

AE法とTG-DTA-MS法によるCaCrO₄の脱水挙動の追跡

伊藤圭穂, 嶋田志郎, 稲垣道夫

(平成5年3月15日受理)

A Study on Dehydration Behavior of CaCrO₄ by the AE and TG-DTA-MS Methods

Yoshiho Ito, Shiro Shimada and Michio Inagaki

(Received March 15, 1993)

The dehydration behaviors of CaCrO₄ powders were followed by the AE and TG-DTA-MS methods. TG-DTA-MS measurements showed that four kinds of waters were contained in the powders, which were released in the temperature regions of 20-145(stage I), 145-230(II), 230-420(III), and 420-620°C(IV). AE signals were generated in three temperature regions of 220-400, 400-620, and 700-900°C, the former two corresponding to the stages III and IV observed on TG-DTA-MS measurements. The particles heated up to 700°C were found to become small in size by SEM, which probably gave rise to AE signals in the stage IV. Up to about 400°C no fracture of particles was observed. It was also found that partial decomposition of CaCrO₄ occurred at about 700°C, which is associated with small AE signals, small weight loss, and traces of lower valent Cr-ions on ESR measurement.

1. 緒 言

物質の加熱に伴う重量変化および熱的变化を追跡する手法として、熱重量(TG)、示差熱(DTA)分析が広く用いられており、最近では、このTG-DTA測定に加えてガス状物質の質量をその場で計測するために質量分析(MS)が利用されるようになってきている。一方、アコースティック・エミッション(Acoustic Emission, AE)とは「音響の放出」のことを言い、「固体材料内部の微小な破壊あるいはそれと同様なエネルギー開放過程によって発生する弾性波動現象」と定義でき、このAE波は可聴域以上の周波数(kHz~MHz)を持つ超音波である。このAEを計測するAE法はコンクリート構造物の破壊検査、炭素繊維

を含む複合材料などの破壊機構や金属中での転位の研究などに用いられており、速いメカニカルな変化を追跡するのに非常に適した技法である¹⁾。AE法を熱分析として利用しようとする試みは最初にLønvikによってなされ、彼によってThermosonimetry(TS)と呼ばれている^{2),3)}。嶋田は、AE法をDTA法と組み合わせて同時測定することにより、NaClO₄、KClO₄およびKNO₃などの無機固体の相転移、融解、熱分解過程を追跡している⁴⁾⁻¹⁰⁾。しかし、酸化反応などを含めた広義の固体反応を調べる手段としてのAE法は未だ確立されているとは言えず、多くの事例を集めている段階にある。

CaCrO₄粉末はLaCrO₃の焼結助剤として用いられるが、その熱的挙動を詳細に検討した報告はない。CaCrO₄は固体表面もしくは固体中に微量な水を含み、その水は525°Cまでに非可逆的に脱離すると言われて¹¹⁾。しかし、どのような形の水が含まれ、どのような過程で脱水するのか明らかにされていない。そこで、本研究ではAE法と他の熱分析手法であるTG-DTA-MS法を使って

北海道大学工学部応用化学科: 札幌市北区北13条西8丁目 ㊦060

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Hokkaido University, Kita-ku, Sapporo 060, Japan

CaCrO₄の加熱過程を追跡し、その結果に基づいてCaCrO₄中の水の存在を検討した。

2. 実験

用いたCaCrO₄は市販の粉末試料(特級試薬, (株)関東化学)である。TG-DTA測定は、約20mgの粉末を静止空气中、昇温速度5°C/minで1000°Cまで加熱して行った。また、窒素および酸素を流速100cc/minで流通させた雰囲気中で同様の測定を行った。発生ガスのMS分析は、四重極質量分析計を用いて、Arを流通させた雰囲気中、昇温速度20°C/minで1000°Cまで加熱して行った。

