

古典的DTA, 入力補償DSCおよび 熱流束DSCの理論的考察

齋藤一 弥*, 阿竹 徹*, 齋藤安俊*

(昭和61年7月28日受理, 昭和61年10月14日再受理)

Theoretical Analysis of Classical DTA, Power-compensated DSC and Heat-flux DSC

Kazuya Saito, Tooru Atake and Yasutoshi Saito

Theoretical analysis is given for classical DTA, power-compensated DSC and heat-flux DSC, based on a unified model which is applicable to all the three types of instruments. The equation governing heat flow within the system are solved analytically assuming constant heat capacity and thermal conductivity. The method of estimating the actual temperature is given in the case of the first-order phase transition. A principle of drawing the base line is given for determining the enthalpy of the first-order phase transition. Applying the principle to the unified model, theoretically rigorous drawing of the base line is shown in the case that the heat capacities before and after the transition are different. Theoretical peak height due to the first-order phase transition is represented as a function of the heat capacity, the thermal resistance and the heating (cooling) rate. It is shown that the limiting peak height obtainable in the experiments is independent of the amount of the sample. A possibility is discussed of quantitative determination of the enthalpy of transition by using classical DTA.

1. 緒 言

示差熱分析装置 (DTA) や示差走査熱量計 (DSC) は物質の熱的性質を比較的簡便に研究できることから広範な分野で用いられている。これらの装置には共通点が多く、得られるシグナルも類似しているが、その動作原理は装置によって異なっており、利用する場合には注意を要する。これらの熱分析装置は動作原理に注目すると古典的 DTA (classical differential thermal analysis), 入力補償 DSC (power-compensated differential scanning calorimetry), 熱流束 DSC (heat-flux DSC) に大別される。古典的 DTA (Fig. 1 (a)) は試料と基準物質の温度差を測定して熱異常を検出する方式であり、検出感度が最も高く相転移点の決定が容易で

ある。しかし、温度を測定している熱電対の接点への熱伝導に試料自体が関与するため、ピーク面積を積分しても、ただちに転移エンタルピーを求めることはできない。入力補償 DSC (Fig. 1 (b)) は試料側と基準物質側の温度を等しく保つのに要する熱量の差を測定するもので¹⁾、直接、熱量測定を行っているという特長があるが、温度測定を試料および基準物質の外側で行っているため温度決定には困難がある。熱流束 DSC (Fig. 1 (c)) は試料および基準物質とヒーターブロックの間に熱障壁を設けてそこで温度測定を行って熱量を測定する方式^{2,3)}で、定量 DTA (quantitative DTA) とも呼ばれる。

近年、Mraw⁴⁾ は古典的 DTA, 入力補償 DSC, 熱流束 DSC の三者を統一的に取り扱えるモデルを提案した。試料あるいは基準物質とヒーターブロックの間に測温部を設け、その間に別々に、二段階に熱抵抗が存在するとしたもので、これまで古典的 DTA^{5,6)}, 入力補償 DSC⁶⁾ について用いられてきたモデルを拡張したものである。Mraw のモデルは、Smyth⁷⁾, Boersma²⁾, Ozawa³⁾ らが系内の温度勾配を考え熱伝導の方程式を問題にした

* 東京工業大学工業材料研究所: 横浜市緑区長津田町 4259 〒227

Research Laboratory of Engineering Materials,
Tokyo Institute of Technology,
4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 227

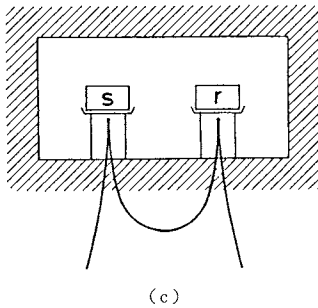
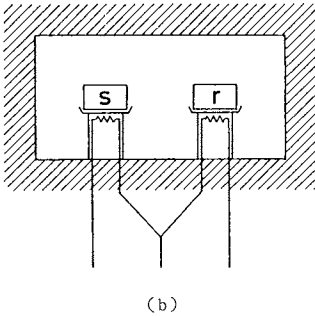
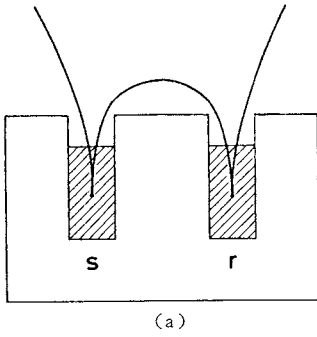


Fig. 1. Principles of (a) classical DTA, (b) power-compensated DSC, and (c) heat-flux DSC.

のに比べると、きわめて単純化されておりそのこと自体がモデルの欠点ともなっているが、必要最小限の要素を備えたモデルとして、とくに熱流束 DSC についての理解を深める上で有用である。本報では、このモデルに基づいて熱分析装置内の熱の流れを厳密に求め、解析を行う。相転移温度の決定方法と相転移前後のベースラインに食い違いが現れた場合に転移エンタルピーを求める方法を示す。さらに、相転移によるピークの高さを決める因子を明らかにし、古典的 DTA を用いた定量的なエンタルピー測定の可能性を指摘する。

2. Mraw のモデル

Mraw のモデル⁴⁾ を Fig. 2 に示す。ここで記号の意味は次の通りである。 T_s , 試料温度; C_s , 試料の熱容量;

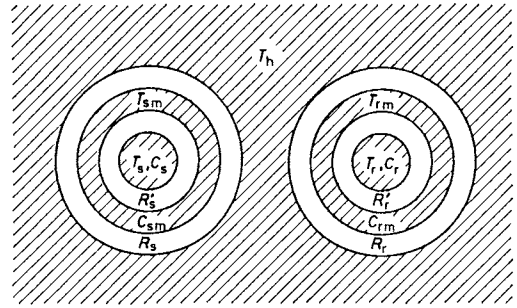


Fig. 2. Sketch of Mraw's model⁴⁾. T_h , temperature of the heater; T_{sm} , temperature of the sample-temperature measuring station; T_s , temperature of the sample; C_{sm} , heat capacity of the sample-temperature measuring station; C_s , heat capacity of the sample; R_s , thermal resistance between the sample-temperature measuring station and the heater; R'_s , thermal resistance between the sample and the sample-temperature measuring station. T_{rm} , T_r , C_{rm} , C_r , R_r and R'_r have analogous meanings for the reference side.

