

熱弾性型マルテンサイト変態の熱力学的研究

甲南大学 理学部・中西 典彦*

Thermodynamical Study of the Thermoelastic Martensitic Transformations

Norihiko NAKANISHI

Thermodynamical study of the order-disorder and the thermoelastic martensitic transformations was made in Au-Cu-Zn₄₅ and Au-Ag-Cd_{47.5} pseudobinary alloys, and thermodynamic properties of these alloys were compared with those of ferrous martensite.

Characteristics of phase relations obtained in these alloys are as follows: (1) There exist a disordered bcc phase (β) at higher temperatures, followed by a CsCl-type ordered phase (β_1) and Heusler-type ordered phases, Au₁Cu₁Zn₂ and Au₁Ag₁Cd₂ (H), and finally at lower temperatures a martensite phase holding the CsCl- or Heusler-type atomic arrangement, depending upon a different cooling rate from the β phase region. (2) Both the transition temperatures of the H-phase (T_C) and the martensite phase (T_0) exhibit some interesting curves against Cu or Ag content. (3) As a premonitory feature for the martensitic transition, softening of the shear constant $C' = (C_{11} - C_{12})/2$, e.g. $dC'/dT > 0$ is observed above M_s .

The changes in enthalpy (ΔH) and in entropy (ΔS) associated with disordering of the Heusler arrangement and with the martensitic transitions were measured. Also, the driving force at M_s and the elastic strain energy were calculated thermodynamically.

1. はじめに

マルテンサイト変態は、特定の結晶面での特定方向へ原子の shear 運動によって起る相変化であり、析出などに見られる原子の拡散を伴わないので、無拡散変態と呼ばれている。Fe系マルテンサイト変態は昔から鋼の焼入のメカニズムとして親まれてきたが、最近是非鉄合金などにも同種の無拡散変態が多く見出され、Fe系マルテンサイト変態とは異なった特徴を示すものも現われてきた。マルテンサイト変態の特徴として、(i)無拡散のため、両相間に濃度の変化がない。(ii)母相とマルテンサイト相の界面は、無歪で無回転の晶へき面と呼ばれる。(iii)両相間に特定の格子方位関係が存在する。(iv)最近の研究では、マルテンサイトの核形成と密接に関係して前駆症状が見出され、いろいろと討論されている。⁽¹⁾ などであるが、ここでは簡単な熱力学的取扱からマルテンサイト変態を眺め、本変態の物理化学的側面を明らかにしたいと思う。

2. マルテンサイト変態の熱力学

一般に一次の相転移における自由エネルギー変化は次

* 甲南大学教授

式によって表わされる。⁽²⁾ (Fig.1を参照)

$$F^{\gamma} - F^{\alpha} = \Delta F^{\alpha \rightarrow \gamma} \quad \text{cal/mol} \quad (1)$$

ここで、 α' 、 γ はそれぞれマルテンサイト相、母相を表わす、たとえば Fe-A合金で考えると、

$$\Delta F^{\alpha \rightarrow \gamma} = (1-x) \Delta F_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma} + x \Delta F_A^{\alpha \rightarrow \gamma} + \Delta F_M^{\alpha \rightarrow \gamma} \quad \text{cal/mol} \quad (2)$$

ここで、 $\Delta F_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma}$ 、 $\Delta F_A^{\alpha \rightarrow \gamma}$ はそれぞれ α 、 γ 相について純鉄および純成分Aの自由エネルギー差を表わし、また $\Delta F_M^{\alpha \rightarrow \gamma}$ は、混合のエネルギー差を表わす。多くの研究者の試み⁽²⁾があるが、CohenはFe-Ni合金について1000K以下で妥当な実験式として次式を導いた。⁽³⁾

$$F_M^{\alpha} = -x(1-x)[3400 + 0.75T(1 - \ln T)] + RT\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\} \quad \text{cal/mol} \quad (3)$$

$$F_M^{\gamma} = x(1-x)[200 - 0.17T(1 - \ln T)] + RT\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\} \quad \text{cal/mol} \quad (4)$$

$$\Delta F_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma} = 1202 - 2.63 \times 10^{-3} T^2 + 1.54 \times 10^{-6} T^3 \quad \text{cal/mol} \quad (5)$$

