

# カロリメトリーにおける動的手法の問題点

阿竹 徹

## Problems in Dynamical Methods of Calorimetry

Tooru Atake

### 1. はじめに

熱容量は、本来熱力学的平衡状態で定義される物性量であり、その測定にあたっても熱力学的平衡状態が実現される必要がある。このような熱測定に必要な技術は、①温度計測、②エネルギー測定、③温度制御に大別され、いずれも常識的で容易に理解できるものであるが、熱力学的平衡状態を実現して真の値を決定することは意外に困難なことである。

たとえば開放系での温度計測では、Fig.1に示すような事態が発生する。温度計が測定しているのは温度計の温度であって、対象物の温度ではないのである。開放系では温度勾配の存在は避けられず、温度勾配があればエネルギー移動が必ず起こり、それは熱力学的平衡状態とは言えない。対象物と温度計の温度が等しいときは、両者の間に温度勾

配はなく、それは開放系では決して実現されない。断熱型熱量計内で断熱制御された容器のような、極めて限定された条件下においてのみ真の温度計測が可能である。

### 2. 動的手法における問題点

DSCをはじめとする、いわゆる熱分析技法は、本質的に動的な簡便法であり、もちろん測定にあたって上記の条件は満たされていない。少量の試料で迅速に測定できる利点があり、きわめて有用なものであるがいくつかの問題点があることを忘れてはならない。

Fig.2に示すような典型的な1次相転移の場合について考えてみる。試料が1次相転移点に到達すると、低温相と高温相の2相共存状態となり、潜熱を吸収し終えるまでは試料温度は相転移点に停まることになる。この間基準物質との温度差は増加し続け、相転移終了後新しいベースラインに復帰してゆく。チャートにあらわれるトレースにおいて、熱異常のピークP点は相転移の中間点ではなく、終了点であることを忘れてはならない。

(a) 試料温度を直接検知していない

入力補償DSCでは、基準物質との温度差が常に0となるように制御する電力を記録するが、図のような1次相転移の場合、相転移が終了するまで試料温度は停止するのであるから、基準物質との温度差を0に保つことは絶対に不可能なことである。現実には試料容器の受け皿の裏側の温度を測定しており、真の試料温度を検知していないので動作が可能となっている。熱流束型の場合も状況は同じであり、試料温度を直接検知せず容器の外側の温度を測っている。試料の温度を直接検知するために、たとえば試料の中心部

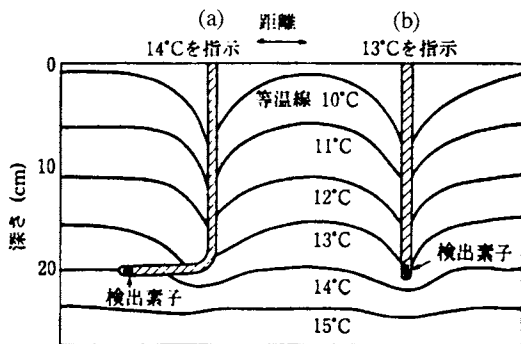


Fig.1 Thermometry in an open system<sup>1)</sup> (a).

東京工業大学工業材料研究所材料基礎部門：〒226 横浜市緑区長津田町4259

Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226, Japan

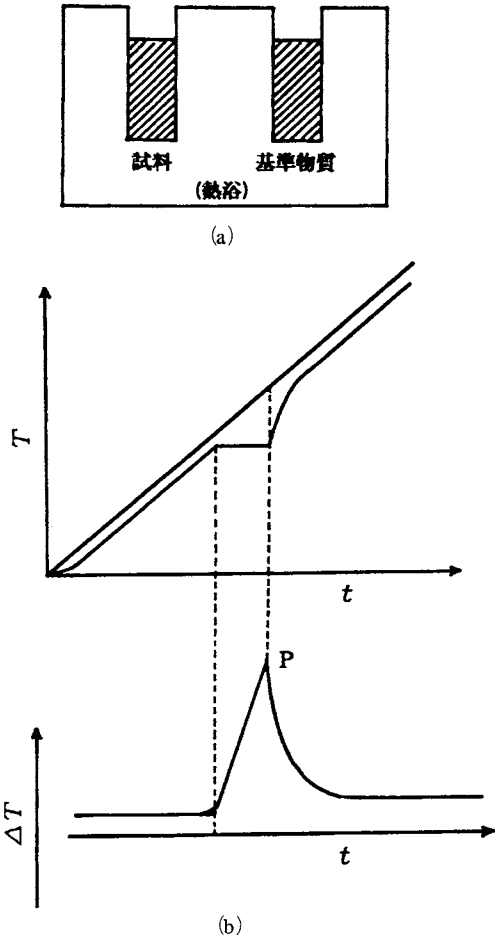


Fig.2 Typical example of thermal analysis of the first-order phase transition. (a) Setup of the apparatus. (b) Traces of a heating run.