T_{sm} , 試料側測温部の温度; C_{sm} , 試料側測温部の熱容量; R'_s , 試料と試料側測温部の間の熱抵抗; R_s , 試料側測温部とヒーターブロックの間の熱抵抗; q'_s , 試料と試料側測温部の間を流れた熱量; q_s , 試料側測温部とヒーターブロックの間を流れた熱量。添字 s は試料側を示し、これを r に変えた記号は同じ物理量の基準物質側を示す。 T_h はヒーターブロックの温度である。熱容量および熱抵抗は温度、時間によらない一定値を持つものとする。

このような仮定の下で、基準物質側の熱の流れは次の微分方程式で記述される。なお以下で t は時間を表す。

$$\frac{dq_r}{dt} = C_{rm} \frac{dT_{rm}}{dt} + C_r \frac{dT_r}{dt}, \quad (1)$$

$$\frac{dq'_r}{dt} = C_r \frac{dT_r}{dt} \quad (2)$$

これをニュートンの冷却則を使って変形すると、

$$\frac{1}{R_r} (T_h - T_{rm}) = C_{rm} \frac{dT_{rm}}{dt} + C_r \frac{dT_r}{dt}, \quad (3)$$

$$\frac{1}{R'_r} (T_{rm} - T_r) = C_r \frac{dT_r}{dt} \quad (4)$$

が得られる。

試料側については、相転移が存在しない領域では、基準物質側と同様に、

$$\frac{dq_s}{dt} = C_{sm} \frac{dT_{sm}}{dt} + C_s \frac{dT_s}{dt}, \quad (5)$$

$$\frac{dq'_s}{dt} = C_s \frac{dT_s}{dt} \quad (6)$$

あるいは,

$$\frac{1}{R_s} (T_h - T_{sm}) = C_{sm} \frac{dT_{sm}}{dt} + C_s \frac{dT_s}{dt}, \quad (7)$$

$$\frac{1}{R'_s} (T_{sm} - T_s) = C_s \frac{dT_s}{dt} \quad (8)$$

温度 T_{trs} で一次相転移が進行中は, $T_s = T_{trs}$ であり, 試料に流れこんだ熱はすべて相転移の潜熱として吸収されるから,

$$\frac{dq_s}{dt} = C_{sm} \frac{dT_{sm}}{dt} + \Delta H \frac{dx}{dt}, \quad (9)$$

$$\frac{dq'_s}{dt} = \Delta H \frac{dx}{dt} \quad (10)$$

あるいは,

$$\frac{1}{R_s} (T_h - T_{sm}) = C_{sm} \frac{dT_{sm}}{dt} + \Delta H \frac{dx}{dt}, \quad (11)$$

$$\frac{1}{R'_s} (T_{sm} - T_s) = \Delta H \frac{dx}{dt} \quad (12)$$

ここで ΔH は転移エンタルピー, x は試料中の転移を起こした部分の割合を示す。

3. Mrawのモデルの厳密解

現実的な条件の下で Mraw のモデルの厳密解を求める。古典的 DTA と入力補償 DSC については既に Vold⁵⁾ と Gray⁶⁾ が解を報告しているが, 次節以降で必要となるのでこれらについても述べることにする。

装置の試料側と基準物質側は対称的に作られていると考え, $C_{rm} = C_{sm} \equiv C_m$, $R_r = R_s \equiv R$ とおく(後述のように古典的 DTA ではこのようにはおけない)。ヒーターブロックの温度は一定速度 a で変化するとして,

$$T_h = at + T_h^0 \quad (13)$$

と表す。また, 以下では t_i と t_f はそれぞれ一次相転移の開始時刻および終了時刻であり, それゆえ $T_s(t_i) = T_s(t_f) = T_{trs}$, $x(t_i) = 0$, $x(t_f) = 1$ である。

3.1 古典的 DTA

古典的 DTA では温度測定は試料中および基準物質中で行われるので $T_{sm} = T_s$, $T_{rm} = T_r$ であり, Mraw のモデルで R'_s と R'_r が存在しない場合に相当する。ただし, この場合, 測温部とヒーターブロックの間に試料あるいは基準物質が含まれるため $R_s = R_r$ とはおかず, その値は試料に依存することになる。

(3), (7), (12), (13) 式から解として,

$$T_r = C_1 \exp\left(-\frac{t}{R_r C_r}\right) - a R_r C_r + at + T_h^0, \quad (14)$$

$$T_s = C_2 \exp\left(-\frac{t}{R_s C_s}\right) - a R_s C_s + at + T_h^0 \quad (T_s \equiv T_{trs}), \quad (15)$$

$$x = \frac{1}{R_s \Delta H} \left[\frac{a}{2} (t - t_i)^2 + a R_s C_s (t - t_i) \right] \quad (T_s = T_{trs}) \quad (16)$$

が得られる。ここで C_1 , C_2 は境界条件から決まる積分定数である。この解(14), (15)は Gray⁶⁾ によって得られているものと同一である。一次相転移によるトレースは t_i と t_f の間では傾き a の直線であり, t_f 以降は指数関数に従ってベースラインに近づく。ピーク面積は $R_s \Delta H$ であり転移エンタルピーを求めるには R_s を知る必要がある。

3.2 入力補償 DSC

入力補償 DSC では試料側と基準物質側の測温部の温度が常に等しくなるようにエネルギーが供給されており, 測温部の温度が定速で変化するので $T_{sm} = T_{rm} = T_h$ となる。Mraw のモデルでは R_s , R_r が無い場合に対応する。

この条件の下では(1), (4), (5), (8), (9), (12), (13) 式より次の解が得られる。

$$T_r = C_3 \exp\left(-\frac{t}{R'_r C_r}\right) - a R'_r C_r + at + T_h^0, \quad (17)$$

$$\frac{dq_r}{dt} = -\frac{C_3}{R'_r} \exp\left(-\frac{t}{R'_r C_r}\right) + a C_r, \quad (18)$$

$$T_s = C_4 \exp\left(-\frac{t}{R'_s C_s}\right) - a R'_s C_s + at + T_h^0, \quad (19)$$

$$\frac{dq_s}{dt} = -\frac{C_4}{R'_s} \exp\left(-\frac{t}{R'_s C_s}\right) + a C_s, \quad (20)$$

($T_s \equiv T_{trs}$)

$$\frac{dq_s}{dt} = \frac{a}{R'_s} (t - t_i) + a C_s, \quad (21)$$

$$x = \frac{a}{R'_s \Delta H} \left[\frac{1}{2} (t - t_i)^2 + R'_s C_s (t - t_i) \right] \quad (T_s = T_{trs}) \quad (22)$$

ここで C_3 , C_4 は境界条件から決まる積分定数である。これらの解も既に Gray⁶⁾ によって得られているものと一致する。一次相転移によるトレースは t_i と t_f の間では傾き a/R'_s の直線であり, t_f 以降は指数関数に従ってベースラインに近づく。ピーク面積は, 直接熱量を測定しているためそのまま ΔH である。