$$\Delta F_{Ni}^{\alpha \rightarrow \gamma} = -3700 + 7.09 \times 10^{-4} T^2 + 3.91 \times 10^{-7} T^3 \quad \text{cal/mol} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \therefore F^{\alpha \rightarrow \gamma} = & (1-x)(1202 - 2.63 \times 10^{-3} T^2 + 1.54 \times 10^{-6} T^3) \\ & + x(-3700 + 7.09 \times 10^{-4} T^2 + 3.91 \times 10^{-7} T^3) \\ & + x(1-x)[3600 + 0.58T(1 - \ln T)] \quad \text{cal/mol} \quad (7) \end{aligned}$$

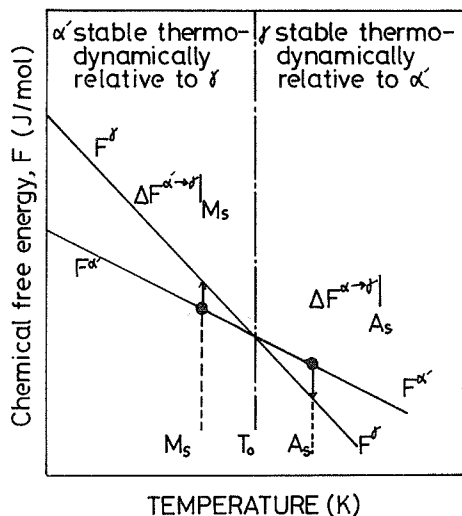


Fig. 1 Schematic representation of $F^{\alpha'}$ and F^{γ} vs. temperature for an iron-base alloy

上式で重要な点は、無拡散変態のために α および γ 相の混合エントロピーからの寄与は相殺されている。この式よりFe-Ni系の化学自由エネルギーの変化を温度に対してプロットするとFig.2の如くなる。この図から M_s 点と A_s 点(冷却、加熱に伴うマルテンサイト変態開始温度)は相当に開いていることがわかる。このことはFig.3において明らかに示されるが、 M_s 、 A_s における $\Delta F^{\alpha \rightarrow \gamma}$ 値は冷却、加熱に伴うマルテンサイト形成のための駆動力を表わすことになる。図中にFe-Cの場合も比較のため示した。 M_s での駆動力は炭素含有量には無関係であるが、Fe-Ni合金ではNi含有量によって、駆動力、 $\Delta F^{\alpha \rightarrow \gamma} = 1.45(T_0 - M_s)$ が変動する。この値はNi: 5~30at%では80~300cal/mol(330~1250J/mol)と大きく、またエントロピー変化、 $\Delta S^{\alpha \rightarrow \gamma} = 1.45\text{cal/mol}\cdot\text{K}$ (6.07J/mol.K)が15~30at%Ni合金で得られる。

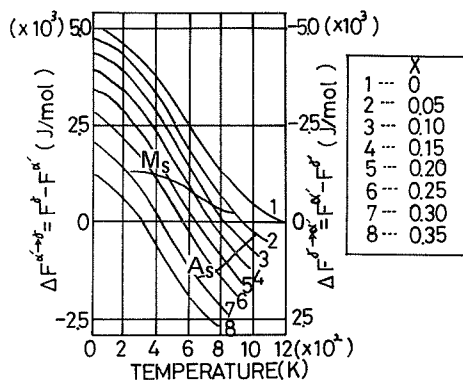


Fig. 2 Chemical free energy change accompanying the martensitic transformation in the Fe-Ni system.

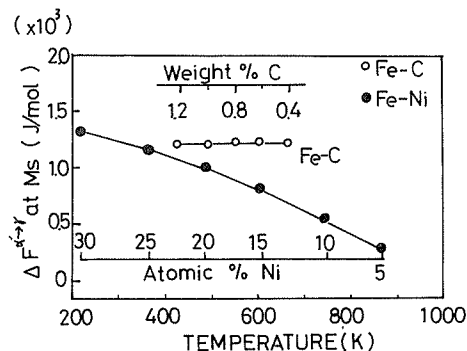


Fig. 3 The effect of temperature (or composition) on the driving force at M_s for Fe-C and Fe-Ni alloys.

