

## <ガラス転移の測定>

**ガラス状態**；液体を結晶化させることなく冷却して、その粘度が固体と同じ程度の大きさに達した非晶質状態あるいは、無定形状態をいう。低温のガラス状態と高温の過冷却状態の間にガラス転移が生じる。ガラス状態では、原子、イオンあるいは分子の配列は長距離秩序を持たず、構造上では液体に似ており、物性にも異方性は見られない。構成粒子の運動は遅く、見かけ上は凍結された状態にある。エンタルピーや比容の温度変化は結晶に類似しており、相互に平行な曲線を与える。高温で粘度が  $10^4$  P程度の温度領域では、ガラス内部での結晶析出(失透)\*が生じやすい。液体状態からガラス状態にするには温度領域を短時間に通過させることが必要である。

(ガラス状態を持つ化合物)

ケイ酸塩ガラス、硫黄、セレン、明礬などの無機化合物、2-メチルペンタン、各種のアルコールなどの有機化合物、遷移金属など

\*液体を冷却すると一定の温度で凝固し結晶となるが、ある種の物は凝固・結晶化が一定の温度で完全に起こらず次第に粘性を増し、ついには固体となる。この様にして生じた非晶質固体を一般にガラスとよんでいる。外見は固体であるが原子の配列が不規則で、粘度が大きいため液体の内部構造を大部分保ったまま冷却固化したものである。

ガラスは等方性非晶質※で、低温では粘度が非常に大きいため実質的には固体の性質を示すものである。その内部構造はX線回折法等によって研究され、原子の配列は結晶に見られる様な規則性は無く、三次元に広がった不規則な編目状であることが定説となっている。

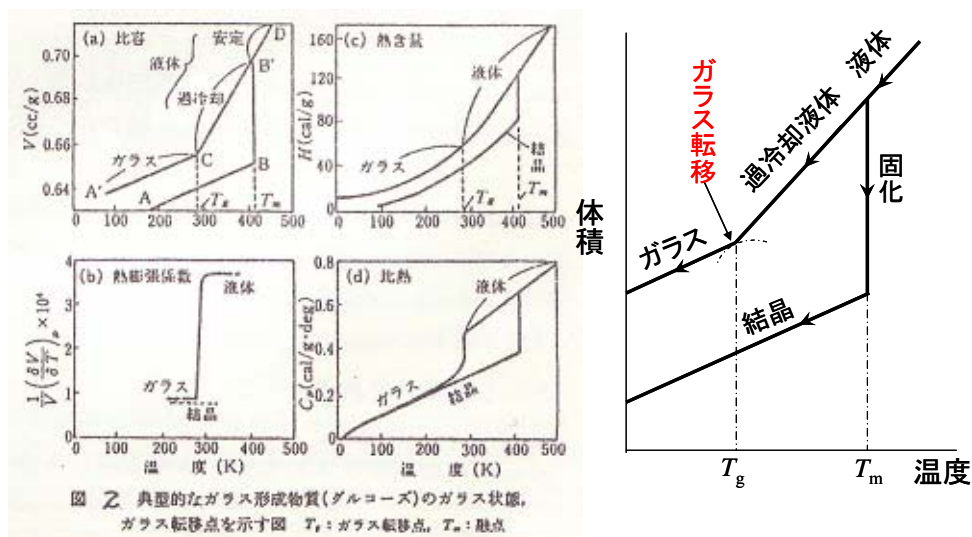
※ 結晶は、成分原子またはイオンの幾何学的な配列が、相当の範囲にわたり規則正しい繰り返しを持ち、方向によって規則的に性質が異なる均質な固体である。(結晶はその晶出あるいは成長の条件によってこの様な規則正しい外形を示さない物も多いが、その内部は規則正しい結晶構造を持っている。) この様な状態の物質を結晶質といい、この様な規則正しい構造が広範囲にまで及んでいない物質を非晶質という。また、物性及び化学性が全ての方向によって異ならない様な物質は、等方性であるという。

\* 構造的に液体を結晶化させずに凍結した状態で、且つ、分子配列は低温の液体構造が保たれている構造。

---

\* 失透：ガラス状態から結晶が析出すること。ガラス状態は準安定態であるが、一般に粘度が極めて高く、結晶核生成速度も結晶成長速度も小さいため、結晶が析出しにくい。これらの条件が全て同時に失透に有利になる失透温度範囲は通常、軟化点に近い高温にあり、粘性率が  $10^4$ ポアズ(P)に相当する部分である。そのような温度範囲が存在しないガラスは、失透が生じにくい。

**ガラス転移**；高温では液体であるガラスなどの物質が温度降下により、ある温度範囲で急激にその粘度を増し、ほとんど流動性を失って非晶質固体になるという変化。この変化は熱平衡としての相転移ではなく、原子または分子のミクロな運動が急激に緩慢になり、凍結状態なるために生じる準安定な非平衡状態である。ガラス転移点の付近では比体積、膨張係数、比熱などは温度変化に対してかなり、顕著な折れ曲がりを示す。



