

セラミックスと熱分析

逸見 博, 水谷惟恭*, 加藤誠軌*

Ceramics and Thermal Analysis

Hiroshi Henmi, Nobuyasu Mizutani* and Masanori Kato*

Ceramics have been closely connected with thermal analysis since the first application of DTA was done to the analysis of clay minerals by Lechatelier.

In this paper, first the relationship between ceramics processing and thermal analysis, and application of thermal analysis for traditional ceramics were described. In comparing XRD with thermal analysis, the characterization of some ceramics such as glasses, amorphous materials, absorption phenomena, impurity analysis, complex clays, etc, was considerably difficult with XRD, but thermal analysis seems to be useful in these fields. And the important roles of XRD, SEM and thermal analysis were discussed in ceramics.

A few examples of the actual application for ceramics were shown. e.g., the application for the controll of ceramic manufacturing processes, the analysis of the ceramic raw materials under the high gases pressures, the sintering process by High temperature Isostatic Pressing (HIP), etc.

It is claimed in this paper that the systematic application of thermal analysis to ceramics, especially to characterization techniques, is very important and should be established.

1. はじめに

セラミックス (Ceramics) はギリシャ語の Keramos (やきものの意) に由来する。明治 20 年頃植田豊橋が Ceramics を窯業 (窯の字は穴+羊+火) と邦訳し、これが 100 年近く用いられてきたのであるが、数年前からは片仮名の「セラミックス」がよく使われるようになった。これを、従来の材料とは全く違うセラミックスと称する材料が登場したかのように誤解している人もいるようであるが、単に呼び方が変わっただけのことである。

セラミックスは歴史が古いだけにその言葉の意味する

内容は国によっても人によってもかなり違っている。狭い意味でのセラミックスの定義は非金属無機質の焼結体である。これに対して広い意味は基本成分ないしはその大部分が、無機物の非金属材料で構成されている固体を製造しかつ利用する技術と科学で、これによれば陶磁器、耐火物、ガラス、セメント、コンクリート、砥石、炭素製品、ホーロー、フェライト、誘電材料、圧電材料、蛍光体、宝石、単結晶など非常に広範囲の材料が含まれることになる。我が国や米国では一般に広い意味での定義が採用されているが、欧州ではガラスや宝石はセラミックスには含めない。

近年における科学技術の進歩は新しい機能を備えた新素材を要求し、その結果として天然には産出しない窒化物、炭化物、ホウ化物、希土類化合物など、いわゆるファインセラミックスが登場した。fine ceramics は本来は表面がきれいな美しい焼き物を意味するが、我が国では新しい機能を備えたセラミックスに、ファインセラミックスという言葉を用いている。これは和製英語であって、日本流ファインセラミックスに相当する英語には advanced ceramics, high technology ceramics など

東海大学工学部、工業化学科：神奈川県平塚市北金目 1117 〒259-12

Department of Industrial Chemistry, School of Engineering, Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa-pre, 259-12.

* 東京工業大学、無機材料工学科：東京都目黒区大岡山 2-12-1 〒152

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152.

がある。

セラミックスと熱分析との関係は、1887年にLe-chatelierがDTAを粘土鉱物の分析に用いたところまでさかのぼり、熱分析の歴史そのものである。無機物の熱分析については多くの単行本が刊行されており、セラミックスの熱分析に関する総説^{1~8)}も沢山あるので、ここでは少し違った角度から眺めてみることにする。

熱分析は高温におけるセラミックスの挙動や性質の概要を知るには非常に便利な研究手段であるが、決定的な結論を引き出す手段にはなり難い。すなわち、熱分析は病氣に対する内科的触診の手段に対応するものであって、外科的な手段ではない。

2. 伝統的セラミックスへの熱分析の応用

伝統的セラミックス(陶磁器、耐火物、セメント、ガラスなど)のほとんどは天然原料をそのままもしくは精製して使用する。それらの伝統的セラミックスと熱分析との係わりを表1に示す。セメントは石灰石、粘土、鉱さいなどの混合物を部分溶融する1450℃まで焼成した後急冷し微粉碎して造られる。セメントは $2CaO \cdot SiO_2$ 、 $3CaO \cdot SiO_2$ 、 $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ などいくつかの化合物の混合物であり、水と反応してそれらの複雑な水和物を形成して固結する。セメントの強さは全面的にこの水和反応に依存しているので、水和現象の測定は非常に重要で、DSCやカロリメーターが使われている。DSCによって生成水和物の同定や定量も可能である。

陶磁器は日常の食器、衛生陶器、電気ガイシ、人工陶菌など種類が多い。陶磁器の原料として用いられる粘土は複雑な結晶構造をもち、しかも類似しているので、X線回折分析(XRD)よりも、DTAやTGの方が簡便であることが多い。

