
 解説

アコースティック・エミッション法の熱分析への応用

嶋田志郎

(受取日：2000年4月14日，受理日：2000年5月18日)

Application of Acoustic Emission Method to Thermal Analysis

Shiro Shimada

(Received April 14, 2000; Accepted May 18, 2000)

A new technique for simultaneous acoustic emission (AE) and differential thermal analysis (DTA) measurement is described. The technique has been successfully utilized to monitor some mechanical events occurring during dehydration, decomposition, and phase transition of NaN_3 , alkali perchlorate (MeClO_4 where $\text{Me} = \text{Na, K, Cs}$), CsCl , NH_4Cl , NH_4Br , and KNO_3 for which the new results are reported. It is noticed that the events which cannot be detected by DTA are monitored by AE.

1. はじめに

アコースティック・エミッション (AE) とは物質が破壊したり変形したりする際に発生する音響のことで、「固体材料内部の微小な破壊あるいはそれと同等なエネルギー解放過程によって発生する弾性波」と定義されている。¹⁾ 要するに、AEは物が壊れる音で、数kHz～数MHzに至る範囲の超音波の弾性波である。このAE波を検出・計測するAE法は非破壊検査法として用いられている。このAE法は金属中での転位・欠陥の運動や変態などの研究、岩石の破壊機構、地震学への応用、^{2,3)} 最近では、加熱に伴う材料のメカニカルな変化を追跡するの利用されている。興味深いところでは、記憶形状合金の加熱サイクルに対するAE信号の事象変化、⁴⁾ 加熱による高分子材料の結晶化におけるAE発生、⁵⁾ 銅の酸化に対するAE計測、⁶⁾ 強誘電体PLZTの分極変換に伴うAE計測⁷⁾など材料の破壊、歪み解放、クラッキングなどを伴うメカニカルな現象を*in-situ*で捉える研究が数多くある。

AE研究の原点はtin cry (スズ鳴り)として知られているSnの双晶形成に起因する音とされている。¹⁾ このAEを材

料研究に利用したのはKaiserである。彼は、銅、アルミニウムなどの材料の溶解と凝固時のAE発生を調べ、溶解過程でAEは発生せず凝固過程にのみ検出されることを見出した。この研究はある意味でAE法を熱分析として利用した最初の仕事と言える。

AE測定法を熱分析として応用し様々な無機化合物の加熱変化に伴うAE信号を捉えたのはLønvikである。彼は、石英の $\alpha \rightarrow \beta$ 転移温度においてAE信号の急激な発生を捉え、構造転移に伴う体積変化に起因することを報告し、⁸⁾ 同様に、 CsCl 、⁸⁾ SrCO_3 、 BaCO_3 ^{9,10)}などの相転移に伴うAE信号を捉えている。彼はこのAE法の熱分析としての技法をThermosonimetry (TS)と名付けている。一方、化学計測の立場からAE計測を行った研究例として、溶液の振動反応、イオン交換反応などの固-液、液-液反応が挙げられる。^{11,12)} また、化学反応に起因するAEに対して周波数解析を行い、種々の反応に対する周波数特性を調べた研究もある。¹³⁾ 本稿では、著者がAE法をDTAと同時に測定できるAE-DTA同時測定装置を自作し、様々な無機固体反応(脱水、熱分解、相転移など)へ応用した例について解説する。

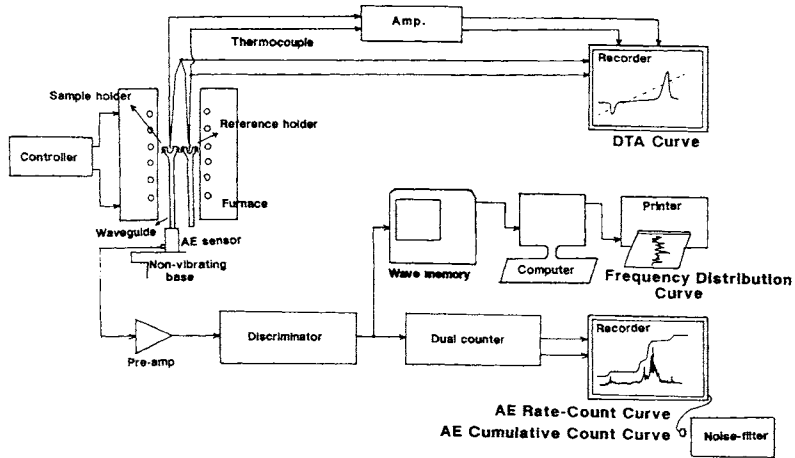


Fig.1 A schematic diagram for simultaneous AE-DTA apparatus.

2. 測定法

Fig.1は自作のAE-DTA同時測定装置の概略図である。¹⁴⁾電気炉の中央部に同形の石英ガラス製(外形15 mm)の基準容器と試料容器を設置してある。容器の上には石英ガラス製のキャップがのせてある。キャップの上面と側面に試料からの発生ガス放出用の孔が開けてある。キャップの中央孔に外径5 mmの石英ガラス製の保護管が容器の中央に位置するように付けてあり、熱電対が挿入される。試料温度と増幅された示差温度を記録してDTA曲線が得られる。

試料容器の底部に石英ガラス丸棒(8 mm \times 150 mm)を溶接し導波管の役目をさせ、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導波管を除震台の上に設置した。AEセンサーとして、共振周波数140 kHz, 500 kHz, 1 MHz, 1.5 MHzのものを使用した。試料中に発生したAE波は導波管を伝播してAEセンサーで受信され増幅された電気信号に変換される。この信号はディスクリミネータで予め設定された検出レベル(しきい電圧: threshold voltage)を越える振幅に対して包括検波を行って、その矩形の検波信号を一カウントと計数する。デュアルカウンタを使って、この検波信号を1 μ sから1 secで計測した発生頻度を計測して事象発生率(cps)として、発生総数を事象総数として記録計で記録する。AEのパワースペクトルを記録する時は、広帯域センサーを使用する。AE波形をデジタルストレージ・スコープで観察しながら、ウェーブメモリに記憶しパソコンへ電送する。その後、各波形をフーリエ解析(FFT)した後、スペクトルの周波数成分を求め、その結果をパソコンに打ち出す。従って、最終的には3つのAEパラメータであるAE発生率(AE count rate), AE事象総数(AE

