# いまさら聞けないガラス講座

# ガラスの熱分析

秋田大学大学院 工学資源学研究科

菅原 透

## Thermal analysis of Glass

#### Toru Sugawara

Akita University, Graduate School of Engineering and Resource Science

## 1. はじめに

試料の温度をプログラムに従って一定の割合 で変化させながら、その試料の物理的性質の変 化を調べる技法を熱分析と呼ぶ。熱分析は物質 の基礎研究と応用研究だけでなく、測定装置の 自動化により製品の品質管理や工程管理の目的 でも様々な分野で広く利用されており、ガラス 材料においても例外ではない。熱分析が対象と する物性値は多岐にわたるが、ガラスの分野で 特に重要なのはガラス転移領域での比熱や線膨 張の屈曲部分により定義されるガラス転移領域にお けるエンタルピーと体積および比熱と熱膨張率 の変化を中心に、それらの一般的特徴、熱分析 による測定原理と測定例について述べる。

## ガラス転移領域におけるエンタル ピーと体積の変化

図1にガラス転移領域でのエンタルピー (H) とその温度微分である比熱(Cp),体積 (V) とその温度微分をVで割った値である体 膨張率(α=1/V(dV/dT))の温度変化の概念 図を示す。ガラスのHとVが温度の増加で増 加するのは、高温であるほど原子の熱振動にエ ネルギーを要し、平均的な原子間距離も広がる ためである。メルトのHとVの温度変化率は ガラスよりも大きい。これらはメルトにおいて は原子の熱振動に加えて構造の変化(網目骨格 の組み替えと原子の結合角、結合距離の変化、 原子の配位状態と配置状態の変化)が生ずるた めに、温度を増加させるためにはより一層のエ ネルギーが必要で、また原子配置の乱雑さの増 加のためにより一層膨張することに対応してい る。

熱分析装置を用いて測定できるのはガラスと メルトの比熱とガラスの線膨張(dL/L)の温 度変化である。dL/Lの温度プロットに対する 傾きから線膨張率( $\beta = 1/L(dL/dT)$ )が求ま り、ガラスのような等方的な物質ではその3倍 が体膨張率である( $\alpha = 3\beta$ )。HとVの温度変 化は測定された Cp と  $\alpha$  を温度で積分すること で求まる。

ガラス転移領域における H および V は, そ れらの緩和(メルトの構造変化)の速度と冷却 速度の兼合いで決まり,より速い冷却により形 成されたガラスほど大きな H および V を示す (図1)。これは冷却速度が速ければメルトが平 衡構造になるよりも先に構造が凍結されてしま うためである。このときの構造凍結温度はメル

<sup>〒010-8502</sup> 秋田県秋田市手形学園町1-1 TEL 018-889-2757 FAX 018-837-0409 E-mail:toru@gipc.akita-u.ac.jp

トのH又はVの低温外挿とガラスのそれらの 高温外挿の交点の温度(Tf-1およびTf-2)に 相当すると見なせる。この温度のことをガラス の仮想温度(fictive temperature, Tf)と呼び, 冷却が速いほど仮想温度はより高くなる(Tf-1>Tf-2)<sup>1).2)</sup>。図1に示されるように,ガラス の仮想温度は冷却時のCpまたはαがガラスと メルトの中間的な値にあるときの温度におよそ 等しい。Moynihan et al.<sup>2</sup>によれば,冷却速度 の対数はガラス仮想温度の逆数に比例する:



ここで R は気体定数である。ΔH<sub>a</sub> はガラス転移領域における構造緩和の活性化エンタルピー であり、メルトの粘性流動の活性化エンタル ピー(粘性率の対数と温度の逆数の傾き)にほ ぽ一致する<sup>3).4)</sup>。

