

トピックス

ダイナミックDSC装置内での 一次相転移に伴う試料中の温度分布

猿山靖夫

(平成7年7月4日受理)

Temperature Distribution in the Sample of the Dynamic DSC Undergoing the First Order Phase Transition

Yasuo Saruyama

(Received July 4, 1995)

Interpretation of the dynamic DSC data obtained around the first order phase transition temperature has not been made sufficiently. This report will propose a point of view for the temperature distribution in the sample undergoing the first order phase transition. Kinetic factors and mode of progress of the phase transition determining the temperature distribution will be discussed.

1. はじめに

ダイナミックDSCとは従来のDSCとacカロリメトリーの同時測定装置である。ダイナミックDSCが新しい有力な研究手段を与えることは確実であると思われるが、現段階ではまだ未解決の問題も多い。DSCが用いられる研究の中で、融解等の一次相転移現象の研究は大きな位置を占めている。本誌前号に掲載されたダイナミックDSCの小特集の中でも指摘されているが、ダイナミックDSCに関する未解決問題の中で一次相転移のデータ解釈が重要なもの一つである。解釈に問題があるのは主としてacカロリメトリー成分である。acカロリメトリー成分の解釈に問題が多いのは、acカロリメトリーが温度の周期的変化を扱うことに原因がある。温度の周期的変化が試料内の温度分布の原因になることと、ダイナミックDSCの測定データから周期信号であるacカロリメトリー信号を分離する際に非線形性の有無が大きな影響を与えることの2点が、データ解釈の問

題を複雑にしているといえる。本稿では第1点の温度分布の問題を扱う。温度分布をどのように捉えるかは、データ解析の基礎となる熱系のモデルをどのように作るかに関わってくる。一次相転移以外の温度では、試料内温度分布はacカロリメトリーの加熱周波数との関係が詳しく議論され、よく理解されている。しかし一次相転移点を含む温度域での試料内温度分布については共通の認識が確立されているとは言い難い。本稿で著者の意見を述べさせていただき、ご批判を仰ぐこととしたい。

2. 試料内温度分布を決定する速度論的要因

ダイナミックDSCでは、従来のDSCで用いる時間に対して直線的な昇温に、何らかの変調を加えて測定を行う。市販の装置では炉体の温度を時間に対して(直線)+(正弦波)のように変化させている。我々の研究室で製作した光加熱式の装置では炉体の温度は直線的に変化させながら、正弦波的に強度が変わる光を試料に入射させている²⁾。(正

確にいえば、光強度は負にはならないので、最小値が0になるように底上げた正弦波型である。) いずれにしても変調は試料内に温度波を作り出すので、変調の周波数が高い場合、試料が厚い場合、試料の熱拡散率が小さい場合には試料内に大きな温度分布ができやすくなる。したがってダイナミックDSCでは従来のDSCよりも試料内温度分布について注意が必要になる。一次相転移を含まない温度域では、acカロリメトリーについての研究から、試料内温度分布を実験的に調べる方法が知られている³⁾。それによれば、試料の温度変調の振幅が加熱周波数に反比例していることが、試料内温度分布が無視できるとしている。しかしながら一次相転移の測定ではこの判定条件は使えない。相転移に伴う潜熱のacカロリメトリーデータへの寄与が周波数依存性を持つためである^{4,5)}。このため一次相転移の測定において試料中の温度分布をどう考えるかは、データの解釈に大きく影響することになる。

二相共存状態では吸発熱があっても試料温度が変化しないことが大きな特徴であるが、ここで注意しなくてはならないことは、温度変化しないというのは熱平衡を前提としているということである。市販装置の場合も光加熱式の場合も、熱は試料の一方の面から流入する。いまFig.1のように試料の一方の面にパルスの熱が加えられたとして、平衡状態に到達するまでの試料内温度分布の変化を考えてみる。熱パルスが加えられる前には、試料は二相共存状態にあったとする。Fig.1では試料の中央付近に相境界面があったとしている。加えられた熱の総量は低温相をすべて高温相に転移させる量よりも少ないとする。熱が加えられた後の新たな平衡状態は高温相が増加した二相共存状態であるが、そこへ到る道筋は二つの時間の大小関係によって変わる。二つの時間とは相転移に要する時間と試料内温度分布の緩和時間である。相転移に要する時間は、ここではFig.1の相境界面に熱を加えたとき相転移がおこって相境界面が新しい平衡位置に移動するまでに要する時間と考えてよい。

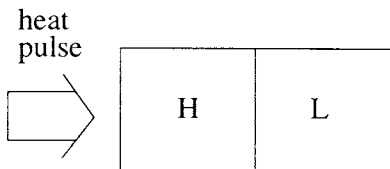


Fig.1 A model for a sample at the first order phase transition temperature. H and L designate high temperature phase and low temperature phase, respectively. Time dependence of temperature distribution in the sample after absorption of a heat pulse is considered in the text.

