

示差走査型熱量計の金属材料工学への一試み

横 田 勝・長 柄 毅 一*

(平成7年10月31日受理)

要 旨

高温型示差走査熱量測定装置を用い、標準物質として亜鉛、アルミニウムおよび銀を用いて装置定数を決定した後、 NbAl_3 金属間化合物の標準生成エンタルピー値を決定した結果、 ΔH_{293} は -46.5 kJ/molとなった。この値はすでに報告されている文献値と比較して最も大きな値となったが、Meschel等が報告した最新の値に比較的近い結果となった。

キーワード

1. 示差走査型熱量計 2. 標準生成エンタルピー 3. 金属間化合物 4. NbAl_3

1 緒 言

材料の物理化学的性質を検討する際に、その材料の熱的諸性質を表現する、例えば化合物ではその生成エンタルピー値など、重要な諸性質がまず明らかにされねばならない。これら材料の熱的性質を明らかにする方法の一つとして示差走査熱量測定法があり、この測定装置を用いて化学反応熱、結晶の転移熱など多くの物理化学的定数を求めることが可能である。そのためには実験に用いる測定装置の特性を十分に把握することが重要である。本研究では標準物質として純亜鉛、純アルミニウムならびに純銀の融解熱を測定し、装置定数を決定した後、金属間化合物である NbAl_3 の生成エンタルピー値を評価した。なお、 NbAl_3 金属間化合物を選んだのは、Nb-Al 2元系金属間化合物の Nb_3Al や NbAl_3 等が超耐熱性構造用材料として次世代の新材料

として期待され、多くの研究機関で競って研究されており、筆者等も粉末冶金の立場からすでにこの研究に着手している。

ところで、筆者等はNb-Al 2元系混合圧粉体の焼結過程を検討した際に、昇温過程において、Alの融解に伴って NbAl_3 が優先的に合成されることを既に明らかにした⁽¹⁾。 NbAl_3 金属間化合物の生成エンタルピーに関する報告は散見するが、今だ信頼し得る結果が得られていないのが実情である。従って、本研究では、先ず示差走査熱量測定装置の信頼し得る装置定数を決定するとともに、これを用いて NbAl_3 の生成エンタルピー値を粉末混合法により測定し、すでに報告されている文献値と比較検討することを目的とした。

2 試料ならびに実験方法

本実験に使用した示差走査熱量測定(DSC)装置はセイコー電子(株)の熱流束型SSC5200-

DSC320であり、最高1500℃、常用1300℃まで測定が可能である。本実験に使用した標準金属としては純Zn、純Alおよび純Agであり、また、NbAl₃金属間化合物の標準生成エンタルピー測定用試料としてのNb粉およびAl粉の純度、粒度分布ならびに2・3の物理的定数をTable 1に示す。

Table 1 Summary of numerical values for materials used for the present experiment.

Materials	Purity (mass%)	Particle distribution (Mesh)	Atomic or molecular weight ⁽²⁾
Bulk Zn	99.999	-----	65.38
Bulk Al	99.999	-----	26.9815
Bulk Ag	99.999	-----	107.868
Powdered Nb	99.9	-200	92.9064
Powdered Al	99.9	-200	26.9815
Powdered NbAl ₃	99.8	-300	173.851

DSC測定に際しては、各試料とも30~70mgまでの範囲内で、0.1mgまで精秤した。試料容器はステンレススチール製(SUS304)である。測定条件は高純度アルゴンガス(純度:99.999mass%)気流中(流量:100cc/min)、10℃/minで1100℃までの加熱中又は一部冷却中における融解熱(凝固熱)または反応熱を測定した。一方、NbAl₃金属間化合物の反応熱の測定においては、純Nbおよび純Al粉末を体積比で1:1となるように配合し、混合した後、成形圧6 t/cm²で一軸圧縮して熱分析用の試料とした。

NbAl₃相の同定ならびに定量分析はX線粉末法(CuKa)による回折結果から求めた。なお、NbAl₃相の定量分析には直線法と内部標準法を併用したが、内部標準物質とその回折線はSi(純度:99.999%,粒度:-300 mesh)および(111)線を採用した。またNbAl₃金属間化合物粉は市販の粉末であり、純度および粒度はTable 1に示す。X線による定量分析にはNbAl₃の(101)回折線を使

