


 解説

## 最近の熱流束DSCの発展

戸田昭彦

(受取日：2006年9月30日，受理日：2006年10月12日)

## Recent Development of Heat Flux Type DSC

Akihiko Toda

(Received September 30, 2006; Accepted October 12, 2006)

Recent development of the analyzing method of DSC of heat flux type has been reviewed. In the DSC of heat flux type, sample temperature and heat flux are determined from the time-series data of experimentally available temperatures at the sample stage and furnace. For the determination, the instrumental coefficients such as thermal contact resistance between the sample pan and its stage are required. The following methods are discussed for determining the instrumental coefficients: the methods based on the analytical solutions of the melting of indium, on a standard material with known heat capacity, and on the response of complex heat capacity obtained by T-M DSC. Sample temperature and heat flow under non-steady condition can be evaluated by these methods. The methods also provide reasonable calibration of the dynamic heat capacity of T-M DSC.

## 1. はじめに

日本熱測定学会30周年記念号(2003年)で企画された「研究分野でみる熱測定の進歩」の一項目「カロリメトリ」で指摘されているように、計算機の飛躍的發展により、解析解が求まる理想的な熱系だけでなく、数値解しか得られない熱系にまで、定量的な解析の対象が広がりつつある。今回は、熱流束DSCに関する、そのような方向の進展状況について解説する。

熱流束DSCは、定量DTAとも呼ばれるように、炉の温度を変化させながら、炉内に置かれた試料と基準物質の温度(差)を測定し、試料温度および試料からの熱流束を定量的に測定することを目的とした装置である。<sup>2)</sup> 炉内の試料容器の温度を直接制御することにより、試料に流入する熱流束を決定する手法をとる入力補償型DSCと共に、簡便に熱測定を行う手法として広く用いられている。

市販されているDSCでは、温度プローブを試料容器外に設置することで、異なる試料を用いた定量的で反復可能な測定を可能にしている。すなわち、実際に測定しているのは、試料・基準物質の温度ではなく、あくまでも試料・基準物質の容器台の温度であることに注意して欲しい。そこで、これらの実測された温度から、如何にして試料温度および試料からの熱流束を定量的に決定するのかという点が重要となる。一定速度の昇温(降温)によって熱流束が定常状態にある試料の熱容量や、熱流束の時間積分で決められる相転移前後の全放熱(吸熱)量を測定することが目的であれば、従来法として確立されているように、既知の比熱や潜熱をもつ標準物質による較正で十分である。

一方、相転移や化学反応のキネティクスを対象として、非定常な熱流束の時間発展を定量的に測定したい場合には、実測される容器台の温度や熱流束は試料-試料台間の熱接触抵抗に強く影響されるため、この熱抵抗値も含めた装置

係数の情報なしに、真の試料温度や熱流束を決定することはできない。

そこで、装置係数の決定法が重要な課題となる。試料を含む測定系を記述するモデル方程式を装置係数によって構成しておけば、試料台と参照台（あるいは炉）で実測される温度の時系列データから、真の試料温度と熱流束の時系列データが得られることになる。

以下では、(1) 熱流束DSCの測定系を記述する代表的なモデルであるMrawのモデル、(2) キネティクスの影響なしに完了すると考えられるインジウムなどの金属の融解に対する解析解に基づく装置係数の決定法、(3) 既知の熱容量をもつ標準試料を用いて、定速昇温（降温）下での熱流束から、試料－試料台間の熱抵抗以外の装置係数を決定する方法、(4) 温度変調法を利用した試料－試料台間の熱抵抗の決定法について、順に解説する。

## 2. Mrawのモデル<sup>3)</sup>

装置係数を含む測定系を記述するモデルとしては、Fig.1のような集中常数を用いたモデル（Mrawのモデル）が最もよく知られている。これは現実の系を大幅に簡略化したモデルではあるが、Fig.1に示されているような各要素における熱流束の釣合いを記述する以下の方程式により、系の振る舞いを記述することができる。

$$C_s \frac{dT_s}{dt} + \frac{1}{R_p} (T_s - T_p) + \frac{1}{R_s} (T_s - T_0) = 0 \quad (1)$$

