

## 2021/6/4 材料計測学7 課題 + 資料 ほか

(1) WebClassの**確認問題7**を解き、  
6/10(木)23:59までに**100点をとってください**(制限回数は10回)。

(2) 熱分析について詳しくまとめたある参考文献を添付します。

(3) 今回と次回の説明用動画です。

動画7(11:49) <https://youtu.be/PU5FWVRPgD0>

動画8(14:13) [https://youtu.be/smb3c\\_n6Bfc](https://youtu.be/smb3c_n6Bfc)

(4) 参考動画です。

(参) <https://www.nims.go.jp/publicity/digital/movie/thermoelectric.html>  
<https://www.youtube.com/watch?v=Tcwls9J0Svg> (日本語あり)

# 材料計測学

①-③: 組織・構造, ④-⑥: 化学組成・結合状態

## ⑦ 熱分析



動画7

マテリアル鎌田

各種材料の基礎研究や製品開発で、**温度変化により材料の特性・機能や効果が変化**することがあるため、**熱物性の解明**が重要  
製品の製造工程においても、条件の最適化のために材料の温度に対する変化の把握が必要

**熱分析** (Thermal Analysis)・・・一定のプログラムに従い、試料を加熱・冷却して、試料に生じる変化を測定

- 温度、3つの計測原理、熱電対
- 熱分析装置: DTA、TG、DSC、TMA



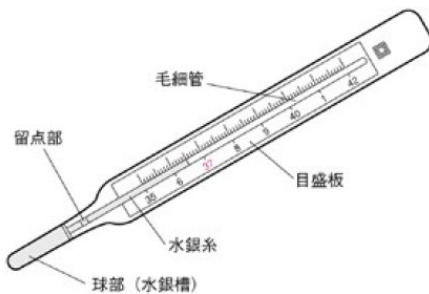
# ●温度と温度計測

SI単位・・・ケルビンK : 水の三重点 273.16K、熱力学より、絶対零度0Kの存在  
セルシウス度(摂氏)°C: 水の氷点0°C(273.15K)、沸点100°C

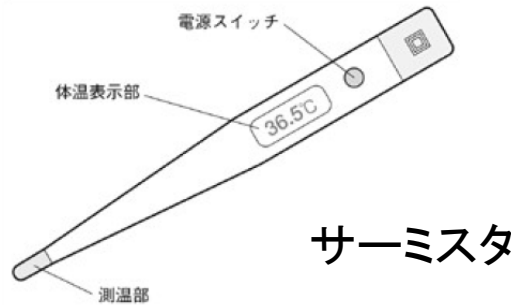
## 計測原理

(1) 物質の膨張・収縮、(2) 電気的性質、(3) 赤外線放射

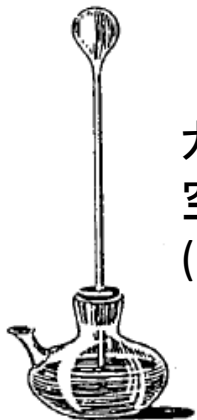
### (1)水銀体温計



### (2)電子体温計



### (3)耳式体温計 放射温度計



ガリレオの  
空気温度計  
(1590年代)



放射率は?  
理想黒体 1  
金属 <0.5  
外部からの  
赤外線の反射

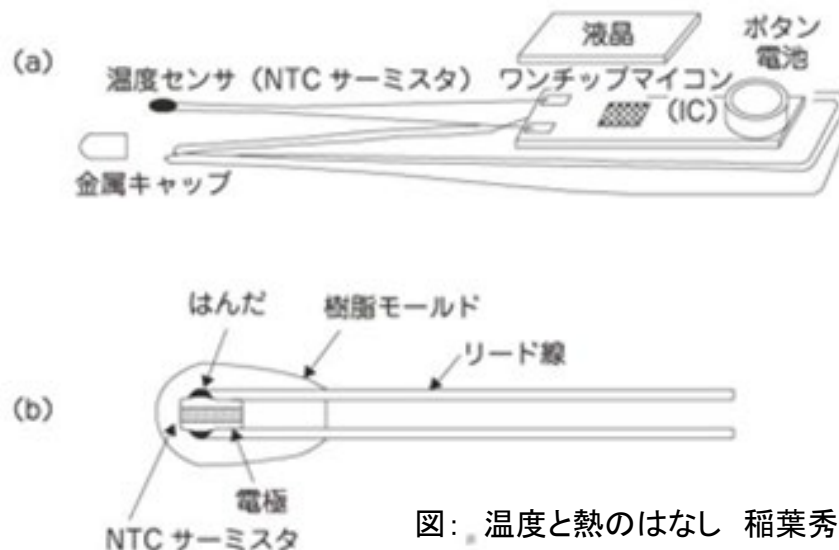


# ●物質の電氣的性質を利用した温度計

## (1) サーミスタ

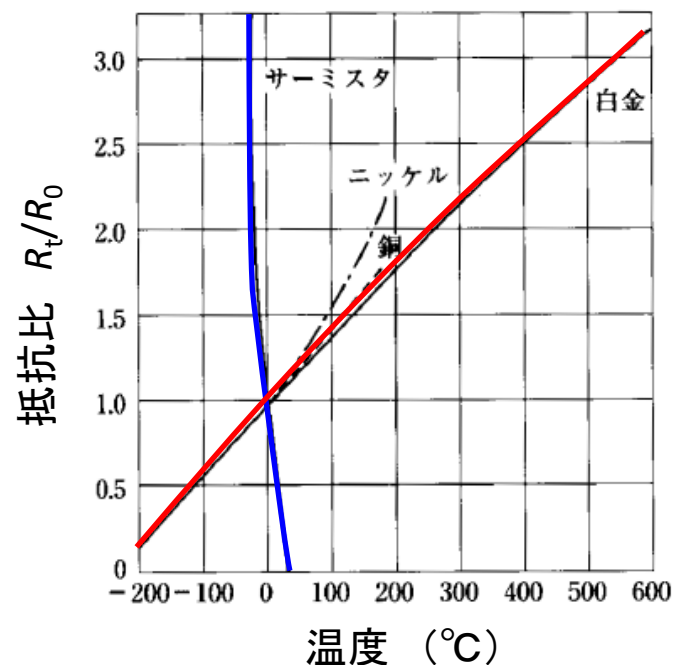
Mn, Fe, Co, Ni, Cuなどの酸化物を  
焼結した複合酸化物セラミックス