耐火物には多くの種類があるが、それらは融点よりも熱膨張や荷重軟化温度の方が重要であり、膨張計によるデータが広く利用されている。

ガラスは透明ガラスから結晶ガラスまで種類が非常に

多い。ガラスは原料を高温で溶融したものを冷却してつくられる。過冷却液体からガラスに変化する温度すなわちガラス転移点(T_g)は結晶化温度(T_c)と共に、ガラスの性質や加工作業に重要なものであるが、それらはDTAやDSCで測定することができる。

3. セラミックスの一生と熱との関係

セラミックスと熱分析との関係を理解するため、セラミックスの製造工程と使用されている温度環境を考えてみよう。

セラミックスでは原料の種類や状態によって製品の品質や工程が著しい影響を受ける。セラミックスの製造工程と温度の関係、および製品が使われる温度条件を図1に示す。図では原料や製品の温度を縦軸に、製造工程や製品の使用時間を横軸にとってある。まず、プロセス①で原料(a)が粉碎、混合、乾燥そして成形されていわゆるgreen body(生成形体b)となる。この操作は常温付近でおこなわれる重要なプロセスである。green bodyは壊れ易いだけでなく、セラミックスの機能をも発現していない。プロセス②の焼成によって焼結体として形が固定化すると同時にセラミックスとしての機能が現われるのである。たとえば、 $BaTiO_3$ セラミックスでは、原料の

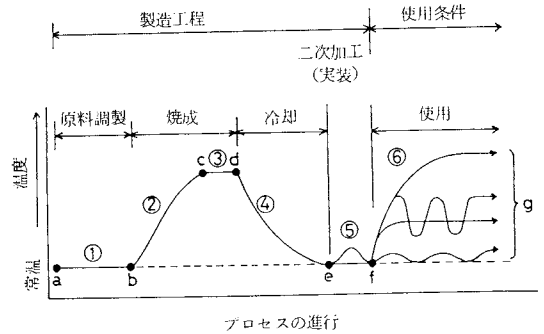


Fig. 1 Schematic diagram of thermal environment on processing and application of ceramics.

表1 代表的な伝統的セラミックスへの熱分析の応用例

| 対象セラミックス | 目的 | 原理 | 装置 | 例* |
|----------|------------------------------|---------------------|------------------|---------------|
| セメント | 水和反応の進行状況 水和生成物の同定と 定量 | 水和物の時間変化 脱水温度の違い | DSC, カロリメト リー | 99 |
| 陶磁器 | 原料鉱物の同定と風 化状況 | 脱水, 分解, 結晶 | DTA, TG | 88, 89 118 |
| ガラス | T_g, T_c の測定 | 熱容量 | DSC | 85 |
| 耐火物 | 高温での形状変化や 変形変合。 | 熱膨張 | デilatメーター | 96 92 |

*日本熱測定学会発行「熱分析の基礎と応用」中の掲載頁

BaCO₃とTiO₂の混合物はもちろん、それらが反応して生成したBaTiO₃の粉末も同様にセラミックスとしての機能を示さない。これらの粉末を成形・焼成して、緻密な焼結体にしてこそはじめて誘電体としての性質が現われるのである。ガラスやある種の単結晶ではこの工程で原料が融解する。焼成工程では所定の温度に達したらその温度に一定時間保持して材料を均一化することが必要である(③)。これは特に固相での反応速度が著しく遅いからである。

焼成温度は材料によって異なり、釉薬や七宝の焼付は800℃位、陶磁器の本焼は1250℃前後、ガラスの溶融は1400℃、セメントの焼成は1450℃、エレクトロセラミックス(チタバリやフェライト)の焼成は1300-1500℃、Si₃N₄やSiCの焼成は1700℃位、グラファイトの焼成は2000℃位などで行われる。

次が冷却工程④である。ガラスや単結晶ではこの間に固化・成形する重要な工程である。焼結体の場合にはこの過程で相転移を生じたり、歪が発生したり、機械的強度が低下したり、各種の機能の発現が阻害されるなどが発生することもある。残念なことに、セラミックスの製造工程における冷却過程の重要性については十分認識されていないとはいえない。

熱処理の終わった品物は仕上や機械加工したり、電極をつけたり、塗装したり(⑤)して最終製品(f)が得られる。このようにして作られた各種製品はそれぞれの目的と用途によって使われる温度条件⑥が異なる。すなわち高温で長時間使用されるものや、高温と低温の間を周期的に変化するものなど千差万別である。

図1から熱分析の役割を考えてみよう。その一つは、物質の温度を時々刻々変化させて、どのような物理的、化学的変化が起こるかを追跡する日常的に行われている測定法で、図の工程②③④に対応する情報が得られる。もう一つは物質の現在ある状態を調べる方法である。例えば、原料が以前のロットと同じであるか?粉砕によって粉末の状態がどう変化したか?反応生成物がどのような化合物からなっているのか?などを知る方法である。それらは状態分析と考えることができ、図中のプロセス①⑤⑥などがこの範ちゅうに入る。これについては後でもう一度考えてみる。

