解 説

動的熱測定法における温度波形

本多 英彦

昭和大学

(受取日:2019年4月25日,受理日:2019年9月8日)

Analysis of Temperature Waveform Measured by Temperature-Modulated Calorimetry

Hidehiko Honda

Faculty of Arts and Science at Fujiyoshida, Showa University

(Received Apr. 25, 2019; Accepted Sept. 8, 2019)

In this study, an analytical method for the temperature waveform measured by temperature-modulated calorimetry is described, and the measurement results of *n*-hexatriacontane are given as an example. The boundary conditions between the sample and surroundings are investigated by comparing the temperature waveforms obtained when the shape of the sample was altered. In this measurement, a cylindrical sample cell with a radius of 3.0 mm was used. It was found that when the thickness of the sample exceeded 2.0 mm, a portion of the heat flowing out of the sample did not affect the temperature waveform. The amount of heat that flowed out was difficult to measure directly. By analyzing the temperature waveform, we could identify measurement conditions that can ignore physical quantities difficult to evaluate such as heat flow. In other words, this waveform analysis improves the accuracy of the analysis of physical property values. As another example, we also describe an analytical method of the waveforms measured in the phase transition temperature range. The characteristic waveforms were measured because the value of dynamic specific heat changed significantly in the phase transition temperature range. The characteristic waveforms measured in the temperature range are shown as examples.

Keywords: temperature-modulated calorimetry, temperature waveform, dynamic specific heat, linear response, non-linear response.

1. はじめに

熱の伝導は視覚的に直接とらえることができない。それ 故,熱測定結果の解釈は困難さを伴う。近年はコンピュー タの計算能力向上により,シミュレーション等による可視 化が可能となったが,正確な熱の流れを解析するためには, 実際に測温することが必要である。直接観察ができない熱 の測定では,別の手段による同時測定を行うことがある。 光学カメラやX線回折装置などが組み合わせの候補となる のは可視化のためである。¹⁻³⁾しかし,比較的観察の容易な 表層部分の熱の移動は同時測定により考察可能であったと しても,試料内部の熱の移動は測温した結果からイメージ するしかない。

特に,近年の熱測定技術は,試料量を減らす方向で進展 している。⁴⁸⁾ 熱測定で求めようとしている物理量は,多く の場合,熱力学で定義される量である。熱容量や比熱,ま たは,ギブズエネルギーやエンタルピーの変化量などであ る。⁴⁾ 熱力学量は"熱平衡状態"でのみ定義される。その ため,試料量を減らすことで,試料内部の温度勾配を少な くし,試料の状態を熱平衡状態に近づける工夫は理にか なっている。また,試料の少量化には多くのメリットがあ る。熱測定では,熱分解や化学反応現象により,試料の破 壊や変質を伴うことも多い。そのため,貴重な試料を用い る場合は,少ない試料量で結果を得ることが重要である。 更に,試料量の減少は熱容量の減少に相当し,昇温速度や 降温速度の高速化を可能とする。^{7,8)}しかし,試料の熱容量 の減少は,測温体などの試料以外の熱容量を相対的に増加 させ,試料と外界との熱のやり取りを正確に把握する必要 性が生じる。

また,高密度化する集積回路の放熱対策の問題や宇宙な どの過酷環境の断熱の問題などから,熱伝導率の測定も盛 んにおこなわれている。⁹⁻¹² 熱伝導率は平衡熱力学で扱わ れる物理量ではなく,"熱的非平衡状態"で現れる物理量で あり,伝熱学を基礎とする。熱の流れを扱うため,試料の 厚さは熱伝導が無視できないほど厚くする。この場合は, まさに試料内部でどのように熱が伝導するかを検討するこ とが必須となる。