徐冷および急冷により形成されたガラスを同 じ速度(Q2)で加熱したときのH, Vおよび Cp, *a*の温度変化の概念図を図2に示す。ガ



図1 冷却によるエンタルピーと体積 (a) および比 熱と体膨張係数 (b) の温度変化



図2 加熱によるエンタルピーと体積 (a) および比 熱と体膨張係数 (b) の温度変化

ラス転移領域において, 徐冷ガラスのエンタル ピーと体積はガラスの仮想温度(Tf-2)を過 ぎてもガラスの値の特徴を残したまま一旦オー バーシュートし, その後急増してメルトの値に 近づく。このオーバーシュートはメルトが平衡 な構造になる時間スケールよりも加熱速度の方 が速いことが原因で生ずる。急冷ガラスを加熱 すると仮想温度に到達する前にガラスの緩和が 生じて, 出発時のガラスのHとVの平衡値よ りもやや低い値を示した後にメルトの値に近づ く。それらの結果, ガラスの加熱時のCpとa においては, HとVのオーバーシュート後の 急増に対応する極大が観察され, また急冷ガラ スの場合にはCpとaのジャンプの手前にそれ らの減少が観察される(図2b)。

同じ冷却速度で徐冷された同一の仮想温度 (Tf-2)を示すガラスを異なる速度,Q1およ びQ2(Q1>Q2)で加熱すると,図2に示す ように昇温速度が速いほどHとVのオーバー シュートが遅れて,Cpとαのジャンプの立ち 上がりと極大値も高温側にシフトする。

比熱測定に基づくガラス転移温度は、ジャン プ前とジャンプ後のそれぞれの値を直線で近似 したときの、それらの交点で定義される(図1 b、2b)。ガラス転移温度は仮想温度と同様に ガラスの冷却速度および加熱速度が速いほどよ り高くなり、昇温測定の場合にはガラスの作成 方法(冷却速度、アニールの有無)の違いで異 なる値となる。

エンタルピーについてのガラスの仮想温度 (Tf) は比熱の測定結果から求めることがで き,図3における斜線aとbの面積が等しく なる温度に相当する。数式では次のようにな る:

$$\int_{T_{f}}^{T_{2}} (C_{p}^{melt} - C_{p}^{glass}) dT = \int_{T_{1}}^{T_{2}} (C_{p}^{meas} - C_{p}^{glass}) dT \qquad (2)$$

ここで*C*<sup>gluss</sup>, *C*<sup>met</sup>, *C*<sup>mes</sup> はそれぞれガラスの 比熱の高温外挿値, メルトの比熱の低温外挿値 およびガラス転移領域で測定された実際の比熱 の変化を表す。



図3 比熱の測定結果に基づく仮想温度の算出方法

### 3. 示差熱分析(DTA)

示差熱分析 (Differential thermal analysis, DTA)は最も単純で簡便な熱分析である。DTA の装置構造の概念図を図4に示す。DTAでは 試料と基準物質 ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を同一の容器に入 れて並べて設置し,電気炉で昇温させながら両 者の温度差 (T<sub>R</sub>-T<sub>s</sub>)を熱電対により測定する。 T<sub>s</sub>の温度は目的試料の測定と同じ昇温速度で 純金属の融点測定に基づき校正される。

試料のエンタルピー変化とDTAで観察され る試料と基準物質との温度差の関係の模式図を 図5に示す。相平衡図上の固相線温度において j点,液相線温度においてh点のエンタルピー を示すある多成分系の組成について考える。こ の組成のガラスを室温(a点)から昇温を開始 すると,試料と基準物質との比熱の差のために わずかな温度差が生ずる。ガラス転移温度(b 点)を過ぎて過冷却メルトになると試料の比熱 が増加するため温度差はやや大きくなる。結晶 化するとエンタルピーが減少するため発熱して ΔT に正のピークが生じ(c-e点),さらに温 度が増加して融解が始まるとエンタルピーを増 加させる必要があるため吸熱してΔT に負の ピークが生ずる(f-h点)。この吸熱部分のピー



図4 示差熱分析装置 (DTA)の概念図. R,基準物 質;S,測定試料;T<sub>R</sub>,基準試料の熱電対; T<sub>S</sub>,測定試料の熱電対;T<sub>C</sub>,電気炉の制御熱 電対;F,電気炉;H,試料ホルダー

ク面積と熱量変化の関係を標準試料を用いて校 正しておけば、試料の融解熱が求まる。ソーダ 石灰ガラスのように徐冷をしても結晶化しにく いガラスの場合には、DTAにより昇温測定を してもガラス転移に伴うわずかな温度差の変化 が観察されるだけで吸熱・発熱のピークは生じ ない(図5の点線)。

