7	
T _p との誤差°C	-4	-4	-4	
		II-10の再測定	II-10再1の再測定	

添付. 表-1-6 標準試料を用いた繰り返し測定

試料No.	CPF装置									
	SiO ₂ - 1	SiO ₂ - 2	SiO ₂ - 3	SiO ₂ - 4	SiO ₂ - 5	SiO ₂ - 6	SiO ₂ - 7	SiO ₂ - 8	SiO ₂ - 9	SiO ₂ -10
目的	繰り返し測定	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
測定試料名	SiO ₂									
T _o °C	571									
T _p °C	574	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
粒径	規格品	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
充填量(g)	0.9519	0.9519	0.9519	0.9466	0.9466	0.9466	0.9466	0.9466	0.9466	0.9466
充填圧力 g/cm ²	約690	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
昇温速度 °C/min	10	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
DTA 感度(±μv)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
チャートスピード	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
最高温度	600	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
測定結果										
T _o °C (転移点)	567.8	567.0	569.0	566.6	566.7	566.5	565.8	567.3	567.6	566.4
T _p °C	571.3	571.6	572.0	571.4	571.0	570.9	570.0	571.0	571.0	570.3
T _o との誤差°C	-3.2	-4.0	-2.0	-4.4	-4.3	-4.5	-5.2	-3.7	-3.4	-4.6
T _p との誤差°C	-2.7	-2.4	-2.0	-2.6	-3.0	-2.7	-4.0	-3.0	-3.0	-3.7

添付. 表-1-7 標準物質を用いた充填量が転移温度に及ぼす影響

試料No.	CPF 装置			
	SiO ₂ 1	" 2	" 3	" 4
目的	充填量no影響	同左	←	←
測定試料名	SiO ₂			
T _o °C	571	同左	←	←
T _p °C	574			
粒径	規格品	同左	←	←
充填量 (g)	0.053	0.211	0.510	0.952
充填圧力 g/cm ²	約690	同左	←	←
昇温速度 °C/min	10	同左	←	←
DTA 感度(±μV)	—	—	—	—
チャートスピード	—	—	—	—
最高温度	570	同左	←	←
測定結果				
T _o (転移点) °C	566.7	565.9	566.2	567.8
T _p °C	567.5	569.0	570.0	571.3
T _o との誤差°C	-4.3	-5.1	-4.8	-3.2
T _p との誤差°C	-6.5	-5.0	-4.0	-2.7

添付. 表-2-1 粉碎治具の違いによる模擬ガラス固化体の転移温度に及ぼす影響 (P 0 7 9 8 ガラス)

試料No.	HTS 装置									
	H-20- ①	H-20- ②	H-20- ③	H-21- ①	H-21- ②	H-21- ③	H-22- ①	H-22- ②	H-22- ③	H-23- ①
目的, 条件	粉碎治具の違い CPF 治具 Vo13 50回	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
充填量 g	0.0702	0.0838	0.0728	0.0699	0.0756	0.0711	0.0721	0.0833	0.0726	0.0719
粒径 μm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
充填圧力 g/cm^2	約690 g/cm^2	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
昇温速度 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	10	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
DTA 感度 $\pm\mu\text{V}$	100	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
チャートスピード mm/h	240	120	同左	←	←	←	←	←	←	←
最高温度 $^{\circ}\text{C}$	570	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
測定結果										
転移温度 $^{\circ}\text{C}$	496	494	494	493	494	494	497	494	491	490
Tp ピーク温度 $^{\circ}\text{C}$	515	515	514	514	514	514	514	514	516	515

添付. 表-2-2 粉碎治具の違いによる模擬ガラス固化体の転移温度の確認 (P 0 7 9 8 ガラス)