4. セラミックス研究用の三種の神器

材料を研究するには一種類の装置で事が足りるというものではない。材料の本質はいろいろな測定装置を動員してやっと解明できる場合が多く、それぞれの測定装置の重要度は材料の種類や研究の目的によってかなり異なる。セラミックスの場合には、基本的に重要でしかも

汎用性の高い研究装置となると、かなりの方々が粉末X線回折計(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)そして熱分析装置(TA)を選ばれるであろう。これらの測定装置の役割を模式的に図2に示す。ガラスなどを除くほとんどのセラミックスは結晶構造のはっきりした化合物から構成されており、それらの化合物の種類と存在比、結晶構造の変化(固溶、格子不整、膨張、変態など)が製品の性質に著しく影響する。有機化合物ではIRやNMRが重要であるが、無機化合物ではXRDに負うところが非常に大きい。

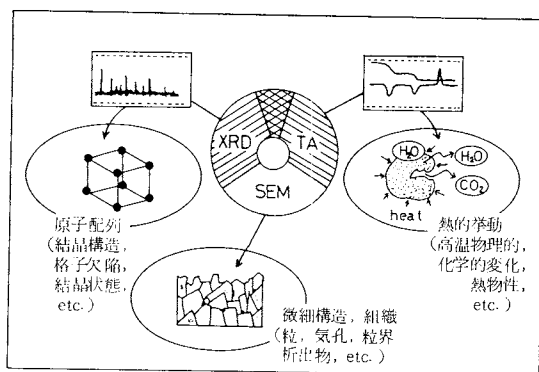


Fig. 2 Schematic diagram for the roles of XRD, SEM and TA (thermal analysis) for the research and development of ceramics.

多結晶質のセラミックスは組成や構造が非常に不均一であり、粉末の焼結体は0.1~100 μm程度の粒子や気孔、粒界そして二次相などからなる。焼結セラミックスの三要素(粒、気孔、粒界)を巧みに利用した製品には透光性アルミナ、バリスタ、BLコンデンサー、スペースシャトルのタイル、ヒトリファイド珪石……など多数あるが、それらの微構造の観察にはSEMが最適である。

広い温度範囲で起こる種々の変化を適確にしかも容易に知ることのできる測定装置がTAである。セラミックスでは可逆反応は起こりにくく、また、室温では原子やイオンの拡散係数が非常に小さいので、熱分析で変化の有無を調べながら試料を高温から急冷することによって高温状態を凍結することができる。

以上の三種の神器がそれぞれの得意とする分野を相互に補うことのできる範囲は少なく、いずれが欠けてもセラミックスを十分に評価することが不可能となる。

5. 熱分析によるセラミックスの状態分析

材料の状態分析法には、XRDをはじめ、ESR、IR、UVなど原子やイオンの配列や結合状態を調べる方法やTEM、SEMなどの微構造を測定する方法などがある。

表2 状態分析におけるXRDとTAの比較

| 対象 | XRD(常温) | 熱分析 |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| 非晶質(ガラス, ゼルゲル, 沈殿物など) | ハローになる | 加熱による T_g, T_c , 結晶化ピークが検出できる |
| 複雑な構造(粘土鉱物など) | 回折図形が複雑で同定が難しい。低角度のピークが重要 | 比較的少数の特徴的なピークが現れる(DTA) |
| 水和物, 無水物 | 水和物の水によって構造が大きく変らない場合が多い | 脱水によるピークが現れる |
| 超微粉 | ピークがブロードになる | 極度に小さくならない限り図形の変化は少ない |
| 表面吸着物(H_2O, CO_2 など) | 検出不可能 | DTA, TG図形にははっきりと現われる |
| 微量の混入物 | 難しいことが多い | かなりよくわかる場合が多い |
| 細孔分布 | 測定できない | 違いがわかる場合がある |
| 粉末の活性(過剰エネルギー) | 格子歪が測定できる | 加熱により放出されるエネルギーが測定できる |

XRDは結晶性化合物に対しては甚だ有効な測定手段であるが、これとても万能ではない。気体や液体はもちろんガラスなど非晶質体ではXRDによる測定結果からはそれほど重要な知見は得られない。TAによる状態分析はXRDの弱点を補う有力な研究手段である。表2は独断的な個所もあるが、XRDの不得手な場合をとりあげて熱分析と比較したものである。

6. セラミックスにとって重要な熱的性質

セラミックスは金属材料や高分子材料に比べて耐熱性の点では遥かに優れており、エレクトロセラミックスやバイオセラミックスなど耐熱に対する要求が二次的であるような材料にとっても、重要な熱物性は熱伝導度(熱拡散率)と熱膨張係数である。さらに、材料の複合化や異種素材との組合せが増加し、セラミックス部品を他の部品と一緒に使用する機会が増えるので、これらの性質を常に把握している必要がある。

熱伝導度が特に重要な例にLSI用の基板がある。デバイスからの熱を速かに除くには高熱伝導度材料が必要であり、しかもそれと同時に電気絶縁性や寸法精度も重要で、それらの全ての条件を満足できる材料はダイヤモンドぐらいのものであろう。

