

## 熱流束型 DSC による熱容量測定の実験条件と信頼性

西本 右子\*, 市村 裕\*\*, 寺本 芳彦\*\*\*

(平成元年5月7日受理)

## The Effect of Measuring Conditions on Reliability of Heat Capacity by Heat-Flux Type DSC

Yuko Nishimoto, Yutaka Ichimura, Yoshihiko Teramoto

In order to find accurate heat capacities over a wide temperature range using a convenient method, examinations were carried out under various conditions using Heat-Flux DSC. The following results were obtained.

- (1) The precision for the measurement depends on following conditions, heating rate, heating interval, sample weight and temperature range.
- (2) The heating interval conditions do not influence the precision of the heat capacity measurement from 20°C to 400°C.
- (3) The precision for heating measurements was the same as for cooling ones.
- (4) Over the temperature range from -20°C to 700°C, the precision of the heat capacity of corundum agreed with the values given in the literature within 1%RSD.

## 1. はじめに

熱容量測定は従来断熱法により行なわれていた。しかし、精度良く熱容量データを得るためには機器の取扱い

に熟達する必要があること、測定に時間がかかることから広く普及するには致らなかった。一方、熱容量を簡便に、精度良く、広い温度域で求めることは、プラスチック、セラミック、金属などの素材産業の分野において重要であり、要望されている。このような状況から、示差走査熱量計(DSC)の発達に伴ない、DSCを使用した熱容量測定が実用的な測定手段として利用されるようになってきた。そのためDSC法による熱容量測定精度についての報告例も少なくない<sup>1)-5)</sup>。しかし、それらの多くは入力補償型DSCを用いた室温から500°C付近までの温度域の測定についてであり、熱流束型DSCを用いたもの<sup>5)</sup>及び低測域や高温域での報告例は少ない<sup>2)</sup>。また測定は昇温過程におけるものがほとんどで、冷却過程での報告はさらに少なく<sup>6)</sup>、測定条件の検討、精度の吟味を行なった例は著者らの知る限りではない。

本研究では、固体試料に限定し、熱容量測定精度に直接関与する測定条件として、試料量、昇降温速度、測定温度範囲、測定温度域をとりあげ、昇温過程と降温過程の両方について熱流束型DSCを用い、精度の検討を行なった。

研究機関：セイコー電子工業株式会社科学機器事業部応用研究室\*、大阪科学機器技術課\*\*、小山工場\*\*\*  
Seiko Instruments Inc. Scientific Instruments Division, Application Laboratory\*, Osaka Application Laboratory\*\*, Oyama Plant\*\*\*.

所在地：\*東京都江東区亀戸 6-31-1 〒136

\*\*大阪市淀川区西中島 4-1-1 日清食品ビル 〒532

\*\*\*静岡県駿東郡小山町竹之下 36-1 〒410-13

\* 31-1, Kameide 6-chome, Koto-ku Tokyo.

\*\* 1-1, Nishinakajima 4-chome, Yodogawa-ku, Osaka-shi

\*\*\* 36-1, Takenoshita, Oyama-cho Sunto.

現連絡先：\* 神奈川大学 理学部：平塚市土屋 2946

〒259-12

## 2. 実験

### 2.1 測定原理及び装置

#### 2.1.1 装置

セイコー電子工業㈱製熱分析システムSSC 5000, 示差走査熱量計DSC 200を使用した。また測定温度域により、自動冷却器, ガス冷却システムもあわせて使用した。Table 1に測定温度域と使用装置の関係を示す。

装置構成上留意した点は、冷却器類を固定したまま試料交換ができる構造としたことで、熱容量測定に必要な3回のDSC測定において、熱流センサーと熱源(ヒータ, 冷却器)との位置関係は一定に保たれる。このため特に低温域データ及び冷却過程データの再現性が向上した。また、本研究で使用したDSC 200は、サンプル-ヒートシンク, リファレンス-ヒートシンク間の熱交換により熱補償する型の熱流束型DSCであり、サンプルとリファレンス間に熱のやりとりはない。Fig.1に使用した装置のシステム構成図を、Fig.2及びFig.3には自動冷却器とガス冷却システムを使用したときの構成図をそれぞれ示す。

