

熱 分 析

前園 明一*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 51, No. 9 (2001), pp. 464-476

Thermal analysis by calorimetry

Akikazu MAESONO*

1. 熱分析とは

試料の温度を一定のプログラムに従って変えながら、試料の物理的性質の温度依存性を測定し、解析する技法を熱分析と総称している。物理的性質をなにとするかでいろいろな熱分析が考案され、実用化されている。表1にその例を示した。表に見られるように熱分析の種類は多いが、ここでは「温度差、熱量」を物理的性質の対象とした熱分析に焦点を絞って、その基礎的な事項を紹介して参考に供したいと思う。したがって熱天秤による熱重量測定や熱膨張測定、熱機械測定、熱伝導測定、熱電能測定などは取扱わず、これらについては別の機会にゆずりたい。

2. 熱分析（熱量測定）の歴史

熱分析の主な歴史的な経緯を表2に示した。1821年、異種

金属の接合点に温度差を与えると電圧を生じる、いわゆるゼーベック効果が発見された。1885年、フランスのOsmondはこの原理を使った熱電対によって温度を測定し、冷却曲線法の熱分析を鉄に適用した。1887年、Le Chatelierは白金-ロジウム系熱電対を考案し、この熱電対を使った熱分析により粘土鉱物が5種類に分類できることを示した。このOsmondおよびLe Chatelierの熱分析が最初のものと考えられている。1899年、Roberts-Austenは熱変化を鋭敏に検出できる示差熱分析(differential Thermal Analysis; DTA)を考案した。この方法により鉄-炭素系などの合金状態図を作成することを試みた。これ以後、金属および無機化合物の研究手段としてDTAは広く使われるようになった。

1935年、C. Sykesは高温の比熱を測定する断熱熱量計を考案して、 β -黄銅の450°C変態の比熱を測定したが、この比熱の異常なピークは規則格子変態の理論によってはじめて説

表1 熱分析法の分類

物理的性質	熱分析の名称	略称	測定機器	測定する物性
温度差	示差熱分析	DTA	示差熱分析計	相転移点, 相転移熱, 融点, ガラス転移点, 融解熱, 反応温度, 反応熱, 反応速度論定数
熱量 エンタルピー	示差走査熱量測定 断熱比熱測定 周期加熱法比熱測定	DSC	示差走査熱量計 断熱熱量計 ac カロリメータ等	
質量	熱重量測定	TG	熱天秤	熱分解温度, 含水率, 質量変化量, 同微分量, 反応速度論定数
	微分熱重量測定	DTG	熱天秤	
	発生気体分析	EGA	ガスクロマトグラフ 質量分析計	発生気体組成, 発生量
寸法	熱膨張測定		熱膨張計	熱膨張率, 線膨張係数, 収縮率, 転移点
力学的性質	熱機械分析	TMA	熱機械試験機	
	動的熱機械測定		動的熱機械試験機	粘性率, 弾性率
電気的性質	熱電気抵抗測定		熱電気抵抗計	電気抵抗-温度特性 熱電能
	熱電能測定		熱電能計	
磁气的性質	磁化率測定		磁気天秤	磁化率, キュリー点

* アルバック理工(株) (旧社名: 真空理工(株), 2001年7月1日よりアルバック理工(株)に社名変更) (〒226-0006 神奈川県横浜市緑区白山1-9-19). ULVAC-riko, Inc. (1-9-19 Hakusan, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 226-0006).

受理日: 平成13年5月21日

表2 熱分析（熱量測定）の歴史年表

◇関連史実

1800	1900	2000
◇1821 ゼーベック効果を発見 (T. Zeebeck)		
◆1885 冷却曲線法による鉄の熱分析 (F. Osmond)		
◆1887 白金熱電対の発明, 粘土鉱物の熱分析 (Le Chatelier)		
◆1899 DTA による合金状態図の作成 (Roberts-Austen)		
◇1907 固体の比熱理論を提唱 (A. Einstein)		
◇1911 極低温で超伝導を発見 (Kamerlingh Onnes)		
◇1912 固体の比熱理論デバイの式 (Debye, P. J. W)		
◆1935 断熱比熱測定法 (C. Sykes)		
◆1962 周期加熱法 (Y. A. Kraftmakher)		
◆1965 DSC の製品化		
◆1993 m-DSC (M. Reading)		

