

# NaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>Oの脱水と熱分解における アコースティック・エミッションと高温顕微鏡観察

嶋田 志郎

(平成4年3月26日受理)

## Acoustic Emission and High Temperature Microscopic Observation in Dehydration and Thermal Decomposition of NaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O

Shirou Shimada

(Received March 26, 1992)

The dehydration and thermal decomposition of NaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O were studied by using a home-made simultaneous AE-DTA apparatus. It was found that the heating of powdered NaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O samples gives rise to the low- and high-temperature AE peaks in a range 70-300°C and 450-575°C, respectively, the latter consisting of six peaks a-f. The origins of both the low- and high-temperature AE peaks were suggested by the high temperature microscopic observation of the samples under the heating. The influence of the resonant frequency of the sensor (140kHz to 1.5MHz) on both the peaks was examined. The power spectra with a peak at 80 or 140kHz characteristic of bubble formation were obtained, which results from oxygen generation due to the decomposition.

### 1. 緒 言

アコースティック・エミッション(AE)とは物体が破壊したり変形したりすることによる音響の放出、もしくはそれと同様なエネルギー解放のことで、このAEを検出する手法(AE法)は材料の非破壊検査法として知られている。最近、ノルウェー、イギリス、カナダの研究者は化学反応に伴うAEの検出・計測を行って、AE法を化学反応の追跡の一手段として用いている。この中でLønvikはAE法を熱分析手法として応用し種々の鉱物の加熱変化に伴うAE信号を捉え、このAE法の熱分析としての技法を

Thermosonimetry(TS)と名付けている<sup>1)</sup>。しかしながら、捉えたAEが何に起因するのか述べていない。Betteridge<sup>2)</sup>, Wentzell<sup>3)</sup>, Wade<sup>4)</sup>らは室温付近での様々な固-液、液-液、気-液反応をAE法で追跡し反応に伴って発生するAE信号を捉えその周波数解析を行い、反応を周波数スペクトルの観点から特徴付けている。この様にAE計測が化学反応に対する*in-situ*測定法の一つとして興味ある技法と言えるが、その発生起因について記述した報告はなく、AEの起因を明らかにすることが重要な課題である。

著者は、AE計測と示差熱分析(DTA)とを同時に測定できるAE-DTA同時測定装置を開発し、様々な固体の関与する無機反応に適用した<sup>5)-12)</sup>。その中で、過塩素酸塩の相転移と熱分解反応を追跡し、興味ある結果を得た<sup>5),7),9),10),11)</sup>。AE法を過塩素酸塩のように溶解した後に分解が迅速に進行するような反応系に対して用いると、熔融塩中での分解に伴う微小なメカニカルな変化を*in-situ*で捉えられ、他の

北海道大学工学部応用化学科：〒060 札幌市北区北13条西8丁目

Hokkaido University : Nishi 8, Kita 13 Jyo, Kita-Ku, Sapporo 060, Japan.

分析手段では得られない情報が得られる。

NaClO<sub>4</sub>の熱分解反応の研究はKClO<sub>4</sub>と比べ少なく、最近、DevlinとHerley<sup>13)</sup>がNaClO<sub>4</sub>の固体状態での分解機構を報告している。著者もNaClO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>Oの脱水と熔融分解に伴うAEを捉え、さらに、分解における周波数スペクトルから分解におけるAEの発生起因を推測したが、スペクトルの複雑さもあってAEの起因を十分に説明できなかった<sup>10)</sup>。今回熔融状態でのNaClO<sub>4</sub>の分解反応を高顕微鏡で観察し、その結果に基づき分解に伴って発生するAEピークの起因を考察した。

### 2. 実験方法

使用した自作のAE-DTA同時測定装置と反応容器の詳細は既に報告した<sup>6,12)</sup>。反応容器に試料を入れ、反応によって生じた示差温度を増幅し標準試料の温度と共に記録してDTA曲線を得た。標準試料としてα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用した。

反応容器中で発生したAEは導波管中を伝播し、導波管の下端に取り付けたAEセンサーで捉えられ電気信号に変換される。AEセンサーとして、共振型と広帯域型のものを用い、前者については共振周波数が140kHz, 500kHz, 1MHz, 1.5MHzのものを使用した。これらセンサーの周波数応答特性は既に報告した<sup>10)</sup>。AEセンサーで捉えられた信号はAEテスター(エヌエフ回路設計ブロック社製9501)に入る。Fig.1に、AEセンサーで電気信号に変換されたAE信号のvoltage amplitude-time波形の模式図を示した。信号がAEテスターに入ると、予め設定された検出レベル(以下、しきい値と略す)を越える振幅に対して包絡線検波を行ってその矩形の検波信号を「カウント」として計数する。しきい値は通常250μVに設定した。一方、このしきい値を越える振幅の波形をデジタルストレージ・スコープ(Iwatsu社製, DS-6411C)で観察し、必要な波形をメモリーカード上に記憶する。記憶された波形をコンピュータでフーリエ解析して、その周波数スペクトルをプリントアウトする。