3.3 熱流束 DSC⁸⁾

熱流束 DSC では Mraw のモデルのすべてのパラメーターが意味を持ち, (3), (4), (7), (8), (11), (12) のすべての方程式を解く必要がある。まず, (7), (8) 式の解を求める。(8) 式の形式解は,

$$T_s = \exp\left(-\frac{t}{R'_s C_s}\right) \left[C' + \frac{1}{R'_s C_s} \int^t T_{sm}(y) \times \exp\left(\frac{y}{R'_s C_s}\right) dy \right] \quad (23)$$

となる。これを (7) 式に代入し t について微分すると T_{sm} だけの 2 段微分方程式が得られる。

$$\frac{d^2 T_{sm}}{dt^2} + A \frac{dT_{sm}}{dt} + B T_{sm} = C t + D \quad (24)$$

$$A = \frac{1}{R'_s C_m} + \frac{1}{R'_s C_s} + \frac{1}{R C_m}$$

$$B = \frac{1}{R R'_s C_s C_m}$$

$$C = \frac{a}{R R'_s C_s C_m}$$

$$D = \frac{1}{R C_m} \left(a + \frac{1}{R'_s C_s} T_h^\circ \right)$$

(24) 式の解は次のようになる。

$$T_{sm} = \alpha_{s1} \exp(\omega_{s1} t) + \alpha_{s2} \exp(\omega_{s2} t) - a R (C_s + C_m) + a t + T_h^\circ \quad (25)$$

ここで ω_{s1} と ω_{s2} は次の二次方程式の二根であり、負の実数である。

$$x^2 + A x + B = 0$$

また、 α_{s1} と α_{s2} は積分定数である。(25) 式を (23) 式に代入し積分を実行すると T_s が求まる。

$$T_s = \beta_s \exp\left(-\frac{t}{R'_s C_s}\right) + \frac{\alpha_{s1}}{R'_s C_s + \omega_{s1}} \exp(\omega_{s1} t) + \frac{\alpha_{s2}}{R'_s C_s + \omega_{s2}} \exp(\omega_{s2} t) - a (R C_s + R C_m + R'_s C_s) + a t + T_h^\circ \quad (26)$$

ここで β_s は積分定数である。

基準物質側の方程式 (3), (4) は (7), (8) 式とまったく同じかたちであるから、その解 T_{rm} , T_r は (25), (26) 式の添字 s を r に変えたものになる。

一次相転移が進行中の式である (11), (12) 式の解は次のようになる。

$$T_{sm} = r \exp\left(-\frac{R+R'_s}{R R'_s C_m} t\right) + \frac{a R'_s}{R+R'_s} t + \frac{1}{R+R'_s} (R'_s T_h^\circ + R T_{trs}) - \frac{a R R'_s{}^2 C_m}{(R+R'_s)^2} (27)$$

$$x = \frac{1}{R \Delta H} \left\{ r \frac{R R'_s C_m}{R+R'_s} \left[\exp\left(-\frac{R+R'_s}{R R'_s C_m} t_i\right) - \exp\left(-\frac{R+R'_s}{R R'_s C_m} t\right) \right] + \frac{a R'_s}{R+R'_s} (t - t_i)^2 + \left[\frac{R'_s}{R+R'_s} (T_h^\circ - T_{trs}) - \frac{a R R'_s{}^2 C_m}{(R+R'_s)^2} \right] (t - t_i) \right\} \quad (28)$$

ここで r は積分定数である。

(7), (8) 式は T_s が連続であれが dT_{sm}/dt が連続であることを示しており、 T_s , T_{sm} , dT_{sm}/dt は常に連続であることになる。すなわち、熱流束 DSC のトレースには入力補償 DSC や古典的 DTA に見られた折れまがり (dT_{sm}/dt の不連続) は現れない。これが t_i あるいは t_f における積分定数を決定する境界条件である。これをベースラインから測ったトレースの位置 ΔT とその傾き $d\Delta T/dt$ を使って表すと次のようになる。

$$\alpha_{s1} \exp(\omega_{s1} t') + \alpha_{s2} \exp(\omega_{s2} t') = \Delta T(t') \quad (29)$$

$$\alpha_{s1} \omega_{s1} \exp(\omega_{s1} t') + \alpha_{s2} \omega_{s2} \exp(\omega_{s2} t') = \frac{d\Delta T}{dt} \Big|_{t=t'} \quad (30)$$

したがって、 α_{s1} , α_{s2} は次のように決定される。

$$\alpha_{s1} = (\omega_{s2} - \omega_{s1})^{-1} \exp(-\omega_{s1} t') \times \left[\omega_{s2} \Delta T(t') - \frac{d\Delta T}{dt} \Big|_{t=t'} \right] \quad (31)$$

$$\alpha_{s2} = (\omega_{s2} - \omega_{s1})^{-1} \exp(-\omega_{s2} t') \times \left[\frac{d\Delta T}{dt} \Big|_{t=t'} - \omega_{s1} \Delta T(t') \right] \quad (32)$$

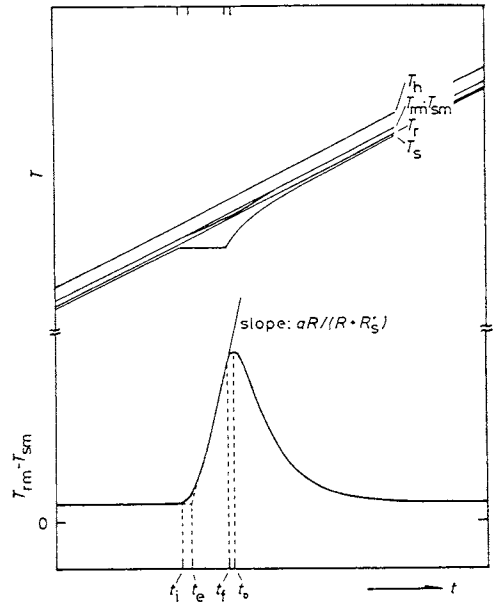


Fig. 3. Calculated trace of the first-order phase transition in heat-flux DSC. The upper is the temperature of each part of the system, and the lower shows the trace in larger scale. The transition starts at t_i and is completed at t_f . t_e is extrapolated onset time and t_0 is the time at which the peak height is maximum.