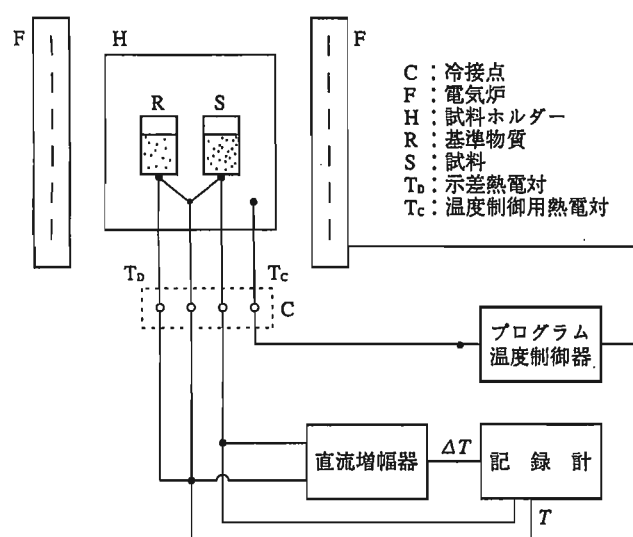
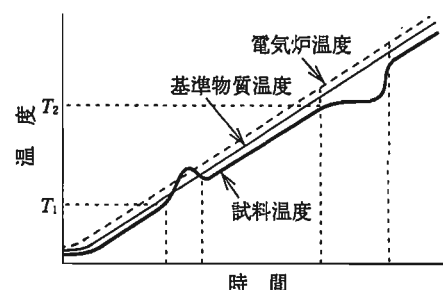
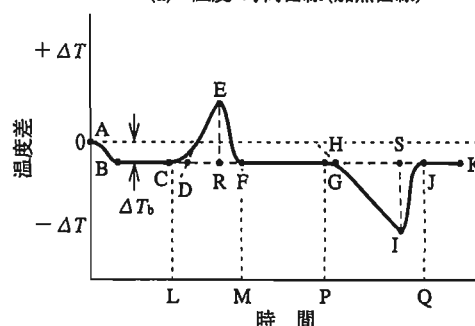


図1 示差熱分析の原理図



(a) 温度-時間曲線(加熱曲線)



(b) 温度差-時間曲線(示差熱分析曲線)

図2 DTA 曲線

明することができた。これ以後、規則格子変態や磁気変態の理論の実験的検証として固相変態の比熱の測定が盛んとなり、比熱測定による研究が相次いだ。日本では1948年、Sykesの方法を改良した長崎-高木の熱量計と測定方法が多く研究者によって金属合金や誘電体の変態の熱分析に適用された。

1960年代、DTAを再現性と定量性の点で改良した示差走査熱量計 (differential scanning calorimeter; DSC) が製品化され、高分子物質の熱的キャラクタリゼーションにとって不可欠の熱分析となった。他方、試料の加熱方法を直流ではなく、交流的に、たとえば周期的な光の照射、または交流変調のジュール加熱などの周期加熱法による比熱測定法など新しい測定方法が熱分析の潮流に加わり、現在の多様な熱分析の流れとなっている。

3. DTA の測定原理と装置

DTAの原理図を図1に示す。電気炉内に試料と基準試料 (reference; 中性試料, 参照試料とも言う) とを対称的に配置して、一定速度 (たとえば10 K/min) で昇温 (または冷却) しながら、試料と基準試料の間の温度差を測定して、時

間に対してプロットすると、図2(b)に示すような曲線を得る。この曲線を示差熱分析曲線またはDTA曲線と言う。図では温度 T_1 で発熱反応 (exothermic reaction) を、さらに高温の T_2 で潜熱を伴う吸熱反応 (endothermic reaction) を仮定している。

DTA曲線の横軸としては、時間、試料温度または基準試料温度のいずれでもとることができるが、一般的には時間または基準試料温度をとって表している。縦軸は温度差をとり、試料の発熱を+側 (上方) に、試料の吸熱を-側 (下方) にとる。曲線の各部分の名称とその意味することについて表3にまとめた。

昇温過程で試料に融解、相変態、蒸発、熱分解などが起ると、DTA曲線上の吸熱側にピークを生じ、これに対して酸化、熱重合、非晶質の結晶化、結晶ひずみの回復などが起ると、発熱側にピークを生じる。これらの潜熱を伴う吸熱

表 3 DTA 曲線上の特性と定義 (図 2(b)の DTA 曲線による)