高顕微鏡は、加熱ステージ(真空理工(株)社製, MS-E1S)を金属顕微鏡(Nikon(株), XP型)に組み入れたものである。Ptセルに試料を数mg入れ、赤外線イメージ集中加熱方式により昇温速度5°C min<sup>-1</sup>で加熱した。加熱される試料をテレビモニターを通して直接に観察し、同時にその画像をビデオカセットテープに保存した。その中から必要な画像をカラービデオ・プリンター(三菱電気(株), CP-11)を使って再生した。

試料は、市販のNaClO<sub>4</sub>(関東化学社製, 特級試薬)である。この試料のTG実験の結果からこの試料は既に一分子のH<sub>2</sub>Oを含んでいることが分かったので、以下NaClO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>Oとして取り扱った。

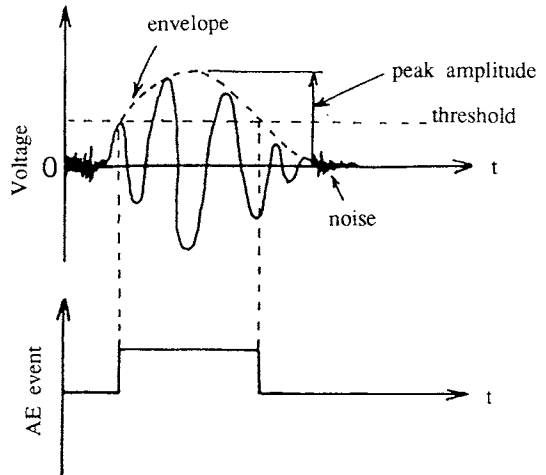


Fig.1 Schematic representation for an acoustic emission signal set-up by a threshold value and the resulting AE event.

### 3. 結果と考察

Fig.2は、NaClO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>Oの粉末試料を大気中で昇温速度5°C min<sup>-1</sup>で加熱した時のAE-DTA同時測定結果である。図中の実験(1)~(4)は、それぞれ140kHz, 500kHz, 1MHz, 1.5MHzの共振センサーを使った時のAE結果を示している。実験(2)~(4)のDTA曲線は実験(1)のものと同じ結果となったので省略した。DevlinとHerleyの報告を参照すると<sup>13)</sup>、DTA曲線上(1-A)で50°C, 155°Cに現れる吸熱ピークはそれぞれ0.2H<sub>2</sub>Oと0.8H<sub>2</sub>Oの脱水に相当する。295~315°Cに現れる小さな吸熱ピークは斜方晶から立方晶への相転移によるものである。続いて、NaClO<sub>4</sub>は455~485°Cで熔融して発熱的に分解が進行する。

AE発生率曲線(1-B)上では、70~300°C(低温AEピーク)と450~575°C(高温AEピーク)でAE信号が認められる。低温AEピークは0.2H<sub>2</sub>Oの脱水後に現れ、0.8H<sub>2</sub>Oの脱水に対応して大きなピークを形成し、相転移開始温度まで続く。相転移によるAE信号はKClO<sub>4</sub><sup>7,8)</sup>やCsClO<sub>4</sub><sup>11)</sup>の場合と比べ非常に微弱である。これら低温AEピークの周波数依存性を共振周波数の異なるAEセンサーで検討すると、周波数が高くなるとAEピークは著しく減衰し、1.5MHzではしきい値を50μVに下げても非常に微小であった。なお、相転移終了後の300°C以上で認められるAE信号はノイズによるもので、この程度のノイズはバックグラウンドノイズとして見なす。

AE信号は、450°Cから再び融解開始と同時に発生し、融解による吸熱ピークに対応してピークaが現れる。ピークaの終了温度付近でAE信号の発生率が高くなるので、しき