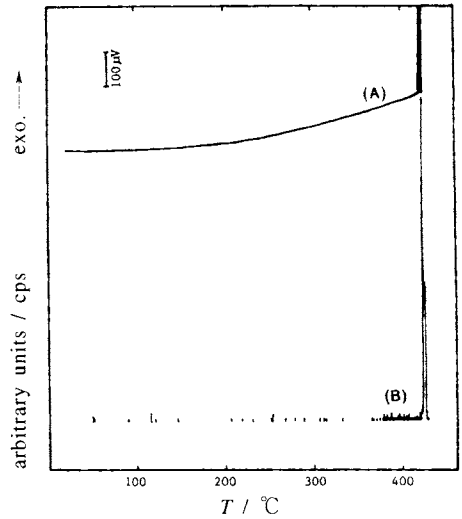


Fig.2 AE-DTA curve for decomposition of NaN_3 . (A) DTA curve, (B) AE curve. The sample weight was 260 mg.

cumulative count), 周波数分布(frequency distribution)を求めることが可能となる。なお、AE発生率曲線は断らない限り単にAE曲線と表現し、共振周波数センサーは140 kHzのものを使用した。昇温速度は5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ を使い、他の昇温速度でのAE-DTA測定は行わなかった。

3. AE法の応用例

3.1 NaN_3 の熱分解¹⁴⁾

Fig.2は NaN_3 の熱分解のAE-DTA同時測定結果である。DTA曲線から422 $^{\circ}\text{C}$ で分解反応($2\text{NaN}_3 \rightarrow 2\text{Na} + 3\text{N}_2$)に

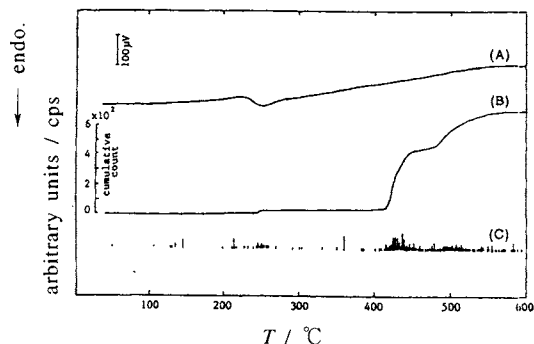


Fig.3 AE-DTA curve for dehydration of $\text{CaCrO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$. (A) DTA curve, (B) AE cumulative count curve, (C) AE rate count curve. The sample weight was 800 mg.

対応する鋭い発熱ピークが観察される。AE 曲線では、この分解ピークより 40 °C 低温から AE 信号が発生し、分解の DTA ピークと一致して鋭い AE ピークが現れる。興味深いのは、分解に先だつ 40 °C 低温で NaN_3 粒子中にすでに AE 信号を発生するメカニカルな現象が起きており、AE 法ではこれを感知できることである。

3.2 $\text{CaCrO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ の脱水¹⁵⁾

粉碎した試料の $\text{CaCrO}_4 \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ を 600 °C まで加熱した AE-DTA 曲線を Fig.3 に示す。TG 実験の結果から、230 ~ 320 °C で約 1 wt. % と 320 ~ 560 °C でさらに約 1 wt. % の重量減少が認められた。DTA 曲線上 (A) には 235 ~ 280 °C に 0.1H₂O の脱水に相当する吸熱ピークのみ現れた。AE 曲線上 (C) から、AE 信号は 245 ~ 260 °C と 410 ~ 590 °C の温度範囲で発生し、さらに、後者の事象は AE 事象総数曲線上 (B) から分かるように 2 段階で進行する。低温の AE 発生は脱水によるもので、高温側の 2 段階で現れる AE 信号も約 1 wt. % の重量減少を伴う脱水によるものと考えられ、470 °C 以上の温度では一部粒子の破壊と微粒子化が起きているのであろう。この他、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の脱水による AE 発生¹⁴⁾も捉えている。

3.3 MeClO_4 (Me = Na, K, Cs) の相転移・熱分解

3.3.1 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の相転移・熱分解¹⁶⁻¹⁸⁾

Fig.4 は $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を 600 °C まで加熱した時の AE-DTA 曲線である。センサーは共振周波数が 140 kHz のものを使用した。DTA 曲線 (A) の 60 °C と 174 °C の急熱ピークは、それぞれ、 H_2O 分子からの 0.2H₂O と 0.8H₂O の脱離によるもの、315 °C と 485 °C の急熱ピークは NaClO_4 の斜方晶から立方晶への構造転移とそれに続く融解反応に対応し、563 °C の発熱ピークは分解 ($\text{NaClO}_4 \rightarrow \text{NaCl} + 2\text{O}_2$) に相当する。

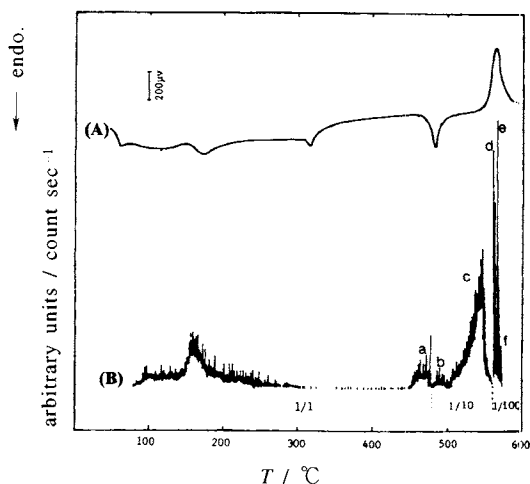


Fig.4 AE-DTA curve for dehydration and decomposition of $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (A) DTA curve, (B) AE curve. The threshold is raised at the broken lines, the intensity being reduced to the indicated figures. The sample weight was 600 mg.