異種の素材を接合した場合には、それぞれの素材の熱膨張と接合した複合材料の熱膨張の値とは同じではない。例えば、図3はその一例でセラミックスと金属板を接合した際にそれぞれの厚みの違いによって複雑な熱膨張曲線を示すことがわかる⁹⁾。

熱伝導度と熱膨張係数は物質に固有の性質であるが、セラミックスは複雑な微構造をもつので、それらの性質は結晶構造や微構造によっても影響を受ける。例えば、

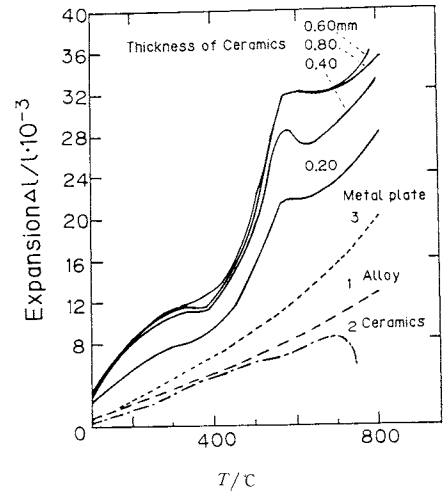


Fig. 3 Relative deflections plus superimposed thermal expansions of the samples in the system 1.00mm "alloy/ceramic A", with the ceramic thickness as the parameter, as well as relative thermal expansions of the standard samples; alloy (1), ceramic (2) and the small metal plates (3).

高熱伝導性材料では、焼結体の熱伝導度が単結晶の数分の一しかない場合がよくある。これは粒界や気孔がフォノンや電子の通行を妨害し、熱伝導度を低下させている。SiCの粒界をBeOを添加してきれいにすると従来の数倍の熱伝導度をもつ。熱膨張も微構造の影響を受けるが、結晶構造、特に対称の高い簡単な構造は係数が大きく、複雑なものは小さい。このことから構造を変化させると Al_2TiO_6 や $MgTiO_6$ のような低膨張材料もできる^{10, 11)}。また、グラファイト焼結体では気孔率や粒度分布によつ

て、係数を微妙に制御している。

7. 系統的熱分析データの整備

無機物質について、これまでに測定された DTA や、TG のデータは膨大である。それら一つ一つの結果を吟味する作業も莫大な労力を必要とする。しかしながらそれらのデータを、計算機に集録分類して系統的に利用することも必ずしも無理ではなさそうである。

DTA のピーク温度からどのような情報や応用が得られるかの一例を図 4 にまとめた。例えば、2 種類の物質をいろいろな割合に混合した試料についての熱分析を行うことによって状態図を作成することができる。逆に状態図が分っている場合には、未知試料について測定したピークの温度からその試料の組成を知ることができる。

熱分析は焼結用助剤の探索にも利用できる。市販されているかなりのセラミックスが液相焼結によって製造されている。たとえば、セラミックス誘電材料を高温で焼結して積層コンデンサーを製造する場合には高価な貴金属電極を必要とするが、低温で焼結することが可能になればこのような電極は不要である。実際に DTA を利用していくつかの有用な助剤を見つけた例として、 $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3 - Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ 系の焼結がある¹²⁾、この焼結は約 950°C で行われているが、助剤として $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ を添加した $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_x(Fe_{1/2}Nb_{1/2})_{0.64-x}(Fe_{2/3}W_{1/3})_{0.36}O_3$ の混合粉末では、 $x=0$ のときの冷却過程の DTA 曲線には何らピークは現れないが、 $x=0.16$ のときのそれには約 770°C に発熱ピークが現れる。すなわちこの現象は助剤を添加することにより、液相が生成したことを示している。

DTA を用い昇降温の操作を繰り返して、ピークの変化を調べることによって材料の変化などの情報を得ること

ができる。例えば蓄熱材料などへの利用例がある。

天然鉱物では特有の DTA ピークを与える場合が多く、これを利用して鉱物を同定することが可能であり、結晶性の低い鉱物では特に有効である。勿論その場合には、ピークについての十分な既知の情報が必要である。酸化物や複酸化物を水素で還元する際の反応温度はそれぞれの化合物によって異なる。これを利用して熱分析によって反応生成物の同定を行うこともできる。たとえば、 $NiO - TiO_2$ 混合物を水素中で加熱すると、未反応の NiO や TiO_2 の水素還元温度と生成物である $NiTiO_3$ のそれが異なるため、それぞれのピークが分離出来る。このようにして、反応生成物の存在を知ることができる。また、DTA は試料中の微量成分の分析には XRD よりも有効である。たとえば鉱石中の Fe_2O_3 を 0.数% まで定量することができる。

8. 製造プロセスへの熱分析の応用

セラミックスの製造プロセスに熱分析を応用することが行われている。

(1) 単結晶育成の制御¹³⁾

良質で大型の単結晶を育成するには高度の技術を必要とし、熱の流れや温度の分布、育成速度などをコンピューターで制御して育成する必要がある。ここでは TG を利用してフラックスから結晶を引上げた例について述べる。種結晶を用いる Top Seeding 法では材料の溶解度と結晶化温度を正確に知る必要があり、TG でそれらのデータを測定して育成を制御した。