AE測定は、石英ガラス製反応容器に約400mgの粉末を入れ、空气中、昇温速度5°C/minで900°Cまで加熱して行った。試料から発生したAEは、反応容器に取り付けた石英ガラス製の丸棒である導波管を伝わって伝播し、その下部に取り付けられた共振周波数140kHzの圧電体(PZT)のAEセンサーで電気信号に変換される。この信号をAEテスターで処理し、最終的にAE発生率とAE発生総数を記録した。AE測定の詳細は他の文献を参照されたい⁵⁾。

出発試料およびTG-DTAおよびAE測定によって種々の温度まで加熱して得られた試料について、走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行い、さらに、その試料の同定を、CuK α 線を用いた粉末X線回折法(XRD)、赤外分光法(IR)、および電子スピン共鳴法(ESR)を用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 TG-DTA-MS測定

Fig.1は、CaCrO₄を静止空气中で1000°Cまで加熱したときのTG-DTA曲線である。重量減少は、室温から約600°Cまでに4段階(第I~IV段階)にわたって進行し、さ

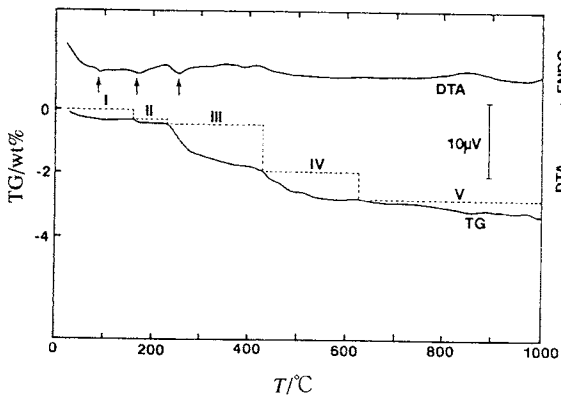


Fig.1 TG-DTA curves of CaCrO₄ powders up to 1000°C. Heating rate, 5°C/min; in air.

らに900°Cまで連続的かつ緩やかに続いた(V段階)。第I~IVの各段階の開始温度はそれぞれ、室温、145°C、230°Cおよび420°Cと決められた。第I~III段階の開始温度は、試料を取り替えて再度測定しても変化することなく一定であり、各段階の重量減少に対応して弱い吸熱ピーク(矢印)が常に認められた。これに対して、第IV段階の開始温度は測定ごとに約20°Cの幅を持って変化した。この段階に対応する熱変化はDTA曲線上に現れなかった。なお、これら4段階にわたる重量変化に対する雰囲気ガス(N₂, O₂, Ar)の影響は全く認められず、昇温速度が非常に遅い場合(0.5°C/min)には、第III, IV段階の境界がはっきりしなくなった。

Ar雰囲気中で測定した発生ガスのMS分析の結果(Fig.2)も、TGの結果と同様に4段階にわたってH₂Oの発生を示している。このH₂O発生は、第IからII段階および第IIからIII段階へ移る途中では一時止まっているのに対して、第IIIからIV段階へは見かけ上連続している。

CaCrO₄中の水の存在状態を調べるために、出発試料および300°C、500°C、800°Cまで加熱した試料のIR測定を行った。前者3つの試料には1630cm⁻¹と3450cm⁻¹にそれぞれH₂OとOHの吸収によるピークが認められ、試料中に含まれている水分はH₂Oの形で存在していると考えられた。一方、800°Cまで加熱した試料ではこれらのピークは全く観測されず、水分の放出が完了していた。

TG-DTAとMS結果から、CaCrO₄中には異なる4種類の水が含まれ、この水が室温~620°Cの範囲で4段階にわたって放出されることがわかった。620°Cで全ての水分が離脱したとして、この時の重量値を無水のCaCrO₄であるとして第I~IV段階での脱水量を計算した。第III段階およびIV段階での脱水量は、11.5mol%および7.1mol%とはほぼ一定の値を示した。これに対して、第IおよびII