AE 曲線 (B) から、AE 信号は 0.2H₂O の脱水が終了する温度 80 °C から発生し始め、0.8H₂O の脱水に対応して 160 °C でピークを示し、約 330 °C まで発生し続ける。0.2H₂O の脱水と相転移に対応する AE 信号は極めて微弱かもしくは捉えられなかった。後者の原因は、0.8H₂O の脱水で粒子がすでに破壊されてしまったことによると思われる。AE 信号は NaClO_4 の融解と共に再び発生し始め (ピーク a)、その後、560 °C まで発生し続ける。TG 実験から、AE 曲線上でのピーク b は僅かな分解による酸素ガス発生と関連し、ピーク c は発熱ピークの開始付近で大きくなり、引き続き、よく分離した非常に大きなピーク d, e が発熱ピークに対応して現れる。これらピーク c ~ e は融解状態からの急激な酸素発生によるものである。これら溶融した NaClO_4 の分解で NaCl が生成するが、融点 (800 °C) 以下であるため NaCl 結晶の析出がピーク f として現れる。これらの現象は高温顕微鏡観察からも一部裏付けられた。

共振周波数が 500 kHz, 1 MHz, 1.5 MHz の AE センサーを使用して 400 °C 以上の温度における NaClO_4 の分解反応を追跡し AE 曲線を求めた (Fig.5)。センサー周波数の増加に伴い、各ピークは漸減し、1.5 MHz ではピーク b, c しか認められない。これは、ピーク b, c とピーク a, e ~ f ではその周波数分布が異なり、ピーク b, c は 1.5 MHz の高周波帯域スペクトルがあることを示している。ピーク a ~ f が周波数依存性を示す理由については明確なことは分かっていない。

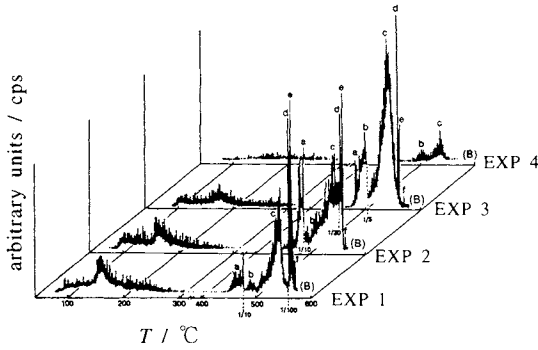


Fig.5 AE curves of $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ using sensors of different resonant frequencies. The sample weight was 600 mg. AE curve: EXP. 1, 140 kHz; EXP. 2, 500 kHz; EXP. 3, 1 MHz; EXP. 4, 1.5 MHz. The threshold is raised at the broken lines, the intensity being reduced to the indicated figures.

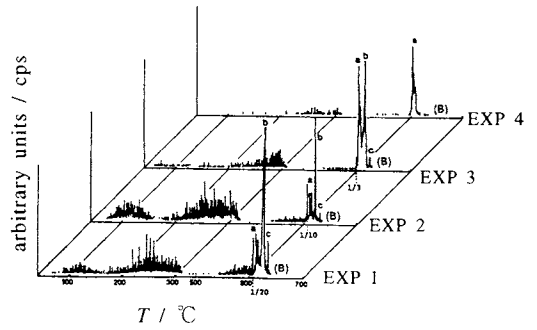


Fig.7 AE curves of KClO_4 with sensors of different resonant frequencies. The sample weight was 600 mg. AE curve: EXP. 1, 140 kHz; EXP. 2, 500 kHz; EXP. 3, 1 MHz; EXP. 4, 1.5 MHz. The threshold is raised at the broken lines, the intensity being reduced to the indicated figures.

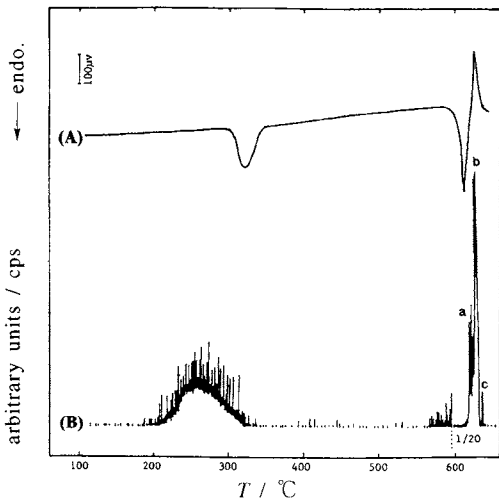


Fig.6 AE-DTA curve for phase transition and decomposition of KClO_4 . (A) DTA curve, (B) AE curve: The sample weight was 400 mg. The threshold is raised at the broken lines, the intensity being reduced to the indicated figures.

3.3.2 KClO_4 の相転移・熱分解^{17,19-21)}

Fig.6は KClO_4 の相転移・熱分解によるAE-DTA同時測定曲線である。DTA曲線(A)上に300～350℃に斜方晶から立方晶への相転移に伴う吸熱ピークが、585～630℃に KClO_4 の融解とそれに続く分解($\text{KClO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2$)による発熱ピークが現れる。AE曲線(B)上には、低温領域(200～320℃)にAEピーク(低温AEピーク)が、高

温領域(560～630℃)に3つのピークa, b, c(高温AEピーク)が現れる。異なる2種類の市販の粉末試料でも同様なDTA曲線とAE曲線が得られた。280℃まで加熱した試料の走査型電子顕微鏡(SEM)観察から、大きな粒子表面から表面を覆っていた薄層が剥がれ中から小粒子が現れ、小粒子表面に微小亀裂が見られた。200℃から発生するAE信号はこのようなメカニカルな現象と関連付けられる。310℃付近の相転移によるAE信号はこれら低温領域のAEピークと重なるが、相転移までの加熱を繰り返すと低温AEピークは減少し、最終的には相転移によるAE信号のみとなる。

