

# DSC による簡便な交流比熱測定法とその適用限界

中村信隆, 寺本芳彦

## Simple Way of AC Heat Capacity Measurement using DSC and its Limitations

Nobutaka Nakamura and Yoshihiko Teramoto

### 1. 振動温度モードDSC (ODSC) による比熱測定の理論的検討

熱流束DSCの熱溜, 試料間の熱伝導系を模した一次元モデルを考える (Fig.1)。

領域0, 1, 2は, それぞれ, 熱溜, 熱流検出抵抗体, 試料入り容器を表す。なお, 領域2と0とは気体による微小な熱伝導路Kが形成されているものとする。

#### 1.1 領域1, 2に吸発熱がない場合

領域1, 2での熱伝導は (1) 式で表現される。ここに $\rho$ は密度,  $c$ は比熱,  $k$ は熱伝導率,  $u$ は温度,  $t$ は時間,  $x$ は位置を表す。添字1, 2は領域を示す。ここでは, 熱溜の温度境界条件を (2) 式のように選ぶ。

Aは温度振幅,  $\omega$ は測定角周波数,  $B$ は走査速度,  $T_0$ は室温を示す。

今,  $K=0$ として,  $c, k$ の周波数依存は無視できるとし, 上記方程式より $u_1$ について解くと, (3) 式になる

$$v = \pi / t_0 \cdot \lambda_{\omega,1/2} = \sqrt{i\omega\rho_1 c_1 / k_1} \quad , \quad \lambda_{\omega,1/2} = \sqrt{i\nu\nu_1 c_1 / k_1} \quad ,$$

なお,  $i$ は虚数単位を示す。

(3) 式右辺第1項は温度波の $\omega$ 成分, 2項と3項は非 $\omega$ 成分を表す。領域1と2の界面における検出温度 $u_1(t, d_1)$ の $\omega$ 成分 $T^\omega(t)$ および界面を領域2から1に流れる熱流 $k_1(\partial u_1 / \partial x)$ の $\omega$ 成分 $q^\omega(t)$ は, 内部拡散条件 ( $|\lambda\omega d| \ll 1$ ) を考慮すれば, それぞれ, (4) 式および (5) 式のように近似できる。

ここで $R_1 = d_1 / k_1, R_2 = d_2 / k_2, C_1 = \rho_1 c_1 d_1, C_2 = \rho_2 c_2 d_2, \tau_2 = R_1 (C_2 + C_1 / 2)$ である。

今, 試料側と参照側に対称で相互に直接の熱交換のない熱流速DSCを考えると, その検出示差熱は (6) 式のとおり

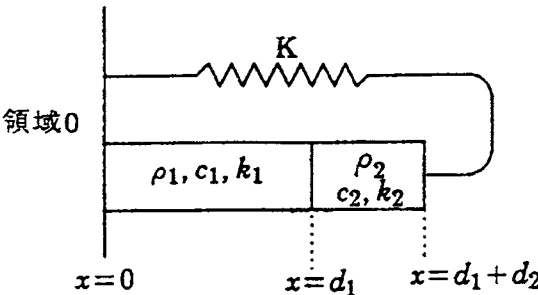


Fig.1 熱伝導系一次元モデル

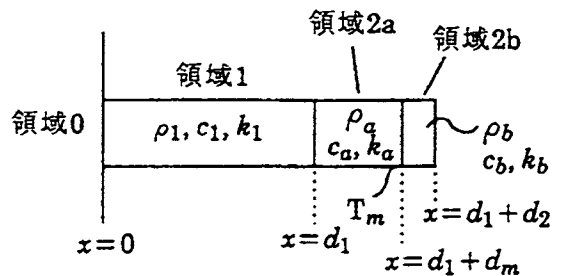


Fig.2 試料内に温度保持部のあるとき

セイコー電子工業株式会社 小山工場: 〒410-13 駿東郡小山町竹の下36-1

Seiko Instruments Inc., Scientific Instruments Division, 36-1 Takenoshita, Oyama-cho, Sunto-gun, Shizuoka 410-13

りとなる。ここで  $R_{s,r} = d_2/k_{s,r}$ ,  $C_{s,r} = \rho_{s,r}c_{s,r}d_2$ ,  $\tau_{s,r} = R_1(C_{s,r} + C_1/2)$ , 添字  $s, r$  はそれぞれ試料, 参照を示す。

ここで, (5) 式の試料側または参照側熱流と, (6) 式の示差熱の位相がほぼ一致していることに留意されたい。また, (4) 式と (6) 式の交流振幅を比較すると示差熱容量は (7) 式の形で得られる。ただし, 示差熱流  $\Delta q$  は示差熱  $\Delta T$  を検出熱抵抗  $R_1$  で除したものである。

したがって, 示差熱容量に走査速度を乗じ, 熱流次元に戻した成分を  $C_p$  component と定義すると, (8) 式が得られる。

### 1.2 試料内に吸発熱がある場合

領域2での熱伝導は (1) 式に代えて (9) 式で表される。

ここに,  $\partial H_s/\partial t$  は試料内の速度論的な (有限の換算時間を用いて反応速度が表記される) 現象に起因する吸発熱量を表す。