右図は、比体積について示す。 $T_m$ は融点、 $T_g$ はガラス転移温度。液体からゆっくり冷やすと平衡状態として、結晶状態に移るが、急冷すれば過冷却液体の状態を経てガラス状態に転移する。この転移温度は冷却の速さによっていくらか変わる。また、温度を高める場合、液体状態への転移温度は、冷却の場合と同じではない。

<水のガラス転移>

- ・水のガラス転移温度( $T_g$ ) 135 K (Angellらは 165 K付近では)

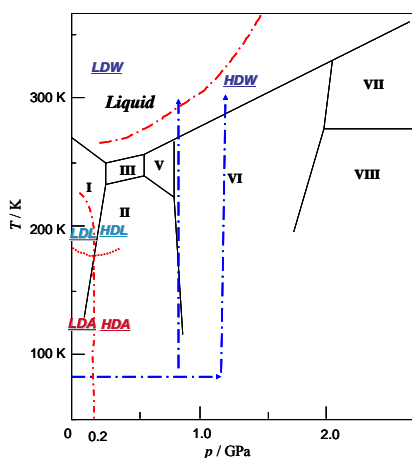


FIG. The phase diagram of H<sub>2</sub>O

アモルファス氷

High density amorphous (HDA)  $d = 1.17 \text{ g/cm}^3$

Low density amorphous (LDA)  $d = 0.94 \text{ g/cm}^3$

Mishima らは 77K において以下の相図の LDA と HDA を見つけた。

中性子回折の実験より

LDAの構造は氷のI<sub>h</sub>に類似 HDAの構造は氷のVI、VII、VIIIに類似

ガラスを温めていくと、ある温度のところ(ガラス転移温度： $T_g$ )で熱膨張係数や熱容量( $C_p$ )が突然変化する。 $T_g$ 以上ではガラスは過冷液体になる。

### <熱容量( $C_p$ ) の測定方法>

熱分析方法→3種類

#### 熱重量測定(Thermogravimetry : TG)

- ・ 試料の熱分解反応の過程の研究—結晶水、脱水量の測定
- ・ 揮発性物質の生成を伴う熱分解や固相反応の研究
- ・ 融点、沸点の決定
- ・ 熱分解や蒸発、昇華を利用した固体混合物の分析

#### 示差走査熱量測定(Differential scanning calorimeter : DSC)

- ・ 比熱、反応熱及び転移熱などの定量
- ・ 結晶化度、純度の測定
- ・ 反応速度、結晶化速度の測定

#### 示差熱分析法(Differential thermal analysis : DTA)

- ・ 結晶転移、二次転移の測定
- ・ 融解、蒸発などの相変化の測定
- ・ 分解、酸化還元、固相反応などの研究

### <示差熱分析法(Differential thermal analysis : DTA)について>

DTA：試料と標準物質との温度の差を測定する方法

\* 基本原理は、試料と標準物質を同一の熱的條件(一定速度で)で加熱、または冷却して、両者の間に生じる温度差( $\Delta T$ )を温度に対して記録をする。 $\Delta T$ の測定には通常、熱電対(Thermocouple)を用いる。また、2つの接点を試料と標準物質のそれぞれに挿入すれば、両者の温度差( $\Delta T$ )に相当する熱起電力が得られる。

- ・ 融解、相転移、蒸発、熱分解 → 吸熱(Endothermic  $-\Delta T$ )側にピーク
- ・ 酸化、熱重合、非晶質の結晶化、結晶歪みの回復  
→ 発熱(Exothermic  $+\Delta T$ )側にピーク

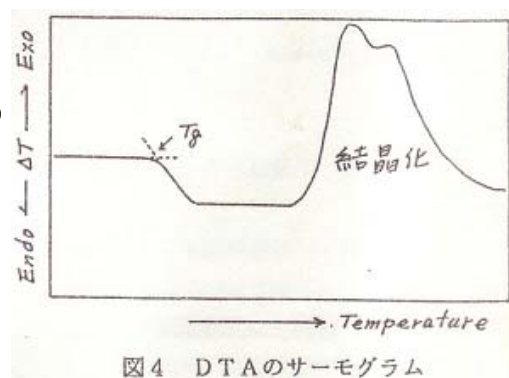
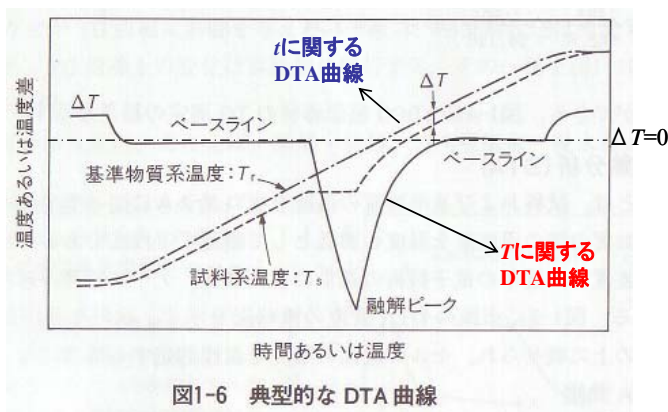