試料 No.	HTS 装置									
	II-23- ②	II-23- ③	II-24- ①	II-24- ②	II-24- ③	II-25- ①	II-25- ②	II-25- ③		
目的, 条件	粉碎治具の 違い HTS 治具 Vo16 20回	同左	← HTS 治具 Vo17 5回	←	←	← HTS 治具 Vo18 5回	←	←	←	
充填量 g	0.0712	0.0826	0.0813	0.0765	0.0802	0.0767	0.0831	0.0790		
粒径 μm	—	—	—	—	—	—	—	—		
充填圧力 g/cm ²	約690g/cm ²	同左	←	←	←	←	←	←		
昇温速度 °C/min	10	同左	←	←	←	←	←	←		
DTA 感度 ±μV	50	同左	←	←	←	←	←	←		
チャートスピード mm/h	240	同左	←	←	←	←	←	←		
最高温度 °C	570	同左	←	←	←	←	←	←		
測定結果										
転移温度 °C	494	494	490	489	490	493	490	490		
T _p ピーク温度 °C	514	514	512	514	515	514	518	514		

添付. 表-2-3 模擬ガラス固化体を用いた粒度の違いによる転移温度の確認

試料No.	HTS装置									
	H-11-①	H-11-②	H-12-①	H-12-②	H-13-①	H-13-②	H-14-①	H-14-②		
目的	粒径の影響の確認	同左	←	←	←	←	←	←		
測定試料名	P0798	同左	←	←	←	←	←	←		
粒径	500~ 420 μm	同左	420~ 250 μm	同左	250~ 106 μm	同左	106 以下	同左		
充填量(g)	0.05579	0.0642	0.06074	0.06015	0.0619	0.0578	0.0505	0.0595		
充填圧力 g/cm ²	約690	同左	←	←	←	←	←	←		
昇温速度 °C/min	10	同左	←	←	←	←	←	←		
DTA 感度(±μV)	100	100	200	100	200	100	200	100		
チャートスピード	240 mm/h	同左	←	←	←	←	←	←		
最高温度	700	同左	←	←	←	←	←	←		
測定結果										
転移温度 °C	490	490	497	497	498	495	498	494		
T _p ピーク温度 °C	516	514	516	518	518	518	519	515		

添付. 表-2-4 模擬ガラス固化体の昇温速度を変化させた時の転移温度の影響

試料No.	HTS 装置								
	H-16-1	H-16-2	H-16-3	H-17- ①	H-17- ②	H-18- ①	H-18- ②	H-19- ①	H-19- ②
目的	昇温速度 の影響	同左	←	←	←	←	←	←	←
測定試料名	P0798	同左	←	←	←	←	←	←	←
粒径	250 ~ 106 μm	同左	←	←	←	←	←	←	←
充填量(g)	0.0625	0.0643	0.0624	0.0607	0.06057	0.06113	0.0512	0.0590	0.0607
充填圧力 g/cm ²	約690	同左	←	←	←	←	←	←	←
昇温速度 °C/min	5	5	5	10	10	15	15	20	20
DTA 感度(±μv)	50	50	50	100	100	100	100	100	50
チャートスピード	240 mm/h	120 mm/h	120 mm/h	480 mm/h	480 mm/h	240 mm/h	240 mm/h	240 mm/h	240 mm/h
最高温度	700	同左	←	←	←	←	←	←	←
測定結果									
転移温度 °C	494	495	486	498	498	502	500	502	495
T _p ピーク温度 °C	506	503	506	520	517	524	522	527	526

添付. 表-2-5 模擬ガラス固化体を用いた昇温速度の再現性試験 (P O 7 9 8 ガラス)

試料No.	HTS 装置									
	H-16- ①	H-16- ②	H-16- ③	H-16- ④	H-16- ⑤	H-16- ⑥	H-16- ⑦	H-16- ⑧	H-16- ⑨	H-16- ⑩
目的	昇温速度 5 °C/min	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
充填量 g	0.0625	0.0643	0.0624	0.054	0.0543	0.056	0.0534	0.0578	0.0553	0.0521
粒径 μm	250 ~ 106	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
充填圧力 g/cm ²	約690g/cm ²	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
昇温速度 °C/min	5	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
DTA 感度 ±μV	50	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
チャートスピード mm/h	240	120	←	←	←	←	←	←	←	←
最高温度 °C	550	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
測定結果										
転移温度 °C	494	495	486	487	492	490	488	494	494	480
T _p ピーク温度 °C	506	503	506	506	505	508	502	506	508	508

添付. 表-2-6 模擬ガラス固化体を用いた昇温速度の再現性試験 (P O 7 9 8 ガラス)