高温AEピークの開始温度約560℃は融解の開始温度(590℃)よりかなり低温である。この融解前に発生する信号は、融解の前駆的な事象である粒子の一部崩壊によるものであろう。AE信号はその後次第に強度を増し、吸熱ピークの頂点温度で大きくなり吸熱と発熱ピークの変曲点で最大となる(ピークa)。さらに高強度のピークbは、この変曲点から始まり発熱ピーク温度で終了する。このようにピークa, bは融解した KClO_4 の分解が2つの過程を経て進行するものと考えられる。ピークcはDTA曲線上の分解が終了する温度付近で生じる。おそらく融解状態にある分解生成物KClの凝固によるものであろう。

樹枝状結晶や単結晶を使って KClO_4 を加熱した場合、AE信号は本質的に**Fig.6**と同じ曲線を描くが、事象総数は粉末試料の約2倍となった。特に、相転移と融解前に発生する前駆的なAE信号は非常に大きくなった。¹⁹⁾ あるいは分けした粉末試料の粒子径の違いによるAE発生率曲線を見ると、粒径の減少に伴い低温AEピークは減少した。一方、560℃以

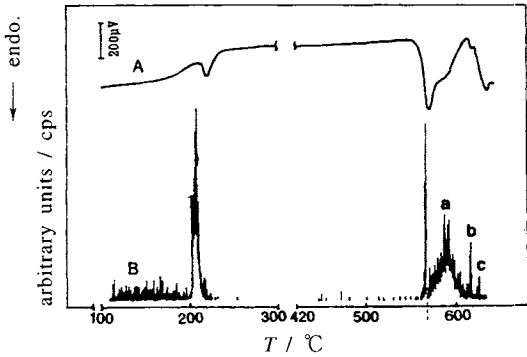


Fig.8 AE-DTA curve for phase transition and decomposition of CsClO_4 . (A) DTA curve, (B) AE count rate curve. The sample weight was 400 mg.

上のAE信号は粒子径によって影響されない。¹⁸⁾ 試料の量を500~1 mgの範囲で変え、AE事象総数を計測した。試料が少なくなるにつれAE信号は弱くなるが、低温AEピークによる事象総数はほぼ一定な値8 count mg^{-1} を示した。AE法で1 mgの微量でも低温と高温AEピークa~cを検知できた。¹⁸⁾

AEセンサーの共振周波数を変えて(140 kHz~1.5 MHz)、Fig.6で測定した試料とは異なる KClO_4 粉末試料の相転移・熱分解によるAE測定を行った(Fig.7)。この試料で検出された160 $^\circ\text{C}$ 以下で発生するAE信号は、1 kHzで著しく減衰し、1.5 MHzで現れない。170~310 $^\circ\text{C}$ の信号は140, 500 kHzで変わらず、1, 1.5 MHzで減衰する。相転移によるAE信号は周波数の増加と共に明瞭となる。これらの結果から、それぞれの温度領域でのAE信号は異なる周波数分布を持つことが推察され、特に、相転移では粒子の歪みが解放されるので、この歪み解放によって高周波帯域でのAE信号が検出されたと考えられる。融解に先立って現れる前駆的な事象も周波数の増加と共に著しく減少し、1 MHz以上ではほとんど検出できない。高温ピークa~cも共振周波数が増すと減衰し、1.5 MHzではピークaのみとなる。ピークa~cも異なる周波数分布を持つことが分かる。

3.3.3 CsClO_4 の相転移と分解反応^{21,22)}

Fig.8は CsClO_4 の試料を630 $^\circ\text{C}$ まで加熱した際のAE-DTA曲線である。DTA曲線(A)上での220 $^\circ\text{C}$ の吸熱ピークは斜方晶から立方晶への相転移、570 $^\circ\text{C}$ 付近の吸熱ピークとそれに続く発熱ピークは CsClO_4 の融解とその分解によるものである。発熱ピークの右肩に現れる吸熱ピークは必ずしも一定の温度域に現れないが発熱ピークに付随して生じる。640 $^\circ\text{C}$ の吸熱ピークは生成物である凝固した CsCl の

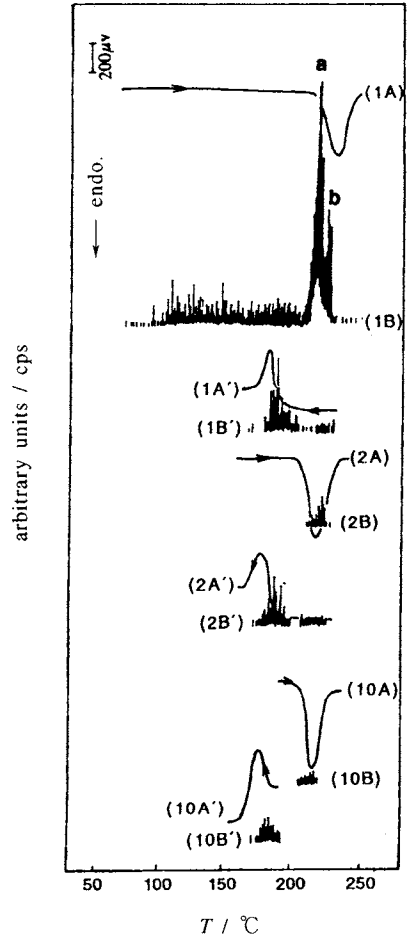


Fig.9 AE-DTA curves of the transition in CsClO_4 in the repeated experiment. A heating run is labeled A and B, a cooling run A' and B'; DTA curve, A; AE curve, B. The numbers 1, 2 and 10 correspond to the first, second and tenth run, respectively. The sample weight was 400 mg.