用した。

3 実験結果ならびに考察

DSC装置の装置定数を求めるに当たって、そのバックグラウンドを決定する必要がある。そのためには空のSUS304試料容器ならびに中性体容器を装置に装着して測定と同様の条件で加熱し、その結果をバックグラウンドとした。その後、標準物質の純Zn、純Alおよび純AgについてDSC測定を行い、それら金属の融解温度ならびに見かけの融解熱(凝固熱)を測定した。

これらの結果から、先ずZnおよびAgの融解温度を測定することにより温度較正を行った。すなわち、標準物質として純Zn(文献による融点⁽²⁾:415.36℃、これを y_{Zn} とする)および純Ag(文献による融点⁽²⁾:960.7℃、これを y_{Ag} とする)の測定された融点をそれぞれ、 x_{Zn} および x_{Ag} とすると、オフセット値(a)ならびにゲイン値(b)は次式から求められる;

$$a = \frac{y_{Ag} - y_{Zn}}{x_{Ag} - x_{Zn}}(a - x_{In}) + y_{In} \dots\dots\dots (1)$$

$$b = \frac{y_{Ag} - y_{Zn}}{x_{Ag} - x_{Zn}} \times b \dots\dots\dots (2)$$

但し、 a' および b' はそれぞれ測定時のオフセットおよびゲインである。

さらに、純Zn、純Alおよび純Agの融解熱からDSC感度較正を行い装置定数を決定した。

一般に、装置定数 $K(T)$ は温度依存性があるので、これを2次式で近似すると、

$$K(T) = Cx(1 + dT + eT^2) \dots\dots\dots (3)$$

但し、 C : DSCスパンに入力設定されている値(μW)

d および e : 定数でそれぞれの単位は $^{\circ}C^{-1}$ および $^{\circ}C^{-2}$ である。

本実験では反応熱の出現が広い温度範囲に

渡るので、また熱量測定精度を高めるには標準物質を多くする必要があり本実験ではすでに述べたように、純 Zn、純 Al および純 Ag の 3 種類の標準金属を採用した。

今、標準物質 i の装置定数を K_i (μW)、標準物質の融解熱の文献値を $\Delta H_{\text{ref},i}$ (mJ/mg)、計算値を $\Delta H_{\text{cal},i}$ (mJ/mg)、 C' を測定時の DSC スパン値とすると、

$$K_i = \frac{\Delta H_{\text{ref},i}}{\Delta H_{\text{cal},i}} \times C' \dots\dots\dots (4)$$

この関係から純 Zn、純 Al および純 Ag の融解温度 T_i と装置定数 K_i から温度依存性装置定数 $K(T)$ を式(3)に従って解くことによって定数 C 、 d および e が決定され、これらの結果を用いて熱分析装置内蔵のソフトウェアにより修正された装置定数が入力される。

以上の校正された状態での測定例として、まず、純 Ag について室温から 1100°C 間までの範囲内で、10°C/min の加熱、冷却速度で測定した DSC 曲線の一例を Fig. 1 に示す。また、装置定数の校正前と校正後の加熱時における DSC 曲線を Ag の融解温度付近に限定して拡大して Fig. 2 に示す。Ag の他に Zn および Al について得られた校正前後の加熱時における融解温度、融解熱、冷却時における凝固熱、ならびにこれらの文献値をまとめて Table 2 に示す。

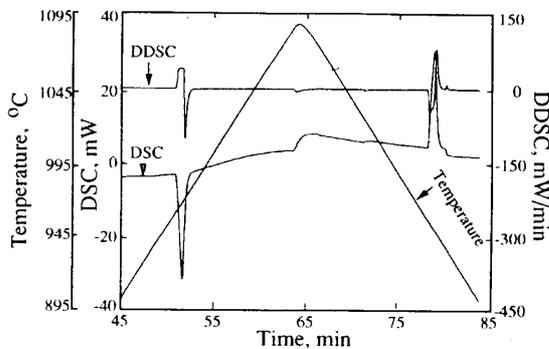


Fig.1 DSC and DDSC curve of pure Ag during heating and cooling process at a rate of 10 °C/min in Ar gas flow.