$$C_p \frac{dT_p}{dt} - F + \frac{1}{R_p} (T_p - T_s) = 0 \quad (2)$$

ここで、 $T_s$ 、 $T_0$ 、 $T_p$ は、それぞれ容器台、炉、試料の温度、 $C_s$ 、 $C_p$ は容器台、試料の熱容量、 $R_s$ 、 $R_p$ は炉－容器台、容器台－試料パン間の熱接触抵抗、 $F$ は試料からの相転移・反応に伴う熱流束（発熱が正）である。ただし、ここでの試料温度とは試料パンの表面温度のことであり、試料の熱容量とは試料と試料パンの熱容量を合わせたものである。(1)、(2)式はそれぞれ試料台、試料パンでの熱流束の釣合いを表し、(1)式左辺第2、3項、(2)式左辺第3項は、ニュートンの法則に基づく要素間の温度差に比例する熱流束を表す。

装置係数 $C_s$ 、 $R_s$ 、 $R_p$ が既知であれば、上式を解くことによって、実測データである試料台温度 $T_s$ と炉温度 $T_0$ から、試料からの熱流束 $\dot{q}_p$ と試料温度 $T_p$ が次式のように求まる。

$$\dot{q}_p \equiv -C_p \frac{dT_p}{dt} + F = (\dot{q}_s \equiv) C_s \frac{dT_s}{dt} + \frac{1}{R_s} (T_s - T_0) \quad (3)$$

$$T_p = T_s + R_p \dot{q}_p \quad (4)$$

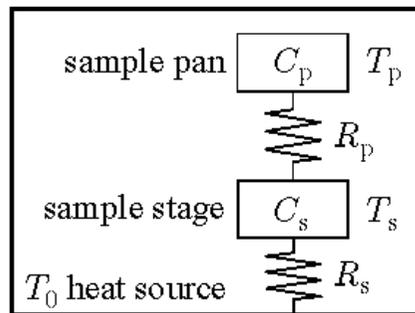


Fig.1 Schematic representation of the Mraw's model.

装置係数のうち、容器台－試料パン間の熱接触抵抗 $R_p$ は、パン底の形状によって変化する可能性があり、制御不能な係数である。そこで、温度変調DSCにおける較正では、参照側での係数の不定性を避けることを一つの目的として、参照側に基準物質のパンを置かない方法が提案されていた。<sup>4)</sup> この提案を契機として、通常のDSC測定でも、基準物質なしで二つの容器台間の温度差、あるいは同等な情報として試料台－炉間の温度差が用いられることがある。これはある意味で、示差熱量計から単一熱量計への発展ともいえる。ベースライン安定性の向上がこのような測定方法を可能にしている。そこで以下では、炉温度と試料側の情報のみを用いたFig.1のような単一熱量計に対する測定・解析法について述べていく。同様な測定・解析を参照側でも行えば、示差熱量計についても以下の手法を適用することができる。

## 3. 齋藤らの解析解<sup>5)</sup>

通常の融解現象は核形成を要せずに進行するので、過加熱されることなく融点直上で進行し、融解に要する熱の拡散によってのみ律速されると考えられている。インジウムでは、さらに融解前後の比熱が殆ど変化しないという、装置係数決定には好都合の特徴がある。そこで、一定速度 $\beta$ で炉温度 $T_0$ を上昇させたとき ( $T_0 = T_0^0 + \beta t$ )、インジウムの融解過程はFig.2に示される三つの時間領域に分けられる：

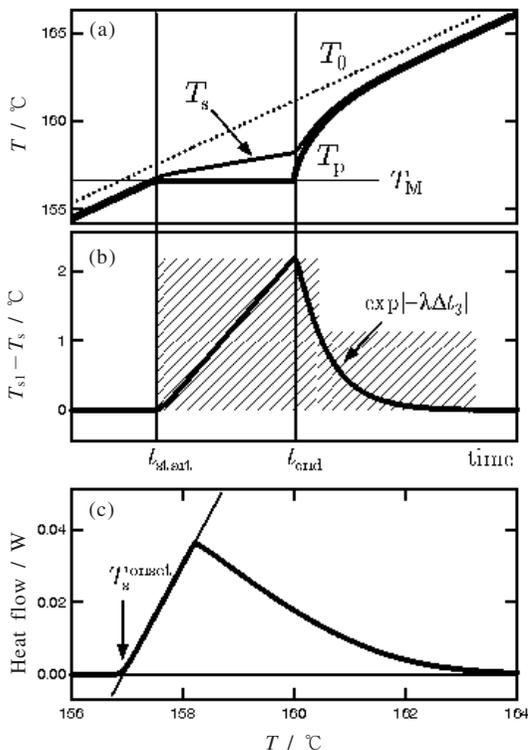
(1) 試料温度 $T_p$ が一定速度 $\beta$ で昇温（融解前）、(2) 融点 $T_M$ で固定（融解中）、(3) 定速昇温に復帰（融解後）。試料温度のこのような理想的な振る舞いから、各領域について、以下のような試料台温度 $T_s$ の解析解が(1)、(2)式から得られる。