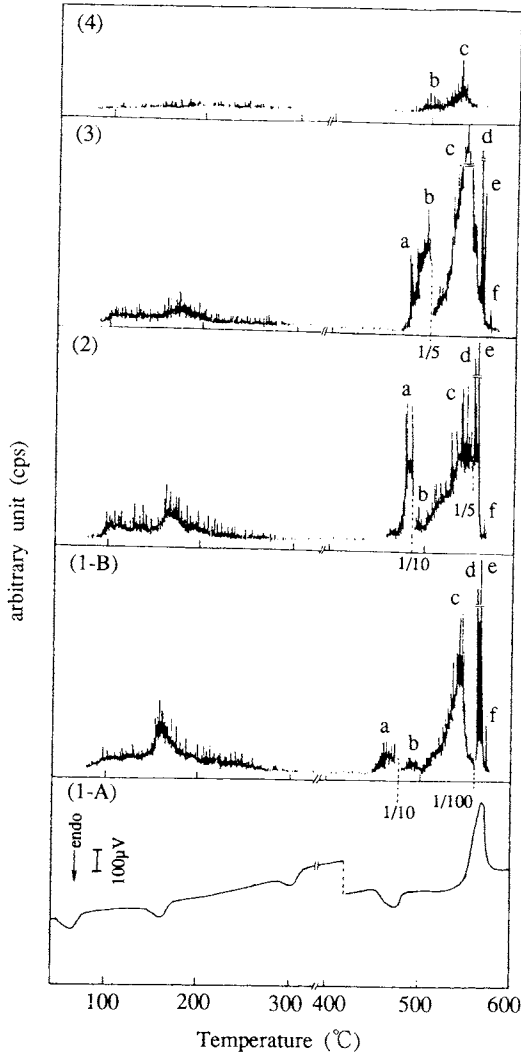


Fig.2 Simultaneous AE-DTA measurement of NaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O powders using a resonant-type sensor. (1), 140kHz; (2), 500kHz; (3), 1MHz; (4), 1.5 MHz; (A), DTA curve; (B), AE curve. Sample weight, 600 mg. Heating rate, 5°C min<sup>-1</sup> in air. The threshold value is raised at the broken line, the intensity being reduced to the indicated figure.

い値の設定を上げ強度が1/10となるようにした。ピークbが475~500°Cの範囲で現れ、その後、ピークcが高い発生率を示しながら発熱ピークの立ち上がり温度560°Cまで続く。さらに、発熱ピークに対応して著しく大きなピークd, eが現れる。これらピークd, eは強度が非常に大きいのでしきい値を再び上げ最初に設定した強度の約1/100となるようにした(ピークd, eは時々重なることがあった)。

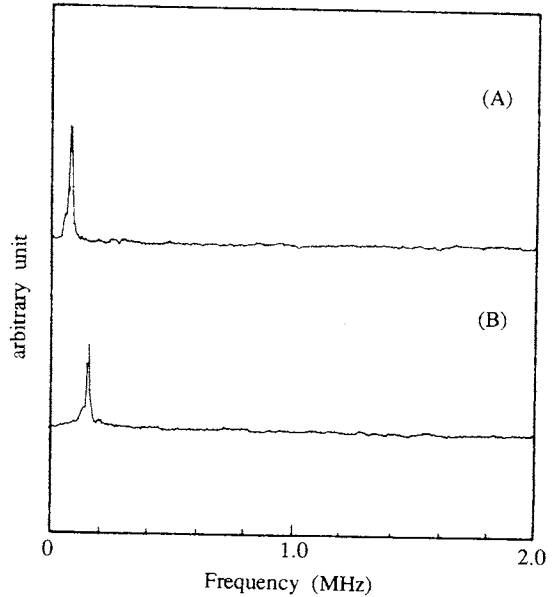


Fig.3 The frequency distributions of signals emitted at peaks b and c. (A), peak b; (B), peak c. Sample weight, 100 mg. Heating rate, 5°C min<sup>-1</sup> in air; AE sensor, the band-wide sensor.

ピークfがこのピークe終了後に認められる。この高温AEピークの周波数依存性をみてみると、ピークa, ピークd~fはピークb, cよりセンサーの共振周波数の増加による減衰の程度が大きく、ピークa, ピークd~fは1MHzで著しく減少し、1.5MHzでは観測できない。このことから、ピークd~fはピークb, cとは異なると言える。

ピークa~fで得られたAE信号のスペクトルを取りその周波数解析を行ったところ、非常に複雑であった。しかし、ピークb, cの信号の中で80と140kHzに一つのピーク周波数を持つスペクトルが観測された(Fig.3)。WentzellとWadeは、炭酸水の気泡発生において80kHzにピーク周波数を持つスペクトルを得ている<sup>3)</sup>ので、以下に述べる高温顕微鏡観察の結果を参考にすると80と140kHzに周波数を持つスペクトルは、それぞれ、後述の大, 小の気泡発生によるものと考えられる。