Fe系のマルテンサイト変態の特徴は、変態に伴う ΔV も大きく、したがって駆動力が大きくなければならず、このために弾性エネルギーの変化のみでは変態に伴うエネルギーの変化を満足に表現することが出来ない。これをマルテンサイトの成長に伴う自由エネルギー変化で表わすと次のようになる。

$$\Delta F = v \cdot \Delta g_{ch} + v \cdot \Delta g_{el} + S \cdot \sigma + K \cdot \delta \quad (8)$$

上式で、 v は変態した領域の体積、 Δg_{ch} 、 Δg_{el} はそれぞれ化学自由エネルギー変化および弾性エネルギー変化、 σ 、 δ はそれぞれ表面エネルギーおよび塑性変形に必要な仕事を示す。この最後の項に示す塑性変形に必要な仕事は、非可逆的に消散される自由エネルギーの部分で、これがFe系マルテンサイト変態の特徴である。⁽⁴⁾

3. 熱弾性型マルテンサイト変態

Fe-Ni、In-Tl合金や、⁽⁵⁾貴金属をベースとしたいわゆる β 合金あるいは β 電子化合物と呼ばれる合金類に見出されている熱弾性型マルテンサイト変態は、次のような性質を示すことが報告されている。⁽⁶⁾ (i)変態の駆動力が小さい、(ii)shear成分が小さい、(iii)体積変化 ΔV が小さい、(iv)マルテンサイト周囲の母相の弾性限が高い。

つまり、Fe系のマルテンサイトに見られた大きい駆動力は、これらの合金では数カロリーと非常に小さく、したがって変態のヒステリシス($A_s - M_s$)も狭く、たとえばFe-Ni(30at%)では $A_s - M_s \approx 400\text{K}$ もあるが、Au-Cd_{47.5}では $\sim 20\text{K}$ しかない。また変態に伴う ΔV も小さいので、変態時の発熱量も当然小さくなる。(iv)については最近の研究から、⁽⁷⁾ M_s 近傍での母相の弾性異方性が大きいことに特徴がある。Table1にはこれらの関係を比較した。

M_f 、 A_f はそれぞれ冷却、加熱に伴うマルテンサイト変態終了温度を示す。この表はWarlimontら⁽⁸⁾によってまとめられたもので、変態に伴う $\Delta H_{T_0}^{P \rightarrow M}$ (エンタルピー変化)、 $\Delta S^{P \rightarrow M}$ (エントロピー変化)、さらに M_s における $\Delta G_{M_s}^{P \rightarrow M}$ (駆動エネルギー)を示す。

以上の如く、熱弾性型マルテンサイト変態は—その機構は無拡散であり、原子のshear運動であるが—上式(8)

の最後の項、つまり「塑性変形に必要な仕事」を必要としないので、変態に伴う歪はすべて弾性エネルギーの変化によって受止められることになる。したがって試料内の温度差を適当に制御することにより、両相の界面を任意の位置に移動させることが出来る。

Table 1

Typical thermodynamic data of martensitic transformations					
Alloy	$\Delta H_{T_0}^{P \rightarrow M}$ (J/mol)	T_0 (K)	$\Delta S^{P \rightarrow M}$ (J/mol.K)	$\Delta C_{Ms}^{P \rightarrow M}$ (J/mol)	$\Delta T_h = A_f - M_s$ (K)
AuCd	262-410 368-444	330-350 266-363	0.837 ± 0.418 1.26 ± 0.418	8.37 ± 4.18	20
AuCuZn	502-711	0-275	3.14 ± 1.05	16.7 ± 4.18	10-50
CuAl	167-272	300-800	0.335 ± 0.0837	20.9 ± 8.37	40
CuZn	314	0-300	1.05	12.6	48
Ti-alloys				209-251	
Fe-C			5.86	628-1880	
Fe-Ni	2510-2930				200-400
Fe-Cr				293-1460	