1) 融解前： $t < t_{start}$ ,

$$T_{s1} = T_0 - \beta(C_s + C_p)R_s \quad (5)$$

2) 融解中： $t_{start} < t < t_{end}$ ,  $\Delta t_2 \equiv t - t_{start}$

$$T_{s2} = T_{s1}(t_{start}) + \alpha \Delta t_2 + C_s \frac{(\alpha R_s)^2}{\beta R_p} (1 - e^{-\beta \Delta t_2 / \alpha C_s R_s}) \quad (6)$$



**Fig.2** A numerical calculation of eqs. (1) and (2) for the melting of indium: (a) plots of  $T_s$  (thin line),  $T_p$  (thick line),  $T_0$  (dotted line) against time, (b) plots of the deviation of  $T_s$  from the baseline,  $T_{s1}$ , against time, and (c) plots of the heat flow on transition against  $T_s$ . In (b), the shaded area corresponds to the integrated value of eq.(11). In (c), the intersection of the thin line with the baseline defines the onset temperature,  $T_{s,onset}$ .

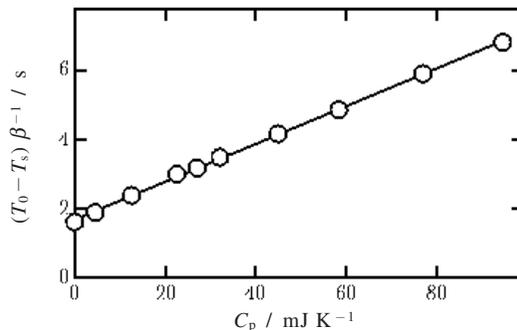
$$\alpha = \frac{1/R_s}{1/R_s + 1/R_p} \beta \quad (7)$$

3) 融解後:  $t_{end} < t$ .  $\Delta t_3 \equiv t - t_{end}$

$$T_{s3} = T_{s1}(t) + b_1 e^{-\lambda_1 \Delta t_3} + b_2 e^{-\lambda_2 \Delta t_3} \quad (8)$$

$$\lambda^2 - \left( \frac{1}{C_p R_p} + \frac{1}{C_s R_p} + \frac{1}{C_s R_s} \right) \lambda + \frac{1}{C_s R_s C_p R_p} = 0 \quad (9)$$

実測される試料台温度  $T_s$  については、融解中の昇温速度  $\alpha$  や融解後の緩和時間  $\lambda$  に加えて、融解開始時の試料台温度  $T_{s,onset}$  の  $\beta$  依存性、融解熱  $\Delta H_f$  に相当する  $T_s$  ピークの時間積分値が以下のように表されるので、全ての装置係数を決め



**Fig.3** Plots of  $(T_0 - T_s)/\beta$  against sample heat capacity,  $C_p$ , for the purge gases of nitrogen.

ることができる。<sup>6)</sup>

$$T_{s,onset} = T_M + (C_p R_p + \frac{C_s}{1/R_s + 1/R_p}) \beta \quad (10)$$

$$(\text{積分値}) = R_s \Delta H_f \quad (11)$$

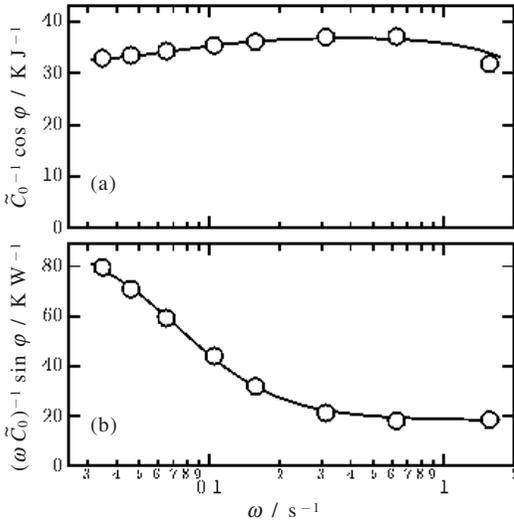
DSCで得られるインジウム融解曲線がMrawモデルによって完全に理解されるとする立場は、このようにして得られた装置係数を信頼することと同等である。ただし、得られる係数は、あくまでも測定に用いたインジウム入り試料パンに関するインジウム融点での値であり、他の試料の測定に適用する際には、試料パン-試料台間の熱接触抵抗のパンごとの違いや温度依存性を考慮することはできない。

