

# AE-DTA同時測定装置とその応用

Simultaneous Measurement Apparatus of  
AE-DTA and its Application

嶋田 志郎

## 1. はじめに

アコースティックエミッション (AE) とは物体が破壊や変形したりすることによる音響の放出のことを言い、数 kHz~数 MHz の範囲の高周波成分を持つ超音波である。固体の脱水、相転移、分解などは固体の破壊や変形によるメカニカルな変化を伴うので AE を発生し、この AE を検出・計測すればこれらの反応を in-situ で追跡できる。AE 計測を熱分析の技法の一つとして最初に利用したのは Lønvik で、彼はこの方法を Thermosonometry (TS) と名付けている<sup>1)</sup>。著者は上記の反応に伴って発生する AE と熱変化 (DTA) を同時に測定で

き AE のスペクトル解析も可能な AE-DTA 同時測定装置を試作した<sup>2)</sup>。ここでは従来の熱分析である TG, DTA にはない特徴を持つ AE 測定法を概説し、この AE-DTA 装置を使った無機固体反応への応用例について述べる。

## 2. AE-DTA 同時測定装置

Fig. 1-A は AE-DTA 同時測定装置の概略図である。電気炉の中央部の対称位置に石英ガラス製の同形の基準容器と反応容器 (Fig 1-B) を設置した。基準試料として  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を使った。両容器にキャップをのせ、その上面と側面 4ヶ所に試料からの発生ガスが流出できるように孔を開けた。保護管をキャップの中心に付けこの内にクロメル-アルメル熱電対を挿入した。試料温度と増幅した示差温度を記録して DTA 曲線を得た。反応容器の底部に石英ガラス製丸棒を溶接し導波管とし、その下端に AE センサーを取り付けた。センサーが周囲からの機械的振動を拾わないように電気炉と容器を除震台の上に置いた。AE センサーとして共振型 (共振周波数: 140 kHz, 500 kHz, 1 MHz, 1.5 MHz) と広帯域型を使用した。試料中で発生した AE は導波管を伝播して AE センサーで受信され電気信号に変換される。この電気信号は AE テスターに入り、最終的に二つの AE パラメータである事象発生率 (count/S) とユニバーサルカウン

