

APPLICATION NOTE

水晶（単結晶石英）による動的粘弾性装置 EPLEXOR[®] HT 高温チャンバーの温度キャリブレーション

(Dr. Herbert Mucha, Dr. Horst Deckmann)

初めに

石英、別の名を低温石英やアルファ石英は SiO_2 （二酸化ケイ素）の鉱物で三方晶系です。地表面にあるときは安定した構造の二酸化ケイ素であり、地表面で最も一般的な鉱物の一つです。また、地球上の岩石やマントルなどを形成する素材でもあります。[1]

地表下の石英はその温度・動機械特性に応じて地震波を伝播するため、プレートテクトニクスの挙動に影響を与えます。[2]

大気圧下で 573°C を境に三方晶系から六方晶系の高温石英に転移します。この転移は大変に速く、可逆性があります。転移中は物理的特性（容量、熱伝導率、動的粘弾性特性など）が大きく変化するため、この特性を利用し温度の校正に使用することが可能です。[3]

他に石英の特徴として高温まで維持される酸化耐性が挙げられます。この特性により酸化を防ぐためのガスパージ等は不要となるため、取り扱いが容易になります。[4]

天然の石英結晶は Si-O 結合からなり、これは SiO_4 面体が連結してできたものです。他の組成物が結晶格子内に残ることもあります。

単結晶石英の工学的な異方性や機械的な弾性特性は際立っておりますが、結晶が多形になるとこの特徴は薄れます。微視的に等方性の多結晶な状態から強い異方性を示す単結晶の人工石英への転移には様々な転移の形態が見られます。スペクトルレンジを例にとると異方性のある石英ガラスから砂、天然の水晶や幅広く使用されている人工石英まで大きくことになります。

例えば水晶は水晶振動子（タイマーなど）としてやピエゾ感圧素子の様に電荷をチャージする用途で長く使用されています。また電子部品の分野ではトランジスタやコンデンサーの絶縁層（誘電層）、MEMS（微小電子機械システム）などで工業用など幅広く使用されています。[5]

このような特長を持つ単結晶の石英を動的粘弾性装置 EPLEXOR[®] HT 高温チャンバーの温度校正に使用する試みにおいてその明確な異方性により気を付ける点があります。温度分散測定（昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ など）で自然に発生するサンプルの熱膨張により石英内部に機械的なストレスが発生します。サンプル周囲の温度のばらつきはこの内部ストレスによる影響を悪化させ、サンプルのクラック発生や破断の要因となります。高温チャンバー内での温度のばらつきを極力抑えるシステムが必要となります。

EPLEXOR[®]HT 高温動的粘弾性システムは独立した温度チャンバー内に温度を均一にするためのシールドを設けています。温度勾配によるサンプルの損傷を発生させることがなく、573℃での相転移を伴う測定を同一サンプルで複数回行うことも可能です。サンプル周囲を覆うように熱伝導性に優れた円筒状のシールドを温度チャンバー内に設ける方法が温度勾配によるサンプル破断を防ぐ有効な手段となります。

測定

前述のシールドがなければサンプルの温度勾配により機械的な負荷を与えなくてもサンプルは破断することがあります。

(Fig1.) これはサンプルの許容範囲を超える温度勾配がサンプルで発生することによるものです。



Fig1. 温度勾配により破損したサンプル例



Fig2. シールド（銅製）とローラー



Fig3. 複数回使用した熱による損傷のないサンプル

温度を均一にし、サンプルの温度勾配をできる限り小さくするために銅製の円筒状シールド (Fig2.左) はサファイア製曲げホルダーとサンプルの中心に接触するホルダーを覆います。また、EPLEXOR[®]HT のサンプルホルダーを接続する軸の一部は必要に応じてアルミナ焼結体で作られています。

測定は 3 点曲げホルダーを使用して行われ、サンプル支持間距離は 20mm を選択しています。3 点曲げホルダーの下側を構成するサファイア製角柱の寸法は幅 15mm x 高さ 7mm x 長さ 50mm です。この角柱の上にある 2 つのサファイア製ローラーでサンプルを支えますが、ローラーの支持間距離は 10mm ~ 35mm 間を 5mm 刻みで任意の距離に設定できます。サンプル上面の中央にはローラーが置かれ (Fig2. 右) ます。ローラーの寸法は直径 4mm で長さ 15mm です。ローラーを介したサンプルとの接触により測定中に発生する引張方向の大きな負荷を防ぎ、サンプルとは常に線で接触します。

Fig3. は測定後のサンプルで静荷重 0.25N, 動荷重 ± 0.15N が与えられ、相転移を超えた温度の測定ですがシールドによりサンプルの破断は発生しておりません。

この様にホルダーの設定や温度シールドなどの適切な治具により水晶の α/β 相転移を超える温度分散測定も問題なく行うことができます。測定後のサンプルは温度勾配によるダメージがないため、問題なく取り除くことができます。

測定結果

水晶の α/β 相転移を捉えた信頼性のあるデータ(Fig4.)を高温度 DMA の温度分散測定で機械的に得ることができました。相転移温度は弾性率 $|E^*|$ と損失正接 $\tan\delta$ の温度依存性から求めることができました。そのため、サンプル周囲の温度を得ることができ、温度校正用の標準物質として使用することも可能です。