#### 4. Danleyの方法<sup>7)</sup>

既知の熱容量  $C_p$  をもつ標準試料を用いて、定速昇温(降温)下での試料台温度  $T_s$  と炉温度  $T_0$  から(1), (2)式によって得られる以下の関係式によって、装置係数  $C_s$ ,  $R_s$  を決定する方法がDanleyによって示されている。

$$\frac{T_0 - T_s}{\beta} = (C_p + C_s) R_s \quad (12)$$

実際に試料の熱容量  $C_p$  を変えて行った測定結果は、**Fig.3** のように上式が精度よく成立していることを示す。装置係数  $C_s$ ,  $R_s$  は試料ごとに決める必要はなく、実際の測定温度範囲で標準試料を用いて事前に決めておいた値を用いることができる。また、同様な較正を同時に参照側でも行えば、試料と基準物質を用いる従来法である示差熱量計についても、装置係数  $C_s$ ,  $R_s$  を両側で独立に決められる。ただし、本手法で決定することのできない試料パン-試料台間の熱接触抵抗  $R_p$  に関するDanleyの対処法は、熱接触に大きく寄与するパージガスの熱伝導度を考慮した推定法であり、



**Fig.4** Plots of (a)  $\tilde{C}_0^{-1} \cos \varphi$  and (b)  $(\omega \tilde{C}_0)^{-1} \sin \varphi$  against  $\omega$ . Curved lines represent the fitting with Eq.(19). Sample was aluminum and purge gas was nitrogen.

直接決定しているわけではないので、その妥当性に問題点を含んでいる。

### 5. 温度変調法を利用した $R_p$ の決定法<sup>8)</sup>

温度変調法とは、試料温度に周期的な変調を加えて熱流束に現れる応答をみる手法である。共に実測量である試料台温度  $T_s$  と(3)式で定義される熱流束  $\dot{q}_s$  の変調成分間の係数として、見かけの動的複素熱容量  $\tilde{C}_0 e^{-i\varphi}$  が次式のように決められる。

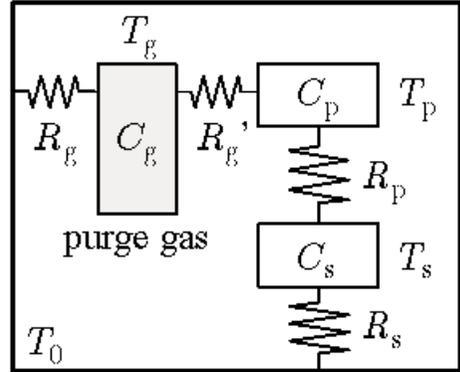
$$\tilde{q}_s e^{i(\omega t + \delta)} = -\tilde{C}_0 e^{-i\varphi} \frac{d}{dt} \tilde{T}_s e^{i(\omega t + \epsilon)}$$

$$\therefore \tilde{C}_0 e^{-i\varphi} = \frac{\tilde{q}_s}{\omega \tilde{T}_s} e^{-i(\epsilon - \delta - \frac{\pi}{2})} \quad (14)$$

ただし、 $\omega = 2\pi / (\text{Period})$  は角周波数である。この見かけの熱容量に関しては、(1)-(3)式から次式のような簡単な関係式が導出できる。

$$\tilde{C}_0^{-1} e^{i\varphi} = C_p^{-1} + i\omega R_p \quad (15)$$

すなわち、 $\tilde{C}_0^{-1} \cos \varphi$  が試料の真の熱容量の逆数  $C_p^{-1}$  に相当し、一方で  $(\omega \tilde{C}_0)^{-1} \sin \varphi$  から試料-試料台間の熱接触抵抗  $R_p$  が求められることになる。実際に変調周波数を変えて行った測定結果は、Fig.4に示されるように、双方共に一定値ではなく、変調周波数に強く依存する結果となる。 $R_p$  を周波数に依存する装置係数とする立場もあるかもしれな