フラックスと原料の入った白金ルツボをタテ型電気炉中の可動台にのせる。熱天秤に接続した白金線を炉の上方から吊るしてその先端に種結晶を取りつけ、ルツボの中に下げる。ルツボ内の温度勾配は上下に 5K/cm、直径

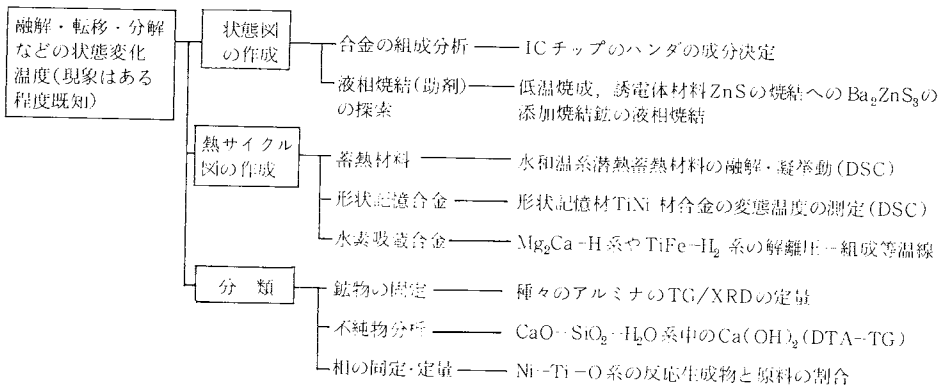


Fig. 4 Information from the peak temperatures for DTA and its application to characterization of ceramics.

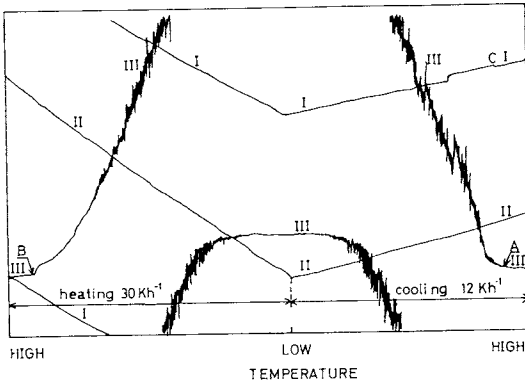


Fig. 5 TG and temperature curves with processing of crystallization and dissolution of $TmVO_4$.

方向に2 K/cmである。ついでルツボの温度を上下(30K/hr)させて見かけの重量変化を測定する。図5は $TmVO_4$ (PbOフラックス)についての測定例で、IとIIは温度を、IIIは熱天秤の重量変化を示す。曲線IIIで、温度が下がるとAで重量が増加しはじめるが、これは結晶が析出したことを示している。中央の最低温度から再び昇温すると結晶が溶解しはじめ重量が減少する。これらのデータから育成に最適な条件を見出すことができた。

(2) 陶磁器の最適焼成プログラム¹⁴⁾

陶磁器の焼成工程では複雑な化学反応や物理的変化が関与するので、最適の焼成条件をプログラムすることが甚だ大切である。ここでは陶磁器など焼成中の工程でガラスが生成する系(砥石、いくつかのエレクトロセラミッ

クス、サーメットなどを含む)の焼成プログラムを決めるため DTA や熱膨張計を用いた例について述べる。この場合、常温で成形した green bodyが壊れ易いこと、900℃以上ではガラスが生成して、粘度が低下すること、そしてガラス転移点以下での冷却曲線の形が重要なことなどを考慮する必要がある。

以上の点を考慮して測定を行った結果と、得られた最適焼成プログラムを図6に示す。図で、DTAは生成形体について測定した曲線である。ITEは生成形体について測定した熱膨張曲線で、600℃以上の温度では収縮が起こっている。TEは高温まで焼成した材料について測定した熱膨張曲線である。

これらの熱分析データから決定した最適焼成プログラムが曲線Wである。曲線Wは加熱工程についてはITEとDTAの結果を参考にして、降温工程についてはTEの結果を参考にして決められた。降温工程ではそれに加えてガラス転移点や石英の α - β 転移についての情報を考慮して、冷却プログラムを決定した。

9. セラミックスの熱分析における圧力の影響

セラミックスの製造や熱分析では温度と共に雰囲気の影響を受ける。雰囲気は気体の種類と存在量によって決まり、機能性セラミックスの製造には酸素分圧などを厳密に制御した雰囲気が必要である。

(5) 高ガス圧下でのDTA¹⁵⁾

塩基性炭酸ニッケル($NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$)を加熱すると分解が2段階に起こり、最初は結晶水を放出して $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2$ となり、次の分解で炭酸ガスと