通常のDSCで観測されるピーク ( $\partial H_s/\partial t$ ) 波形と干渉しないような高い周波数  $\omega$  で測定すれば, 熱伝導方程式の温度  $u$  を  $\omega$  成分  $w$  と非  $\omega$  成分  $v$  との和と考えることにより,  $w$  に対する方程式は前項の  $u$  に対する方程式に帰着する。すなわち, 前項の場合と同様の  $C_p$  成分が示差熱容量を反映する熱流として得られる。一方, 試料内の吸発熱  $v$  のみに反映し,  $v$  の解は通常のDSCデータそのものである。

### 1.3 試料の一部が温度制御機構として動作する場合

簡単にするため, 領域2の内部  $x = d_1 + d_m$  で試料の動きにより温度が  $T_m$  に保持される場合を考える。Fig.2のように領域2の内部を  $2a$  と  $2b$  に分けて考えると, 領域0を発生した温度波は領域  $2a$  と  $2b$  の界面で消失し領域  $2b$  には伝わらない。したがって, 温度波が伝わらない以上, これをいかに解析しようと領域  $2b$  に関する情報は得られない。なお, 検出される温度波には現象の可逆/不可逆を反映する情報が含まれていないことも明らかである。

確認のため, (1), (2) の方程式系に  $u_2(t, d_m) = T_m$  を追加し, 試料温度と示差熱の各  $\omega$  成分を前回と同様に求めると, (10) 式, (11) 式のとおりとなる。

ここで  $R_a = d_m/k_a$ ,  $C_a = \rho_a c_a d_m$  であり, 特に,  $R_a/R_1 \ll 1$  に注意を要する。

ここで注目されるのは, もはや (10) 式の試料温度 (11) 式の示差熱から示差熱容量を求めることは不可能である点, (5) 式の参照側熱流に対し示差熱の位相が約  $\pi/2$  の (90度) 遅れている点である。特に, この位相の相対変化は, 実測されていない試料側, 参照側熱流ベクトルの間に無視できない位相差が生じたことに起因している。この場合, 前項までの結果とは異なり, 各熱流ベクトルの  $\omega$  成分振幅の差は, 示差熱流ベクトルの  $\omega$  成分振幅に一致はしないという

点に特段の注意を要する。より具体的には, 両熱流間に位相差がある限り, 示差熱流の振幅は両熱流振幅の差より大きく計測され, 包絡線に見かけの発熱が生じ得る。実際, PETやインジウムの融解域でこの種のゴーストが観測されるが, これを試料の再結晶化に起因するとの説明が一部に行われている。なお, 上記のゴーストは, 検出温度波の位相に依存しているため, 参照量や周波数などの直接試料と関係ない測定条件の変更で大きく変化する。

## 2. ODSCの測定周波数制限

(1) 内部拡散条件 (温度波の試料全域への到達条件) により, 周波数上限は,

$$f_{max} = \omega_{max}/2\pi \sim k_l / (4\pi\rho_l c_l d_1^2) = 0.053\text{Hz}$$

(2) 外部断熱条件 (温度波の測定系内への閉じ込め条件) により, 周波数下限は,

$$f_{min} = \omega_{min}/2\pi \sim K / (2\pi C_s) = 0.0027\text{Hz}$$

## 3. まとめ

(1) ODSCにより後述の制限条件の範囲で, 示差熱容量測定に基づき比熱および比熱に関わる熱流が測定できる。

(2) ODSCによる比熱測定は, 文字どおりACCの一手法であり, 報告されているACCによる比熱測定の特徴, 例えば, 高感度, 高温分解能, 計器ドリフトの抑制効果などを備えている。

(3) ODSCは示差型ACCの構成であるため, 入力振幅に無関係に比熱測定ができる。

(4) 制限条件

①周波数範囲: 0.003 ~ 0.05Hz

②試料内に温度制御機構が存在する場合, 以下の理由でODSCは適用できない。

a) 温度波の  $\omega$  成分は試料内で消失するため, 試料全体の情報を得ることはできない。

b) 試料側と参照側で熱流の位相がずれるため, 両者の干渉波である示差熱流の振幅は実体を反映しない。

(5) 試料温度と示差熱流の位相差は, 試料側, 参照側両熱流ベクトル間の位相差の有無は (ODSCの適用可否) の判定条件として利用できる。

(6) インジウムやPETの融解過程で示差熱流振幅の異常な増加に付随して包絡線の上の発熱が観測される。この発熱は再結晶化などではなくゴーストであり, 参照量を変えただけで形状が変化する。なお, (4) の②の制限のため, ODSCを融解過程に適用するのは困難である。