**Fig.5** Schematic representation of the Mraw's model considering the heat exchange with purge gas.

いが、集中常数として定義された係数は、本来周波数には依存しない定数であるべきであり、Fig.4の結果は、Fig.1のモデルでは考慮されていない要素への熱の流れがあることを意味している。そのような要素として、パージガスの存在が考えられる。Mrawモデルの本来の対象は、試料と基準物質を二つの試料台に置き、温度差を測定する示差熱量測定である。このような配置の場合、少なくとも定常状態では、温度差を取るときにパージガスへの熱の流れはキャンセルされて影響を残さない。本手法のように参照側を用いない測定では、パージガスへの熱の流れを考慮する必要が生じるのも当然であろう。

パージガスへの熱の流れを考慮すると、Fig.5のような装置系が構成できる。このとき、パージガスも含めた熱流束の釣合いは次式のように表される。

$$C_s \frac{dT_s}{dt} + \frac{1}{R_p} (T_s - T_p) + \frac{1}{R_s} (T_s - T_0) = 0 \quad (1)$$

$$C_p \frac{dT_p}{dt} - F + \frac{1}{R_p} (T_p - T_s) + \frac{1}{R'_g} (T_p - T_g) = 0 \quad (16)$$

$$C_g \frac{dT_g}{dt} + \frac{1}{R'_g} (T_g - T_p) + \frac{1}{R_g} (T_g - T_0) = 0 \quad (17)$$

ここで、 $T_g$ 、 $C_g$  は、パージガスの温度と熱容量、 $R_g$ 、 $R'_g$  はパージガス-炉、パージガス-試料パン間の熱接触抵抗である。ガスとの熱のやりとりには、伝導・対流・放射が考えられるが、いずれの場合にも、温度差が小さい限り、温度差に比例する1次の展開が許されるであろう。

このとき、(12)式の関係はもはや成り立たないので、係数  $C_s$ 、 $R_s$  を決めることはできず、さらには(3)式で表される実測熱流束  $\dot{q}_s$  と試料からの熱流束  $\dot{q}_p$  の同等性は失われる。

ただし、 $R'_g \gg R_g, R_s, R_p$  という条件下で、 $C_g, R'_g, R_g$  で決められる係数  $C_g^0, \tau^0$  により、上記の関係を以下のように書き直すことができるので、係数  $C_s, R_s, R_p, C_g^0, \tau^0$  を一意的に決定できる。

$$\frac{T_0 - T_s}{\beta} = (C_p + C_s + C_g^0)R_s \quad (18)$$

$$\tilde{C}_0 e^{-i\varphi} = [(C_p + \frac{C_g^0}{1 + i\omega\tau^0})^{-1} + i\omega R_p]^{-1} - C_g^0 \quad (19)$$

そこで、相転移ピークをもつ試料などの場合、測定する試料を用いて相転移前後の温度領域で装置係数を求めておけば、その試料に関する試料パン-試料台間の熱接触抵抗  $R_p$  が利用できることになる。

試料温度  $T_p$  と、試料からの熱流束  $\dot{q}_p$  は、これらの係数により以下のように表わされ、実測量である試料台温度  $T_s$  と炉温度  $T_0$  から決められることになる。

$$T_p = T_s + R_p [C_s \frac{dT_s}{dt} + \frac{1}{R_s} (T_s - T_0)] \quad (20)$$

$$\dot{q}_p \cong C_s \frac{dT_s}{dt} + \frac{1}{R_s} (T_s - T_0) + \frac{1}{R'_g} (T_p - T_0 + \beta\tau^0) \quad (21)$$