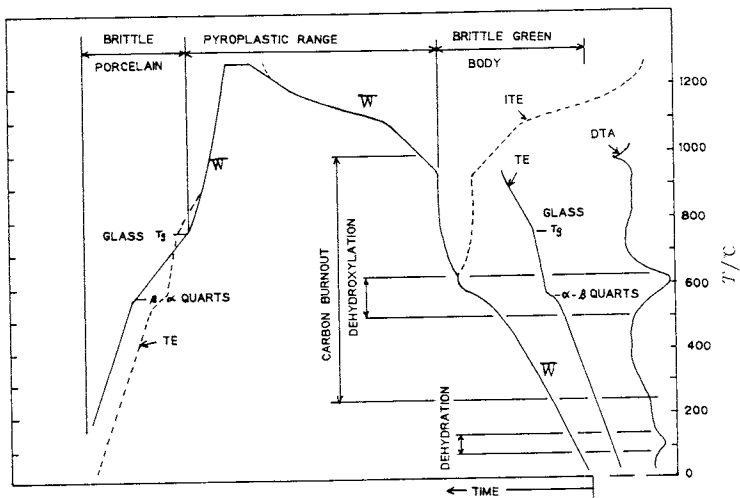


Fig. 6 Theoretical firing curve by assembly of irreversible thermal expansion (ITE), thermal expansion (TE) and DTA curves.

水を同時に放出する。炭酸ガスの圧力を変えて測定したDTA曲線を図7に、それらのピーク温度と圧力との関係を図8に示す。試料ホルダーとしては、(a), (d), (f) (h), が開放型(b), (c), (e), (g), が閉鎖型を用いた。(a)と(b)はCO₂とH₂Oを放出する場合で、CO₂圧力下ではホルダーによる差がほとんどないが、(c)と(f)のN₂圧力下では両者に差を生じる。これはN₂中では閉鎖

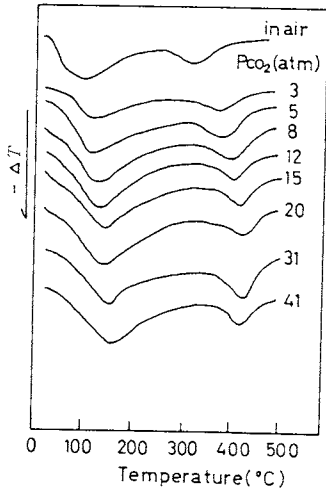


Fig. 7 Typical DTA diagrams using the open sample holder at various CO₂ pressures (heating rate: 15 °C/min, sample weight: 10mg).

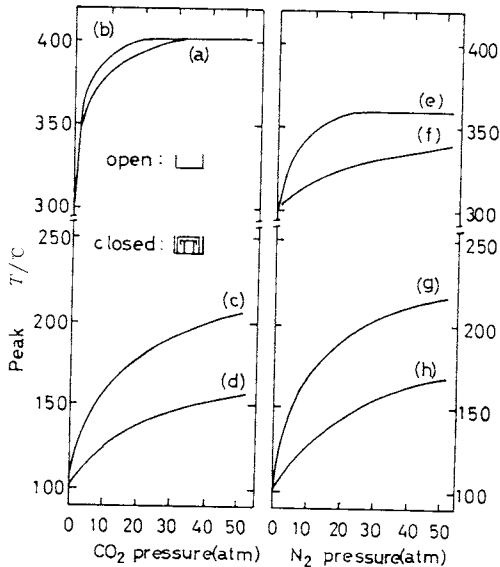


Fig. 8 Relationship between CO₂ and N₂ pressures and peak temperatures [(b), (c), (e) and (g): closed sample holder, (a), (d), (f) and (h): open one].

型ホルダーにはCO₂の自成雰囲気が出来て分解温度が高くなったと考えられる。ガス圧を変えて分解反応を調べることによって、複雑な反応の過程を分離したり¹⁶⁾新しい中間化合物を発見したり¹⁷⁾できる場合などがある。

(2) ホットプレスでのDTA¹⁸⁾

ホットプレス(Hot Pressing)はセラミックスの焼結速度を早め、材料を緻密にする有効な方法で、試料の上下から圧力を加えた状態で加熱する。塩基性炭酸鉛と水酸化鉄水溶液から合成したヘキサ鉄酸鉛をホットプレスし、反応の過程をDTAで追跡した。結果を図9に、ピーク温度と圧力との関係を図10に示す。発熱ピーク(A)は圧力に無関係で、酸化鉄の結晶化と考えられ、(B)は反応物の生成による。

(3) HIPによる焼結過程の測定¹⁹⁾

高温静水圧プレスHIP(High temperature Isostatic Pressing)では圧力媒体としてArガス、試料容器としては金属やガラスが用いられる。HIPでは等方的に加圧されるので、緻密で均一な焼結体を製造することができる。

アルミナーTiC系複合材料のHIP処理の過程を、差動トランスを用いた熱膨張計で連続測定した結果を図11に示す。最初に常温で圧力をかけた状態では膨張計は変化しないが、温度が上昇するにつれて試料が膨張する。800~1250°Cで膨張がやや小さくなって緻密化が始まり、それ以上の温度では緻密化が急速に進行して1500°Cまでに焼結がほとんど終了する。このようなHIPにおける測定が出来るようになったのは極く最近で、これによって、