4. Au-Cu-Zn, Au-Ag-Cd 擬 2 元合金における熱弾性型マルテンサイト変態の研究⁽⁸⁾

前述の如く、Au、Ag、Cuベースの合金(β 相)は熱弾性型マルテンサイト変態を示すが、相手方のZnやCdの含有量を一定(約50at%)としてAu、Ag、Cu原子間で互いに置換した擬2元合金を作成し、その状態図を求め、そこに出現する種々の相変化、規則-不規則転移やマルテンサイト変態などの熱力学性質をしらべ、併せてこれらの相転移の原因を考察した。Fig.4(a),(b)には、 $Au_{55-x}Cu_xZn_{45}$ および $Au_{52.5-x}Ag_xCd_{47.5}$ 合金の各種変態温度とxの関係を示す。両相に共通して認められる現象は、高温より低温に向って、(i)不規則bcc領域、(ii)CsCl型規則格子、(iii)ホイスラー型規則格子、(iv)マルテンサイト領域が存在することである。しかし両者を比較すれば、マルテンサイト変態温度、 $T_0 = \frac{1}{2}(M_s + A_s)$ 、は複雑な曲線を描き、共に山や谷が存在する。Fig.5には $Au_{55-x}Cu_xZn_{45}$ 合金におけるDTA曲線を4種類の組成について示すが、たとえばAu26at%の場合、三つのピークが現われ、それぞれ高温側より、bcc→CsCl、CsCl→ホイスラー格子、ホイスラー格子→マルテンサイト格子への転移(発熱)に相当する。

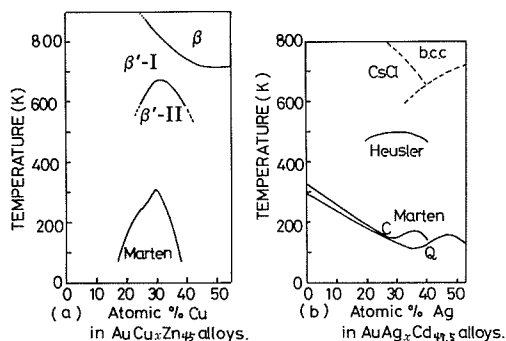


Fig. 4 Phase diagram of the AuCuZn and the AuAgCd alloys.

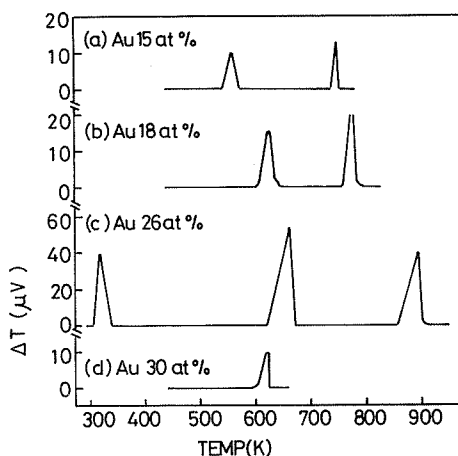


Fig. 5 Differential thermal analysis of the $Au_xCu_{55-x}Zn_{45}$ alloys.

またFig.6(a)には、 $Au_{52.5-x}Ag_xCd_{47.5}$ 合金での ΔH vs. T曲線でホイスラー規則格子の崩壊に伴う吸熱を示す。同図(b)は、それぞれ M_s 、 A_s 点において発生、吸収するマルテンサイト変態時の熱量変化の様子を示す。

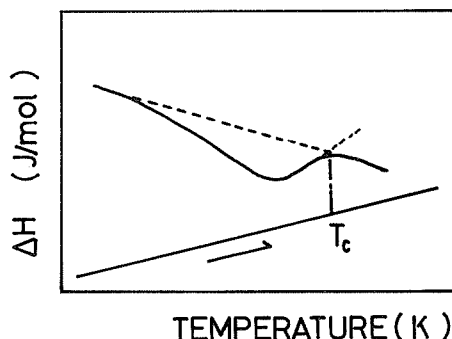


Fig. 6 (a) Disordering reaction

4.1 ホイスラー型規則格子の形成

CsClおよびホイスラー規則転移を熱力学的に取扱うために、Fig.7に示す如くbcc構造を α 、 β 、 γ の副格子点に分ける。したがって完全に A_2BC ホイスラー規則状態では、すべてのA原子は α 格子点、B原子は β 格子点、C原子は γ 格子点に存在する。