#### 2.1.2 測定原理

熱容量測定をDSC法で行なうには、試料側で(a)空容器, (b)容器+標準試料(サファイア), (c)容器+測定試料の3種を連続して、等温ホールド, 等速昇温, 等温ホールドの温度パターンに従って測定する。Fig.4に測定例を示す。試料の熱容量は次のように求まる。

$$C_p = \frac{h}{H} \cdot \frac{m'}{m} \cdot C_p'$$

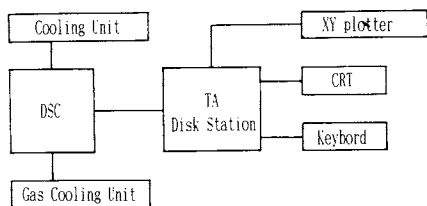


Fig. 1 The block diagram of thermal analysis system.

ここで、 $C_p$ : 試験片の熱容量,  $m$ : 試験片の質量,  $m'$ : 熱容量測定用標準物質の質量,  $C_p'$ : 熱容量測定用標準物

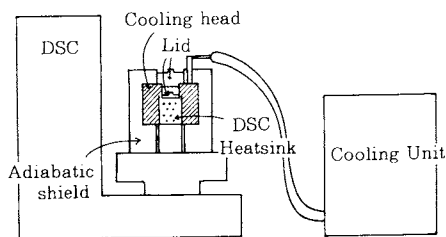


Fig. 2 Scheme of DSC with cooling unit.

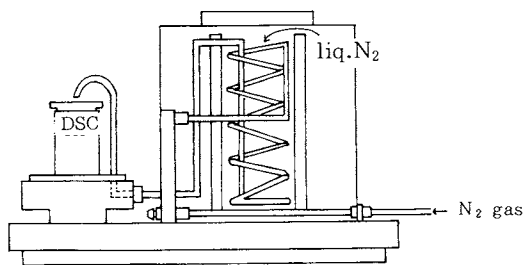


Fig. 3 Scheme of DSC with gas cooling unit.

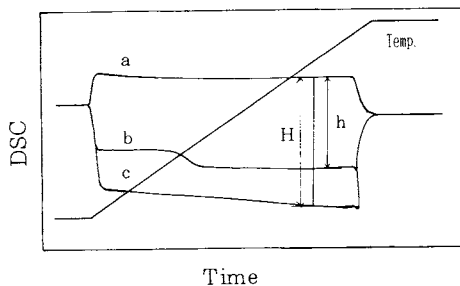


Fig. 4 The typical DSC curves for heat capacity measurement.  
a: blank data, b: sample data, c: standard sample data.

Table 1 The relations between the measuring temperature range and instruments.

Instrument	Heating measurement	Cooling measurement
DSC200	50°C ~ 700°C	700°C ~ 250°C
DSC200 + cooling unit	-40°C ~ 50°C	250°C ~ -20°C
DSC200 + gas cooling unit	-100°C ~ -40°C	

質の熱容量であり、H及びhは図に示したDSCのシフト量である。また熱容量の再現性に直接関するH及びhの誤差要因として等温ホールド時における各DSC信号の位置ずれとそれぞれの測定時のノイズが考えられる。

## 2.2 測定条件

### 2.2.1 測定試料

標準試料及び条件検討には、ディスク状単結晶サファイアを用いた。 $\alpha$ -アルミナは和光純薬工業特級試薬(粉末状)を1300℃まで熱処理して用い、Niは99.99%の板状のものを使用した。

### 2.2.2 測定条件

#### ① 測定試料容器

-100℃～600℃の温度域においてはAl製オープン容器を、600℃～700℃の温度域においてはPt製オープン容器を使用した。1回の熱容量測定に必要な3回のDSC測定において、Pt製オープン容器は同一容器を使用し、Al製オープン容器は±0.02mgの範囲において同一重量の容器を使用した。

#### ② 昇降温速度

-15℃/min～20℃/minの範囲で条件検討を行なった。

#### ③ 試料重量

サファイアは10mg～60mgの範囲で条件検討を行ない、Ni及び $\alpha$ -アルミナは30mgで測定を行なった。これらの試料の秤量はセミマイクロ天秤で行ない、その精度は±0.01mgであった。