図 6 a は Li<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 組成のガラス試料を様々な 昇温速度で加熱したときの DTA 測定の結果を 示す<sup>5)</sup>。結晶化に伴うピーク温度は加熱速度が 遅いほど低温側にシフトする。また加熱速度が 同一であるとき、アニールしていないガラスは したガラスと比較して結晶化によるピーク温度 が高温側にシフトする。このことはアニールに より結晶核の数が増えて、再加熱時に結晶化が 促進されることを示している。結晶化による発 熱ピークの温度 (T<sub>p</sub>) と冷却速度 ( $\phi$ ) の関係 は、次に示す Kissinger の式で表すことができ る<sup>6)</sup>:



図5 試料のエンタルピー変化と DTA 測定において 観察される温度差の模式図

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{RA}{E}\right) - \frac{R}{RT_p}$$
(3)

ここで R は気体定数, A は経験的定数, E は 結晶化反応の活性化エンタルピーを表す。図 6 b に図 6 a の結果から得られた  $\ln(\phi/T_p^2)$ と T<sub>p</sub> の逆数の関係を示す。このプロットの傾きから E の値が求まる。

図6に示されるように,DTA は結晶化のよ うなエンタルピーの不連続や急激な変化を伴う 反応の検出には向いているものの,ガラス転移 のようにエンタルピーが連続し,比熱が不連続 になる相転移(二次相転移)については小さな 変化しかみられない。そのため,ガラス転移領 域での熱的な変化を調べる目的では次に述べる 示差走査熱量測定の方が向いている。



### 4. 示差走查熱測定(DSC)

示差走査熱量計(Differential scanning calorimeter, DSC)はその構造の違いから熱流束型 と入力補償型の2種類に分けられる(図7)。 熱流束型のDSCはDTAと良く似ているが, 測定試料セル,基準物質セルと熱量検出部が熱 伝導性の良い材質から成るヒートシンクで接続 され,熱抵抗が均一になるように設計されてい る。一方,入力補償型DSCでは各セルの下に 独立のヒーターがあり,測定試料セルと基準物 質セルの温度差を打ち消すように補償ヒーター の電流を調節する。入力補償型はヒートシンク を持たないため高速な昇温と降温が可能な利点 がある。熱流束型と入力補償型で検出される熱 量の精度に大きな差はない。歴史的には入力補 償型が最初のDSCとして開発されたが,現在 ではその後に開発された熱流束型の方が構造が 単純なこともあり普及している。DSCの熱量 検出センサーは測定する温度範囲により異なる



## 熱流束型DSC

入力補償型DSC

図7 熱流束型 DSC と入力補償型 DSC の概念図. R,基準物質;S,測定試料;T<sub>R</sub>,基 準物質の熱流束測定用熱電対;T<sub>5</sub>,測定試料の熱流束測定用熱電対;T<sub>c</sub>,電気炉 の制御熱電対;F,電気炉;K,ヒートシンク;L,補償ヒーター

が、ガラス材料の分析に用いるような最高 1500℃まで対応しているタイプでは白金熱電 対が用いられる。

DSC 測定でも DTA と同様に基準物質と測 定試料を左右に並べて設置し,電気炉で昇温す る。DSC の測定原理は電気炉から試料への熱 流束 (dq<sub>s</sub>/dt,単位は mJ·sec<sup>-1</sup> または mW) が電気炉と測定試料の温度差 (T<sub>E</sub>-T<sub>s</sub>)に比例 するとするニュートンの冷却の法則に基づいて いる ( $dq_s/dt=(T_E-T_s)/R$ ,ここでR は熱抵抗)。 測定試料と基準物質に対する熱流束の差と温度 差,比熱の関係は次式で表すことができる:

$$\frac{dq_s}{dt} - \frac{dq_R}{dt} = -\frac{T_s - T_R}{R} = \frac{(C_p^s - C_p^R)dT_E}{dt}$$
(4)