名 称	図の位置	特 性
ベースライン	B-C, F-G, J-K	ΔT_b は必ずしも 0 ではない。 ΔT_b は試料と基準物質の熱容量の差, 昇温速度などに依存する。
立上がり点 (立上がり温度)	C, G	熱変化のため, ベースラインから偏位し始めた点またはその温度。
補外開始温度	D, H	ベースラインとピークの最大傾斜線の外挿交差点で, 融解などの融点に一致する。
ピーク幅	L-M, P-Q	ピークの始まりから終了までの区間の時間または温度区間。
ピーク高さ	E-R, I-S	ピーク頂点 E(I) と内挿ベースラインの交点 R(S) との間の距離。
ピーク面積	面積 CEFC, GIJG	ピーク面積は発 (吸) 熱量にほぼ比例する。比例定数は温度, 装置による装置定数。

表 4(a) ICTAC-NIST の (DTA, DSC) 温度較正用標準物質

No.	物 質	転移	転移温度/°C
RM8757	1,2-ジクロロエタン	固-液	-32
	シクロヘキサン	固-固	-83
	シクロヘキサン	固-液	7
	フェニルエーテル	固-液	30
	o-ターフェニル	固-液	58
RM8758	硝酸カリウム	固-固	128
	インジウム	固-液	157
	すず	固-液	232
	過塩素酸カリウム	固-固	300
	硫酸銀	固-固	430
RM8759	過塩素酸カリウム	固-固	300
	硫酸銀	固-固	430
	石英	固-固	573
	硫酸カリウム	固-固	583
	クロム酸カリウム	固-固	665
RM8760	石英	固-固	573
	硫酸カリウム	固-固	583
	クロム酸カリウム	固-固	665
	炭酸バリウム	固-固	810
	炭酸ストロンチウム	固-固	925

表 4(b) 純金属の融点と融解熱

金 属 名	融点 (°C)	融解熱 (J·g ⁻¹)
ガリウム	29.8	80.174
インジウム	156.19	28.48
すず	231.99	60.65
亜鉛	419.6	102.0
鉛	327.52	24.715
アルミニウム	660.37	395.46
銀	961.95	104.76
金	1064.43	64.48

DTA の基準物質 (reference) には, α -アルミナの粉末が一般に用いられる。 α -アルミナは室温から高温まで熱変化がないとされているが, この粉末体は室温で多くの結晶型が存在し, また水を吸着したり, 水と結合して水和物をつくる場合もあるので, 試料の測定前に, 試料側と基準試料側とに等量の α -アルミナをおいて高温まで DTA を測定すればよい。試料が合金の場合, 試料と基準試料との熱的性質をできるだけ近づけるために, 基準物質として同じ合金の焼なまし状態のものや, 純金属を用いることもある。

DTA の自記装置は, 一般に図 1 に示すように, ①試料系, ②電気炉またはクライオスタット, ③温度制御器, ④直流増幅器, ⑤記録計からなる。このほかに⑥雰囲気調整装置, ⑦コンピュータ, ⑧コンピュータの入出力装置などを付加することができる。一般的な DTA 装置は常圧下で, 液体窒素温度 (-196°C) から約 1500°C (または 1800°C) までのものが多い。

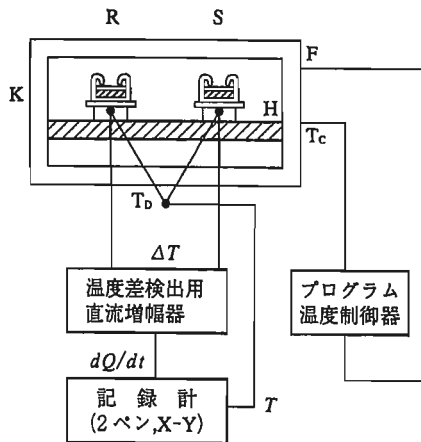
DTA はまた熱天秤と組合せて, 熱重量測定と DTA との同時測定の装置が市販されている。

4. DSC の測定原理と装置

現在, DSC は測定原理上, 入力補償型 DSC (power compensation type DSC) と熱流束型 DSC (heat flux type DSC) の 2 種類に分けられる。