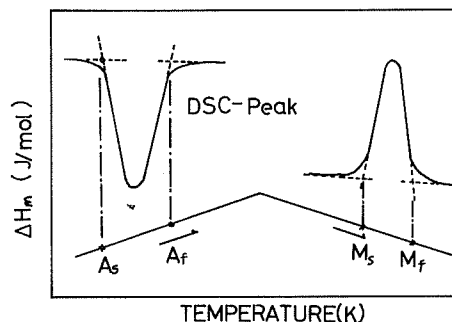


Fig. 6 (b) Thermal changes associated with Martensitic transformation

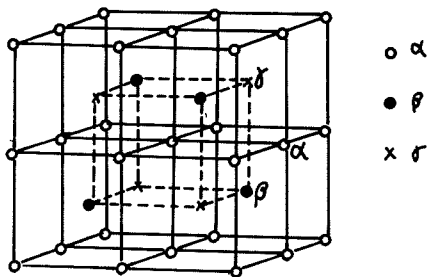


Fig. 7 Lattice points of the Heusler-type ordered structure.

そこで、配列のエントロピーΦは、

$$\Phi = k \ln Z \quad (9)$$

で表われ、このZはα、β、γ格子点に原子を配列させる方法の数であるから、

$$Z = \frac{(\alpha)!}{(A\alpha)!(B\alpha)!(C\alpha)!} \cdot \frac{(\beta)!}{(A\beta)!(B\beta)!(C\beta)!} \cdot \frac{(\gamma)!}{(A\gamma)!(B\gamma)!(C\gamma)!} \quad (10)$$

で与えられる。ここで[α]、[β]、[γ]、および[Aα]、[Bβ]、……はそれぞれα、β、γ格子点の数、およびα格子点上のA原子の数、β格子点上のB原子の数、…を示す。我々はAu-Ag-Cd_{47.5}合金についてこのΦを計算し、熱測定より得られたΔHと比較しよい一致を得た。これをTable 2に示す。

Table 2

Enthalpy and entropy values of the transformations
(Units: J/mol and J/mol·K)

Ag %	Martensitic transformation						Disordering reaction		
	Quenched			Slowly cooled			Slowly cooled		
	ΔHm	ΔH _g *	ΔSm	ΔHm	ΔH _g *	ΔSm	Tc	ΔH	ΔS _{ex} ΔS _{th}
10	189	19.6	0.81	318	12.5	1.23			0.644
20	198	15.5	1.05	203	16.3	1.05	508	747	1.47 1.63
23	139	0.4	0.83	201	11.3	1.15	510	1015	1.99 2.08
26.25	162	1.1	1.06	168	7.5	1.08	506		2.90
28	154	3.7	1.00	176	5.9	1.11	500	870	1.74 2.38
30	184	0.0	1.34	157	15.0	1.05	494	662	1.34 2.00
35	227	0.0	1.91	113		0.66	496	645	1.30 1.33
40	131	0.0	1.02	175	11.3	1.22	492	438	0.89 0.849

$$*\Delta H_g = \Delta H_{\text{heating}} - |\Delta H_{\text{cooling}}|$$

我々はまたBragg-Williams流の原子対による結合エネルギーを仮定して、第2隣接原子間相互作用まで取入れた統計熱力学的計算を行ない、CsClおよびホイスラー規則格子の臨界温度(Tc)を求めたが、紙面の都合上詳細は省略する。¹⁰⁾

ホイスラー格子のTcをFig. 4(a)と(b)で比較してみると、Au₁Ag₁Cd₂では約480K、一方Au₁Cu₁Zn₂の場合は約680Kと、より高温に見出される。この原因はホイスラー格子の第2隣接原子対、Au-AgとAu-Cu対の間に働く結合力の相異によるものと考えられ、定性的には両イオン対間の電気陰性度の差によるものであろう。

4.2 熱弾性型マルテンサイト変態の熱力学的取扱

(a) マルテンサイト変態温度の組成に対する挙動

再びFig. 4(a)、(b)に戻って、Toの挙動について考えてみると、Au-Cu-Zn₄₅₋₄₉合金では、(i)低温で出現するマルテンサイト相はホイスラー原子配列を保っている。(ii)ホイスラーおよびマルテンサイト相は共にホイスラー組成(～25at%Au)において、TcおよびToは最高を示した。(iii)マルテンサイト出現の前駆現象として、shear弾性定数、C'=(C₁₁-C₁₂)/2—これは(110)bcc面で[ITO]方向のshearに対する抵抗に当る—の温度係数dC'/dTは正となり、高温よりMsに向ってソフト化することが観測された。