NTCサーミスタ(半導体)



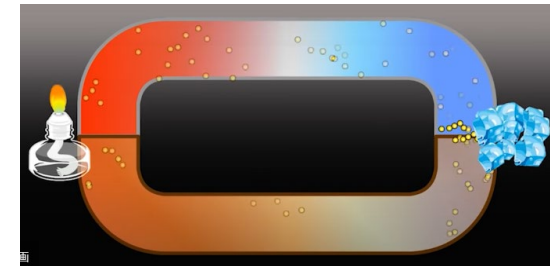
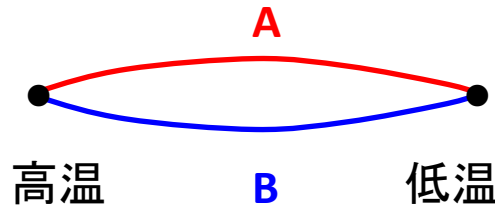
## (2) 白金測温抵抗体 Pt100 (0°Cで100Ω、-200~500°C(850°C))

## (3) 熱電対



# ●温度計測(熱電対)

金属AとBを接合し、  
**両端に温度差**があるとき  
**熱起電力**が発生  
 (ゼーベック効果)

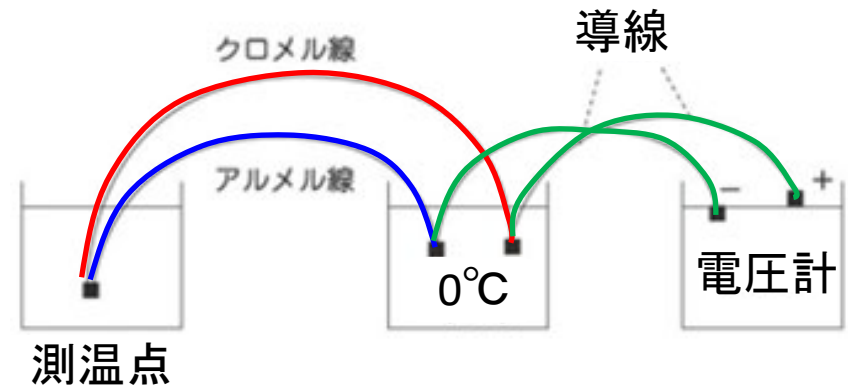


<https://www.nims.go.jp/publicity/digital/movie/thermoelectric.html>

高温部から低温部に熱の流れが生じる

エネルギーを運ぶ担い手の自由電子の運動は高温部でより激しく、低温部に向かって自由電子の流れが生じる

電子密度は高温部:小、低温部:大  
 →正負に帯電して電位差が発生



記号	プラス極	マイナス極	温度範囲(℃)	特徴
K	クロメル Ni90%、Cr10%	アルメル Ni94%、Al3%	-200～800	熱起電力の直線性が良い
T	銅	Cu55%、Ni45% コンスタンタン	-200～300	低温用
R	白金ロジウム合金 (Rh13%)	白金	0～1400	劣化が少ない、高温用
W/Re5-26	W/Re合金 (Re5%)	W/Re合金 (Re 26%)	0～2480	高温用、還元雰囲気で使用