に細い熱電対を挿入すれば (古典的 DTA と呼ばれる), トレースの温度に関しては正確さが増すが, 熱浴から感温部に至る熱伝導が試料自体によることになるから, 解析にあたっては各試料で異なるパラメーターが必要となる。試料容器の外側で測定すれば, パラメーターは装置定数化することができるが, 試料容器の中で起こっている現象はもはや正確には検知できないのである。

(b) トレースは熱容量の変化を直接反映していない

熱力学的平衡状態で定義される物性値を, 温度を変化させるという動的条件下で測定するために, たとえば Fig.2 (b) のようにピーク P 点で相転移が終了しているにもかかわらず, ピークの後に裾を引いてしまう。これは熱容量の変化を正しく示していない。1 次相転移の場合のみならず 2 次相転移の場合でも同じであり, 相転移がなくても熱容量

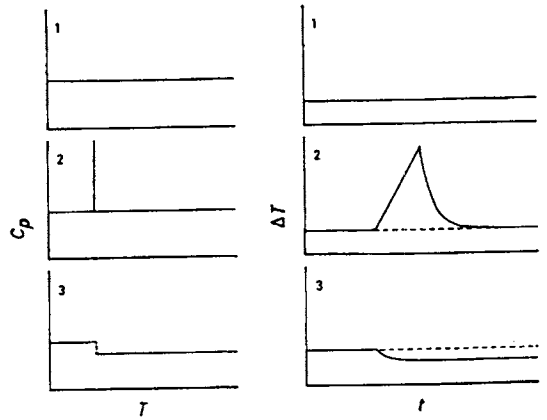


Fig.3 Hypothetical heat capacity curves and the corresponding traces of thermal analysis.

自体についても熱伝導率を含んだ測定であることを忘れてはならない。熱容量とそれに対応するトレースの例を Fig.3 に示す<sup>2)</sup>。

(c) 温度勾配の存在

上記の議論では, 試料内の温度勾配を考慮してこなかった。実際には熱浴を定速昇温したとき, 熱浴自体をはじめとしてあらゆる部分に温度勾配が発生する。最初に述べたように温度上昇は熱エネルギーの流入によって引き起こされるのであり, 熱エネルギー移動は温度勾配のあるところで起こるのである。Fig.2 (b) では, 1 次相転移点上に滞在中の試料温度が停止しているとした理想的な状態を示しているが, 実際には試料自体に熱が流入するとき温度勾配が発生し, 片側から順次相転移が進行し, 相境界が移動してゆく。温度が停止しているのはその相境界上の局部のみである。このような動的技法では, どの部分で温度を検知するかということが重大な問題となる。

(d) 交流法では低い周波数で測定する

いわゆる交流法では, 試料の交流温度振幅を測定する。上述したように温度が変化するという事は熱エネルギーの移動を意味するのであり, 熱エネルギーの移動は温度勾配がなければ起こり得ないのである。加熱と放熱による冷却をくり返ししながら, しかも試料内には温度勾配が無視できるという条件を満たすために, 交流法では微小試料片を用い, 1 Hz 程度のきわめて低い周波数で実験を行う。試料片の加熱側と温度を検知する反対側との間の熱伝導の制約があるから, 高い周波数での測定はできないのである。

### 3. おわりに

以上のようなことから, 試料容器の外側で温度を検知しながら交流温度変調を加える実験では, きわめて深刻な問

題点が数多くあることがわかる。本来平衡熱力学で定義される物性量を、動的手法で測定することは原理的には不可能なことである。DSCはきわめて有用な技法であることは疑いない事実であるが、本質的に動的な簡便法であることを忘れてはならない。

なお、熱分析装置は一般に試料と基準物質のtwinタイプになっている。これは初期の頃の粗末な実験では、試料の物性変化の絶対値を精度よく測定することができないために、同じ条件下に基準物質を置き、その差を増幅して検知したことによる。実験水準が低いことによるやむを得ない方法であったのである。現在では、温調をはじめとする実験技術ははるかに向上しているから、もはやtwinタイプにする必要はないと思われる。交流温度変調を加える実験

では、いたずらに複雑なパラメーターを増すことを避けるためにも、試料容器1個で実験する技法を開発すべきである。試料内に温度勾配の存在を許し、広い周波数範囲にわたって周波数依存性が得られる熱容量分光法<sup>3)</sup>は1つの道を示している。

## 文 献

- 1) (a) 三井清人, 熱測定 **4**, 19 (1977); (b) 稲葉章, 現代化学 **250**, 18 (1992).
- 2) 斎藤一弥, 阿竹 徹, 斎藤安俊, 熱測定 **14**, 2 (1987).
- 3) 八田一郎, 阿竹 徹, 熱測定 **16**, 10 (1989).