融解(融点: 645 $^\circ\text{C}$)である。AE曲線(B)から、AE信号が110 $^\circ\text{C}$ から発生し始め200 $^\circ\text{C}$ で急激に大きくなった後、215 $^\circ\text{C}$ に相転移に対応して小さなAEピークが認められる。相転移直前に現れる大きなAEピークは他の過塩素酸塩には見られない。AE発生は CsClO_4 の融解開始と共に再び観測され、吸熱ピーク温度で急激に大きくなって3つのピークa~cを与える。ピークaは分解($\text{CsClO}_4 \rightarrow \text{CsCl} + 2\text{O}_2$)によるものである。ピークbは発熱ピークの右肩に認められる小さな吸熱ピークによく対応しており、未分解の溶融 CsClO_4 への CsCl の溶解と思われる。ピークcは生成物である固体 CsCl の融解によるものである。

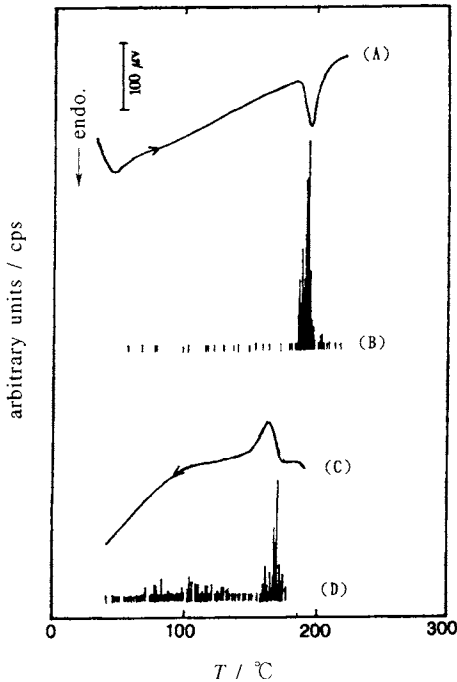


Fig.10 AE-DTA curves obtained on heating/cooling of NH_4Cl . (A) and (C), DTA curve on heating and cooling, respectively; (B) and (D), AE curve on heating and cooling, respectively. The sample weight was 400 mg.

この CsClO_4 の相転移・分解に対して、共振周波数が異なるAEセンサーを使ってAE測定を行った。AE信号は110～230℃の温度領域で周波数の増加と共に次第に漸減し、1.5 MHzでは極く微小になった。ピークa～cも周波数の増加と共に減衰するがその程度はピークcが著しく、1 MHz以上では微弱な信号しか検出できない。ピークbもピークaと比較すると減衰の程度は大きい。このことからピークa～cでは異なる周波数分布を持つことが分かったが、その理由については明らかでない。

CsClO_4 の相転移直前に発生するピークaの信号が何に起因するか検討した。**Fig.9**は CsClO_4 の相転移までの加熱を繰り返したAE-DTA曲線である。最初の加熱でピークaとbが現れるが、冷却するとピークaは消滅し、転移に相当するピークのみとなる。この後、繰り返し加熱<冷却を繰り返しても、ピークaは現れず転移に相当するAEのみとなる。この相転移による強度も次第に減少し、8回目以降相転移によるAE信号の強度に変化が見られずほぼ一定となる。高温顕微鏡で観察すると、200℃まで加熱すると凝集粒子が激しく振動し始め、ある粒子は母粒子から離れていく過程

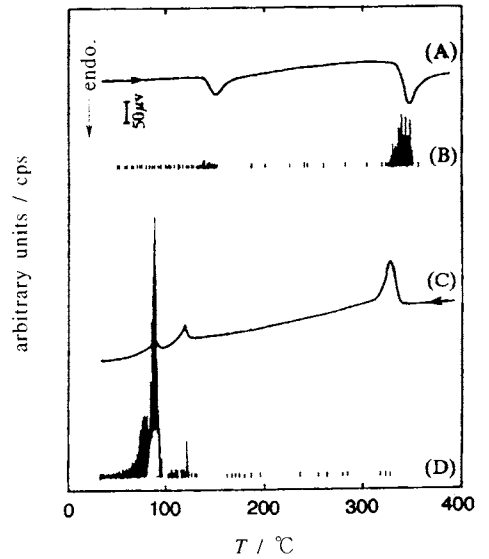


Fig.11 AE-DTA curves obtained on heating and cooling of KNO_3 between 20 and 400℃. (A) and (C), DTA curve on heating and cooling, respectively; (B) and (D), AE curve on heating and cooling, respectively. The sample weight was 200 mg.

が観測された。粒子の振動が停止した途端、相転移による粒子表面上での粒界移動が観察され、粒子の変形・クラック発生が生じた。従って、相転移に先立つピークaは処女試料にだけ観察されるもので、粒子の激しい振動によるものである。

3.4 $\text{CsCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}$ 型相転移 (CsCl , NH_4Cl , NH_4Br)²⁹⁾

Fig.10は NH_4Cl を加熱/冷却したAE-DTA曲線である。DTA曲線(A, C)から分かるように、加熱すると182～198℃に CsCl 型から NH_4Cl 型への構造相転移が吸熱ピークを伴い起き、冷却すると逆方向への転移が180～160℃に発熱ピークを伴って進む。AE信号(B, D)は、加熱/冷却過程共にDTAピークとよく対応して現れるが、DTAピークよりも5℃低温で終了する。冷却時には冷却時の転移後150℃以下で発生するAE信号は室温近くまで続くが、これは粒子の変形・クラッキングによるものと思われる。この加熱/冷却を繰り返すと相転移による事象総数は減少して、四回目の繰り返し実験で一定の値を示した。 CsCl , NH_4Br の場合も、相転移に対して NH_4Cl と同様なAE-DTA測定結果を示した。 NH_4Cl と NH_4Br の相転移に伴うAEの周波数分布を求めた結果、最初の加熱もしくは転移初期では450 kHz以上の周波数成分を含んでいることが分り、粒子中のクラッキングが起きていることが示唆された。

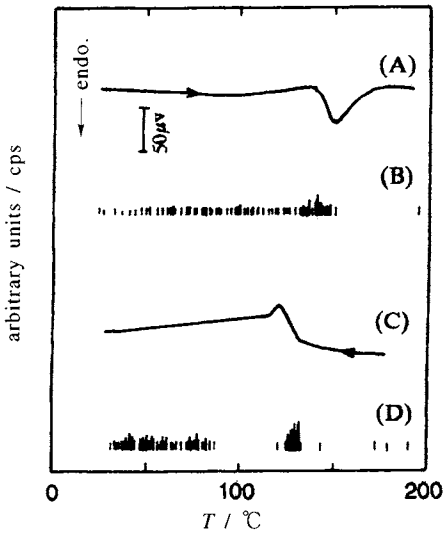


Fig.12 AE-DTA curves obtained on heating and cooling of KNO_3 between 20 and 200 °C. (A) and (C) DTA curve on heating and cooling, respectively; (B) and (D) AE curve on heating and cooling, respectively. The sample weight was 200 mg.