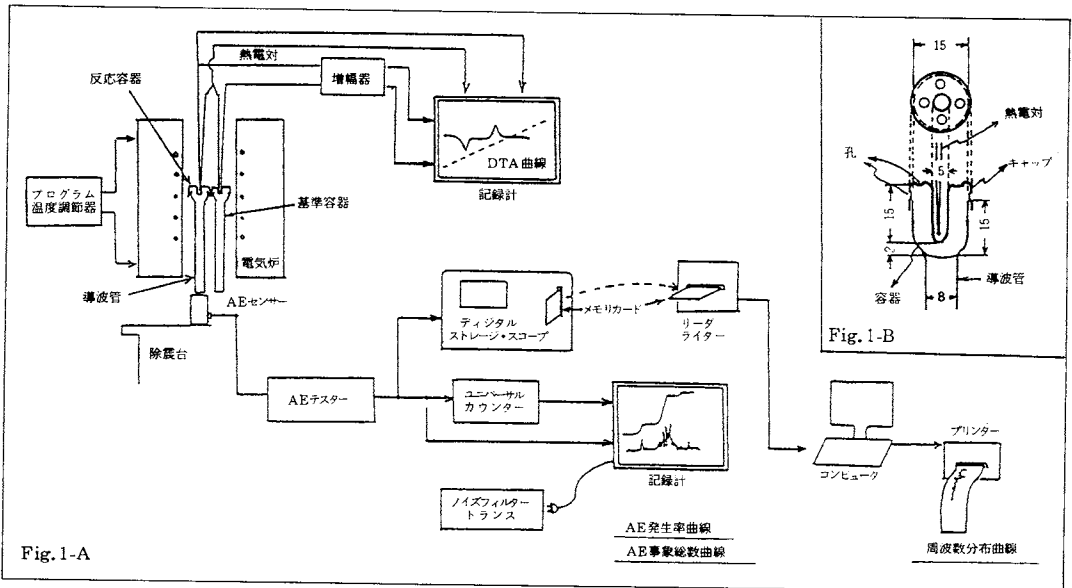


Fig. 1-A AE-DTA同時測定装置, Fig. 1-B 反応(基準)容器

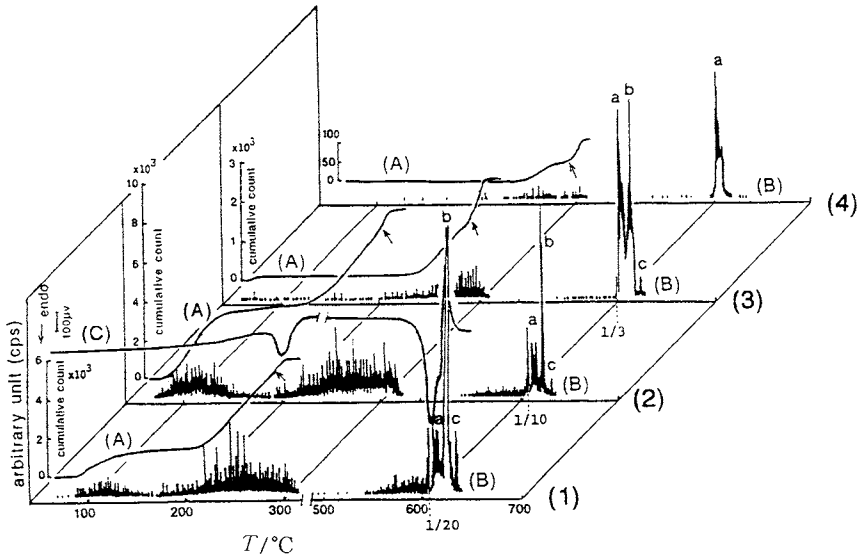


Fig.2  $\text{KClO}_4$ の相転移と分解のAE-DTA曲線

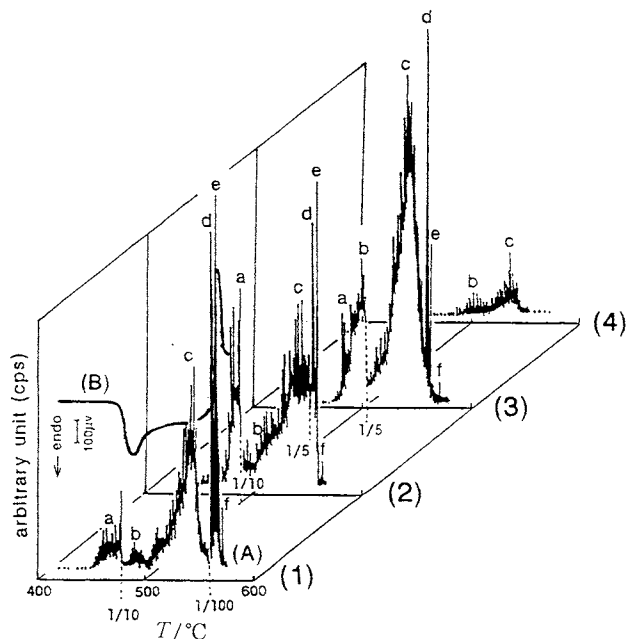
(A) 事象総数曲線; (B) 発生率曲線; (C) DTA曲線; (1) 140 kHz; (2) 500 kHz; (3) 1 MHz; (4) 1.5 MHz; 昇温速度  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ; 試料 400~600 mg

ターで数えた事象総数 (count) を出力する。この記録用電源は外部電源による電氣的雑音をカットするためノイズフィルターを使った。一方、ある振幅を持つ波形をデジタルストレージ・スコープで観察し、メモリカード上で記録した。この時、取り込む波形のサンプリング間隔と数はそれぞれ  $0.2 \mu\text{s}$  と 1024 個のデジタル量である。記録した波形をリーダーライターで読みコンピュータを使って一度ファイル上に保存した。保存した波形をフーリエ解析し、プリンター上で AE 波の周波数分布曲線を得た。

### 3. 結果

この AE-DTA 装置を使い種々の固体反応を検討した<sup>2)-5)</sup>。一例として  $\text{KClO}_4$  の相転移と分解<sup>3)-5)</sup> と  $\text{NaClO}_4$  の分解<sup>6)</sup> を概説する。Fig.2 に 4 種類の共振型センサーを使って  $\text{KClO}_4$  の粉末試料を大気中で加熱した結果を示す。DTA 曲線 ((1)-(C)) 上に  $280\sim 330^\circ\text{C}$  に斜方晶から立方晶への相転移に伴う吸熱ピークが、 $585\sim 630^\circ\text{C}$  に  $\text{KClO}_4$  の融解による吸熱ピークとそれに続く分解による発熱ピークが現われた。140 kHz センサーを使った AE 発生率曲線 ((1)-(B)) 上には三つの主な AE ピークが  $80\sim 170^\circ\text{C}$  (低温ピーク)、 $170\sim 310^\circ\text{C}$  (中温ピーク) と  $560\sim 630^\circ\text{C}$  (高温ピーク) に現われ、高温ピークは三つのピーク a, b, c から成る。低温ピークと中温ピークは DTA 曲線上には何等熱変化が認められない。