このような状況のなか,熱の伝導についての情報を得る 方法として,試料に周期的な温度変調を行い,波形を検討 する方法が一つの有効な手段となる。AC カロリメトリー や温度変調 DSC として多くの周期加熱法が確立され,物性 値の取得法として有用性が示されているが,単純に熱の 伝導を考察する方法としても,周期加熱法が有効であ る。¹³⁻¹⁷⁾本研究では,試料の一端に矩形的な熱流束を加え た。得られた温度波形の特徴を考察し,試料内外に流れる 熱をイメージする過程を紹介する。

以下の構成は、実験のセッティングについて「2.装置・ 測定」で述べ、得られた波形について「3.波形」で紹介す



Fig.1 Cylindrical cell with a radius of 3.0 mm and height of 10 mm. The bottom and side of the cell were made of a cover glass and aluminum foil, respectively, and the spacers were made of PET sheet.

る。波形の解析には、もっとも簡単なモデルとして1次元 熱伝導方程式を解いたものと、それを補正したものを作成 した。解析式は「4.解析」で示す。解析式を用いた試料内 外の熱の流れと、相転移に伴う熱拡散の変化について「5. 考察」で述べるとともに、相転移中に現れる特殊な温度波 形について「6.発展」で紹介する。最後に「7.まとめ」に おいて、温度波形を検討することの意義についてまとめる。

2. 装置·測定

試料は Fig.1 のような円筒状セルに入れた。セルの底面 は厚さ 0.1 mm のカバーガラスであり,側面はアルミ箔で 作成した。円筒セルの半径は 3.0 mm であり,高さは 10 mm である。底面のカバーガラスは超音波洗浄を 30 分間行った 後,アセトンに 30 分間浸したものを使用した。測温体は直 径 0.1 mm のクロメル・アルメルの熱電対であり,ポリエチ レンテレフタレートのシートを切ってスペーサーにしてい る。クロメル線とアルメル線の接点は銀入りはんだ (SD-64, 太洋電機産業)で接合した。接合点は底面のガラスより 0.3 mm 上部にある。

試料は Fig.2 のように、周囲のヒーターから放射と空気 分子を媒介とした伝導や対流により温められるとともに、 底面から照射されるハロゲンランプの光により周期的に加 熱される。つまり、試料温度T_sは、温度の直流成分T_bと交流 成分T_{ac}との和、

$$T_{\rm s} = T_{\rm b} + T_{\rm ac} \tag{1}$$

であらわされる。カバーガラスの裏側は、光を効率よく熱 に変換するために黒く塗った。熱電対の起電力はプリアン プ (Model 1801, Keithley 社製) を接続したデジタルマルチ メーター (Model 2001, Keithley 社製) により測定した。試 料は東京化成工業から購入した n-hexatriacontane (n-C₃₆H₇₄) purity 98.0 %(GC)を用いた。n-hexatriacontane は常温で伸び きり鎖結晶として存在するパラフィンで、約75℃で融解 する。また、固体から昇温していくと、融点よりわずかに 低い温度である 72 ℃近傍で,回転相(rotator phase) ~1 次相転移する。18)回転相も固相ではあるが、分子軸周りの 長距離秩序が失われている状態であり、分子軸周りの回転 運動が活発になっていると考えられている。19) 試料はセ ル内で融解させた後,10 ℃ h⁻¹の冷却速度で結晶化させた。 測定は同一のセルを用い、試料をつぎ足しながら4回行っ た。はじめは試料の厚さLを 0.5 mm として測定を行った。 その後,試料を追加して,2回目の測定では厚さを0.7mm とし、3回目では2.0mm、4回目では8.0mmとした。ハロ ゲンランプの光は,電磁シャッターにより周期的に遮られ, 試料セル底面に矩形波状の熱流束を供給する。矩形波の基 準振動数 f₀は4種類とし,0.02 Hz,0.05 Hz,0.10 Hz,0.20



Fig.2 Block of the apparatus. The heat flow (i.e., chopped light) was inputted alternately from the minus direction of the *x* axis. The thermocouple at x = 0.3 mm measured the temperature oscillation T_{ac} .