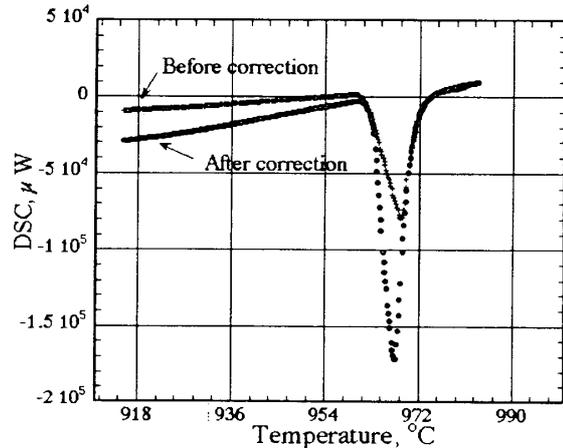


Fig.2 DSC curves of pure Ag, before and after correction of DSC equipment.

Table 2 Numerical values concerned for the present experiment.

Materials	Atomic or molecular weight ⁽²⁾	Melting point (K) ⁽²⁾	Published heat of fusion (kJ/mol) ⁽³⁾	Measured heat of reaction (kJ/mol)	Synthesized NbAl ₃ (mass%)	Corrected heat of reaction of NbAl ₃ (kJ/mol)
Melted Zn	65.38	692.66	7.12 ± 0.05	2.69	-----	
Melted Al	26.9815	933.25	8.40 ± 0.16	3.81	-----	
Melted Ag	107.868	1234	11 ± 0.5	3.12	-----	
Heat treated Nb-Al (1:1)	-----	-----	-----	25.52	50.5	-46.7

以上の結果より、DSC熱分析装置の Ag、Zn ならびに Al に関して測定結果の信頼性が得られたので、これを用いて未知試料としての Nb-Al 系金属間化合物の生成エンタルピー値を測定することにした。

まず、Nb-Al 2 元系混合圧粉体の DSC 分

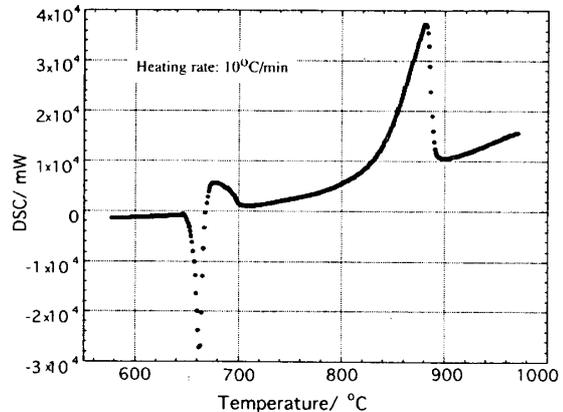


Fig.3 DSC curve of Nb-Al mixed powder compact (mixing ratio; Nb: Al=1.1) during heating up to 1300°C in Ar gas flow.

析を行った結果をFig. 3に示す。加熱中、660℃付近からAlの融解に伴う急激な吸熱反応が現われ、その後直ちに小さな発熱反応を示してから、約800℃で大きな発熱反応を示し、約880℃で定常状態に戻り反応は停止する。以上で述べた2段階の発熱反応に対応する反応相の同定を行うために粉末法によるX線回折実験を行った。その結果をFig. 4(a)に示す。なお、Fig. 4(b), (c)および(d)はそれぞれ、標準物質としてのNbAl₃、未反応のNbおよび内部標準物質としてのSiに関するJCPDS (4)から引用した回折ピークを示す。Fig. 3(a)より純AlはNbと反応して消失していることがわかる。

Nb-Al 2元系合金状態図はFig. 5に示すように、NbAl₃の他にNb₂AlおよびNb₃Alの3種類の金属間化合物が存在する。Fig. 3で示したようなNb-Al 2元系混合圧分体を900℃以上まで加熱した際に合成される金属間化合物の種類を決定するために、Nb-Al系全

の金属間化合物のJCPDS (4)による回折図形の比較をして示したのがFig. 6である。同図ならびにFig. 4で示した結果より、NbAl₃以外の純Nb、純Si、NbAl₂およびNb₃Al金属間化合物に関する回折線を消去するとFig. 4(a)またはFig. 6(a)で回折角度(2θ)が約25°で代表されるように未知試料中にはNbAl₃金属間化合物のみが合成され