PNC TN8410 97-044

試料No.	HTS 装置									
	H-17- ①	H-17- ②	H-17- ③	H-17- ④	H-17- ⑤	H-17- ⑥	H-17- ⑦	H-17- ⑧	H-17- ⑨	H-17- ⑩
目的	昇温速度 10°C/min	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
充填量 g	0.0605	0.0605	0.0502	0.0512	0.0505	0.0574	0.054	0.0527	0.053	0.0507
粒径 μm	250 ~ 106	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
充填圧力 g/cm ²	約690g/cm ²	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
昇温速度 °C/min	10	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
DTA 感度 ±μV	100	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
チャートスピード mm/h	220	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
最高温度 °C	550	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
測定結果										
転移温度 °C	498	498	498	492	494	496	495	492	492	490
T _p ピーク温度 °C	520	517	517	516	516	514	514	516	516	516

添付. 表-2-7 HTS 粉砕治具を使用したDTA 測定結果一覧表 (P0798ガラス)

PNC TN8410 97-044

試料No.	HTS 装置									
	H-T-1	H-T-2	H-T-3	H-T-4	H-T-5	H-T-6	H-T-7	H-T-8	H-T-9	H-T-10
目的, 条件	HTS 治具 粉砕 20回 CPF HTS 比較	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
充填量 g	0.0712	0.0826	0.0813	0.0765	0.0802	0.0767	0.0831	0.0790	0.0837	0.0721
粒径 μm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
充填圧力 g/cm^2	約690 g/cm^2	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
昇温速度 $^{\circ}\text{C}$	10	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
DTA 感度 $\pm\mu\text{V}$	50	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
チャートスピード mm/h	240	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
最高温度 $^{\circ}\text{C}$	570	同左	←	←	←	←	←	←	←	←
測定結果										
転移温度 $^{\circ}\text{C}$	492	491	490	494	496	496	492	498	496	490
T _p ピーク温度 $^{\circ}\text{C}$	513	515	516	514	515	514	515	514	516	514

添付. 表-2-8 模擬ガラス固化体の(P0798)の転移温度測定

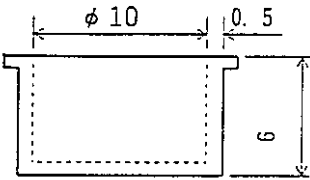
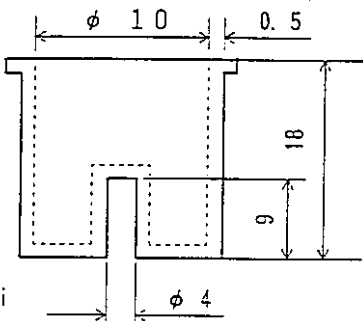
試料No.	CPF装置				
	P0798T-1	P0798T-2	P0798T-3	P0798T-4	P0798T-5
目的	HTS と比較	同左	←	←	←
測定試料名	P0798	同左	←	←	←
粒径	420 μ m 以下	同左	←	←	←
充填量(g)	1	1	1	1	1
充填圧力 g/cm ²	約690	同左	←	←	←
昇温速度 °C/min	10	同左	←	←	←
DTA 感度(± μ v)	—	—	—	—	—
チャートスピード	—	—	—	—	—
最高温度	580	同左	←	←	←
測定結果					
転移温度 °C	494.1	495.7	495.4	495.4	496.0
T _p ピーク温度 °C	519.1	518.1	517.8	518.0	519.6