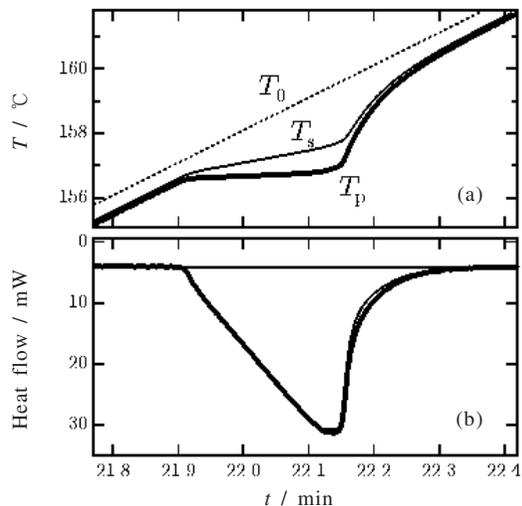
また、温度変調DSCで得られる動的熱容量に関しては、実測値  $\tilde{C}_0 e^{-i\varphi}$  は以下のように較正され、試料の動的複素熱容量  $\tilde{C} e^{-i\alpha}$  が得られる。

$$\tilde{C} e^{-i\alpha} = [(\tilde{C}_0 e^{-i\varphi} + C_g^0)^{-1} - i\omega R_p]^{-1} - \frac{C_g^0}{1 + i\omega\tau^0} \quad (22)$$

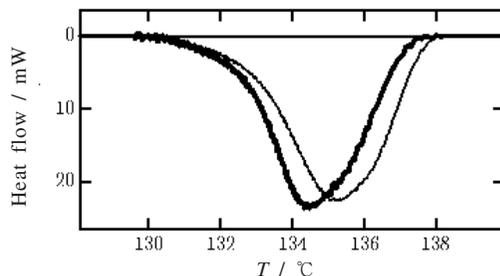
### 6. 実際の応用例

**Fig.6** にインジウムの融解に対して上記5の方法を適用した結果を示す。<sup>8)</sup> 較正後の試料温度  $T_p$  が、融解中にほぼ一定値に保たれていることが確認できる。熱流束の大きさに関しては、実測量  $\dot{q}_s$  と較正後の  $\dot{q}_p$  の差は実際にはそれほど大きくはない。時間積分値の差は4%程度である。すなわち、従来法のDSCではパージガスへの熱の流れの影響はそれほど大きくならないのに対し、**Fig.3** に示されているように温度変調法は非常に敏感な測定法であったことになる。

同様に上記5の方法を高分子結晶の融解過程に適用した例を**Fig.7** に示す。<sup>8)</sup> 図では、実測量の  $\dot{q}_s - T_s$  のプロットと、較正後の  $\dot{q}_p - T_p$  のプロットを比較し、相転移に伴う熱流束のみが示されている。この場合にも、 $\dot{q}_s$  と  $\dot{q}_p$  の時間積分値の差はそれほど大きくはない。一方、試料台温度  $T_s$  と試料温度  $T_p$  の違いは明らかである。この差はピーク形状の低温側への単なる平行移動では表せない。すなわち、熱流の大



**Fig.6** Temperature and heat flow plotted against time in the melting of indium. In (b),  $\dot{q}_p$  (thick line) and  $\dot{q}_s$  (thin line).  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ . Sample mass was 9.98 mg. Purge gas was nitrogen.



**Fig.7** Heat flow on melting of polyethylene crystals plotted against temperature:  $\dot{q}_p - T_p$  (thick line) and  $\dot{q}_s - T_s$  (thin line).  $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ . Sample mass was 2.47 mg. Purge gas was nitrogen.

きによって温度シフト量が変わっている。これは、標準物質の温度定点を用いた温度軸の平行移動による較正法が非定常な熱流の場合には適切ではないことを意味している。そこで、高分子結晶の融解のように、広い温度域で進行する相転移に対して、真の試料温度を求める上記の手法は特に有用になる。

### 7. まとめ

熱流束DSCの測定系を集中常数を用いて記述する立場であるMrawのモデルに基づいて、実測可能な試料台温度、炉温度の時系列データから、試料温度・試料の熱流束を決定する手法、特に装置係数の決定法について、いくつかの

方法を紹介した。これらの手法を用いることによって、相転移や化学反応キネティクスを探る上で必要となる、非定常状態での試料温度と熱流束を決定できる。また、温度変調DSCで得られる動的複素熱容量の較正も行える。

ただし、このようにして得られる試料温度はあくまでも試料パンの表面温度であることに留意しておく必要がある。厚い試料の場合には、当然、試料内部の温度分布も考慮する必要がある。試料内の熱伝導を数値的に解析する立場もあろうが、最も簡便・確実な方法は、試料厚さ依存性を実験的に検討し、試料厚さをゼロへと外挿することであろう。

