

DSC によるガラスの結晶化機構および速度の研究

松下和正*, 作花済夫**

(昭和 55 年 7 月 2 日受理)

Study on Mechanism and Kinetics of Crystallization of Glass by DSC

Kazumasa Matusita* and Sumio Sakka**

The method for analyzing crystallization kinetics by DSC was discussed on the basis of nucleation and growth equations. It was found that crystallization mechanism, that is, whether bulk crystallization or surface crystallization occurs, is very important for obtaining the meaningful activation energy. This was ascertained by applying the analytical formulae to the crystallization of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass of which kinetic data on crystallization were already well known. It was also found that the so-called Kissinger plot is valid only when crystallization starts at the surface and growth progresses towards the inside of the glass one-dimensionally. It was concluded that the crystallization mechanism should be known in order to obtain the meaningful activation energy.

熱分析は化学反応やガラスの結晶化のように熱の出入りを伴う過程を研究するうえで非常に有用である。熱分析曲線から反応定数、例えば活性化エネルギーを求めるには大別して二つの方法がある。一つはピークの高さや形状を解析する方法¹⁾であり、もう一つは最高ピーク温度の昇温速度による変化を解析する方法²⁾である。いずれの場合も 1 次あるいは一般的に n 次の化学反応に対して式が導びかれており、多くの固体反応に適用できる。そこでガラスの結晶化を 1 次反応と仮定してこれらの方法により“結晶化の活性化エネルギー”を求めた例が多いが^{3~8)}、ガラスの結晶化は 1 次反応ではなく核生成・結晶成長過程により進行するから、このような“活性化エネルギー”の物理的意味はあいまいである。本報告では、核生成および結晶成長の速度式に基づいて熱分析曲線から結晶化速度を解析する方法を検討した。

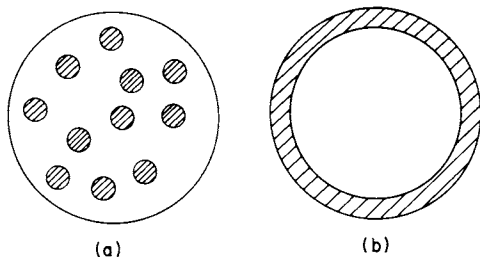


Fig. 1 Examples of crystallization mechanism
(a) Bulk nucleation (b) Surface nucleation

ガラスを一定速度で室温から加熱するとガラス転移温度よりいくぶん高い温度で結晶核が生成しさらに高温でそれらの核が成長して全体が結晶化する⁹⁾。結晶化機構は、核が試料内部に多数生成し各結晶粒子が 3 次元的に成長する内部核生成 (Fig.1, (a)) と、内部には核はほとんど生成せず試料表面から内部に向かって結晶化が 1 次元的に進行する表面核生成 (Fig.1, (b)) などに分けられる。温度が T に達した時にガラス中に析出している結晶の体積分率 (x) およびその増加速度はそれぞれ次の式であらわされる^{10,11)}。

$$\frac{dx}{dt} = A \alpha^{-(n-1)} (1-x)^k \exp\left(-\frac{mE}{RT}\right) \quad (1)$$

* 長岡技術科学大学材料開発工学科：長岡市上富岡町字長峰 〒949-54

Technological University of Nagaoka, Department of Materials Science and Technology, Kamitomiokacho, Nagaoka, Niigata-Ken 949-54

** 三重大学工学部工業化学科：津市上浜町 〒514

Mie University, Faculty of Engineering, Kamihamacho, Tsu, Mie-Ken 514

Table 1 Values of n and m for various crystallization mechanisms.

Crystallization mechanism	n	m
Bulk nucleation		
Three-dimensional growth	4	3
Two-dimensional growth	3	2
One-dimensional growth	2	1
Surface nucleation	1	1

$$-\ln(1-x) = B\alpha^{-n} \exp\left(-\frac{mE}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで α は昇温速度, E は結晶成長の活性化エネルギー, A および B は定数, n , m および k は結晶化機構により決まる定数でTable 1にその値が示してある。 x の増加速度が最大値に達した時の温度を T_0 , その時の x の値を x_0 とすると $(d/dt)(dx/dt)=0$ を解くことにより次の式が導かれる¹²⁾。

$$\frac{\alpha^n}{T_0^2} = \frac{AkR}{mE} (1-x_0)^{k-1} \exp\left(-\frac{mE}{RT}\right)$$