約40μV/℃  
 空气中、広範囲可

約10μV/℃

酸化に注意

# ● 熱分析 学生実験・・・状態図の決定

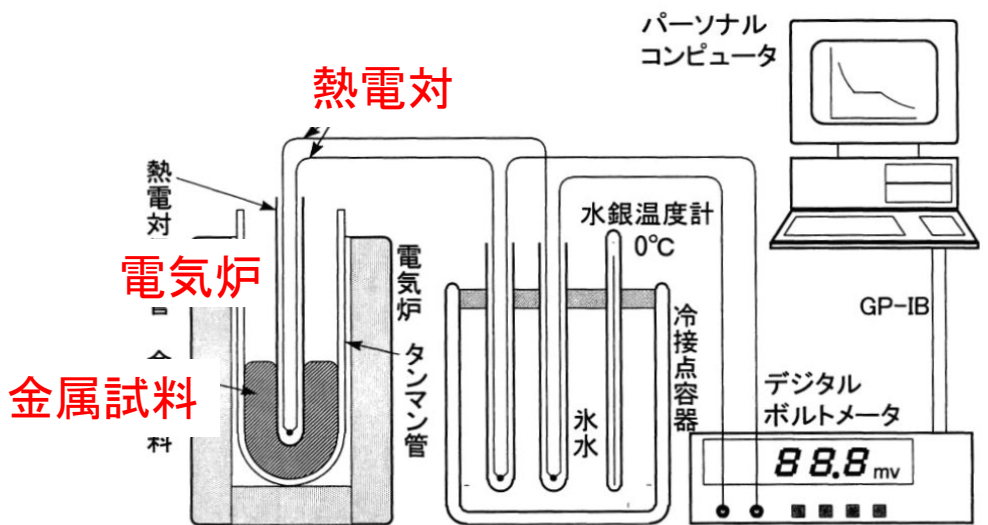
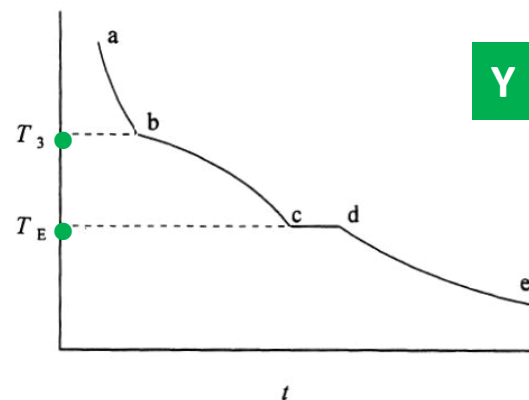
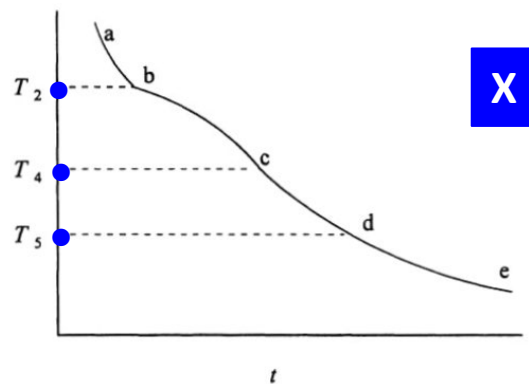
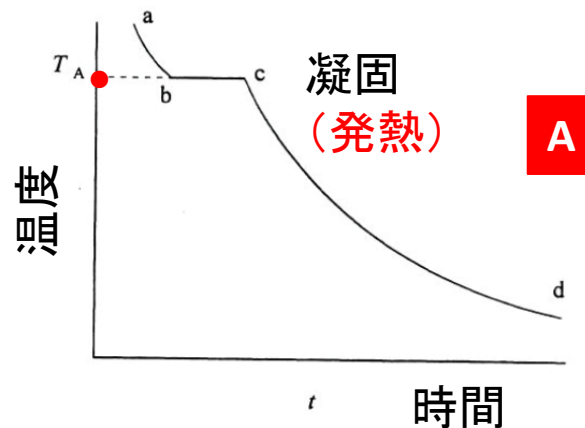
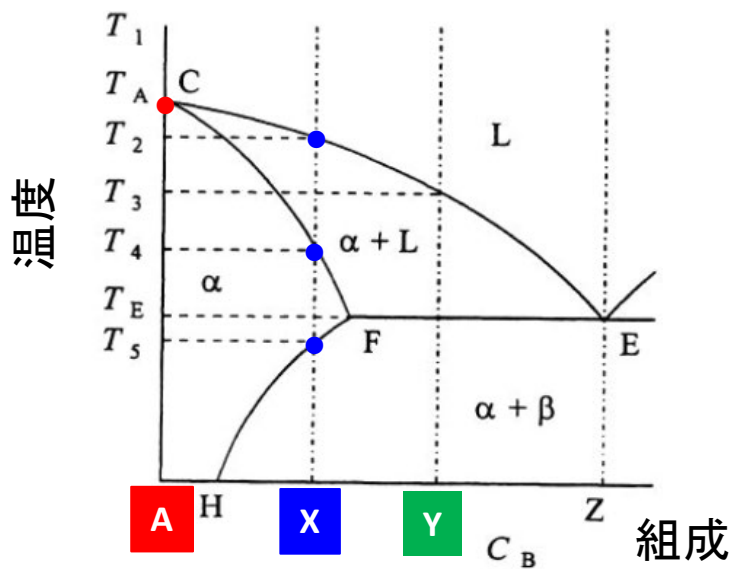