この測定で α/β 相転移の温度近辺でのサンプル挙動に注意を払う必要があります。この測定では機械的な負荷を小さくし（静荷重 0.25N, 動荷重 ± 0.15 N）、昇温速度はできる限り小さい条件（2K/min）にする必要があります。

EPLEXOR[®] HT はこの様な動的粘弾性試験に最適なシステムで、交換式の荷重センサーは適正な測定レンジのものを選択頂くことで設定された試験条件（機械的な負荷）を忠実に再現します。

まとめ

低い温度領域にてサンプルと試験ホルダーを良好に接触させるために必要であった荷重は 550 $^{\circ}$ C 近辺では大きすぎるため適切に調整する必要があります。

サンプル（寸法：幅 10.81mm x 厚み 1.03mm x 長さ 35mm）とホルダーの接触を低い温度で得るためには 5N の静荷重が必要となりますが、これ程の荷重を α/β 相転移の温度レンジで与えるとサンプルは間違いなく破断します。そのため、低温側と高温側で異なる機械的な負荷を設定する必要があり、 α/β 相転移温度近辺では負荷を大幅に減らす必要があります。

参考文献

- [1] <https://www.spektrum.de/lexikon/geowissenschaften/mineralhaeufigkeit/10489>
- [2] Elasticity and Viscoelasticity of Solid SiO₂ as a Function of Frequency and Temperature, Steffen Klumbach, Dissertation Karlsruher Instituts für Technologie (KIT), 2015
- [3] Methoden der Thermischen Analyse, W.F. Hemminger, H.K. Cammenga Springer-Verlag, Berlin 1989
- [4] Keramik, Teil:1 Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften, H. Salmang, H. Scholze Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1982
- [5] Einführung in die Kristallographie, Will Kleber, Hans-Joachim Bausch, Joachim Bohm, Detlef Klimm Oldenburg Wissenschaftsverlag GmbH, 19. Auflage, 2010

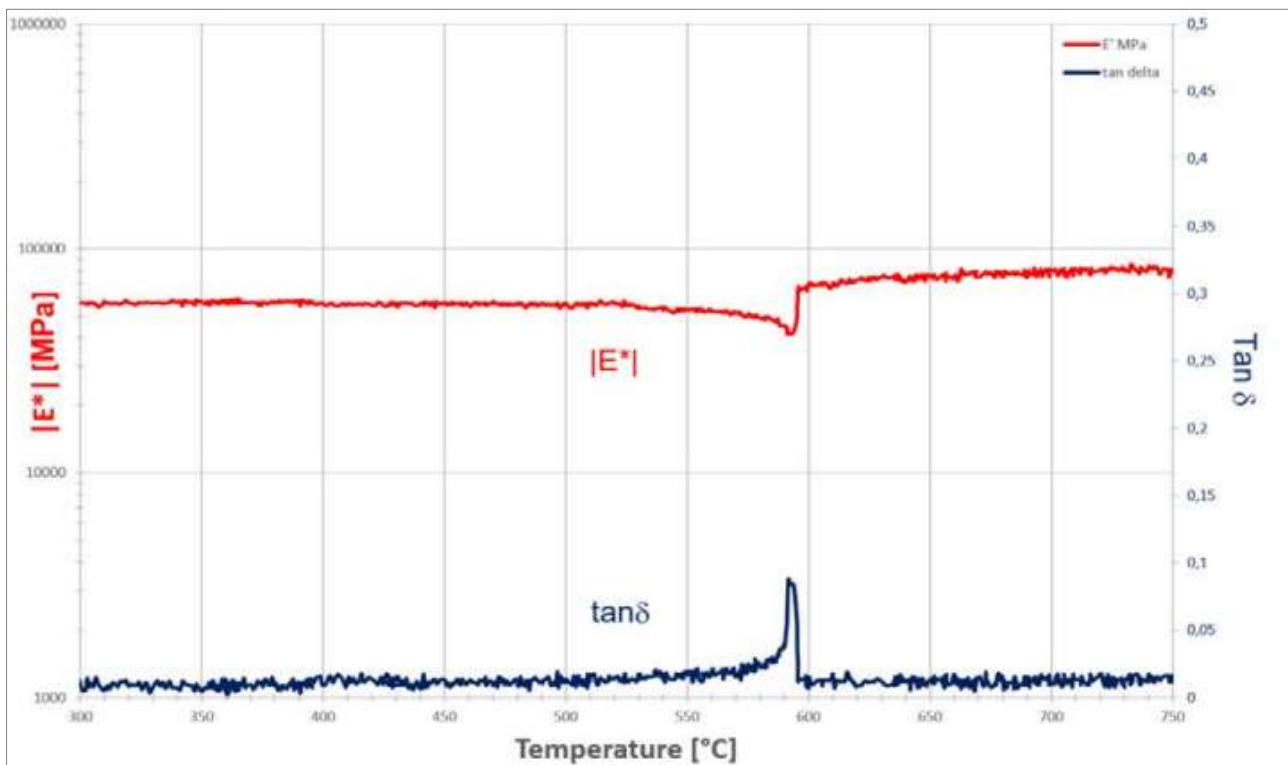


Fig4. 単結晶石英の 573 $^{\circ}$ C の α/β 相転移を含む温度分散測定グラフ