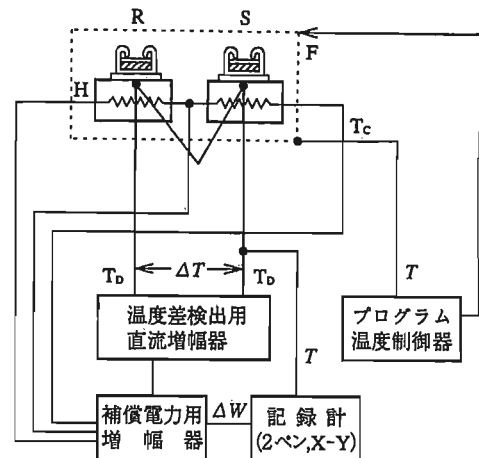
入力補償型 DSC は図 3 に示すように, DTA との違いは試料側と基準試料側とにそれぞれの温度を個別にコントロールできる補償ヒータが密着している構造となっている。一定速度の昇温過程で試料と基準物質間に温度差が生じた場合, そのままそれを出力したのが DTA であるのに対して, この DSC では, この温度差をうち消すように両方の補償ヒータ

変化のある場合 (たとえば融解), DTA 曲線上のピークの補外開始点 (図 2(b)の点 H) は融点に一致し, ピーク面積は近似的に融解熱に比例する。融点や融解熱が正確にわかっている標準物質を使って DTA を測定すると, その装置で測定された温度や熱量の較正ができる。較正に使われる標準物質を表 4 に示した。表 4(a)は国際熱分析連合で推奨し, 米国標準研究所で頒布されることになっている標準物質であるが, 手軽さのために表 4(b)の純金属の方がよく使われている。一般的に DTA のピーク面積による熱量測定の正確度は, 後述の DSC に比べて, 使用する装置, 測定温度範囲, 測定雰囲気, 昇温速度などによって大きく影響を受けるため, 必要とする温度範囲で同じ測定条件の下で較正することが必要である。なお試料の中に熱電対を挿入するタイプの装置では, ピーク面積の比例定数が試料の熱的性質に依存するので, 一般的な熱量較正が困難であるので注意したい。



F: 電気炉, H: 試料ホルダ, K: ヒートシンク, R: 基準物質, S: 試料, T_D: 示差熱電対, T_C: 温度制御用熱電対.

図3 入力補償型 DSC のブロック図



F: 電気炉, H: 試料ホルダ, R: 基準物質, S: 試料, T_D: 示差熱電対, T_C: 温度制御用熱電対.

図4 熱流束型 DSC のブロック図

に電流を与える。両ヒータの電力差を時間に対してプロットした曲線を DSC 曲線といい、DTA 曲線と同じような形が得られる。試料の熱変化によるピーク面積は熱量 (= 電力 × 時間) に比例する。

他方、熱流束型 DSC は図 4 に示したように DTA とよく似た構造をもっているが、DTA との違いは試料と基準試料とがヒートシンク (電気炉で一定速度で昇温する容器) に熱伝導性のよい板材 (たとえばクロメル製の板) で熱的に連結されているという構造である。試料とヒートシンク間の熱移動の機構について、ふく射、対流を無視して伝導のみを考えると、試料への熱移動量は試料～ヒートシンク間の温度差に比例し、熱抵抗に反比例する。基準試料側も同じに考えられるため、試料と基準試料間の温度差は両者の熱移動量または熱流束に比例することになる。ただし、この場合の DSC 曲線のピーク面積は入力補償型の場合と異なり (ピーク面積 = 熱変化量 × R) となる。ここで、R は試料とヒートシンク間の熱抵抗である。あらかじめ熱量の既知の標準物質で測定して装置定数の R を求めておけば未知熱量を測定できる。

入力補償型 DSC、熱流束型 DSC と DTA との比較を表 5 にまとめて示した。現在、市販の DSC については、単純構造のために熱流束型 DSC の方がより多く使用されている。

5. 断熱熱量計による熱分析

DTA である温度に変態があることがわかり、ある温度間隔ごとの比熱の値がとびとびの形で求められても、平衡状態での変態エネルギー、変態エントロピー、潜熱があるのか、ないのか、比熱曲線のプロファイルなどの定量的な情報が得られなければ、変態理論を議論することは不可能であった。このことが、1930年代までに多くの比熱測定のための熱量計が考案されたが、その後の発展がみられなかった理由である。しかし、1935年の Sykes の熱量計を一躍有名にしたのは、この測定によってほぼ平衡状態の合金の変態の比熱-温度曲線が連続的に得られ、変態理論による議論の対象となり得たことである。