SEM 観察を参照すると低温ピークは粒子表面や粒子間に大きな溝が生じて、粒子が角ばることによるもので、中温ピークは粒子表面から薄層が剥がれて小粒子が現われ小粒子表面に微小き裂が生じることによる。これらの AE 信号は一度加熱するとほとんど消滅する。事象総数曲線 ((1)-(A)) 上に  $285^\circ\text{C}$  以上で見られる僅かな立ち上り (矢印) は相転移によるもので、この相転移による AE 発生は加熱-冷却を 10 回繰り返しても認められた<sup>7)</sup>。相転移後 AE は発生せず、融解の開始温度 ( $580^\circ\text{C}$ ) より低温の  $550^\circ\text{C}$  から再び発生し続ける。AE 発生率は吸熱ピーク頂点温度で急激に高くなり、吸熱ピークの変曲点まで続いた (ピーク a)。さらに大きなピーク b は変曲点で始まり発熱ピーク温度で終了した。AE が急激に大きくなる温度で分解は開始し、二つのピーク a, b は融解した  $\text{KClO}_4$  の分解の二段階過程を示唆している。ピーク c は残存する生成物の溶融 KCl の固化によるものであろう。これらの AE ピークは周波数依存性を示した。低温、中温 AE ピークはセンサーの共振周波数の増加に伴い減少し、1.5 MHz ではほとんど検出できない。中温ピークに重なって発生する  $285^\circ\text{C}$  付近での相転移による AE 信号 (矢印) は、センサー周波数の増加とともに明瞭となった。高温ピーク a, b はセンサー周波数が増すと減衰するが、ピーク b の方がその程度が著しく 1.5 MHz で検出できない。ピーク a, b が異なった周波数成分を持つ異なった過程を経るためであろう。

Fig. 3 NaClO<sub>4</sub>の分解の AE-DTA 曲線

(A) 発生率曲線 ; (B) DTA 曲線 ; (1) 140 kHz ; (2) 500 kHz ;  
(3) 1 MHz ; (4) 1.5 MHz ; 昇温速度 5°C/min ; 試料 500~600mg

Fig. 3 に KClO<sub>4</sub> の分解との比較のため NaClO<sub>4</sub> の熔融分解した時の AE-DTA 曲線を示した。140 kHz センサーを使った結果(1)から、KClO<sub>4</sub> の場合とは異なり融解 (ピーク a) 後 5 つのピーク b~f が現われた。特にピーク d, e は発熱ピーク付近で非常に大きい。この AE 結果に基づくと、ピーク b~e は NaClO<sub>4</sub> の分解が 4 段階を経て進行することを示している。ピーク f は生成物である熔融 NaCl の固化によるものと考えられる。これらのピークはセンサー周波数の増加に伴い漸減するが 1.5 MHz ではピーク d~f は見られない。これはピーク b, c の方が高周波帯域にも分布を持つためである。事実、ピーク b~f の周波数分布を見ると、ピーク b, c では 100~300 kHz の成分に加えて 500 kHz~1 MHz の高い周波数成分が現われる。また、ピーク b, c では酸素ガスの気泡によると思われる 80 と 150 kHz の単一のピーク周波数も観測された。

#### 4. おわりに

AE-DTA 同時測定装置を使って KClO<sub>4</sub> と NaClO<sub>4</sub> の相転移と分解反応を追跡した例を述べた。AE 測定法が、相転移、融解、速い融体の分解反応におけるメカニカルな変化を感度良く捉え、さらに、従来の熱分析である DTA, TG では検出できない事象も追跡できること

が分った。現在、脱水、分解、相転移を高温光学顕微鏡で観察し AE 発生の起因となる事象を in-situ で捉えている。今後は、固体の反応に伴って発生する AE とその起因を明らかにし、AE 波の周波数解析から固体の反応に伴う速くてマイクロでメカニカルな事象に対する情報を得る予定である。

#### 文 献

- 1) K. Lønvik, *Thermochim Acta* **110** (1987) 253.
- 2) S. Shimada et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63** (1990) 2526.
- 3) S. Shimada et al. *Thermochem. Acta* **163** (1990) 313.
- 4) S. Shimada et al. *Thermochim. Acta* **183** (1991) 365.
- 5) S. Shimada et al. *Thermochim. Acta* **184** (1991) 91.
- 6) 嶋田志郎, 第27回熱測定討論会講演要旨集, p. 126 (1991).
- 7) 勝田祐司, 嶋田志郎, 稲垣道夫, 第2回固体の反応性討論会講演予稿集, p. 64 (1991).