一次相転移による理論的なトレースを Fig. 3 に示す。 t_i においてベースラインから離れはじめ、 t_f に至るまで傾きは増大を続ける。 t_f の後は傾きが次第に小さくなりピークを示した後、ベースラインに向かって減衰する。このトレースの特徴は、相転移の開始時刻 t_i では微分係数に不連続を示すことなくベースラインから離れはじめ、相転移終了点は変曲点となり、ピークの極大は常に t_f の後になることである。極大点でも微分係数は連続である。ピーク面積は $R\Delta H$ なので、装置定数である R を事前に求めておくと、転移エンタルピーを求めることができる。

4. 一次相転移温度の決定

相転移温度はそれ自体重要な物性量であるが、熱分析装置を用いて温度を正しく決定するには、その装置の原理に基づいた手法を用いる必要がある。古典的 DTA では試料温度を直接測定しているの、相転移によるトレースの立ちあがりの温度は正しく相転移温度と見なしうが、入力補償 DSC と熱流束 DSC では測温部が試料の外側におかれているためトレースの立ちあがりの温度は正しく相転移温度を示さない。前節で示した厳密解 (19), (25), (26) より測温部と試料の温度差 $T_{sm} - T_s$ は入力補償 DSC, 熱流束 DSC いずれの場合も $aR'_s C_s$ で与えられる。 a は実験条件であり、 C_s は測定可能な量であるから、 R'_s を求めることができれば相転移開始時刻 t_i における T_{sm} から T_{trs} を求めることができる。

入力補償 DSC では Gray⁶⁾ も示したように、一次相転移中のトレースの傾きは (21) 式より a/R'_s となるから、これから R'_s を求めることができる。

熱流束 DSC では (25), (27) 式より相転移中のトレースは、ベースラインの項を除いて次のように与えられる。

$$\frac{aR}{R+R'_s} t - \gamma \exp\left(-\frac{R+R'_s}{RR'_s C_m} t\right) \quad (33)$$

トレースの傾きは 0 から次第に増大し $aR/(R+R'_s)$ に漸近するので、相転移完了に要する時間が (33) 式の第二項を無視できるほど長ければ、トレースの傾きから R'_s を求めることができる (Fig. 3)。

入力補償 DSC, 熱流束 DSC いずれの場合も R'_s を求めることができれば、

$$T_{trs} = T_{sm}(t_i) - aR'_s C_s \quad (34)$$

によって相転移温度を決定することができる。

5. 転移エンタルピーを見積もるためのベースライン

実際の測定においては、しばしば相転移前後のベース

ラインに食い違いが見られる。その場合、転移エンタルピーを正しく求めるには、どのようにピーク面積を見積もるかがきわめて重要な問題となる。このベースラインの引き方の問題についてはこれまでもいくつかの試みがされているが^{3, 9~12)}、近似が粗く、また矛盾したものが多い。Adam & Müller⁹⁾ や Ozawa³⁾ は理論的に厳密な扱いを行っているが、複雑であり実際の実験結果への適用は困難である。そこで 3 節で求めた Mraw のモデルの厳密解に基づいて、理論的に厳密で実用的なベースラインの引き方を示す¹³⁾。なお、ベースラインの食い違いの原因としては熱容量の変化と熱抵抗の変化の両方が考えられるが、ここでは熱容量の変化に限った取り扱いを示す。5.3 節で触れるが、熱抵抗が変化すると基本的に定量的な測定が不可能になる。

5.1 基本的な考え方

Fig. 4 は熱容量とそれに対応した古典的 DTA のトレースを模式的に示したものである。1 の場合は熱容量が一定値を保っているの、トレースも直線である。2 は潜熱を伴った一次相転移が起き、相転移前後で熱容量が変化しなかった場合を示している。このとき、対応するトレースは相転移開始とともに立ち上がり、相転移終了後は相転移後のベースラインに向かって減衰する。この相転移後のベースラインは、熱容量に変化がないので相転移前のベースラインと一致する。熱異常の前後を直線をつないだベースラインとトレースで囲まれた面積は $R_s \Delta H$

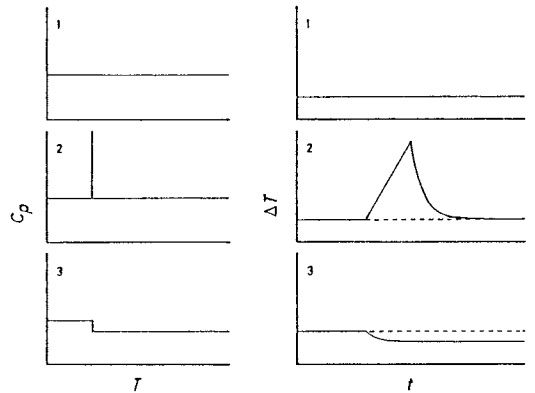


Fig. 4. Fundamental principle of drawing the base line in classical DTA. The hypothetical traces are given on the right-hand side, and the corresponding heat capacities and other thermal events are shown on the left-hand side. 1, stationary state of condition; 2, the first-order phase transition with substantial amount of latent heat; 3, heat capacity changes abruptly at the transition point.

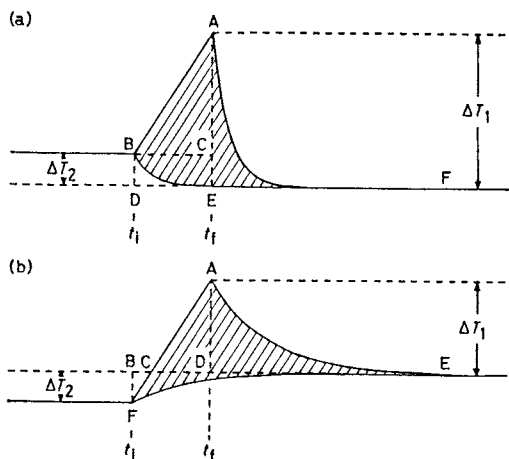


Fig. 5. Theoretically rigorous drawing of the base line in classical DTA. The shaded area corresponds to the enthalpy of transition: (a) the heat capacity after the transition (C_{sa}) is smaller than that before the transition (C_{sb}); (b) $C_{sa} > C_{sb}$.