ここで添字SとRはそれぞれ測定試料と基準 物質を表す。従って、熱流束の差は比熱の差に 比例する(比例係数は昇温速度dT<sub>E</sub>/dt)。DTA では式(4)の温度差( $T_{s}-T_{R}$ )の温度変化を観察 しているのに対して、熱流束型DSCでは一定 の熱抵抗Rを持つヒートシンクと検出器を通 じて温度差(示差起電力)を再現性よく熱流束 に変換できるように工夫されている。また入力 補償型では式(4)の左辺の熱流束を直接測定し ていることになる。

DSC 測定における温度制御の方法と測定さ れる熱流束の時間変化の模式図を図8に示す。 ある温度で一定時間保持した後、一定の昇温速 度で設定温度まで昇温させ、再び温度を保持す る。このとき等温状態で測定される熱流束を結 んだ線(点線)を基線と呼ぶ。基準物質に空の 容器を用いれば、試料セル側に置いた測定試 料,標準試料 (a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),空の容器で測定され る熱流束(図8のa, b, c)の基線からの差は比 熱の大きさに比例する。すなわちaとcの距離 xとbとcの距離yの比は測定試料の比熱 (*C*<sup>*s*</sup><sub>*p*</sub>) と標準試料の比熱(*C*<sup>*s*TD</sup><sub>*p*</sub>)の比に等しい ので  $(x/y = C_p^s / C_p^{STD})$ , 比熱が既知の物質を標 準試料として用いてxとvを測定すれば、測 定試料の比熱が求まる。DSC による比熱の測 定誤差の一般的な大きさは, 室温からガラス転 移温度までが±1%以内、ガラス転移温度より やや上のメルトでは±2%程度である。温度が 700℃ を超えると検出器周辺の熱の移動に輻射



図8 DSC 測定における温度制御の方法と測定試料
(a),標準試料(b),空の容器(c)で観察される
熱流束の関係

の寄与が加わるため、測定の精度は温度が増加 するにつれて低下する。

図9は形成時の冷却速度の異なる3種類の Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>組成のガラスについて熱流束型 DSC により測定された比熱の比較を示す<sup>7)</sup>。通常の ガラスでは比熱が単調に増加した後ジャンプす るが(実線),急冷により得られたガラスでは, 冷却速度が速いほどジャンプの手前でより大き な比熱の減少が生じている(点線)。

DSC 測定における温度走査には、測定温度 範囲の最初から最後まで連続的に昇温する方法 (連続スキャン)の他に、温度範囲を細かく区 切って目的温度に到達するまで図8の等温保持 と昇温を繰り返す方法もあり、ステップスキャ ン法またはステップワイズ法と呼ばれている。 ステップスキャン法では基線の時間変動が短く 済むため、同じDSC装置を用いた連続スキャ ン法と比較して比熱の再現性が向上する<sup>80</sup>。ス テップスキャン法では温度の区切り方を細かく するほど平均的な昇温速度が遅くなるため、図 2aのエンタルピーのオーバーシュートが小さ くなり、ガラスからメルトへ転移する時の比熱 のジャンプには極大が見られないことが多い。

### 5. ガラスの熱膨張測定

ガラスの熱膨張率は押し棒式膨張計(Thermaldilatometer, TD)または熱機械分析装置 (Thermomechanical analyser, TMA)により



図 9 熱流束型 DSC により測定された冷却速度の異なる Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ガラスの比熱の比較<sup>5)</sup>



棒;V. 差動トランス;L. 荷重発生装置

測定することができる。TMA の構造の模式図 を図10に示す。両端面を並行研磨した円柱ま たは角柱形状の測定試料を試料台にセットして 石英ガラス製の押し棒をのせる。電気炉を一定 の速度(5~10℃/min)で昇温させたときの温 度変化に伴う試料の寸法変化を差動トランスで 検出する。TD にプログラムによる応力付加や 引っ張り試験の機能を追加したものがTMA で あり,熱膨張測定の用途としては石英ガラス, 白金,単結晶シリコンなどが用いられる。TD またはTMA を用いたガラスの平均線膨脹係数 の測定方法とガラス転移温度の決定方法は日本 工業規格と ISO により細かく規定されてい る<sup>9-11)</sup>。