$(1-x_0)^{k-1}$ は内部核生成の場合は常に1であり表面核生成の場合1ではないが指数部に比較すると変化が小さいので一定と見なすことができる。この両辺の対数をとると

$$\ln\left(\frac{\alpha^n}{T_0^2}\right) = -\frac{mE}{RT_0} + \text{const} \quad (3)$$

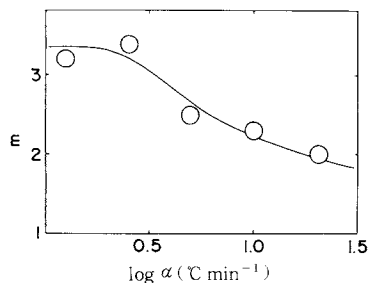
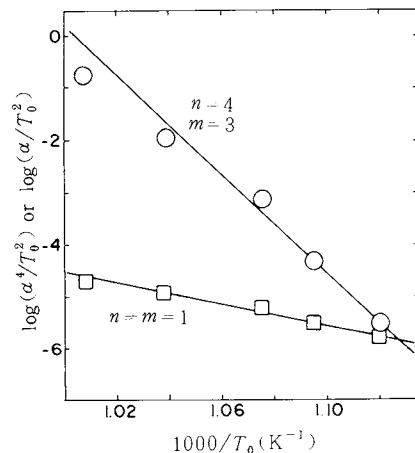
Kissingerは n 次化学反応に対して次の式を導いた²⁾。

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_0^2}\right) = \frac{E}{RT_0} + \text{const} \quad (4)$$

(3)式と(4)式を比較すると $n=m=1$ の時のみ, すなわち結晶化が試料表面からはじまり, 内部へ向かって1次元的に進行する場合のみ両者は一致することがわかる。

これらの式の妥当性を結晶化の機構ならびに速度がすでによく知られている $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスを試料として調べた。このガラスを一定の昇温速度で加熱して結晶化させると内部核生成と表面核生成が同時に起こるが, 昇温速度が小さい場合は内部核生成が支配的であり昇温速度が大きくなるにつれて表面核生成の割合が大きくなる¹⁰⁾。昇温速度 1°C min^{-1} で結晶化させた場合に生じる表面結晶層の厚さは約 $50\ \mu\text{m}$ であるが $10^\circ\text{C min}^{-1}$ では $200\ \mu\text{m}$ である¹⁰⁾。また結晶成長の活性化エネルギーは粘性流動の活性化エネルギーに等しく $600\sim 650^\circ\text{C}$ では約 $65\ \text{kcal mol}^{-1}$ である¹⁴⁾。DSC測定は, ガラス $100\ \text{mg}$ を直径 $4\ \text{mm}$, 深さ $2\ \text{mm}$ の白金製試料ホルダーに入れ 1400°C で20分再溶融した後放冷したものを試料として, $1.25\sim 20^\circ\text{C min}^{-1}$ の範囲の種々の昇温速度で行なった。いずれのDSC曲線上にも $600\sim 700^\circ\text{C}$ に結晶化による大きな発熱ピークが見られた。これらの発熱ピークより結晶体積分率 x を求め¹¹⁾, (2)式に基づき $\log[-\ln(1-x)]$

を $1/T$ に対してプロットすると直線が得られ, その勾配よりそれぞれの昇温速度における mE の値が求まる。それをさらに既知の結晶成長の活性化エネルギーで割れば m が求まる。このようにして得られた m の値は, Fig. 2からわかるように, 昇温速度が小さいところではほぼ3で昇温速度が大きくなるにつれて小さくなる。また $\log[-\ln(1-x)]$ を $\log\alpha$ に対してプロットして得られた曲線の接線の勾配は n を与え, α が小さい範囲で4に近く α が大きくなるにつれて小さくなった。これらの結果は昇温速度が小さいところでは内部核生成が支配的で昇温速度が大きくなるにつれ表面結晶化の寄与が大きくなる事実とよく一致している。次にピーク頂点の温度 T_0 を(3)式に基づいて解析した。Fig. 3は $n=4$, $m=3$ として $\log(\alpha^4/T_0^2)$ を $1/T_0$ に対してプロットしたもので, この直線の傾きより求まる E は $70\ \text{kcal mol}^{-1}$ で結晶成長の活性化エネルギーに非常に近い。昇温速度が大きい範囲で直線からずれるのは表面核生成の寄与が大きくなったためである。比較のために(4)式のKissingerプロット($n=m=1$)を示したが, これより得られる $E=46\ \text{kcal mol}^{-1}$ は結晶成長の活性化エネルギーよりはる