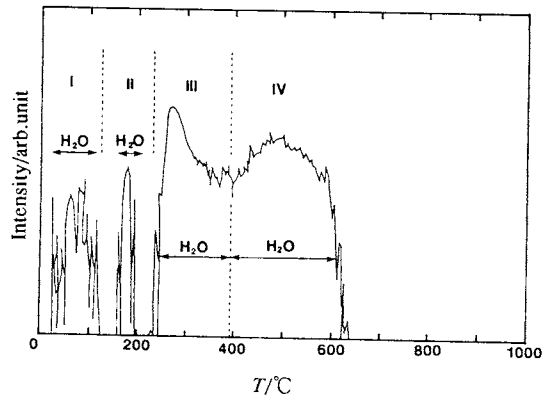


Fig.2 MS measurement of CaCrO₄ powders. Heating rate, 20°C/min; in Ar atmosphere.

段階での脱水の開始温度は変化しないのに対して、脱水量は1.6~1.9mol%および0.8~3.4mol%の範囲で変化した。

3.2 AE測定と加熱試料のキャラクタリゼーション

Fig.3に、 CaCrO_4 を静止空气中で900℃まで加熱したときのAE発生率とAE発生総数を示した。AEは220℃付近から発生し始め、発生率は小さいが約400℃まで連続して現れ、約400℃以上では発生率が大きくなり、この状態は520℃付近まで続いた。520℃以上ではAE発生は再び小さくなり、約620℃でいったん停止する。さらに加熱を続けると、700℃付近からAEが再び発生し始め900℃近くまで続いた。これらのAE発生の違いはAE発生総数曲線からも理解され、AE発生は220~400℃、400~620℃および700~900℃の3つの範囲に分けることができる。前者2つの範囲は図中に示したようにTGの結果に基づいた脱水の第IIIおよびIV段階によく対応していることがわかる。このことから、TGの結果に基づく4つの脱水段階に対応させると、第IおよびII段階はAEが発生しない段階、第IIIおよびIV段階はAEが発生する段階と言える。700℃以上の第V段階でのAE発生は、TG曲線での僅かな重量減少と対応していた。

300℃、600℃、900℃まで加熱した試料のXRD測定を行ったところ、いずれの回折図形にも CaCrO_4 以外の結晶相は全く認められなかった。また、試料の色調を観察すると、600℃で加熱した試料では出発試料と同じく黄色を示したが、900℃まで加熱した試料は黄緑色を示していた。さらに、900℃加熱試料を光学顕微鏡で詳細に観察すると、大部分の粒子は黄色であったが、少量の緑色を呈した比較的大きな凝集粒子が混在していることがわかった。この900℃加熱試料のESR測定を行うと、2.058g

値に不対電子を持った3価もしくは5価のCrイオンの存在を示す微弱なシグナルが検出された。 CaCrO_4 中でのCrの酸化状態は6価であり、これは黄色を示すが、3価や5価のCrイオンは緑色を示すことが知られており、ESRのシグナルは色調の変化ともよく対応している。

Fig.4は、出発試料と300℃、500℃、900℃まで加熱した試料のSEM写真である。第III段階までの脱水過程を経験している300℃加熱試料(Fig.4(b))では、数 μm の粒子が凝集して二次粒子を形成しており、外観上出発試料(Fig.4(a))と比較して殆ど変化は認められなかった。第IV段階で激しくAEが発生した500℃加熱後試料(Fig.4(c))は、数 μm の粒子の隙間に1 μm 以下の小さな微粒子が散在しており、加熱中試料の破壊による微細化が起こったことが推察できる。これに対して、第Vの最終段階の900℃加熱試料(Fig.4(d))では、粒子が焼結して20 μm 以上の大きさになっていた。