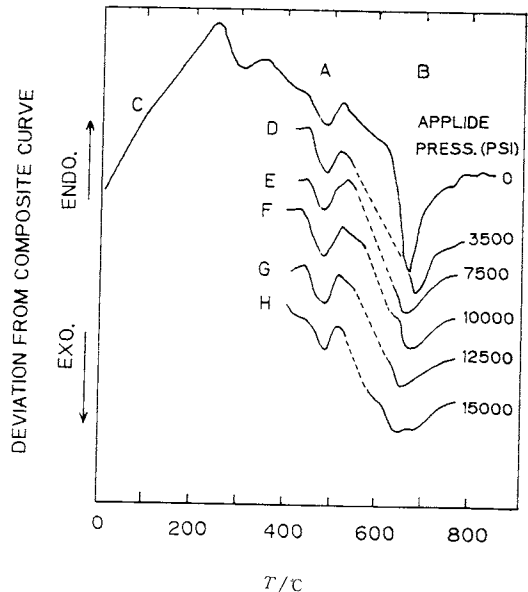


Fig. 9 DTA curves at various applied pressures.

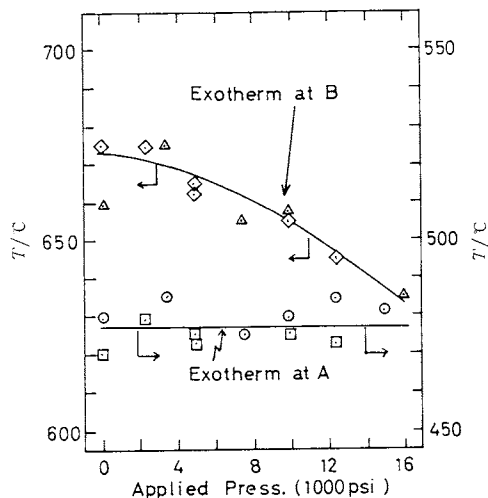


Fig. 10 Change of exothermic peak temperature with applied pressures in Hot Pressing.

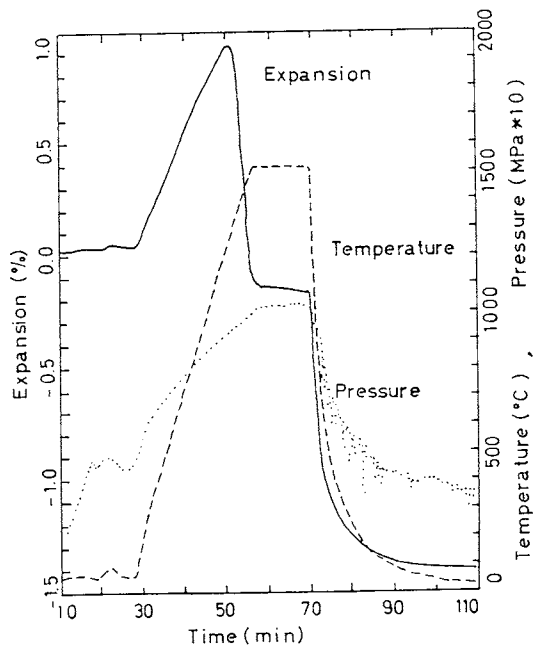


Fig. 11 Plot of sample expansion, temperature, and pressure vs time for alumina-TiC sample in High temperature Isostatic Pressing.

セラミックスへのHIPの最適使用条件が明らかになっていくことと思われる。

10. 今後の課題

(1) セラミックス用有機物の重要性

伝統的セラミックスの原料は地殻を割った粉末であっ

たが、ニューセラミックスは化学的に合成した人工原料を使用する。それに加えて、有機金属化合物、Si, N, C などからなるポリマー、金属アルコキッドなどが precursor (前駆体) として使用されるようになった。ニューセラミックスを成形する際に用いるバインダーは各社とも秘中の秘であるが、何れも有機化合物である。炭素材料の原料としては石油ピッチをはじめとする各種の有機化合物が用いられており、それらを加熱する過程で複雑な化合物を生ずる場合が多い。熱分析はそれらの過程を研究する有効な手段である。これには高分子材料の熱分析の知識が役に立つであろう。

(2) 気体の熱分析の重要性

最近では気体の熱分解やミストの熱分解によって合成されるセラミックスがある。それらの分解過程に関する情報は甚だ不足しており、全く手をつけられていない分野である。これと似た状況にあるのが薄膜を作るCVD法である。これは金属や金属塩(ハロゲン化合物が多い)ないしは有機金属化合物の蒸気を基板上で分解させて成膜する方法である。これらの反応状況を熱分析によって調べることは今後の重要な課題となる。