Hz とした。また、外部ヒーターは $1.5 \, \mathbb{C} \, h^{-1}$ の一定速度で 昇温するよう設定した。試料を厚く大きくすることで、熱 拡散率を求めることが可能となり、かつ、試料の熱容量が 増加する。熱容量の増加は、相対的に試料以外の熱容量が 小さくなることに相当し、測温体などの熱容量の影響が測 定結果に混入することを抑えることができる。また、外界 の温度ゆらぎの影響を軽減させ、試料温度を安定させるこ とにも貢献する。一方で、試料の巨大化は試料内部の温度 勾配を拡大させることにも繋がる。温度分布が存在すると 物性値の試料内の均一性を損なう。そのため、昇温速度を 下げ、温度の不均一性を軽減させた。昇温速度を下げたた め、長い周期をもつ低周波測定においても、1 周期中に変 化する温度の直流成分は小さくなる。

3. 波 形

Fig.3 に結晶温度域 (28 ± 0.5 ℃) での温度波形を示す。 熱流束の交流成分が矩形波のため、セル底面は三角波状に 加熱される。底面に供給された熱流は試料上面へと伝導す るが、伝導途中で試料の温度を上昇させるため、測定され る温度波形は緩やかなカーブを描く。白抜きの丸が測定値 である。Fig.3 では試料の厚さL,および,熱流束の基準振 動数foの違いにより異なる波形を列挙している。試料温度 Thが相転移温度域に到達すると、相転移に伴う熱拡散率の 変化や, 吸熱・発熱反応により, 波形が変化する。Fig.4 は, 試料厚L=8.0mmの試料を用いて融解と回転相転移温度域 で測定された波形である。図内の★で示した"肩"が特徴 的な波形が観測される。"肩"の位置(波形が折れ曲がる時 間)は入力熱流束の振動数や温度の直流成分T_bにより変化 する。また, Fig.5 のように昇温過程(0秒から25秒)と, 降温過程(25 秒から 50 秒)で非対称となる波形も測定さ れる。

4. 解析

Fig.3 および Fig.4 で示した波形から試料内の熱伝導を検 討する。最も簡単なモデルは、試料底面から上面への1次 元の熱伝導のみを考慮するものである。つまり、熱伝導方 程式は、

$$\frac{\partial T_{\rm ac}(x,t)}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T_{\rm ac}(x,t)}{\partial x^2}$$
(2)

となる。ただし、 T_{ac} は試料温度の交流成分であり、aは熱 拡散率である。熱拡散率は、熱伝導率を κ 、密度を ρ 、比熱 をcとすると、

解 説



Fig.3 Waveforms of temperature oscillations measured at 28 ± 0.5 °C. The open circles represent the measured data. The measurement conditions of each waveform are given as follows. The sample thickness L = 0.5 mm (1–4), 0.7 mm (5–8), 2.0 mm (9–12), and 8.0 mm (13–16). The fundamental frequencies of heat flux $\omega_0 = 0.02$ Hz (1, 5, 9, 13), 0.05 Hz (2, 6, 10, 14), 0.10 Hz (3, 7, 11, 15), and 0.20 Hz (4, 8, 12, 16). The broken line shown in 13 was calculated using (7), and the solid and dotted lines were calculated using (14). The solid lines indicate the fitted curves. The dotted lines were calculated by the thermal resistance $R = \infty$.





Fig.5 Asymmetric waveform measured at 73 °C, which is the high temperature side of the rotator phase transition temperature range. The fundamental frequency of the waveform is 0.02 Hz. The sample thickness L = 8.0 mm.



Fig.4 Waveforms of temperature measured in phase transition temperature regions at 75 °C (1), 73 °C (2), 76 °C (3), and 75 °C (4). The sample thickness L = 8.0 mm. The specific heat became a frequency-dependent complex quantity in these regions. The fundamental frequencies of heat flux $f_0 = 0.20$ Hz (1, 2), 0.10 Hz (3), and 0.05 Hz (4). The relaxation times of the dynamic thermal diffusivity are 7.0 s (1, 3, 4) and 2.0 s (2). The solid curves indicate the fitted curves and the star marks \bigstar indicate the parts where the curvature of the fitted curves change considerably during the temperature rising process.