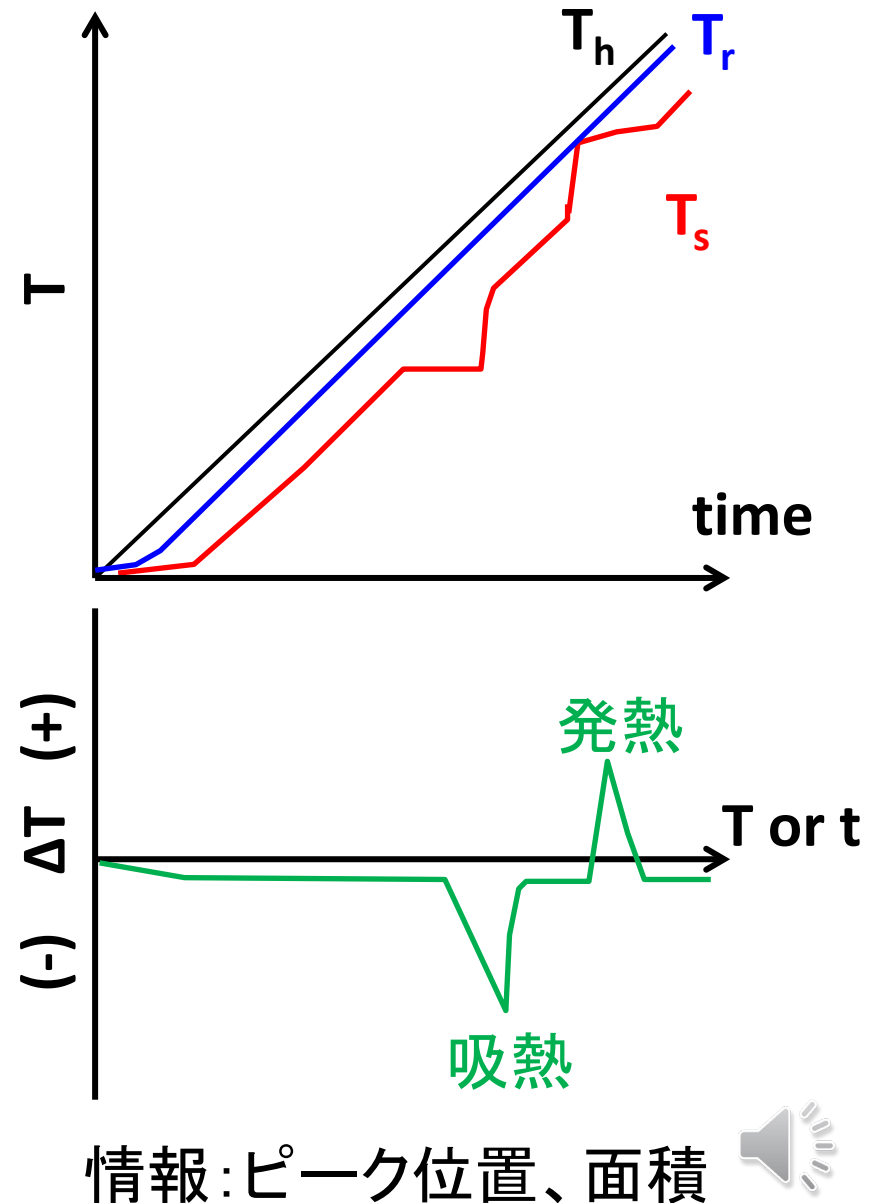
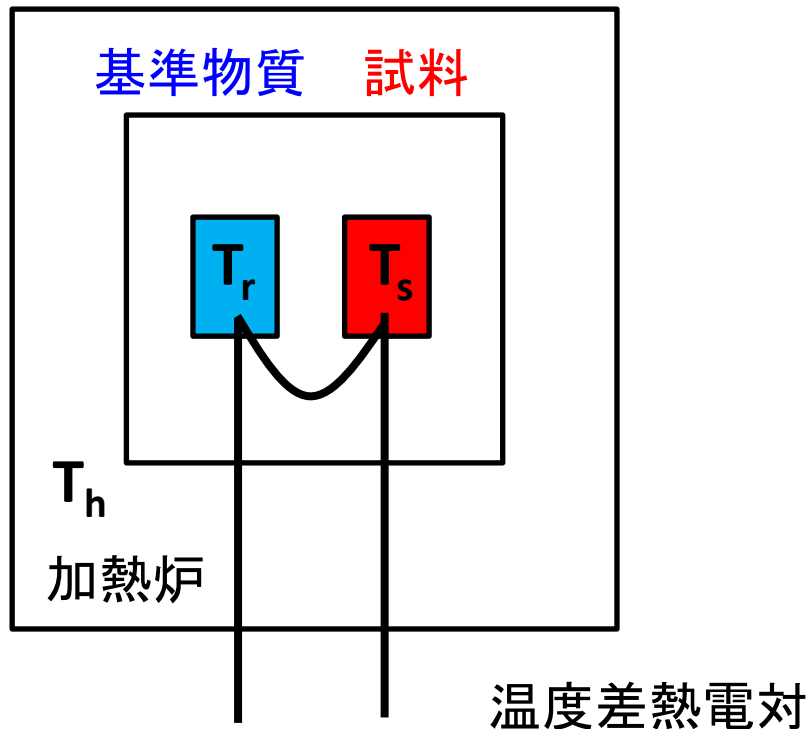
図 7.6 熱分析実験装置

熱起電力



# ●示差熱分析 (DTA:Differential Thermal Analysis)

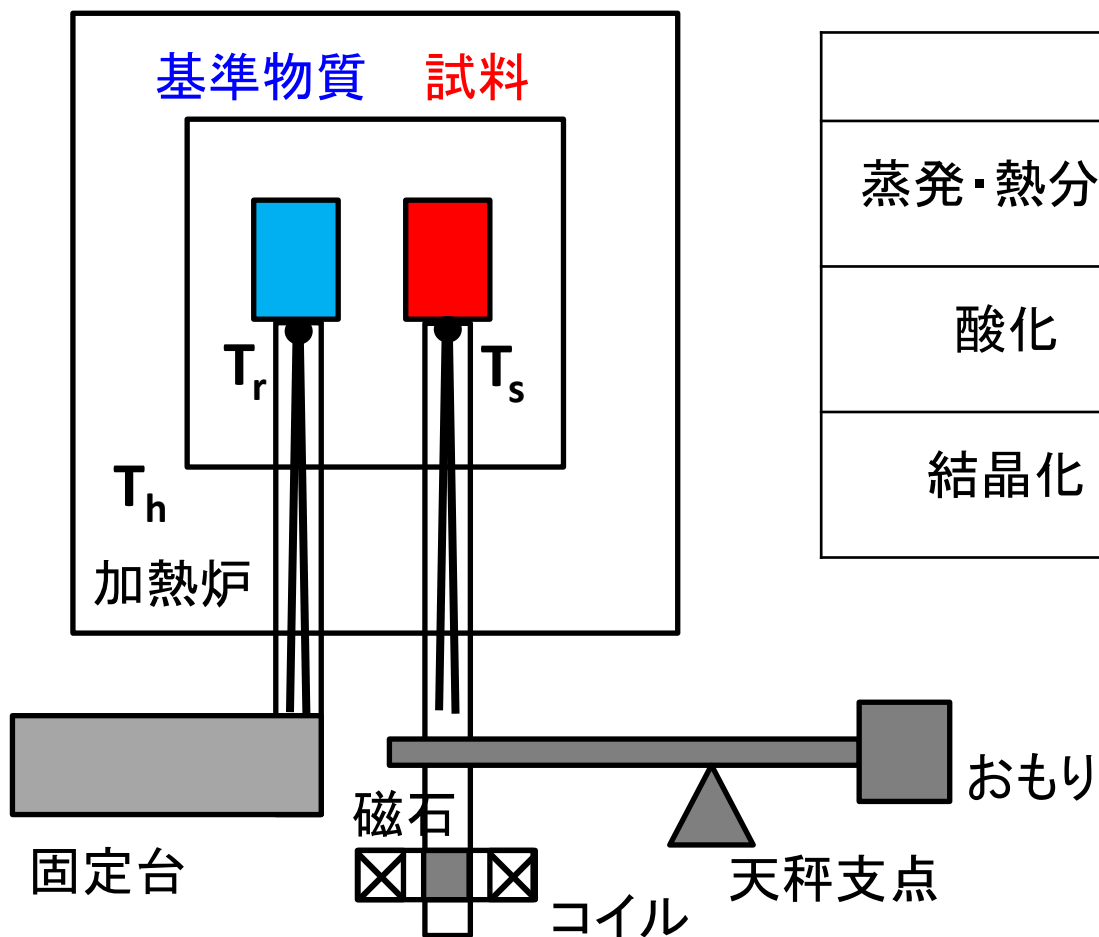
試料と基準物質の温度を一定のプログラムに従って変化させながら、**両物質間の温度差**を温度の関数として測定。