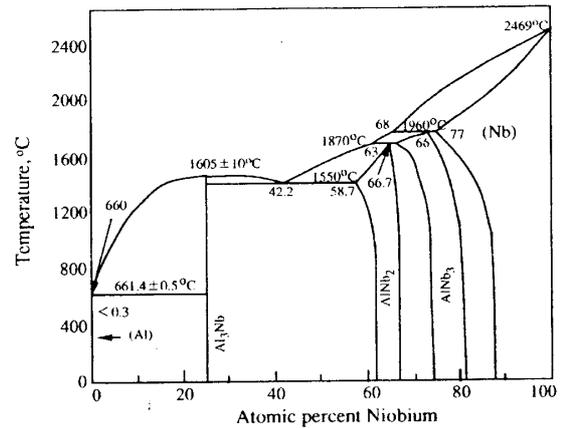


Fig.5 Equilibrium phase diagram of Nb-Al binary alloy system.

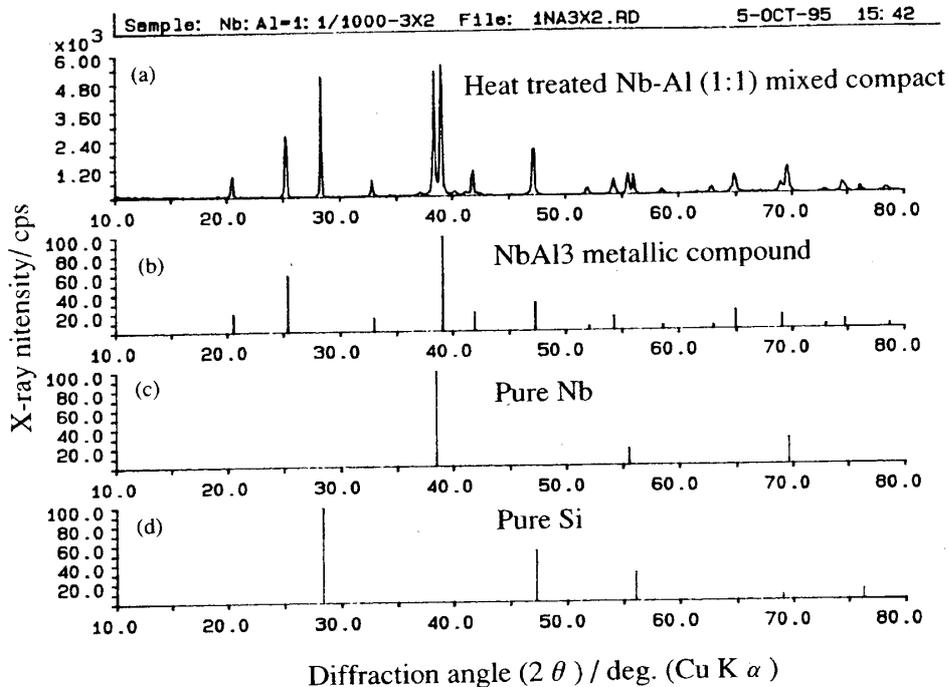


Fig.6 X-ray diffraction patterns of heat treated Nb-Al mixed powder compact (mixing ratio; Nb: Al= 1:1), NbAl₃, NbAl₂ and Nb₃Al metallic compounds (Cu Kα).

ていることが明らかである。すなわち、Fig. 3に示したNb-Al 2元系混合圧粉体を加熱するとAlの融解を契機にNbAl₃のみが優先的に合成されることを示している。なお、Fig. 3で示したように、このようなNbAl₃金属間化合物がAlの融解直後ならびに約800℃の2段階で合成せれるのは次のような原因に基づいていると思われる。すなわち、先ず低温側の小さな発熱反応に対応するNbAl₃は、固体状態で接触していたAl粉とNb粉がAlの融解に際してもこれら粉末の接触面積が拡大せず、その結果NbAl₃の生成量が少なかつたために発熱量が小さいのに対して、その後の加熱により融解したAlがNbの表面をぬらし、NbとAlの接触面積を拡大させ、さらにNb表面の酸化膜を破って急激にNbAl₃を合成しこの段階で大きな発熱反応が観察されたものと推定される。