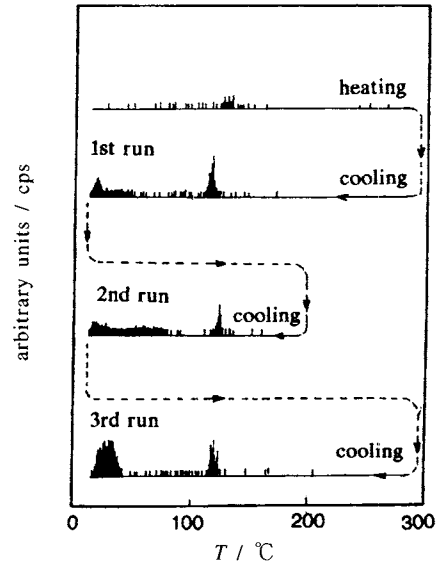


Fig.13 AE curves obtained in three repeated heating/cooling cycles of KNO_3 between 20 and 200 or 300 °C.

3.5 KNO_3 の相転移

3.5.1 KNO_3 の相転移^{14,24)}

KNO_3 は大気圧下で3つの相を持ち、室温から加熱すると128 °Cで斜方晶 (α -相) から三方晶 (β -相) へ転移する。この β -相を冷却すると約124 °Cで β -相へ転移せず、別の三方晶 (γ -相) を経て約124 °Cで α -相へ戻る。 γ -相は強誘電体物質であり、これを室温で準安定化し強誘電体材料への利用を図る試みが行われている。この $\gamma \rightarrow \alpha$ 相転移は、試料の厚さ、調製条件、熱履歴等に依存して広い温度範囲で進行するが、その理由についてはよく理解されていない。

Fig.11は粉末 KNO_3 を20 ~ 400 °Cの範囲で加熱/冷却したAE-DTA曲線である。加熱すると150 °Cと345 °Cに $\alpha \rightarrow \beta$ の相転移と融解による吸熱ピークとそれに対応したAE信号が現れる。この試料を冷却すると325 °Cで融解した KNO_3 の凝固による発熱ピークと極微小なAEが認められる。さらに冷却すると120 °Cと90 °Cに、それぞれ、 $\beta \rightarrow \gamma$ と $\gamma \rightarrow \alpha$ の相転移による発熱ピークとAEピークが生じる。80 °C以下に見えるAE信号は融解した試料だけに現れ40 °Cまで継続する。 KNO_3 を融解せずに200 °Cまで加熱して冷却したAE-DTA曲線を**Fig.12**に示す。加熱に際して $\alpha \rightarrow \beta$ 転移による吸熱ピークとAE信号が、冷却時に $\beta \rightarrow \gamma$ 転移に相当する発熱ピークとAEピークが認められる。87 ~ 35 °Cの広い温度領域に現れるAE信号は、高温X線回折からも確認されるように $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移によるものであるが、この転移が広温

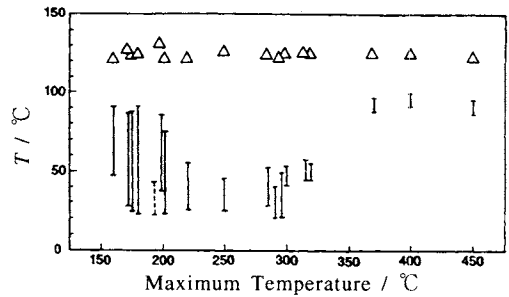


Fig.14 Relationship between the temperature range of the $\gamma \rightarrow \alpha$ transition and the maximum heating temperature (MT). Solid lines indicate the temperature region of the transition. A dashed line shows the temperature range for sample annealed at 195 °C for 1 h. Triangles show the temperature range of the $\beta \rightarrow \gamma$.

度領域でゆっくり進行するためDTAピークは観測できない。

最高加熱温度を300 °Cと200 °Cとし、加熱/冷却プロセスを繰り返した時のAE曲線だけを**Fig.13**に示す。DTA曲線は**Fig.11**と同様な結果なので省略する。3回の加熱/冷却過程でも $\alpha \rightarrow \beta$ 転移温度 (125 ~ 135 °C) と $\beta \rightarrow \gamma$ 転移温度 (125 ~ 115 °C) はほとんど変わらない。しかし、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移は最初300 °Cまで加熱して冷却すると40 °Cで開始し、200 °Cまで加熱/冷却すると75 °Cから始まり、再び、300

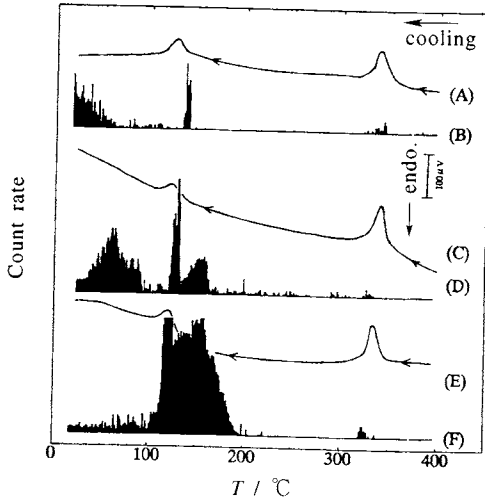


Fig.15 AE-DTA curves obtained on cooling from 400 °C of KNO₃ doped with 0.5, 5 and 15 mol % Rb. (A) and (B), DTA and AE curves at 0.5 mol %; (C) and (D), DTA and AE curves at 5 mol %; (E) and (F), DTA and AE curves at 15 mol %. The sample weight was 200 mg.