# ●熱重量分析 (TG: Thermogravity)

物質の温度を一定のプログラムに従って変化させながら、その物質の質量を温度の関数として測定。

DTAと組み合わせたもの・・・TG/DTA



	DTA	TG
蒸発・熱分解		
酸化		
結晶化		





# ●示差走査熱量測定

(DSC:Differential Scanning Calorimeter)

試料と基準物質で構成される試料部の温度を一定のプログラムに従って変化させながら、温度変化に伴う試料からの**熱量の出入を測定**

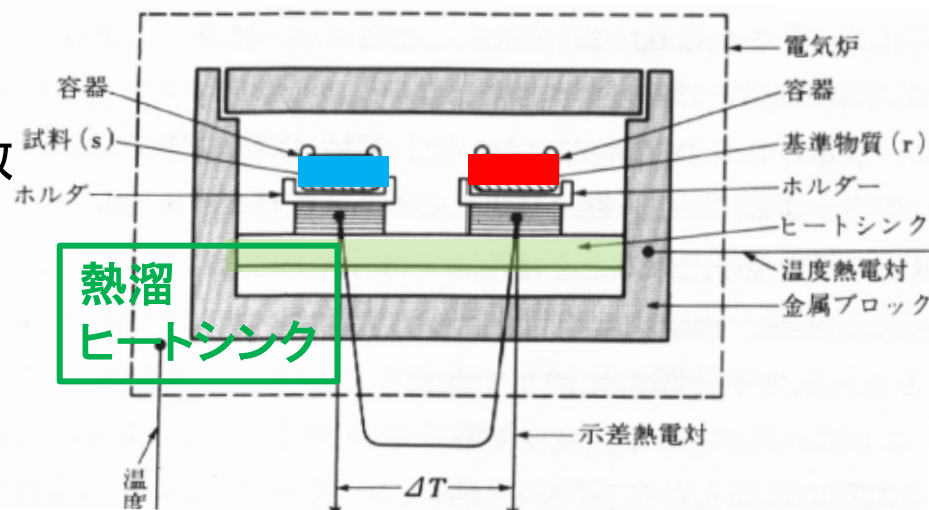
## (1)熱流束型DSC:

試料と基準物質との温度差を、温度の関数として測定

温度差  $\propto$  単位時間あたりの**熱量**の入力差

まえ: 定量DTA

ベースラインの安定度○、レスポンス△

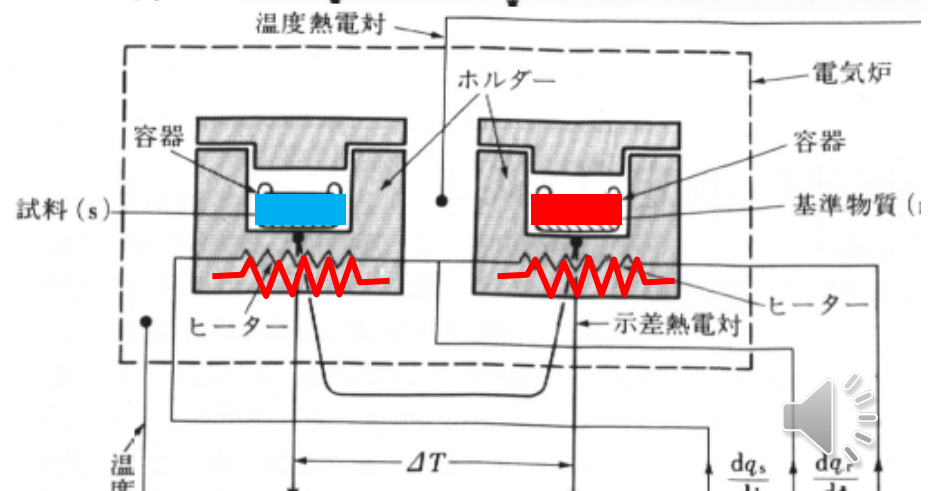


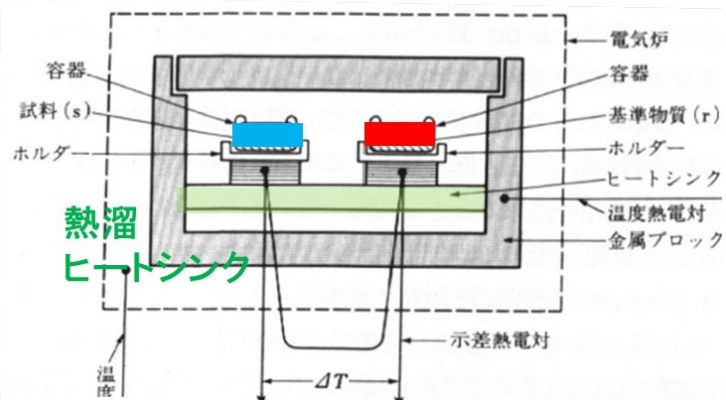
## (2)入力補償型DSC:

試料と基準物質の温度が等しくなるように、両者に加えた単位時間あたりの**熱量**の入力差を、温度の関数として測定。

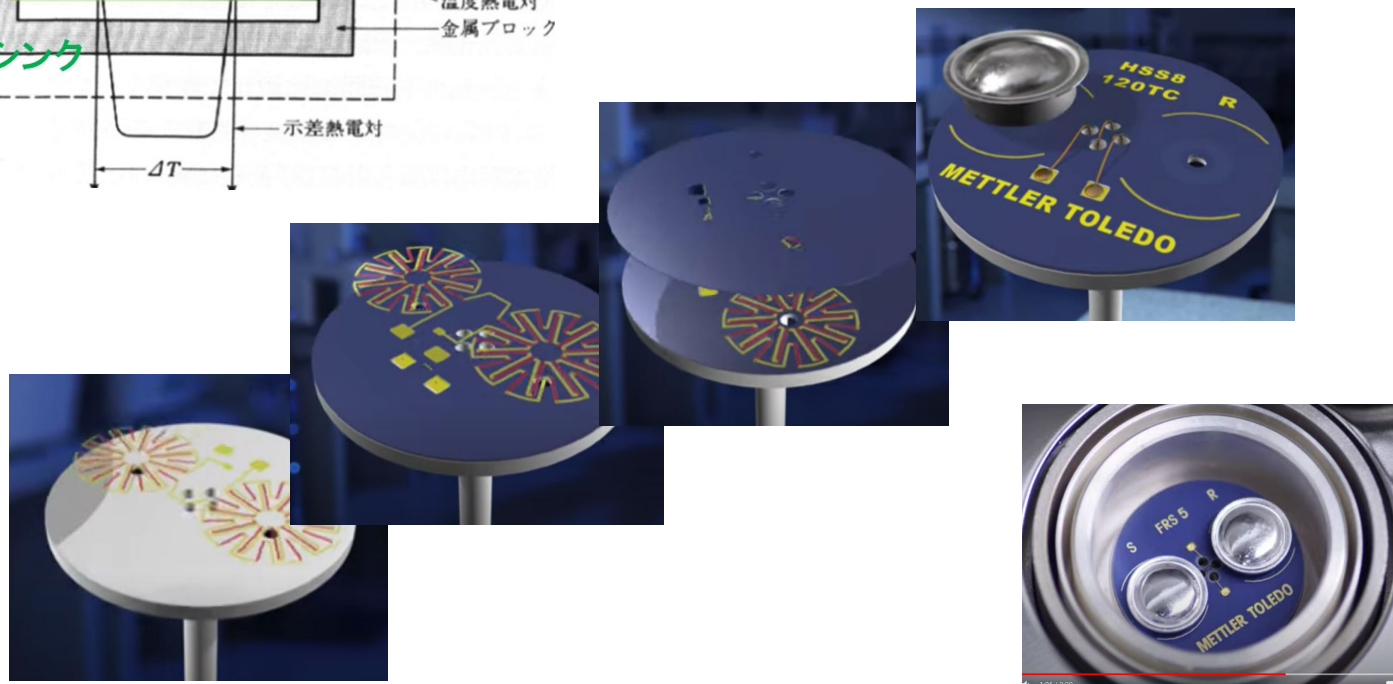
まえ: こちらをDSC

レスポンス○、ベースラインの安定度△





(METTLER TOLEDO社)



複数層構造で120個の熱電対 → 測定感度の向上

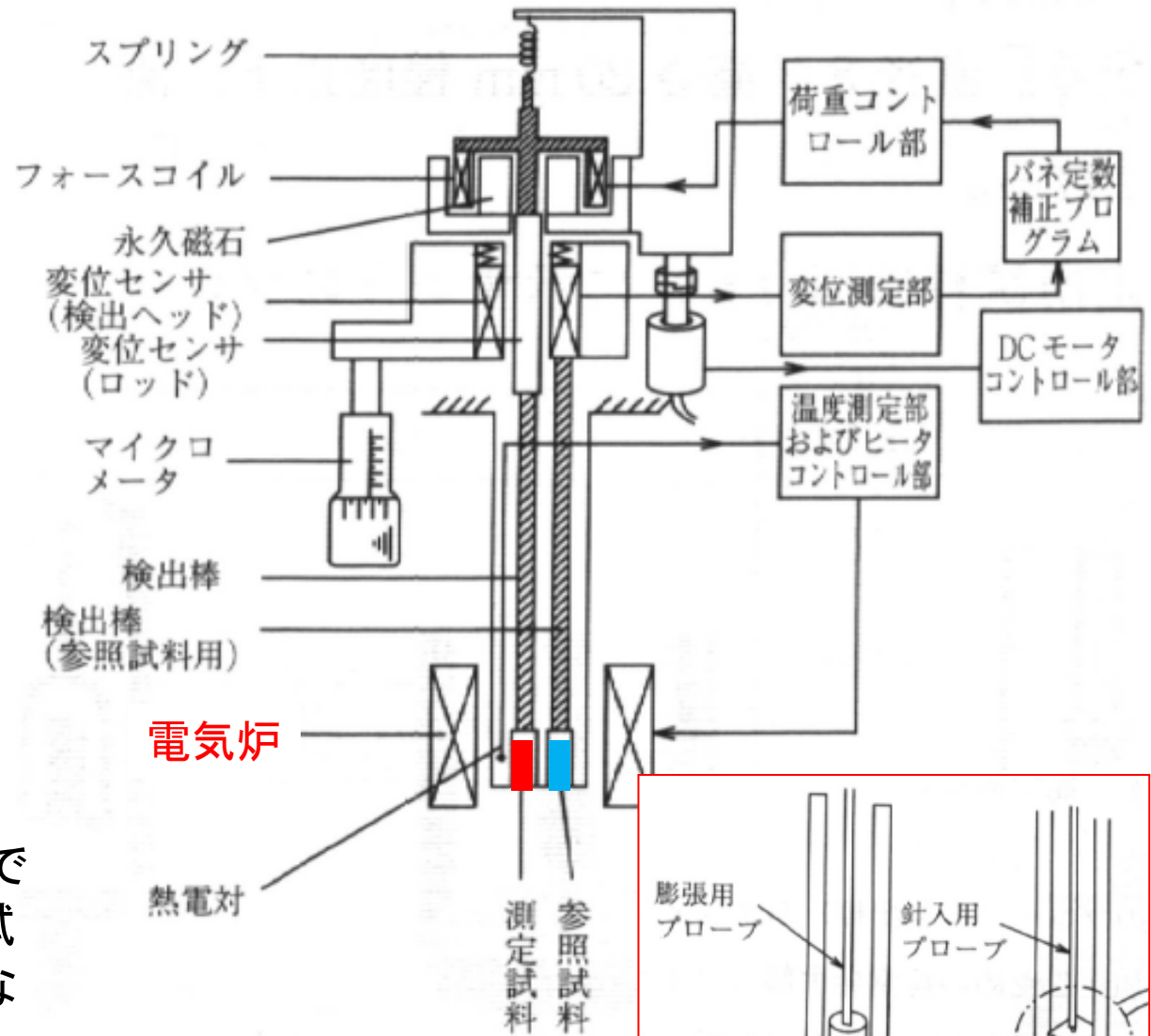
<https://www.youtube.com/watch?v=Tcwls9JOSvg>