(3) 製品をそのまま熱分析したい

今後は図3に示した熱膨張の測定例のように、複合体や製品について熱分析を行いたいという要求が多くなる。分析する箇所を全体から一部分サンプリングしたのでは意味がなくなることが起きてくる。したがって薄膜では基板ごと、接合した材料や複雑な形状の製品をそのまま分析できるような装置上の工夫が必要である。一昔前に比べて、現在の装置はready-made(会社まかせで)試料の形の自由度が少ないのが特に問題である。

(4) 熱膨張測定を活用しよう。

熱膨張測定はDTA, DSC, TGに比べて利用度がかなり低い。セラミックスの製造工程ではもちろん、セラミックスを使用する際にも寸法の変化が起こる。それに加えて、結晶変態、キュリー温度、ガラス転移、融解、反応、吸着水の放出、バインダーの除去などの現象に対応して、熱膨張曲線に変化が現われる。熱膨張測定の利用を制限している原因の第一はサンプル作りにあると思われる。市販の装置は本体は立派であるが、肝心の試料を作る方法についてはほとんど工夫がされていないし、製品から切り出した試料も測定できるように工夫する必要があり、試料の量が少なく、薄いものについても測定できるようにする必要がある。

(5) データベース

Lechatelier 以来、莫大な量の熱測定が行われてきたが、それらのデータの大部分が未発表のまま捨てられている。これだけコンピューターが発達したのであるから、

ある程度不正確なデータであってもそれを承知の上で蓄積し、利用できるようにしたいものである。

熱分析をいかに利用するかが問題である。ここで紹介した例は利用方法の一部にすぎず、すぐ理解できるものばかりである。これ以外の利用例を集めたものに昨年出版された本会の「熱分析の基礎と応用」がある。これらを系統的に整理し、さらに新しい有効利用について工夫されることを希望する。

11. 最後 に

セラミックスを対象として熱分析を行う場合に特別に変った手法がある訳ではない。このレポートを書くため、ICTAの発表演文集と *J. Therm. Anal.* および *Thermochim. Acta* のほぼ全部、窯業協会誌、*J. American Ceramic Soc.*, *American Ceramic Soc. Bull.* および *J. Materials Science* の最近5年間のほとんどの報文について熱分析の利用例を調べた。その結果は熱分析の図はかなり掲載されているが、大部分は反応温度、転移温度、ガラス転移点などに関係する普通のデータであったが、やや有用な例になりそうな約80報を集め今回はそれらの結果を分類して代表的な応用例について紹介したが、次の機会にはこれらのデータについてさらに詳しい報告を考えている。

セラミックスの諸性質たとえば電気的性質、機械的性質などは温度によって著しく影響を受けることが多い。今回は熱分析法をDTA、DSC、TMAだけにしぼって解説したが、これは単に紙面の都合によるもので他の測定に価値がないというわけではない。

文 献

1) P. K. Gallagher, *J. Therm. Anal.* **25**, 7 (1982)

- 2) E. Kaisersberger, *J. Therm. Anal.* **25**, 181 (1982)
- 3) H. R. Oswald, *Thermal Analysis*, ICTA 80, p 1, Birkhaeuser Verlag (1981)
- 4) D. Dollimore, NBS Special Pub. 580, *Proceedings of the workshop on the State-of-the Art of Thermal Analysis* p1 (1980)
- 5) 木枝, 桜井, 水谷, セラミックス **20**, 920 (1985)
- 6) 桜井, 木枝, 水谷, セラミックス **20**, 1030 (1985)
- 7) P. K. Gallagher, *Thermal Analysis*, ICTA 80, p13, Birkhaeuser Verlag (1981)
- 8) W. D. Emmerich, E. Kaisersberge, *Selb, Sprechsaal* **112**, 602 (1979)
- 9) P. Dorsch, *J. Therm. Anal.* **21**, 89 (1981)
- 10) W. R. Bussem, N. R. Thielke and R. V. Sarakauskas, *Ceram. Age* **60**, 38 (1952)
- 11) E. A. Bush and F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.* **41**, 189 (1958)
- 12) M. Yonezawa, *Ceramic Bulletin* **62**(12), 1375 (1983).
- 13) S. H. Smith, V. V. Fenin, *J. Mat. Sci.* **20**, 2823 (1985)
- 14) J. F. Funk, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **62**, 632 (1982)
- 15) H. Henmi, M. Mori, T. Hirayama, N. Mizutani and M. Kato, *Thermochim. Acta* in press (1986)
- 16) Y. Sanada, J. Yamaguchi, O. Sakurai, K. Uematsu, N. Mizutani and M. Kato, *Thermochim. Acta* **32**, 277 (1979).
- 17) J. Yamaguchi, Y. Sawada, O. Sakurai, K. Uematsu, N. Mizutani and M. Kato, *Thermochim. Acta* **37**, 79 (1980).
- 18) A. E. Schwalm, D. Barham, *Thermochim. Acta* **14**, 159 (1976)
- 19) M. K. Brun, M. P. Boron, *Am. Ceram. Soc., Bull.* **64**, 719 (1985)