異なった出発試料を使ってNaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>Oの脱水と分解のAE実験を行ったところ、Fig.1(1-B)とほとんど同じ結果が得られた。以上のことから、NaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>Oを加熱すると、70~300°Cに0.8H<sub>2</sub>Oの脱水を含む低温AEピークと、融解と分解に相当する六つのピークa~fから成る高温AEピークが現れることが分かった。

高温顕微鏡を使ってNaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>Oの粒子(Fig.4-A)の加熱変化を直接観察した。室温から加熱すると、50°C付近で粒

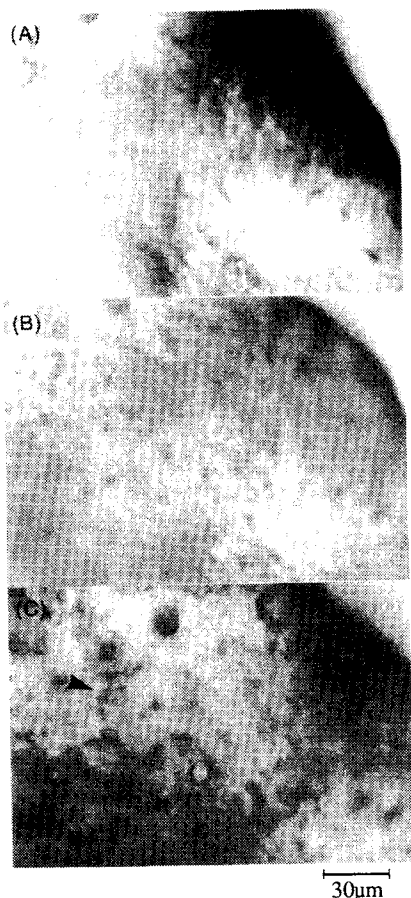


Fig.4 High temperature microscopic observation of  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  samples under the heating. (A), a unheated particle; (B), 50°C; (C), 180°C.

子表面に小さな穴が開き(Fig.4-B), 温度の上昇と共に穴は次第に大きくなった。同時に, 比較的滑らかだった表面に起伏が生じた。温度が160–180°Cになると穴同志がつながり溝が形成されて(Fig.4-C, 矢印参照), 穴から瞬間的に蒸気が吹き出すのが観察された。高温顕微鏡で $\text{KClO}_4$ ,  $\text{CsClO}_4$ の相転移の際に観察された相境界の移動は,  $\text{NaClO}_4$ の場合見られなかった。これらの観察結果に基づく, 低温AEピークが次のように説明できる。約70°C以上で発生するAEは,  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の粒子表面からの水蒸気の発生による穴の生成とその拡大によるものである。その後, AEは発生し続けることからこの穴の生成と拡大過程が連続的に進行するのであろう。160°C付近で現れる比較的大きくなるAE信号は,  $0.8\text{H}_2\text{O}$ の脱水に相当し, 脱水による溝形成が加わったためであらう。300°C以上の温度では粒子に大きな変化は認められず, AE発生が起きない



Fig.5 High temperature microscopic observation of the  $\text{NaClO}_4$  samples under the heating. (A), 544°C; (B), 546°C; (C), 565°C.

こととよく対応している。

温度が446°Cになると, 粒子の一部や粒子の角ばった箇所から融解し始め, この融液が粒子上を流れるため未溶解の粒子が多少動いた。AE信号は450°Cから発生し始めるので, ピークaはこの固体→液体に伴う上記の変化を捉えているのであろう。 $\text{NaClO}_4$ は約460°Cで融解し終え, その後, 465°C付近から酸素ガスの発生によるものと思われる約30µmの大きさの気泡が, Ptセルの数カ所の底部からゆっくりと発生した。ピークbはこの大きな気泡によるものと考えられる。温度が490°Cになると, この大きな気泡に加えて大きさが数µmの小さな気泡がセルの特定の箇所(Ptセルのきずや不特定の黒色物質)の至る所から数多く発生し, 温度の上昇と共に間断なく融体の中を激しく動く回るのが分かった。