DSC : 転移温度(試料の融解、ガラス転移、結晶化、熱硬化など)や比熱など測定可

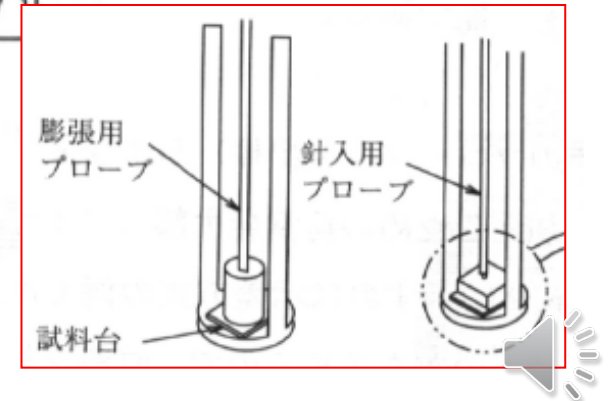


# ●熱機械分析(TMA:Thermomechanical Analyzer)

物質の温度を一定のプログラムに従って変化させながら、非振動的な荷重を加えてその物質の**変形**を温度の関数として測定



静的な一定荷重のもとで加熱(冷却)しながら、試料に起こる膨張、収縮など変形量を検出



①-③: 組織・構造, ④-⑥: 化学組成・結合状態

## ⑦ 熱分析

- 温度、3つの計測原理、熱電対
- 熱分析装置: DTA、TG、DSC、TMA

⑦-⑨: 力学的特性

次回は ⑦: 引張試験・硬さ試験



# 材料計測学 1～6回分 まとめ 2021/6/4

	装置・手法	略称	用途	原理		環境/ 繰返し 観察	その他(特徴、キーワード、応用など)
				プローブ・作用	検出・応答		
組織・ 構造評価		OM	表面の組織観察	可視光	可視光 (結像)	大気/ 非破壊	明視野・暗視野観察
		TEM	内部(薄い試料)の 高倍率観察	電子線	透過電子 (結像/回折)	真空/ 非破壊	電磁レンズでTEM像と回折パターンの切り替え可。 電子線の透過のため、電解研磨、イオンミリング、 集束イオンビーム等で試料の薄片化が必要。(厚さ <100nm)
		SEM	表面の高倍率観察	電子線 (走査)	二次電子、反 射電子	真空/ 非破壊	電子線を走査し画像化。 絶縁性試料では導電コーティングが必要。 EDSやEBSDと組み合わせ可能。
	共焦点型 レーザー顕微鏡	LSM (Laser Scanning Microscop e)	表面の組織観察、 凹凸測定	レーザー光 (走査)	レーザー光	大気/ 非破壊	焦点位置のみの情報を得る。形状測定、高温観察 に適している。
		XRD	格子定数、結晶構 造、配向、歪みの 評価	X線	X線 (回折)	大気/ 非破壊	Braggの回折条件、ラウエ法、デバイシェラー法、粉 末ディフラクトメータ法、残留応力測定
		EBSD	結晶構造、結晶方 位分布	電子線	後方散乱電 子(回折)	真空/ 非破壊	菊池パターンの解析、圧延材料の集合組織評価
	3次元アトム プローブ	3D- APFIM	原子の3次元マッピ ング	高電界で原 子引き抜き	位置・質量情 報	真空/ 破壊	ナノメートルスケールの析出物評価、粒界偏析元素 の評価
		STM	SPM: scanni ng probe  micro scope	探針 (走査)	トンネル電流	真空/非 破壊	導電性固体の観察。Si(111)表面の7×7再配列構 造の解明。
		AFM			探針の変位 (原子間力)	大気/ 非破壊	絶縁体でも観察可能。
	磁気力顕微鏡	MFM	強磁性体 の分布		探針の変位 (磁気力)	大気/ 非破壊	探針に磁性体をコーティングしている。

	装置・手法	略称	用途	原理		環境/ 繰返し 観察	その他(特徴、キーワード、応用など)
				プローブ・作用	検出・応答		
化学組成・化学結合		EPMA	元素の定性・定量分析	電子線	特性X線	真空/ 非破壊	導電性固体が対象。2種類の分析方法。 EDS:エネルギー分散型分光器 WDS:波長分散型分光器 定量分析・・・検量線法、ZAF法
		XRF		X線		大気/ 非破壊	大気中での分析が可能。 絶縁体や溶液試料でも測定可能。
		AES	表面層の化学結合状態分析・元素分析 (Arイオンスパッタリングと組み合わせ深さ方向の分析が可能)	電子線	オージェ電子	真空/ 非破壊	局所評価可能。
		XPS (ESCA)		X線	光電子	真空/ 非破壊	各元素の各軌道エネルギーは他元素との化学結合等によりエネルギー値が変化(ケミカルシフト)→結合状態がわかる。絶縁体の測定可(短時間)。
		SIMS	元素分析	イオン	イオン	真空/ 破壊	高感度な表面元素分析。 絶縁体の測定可能。
	X線吸収分光	XAFS	局所的な原子配置や電子状態	X線	X線	真空/ 非破壊	
		ICP-AES	溶液中の微量成分の分析	プラズマ	光 (スペクトル)	大気/ 破壊	高周波誘導結合プラズマを光源とする発光分析法 高感度分析・多元素迅速測定が可能
		AAS		フレイム (炎)/加熱	光 (吸収量)	大気/ 破壊	分析対象の元素が吸収する光を入射し、基底状態原子による吸収量を測定
		---	炭素・硫黄分析	酸素中で高周波加熱して燃焼	ガス分析	大気/ 破壊	ClはCO <sub>2</sub> 、SはSO <sub>2</sub> に変換して赤外線検出器で定量測定。
		---	酸素・窒素分析	He中の加熱融解		大気/ 破壊	OはCO <sub>2</sub> に変換して赤外線検出器で、Nは熱伝導度検出器で定量測定。