## 3. 結果と考察

### 3.1 測定温度範囲の影響

DSC法による熱容量測定においては、測定温度範囲を広げると測定精度が低下するといわれている<sup>1),2)</sup>。しかし測定温度範囲が広い程、短時間に広い温度域の熱容量測定が行なえるため、実用上重要な条件の一つである。そこで、本研究においても、どこまで測定温度範囲が広げられるかに注意して実験を行なった。

試料として単結晶サファイアを用い、昇温速度を10℃/minとし、50℃～600℃、150℃～600℃、250℃～600℃、400℃～600℃の各温度範囲で測定を行なった。Fig.5に各測定における文献値と実測値との差の相対標準偏差(%RSD)を示した。またFig.6には400℃と600℃の測定値について文献値との差異を昇温幅に対してプロットした。これらの結果より、測定温度範囲400℃までは精度低下があまりみられず、測定値と文献値との差異は%RSDで0.5%程度であるのに対し、測定温度範囲450℃以上では精度は徐々に低下し%RSDは1%前後まで増加する。この結果は装置のベースライン変

動が時間及び温度範囲によらず少ないことを示すと同時に、短時間に広い温度域の熱容量測定が可能であることを示すものとする。

### 3.2 試料量及び昇温速度の影響

DSCで高精度測定を行なう場合、試料内温度分布等の観点から試料量は少ない方が良いとされているが、DSC法による熱容量測定では、熱流信号の再現性等から試料量は多い方が良いといわれている<sup>1),2)</sup>。試料内温度分布を考えあわせ、熱容量測定精度に及ぼす試料量の影響を検討した。また、昇温速度は速い程測定効率が上

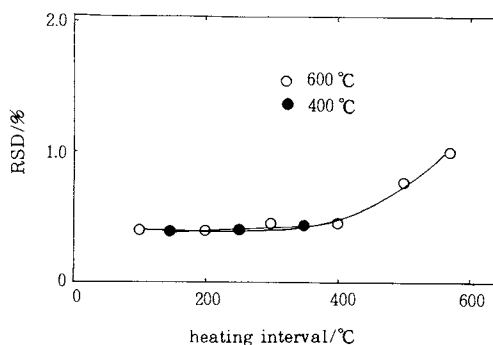


Fig. 5 The effect of heating interval condition for %RSD of the heat capacity of sapphire pellet.

Heating rate: 10℃/min, sample weight: 30 mg, temperature range: 50℃～600℃, 250℃～600℃, 400℃～600℃.

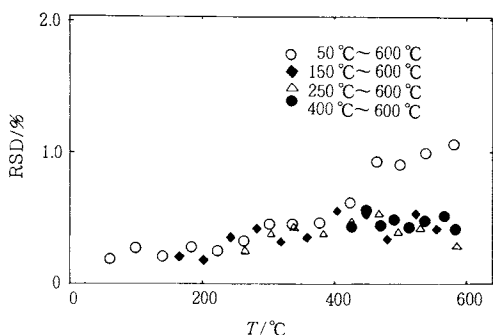


Fig. 6 The relations between the heating interval condition and %RSD of the heat capacity of the sapphire pellet.

Heating rate: 10℃/min, sample weight: 30 mg, ○: the result at 600℃, ●: the result at 400℃.

がるが、これについても同様に検討を行なった。

Fig. 7に試料量を変化させたときの測定値と文献値との差異を% RSDで示す。50°C～250°Cの温度域において10°C/minで測定を行なった。昇温過程、降温過程とも試料量が少ない程誤差が増大する傾向があり、DSCのシフト幅が小さくなるに従って精度が低下しているものとする。

Fig. 8に昇降温速度を変化させたときの測定値とサファイアの文献値との差異を% RSDで示す。温度域50°C～250°Cにおいて、サファイア30 mgを用いて測定を行なった。熱容量測定精度の昇降温速度依存性はこの構造の装置では10°C/min付近において誤差が最小となり、それより速い条件でも遅い条件でも誤差は増加する。これは