一方Au-Ag-Cd_{47.5}合金の場合は、(i)CsCl型規則格子のβ₁相から急冷した場合は、CsCl型原子配列を保ってマルテンサイトが出現し、β₁相より徐冷すれば、ホイスラー格子を組み、したがってマルテンサイト相にもホイスラー配列が保持される。(ii)To vs. Ag%の変化は、急冷の場合はToはAg含有量と共に次第に下り、次に約48at% Agで高くなり再び降下する。また徐冷の場合、ToはやはりAg含有量と共に減少し、30at% Ag付近で谷となり、続いて35at% Agでは山を画く。この傾向はRothwarf and Muldower¹⁰⁾の結果と一致している。Ag含有量の多い領域(～50at% Ag)では、徐冷でγ相が出現するため、マルテンサイト相は現れない。(iii)shear弾性定数C'のソフト化はAu-Cu-Zn合金と同様、Ms以上の前駆領域に現われる。

Table 3¹⁰⁾には、Au_{52.5-x}Ag_xCd_{47.5}合金の変態温度、Ms、Mf、As、AfおよびToを示した。Ms-Mf=4～12K、As-Af=4～12K、As-MS=1～8K、|To-MS|≦4Kが認められ、この合金において熱弾性型マルテンサイト変態の性質が現われていることがよくわかる。

Table 3

Martensitic Transformation Temperatures

(K) of Au_{52.5-x}Ag_xCd_{47.5}

Ag %	Heat treatment conditions									
	Quenched					Slowly cooled				
	Ms	Mf	As	Af	To	Ms	Mf	As	Af	To
10	233	224	232	241	233	256	252	259	263	258
20	188	184	190	195	189	193	188	195	199	194
23	163	156	170	174	167	174	169	176	182	175
26.25	152	148	154	159	153	153	146	157	163	155
28	152	146	155	161	154	158	149	157	169	158
30	133	126	141	149	137	151	140	147	159	149
35	117	105	121	127	119	173	161	171	181	172
40	126	118	130	140	128	140	135	147	151	144

Fig. 8には、同じ合金で測定されたマルテンサイト変態に伴うΔHおよびΔSのAg含有量に対する変化を示すが、ΔHの変化はToのそれとよく似ており、したがってΔSはAg含有量に対してほぼ一定となる。本合金の場合はTable. 1のFe系合金と比べ、ΔHは100～300J/mol. またΔSは0.6～2J/mol. Kといずれも小さいことがわかる。Fig 4(a)、(b)に示されたToの複雑な挙動を説明する理論は現在持ち合せていない。これは合金電子論の基本的課題であろう。

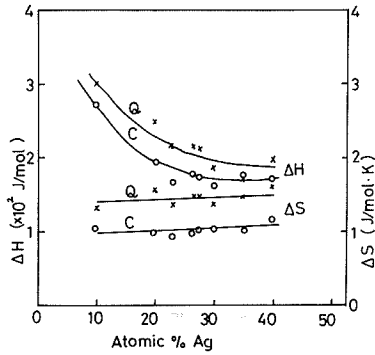


Fig. 8 ΔH and ΔS vs Ag content curves associated with martensitic transformation in $\text{AuAg}_x\text{Cd}_{47.5}$ alloys.

(b) マルテンサイト変態に伴う弾性歪の評価

熱弾性型マルテンサイトの形成に伴う自由エネルギー変化(ΔG)は、OlsonとCohenら⁽¹³⁾によれば半径 r 、厚み C の円板状の一つのマルテンサイト粒子に対して、

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_{ch} + \frac{4}{3}\pi r C^2 A + 2\pi r^2 \sigma \quad (11)$$