図 5 は C. Sykes によって開発された断熱熱量計の原理図である。この方法は断熱的に保たれた試料を一定の昇温速度で加熱昇温するように試料ヒータ電力 W を調節し、この W を測定して次式から比熱容量 C_p を求めた。

$$C_p = (W/m) / (dT/dt) \quad (11)$$

ここで m, dT/dt は試料の質量、昇温速度である。

C. Sykes はこの熱量計で β-黄銅 (50%Zn-Cu) の 300~500°C の比熱を温度とともに連続的に測定して、図 6 の比熱曲線を得た¹⁾。この比熱の異常は規則格子変態の理論 (W.

表 5 潜熱をもつ変態ピークについての DTA と DSC の比較 (例: 純金属の融解, 横軸: 時間)

比較項目	DTA	入力補償型 DSC	熱流束型 DSC
ベースラインと零線の距離 = ΔT _b	$\Delta T_b = (C_r R_r - C_s R_s) B$ $R_r \neq R_s$ (1)	$\Delta T_b = (C_s - C_r) B$ (2)	$\Delta T_b = (C_s - C_r) B \cdot R_s$ (3)
ピーク面積	面積 = ΔH · R _s (4)	面積 = ΔH (5)	面積 = ΔH · R _s (6)
ピーク前の勾配	勾配 = B (7)	勾配 = B · R _s (8)	勾配 = B · R / (R + R _s) (9)
ピーク・テール	$T = \Delta T_b \cdot \exp(-t/C_s \cdot R_s)$ (10)	左に同じ	左に同じ

注: (1)(2)(3)式 ΔT_b: 零線とベースライン間の距離, C_r: 基準試料の熱容量, C_s: 試料の熱容量, B: 昇温速度, R_r: 基準試料と測定部間の熱抵抗, R_s: 試料とヒートシンク間の熱抵抗

(4)(5)(6)式 ΔH = 変態熱 (変態エンタルピー)

(9)式 R = R_r = R_s

(10)式 ΔT_b: ピーク高さ, t: ピーク点からの経過時間

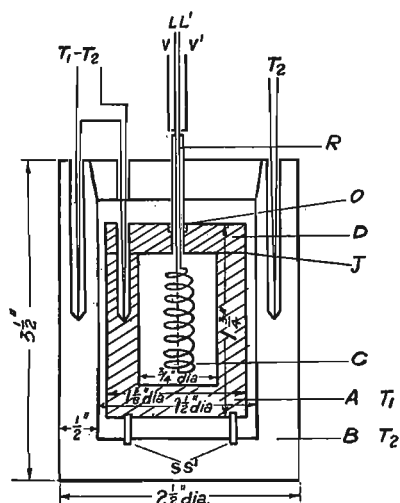


図5 C. Sykes による比熱測定用熱量計

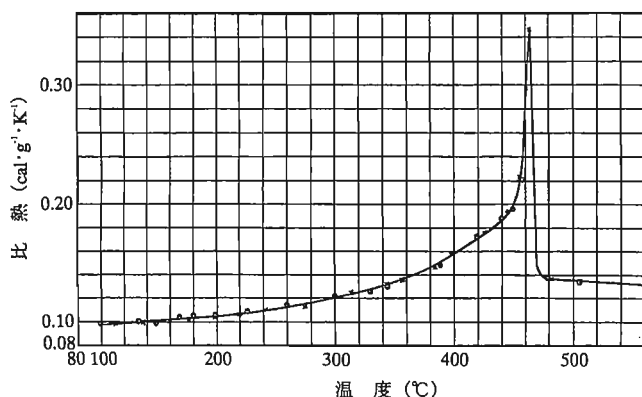


図6 C. Sykes により求められた49.06%Zn-Cu(β-黄銅)合金の比熱曲線

L. Bragg と Williamst が提案した理論) により巧みに説明することができた。以後、規則格子変態や磁気変態などの固相変態についての比熱測定が盛んとなった。茅は Sykes の熱量計によってパーマロイ (Ni_3Fe) の規則格子変態の比熱を測定して、先駆的な磁性理論の発展に貢献した²⁾。

Sykes の熱量計を改良した長崎-高木の熱量計は、Sykes のその中身の配置はそのまま、これを垂直に倒立させて使いやすくし、さらに(11)式の中で試料を一定の電力 W で加熱しながら温度上昇速度 dT/dt を測って温度～比熱を求める方法に変更した。この結果、潜熱も正確に測定できるようになり、また試料は断熱的に、擬平衡状態に保たれた状態で試料の温度～比熱曲線が連続的に得られるようになった^{3), 4)}。図7はこの装置の試料部分で、図5の Sykes のものとあまり変わらない。図8にこの熱量計によるアルミニウム-銅合金 (Al-4%Cu) の時効の比熱曲線を示した⁴⁾。現在では、市販の DSC に定量的な熱分析の役割の大半をゆずりわたしてしまったかに見えるが、DSC が DTA と同様に非平衡的測定で、試料内に温度分布をもった測定であるが故に、平衡状態に近い状態で潜熱を含めて熱量を測定したいという場合、この長崎-高木の方法はなおその存在意義を失っていない。