また、上記の手法で最も制御不能で決定しづらいのは、試料パン-試料台間の熱接触抵抗 $R_p$ である。そこで、この抵抗を無視しうるほど小さくしようとする立場もあり得る。 $R_p$ はパージガスの種類によって大きく異なる。すなわち、試料パン-試料台間の熱伝導は、主にガスを介して行われている。熱伝導性の良いグリースを試料パンの底に薄く塗ることで、 $R_p$ を3桁以上小さくできることが確認されている。<sup>8)</sup> この場合、実測量である試料台温度 $T_s$ と熱流束 $\dot{q}_s$ が、試料温度 $T_p$ と試料からの熱流束 $\dot{q}_p$ の十分良い近似であると考えるとよい。この処方を用いれば熱伝導性の良いパージガスを流す理由はなくなる。熱の逃げを小さくするために、むしろ熱伝導性の悪いガスを用いることが有効となる。

最後に、測定系の線形性についてコメントしておく。**Fig. 1, 4**の測定系は線形性を前提にして構成されている。そのため、昇温速度や潜熱あるいは試料量に比例して温度シフトや熱流変化が起こるのみであり、標準物質の熱容量や潜熱・相転移点で熱流束と温度を較正しておけば十分であると思われるかもしれない。前述したように、定常状態での熱容量や、全潜熱や反応熱の測定に関しても、パージガスへの熱流が無視しうるのであれば、このような立場も成り立つ。しかし、相転移や化学反応のキネティクスに興味をもち、非定常な熱の流れや試料温度が知りたい場合には、**Fig. 1, 4**で示される各要素の温度は複数の時定数をもち、その時定数程度の履歴に依存するため、相似的に線形変化することは保証されなくなる。そこで、(2)式や(16)式のように速度論項を明示的に取り入れた方程式系の解析が必要となる。速度論項は非線形応答する素子に相当する。例えばインジウム融解のように理想的に進行する相転移であっても、温度が融点になると突然昇温が止まり、温度差の時間積分が臨界値を超えると再び上昇に転じるという、温度に関して非線形応答する素子とみなせる。過冷却、過加熱する相転移キネティクスの場合には、さらに複雑な時間発展をする。系全体の振る舞いが非線形であれば、一般には解析解は得られない。そこで今回解説した方法では、

速度論項を温度と熱流束を入出力とするブラックボックスとして扱い、全ての装置係数を与えた上で、実測温度(測定台と炉)の時系列データから、試料温度と熱流束を数値的に求める立場を取っている。

DSCの装置較正はこれまでも数多く試みられ、未だにartの段階にあるとの指摘もある。しかしながら、熱流束DSCの適用対象を非定常な現象にも拡張したい場合には、不可欠な処方である。今後のよりよい方法の提案や装置設計にも期待したい。

## 文 献

- 1) 齋藤一弥, 熱測定 **30**, 239 (2003).
- 2) 「最新熱分析」小澤丈夫・吉田博久編, 講談社, 第1章 (2005).
- 3) S. C. Mraw, *Rev. Sci. Instrum.* **53**, 228 (1982).
- 4) I. Hatta and S. Muramatsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L858 (1996).
- 5) Y. Saito, K. Saito, and T. Atake, *Thermochim. Acta* **99**, 299 (1986).
- 6) A. Toda, K. Yamada, and M. Hikosaka, *Polymer* **43**, 1667 (2002).
- 7) R. L. Danley, *Thermochim. Acta* **395**, 201 (2003).
- 8) A. Toda and M. Hikosaka, *Thermochim. Acta* **436**, 15 (2005).

## 要 旨

熱流束DSCの測定・解析法に関する近年の発展について解説する。熱流束DSCでは、試料台温度、炉温度など実測可能な時系列データから、試料温度・熱流束を決定する。その際必要となる装置係数の決定方法として、インジウム融解に対する解析解に基づく方法、既知の熱容量をもつ標準試料を用いる方法、温度変調法を利用する方法について解説する。これらの手法により非定常状態での試料温度・熱流束を決定できる。また、温度変調DSCで得られる動的複素熱容量の較正も行える。

戸田昭彦 Akihiko Toda  
 広島大学大学院総合科学研究科, Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima Univ., TEL. 082-424-6558, FAX 082-424-0757, e-mail: atoda@hiroshima-u.ac.jp  
 研究テーマ: 高分子物理  
 趣味: 散歩