と表わされる。ここで Δg_{ch} は単位体積当りの化学自由エネルギー変化、 $A \cdot C/r$ はこの粒子の単位体積当りの弾性歪エネルギー(以後 Δg_{el} と表わす)、 σ は単位面積当りの界面エネルギーである。いまこの粒子が半径方向に成長しており、障害物のためにこの方向の成長が止められた場合、この粒子は厚み C の方向への成長力 ($-\partial \Delta G / \partial C$) によって厚みを増すと考える。したがってこの厚みの増加はこの力が零になると止まる。この条件は駆動力と歪エネルギーのバランスによって次式のように表わされる。

$$\Delta g_{ch} + 2 \Delta g_{el} = 0 \quad (12)$$

ここで Δg_{ch} は、理論的変態温度 To' ($\Delta G=0$) より低温では負であり、 Δg_{el} は常に正である。

いま Mf 点において上式(12)のバランスが成立っていると仮定すると、次の条件が得られる。すなわち

$$\Delta g_{ch} = 0; \quad To' \text{ において成立。}$$

$$\Delta g_{Ms} = \Delta So \cdot (To' - Ms); \quad Ms \text{ における駆動力。} \quad (13)$$

$$\Delta g_{ch} = \Delta So \cdot (To' - Mf); \quad Mf \text{ における駆動力。}$$

ここで ΔSo は To' におけるエントロピー変化で、 $\Delta H/To'$ である (Fig. 9 を参照)。

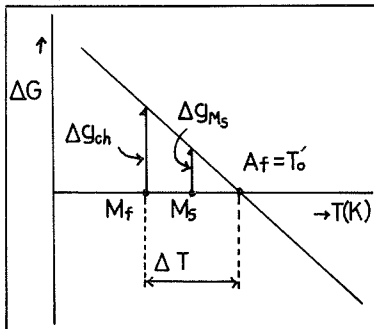


Fig. 9 Relation between the driving energy, Δg_{ch} , and the temperature difference, $\Delta T = A_f - M_f$

この To' でのエンタルピー変化 ΔHo は次のように考える。

$$\Delta Ho = |\Delta H_{cooling}| + \Delta g_{el} \quad (14)$$

ここで $\Delta H_{cooling}$ は、 Ms から Mf 点に至る温度範囲で実際に発生した熱量である。つまり Ms から Mf に至る間にマルテンサイトの形成に伴って試料中に弾性エネルギーが貯えられるが、この弾性エネルギーは逆変態では As から Af 点に至る間に完全に放出されると考える。つまり差引き非可逆的に熱量は残らないわけである。

したがって上式から Mf 点において

$$2 \Delta g_{el} = (|\Delta H_{cooling}| + \Delta g_{el}) \cdot \Delta T / To' \quad (15)$$

が得られ、

$$\Delta g_{el} = (|\Delta H_{cooling}| \cdot \Delta T) / (2 To' - \Delta T); \quad (\Delta T = To' - Mf) \quad (16)$$

となる。しかしこの ΔT は、理論的転移点 To' の位置が定められない限り正確に求められない。そこで $To' \approx Af$ と置いてみると $\Delta T = Af - Mf$ となる。この計算結果は Table. 4 に示されているが、 $\Delta g_{el} = 6 \sim 16 \text{ J/mol}$ が $\text{Au}_{52.5-x}\text{Ag}_x\text{Cd}_{47.5}$ で得られた。この値は $\text{Au}-\text{Cu}-\text{Zn}$ 合金では $31.4 \pm 10.5 \text{ J/mol}$ 、⁽¹⁴⁾ また $\text{Cu}-\text{Zu}$ 合金の弾性エネルギー変化 83.6 J/mol 、⁽¹⁵⁾ などに比べてやや小さい。この原因は To' の不確定性と $\Delta H_{cooling}$ の実測に伴う多少のバラツキなどにもよるが、重要なことは、 $\text{Au}-\text{Ag}-\text{Cd}$ 合金のマルテンサイト変態に伴って、非可逆的な歪エネルギーがほとんど存在しないこと (Table 2 の ΔH が 0 に近いこと) を現わしている点である。事実、 Co の同素変態の場合、⁽¹⁶⁾ $\Delta H_{heating} - |\Delta H_{cooling}| \approx 125 \text{ J/mol}$ が報告されており、この大きい差は格子欠陥、あるいは変態に伴う塑性変形の影響などによるものと考えられる。

Table 4

Ag %	Calculated driving and strain energies. (Units: J/mol).					
	Quenched			Slowly cooled		
	ΔT	Δg_{el}	Δg_{ch}	ΔT	Δg_{el}	Δg_{ch}
10	17	7.1	14.6	12	7.1	15.0
20	11	5.9	12.1	11	5.4	10.9
23	18	7.5	15.0	13	7.5	15.5
26.25	11	5.9	11.7	17	9.2	18.0
28	15	7.5	15.0	20	12.1	24.2
30	23	15.5	30.9	19	10.5	20.9
35	22	10.9	21.3	20	6.3	13.0
40	22	11.3	22.2	16	10.0	20.1