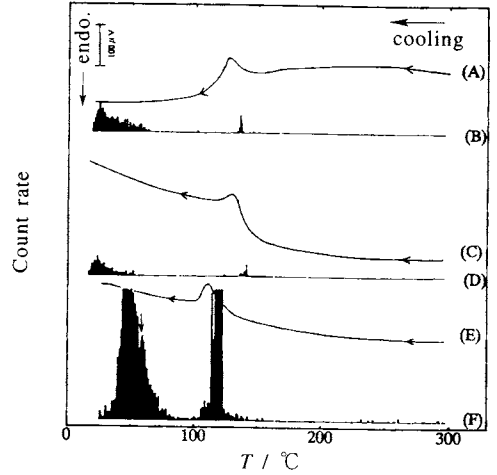


Fig.16 AE-DTA curves obtained on cooling of pure, 0.5 and 15 mol % Rb⁺-doped KNO₃ doped with 0.5, 5 and 15 mol % Rb from 300 °C. (A) and (B), DTA and AE curves for pure sample; (C) and (D), DTA and AE curves at 0.5 mol %; (E) and (F), DTA and AE curves at 15 mol %. An AE sensor was 140 kHz and the sample weight was 200 mg.

℃まで加熱/冷却すると開始温度は40℃に戻る。このように、 $\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma$ 転移は最高加熱温度 (MT) に依存せず、ほぼ、一定の温度領域で起きる。一方、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移の温度領域はMTに依存して変化する。**Fig.14**はMTと $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移温度領域をプロットしたものである。比較として $\beta \rightarrow \gamma$ 転移温度もプロットした。 $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移開始温度はMTの増加と共に95から45~55℃へと低下するが、一度、370℃以上で融解してしまうと約95℃と一定になる。 $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移終了温度はMTの増加と共に次第に増加する。従って、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移温度幅はMTが高くなると狭くなる。なお、195℃で1時間アニールした試料を冷却すると、転移温度開始がアニールしないもの(90℃)と比較して45℃に低下した(点線)。 $\beta \rightarrow \gamma$ 転移はMTに影響されず、ほぼ、一定温度をとる。以上のことから、 $\alpha \rightarrow \beta$ と $\beta \rightarrow \gamma$ 転移開始温度は試料がMTや融解に影響されないが、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移はMTに依存し、200℃以下で冷却すると転移は約90~35℃で起き、200℃以上から冷却すると転移は55~20℃で進むことがAE測定から始めて明らかとなった。このような現象は、c軸方向に成長したKNO₃単結晶の高温顕微鏡観察と α , β , γ -相の結晶構造の相違から説明でき、200℃を境にして結晶のヒーリングに依存することが示された。

3.5.2 Rb-doped KNO₃の相転移²⁵⁾

Fig.15はRbを0.5, 5, 15 mol % ドープしたKNO₃試料を25~400℃の温度範囲で加熱した後冷却した時のAE-

DTA曲線である。RbがKNO₃へ固溶することは格子定数の測定から確認した。加熱によるAE-DTA曲線は**Fig.12**とほとんど同様な結果を示したので省略した。0.5 mol % ドープした試料の $\beta \rightarrow \gamma$ 転移は純粋なKNO₃と同じ温度(135℃)で開始し、Rb量が増加すると多少低温側へシフトする。この転移より高温側に発生するAE信号は、高温顕微鏡観察から融解後固化した粒子表面でのクラッキングによるものである。Rb量が増加する(15 mol %)と結晶中の歪みが大きくなりクラッキングによる歪み解放が200℃から始まる。 $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移は、0.5 mol % 試料で約60℃から開始し、室温で約3 h 続く。Rb量が増加すると、この転移温度は高温側にシフトし、15 mol % で約100℃となる。

最高加熱温度 (MT) を300℃とした時の0, 0.5, 15 mol % Rbをドープした試料のAE-DTA曲線を**Fig.16**に示す。 $\beta \rightarrow \gamma$ 転移温度は0と0.5 mol % では変化せず、15 mol % ドープで低下しAE信号も大きくなる。融解後固化した試料から発生した転移前の大きなAE信号は観測されない。0.5 mol % 量の試料の $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移は50℃で開始し、室温でも5 h 継続する。15 mol % では、約60℃で開始し約20℃で終了するが、このことは高温顕微鏡からも裏付けられた。この転移前に発生するAE (矢印) は試料表面でのクラッキングによるものである。

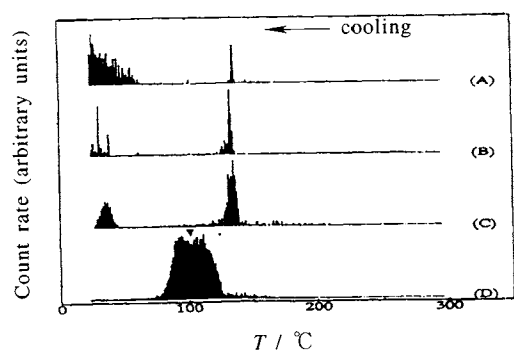


Fig.17 AE curves of the Na⁺-doped KNO₃ on cooling from 300 to 25 °C. (A) pure sample, (B) 0.5 mol %, (C) 1 mol %, (D) 5 mol %.