である。3は相転移点で熱容量値がジャンプした場合である。このときトレースは、試料温度が相転移温度になった瞬間に相転移前のベースラインから離れはじめ、新たなベースラインに向かって減衰する。

以上の結果から、一次相転移の前後で熱容量が異なる一般の場合にはFig. 5に示したようにベースラインを引けばよいことがわかる。このようにして引いたベースラインとトレースで囲まれた面積は正しく $R_s \Delta H$ となっている。これを古典的DTAに限らない一般の場合に拡張すると次のようになる。すなわち、潜熱がなく熱容量のみが変化する場合に観測されるはずの仮想的なベースラインの変化を引くことができれば、それと実測のトレースで囲まれた面積は正しく潜熱に比例する。

5.2 Mrawのモデルにおけるベースライン

前節の原理に基づいて、Mrawのモデルにおける厳密なベースラインの取り扱いを示す。以下では C_{sb} を相転移前の熱容量、 C_{sa} を相転移後の熱容量とする。

古典的DTAでは、相転移後のトレース $D_1(t-t_f)$ は(15)式より次のように表される。

$$D_1(t-t_f) = \Delta T_1 \exp\left(-\frac{t-t_f}{R_s C_{sa}}\right) \quad (35)$$

ここで ΔT_1 は相転移後のベースラインから測った t_f におけるトレースの高さ(ピークの高さ)である。今、仮に潜熱がなかったとすると、 t_i において試料の熱容量は C_{sb} から C_{sa} に変化し、それに対応してベースラインは新たな定常値である相転移後のベースラインに向かって

t_i を起点として変化しはじめる。この変化 $D'_1(t-t_i)$ は(15)式より次のようになる。

$$D'_1(t-t_i) = \Delta T_2 \exp\left(-\frac{t-t_i}{R_s C_{sa}}\right) \quad (36)$$

ここで ΔT_2 は相転移前後のベースラインの差である。(35)式と(36)式を比べると、

$$D'_1(t-t_i) = \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} D_1(t-t_i) \quad (37)$$

となる。

このようにして決めたベースラインとトレースで囲まれた面積が $R_s \Delta H$ であることは以下のようにして確かめられる。転移エンタルピー ΔH は次のように表される。

$$\begin{aligned} \Delta H &= \frac{1}{R_s} \int_{t_i}^{t_f} (T_h - T_{trs}) dt \\ &= \frac{1}{R_s} \int_0^{\Delta t} (a t + a R_s C_{sb}) dt \\ &= \frac{a}{2 R_s} (\Delta t)^2 + a R_s C_{sb} \Delta t \end{aligned} \quad (38)$$

ここで $\Delta t = t_f - t_i$ である。相転移後の熱容量 C_{sa} が相転移前の値 C_{sb} より小さい場合(Fig. 5(a)), $\Delta T_1 = a \Delta t + \Delta T_2$ であり $\Delta T_2 = a R_s (C_{sb} - C_{sa})$ となる。すると図中の斜線部の面積は次のように計算できる。

$$\begin{aligned} &\text{面積(ABC)} + \text{面積(AEF)} + \text{面積(BCED)} \\ &\quad - \text{面積(BDF)} \\ &= \frac{a}{2} (\Delta t)^2 + \Delta T_1 R_s C_{sa} + \Delta T_2 \Delta t - \Delta T_2 R_s C_{sa} \\ &= \frac{a}{2} (\Delta t)^2 + R_s C_{sa} (\Delta T_1 - \Delta T_2) + \Delta T_2 \Delta t \\ &= \frac{a}{2} (\Delta t)^2 + a \Delta t R_s C_{sa} + a R_s (C_{sb} - C_{sa}) \Delta t \\ &= \frac{a}{2} (\Delta t)^2 + a \Delta t R_s C_{sb} \\ &= R_s \Delta H \end{aligned} \quad (39)$$

一方、 $C_{sa} > C_{sb}$ の場合(Fig. 5(b))には、 $\Delta T_1 = a \Delta t - \Delta T_2$ 、 $\Delta T_2 = a R_s (C_{sa} - C_{sb})$ であるから、図中の斜線部の面積は次のようになる。

$$\begin{aligned} &\text{面積(ACD)} + \text{面積(ADE)} + \text{面積(BEF)} \\ &\quad - \text{面積(BCF)} \\ &= \frac{a}{2} \left(\frac{\Delta T_1}{a}\right)^2 + \Delta T_1 R_s C_{sa} + \Delta T_2 R_s C_{sa} - \frac{a}{2} \left(\frac{\Delta T_2}{a}\right)^2 \\ &= \frac{1}{2a} (\Delta T_1)^2 + R_s C_{sa} (\Delta T_1 + \Delta T_2) - \frac{1}{2a} (\Delta T_2)^2 \\ &= \frac{1}{2a} [(\Delta T_1)^2 - (\Delta T_2)^2] + a \Delta t R_s C_{sa} \\ &= \frac{1}{2a} (\Delta T_1 - \Delta T_2) (\Delta T_1 + \Delta T_2) + a \Delta t R_s C_{sa} \\ &= \frac{\Delta t}{2} (a \Delta t - 2 a R_s C_{sa} + 2 a R_s C_{sb}) + a \Delta t R_s C_{sa} \\ &= \frac{a}{2} (\Delta t)^2 + a \Delta t R_s C_{sb} \\ &= R_s \Delta H \end{aligned} \quad (40)$$

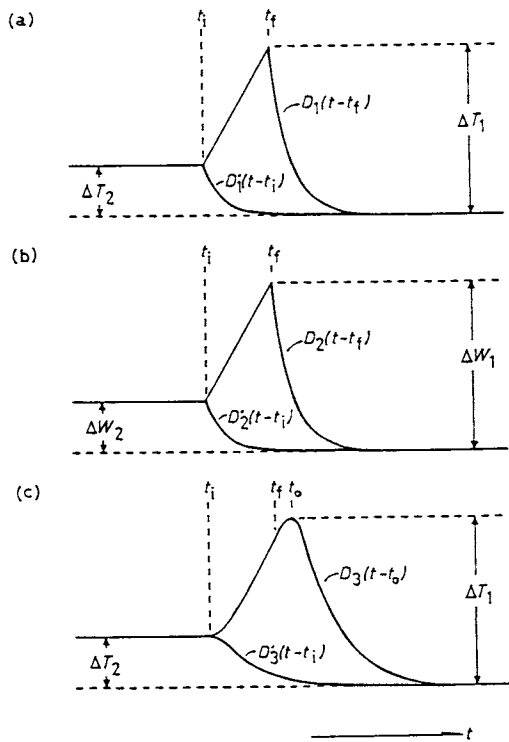


Fig. 6. Methods of drawing the base line in (a) classical DTA, (b) power-compensated DSC, and (c) heat-flux DSC. Functions D and D' represent the trace and the base line, respectively. The first-order phase transition starts at the time t_i and is completed at t_f . t_0 is the time at which the trace reaches maximum in heat-flux DSC.