参考文献

- (1) 中西典彦、永沢耿：金属物理セミナー、Vol.3, P.1(1978).
- (2) L.Kaufman and M.Cohen: Progress in Metal physics, Pergamon Press, London, Vol.7, P.165, (1958).
- (3) L.Kaufman and M.Cohen: Trans.AIME 206(1956), 1393.

- (4) 鈴木秀次：金属の物理的性質、日本物理学会編、P.394, (1968).
- (5) Z.S.Basinski and J.W.Christian; Acta Met. 2(1954), 101.
- (6) D.P.Dunne and C.M.Wayman : Met.Trans. 4(1973), 137.
- (7) N.Nakanishi : Trans. JIM 6(1965), 222.
- (8) H.Warlimont, L.Delaey, R.V.Krishnan and H.Tas : J.of Mater.Sci.9(1974), 1545.
- (9) Y.Murakami, H.Asano, N.Nakanishi and S.Kachi : Jap.J.of Appl.physics.6(1967), 1265.
- (10) Y.Murakami, S.Kachi, N.Nakanishi and H.Takehara : Acta Met.19(1971), 97.
- (11) F.Rothwarf and L.Muldawer : J.Appl.phys. 33(1962), 2531.
- (12) N.Nakanishi, M.Takano, H.Morimoto, S.Miura and F.Hori : Scripta Met.12(1978), 79.
- (13) G.B.Olson and M.Cohen : Scripta Met.9(1975), 1247.
- (14) N.Nakanishi, Y.Murakami and S.Kachi : 5(1971), 433.
- (15) P.L.Young and A.Bienenstock : J.Appl.phys. 42(1971), 3008.
- (16) R.Adams and C.Altstetter : Trans.AIME 242(1968), 139.



熱分析における測定条件の選択について

その1 試料の状態と昇温速度

理学電機㈱分析センター・桃田 道彦

1. はじめに

熱分析は試料の温度を変化させながら、試料に起る物理変化や、化学変化をマクロ的に捕える手段として、多くの分野で利用されている。

ところで、この熱分析は測定条件の選択範囲が広く、測定結果が測定条件によって影響を受けることが多い。また、データの利用しやすさも測定条件の選択に左右される。したがって、熱測定から必要な情報を正しく得るためには、まず測定条件の検討と、最適な条件の決定が必要となる。ここでは特に普及しているDTA(differential thermal analysis)、DSC(differential scanning calorimetry)、TG(thermogravimetry)装置を中心に、測定条件の諸要素について述べる。更に、試料の状態と、昇温速度に関する基礎的な注意点や、測定条件の選択方法について具体例を示す。

2. 熱分析の測定結果に影響を与える要素

測定結果に影響を与える測定条件の諸要素を以下に示す。

1.) 試料に関するもの

試料量、粒度、形状、詰め方、試料の熱伝導、比熱。

2.) 昇温速度

速く加熱するか、遅く加熱するか、一定温度で保

持するか。

3.) ふん囲気

ふん囲気ガスの種類（空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、水素、一酸化炭素、炭酸ガス、水蒸気、真空、腐食性ガス、その他）
静止ふん囲気か、動的ふん囲気か、
フローガスの流量、試料との接触の方法、
試料から発生したガスの除去の方法。

4.) 試料容器の材質

試料容器の耐熱性、熱伝導の良否。
試料容器との反応（化学反応、容器の触媒作用、合金の生成）。

5.) 試料容器の種類

マクロ容器、ミクロ容器、オープン容器、
バック容器、網ぶた容器、シール容器。

6.) フルスケールの記録感度

7.) チャートスピード

以上のように、多くの要素を測定条件として検討しなければならない。また、熱分析において統一された測定条件はない。⁽¹⁾測定に当っては、試料の性質と測定目的に応じた工夫を必要とする。以下、それらについて具体的に述べる。

3. 試料に関するもの

3.1 試料量

試料量の多少は、測定結果に次のような影響を与える。