$$\rho_{L2} c_{L2} \frac{\partial u_{L2}}{\partial t} = k_{L2} \frac{\partial^2 u_{L2}}{\partial x^2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$u_1(t, 0) = -A \sin(\omega t) + Bt + T_0 \quad (0 \leq t_0 < t) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$u_1(t, x) = -A \sin(\omega t) \frac{k_1 \lambda_1^\omega \cos\{\lambda_1^\omega(d_1 - x)\} \cos(\lambda_2^\omega d_2) - k_2 \lambda_2^\omega \sin\{\lambda_1^\omega(d_1 - x)\} \sin(\lambda_2^\omega d_2)}{k_1 \lambda_1^\omega \cos(\lambda_1^\omega d_1) \cos(\lambda_2^\omega d_2) - k_2 \lambda_2^\omega \sin(\lambda_1^\omega d_1) \sin(\lambda_2^\omega d_2)} \\ + \frac{2B}{v} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n} \sin(nv t) \frac{k_1 \lambda_1^\omega \cos\{\lambda_1^\omega(d_1 - x)\} \cos(\lambda_2^\omega d_2) - k_2 \lambda_2^\omega \sin\{\lambda_1^\omega(d_1 - x)\} \sin(\lambda_2^\omega d_2)}{k_1 \lambda_1^\omega \cos(\lambda_1^\omega d_1) \cos(\lambda_2^\omega d_2) - k_2 \lambda_2^\omega \sin(\lambda_1^\omega d_1) \sin(\lambda_2^\omega d_2)} + T_0 \quad (0 \leq t_0 < t) \quad (3)$$

$$T^\omega(t) = -A \sin(\omega t) \frac{k_1 \lambda_1^\omega \cos(\lambda_2^\omega d_2)}{k_1 \lambda_1^\omega \cos(\lambda_1^\omega d_1) \cos(\lambda_2^\omega d_2) - k_2 \lambda_2^\omega \sin(\lambda_1^\omega d_1) \sin(\lambda_2^\omega d_2)} \\ = -A \sin(\omega t) \frac{1 - i\omega R_2 C_2 / 2}{1 - i\omega (R_1 C_2 + R_1 C_1 / 2 + R_2 C_2 / 2)} \cong \frac{-A}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_2^2}} \sin(\omega t - \omega \tau_2) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$q^\omega(t) = -A \sin(\omega t) \frac{k_1 \lambda_1^\omega k_2 \lambda_2^\omega \sin(\lambda_2^\omega d_2)}{k_1 \lambda_1^\omega \cos(\lambda_1^\omega d_1) \cos(\lambda_2^\omega d_2) - k_2 \lambda_2^\omega \sin(\lambda_1^\omega d_1) \sin(\lambda_2^\omega d_2)} \\ = -A \sin(\omega t) \frac{i\omega C_2}{1 - i\omega (R_1 C_2 + R_1 C_1 / 2 + R_2 C_2 / 2)} \cong \frac{-A\omega C_2}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_2^2}} \sin(\omega t - \pi/2 - \omega \tau_2) \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\Delta T^\omega(t) = -A \sin(\omega t) \frac{i\omega R_1 (C_s - C_r)}{\{1 - i\omega (R_1 C_s + R_1 C_1 / 2 + R_s C_s / 2)\} - \{1 - i\omega (R_1 C_r + R_1 C_1 / 2 + R_r C_r / 2)\}} \\ = \frac{-A\omega R_1 (C_s - C_r)}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_s^2} \sqrt{1 + \omega^2 \tau_r^2}} \sin(\omega t - \pi/2 - \omega \tau_s - \omega \tau_r) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\Delta C \equiv |C_s - C_r| = \frac{|\Delta T^\omega| / R_1}{\omega |T_s^\omega|} \sqrt{1 + \omega^2 \tau_r^2} = \frac{|\Delta q^\omega|}{\omega |T_s^\omega|} \sqrt{1 + \omega^2 \tau_r^2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$C_p \text{ component} \equiv -B \times \Delta C = -B \frac{|\Delta q^\omega|}{\omega |T_s^\omega|} \sqrt{1 + \omega^2 \tau_r^2} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\rho_s c_s \frac{\partial u_s}{\partial t} = k_s \frac{\partial^2 u_s}{\partial x^2} + \frac{\partial H_s}{\partial t} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$T_s^\omega(t) = -A \sin(\omega t) \frac{k_1 \lambda_1^\omega \cos(\lambda_s^\omega d_m)}{k_1 \lambda_1^\omega \cos(\lambda_1^\omega d_1) \sin(\lambda_s^\omega d_m) - k_s \lambda_s^\omega \cos(\lambda_1^\omega d_1) \sin(\lambda_s^\omega d_m)} \\ \cong -\frac{AR_a}{R_1 + R_a} \sin(\omega t) \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\Delta T^\omega(t) \cong -\frac{AR_1}{(R_1 + R_a) \sqrt{1 + \omega^2 \tau_r^2}} \sin(\omega t - \pi - \omega \tau_r) \quad \dots\dots\dots (11)$$