したがっていずれの場合も正しく転移エンタルピーを見積もることができる。

入力補償DSCの場合をFig. 6(b)に示す。 t_f の後の減衰 $D_2(t-t_f)$ は(20)式より次のように与えられる。

$$D_2(t-t_f) = \Delta W_1 \exp\left(-\frac{t-t_f}{R'_s C_{sa}}\right) \quad (41)$$

ここで ΔW_1 は相転移後のベースラインから測ったピークの高さである。一方、潜熱がなかった場合に観測されるはずのベースラインの変化 $D'_2(t-t_i)$ は(20)式より次のようになる。

$$D'_2(t-t_i) = \Delta W_2 \exp\left(-\frac{t-t_i}{R'_s C_{sa}}\right) \quad (42)$$

ここで ΔW_2 は相転移前後のベースラインの差である。(41), (42)式を比べると、

$$D'_2(t-t_i) = \frac{\Delta W_2}{\Delta W_1} D_2(t-t_f) \quad (43)$$

となる。

熱流束 DSC の場合 (Fig. 6(c)) は、他の二つの場合に比べ少し複雑である。もし潜熱が存在しないとすると t_i で試料の熱容量は C_{sb} から C_{sa} に変化し、それに対応して T_{sm} は(25)式に従って変化する。その結果、新しいベースラインが得られることになって、このとき、 t_i において T_{sm} の満たすべき境界条件は(29), (30)式である。すなわち、

$$\Delta T(t_i) = \Delta T_2, \quad (44)$$

$$\frac{d\Delta T}{dt} \Big|_{t=t_i} = 0$$

したがって潜熱が存在しない場合に観測されるべきベースラインの変化 $D'_3(t-t_i)$ は(31), (32)式より次式で与えられる。

$$D'_3(t-t_i) = \frac{\Delta T_2}{\omega_{sa2} - \omega_{sa1}} \{ \omega_{sa2} \exp[\omega_{sa1}(t-t_i)] - \omega_{sa1} \exp[\omega_{sa2}(t-t_i)] \} \quad (45)$$

一方、相転移後のトレースは次の条件を満たしている。

$$\Delta T(t_0) = \Delta T_1 \quad (46)$$

$$\frac{d\Delta T}{dt} \Big|_{t=t_0} = 0$$

ここで t_0 はトレースが最大となった時刻であり、 ΔT_1 は相転移後のベースラインから測ったピークの高さである。したがって t_0 以降の減衰 $D_3(t-t_0)$ は(31), (32)式より次のように与えられる。

$$D_3(t-t_0) = \frac{\Delta T_1}{\omega_{sa2} - \omega_{sa1}} \{ \omega_{sa2} \exp[\omega_{sa1}(t-t_0)] - \omega_{sa1} \exp[\omega_{sa2}(t-t_0)] \} \quad (47)$$

(46), (47)式を比較すると、

$$D'_3(t-t_i) = \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} D_3(t-t_0) \quad (48)$$

であることがわかる。つまり、トレースの最大値以降の部分 $\Delta T_2 / \Delta T_1$ でスケールして時刻 t_i において相転移前のベースラインに接続することにより、潜熱が存在しない場合に観測されるはずのベースラインの変化を得ることができる。このようにして引いたベースラインとトレースで囲まれたピーク面積は $R\Delta H$ である。

結局、古典的DTA、入力補償DSC、熱流束DSCいずれの装置の場合も、トレースの最大値 (ΔT_1 か ΔW_1) 以降の部分 $\Delta T_2 / \Delta T_1$ (か $\Delta W_2 / \Delta W_1$) にスケールして相転移開始時刻 t_i で相転移前のベースラインに接続すればよいことがわかる。このようにして引いたベースラインとトレースで囲まれたピーク面積は正しく転移エンタルピーに比例している。なお、ここでは $C_{sa} < C_{sb}$ の場合について説明したが、 $C_{sa} > C_{sb}$ の場合も Fig. 5(b) に示したようにすれば、まったく同じようにできる。

5.3 熱抵抗の変化

熱容量には何の異状もなく、何らかの理由によって熱抵抗がジャンプした場合の仮想的なトレースを Fig. 7 に示す。Fig. 7 (a) は古典的 DTA, (c) は熱流束 DSC であるが、いずれの場合も熱抵抗のジャンプ前後のベースラインには食い違いが見られる。とくに熱流束 DSC の場合でもトレースに折れ曲がりが見られる。一方、(b) の入力補償 DSC では熱抵抗がジャンプした瞬間にピークが現れるが、やがてもとのベースラインに戻ってしまう。これらの例は熱抵抗が変化するには定量的な測定ができないことを示している。とくに、入力補償 DSC では熱異常前後でベースラインが一致していることが、熱抵抗が一定であったことを保証しないことに注意する必要がある。

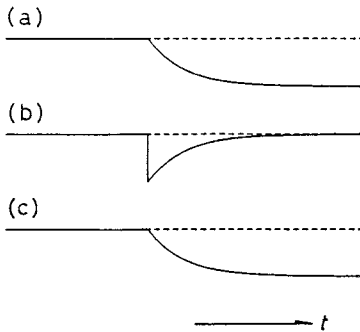


Fig. 7. Hypothetical traces when the thermal resistance changes abruptly, in (a) classical DTA, (b) power-compensated DSC, and (c) heat-flux DSC.

6. ピークの高さ

熱分析装置の定量化への努力は数多く行われてきているが^{2, 3, 5, 14~19}, 実験で得られるピークの高さについてはあまり深く研究されてきていない。しかし、加熱(冷却)速度や試料量を大きくするとピークが高くなることはよく知られており^{20, 21}, 熱分析装置の感度の目安として重要な意味を持っている。近年になってある程度理論的な取り扱いがなされ^{22~26}, ピークの高さと加熱(冷却)速度の間の 1/2 乗則などが得られてきた。しかし、未だ試料の量や熱抵抗の大きさなどの定量的な関係は報告されていない。本節では、Mraw のモデルに基づいてピークの高さを加熱(冷却)速度、熱容量、熱抵抗の関数として求め、古典的 DTA を用いた定量的測定の可能性について考察する²⁶。また、Mraw のモデルを離れた一般の場合についても若干の考察を加える²⁶。

6.1 Mraw のモデルにおけるピークの高さ

古典的 DTA では一次相転移によるピークの高さは $a\Delta t$ ($=a(t_f - t_i)$) である。この Δt は次の方程式で決定される。

$$\frac{1}{2} a (\Delta t)^2 + a R_s C_s \Delta t = R_s \Delta H \quad (49)$$

これからピークの高さ h は次のようになる。

$$h = -a R_s C_s + (a^2 R_s^2 C_s^2 + 2 a R_s \Delta H)^{1/2} \quad (50)$$

急速加熱(冷却)の極限 ($a \rightarrow \infty$) では、ピークの高さは極限值 $h_{\max} = \Delta H / C_s$ になる。(50) 式は無次元の変数 $y = a R_s C_s^2 / \Delta H$ を用いて次のように書き直すことができる。

$$h/h_{\max} = -y + (y^2 + 2y)^{1/2} \quad (51)$$

これが古典的 DTA のピークの高さのマスター方程式である。その変化の様子を Fig. 8 に示す。 y の増大とともにピークの高さは単調に増大する。図中には 1/2 乗則 ($h \propto \sqrt{a}$) を表す近似式 $h/h_{\max} = \sqrt{2y}$ も示してあるが、 $y \leq 10^{-3}$ で成立することがわかる。