これら昇温過程における2段階で合成されたNbAl₃の生成量を決定する必要がある。X線を用いた直線法および内部標準法を用いてその定量分析を行った。その結果の一例

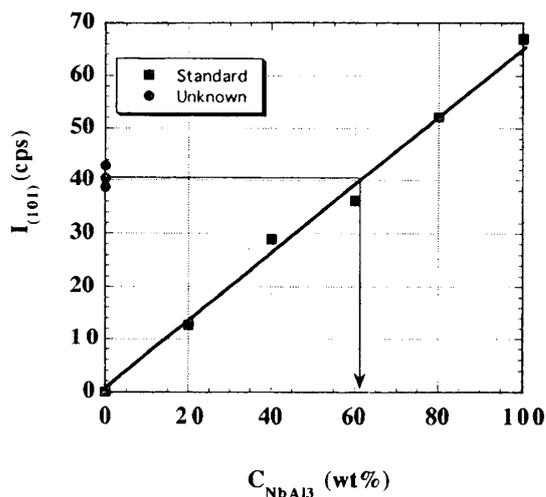


Fig.7 Relation between C_{NbAl_3} and $I_{(101)}$: C_{NbAl_3} represents NbAl₃ concentration and $I_{(101)}$ represent the integrated intensity of $I_{(101)}$ reflection of NbAl₃.

Table 3 Summary of numerical values for the present experiment.

Materials	Measured heat of reaction (kJ/mol)	Synthesized NbAl ₃ (mass%)	Correction factor	Corrected or published heat of reaction of NbAl ₃ (kJ/mol)	References
Nb-Al (1:1)	-25.52	50.5	2.57	-46.7	Present work
				-40.5	(5)
				-33	(6)
				-41.0	(7)
				-36.8	(8)

(直線法)をFig. 7に示す。この検量線を用いて未知試料中のNbAl₃金属間化合物の合成量を算定した結果、Table 3に示すように $62 \pm 0.4 \text{ mass\%}$ となった。表に示した各値から最終の ΔH_{293} は測定された生の発熱量(Measured exothermic value, kJ/mol) x 補正係数/NbAl₃合成比率から算定することができ、その結果NbAl₃の生成エンタルピー値(ΔH_{293})は -46.5 kJ/mol となった。なお、Table 3には他の研究者等によってすでに報告されている文献値を同時に示した⁽⁵⁻⁸⁾。本実験結果と他の文献値の間には大きな相違が見られるが、もっとも報告が新しいS.V. Meschel等(5)およびNeckel等(7)の結果に比較的近い値となったが、これらの相違を検討するには各々の実験精度をどのように高めているか、検討を要するとともに今後更に多くの研究者等による研究報告を待つ必要がある。

3 結 言

高温型示差走査熱量測定装置を用い、標準物質として亜鉛、アルミニウムおよび銀を用いて装置定数を決定した後、NbAl₃金属間化合物の標準生成エンタルピー値を決定した結果、 ΔH_{293} は -46.5 kJ/mol となった。この結果はすでに報告されている文献値に比較してもっとも大きな値となったが、最新のMeschel等およびNeckel等が報告した値に比較的近い結果となった。

文献

- 1) 横田 勝, 野瀬正照, 長柄毅一, 関原正博, 佐治重興: 粉体粉末冶金協会講演概要集 (平成7年秋季大会), P.273.
- 2) 日本金属学会編: 金属データブック, (丸善), (1984), p.1,10.
- 3) International Tables of Selected Constants, 16, Metals, Thermal and Mechanical Data.
- 4) Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
- 5) S.V.Meschel et al: J.Alloys and Compounds, 191(1993),111-116.
- 6) I.Shilo et al: J. Electrochem. Soc., 129(1982), 1608-13.
- 7) A.Neckel et al: Int. Leichtmetalltag 5th Int. Leicht., 95(1969), 72-6.
- 8) G.A. Gelashvili et al: Sov. Powder Metall., Met. Ceram., 14(1975), 732-7, 8(1979),523-5.

Determination of Equipment Factor for the Differential Scanning Calorimeter and Trial Estimate of The Formation Enthalpy of NbAl₃, an Intermetallic Compound

Masaru YOKOTA and Takekazu NAGAE*

(Received October 31, 1995)

ABSTRACT

The Equipment factor of the differential scanning calorimeter was determined by using pure Zn, Al, and Ag as standard materials. And then, standard enthalpy of formation (ΔH_{293}) of NbAl₃ was also estimated at 46.5kJ/mol. This is the largest value in comparison with the ones which have been already published. However, the present value is nearly the same one which has been lately reported by S.V.Meschel et al.

KEY WORDS

Differential scanning calorimetry, Standard enthalpy of formation, Intermetallic compound, NbAl₃

*Toyama Technical Center