3.5.3 Na-doped KNO₃の相転移²⁶⁾

Fig.17はNaを0.5, 1, 5 mol % 固溶したKNO₃粉末試料を300 °Cから冷却した時のAE曲線である。DTA曲線は省略した。0.5と1.0 mol %では、 $\beta \rightarrow \gamma$ 転移開始温度は純粋なものと同様だが、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移は60 °Cから40 °Cに低下し、室温でもAE発生は数時間継続する。5 mol % ドープすると、125 ~ 75 °Cの温度範囲に大きなAE信号が現れる。事象総数曲線から、この信号は2つの信号群から成り、100 °C (▲印) より高温では粒子のクラッキング、低温では $\beta \rightarrow \gamma$ 転移によるものである。しかし、室温まで冷却しても $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移は認められない。従って、Na⁺イオンを5 mol % ドープするとKNO₃は強誘電体である γ 相が準安定化することが明らかとなった。この準安定化はNa⁺イオンサイズ (9.9 nm) がK⁺イオン (13.8 nm) より小さいためKNO₃結晶が内部圧縮を受けたためと考えている。

4. まとめ

AE測定を熱分析に応用したAE-DTA同時測定装置を自作し、様々な無機塩粉体の脱水、熱分解、相転移を追跡した結果を述べた。AE信号の発生はDTAで検出される構造相転移、融解、凝固、脱水、分解反応などの熱変化によく対応しており、熱分析のひとつの技法として使用できることが示された。すなわち、DTAは熱を測定するのに対してAEは化学反応に伴い発生する音を聞くことになる。本解説で取り上げたKClO₄やNaN₃などの粉末試料の例に見られるように、DTAでは熱変化の認められない温度域にもAE信号の発生が認められ、DTAではひとつのピークとして現れる熱変化が、AE測定では2つ以上のAE信号ピークから成るなど、メカニカルな変化に対しては多くの情報を与える。また、KNO₃の $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移のように転移速度が非常に遅くDTAで熱変化として捉えられない場合も、AE信号を捉

えることで相転移を追跡できることを示した。しかし、AE測定だけからその発生源を突き止めることは困難で、AE測定と他の測定技法との同時測定を行ってその発生源を特定できる。今回はDTAとの同時測定を行ったが、さらに、高温顕微鏡、DSC、熱膨張計などの同時測定も興味あると言える。

AE計測から得られる情報は、1) AE発生率、2) AE事象総数、3) 周波数分布 (frequency distribution) と4) パワースペクトルがある。本解説では主に1) のAE発生率を使った。周波数分布とパワースペクトルは化学反応を分類し、音波発生の原因を探るのに有力なパラメーターとなると考えられ、本解説でも、クラッキングによるAE信号は概して500 kHz以上の高周波数スペクトルをもつことが推察された。しかし、導波管の材質・サイズやセンサーの種類などにより影響されるため、AE測定から実際のAE波を再現することは難しい。この点が解決されると、発生の本質を探ることが可能となり、上記の化学反応を定量的に取り扱うこともできる。今後は、より多くの物質のAE測定を集積とAE信号の分析を行い熱分析に有用な情報とするための検討が必要である。

文 献

- 1) 大津政康編, “アコースティック・エミッションの特性と理論”, 北森出版, p.2 (1998).
- 2) 日本機械学会編, “非破壊計測技術”, 朝倉書店 (1990).
- 3) 尾山守夫他編, “アコースティック・エミッションの基礎と応用”, コロナ社, p.131 (1976).
- 4) J. Kwarciak, Z. Lekston, and H. Morawiet, *J. Mat. Sci.* **22**, 2341 (1987).
- 5) A. Galesk, L. Koenczoel, E. Piorkowska, and E. Baer, *Nature* **325**, 40 (1987).
- 6) A. S. Khanna, B. B. Jha, and Baldevraj, *Oxid. Metals* **21**, 95 (1987).
- 7) W. Pan and H. Gao, *Ferroelectrics* **129**, 119 (1992).
- 8) K. Lonvik, *Thermochim. Acta* **110**, 253 (1987).
- 9) J. L. Halm and K. Lonvik, *J. Therm. Anal.* **25**, 109 (1982).
- 10) K. Lonvik and W. Smykatz-Kloss, *Thermochim. Acta* **72**, 159 (1984).
- 11) D. Betteridge, M. T. Joslin, and T. Lilley, *Anal. Chem.* **53**, 105 (1981).
- 12) T. Sawada, Y. Gohsi, C. Abe, and K. Furuya, *Anal. Chem.* **57**, 366 (1985).
- 13) P. D. Wentzell and A. P. Wada, *Anal. Chem.* **61**, 2638 (1989).
- 14) S. Shimada and R. Furuichi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 2526 (1990).

- 15) 伊藤圭穂, 嶋田志郎, 稲垣道夫, 熱分析 **21**, 2 (1994).
- 16) S. Shimada, *Thermochim. Acta* **196**, 237 (1992).
- 17) S. Shimada, *J. Therm. Anal.* **40**, 1063 (1993).
- 18) 嶋田志郎, 熱分析 **19**, 151 (1992).
- 19) S. Shimada, Y. Katsuda, and R. Furuichi, *Thermochim. Acta* **183**, 365 (1991).
- 20) S. Shimada, Y. Katsuda, R. Furuichi, and M. Inagaki, *Thermochim. Acta* **184**, 91 (1991).
- 21) S. Shimada, *Thermochim. Acta* **253**, 317 (1995).
- 22) S. Shimada, *Thermochim. Acta (Invited Paper)* **200**, 317 (1992).
- 23) S. Shimada, Y. Katsuda, and M. Inagaki, *Thermochim. Acta* **267**, 405 (1995).
- 24) S. Shimada, Y. Katsuda, and M. Inagaki, *J. Phys. Chem.* **97**, 8803 (1993).
- 25) S. Shimada and T. Aoki, *Thermochim. Acta* **282/283**, 323 (1996).
- 26) S. Shimada and T. Aoki, *Chem. Lett.*, p.393 (1996).

要 旨

新しい同時アコースティック・エミッション-DTA測定に対する新しい技法が記述されている。その技法は NaN_3 , alkali perchlorate (MeClO_4 where $\text{Me} = \text{Na, K, Cs}$), CsCl , NH_4Cl , NH_4Br と KNO_3 の脱水, 分解, 相転移の間に生じるメカニカルな事象を計測するのに使用でき, 興味ある結果が報告されている。注目すべきことはDTAで検出できない事象をAEで計測できることである。



嶋田志郎 Shiro Shimada

北海道大学工学部教授,
Faculty of Engineering, Hokkaido Univ.,
TEL. 011-706-6576, FAX. 011-706-6576,
e-mail: shimashi@eng.hokudai.ac.jp
趣味: テニス, 絵画鑑賞