約520–540°Cの温度域では, 融液面上に薄膜の生成を示

峻する青と赤紫色の干渉色が現れ、その同一色を持つ領域が拡大したり消えたりしながら変化し540℃付近で最終的に消滅した。この温度前後で大きき20μm程の生成物のNaClと思われる形骸化した立方体物質が融体中をゆっくり動くのが観察された(Fig.5-A, 矢印参照)。この他にも固形物質の生成が認められたので、干渉色の消滅温度付近で、NaClは生成するのであろう。さらに、この温度付近で、バナナの房の形をした物質の生成と成長が観察された(Fig.5-B)。ピークcは大、小気泡の発生、干渉色を示す薄層の変化、立方体と房形物質の生成とその融液中での動きによって発生したと考えられる。550℃付近になると房形物質から気体が気泡となって激しく発生し、この為この物質が小刻みに振動するのが観察された。この房形物質は、気体を発生するのでNaClO<sub>3</sub>かもしれない。ピークd, eはこれら一連の動きに起因するものと推測できるが、ピークd, eの違いを顕微鏡観察から区別できなかった。その後、この房形物質からの気体発生が次第に弱まり固化し、565℃付近では楕円形、瓢箪形のNaClと思われる物質が容器の底に凝固した(Fig.5-C)。これらの凝固過程をAEとして捉えピークfとなるのであろう。従って、分解初期のピークb, cで生成物として立方体の形をしたNaClが、ピークd, eでNaClO<sub>3</sub>から房形、楕円形のNaClが凝固すると推察できる。

#### 4. 結 論

NaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O粉末試料の脱水と熱分解反応に伴う熱変化とAEの放出をAE-DTA同時測定装置で測定し、粒子の形態変化と溶融分解の状態を高温顕微鏡で観察した。その結果、次のことが明らかとなった。

- 1) 温度域70-300℃で低温AEピークが、450-575℃で高温AEピークが現れ、低温AEピークは150-175℃で0.8H<sub>2</sub>Oの脱水に対応して大きなピークとなり、高温AEピークは脱水と分解に対応して六つのピークa~fから成っていた。
- 2) 低温と高温AEピークの周波数依存性を共振周波数の異なるAEセンサーで調べた。いずれのピークも周波数の増加に伴い減衰するが、ピークb, cの減衰の程度が他のピークより小さかった。
- 3) 低温AEピークは0.8H<sub>2</sub>Oの脱水に加え、粒子表面での小さな穴の生成と拡大、溝の形成に伴って発生すると思われる。
- 4) 高温AEピークaはNaClO<sub>4</sub>の融解に相当し、ピークbは酸素ガスによる気泡の発生、ピークcは気泡発生、融液面

での薄膜の変化、NaClの生成などによるもの、ピークd, eは非常に高いAE発生率を示し房状物質の生成とそれからの激しい気体の発生と振動によるもの、ピークfはNaClの凝固によるものと推測できた。

5) ピークb, cにおいて大、小の気泡発生によると思われる80kHzと140kHzに一つのピーク周波数を持つスペクトルが得られた。

#### 文 献

- 1) K.Lønvik, *Thermochim. Acta*, **110**, 253(1987).
- 2) D.Betteridge, M.T.Joslin and T.Lilley, *Anal. Chem.* **53**, 1064(1981),
- 3) P.D.Wentzell and A.P.Wade, *Anal. Chem.* **61**, 2638 (1989).
- 4) A.P.Wade, K.A.Soulsbury, P.Y.T.Chow and I.H.Brock, *Anal. Chim. Acta* **246**, 23(1991)
- 5) S.Shimada and R.Furuichi, *Thermochim. Acta* **163**, 313 (1990).
- 6) S.Shimada and R.Furuichi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 2526 (1990).
- 7) S.Shimada, Y.Katsuda and R.Furuichi, *Thermochim. Acta* **183**, 365(1991).
- 8) S.Shimada, Y.Katsuda, R.Furuichi and M.Inagaki, *Thermochim. Acta* **184**, 91(1991).
- 9) 古市隆三郎, 嶋田志郎, ぶんせき, No.2, 94(1991).
- 10) S.Shimada, *Thermochim. Acta* **196**, 237(1992).
- 11) S.Shimada, *Thermochim. Acta* **200**, 317(1992).
- 12) 嶋田志郎, 熱測定 **19**, 43(1992).
- 13) D.J.Devlin and P.J.Herley, *React. Solids* **3**, 75(1987).

#### 要 旨

粉末試料NaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>Oの脱水と熱分解を自作のAE-DTA同時測定装置を使って研究した。NaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O試料を加熱すると70-300℃と450-575℃の温度域に、それぞれ低温と高温AEピークが生じ、後者のピークはピークa~fから成り立っていることが分かった。高温顕微鏡による"insitu"観察から、低温と高温AEピークの発生起因を推測した。低温と高温AEピークの周波数依存性を共振型AEセンサーを使用して調べ、さらに、分解によって発生した気泡の動きによる80と140kHzに単一のピーク周波数を持つスペクトルが得られた。