入力補償 DSC では一次相転移によるピークの高さは $a\Delta t / R'_s$ で与えられる。古典的 DTA と同様にして次の表式が得られる。

$$h = -a C_s + (a^2 C_s^2 + 2 a \Delta H / R'_s)^{1/2} \quad (52)$$

$a \rightarrow \infty$ の極限では、ピークの高さは極限值 $h_{\max} = \Delta H / R'_s C_s$ に近づく。(52) 式は無次元の変数 $y = a R'_s C_s^2 / \Delta H$ を用いると(51) 式とまったく同じマスター方程式に書き直すことができる。

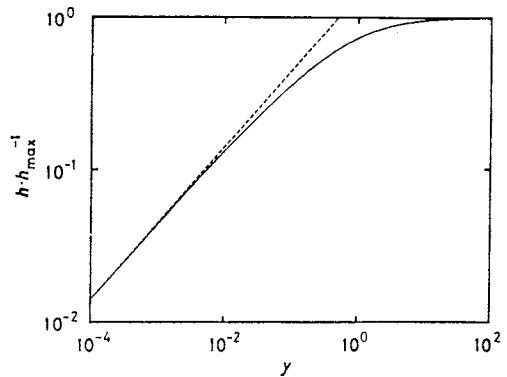


Fig. 8. Peak height h as a function of the heat capacity C_s , the thermal resistance R_s (R'_s), the enthalpy of transition ΔH and the heating (cooling) rate a in classical DTA and power-compensated DSC. y is the dimensionless variable defined as $y = a R_s C_s^2 / \Delta H$ in classical DTA and as $y = a R'_s C_s^2 / \Delta H$ in power-compensated DSC. The broken line represents the approximate square-root relation, $h/h_{\max} = (2y)^{1/2}$.

熱流束 DSC では一次相転移によるピークの高さは次のように表される。

$$h = [\omega_{s1} (\omega_{s1} K - L)]^{\omega_{s1}/(\omega_{s1}-\omega_{s2})} \times [\omega_{s2} (\omega_{s2} K - L)]^{\omega_{s2}/(\omega_{s2}-\omega_{s1})} \quad (53)$$

$$K = \frac{aR}{R+R'_s} \left\{ \Delta t + \frac{RR'_s C_m}{R+R'_s} \left[\exp\left(-\frac{R+R'_s}{RR'_s C_m} \Delta t\right) - 1 \right] \right\}$$

$$L = \frac{aR_s}{R+R'_s} \left[1 - \exp\left(-\frac{R+R'_s}{RR'_s C_m} \Delta t\right) \right]$$

$a \rightarrow +0$ の極限では Δt は $[2(R+R'_s)\Delta H/a]^{1/2}$ と近似でき $h \propto \sqrt{a}$ である。一方、 $a \rightarrow \infty$ では Δt は $R\Delta H/aR'_s C_s$ と近似でき、ピークの高さは次の極限值に近づく。

$$h_{\max} = (-\omega_{s1})^{\omega_{s1}/(\omega_{s1}-\omega_{s2})} (-\omega_{s2})^{\omega_{s2}/(\omega_{s2}-\omega_{s1})} \times \frac{R\Delta H}{R_s'^2 C_s C_m} \quad (54)$$

中間の領域ではピークの高さは単調に増大する。つまり、(53)式で表されるピークの高さのふるまいは古典的 DTA や入力補償 DSC とたいへんよく似ている。しかし、変数の数が多く、(51)式のようなマスター方程式に書き直すことはできない。

以上の取り扱いはすべて相転移前後で熱容量に変化がないとしているが、相転移前後で熱容量が異なる場合には、ピークの高さを相転移前のベースラインから測り、相転移前の熱容量の値を用いなければならない。

6.2 古典的 DTA を用いた熱量測定の可能性

古典的 DTA ではピークの高さは(51)式によって表され、 y の増加とともに単調に増大して極限值 $h_{\max} = \Delta H/C_s$ に漸近する。つまり、 $y = aR_s C_s^2 / \Delta H$ なので加熱(冷却)速度 a と試料の量 ($\propto C_s^2 / \Delta H$) が大きいほど観測されるピークは高くなる。しかし、試料を決めれば $\Delta H/C_s$ は一定であり、実現され得る最大のピークの高さは試料の量に依存しない。一方、同一の試料が二つの相転移を起こす場合を考えると、 R_s と C_s は共通と考えることができる。 $\Delta H_1 = 1000$, $\Delta H_2 = 1$, $aR_s C_s^2 = 1$ とおくと実際に観測されるピークの高さは $h_1 = 44/C_s$, $h_2 = 0.73/C_s$ となり、60 倍ほどしか違わない。つまり、転移エンタルピーの小さな相転移によるピークほど、その高さの飽和がたやすく起こるので、比較的高いピークとして観測される。非常に小さな熱異常が古典的 DTA で検出されてきた²⁷⁾のはこのためである。

上に述べたように、古典的 DTA ではピークの高さの極限值は試料の量にも、装置定数にも依存しないので、何らかの方法で試料の熱容量 C_s を見積もることができれば、ピークの高さの極限值 h_{\max} から転移エンタルピー ΔH を $\Delta H = h_{\max} C_s$ と求めることができる。また、急速加熱(冷却)実験のかわりに、同一の試料についてい

くつかの加熱(冷却)速度で実験を行い、得られたデータを(51)式にあてはめて h_{\max} と $R_s C_s^2 / \Delta H$ を決定することも可能である。

同じ原理に基づいて、次のような方法も可能である。試料を安定な物質と混合し希釈する。すると見かけの“試料”の熱容量 C_{as} と転移エンタルピー ΔH_a は次のようになる。

$$C_{as} = m_s C_{ss} + m_d C_{sd} \quad (55)$$

$$\Delta H_a = m_s \Delta H_s \quad (56)$$

ここで記号の意味は次の通りである。 m_s , 試料の質量; m_d , 希釈剤の質量; C_{ss} , 試料の単位質量あたりの熱容量; C_{sd} , 希釈剤の単位質量あたりの熱容量; ΔH_s , 試料の単位質量あたりの転移エンタルピー。