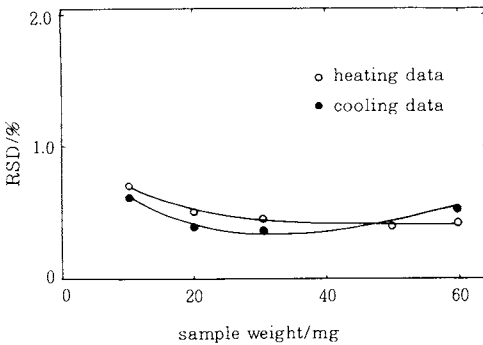


Fig. 7 The relations between the sample weight and %RSD of the heat capacity of the sapphire pellet at 100°C. Heating rate: 10°C/min, temperature range: 50°C～250°C.

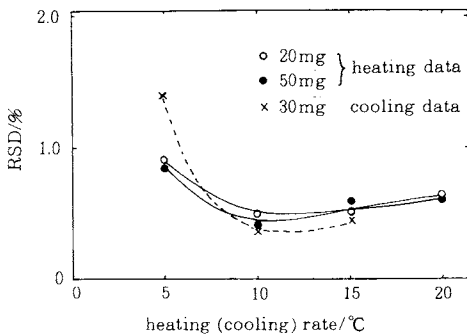


Fig. 8 The relations between the heating and cooling rate and %RSD of the heat capacity of the sapphire pellet at 100°C. Heating or cooling rate: 10°C/min, temperature range: 50°C～250°C.

昇降温速度が小さい程DSCのシフト幅が小さく、昇降温速度が大きい程試料内温度分布の影響があらわれるため精度が低下しているものとする。

また、Fig. 7及びFig. 8より昇温過程と降温過程で精度に有意な差は認められなかった。

### 3.3 測定温度域の影響

本実験では、測定温度域により2種の冷却システムを使用している。また、500°C以上では一般にDSC法による熱容量測定精度低下がみられるため様々な工夫がなされている<sup>3)</sup>。そのため、測定温度域により測定精度がどのように変化するかを検討した。Fig. 9にサファイアの測定値と文献値との差異を% RSDで示す。測定条件として前述の昇降温速度の影響を調べた結果誤差が最小となった10°C/min、試料として30 mgを適用した。-20°C～600°Cの温度域において、昇温過程、降温過程とも文献値との差異は% RSDで0.5%以内、-20°C～700°Cの温度域においては% RSDで1%以内であった。またガス冷却システムを使用した-100°C～-40°Cの温度域においては文献値との差異は% RSDで1.5%以内であった。

### 3.4 試料形状による測定精度の影響

試料内の熱伝達の違いが測定精度に与える影響を調べるため、板状のNi金属及びα-アルミナ粉末について測定を行なった。昇温速度は10°C/min、試料量は30 mgとした。Fig. 10にNiの測定データを空容器及びサファイアのデータと共に示す。また、Fig. 11にNiの測定結果を、Fig. 12にα-アルミナの測定結果をそれぞれ文献値と共に示す。両データ共文献値<sup>7), 8)</sup>との良い一致がみ

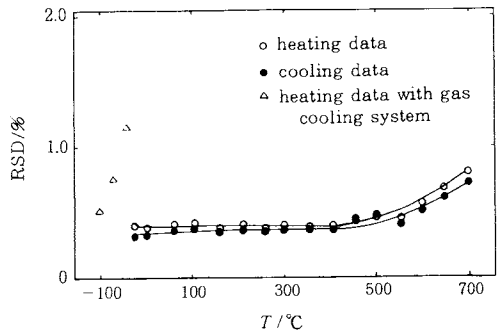


Fig. 9 The results of reproducibility at each temperature. Heating or cooling interval: 200°C, heating or cooling rate: 10°C/min, sample weight: 30 mg.