Fig.6 Sample geometries: (a) a simple model considering only heat conduction in the sample; (b) a model that considers heat conduction in the cover glass and outflow of heat to the heater. It was assumed that a heat flux proportional to AC temperature component T_{ac} flows out of the glass part into the heat bath. μ is a proportional coefficient between the AC temperature component and the heat flux.

$$a = \frac{\kappa}{\rho c} \tag{3}$$

である。Fig.6(a)のように,熱浴と試料上面との間の熱抵抗 をRとし,底面から入力される熱流束を,

$$\dot{q}(0,t) = \frac{4\dot{q}_0}{\pi} \operatorname{Im}\left(\sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp(i\omega_m t)}{2m+1}\right)$$
(4)

とする。熱流束の基準振動成分の角振動数を ω_0 ,振動数を f_0 とすると,

$$\omega_m = (2m+1)\omega_0 = 2\pi(2m+1)f_0 \tag{5}$$

である。以上より,熱流束と温度応答の間に線形応答が成 立するとして解を求めると,

$$T_{\rm ac}(x_0, t) = \frac{4q_0}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \sum_{m=0}^{\infty} \left(A(x_0) \frac{RA(L) - B(L)}{A(L) - RC(L)} + B(x_0) \right) \frac{\exp(i\omega_m t)}{2m + 1} \right\}$$
(6)

 $A(x) = \cosh kx,$ $B(x) = -\frac{\sinh kx}{\kappa k},$ $C(x) = -\kappa k \sinh kx,$ $k = \sqrt{\frac{i\omega}{a}},$

である。この(6)式を用いて, Fig.3-13 の波形について計算 した曲線が破線である。昇温過程のみを計算している。☆ で示した昇温期後半で実験値が計算値を下回るようになる。 つまり, x 軸(試料底面から上面に向かう方向の座標軸)方 向の熱流による熱拡散の効果以上に、温度の交流成分の振 幅が減少するような熱の移動があることを示している。試 料と外部との熱の移動は、「熱電対を伝わる経路」、「x軸に 垂直な方向の交流温度波により移動する経路」,および,「底 面ガラスを経由して外部への伝わる経路」の3経路が想定 される。この中から波形変化に支配的な熱の移動経路を検 討する。熱電対を伝わり熱が移動するなら、熱電対の太さ を変更すれば波形が変化するはずである。Fig.3 で示した波 形は直径 0.1 mm の熱電対で測温したものだが、同様の実 験を直径 0.2 mm, 直径 0.3 mm で行ったところ, 波形は変 化しなかった。従って,熱電対の影響は無視する。次に, 底面ガラスを経由して外部に移動する熱の効果を検討する ために、以下のようなモデルを作成した。ただし、移動し た熱がガラス面から放射されたものなのか、セル周辺の気 体へ伝わったものなのか、あるいは底面ガラスに接続され ている試料セル側面(アルミ箔)へ移動したものかのかを 区別することは難しい。したがって、以下に示すモデルは Fig.6(b)に示すような境界条件を考え、厚さdの底面のガラ ス内を熱が通過するときに、Tacに比例した熱流束が外部に 移動すると近似する。この条件により、ガラス内における 熱伝導方程式は

 $\frac{\partial T_{\rm ac}(x,t)}{\partial t} = a_g \frac{\partial^2 T_{\rm ac}(x,t)}{\partial x^2} - \frac{Q(x,t)}{\rho_g c_g} \tag{7}$

となる。ここで、Q(x,t)は μ を比例係数として、

$$Q(x,t) = \mu T_{\rm ac}(x,t) \tag{8}$$

である。この式はガラス厚をdとすると、 $0 \le x \le d$ の範囲 で成り立ち、 $d \le x \le L + d$ までは(2)式に従う。試料上面と



Fig.7 Waveform measured at 27 °C. The thermocouple was in contact with the cover glass. The sample thickness L = 8.0 mm. The solid lines were calculated based on the distance between the cover glass and thermocouple contact $x_0 = 0$ mm.

