

小特集

ダイナミックDSC から見た相転移現象の研究

八田一郎

Study on Phase Transitions by Differential Scanning Calorimetry

Ichiro Hatta

ダイナミックDSCは、従来のacカロリメトリ (ACC) とDSCの特徴を合わせもつ測定法である。ダイナミックDSCは、その動作原理からして、2つに分けて考えることができる (後で述べるように、単純には2つに分けられない場合もあるが)。1つはACC動作であり、もう1つはDSC動作である。前者はいわゆる交流熱流に対する応答交流温度を測定することにより、熱容量を求めるもので、これをACC成分と呼ぶ。後者のそれに対応する量をDSC成分と呼ぶことにする (実際には、DSC成分の場合、その変化分のみに着目する)。

DSC動作では、従来のDSC動作で得られるものとはほぼ同じ量が求められると考えてよい。実際上は、DSC成分を求める際に示差温度波形 (交流分を含む) を平均化操作するためか、得られるDSC成分の中に含まれている雑音成分が従来のDSCと比べて小さいようである。一方、ACC動作の場合には従来のACCにはない優れた特徴をもっている。すなわち、ダイナミックDSCでは試料の熱容量の絶対値が比較的容易に求められる。

ここでは、このようなダイナミックDSCの特徴を生かして、相転移現象の研究にどのように応用できるかを考えてみたい。相転移を扱うとき、現象の違いばかりからではなく、測定上の点からも1次相転移と2次相転移の2つに分けて考えるのがよい。ここでは、まず2次相転移の場合を考える。一定圧力で低温相から高温相へ2次相転移をするとき、相転移点では低温相のギブズ自由エネルギーと高温相のギブズ自由エネルギーが互いに接している。いたがって、潜熱は現れない。2次相転移では、試料に加えた熱流に対する試料温度上昇は線形応答を示す。この場合、結局、試料を含む全測定系が線形部分より成っていることになる。したがって、ACC動作とDSC動作に分けて熱収支を考え

てよいことになる。すなわち、温度の直流分を T また交流分を $\tilde{T}$ とすると、それぞれに対する微分方程式に変数分離できる。ダイナミックDSCで、参照セルと試料セルでの T に対する熱収支と $\tilde{T}$ に対する熱収支から、それぞれの示差温度の直流成分は

$$\Delta T = \left(-\frac{dT_r/dt}{K} \right) \cdot \Delta C_s \dots\dots\dots (1)$$

となり、角周波数 ω の交流成分は

$$\Delta \tilde{T} = \left[-\frac{i\omega \tilde{Q}}{(i\omega \tilde{C}_r + \tilde{K})^2} \right] \cdot \Delta \tilde{C}_s \dots\dots\dots (2)$$

となる¹⁾。ここに、添字 r は参照セルおよび s は試料セルを意味する。また、 $\sim$ は交流成分を表す。 K および $\tilde{K}$ はヒーターとセル間の熱伝達係数、 ΔC_s および $\Delta \tilde{C}_s$ は試料の熱容量である。後者はより正確には熱容量の角周波数 ω 成分である。また、 $\tilde{Q}$ はヒーターからの交流熱流、 $\tilde{C}_r$ は参照セルの交流熱容量である。ここで得られた関係は線形応答に基づくものであるが、試料の熱容量 ($\Delta \tilde{C}_s$) の温度依存性が著しいときには見掛けの非線形性が現れるので注意を要する。このような場合に熱容量を求める際には、交流温度振幅を小さくするとともに、温度走査を止め、測定温度毎に階段的に温度を変えながら定常温度で熱容量測定を行うという方法をとるのがよい。つまり、従来のacカロリメトリに近付いていくことになる。

ここで、カロリメーターの解析の際に、つぎの点に注意する必要があるということを指摘しておく。上に示したように、ダイナミックDSCで、参照セルと試料セルの熱容量

名古屋大学工学部：〒464-01 名古屋市中種区不老町

Nagoya University, School of Engineering, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-01, Japan

は見掛けの熱容量と呼ぶべきもので、その直流分と交流分は異なるということである。さらに、これらの熱容量は測定周波数および測定温度による。また、熱伝達係数についても、同様である。

ダイナミックDSCの特徴をもう一度強調しておく。示差走査型熱量計では熱伝達係数を通して熱はそれぞれのセルより逃げることも、同じように逃げるようにすれば、差し支えないということである。光照射などにより試料表面に熱を加えたとしても、熱伝達係数を通してヒーター側へ逃げる熱の寄与を考えねばならない(後に示すように、ダイナミックDSCでは一般的にその寄与は非常に大きくなる)。従来のacカロリメトリでは、この熱伝達係数をあらかじめ測定しておき、それを用いて解析し、その結果試料の熱容量を求めるが、ダイナミックDSCではその操作が簡単である。したがって、ダイナミックDSCは高温まで広い温度領域での熱容量測定が比較的容易である。