6. 周期加熱法による熱分析

これまでの熱分析では試料への熱エネルギーの与え方は、

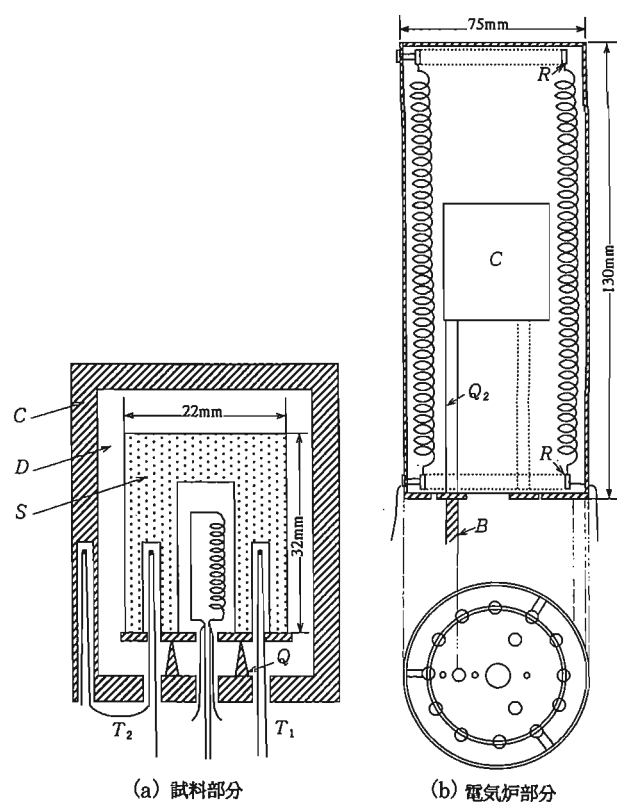


図7 長崎-高木による断熱熱量計

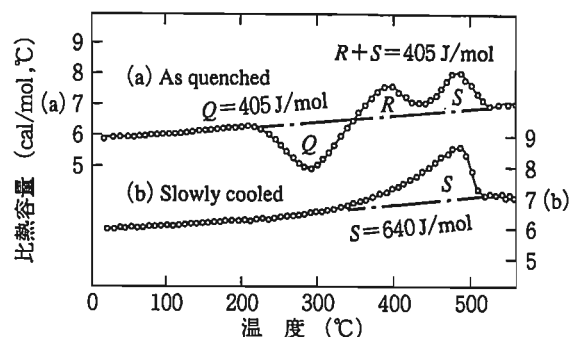


図8 Al-4 mass%Cu 合金の時効硬化曲線と比熱-温度曲線 (平野, 岩崎による)

定常熱, 矩形波熱, パルス熱など, いずれも直流的な加熱法であった。これに対して交流的な加熱法, ある一定の周波数をもった定振幅の熱エネルギーを与えてその応答から試料の熱物性値を求め, 温度を変えながらその変化をみる熱分析がある。交流的な熱量の与え方に, ①周期的な光照射で与える方法と, ②ジュール熱で与える方法とがある。

6.1 光照射型 ac カロリメータ

図9に示すように2~5 mm 角, 0.01~0.3 mm 厚さの薄膜状試料の片面に, 一定周期でチョップした周期的矩形波光を照射すると, 試料温度は同一周期の定常的な三角波形となる。その振幅 T_{ac} はある周波数範囲内では次式で与えられる⁵⁾。

$$T_{ac} = Q / \omega C_p \quad (12)$$

ここで Q , ω , C_p は単位面積当たり単位時間当たりの光照射エネルギー, 角周波数 ($\omega = 2\pi f$), 試料の比熱である。試料の比熱 C_p は温度振幅の逆数に比例するから, Q , ω を一定に保ったままで温度を変えながら温度振幅 T_{ac} の逆数を求め