熱浴との熱抵抗をRとし、上記のモデルと同様に T_{ac} を計算 すると、

$$T_{\rm ac}(x_0+d,t) = \frac{4\dot{q}_0}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ \sum_{m=0}^{\infty} \left(-\varepsilon \frac{\delta}{\gamma} + \sigma \right) \frac{\exp(i\omega_m t)}{2m+1} \right\}$$
(9)

$$\begin{split} & \varepsilon t_{x} \xi_{0} \quad \zeta \subset \mathcal{T}, \\ & \varepsilon = A(x_{0})A'(d) + B(x_{0})C'(d), \\ & \delta = B'(d)\{A(L) - RC(L)\} + A'(d)\{B(L) - RA(L)\}, \\ & \gamma = A'(d)\{A(L) - RC(L)\} + C'(d)\{B(L) - RA(L)\}, \\ & \sigma = A(x_{0})B'(d) + B(x_{0})A'(d), \\ & A'(x) = \cosh k'x, \\ & B'(x) = -\frac{\sinh k'x}{\kappa k'}, \\ & B'(x) = -\frac{\sinh k'x}{\kappa k'}, \\ & C'(x) = -\kappa k' \sinh k'x, \\ & k' = \sqrt{\frac{i\omega\rho_{g}c_{g} + \mu}{\kappa_{g}}}, \end{split}$$

である。ただし, *a_g*, *ρ_g*, *c_g*, *κ_g*はそれぞれガラスの熱 拡散率, 密度, 比熱, 熱伝導率である。Fig.3 において, (9)式を用いて計算した曲線が実線である。Fig.3 の波形はす ベてフィッティングにより再現可能であることが分かる。 フィッティングでは, 試料厚*L*などのセルや試料の形状に 関する物理量を測定値で固定した後, 比熱などの試料の物 性値は文献値を初期値として最適化した。²¹⁻²³⁾

最後に、x 軸に対して垂直方向の熱の移動について検討 する。底面ガラス内の熱の移動と、垂直方向に試料内を伝 わる熱を実験的に完全に区別することは困難であるが、熱 電対をガラス面に接触させたセルを作成することで、(9) 式の再現性を確認することができる。Fig.7 に、試料厚L =8.0 mm、基準振動数 $f_0 = 0.02$ Hzで得られた波形を示す。 Fig.3 で決定したフィッティングパラメータを用い、 $x_0 = 0$ として計算した結果を実線で示す。十分な精度で温度波形 が再現されている。つまり、本研究における測定条件では、 熱の移動は、x 軸方向への移動と、ガラス面を介した外部 への移動が支配的であると言える。

(9)式を用いることで, Fig.4 の波形も再現可能であった。 実線が計算値である。ただし、比熱を周波数依存性のある 複素量に拡張する必要があった。つまり、容積比熱pcを、

$$(\rho c)^* = C_{\infty} + \frac{\Delta C}{1 + i\omega\tau} \tag{10}$$

とした。ただし、Cは高周波極限値、 ΔC は緩和強度、 τ は緩和時間である。



Fig.8 Fourier transform spectra. The waveform shown in **Fig.5** was expanded in the Fourier series. The same figure as **Fig.5** is shown in the inset. The fundamental frequency of the waveform is 0.02 Hz. 0.04 Hz, and 0.08 Hz, which are non-linear response components.