Fig. 2 Variation of m with heating rateFig. 3 Kissinger type plot: $\log(\alpha^n/T_0^2)$ vs $1000/T_0$
 ○: $n=4$, $m=3$
 □: $n=m=1$

文 献

かに小さく物理的に無意味な値である。同様な結果がDTA測定からも得られている^{10,12)}。しかし試料として粒径100 μm 以下の粒度の揃った粉末を用いると表面核生成の寄与が支配的になるため(4)式, すなわち $n=m=1$ としたKissingerプロットより結晶成長の活性化エネルギーに等しい E の値が得られるようになる¹²⁾。

以上のように熱分析により結晶化の過程を解析する場合, 結晶化機構に関する情報が非常に重要である。いずれの昇温速度においてもある一つの結晶化機構が支配的であることがわかっておれば熱分析曲線より結晶成長の活性化エネルギーを求めることができるが, 同時に2種以上の機構で結晶化が進行する場合, 得られた見かけの活性化エネルギーは物理的に無意味なものになることがある。従来Kissingerプロットを無批判に用いて“結晶化の活性化エネルギー”を求めた例は多いが^{3~6)}, その方法で意味のある値が得られるのは結晶化が表面からはじまり内部に向かって1次元的に進む場合だけであることに注意する必要がある。

- 1) H. J. Borchardt and F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 41 (1957)
- 2) H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* **29**, 1702 (1957)
- 3) F. E. Luborsky and H. H. Liebermann, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 233 (1978)
- 4) S. Risbud, *J. Am. Ceram. Soc.* **56**, 440 (1973)
- 5) D. D. Thornburg and R. I. Johnson, *J. Non-Cryst. Solids*. **17**, 2 (1975)
- 6) R. L. Thakur and S. Thiagarajan, *Cent. Glass Ceram. Res. Inst. Bull.* **13**, 33 (1966)
- 7) J. Götz, *Phys. Chem. Glasses* **18**, 32 (1977)
- 8) D. Clinton, R. A. Mercer and R. P. Miller, *J. Mat. Sci.* **5**, 171 (1970)
- 9) K. Matusita and M. Tashiro, *Phys. Chem. Glasses* **14**, 77 (1973)
- 10) K. Matusita and S. Sakka, *Thermochim. Acta* **33**, 351 (1979)
- 11) K. Matusita and S. Sakka, *Phys. Chem. Glasses* **20**, 81 (1979)
- 12) K. Matusita and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids* **38-39**, 741 (1980)
- 13) K. Matusita, S. Sakka and Y. Matsui, *J. Mat. Sci.* **10**, 961 (1975)
- 14) 松下和正, 田代 仁, 窯業協会誌, **81**, 500 (1973)

下記図書の在庫がありますので, ご希望の方は事務局まで代金相添えお申込み下さい。

第4回熱測定講習会テキスト 1部 3,000円

1. 高温熱測定の基礎(I) 谷口雅男(東工大)
2. 高温熱測定の基礎(II) 斎藤安俊(東工大工材研)
3. 既存装置の使いこなし方 小沢丈夫(電総研)
4. 高温熱分析 水谷惟恭(東工大)
5. 高温材料の熱物性(I) - 機械的性質 米屋勝利(東芝総研)
6. 高温材料の熱物性(II) - 金属材料の熱的性質測定法 吉田育之(新日鉄基礎研)
7. 高温非定常熱測定 - レーザーフラッシュ法など 高橋洋一(東大)
8. 高温熱力学データの検索と使い方 山内 繁(東大)

第5回熱測定講習会テキスト 1部 3,000円

1. 総論 - 熱分析で何が分かるか - 小沢丈夫(電総研)
2. DSCの原理と測定法 市原祥次(三菱油化樹脂研)
3. DTA, TGの原理と測定法 斎藤安俊(東工大工材研)
4. 熱分析の応用(1) 食品 藤田暉通(東大応微研)
5. 熱分析の応用(2) 医薬品 関口慶二(北里大薬)
6. 熱分析の応用(3) 高分子化合物 畠山立子(織高研)
7. 熱分析の応用(4) 金属・セラミックス 沢岡 昭(東工大工材研)