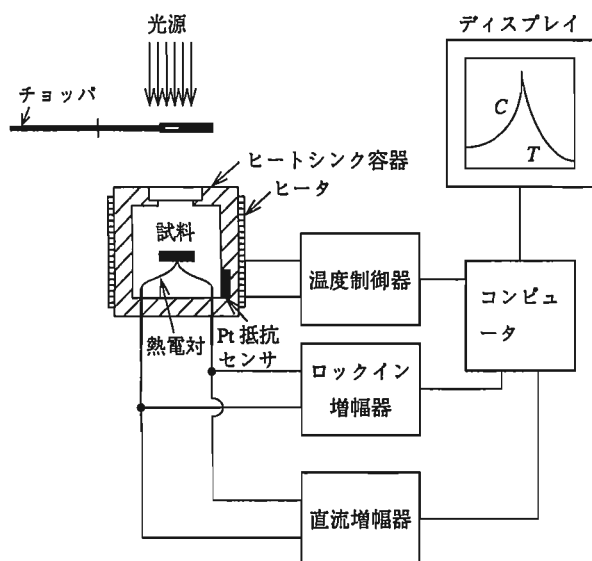


図9 光照射型 ac カロリメータのブロック図

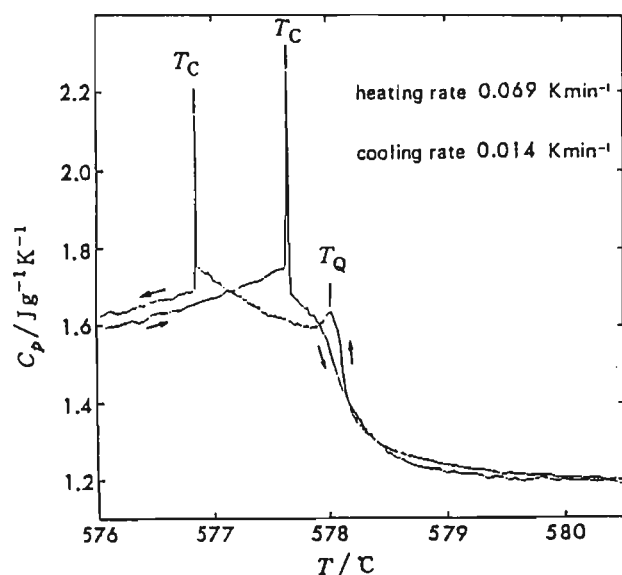


図10 水晶 (α-石英) の577°C変態の比熱-温度曲線 (八田による)

ば、連続的な温度～比熱曲線が得られる。 T_{ac} は熱電対で検出し、交流電圧をロックイン増幅器で測定する。ロックイン増幅器の検出感度は直流増幅器の検出感度 $1 \mu V$ の1000倍の $1 nV$ 、したがってこの ac カロリメータは通常の熱量計の1000倍の感度で測定が可能となる。一般的に T_{ac} は数 mK 程度の温度振幅で測定するが、このことは試料温度を最小10 mK 間隔で比熱測定できることを意味している。通常の熱分析の温度軸が最小温度間隔1～10 Kと比較すると、ac カロリメータは横軸も約100倍の解像度をもっていることを意味している。ac カロリメータによる熱分析の魅力は次のような特徴によると考えられる。

- ① 比熱の測定感度が従来の直流型の100ないし1000倍の超高感度測定である
- ② 温度軸が0.01 K 間隔の比熱曲線の超微細な変化を追跡できる
- ③ 周波数を変えた測定から比熱の周波数依存性をみるこ