$m_s / (m_s + m_d) \ll 1$ を満たすように希釈すれば、見かけの y の値 ($aR_s C_{as}^2 / \Delta H_a$) は純粋な試料の場合の値 ($aR_s C_s^2 / \Delta H$) よりはるかに大きくなり、ピークの高さの飽和はずっと容易に達成される。このときのピークの高さの極限值 ($h_{\max} = \Delta H_a / C_{as}$) を用いると、転移エンタルピーが次式により求められる。

$$\Delta H_s = \frac{m_s + m_d}{m_s} C_{sd} h_{\max} \quad (57)$$

この場合、必要なのは希釈剤の熱容量であり、試料の熱容量は未知でよい。

6.3 一般の場合のピークの高さ

次の熱伝導の方程式で記述される一般の熱分析装置におけるピークの高さについて考察する。

$$c_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \lambda_s \nabla^2 T_s$$

(相転移を起こしている面を除く) (58)

$$\Delta h \frac{\partial x}{\partial t} = \lambda_s [(\nabla T_s)_b - (\nabla T_s)_a]$$

(相転移を起こしている面) (59)

ここで c_s と Δh はそれぞれ単位面積あたりの熱容量と転移エンタルピーであり、 λ_s は熱伝導度である。また $(\nabla T_s)_b$ と $(\nabla T_s)_a$ は、相転移を起こしている面の相転移していない側と相転移を終えた側における値を表す。系は(58), (59)式を常に満たしているのであるから、この連立微分方程式について次元解析を行う。 $\Delta h / c_s$ というパラメーターのみが温度の次元を持つので、急速加熱(冷却)のとき漸近するピークの高さがあるとすると、それは定数 $\times \Delta h / c_s$ でなければならない。この関係は、先に考察してきた Mraw のモデルでも確かに満たされている。さらに、前節で指摘したように $\Delta h / c_s$ は試料の量によらないので次の結論が得られる。すなわち、(58), (59)式で熱伝導が支配されるような熱分析装置においては、実現しうる最大のピークの高さは、それが存在す

る限り, 試料の量に依存せず, 試料の性質によって決まる。

7. 結 論

本報では主として Mraw のモデルに基づいて古典的 DTA, 入力補償 DSC, 熱流束 DSC について考察し, 以下の結論を得た。

1) Mraw のモデルにおける熱の流れを記述する微分方程式は, 熱容量と熱抵抗が一定で速加熱(冷却)という条件の下で厳密解が得られる。

2) 熱流束 DSC で一次相転移温度を決定する方法を示した。一次相転移によるトレースを解析することにより測温部と試料の温度差を求めることができる。

3) 一次相転移前後でベースラインが食い違った場合の, 厳密かつ実用的なベースラインの引き方を示した。相転移前後で熱容量が異なる場合には, 潜熱がない場合に観測されるはずのベースラインの変化を引けばよい。Mraw のモデルでは, どの装置の場合も, 熱異常のピークからこの変化を容易に求めることができる。相転移前後で熱抵抗が異なる場合には, 定量的な測定はできない。

4) Mraw のモデルに基づいて, 一次相転移によるピークの高さを熱容量, 熱抵抗, 転移エンタルピー, 加熱(冷却)速度の関数として求めた。低速加熱(冷却)ではピークの高さは加熱(冷却)速度の 1/2 乗に比例する。ピークの高さは加熱(冷却)速度, 試料の量の増大とともに単調に増大し, 極限值に近づく。この極限值は同一の装置では試料の量に依存しない。さらに, 古典的 DTA では装置にも依存しないので, 熱容量が既知であれば定量的に転移エンタルピーを求めることができる。

5) 一般の熱伝導の方程式で記述される装置においても, ピークの高さの極限值は, 試料の量に依存しない。

文 献

- 1) E. S. Watson, N. J. O'Neill, J. Justin and N. Brenner, *Anal. Chem.* **36**, 1233 (1964).
- 2) S. L. Boersma, *J. Am. Ceram. Soc.* **38**, 281 (1955).
- 3) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39**, 2071 (1966).
- 4) S. C. Mraw, *Rev. Sci. Instrum.* **53**, 228 (1982).
- 5) M. J. Vold, *Anal. Chem.* **21**, 683 (1949).

- 6) A. P. Gray, "Analytical Calorimetry" (R. S. Porter and J. F. Johnson, eds.), Plenum Press, New York (1968). p. 209.
- 7) H. T. Smyth, *J. Am. Ceram. Soc.* **34**, 221 (1951).
- 8) Y. Saito, K. Saito and T. Atake, *Thermochim. Acta* **99**, 299 (1986).
- 9) G. Adam and F. H. Müller, *Kolloid Z. Z. Polym.* **192**, 29 (1963).
- 10) W. P. Brennan, B. Miller and J. C. Whitwell, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **8**, 314 (1969).
- 11) H. M. Heuvel and K. C. J. B. Lind, *Anal. Chem.* **42**, 1044 (1970).
- 12) C. M. Guttman and J. H. Flynn, *Anal. Chem.* **45**, 408 (1973).
- 13) Y. Saito, K. Saito and T. Atake, *Thermochim. Acta* **104**, 275 (1986).
- 14) D. Evans, J. F. Hutton and J. B. Mathews, *J. Appl. Chem.* **2**, 252 (1952).
- 15) J.-L. Soulé, *J. Phys. Rad.* **13**, 516 (1952).
- 16) K. Nagasawa, *J. Earth Sci., Nagoya Univ.* **1**, 156 (1953).
- 17) E. Strum, *J. Phys. Chem.* **65**, 1935 (1961).
- 18) J. Strella, *J. Appl. Polym. Sci.* **7**, 1281 (1963).
- 19) D. M. Speros and R. L. Woodhouse, *J. Phys. Chem.* **67**, 2164 (1963); *Nature (London)* **197**, 1261 (1963).
- 20) W. W. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis", John Wiley & Sons, Inc., New York (1964).
- 21) A. A. van Dooren and B. W. Müller, *Thermochim. Acta* **49**, 151 (1981); *ibid.* **49**, 163 (1981); *ibid.* **49**, 175 (1981); *ibid.* **49**, 185 (1981).
- 22) H. R. Oswald and H. G. Wiedemann, *J. Therm. Anal.* **12**, 147 (1977).
- 23) H. G. Wiedemann and G. Bayer, *CHEMTECH* **7**, 381 (1977).
- 24) E. Campero, Z. Kolenda, L. Matíez-Báez and J. Norwicz, "Thermal Analysis" (B. Miller, ed.), John Wiley & Sons, Chichester (1982), p. 240.
- 25) P. Navard and J. M. Haudin, *J. Therm. Anal.* **29**, 405 (1984).
- 26) Y. Saito, K. Saito and T. Atake, *Thermochim. Acta* **107**, 277 (1986).
- 27) 野元克彦, 修士論文(大阪大学理学部), (1982).