5. 考 察

5.1 試料内外の熱の移動

(9)式を用いて、試料内の熱の流れをイメージする。Fig.3 において、点線は、上面からの熱抵抗Rを無限大として計算 した曲線である。L = 0.5 mmおよび0.7 mmの試料における、 特に $f_0 = 0.02$ Hzと0.05 Hzの波形(Fig.3-1,2,5,6)では、点 線で示した曲線が実線で示した計算曲線から外れた。逆に、 試料厚が 2.0 mm 以上であるならば、本研究の測定振動数 の全範囲、つまり 0.02 Hz 以上の周波数入力においては、 上面からの熱抵抗の値に関わらず温度波形をフィッティン グ可能であった(Fig.3-9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16)。熱流入 力面から 2.0 mm 深いところでは、測温点の温度に影響を 与えない程度に、温度の交流成分 T_{ac} は十分に減衰している ことがわかる。実際に $x_0 = 2.5$ mm、L = 8.0 mmの試料で温 度波形を測定したが、交流温度変化は測定されなかった。

今回は x 軸に垂直方向に移動する熱による温度変化への 影響は無視できるとして,解析式では考慮しなかった。本 研究で用いた試料セルの半径は 3.0 nm である。x 軸方向に 沿って振動する $f_0 = 0.02 \text{ Hz}$ から 0.20 Hz の交流温度振幅が L = 2.0 nm では減衰しているため,試料セル側面から供給 される熱による同様の振動数の温度変動も,試料の中心軸 付近では十分に減衰していると考えられる。そのため,線 形応答性が成り立つなら,x 軸に垂直方向に移動する交流 熱流が無視できることと矛盾しない。

底面ガラスは熱の移動に対して影響を与えるだけでなく, 試料の分子配列にも影響を与える場合がある。液晶などの 配向性の強い物質をセル内で液晶化や融解,あるいは再結 晶化等をする場合,試料に触れる面はラビング等の処理が 必要になることもある。²⁴⁾ その場合,試料の状態を顕微鏡 等で確認する必要があり,偏光顕微鏡で試料観察する可能 性を考慮して底面の素材をカバーガラスとしている。ただ し,本研究で用いた試料は測定開始時に微結晶の集合体と なっているため,セル底面の状態が温度波形に与える影響 は大きくない。

本研究で作成したセルでは、試料内の熱伝導を(6)式で示 した単純な式で解析不能であった。研究においても製品作 成においても、できるだけ簡単な境界条件になるように試 料の形状や材質を工夫することは重要である。しかし、実 際には、測定装置の制約や試料形状の制約があり、複雑な 熱の移動を解析時に考慮しなければならないことも多い。 常に細かい熱の移動に注意する必要がある。

5.2 相転移に伴う熱の移動

相転移のように,試料内部で吸熱,あるいは発熱がある 場合,または試料内の分子構造が変化し,それに伴う比熱 の変化がある場合は,試料内の熱の伝導が変化し温度波形 に反映される。周波数依存性をもつ比熱を複素比熱と呼ぶ



Fig.9 Waveforms measured at 76 °C (1) and 73 °C (2). The sample thickness L = 8.0 mm. The solid lines act as a visual guide. A fitting curve cannot be created for the time range shown in gray, even if (14) and (23) are used. The star marks \bigstar indicate the parts where the curvature of the solid curves change considerably.

が、複素比熱の周波数依存性は、相の変化が温度変化に対 して時間遅れを伴うことに相当する。²⁰⁻²⁴⁾比熱が複素比熱 になると温度波形には Fig.4 のような"肩"が現れる。例と して Fig.4-1 に融解温度域、Fig.4-2 に回転相への相転移温 度域で測定された波形を示す。図の実線は計算値であるが、 複素比熱の周波数依存性が(10)式で示したデバイ型緩和に 従うと仮定して計算している。