# 材料計測学 1～6回分 まとめ 2021/6/4

見やすいように、赤や黄色で強調していますが、それらだけが重要ということではありません

	装置・手法	略称	用途	原理		環境/ 繰返し 観察	その他(特徴、キーワード、応用など)
				プローブ・作用	検出・応答		
組織・ 構造 評価	光学顕微鏡	OM	表面の組織観察	可視光	可視光 (結像)	大気/ 非破壊	明視野・暗視野観察
	透過型 電子顕微鏡	TEM	内部(薄い試料)の 高倍率観察	電子線	透過電子 (結像/回折)	真空/ 非破壊	電磁レンズでTEM像と回折パターンの切り替え可。 電子線の透過のため、電解研磨、イオンミリング、 集束イオンビーム等で試料の薄片化が必要。(厚さ <100nm)
	走査型 電子顕微鏡	SEM	表面の高倍率観察	電子線 (走査)	二次電子、 反射電子	真空/ 非破壊	電子線を走査し画像化。 絶縁性試料では導電コーティングが必要。 EDSやEBSDと組み合わせ可能。
	共焦点型 レーザー顕微 鏡	LSM (Laser Scanning Microscop e)	表面の組織観察、 凹凸測定	レーザー光 (走査)	レーザー光	大気/ 非破壊	焦点位置のみの情報を得る。形状測定、高温観察 に適している。
	X線回折装置	XRD	格子定数、結晶構 造、配向、歪みの 評価	X線	X線 (回折)	大気/ 非破壊	Braggの回折条件、ラウエ法、デバイシェラー法、粉 末ディフラクトメータ法、残留応力測定
	電子後方散乱 回折	EBSD	結晶構造、結晶方 位分布	電子線	後方散乱電 子(回折)	真空/ 非破壊	菊池パターンの解析、圧延材料の集合組織評価
	3次元アトム プローブ	3D- APFIM	原子の3次元マッピ ング	高電界で原 子引き抜き	位置・質量情 報	真空/ 破壊	ナノメータスケールの析出物評価、粒界偏析元素 の評価
	走査型トンネル 顕微鏡	STM	SPM: 表面の凹 凸測定 (原子像)	探針 (走査)	トンネル電流	真空/非 破壊	導電性固体の観察。Si(111)表面の7×7再配列 構造の解明。
	原子間力顕微 鏡	AFM	scanni ng probe		探針の変位 (原子間力)	大気/ 非破壊	絶縁体でも観察可能。
	磁気力顕微鏡	MFM	micro scope 強磁性体 の分布		探針の変位 (磁気力)	大気/ 非破壊	探針に磁性体をコーティングしている。

	装置・手法	略称	用途	原理		環境/ 繰返し 観察	その他(特徴、キーワード、応用など)
				プローブ・作用	検出・応答		
化学組成・化学結合	電子プローブマイクロアナリシス	EPMA	元素の定性・定量分析	電子線	特性X線	真空/ 非破壊	導電性固体が対象。2種類の分析方法。 <b>EDS: エネルギー分散型分光器</b> <b>WDS: 波長分散型分光器</b> 定量分析・・・検量線法、ZAF法
	蛍光X線分析	XRF		X線		大気/ 非破壊	<b>大気中での分析が可能。</b> 絶縁体や溶液試料でも測定可能。
	オージェ電子分光	AES	表面層の化学結合状態分析・元素分析 (Arイオンスパッタリングと組み合わせ深さ方向の分析が可能)	電子線	オージェ電子	真空/ 非破壊	局所評価可能。
	X線光電子分光	XPS (ESCA)		X線	光電子	真空/ 非破壊	各元素の各軌道エネルギーは他元素との化学結合等によりエネルギー値が変化(ケミカルシフト)→結合状態がわかる。絶縁体の測定可(短時間)。
	二次イオン質量分析	SIMS	元素分析	イオン	イオン	真空/ 破壊	高感度な表面元素分析。 絶縁体の測定可能。
	X線吸収分光	XAFS	局所的な原子配置や電子状態	X線	X線	真空/ 非破壊	
	誘導結合プラズマ発光分光分析	ICP-AES	溶液中の微量成分の分析	プラズマ	光 (スペクトル)	大気/ 破壊	高周波誘導結合プラズマを光源とする発光分析法 高感度分析・多元素迅速測定が可能
	原子吸光分析法	AAS		フレイム (炎)/加熱	光 (吸収量)	大気/ 破壊	分析対象の元素が吸収する光を入射し、基底状態原子による吸収量を測定
	高周波燃焼法	---	炭素・硫黄分析	酸素中で高周波加熱して燃焼	ガス分析	大気/ 破壊	<b>CはCO<sub>2</sub>、SはSO<sub>2</sub>に変換</b> して赤外線検出器で定量測定。
	不活性ガス搬送融解法	---	酸素・窒素分析	He中の加熱融解		大気/ 破壊	<b>OはCO<sub>2</sub>に変換</b> して赤外線検出器で、Nは熱伝導度検出器で定量測定。