3.3 脱水とAEの関係

各段階における脱水前後での結晶構造に変化がないことから、水分子が CaCrO_4 構造中で結晶水を形成しているとは考え難い。

第I段階での脱水は、昇温開始とともに始まっていること、脱水量が測定ごとに変化する、AEの発生が全くないこと、試料の外観にも変化がないことなどから、表面に吸着された水によるものと考えられる。また、第II段階で放出される水も全く同様の理由から、表面に吸着されたものと考えることが妥当であろう。しかし、第I段階の脱水が145℃以上で起こることから、この水の結晶表面との相互作用は第I段階のものより強いと推定される。これに対して、第IIIおよびIV段階では1molの CaCrO_4 に対して11.5mol%および7.1mol%とはば一定量の水分子が脱離している。DTAの吸熱ピークを伴った第III段階での脱水は、発生率こそ小さいが連続してAEが発生している。しかし、300℃加熱試料のみられたように(Fig.4(b))、外観上は出発試料と変化なく、脱水による試料の破壊は観察されていない。したがって、第II段階では、凝集粒子の粒界に存在している水分子が放出され、その時に粒子が僅かに動き、小さなAEが発生したのであろう。熱的变化を全く伴わない第IV段階では、一部粒子の破壊による微細化に起因すると考えられる大きなAEが発生し、凝集粒子を形成している粒子の内部に存在していた水分子の放出がこの段階で起こっているであろう。TGの結果から求めた第IIIとIV段階の境界は明確ではなく、昇温速度を非常に遅くするとこれらの境界は区別できなかった。このことから、第IIIとIV段階における脱水過程を明確に区別することはできず、第III→IV段階への移行は粒子の破壊の程度、昇

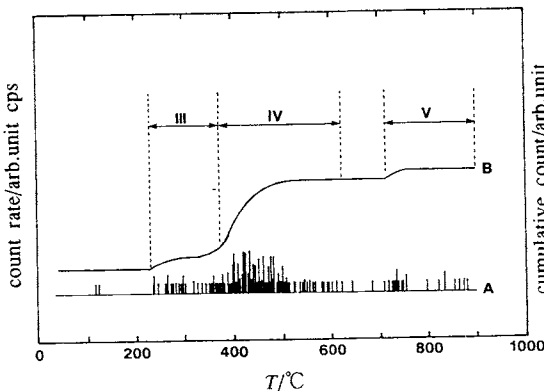


Fig.3 AE measurement of CaCrO_4 powders. Heating rate, 5°C/min; in air. A, count rate; B, cumulative counts.

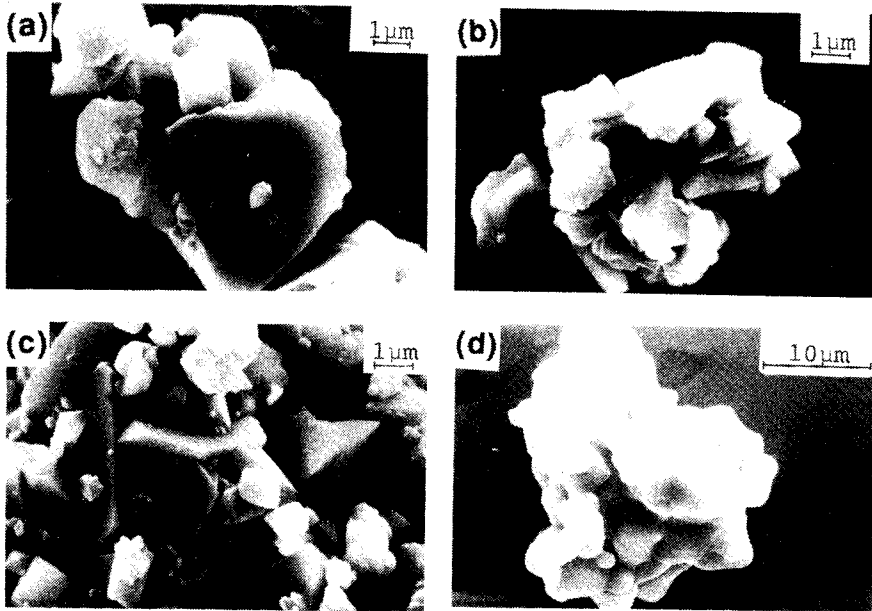


Fig.4 SEM micrographs of the as-received sample of CaCrO₄
(a), the sample heated to 300°C(b), 500°C(c), and 900°C(d).