表 1. DTA における発熱と吸熱ピークの起因

現象	吸熱	発熱	現象	吸熱	発熱
物理的原因			化学的原因		
結晶転移	○	○	化学吸着		○
融解	○		析出	○	
気化	○		脱水	○	
昇華	○		分解	○	○
吸着		○	酸化度低下		○
脱着	○		酸化(ガス中)		○
吸収	○		還元(ガス中)	○	
			酸化還元反応	○	○
			固相反応	○	○

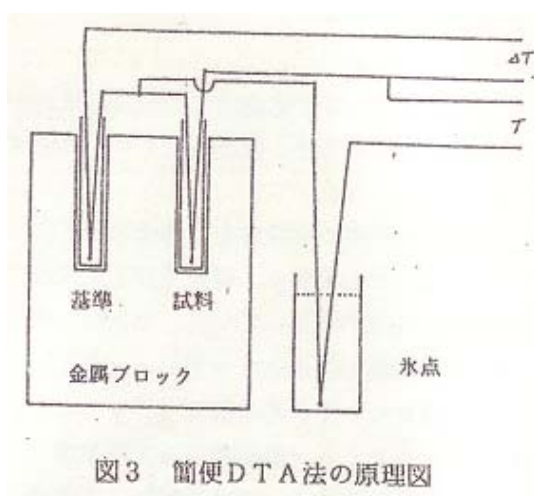
(図 1-6 の説明)

試料と基準物質→一定速度で加熱。

- ・基準物質：熱的に不活性であるため、安定な上昇を続ける。
- ・試料：融解現象など(表 1)が起これば吸熱変化を示し、その時、外部から供給された熱はその反応に消費されるため、温度上昇が止まる。変化が終了すると、周囲の温度との間に大きな温度差( $\Delta T$ )が生じたことになり、多量の熱が入り急激に温度上昇をし、元の状態に戻る。

再び加熱→安定に上昇

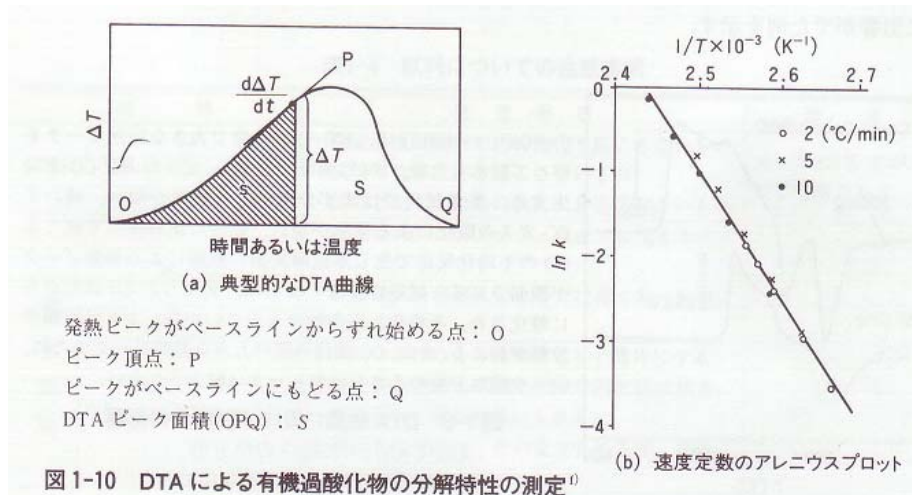
### <DTA の原理>



試料と基準物質は金属ブロック(両者の温度が同じになるように熱伝導性の高いアルミニウムや銅、銀など)の穴の中に同一条件で置かれる。これらに熱電対を挿入する。

## DTA測定からの熱力学量の決定

DTA測定から熱力学量の決定として、熱容量( $C_p$ )の決定を行なうことができる。



### <DTA 曲線に及ぼす諸因子>

DTA 曲線上のピーク形状、位置、面積は

- (1) 試料の量、充填度
- (2) 熱伝導度
- (3) 比熱
- (4) 粒径
- (5) 炉の雰囲気
- (6) 対照物質の種類
- (7) 昇温速度 などの影響を受けやすい。

・ 試料容器の選択として、目標温度が

500°C以下・・・アルミニウム容器

500°C以上・・・白金容器

アルミや白金と反応してしまう場合・・・アルミナ容器

・ 基準物質としては一般的に $\alpha$ -アルミナ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )が使用されている。