図 11 にガラスの線膨張の測定例を示す<sup>11)</sup>。 線膨張測定におけるガラス転移温度は、 $\Delta L/L_0$ の屈曲前後の値を直線近似した線の交点として 定義される。 $\Delta L/L_0$ は Tgを超えてしばらく増 加した後、減少に転ずる。これはガラスの軟化 による変形に起因するものであり、 $\Delta L/L_0$ が極 大を示す温度のことを軟化点 (softening point, Ts) と呼ぶ。ガラスの平均線膨張係数 ( $\beta = 1/$   $L_0(dL/dT))$ は $\Delta L/L_0$ の立ち上がりが生ずる前の $\Delta L/L_0$ の温度変化の傾きから求める。

急冷ガラスでは測定中にガラスの体積緩和が 生じて Tg の手前で ΔL/L<sub>0</sub> の温度変化率が低下 するので、そのような場合にβを求める時に は、AL/L<sub>0</sub>の低下が生ずる温度よりも低温側の データを用いる。図12は溶融状態からの空冷 により作成した模擬放射性廃棄物ガラスを用い て 10℃/min の昇温速度で TMA 測定を繰り返 した結果を示す<sup>12)</sup>。1回目の測定ではTgより 手前で ΔL/L<sub>0</sub>の減少が観察されたが.2回目と 3回目では変化が見られない。このことは1回 目の測定によってガラスの体積緩和が完了した ことを示している。従って、化学組成と熱履歴 がいろいろに異なる試料がある時に組成の差に 起因する線膨張やTgを比べるときは、2回目 以降のデータ同士を比較する必要がある。これ は DSC 測定の場合も同様である。

TD や TMA の測定結果をガラスの室温密度 と組み合わせることで、ガラスの密度の温度変 化と仮想温度におけるガラスの密度(=メルト の密度)を求めることができる。 $\alpha = 1/V(dV/dT)$ を室温 Tr から温度 T まで積分して整理すれば





次式が得られる:

$$V_T = V_{Tr} \exp\left(3\beta \left(T - Tr\right)\right) \approx V_{Tr} \left(1 + 3\beta \left(T - Tr\right)\right) (5)$$

体積を密度 (ρ) に換算すると

$$\rho_T = \rho_{Tr} / \left( 1 + 3\beta \left( T - Tr \right) \right) \tag{6}$$

あるガラスをガラス転移領域内のある温度 T<sub>a</sub> において体積緩和が完了するまでの十分な時間 アニールした後に急冷したとする。このガラス の室温密度をアルキメデス法などで測定し、 TDや TMA により測定された線膨張率ととも に式(6)に代入すれば、Taにおけるガラスの密 度=メルトの密度が求まる。アニール温度 Ta を変化させて同様な測定を繰り返せば、Tg 直 上のメルトの体膨張率も求めることができ る<sup>12</sup>。

## 測定方法の異なるガラス転移温度の 相互比較

DSC 測定により求まるガラスの仮想温度(図 3) とガラス転移温度 (Tg(DSC), 図2b), 線膨 張測定により求めたガラス転移温度(Tg(Dil). 図11)は定義が相互に異なるので値も異なる。 またメルトの粘性流動の観点では Tg は粘性率 が10<sup>12</sup>pa·s になる温度(Tg(12))であると定義 されている。組成の異なる多数のシリケイトガ ラスについて、測定方法の異なる Tgの相互比 較が Sipp and Richet<sup>13)</sup>, Tangeman and Lange<sup>14)</sup> および Yue<sup>7</sup>により報告されている。それらの 結果をまとめたものを図13に示す。ここで、 Sipp and Richet<sup>13)</sup>による DTA 測定の Tg(Tg (DTA))は比熱がジャンプして極大値に到達す るまでの中間の温度と定義されており、一般的 な比熱のTgの定義温度よりも10℃程度高い ため、これを補正した値も示した。図13より

シリケイトガラスの Tg について次のことが言 える。(1) 3~10 K/min の昇温速度での DTA および DSC により求まるガラス転移温度は粘 性率が 10<sup>12</sup>pa・s となる温度に±4℃ 以内で一致 する。(2) DSC または DTA と TMA による Tg は化学組成の違いにより±15℃ 以内の範囲 で差が生ずることがある。(3) エンタルピーの 仮想温度は比熱の Tg に比較してわずかに高い が、その差は 10℃ 未満である。