ダイナミックDSCのACC動作からは(2)式の関係が得られたが、実際の装置では、 $\omega \bar{C}_s \ll \bar{K}$ の条件が充されている。この場合に、次のような近似式が成り立つ。

$$\Delta \bar{C}_s = i \frac{\bar{K} \Delta \bar{T}}{(\bar{Q}/\bar{K}) \cdot \omega} \quad \dots\dots\dots (3)$$

したがって、(3)式は次のように解釈することができる。

$$\Delta \bar{C}_s = \frac{\text{amplitude of difference of ac heat flow}}{(\text{amplitude of ac temperature}) \cdot \omega} \cdot e^{i\frac{\pi}{2}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

したがって、交流熱流差波形の位相は交流温度波形の位相に対して90°遅れている。この位相関係をあらかじめ調べることににより、ここで考えたように扱ってよいかどうかを確かめることができる。その上に立って、交流熱流差の振幅と位相の測定から、試料の複素熱容量を求めることができる。

つぎにダイナミックDSCで熱容量測定を行うときの、試料量について、簡単に触れておく。これはACC動作の方で決まり、従来のacカロリメトリの場合とまったく同じである。試料の厚さは薄い方がよい。つまり、ACC動作で熱容量測定を行うためには、つぎの条件を充たすような試料を用意する必要がある。

$$kd < 0.1 \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここに、 k は熱減衰定数(熱拡散長の逆数)あるいは交流温度波の波数であり、 d は試料の厚さである。熱減衰定数 k は、試料の熱拡散率 D と測定角周波数 ω によって、つぎのよう

に表される。

$$k = \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

(5)式の条件は、熱容量測定のための必要条件である。したがって、測定感度がゆるす限り、薄い試料が望ましい。また、試料とセルの間の隙間も見掛けの厚さをもたらすので、小さくしなければならない。(2)式を導くに際し、 $\Delta \bar{C}_s \ll \bar{C}_s$ を仮定した。それは(5)式で要求している条件と等価なものである。また、(5)式の条件は、測定周波数の上限を決める条件にもなっている。光照射により試料表面に熱を加える方法をとることによって、より高い周波数またより厚い試料でも、熱容量測定が可能になると考えがちであるが、それは正しくない。高い周波数あるいは厚い試料で試料表面温度を測定することによって、一般的には熱浸透率が求められ、試料表面温度を測定することによって、熱拡散率が求められる。したがって、ダイナミックDSCで測定周波数を広く変え、とくに高くすることは容易ではないだろう。

以上のように、ダイナミックDSCでは、1次相転移点を除くすべての温度でACC成分を測定することによって熱容量を求めることができる。このことを実験で確かめるために、亜硝酸ナトリウム(NaNO_2)結晶の反強誘電相から常誘電相への2次相転移点近傍で、TAインスツルメント社製のモジュレイテッドDSCを用いて、熱容量測定を行った。この相転移での熱容量測定は、断熱型カロリメーター、伝熱型カロリメーター、熱補償型DSC、acカロリメーターなどを用いて、測定されているが、ダイナミックDSCで求められる熱容量の温度依存性は他の方法で求められたものと比べそん色はない²⁾。ここで得られた結果から、比較的容易に熱容量の絶対値が求められること、熱測定の温度分解能が比較的高いこと、良質の小さい結晶で測定が行えることなどから優れた汎用型カロリメーターだといえる。

一方、1次相転移でダイナミックDSCがどのように使えるかについては、まだ未知の解決すべき課題がある。従来のDSCが1次相転移で有効に使われていることはよく知られている。ダイナミックDSCも、同様に使える。しかし、従来の解析法からすると、転移エンタルピーと潜熱を区別することは容易でない。転移エンタルピーは広い温度領域において1次相転移に関連する熱であるのに対し、潜熱(理想状態では、これは相転移点上下の相のギブズ自由エネルギーが交わる温度一点で現れるが、現実にはある温度領域にわたって現れることが多々ある)は1次相転移点において吸熱(あるいは発熱)として現れる。相転移機構の考察に際しては、これらを厳密に区別して扱わなければならない。例えば、クラウジウス・クラペイロンの関係を議論すると

きには、転移エンタルピーではなく潜熱が必要である。この区別に際して、ダイナミックDSCは役に立つ。すなわち、1次相転移において現れる潜熱は非線形応答するのに対し、1次相転移点上下の広い温度領域で現れる熱異常は線形応答するから、ACC成分の波形解析から、相転移への熱容量の寄与（線形部分）を求められ、それをDSC成分から差し引くことにより、潜熱部分のみが求められる。この考えに基づき NaNO_2 の強誘電相から反強誘電相への1次相転移における潜熱の導出法を提案した²⁾。このような簡単な場合

から、1次相転移での検討を重ねていくことによって、より難しい問題、例えば高分子の融解現象における熱分析の結果の解析へと道が開けていくことを期待したい。

文 献

- 1) I. Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L686 (1994).
- 2) I. Hatta, H. Ichikawa and M. Todoki, to be published in *Thermochim. Acta*.