Fig.4-1, 2 の波形は f₀ = 0.20 Hz の交流熱流を印加するこ とによって生じた温度波形であるが、"肩"の位置が異なっ ている。これは緩和時間と緩和強度の違いを表している。 Fig.4-1 の緩和時間は 7.0 秒, Fig.4-2 は 2.0 秒である。"肩" の折れ曲がりの鋭さは特に緩和強度の影響が大きい。緩和 強度と高周波極限値の比 $\Delta C/C_{\infty}$ が大きいほど、折れ曲がり が鋭くなる傾向にある。**Fig.4-1** の $\Delta C/C_{\infty}$ は 1.7×10², Fig.4-2 は 7.1 である。Fig.4-1, 3, 4 の実線は同じ緩和時間と 同じΔC/Cmの値を用いて計算したグラフとなっており、入 力振動数が異なる場合の波形の変化を強調するための曲線 である。Fig.4-1 は 0.20 Hz であるが, Fig.4-3 は 0.10 Hz, Fig.4-4 は 0.05 Hz である。パラメータを統一することを優 先したため、Fig.4-4 では温度波形と計算曲線は十分に一致 していないが、もっとも実線に近い温度波形を選んだ。3本 の実線は皆、同じ緩和時間で計算されているが、入力振動 数が変化すると、"肩"の形状が変化する。

5.3 非線形応答の波形

熱の流れをイメージするために用いた(9)式は線形応答 性を仮定して作成している。しかし、1 次相転移を起こし ている試料の場合、1 周期中の昇温過程と降温過程のいず れかの過程でのみ、吸熱、あるいは発熱反応が起きる場合 がある。²⁵⁾ Fig.5 は昇温過程(0秒から25秒)では吸熱反 応が起きているが、降温時(25秒から50秒)では発熱反 応が起きていない。そのため,波形は非対称となっている。 Fig.8はFig.5の波形をフーリエ級数展開し、各振動数成分 の振幅の大きさを示したものである。(9)式で計算される波 形では、基準振動成分と、その奇数倍振動成分しか含まれ ない。しかし, Fig.5 の波形では昇温過程と降温過程の非対 称性により, 倍振動(0.04 Hz)成分や4倍振動(0.08 Hz) 成分などの偶数倍振動成分が含まれている。つまり線形性 が成立していない。この波形を考察する場合、(9)式が温度 波形全体を理解するために使用できないため、昇温過程の 形状を議論したいのか,降温過程の形状を議論したいのか, あるいは昇温過程と降温過程の非対称性を議論したいのか によって、注目すべきポイントを明確にし、慎重に検討す る必要がある。しかし、波形の定量的な解析をせず、単純 に熱の移動をイメージする場合は、通常時に存在していな かった非線形成分が現れることは、試料内の状態変化が熱 伝導に影響を与えていると解釈してよく、非線形成分の有 無は熱の流れを理解するうえで有用な指標となる。

6. 発展

温度波形から熱の流れをイメージするプロセスを解説し てきたが,解釈の難しい波形も測定される。Fig.9 に例を示 す。Fig.9-1 と Fig.9-2 はそれぞれ 76 ℃と 73 ℃で測定され たもので,いずれも1次相転移温度域である。実線はガイ ドのために引いた曲線であり物理的な意味はない。この温 度波形では,点線で囲まれた灰色の領域で温度上昇や温度 下降が発生している。★で示した"肩"は容積比熱を(10)式 のように拡張することで解釈可能であるが,(10)式だけで は灰色部分の波形は再現できない。この波形は(9)式と (10)式で考察できる範囲を超えて複雑な熱の移動を考えな ければならず,熱の移動をイメージすることが困難な未解 決の問題である。

7. まとめ

周期加熱することにより測定される温度波形には振動数 に依存した多くの情報が含まれる。得られたデータを解析 することで,試料内外を流れる熱を解析することができる。 今回使用した試料セル,および試料形状では,セル底面に ハロゲンランプから供給された熱の一部が試料温度の上昇 に繋がっていなかった。また,1次相転移温度域の波形か ら,試料内の熱拡散の変化がもたらす熱の伝導への影響を 考察した。