#### 7. おわりに

最近の熱分析装置は自動化とブラックボック ス化により、測定結果をパソコンで機械的に処 理して目的の数値だけを得ることが多くなっ た。そのため誰にでも簡単に測定ができるよう になった一方で、小さな変化や特異的な挙動に 起因する解析の誤りなどを見逃し易くもなって いる。測定原理をよく理解して生データにも注 意を払うことの重要性は現在も変わらない。本



図13 様々なシリケイトガラスに対する異なる測定法で得られたガラス 転移温度の差の比較.測定誤差は Sipp and Richet<sup>13</sup>が±3℃以 内,それ以外は±2℃以内

稿がその一助になれば幸いである。

ガラス材料の熱分析の方法と測定対象は、こ こで述べた装置や比熱と熱膨張率以外にも様々 なものがある。例えば、ガラスの原料バッチが 溶融して固相が消失するまでの複雑な反応の解 析には DTA を熱天秤と組み合わせた TG-DTA による分析が役に立つ。また、石英ガラ スやゼロ膨張ガラスのような熱膨張率の極めて 小さなガラスに対する精密測定には、マイケル ソン光干渉計方式の高感度膨張計<sup>15)</sup>が有効であ る。熱分析は応用分野が多岐に渡るため、多く の優れた解説書<sup>16)-20)</sup>や解説論文<sup>21)-25)</sup>がある。本 稿では取り上げなかった熱分析の手法・対象や DTA, DSC, TD, TMA の測定方法の詳細につ いては、それらの参考文献を参照していただき たい。

参考文献

- 1) A. Q. Tool, J. Am. Ceram. Soc., 29 (1946) 240.
- C. T. Moynihan, A. J. Easteal and M. A. DeMolt, J. Am. Ceram. Soc., 59 (1976) 12.
- 3) D. B. Dingwell, 1995, Rev. Mineral., 32 (1995) 21.
- 4) C. T. Moynihan, Rev. Mineral., 32 (1995) 1.
- 5) N. Koga, K. Yamaguchi, J. Sestak, J. Therm. Anal.

- Cal., 56 (1999) 755.
- 6) H. E. Kissinger, Anal. Chem., 29 (1957) 1702.
- 7) Y. Z. Yue, J. Non-Cryst. Solids, 354 (2008) 1112.
- 8) 片山眞一郎,石切山一彦,十時 稔,熱測定,13 (1986) 17.
- 9) JIS R 3102 : 1995.
- 10) JIS R 3103–3 : 2001.
- 11) ISO 7884–8 : 1987.
- 12) T. Sugawara, T. Shiono, S. Yoshida, J. Matsuoka, K. Minami and E. Ochi, Phys. Chem. Glasses, in press.
- 13) A. Sipp and P. Richet, J. Non-Cryst. Solids, 298 (2002) 202.
- 14) J. A. Tangeman and R. Lange, Am. Mineral., 86 (2001) 1331.
- 15) 笈川直美, NEW GLASS, 22 (2007) 40.
- 16)神戸博太郎,小澤丈夫,新版熱分析,講談社サイエンティフィック,1992.
- 17)日本熱測定学会編集,熱量測定・熱分析ハンドブ ック,丸善株式会社,1998.
- 18) 日本化学会編集,実験化学講座 6,温度・熱・圧 力,丸善株式会社,2005.
- アルバック理工編集,最新熱測定-基礎から応用まで-,アグネ技術センター,2003.
- 20) 斉藤一弥,森川淳子,分析化学実技シリーズ機器 分析編 13,熱分析,共立出版,2012.
- 21) 神本正行, 高橋義夫, 熱測定, 13 (1986) 9.
- 22) 高橋一好, 金属, 66 (1996) 861.
- 23) 前園明一, 笈川直美, 金属, 67 (1997) 328.
- 24) 前園明一, 軽金属, 51 (2001) 464.
- 25) 山田修史, 熱測定, 29 (2002) 72.