温速度や、試料の大きさに依存して変化するものであろう。なお、第IV段階開始後、水の脱離による重量減少とAE発生が僅かに520°Cから620°C付近まで続いているのは、この温度領域での水は脱離しにくく、620°C以上まで加熱しなければ完全に水が脱離しないからであろう。

3.4 脱水後での試料の熱的挙動

脱水が完了した620°C以上で加熱すると試料の色調が変化し、試料中で部分的にCrの価数が6価から5価もしくは3価へ変わり、焼結と重量減少が起こり、さらにAEが発生(第V段階)していることがわかった。CaCrO₄は1000°C以上で加熱すると分解して酸素を放出してCaCr₂O₄となり、Crの酸化数が3価になることが知られている¹¹⁾。700°C以上の高温では、MS測定から酸素を含む放出ガスが認められなかったが、この温度での上述の試料の色調変化、重量減少と局所的なCrの酸化数の減少はCaCrO₄の分解が起こり始めていることを示唆している。この反応に伴って第V段階のAE発生が起こるのであろう。

4. 結 論

AE法とTG-DTA-MS法を用いた熱分析により、次のことが明らかとなった。CaCrO₄粉末には、加熱すると4段階(I~IV段階)にわたって脱離する水がH₂Oの形で含まれ、これらの水分子は620°Cで完全に放出された。第Iお

よびII段階の脱水は粉末試料の表面、凝集粒子間に吸着した水が脱離したものである。これに対して、第IIIおよびIV段階の脱水は試料のメカニカルな変化を引き起こしてAEを発生させた。特に第IV段階の脱水は一部粒子が破壊され微細化することと密接に関連付けられた。また、脱水完了後、700°C付近から試料が部分的に分解し始めていることが示された。

謝 辞

本研究を行うにあたり、ESR測定は北海道大学工学部熊谷治夫博士、またMS測定は(株)マック・サイエンス社高橋一好氏のご協力によって行った。共に、深く感謝致します。

文 献

- 1) 大津正康, "アコースティック・エミッションの特性と理論", p.2(1988), 森北出版.
- 2) K. Lønvik, Proc. 4th ICTA, Budapest, 1089 (1974).
- 3) K. Lønvik, *Thermochim. Acta*, **110**, 253 (1987).
- 4) S. Shimada and R. Furuichi, *Thermochim. Acta* **163**, 313 (1990).
- 5) S. Shimada and R. Furuichi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 2526 (1990).

- 6) S. Shimada, Y. Katuda and R. Furuichi, *Thermochim. Acta* **183**, 365 (1991).
- 7) S. Shimada, Y. Katuda, R. Furuichi and M. Inagaki, *Thermochim. Acta* **184**, 91 (1991).
- 8) S. Shimada, *Thermochim. Acta* **196**, 237 (1992).
- 9) S. Shimada *Thermochim. Acta* **200**, 317 (1992).
- 10) 嶋田志郎, 熱測定 **19**, 43 (1992).
- 11) P. R. Durand, *Annales de Chimie*, 39 (1959).

要 旨

粉末 CaCrO_4 の脱水挙動が、AE法とTG-DTA-MS法に

よって追跡された。TG-DTA-MS測定の結果から、試料に含まれる水は20-145(I), 145-230(II), 230-420(III)と420-620°C(IV)の4段階にわたって脱離することが分かった。AE信号は220-400, 400-620, 700-900°Cの3つの温度範囲で発生し、前者2範囲はTG-DTA-MS測定におけるIIIおよびIV段階に相当している。700°Cまで加熱した試料のSEM観察により、IV段階目のAEを発生させると考えられる粒子の微細化が確認された。400°Cまで加熱しても粒子の割れは認められなかった。 CaCrO_4 の局所的な分解がおおよそ700°Cから起こり始め、このことは小さなAE発生、僅かな重量減少とESR測定で検出された低い原子価のCrイオンと関連している。