ただし、本研究で解析に使用した温度波形も、完全に未 加工なデータではない。測定された温度から、交流成分の みを抽出し、直流成分を削除している。そのため、直流的 な温度勾配による熱の移動を考察することはできない。周 期加熱でも、加熱初期は非定常状態となっており、ベース ラインが上昇する温度波形が測定されるため、加熱直後の 熱の流れを考察する場合などはベースラインの変化を削除 すべきではない。注目すべき熱現象ごとにデータ取得段階 から注意が必要である。

熱は目に見えない現象である。また、物体内部の熱の移動は直接観察することも難しい。熱測定の難しさは、熱の移動の把握の難しさと繋がっている。今回は測温体の位置や試料厚を変動させることができる条件で議論した。このような恵まれた条件での測定にも関わらず、Fig.9で示した波形のように、簡単に熱の移動をイメージできない現象も存在する。熱流のイメージは困難であるが、試料の物性把握のためには基本であり前提となる技術である。本記事が熱流把握のための参考になれば幸いである。

文 献

- K. Nozaki, M. Hikosaka, Jpn. J. Appl. Phys. 37, 3450-3456 (1998).
- K. Tashiro, S. Sasaki, and M. Kobayashi, *Macromolecules* 29, 7460-7469 (1996).
- 3) H. Honda, J. Therm. Anal. 135, 2705-2710 (2019).
- O. Nakabeppua and K. Deno, *Thermochim. Acta* 637, 1-10 (2016).
- 5) Y. Muraoka, S. Yamashita, T. Yamamoto, and Y. Nakazawa, *Thermochim. Acta* **532**, 88-91 (2012).
- A. A. Minakov, S. A. Adamovsky, and C. Schick, *Thermochim. Acta* 432, 177-185 (2012).
- C. Schick and V. Mathot, Eds., Fast Scanning Calorimetry, Springer, Switzerland (2016).
- A. Toda, K. Taguchi, and K. Nozaki, Cryst. Growth Des. 19, 2493-2502 (2019).
- V. Mishra, L. C. Hardin, E. J. Garay, and C. Dames, *Rev. Sci. Instrum.* 86, 054902 (2015).

- 10) J. A. Schmidt, X. Chen, and G. Chen, *Rev Sci. Instrum.* **79** 114902 (2008).
- JIS A1412-1:2016, Test method for thermal resistance and related properties of thermal insulations -- Part 1: Guarded hot plate apparatus.
- 12) T. W. Lian, A. Kondo, T. Kozawa, M. Akoshima, H. Abe, T. Ohmura, W. H. Tuan, and M. Naito, J. Asian. Ceramic. Societies 5, 118–122 (2017).
- I. Hatta and S. Muramatsu, Jpn. J. Appl. Phys. 35, L858-860 (1996)
- 14) N. O. Birge. Phys. Rev. B 34, 1631-1642 (1986).
- 15) J. E. K. Schawe, *Thermochim. Acta* **304/305** 111-119 (1997).
- A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, and Y. Saruyama, *Polymer* 39, 5093-5104 (1998).
- J. Morikawa and T. Hashimoto, *Thermochim. Acta* 352-353, 291-296 (2000).
- 18) 占部美子, 固体物理 35 (4), 283-290 (2000).
- 19) E. B. Sirota and D. M. singer, J. Chem. Phys. 101, 10873-10882 (1994).
- 20) H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, Conduction of heat in Solids 2nd Edition, Oxford University Press, London (1959).
- V. Vand: Density and Unit Cell of *n*-Hexatriacontane. In: Acta Cryst. 6, 1953, S. 797-798.
- 22) E. S. Domalski and E. D. Hearing, J. Phys. Chem. Ref. Data 25, 1-523 (1996).
- 23) J. P. O'Connor and R. M. Weber, Proceedings of 1997 International Systems Packaging Symposium, San Diego, CA, 72 (1997).
- 24) M. Ryu and J. Morikawa, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 111701 (2016).
- 25) H. Honda, S. Tasaki, A. Chiba, and H. Ogura, *Phys. Rev. B* 65, 104112 (2002).



本多 英彦 Hidehiko Honda E-mail: hhonda@cas.showa-u.ac.jp