添付. 表-3 模擬高減容ガラス固化体 (P1102) の転移温度測定

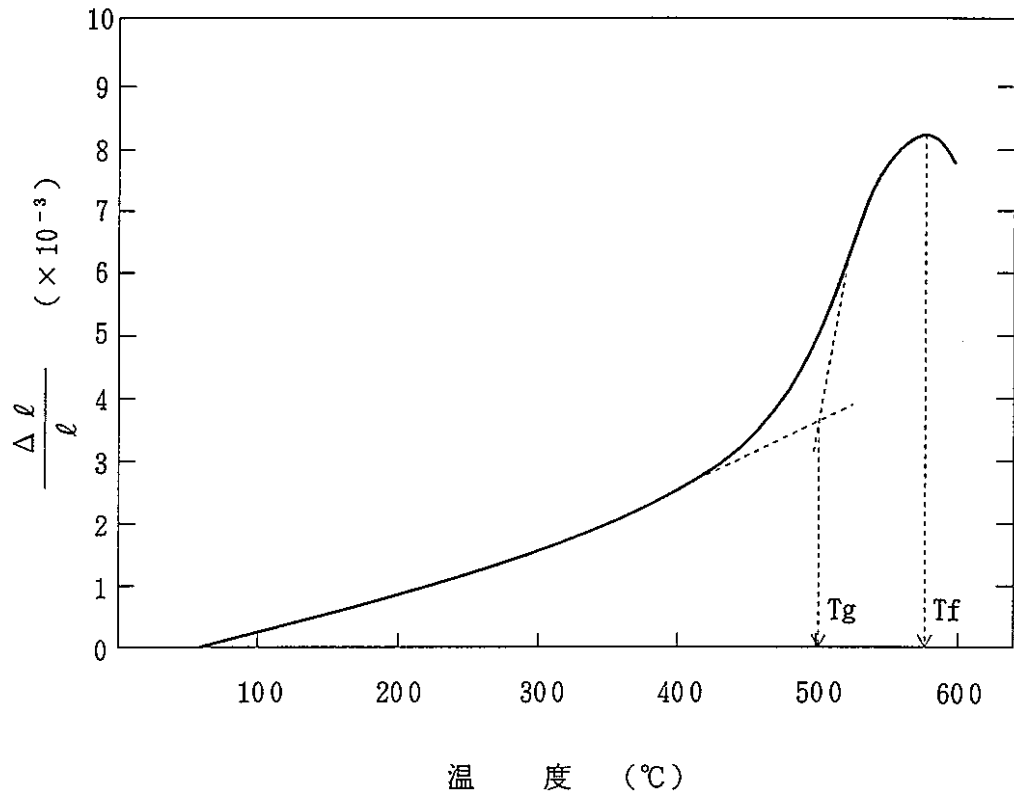
試料No.	HTS 装置			CPF装置		
	P1102-1	P1102-2	P1102-3	P1102-1	P1102-2	P1102-3
目的	高減容固化	同左	←	高減容固化	同左	←
測定試料名	P1102	同左	←	P1102	同左	←
粒径	420 μm 以下	同左	←	420 μm 以下	同左	←
充填量 (g)	0.0644	0.0545	0.0579	1.508	1.519	1.523
充填圧力 g/cm^2	約690	同左	←	約690	同左	←
昇温速度 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	10	同左	←	10	同左	←
DTA 感度 ($\pm \mu\text{v}$)	100	同左	←	100	同左	←
チャートスピード	240 mm/h	同左	←	—	—	—
最高温度	580	同左	←	580	同左	←
測定結果						
転移温度 $^{\circ}\text{C}$	512	510	517	507.2	506.6	510.6
T _p ピーク温度 $^{\circ}\text{C}$	530	532	532	527.5	527.0	537.2

2. セル仕様変更点

添. 図-2 C P F 装置のセル形状仕様変更点

変更箇所	旧 D T A	新 D T A
熱電対	P R 1 3 (Pt+Rh13%)	プラチネル
測定試料形状	ブロック (φ 10 × 3 mm)	粉体
試料セル形状	<p>約 φ 10 × 6 mm の円柱状の容器</p>  <p>材質 Ni</p>	<p>外径：約 φ 10 × 18 mm, 底が凸んだ容器</p>  <p>材質 Ni</p>

3. 熱膨張曲線からの転移温度の求め方



添. 図-3 熱膨張曲線からの転移温度の求め方 (転移温度 T_g , 屈伏点 T_f)

4. 熱膨張曲線からの転移温度測定

添付. 表-4 熱膨張測定装置から求めた転移温度

試料数	熱膨張係数 (30~300 °C) ($\times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$)	転移温度 °C	屈伏点 °C
1	90.1	496.0	540.5
2	87.2	498.4	545.3
3	88.2	497.4	545.6
4	88.3	495.8	543.4
5	87.9	491.7	554.7
6	88.3	495.4	544.5
7	88.1	496.0	539.3
8	86.7	496.0	542.2
9	87.5	489.2	552.7
10	86.5	495.7	556.6
平均	87.9	495.2	546.5
3 σ	3.1	8.1	18.2