Table 2 The best measuring conditions using this method.  
(sapphire)

Measuring condition	Heating process	Cooling process
Heating or cooling rate	10°C/min	10°C/min
Sample weight	30 ~ 60 mg	30 mg
Heating interval	20°C ~ 400°C	

Table 3 The relations between the measuring temperature range and %RSD of the heat capacity measurement.  
(sapphire)

Temperature range	Heating process	Cooling process
-100°C ~ -20°C	1.5%	
-20°C ~ 600°C	0.5%	0.5%
600°C ~ 700°C	1.0%	1.0%

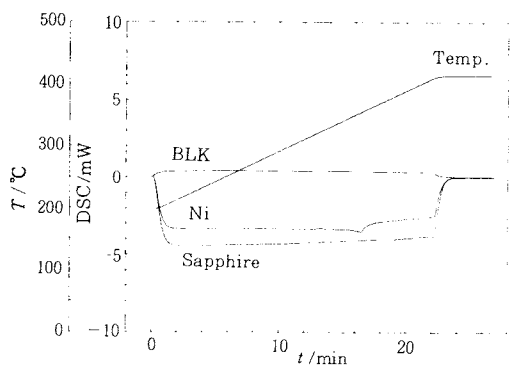


Fig. 10 The DSC data of Ni, blank and sapphire for the heat capacity measurement.

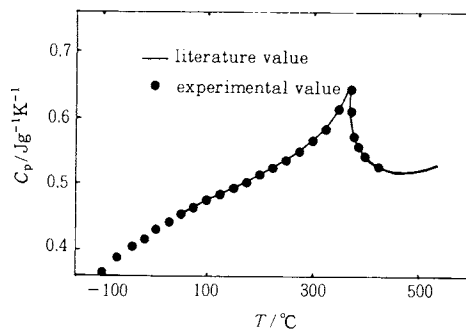


Fig. 11 Comparison of the present DSC heat capacity of Ni with the literature value. Heating rate: 10°C/min, heating interval: 200°C, sample weight: 30 mg.

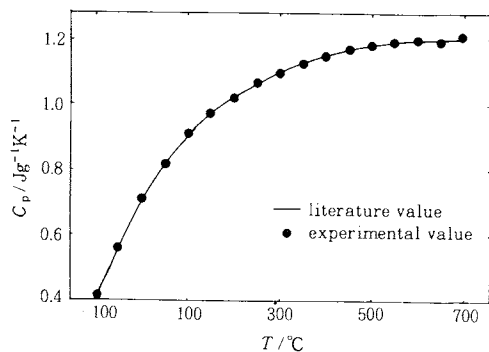


Fig. 12 Comparison of the present DSC heat capacity of  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  with the literature value. Heating rate: 10°C/min, heating interval: 200°C, sample weight: 30 mg

られた。このことから試料形状の違いによって測定精度はあまり変化しないことがわかる。そのため本研究で検討した熱容量測定精度に及ぼす測定条件の影響で誤差が最小となった条件を用いて実試料の測定を行なっても実用上問題は無いといえる。

#### 4. まとめ

DSC法による熱容量測定の測定条件の検討を行なった結果、以下の知見が得られた。

- ① 測定温度範囲を400℃まで広げても精度低下はみられない。
- ② 昇温過程と降温過程で測定精度に有意差はみられず、降温過程の測定も容易に精度よく行なえる。
- ③ サファイアを用いた熱容量測定の条件検討の結果、実測値と文献値との差異が最小となった測定条件をTable 2に示す。
- ④ 上記の測定条件下における測定精度を文献値との差異の%RSDで測定温度域と共にTable 3に示す。

#### 文献

- 1) 神本正行, 高橋義夫, 熱測定, **13**, 9 (1986).
- 2) 片山眞一郎, 石切山一彦, 十時稔, 熱測定, **13**, 17 (1986).
- 3) H. Suzuki, B. Wunderlich, *J. Therm. Anal.*, **29**, 1369 (1984).
- 4) G.K. Demensky, O.A. Teplov, *J. Therm. Anal.*, **32**, 451 (1987).
- 5) H.K. Yuen, C.J. Yosei, *Thermochim. Acta*, **33**, 281 (1979).
- 6) P. Claudy, J.C. Commerçon, J.M. Létoffé, *Thermochim. Acta*, **128**, 251 (1988).
- 7) R.E. Pawel, E.E. Stansbury, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 607 (1965).
- 8) D.A. Ditmars, Thomas B. Douglas, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A*, **75A**, 401 (1971).