温度分布の緩和時間は、試料内に温度分布が生じてからそれが熱拡散によって消滅するまでの時間である。試料が厚い場合や試料の熱拡散率が小さい場合には温度分布の緩和時間は長くなる。

まず相転移に要する時間の方が十分短い場合を考える。Fig.1では相境界面の左側(熱の流入面側)が高温相である。熱は試料の表面から次第に内部へと拡散してゆき、相境界面に到達した熱は直ちに潜熱として消費されてしまうため、境界面より右へは拡散してゆかない。相境界面は常に熱平衡に非常に近い状態にあり、その温度は一定であるといつてよい。この場合については小特集の中村、寺本の報告で詳細に計算されている。次に試料内温度分布の緩和時間の方が十分短い場合を考える。このときは境界面に達した熱は相転移が進行しないうちに、速やかに低温相側へ拡散してゆき、試料全体が一樣な温度になる。その後十分に時間がたてば高温相が増加した平衡状態に達する。この場合には相境界面付近の温度(試料全体の温度に等しい)はいったん上昇して最大値に達した後、始めの温度にもどることになる。低温相についていえば、いったん過熱状態になった後、一部が高温相に転移することにより再び二相共存温度にもどるといふ変化をする。

このように実際に相転移がおこる場所である相境界面付近の温度も、一定とみなせる場合と時間依存性を考慮しなくてはならない場合とがある。ここではパルスの熱を考えたが正弦波的な熱流を考えた場合も事情は同じである。したがってダイナミックDSCによる一次相転移の測定では試料内温度分布とその時間変化を決定する速度論的要因として、温度分布の緩和時間と変調周期に加えて相転移に要する時間を考慮し、これら三つの時間の大小関係に注意しなくてはならないことになる。二つの時間だけでよい相転移点以外の場合に比べると格段に複雑である。

3. 相転移の進み方

この節では相転移がどのようにして進行してゆき、それが温度分布にどのように関係するかを考察する。Fig.1のモデルでは速度論的要因を考察するため、非常に簡単な二相の共存の構造を考えた。実際の物質では二相がどのような構造で共存するかはいろいろな場合が考えられる。一次相転移は核生成とそれに続く成長という機構で進んでゆく。共存の構造は単一(あるいはごく少数個)の核からの成長か、多数核からの成長かで大きく異なる。多数核生成は多結晶構造のような非一様な構造の中でおこりやすい。したがって通常の測定試料では多数核生成になる場合が多いと考えられる。

多数核生成では前節で考察した速度論的問題がより複雑になる。前節では相転移がおこる場所が一つの面上に限定

されていたのに対して、この場合には試料中のすべての場所相転移が起こり得る。すでに述べた通り試料に正弦波的な熱流を加えた場合、潜熱のacカロリメトリーデータへの寄与は周波数依存性を持つ^{4,5)}。周波数が小さいほど潜熱の寄与は大きくなり、試料の温度変調振幅を小さくしようとする。すなわち見かけの熱容量が増加することになる。熱容量の増加は熱拡散率を減少させ、結果として温度分布の緩和時間を長くする。前節で見たとおり、一次相転移の測定では温度分布の緩和時間、変調の周期、相転移に要する時間の三つの時間の大小関係を考慮する必要があるが、多数核生成の時には始めの二つの時間が独立ではないのである。

多数核生成のときは単位時間に相転移する量が、結晶粒の大きさよることが予想される。多結晶の場合も一つ一つの結晶粒の中では相境界が移動することによって相転移が進む。試料全体で単位時間に相転移する低温相の量は、試料中の相境界の面積に比例する。一つの結晶粒当たりの核生成頻度が一定ならば、結晶粒の大きさが小さいほど単位時間当たりの相転移量は増加することになる。単位時間当たりの相転移量の増加は相転移に要する時間と、上で考察した見かけの熱容量に影響する可能性がある。

上で考察した潜熱の寄与による熱拡散率の低下や、結晶粒の大きさによる単位時間当たりの相転移量の変化は目新しい現象ではない。しかしそれが与える影響は、acカロリメトリー成分において顕著であると思われる。DSC測定で行う交点法による融点の評価や、融解ピークの面積測定の際には重要ではなかった効果が、acカロリメトリー成分の解釈では考慮する必要があることは十分に考えられる。

4. 実験的検討に関する問題点

ダイナミックDSCによる一次相転移の測定結果の解釈には熱系のモデルを用いた解析が必要であるが、そのモデルが妥当であるか否かは実験的に検討しなくてはならない。その場合acカロリメトリー成分の振幅だけでなく、位相についても検討することが必要である。位相測定の重要性は

分散現象との関係から小特集¹⁾のReadingらによる報告でも指摘されているが、一次相転移のデータ解釈のためにも重要である。しかしながら現在までのところダイナミックDSCで位相測定を詳細に行った報告はないようである。信頼性の高い位相測定のためには、装置定数の評価方法の確立が是非とも必要である。装置定数の評価は標準試料についての測定を行い、その結果を適切な理論に基づいて解析することによって行われる。小特集¹⁾の小沢、金成の報告に述べられているとおり、ダイナミックDSCの熱系の一般的解析は複雑であるが、炉体の直線の昇温を無視する近似のもとでは解くことができる。この近似のもとで光加熱式装置のデータ解析のための式を求め、測定データに基づいて装置定数を定めることを現在試みている。結果については別の機会に報告させて頂きたい。

文 献

- 1) 小特集：第18回熱測定ワークショップ—Dynamic DSCの有効性と問題点を探る，熱測定 22, 82 (1995)。
- 2) Y. Saruyama, *Thermochim. Acta.* (to be published).
- 3) I. Hatta and A. Ikushima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 20, 1995 (1981)。
- 4) H. Yao, H. Nagano, Y. Kawase and K. Ema, *Biochim. Biophys. Acta* 1212, 73 (1994)。
- 5) Y. Saruyama, *J. Therm. Anal.* 38, 1827 (1992)。

要 旨

ダイナミックDSCによる一次相転移の測定結果の解釈は、現在までのところ十分になされているとは言いがたい。本稿では一次相転移がおきるときの試料中での温度分布を扱った。温度分布を決める速度論的要因と、相転移の進み方について考察した。