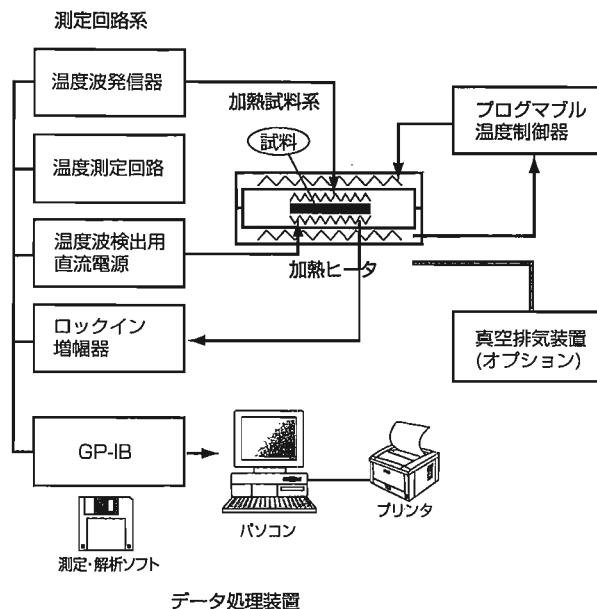


図11 フーリエ変換型温度波熱分析装置のブロック図

とができる

- ④ 昇温、降温、定温のいずれでも測定でき、平衡状態の測定が可能である

- ⑤ 試料が薄膜、 $2 \times 2 \text{ mm}$ の小面積でよい

ただし、ac カロリメータでは潜熱など非可逆現象を測定することができない。また上述の比熱は相対値で、絶対値は標準物質の測定で校正しなければならない。

図10に水晶の577°Cの結晶変態の ac カロリメータ測定の一例を示した。水晶は577°Cに結晶変態があることは古くから知られており、DSC によっても観測されていた。しかしこの変態が2段階の変態からなり、低温相と高温相の中間に約1 K の温度幅で不整合相が存在し、昇温と降温とでヒステリシスがあることが ac カロリメトリで明らかにされた⁶⁾。

6.2 ジュール加熱・フーリエ変換温度波熱分析法

交流熱を与える方法として、ヒータに交流を流してジュール熱を発生させ、それを試料に与える方法がある。図11に示すように試料薄膜 (電氣的絶縁物とする) の片面 ($x=0$) に密着した金属膜ヒータに周波数一定の矩形波を与えて、試料膜の厚さ方向に温度波を伝播させ、試料の裏面の温度波を裏面 ($x=d$) に密着した金属薄膜センサーによって検出し、試料の熱拡散率、比熱を温度の関数として求める熱分析法が開発された。試料表面 $x=0$ における熱入力を $Q_{exp}(i\omega t)$ とすると、裏面 ($x=d$) の温度波の位相差 $\Delta\theta$ は次式で与えられる⁷⁾。

$$\Delta\theta = -(\pi f / \alpha)^{1/2} \cdot d - \pi/4 \quad (13)$$

ここで角周波数 $\omega = 2\pi f$, f は周波数, α は試料の熱拡散率である。横軸に \sqrt{f} , 縦軸に $\Delta\theta$ をとり、プロットすると直線が得られ、直線の勾配から熱拡散率が得られる。この場合熱入力波形に矩形波を使用すれば、フーリエ変換により基本周波数の整数倍の周波数のサイン波に分解して得られるので、基本波の入力のみで熱拡散率を得ることができ、温度を約2 K/min の昇温過程で温度～熱拡散率の曲線が求められる。図12はポリエチレン・フィルム試料の熱拡散率の昇温過程と冷却過程のヒステリシスの測定例である⁸⁾。

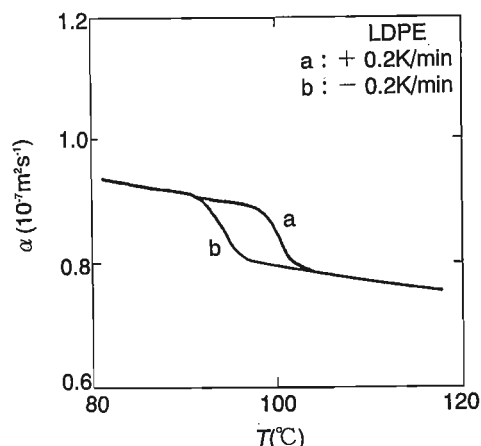


図12 温度波熱分析法による低密度ポリエチレンの熱拡散率-温度曲線（橋本，森川による）

この測定法の特徴は次のとおりである。

- ① 0.1 μm 厚さの薄膜試料の測定が可能
- ② 液体試料の測定が可能
- ③ 固体液体の融解過程および凝固過程の測定が可能
- ④ 多層膜の複合材料にも適用可能
- ⑤ 振幅の減衰から試料の比熱（単位体積当たり）の変化が求められる。

6.3 温度変調示差熱量測定

1993年，市販のDSCの昇温加熱源に一定周波数の交流を重畳させた温度変調型示差熱量計（m-DSC）が開発され，熱分析の話題となっている⁹⁾。図13(a)は一定速度の昇温に交流分を重畳させたものとその時間微分を示し，図13(b)は試料としてポリエチレンテレフタレート（PET）の急冷熱処理されたもののm-DSCの生の出力と温度の微分である。図13(c)は交流分と直流分と分離した出力で，交流分は可逆過程を示しているのに対して，直流分は不可逆過程を示し，新しい解析法が試みられている。また注意深い操作法によれば高精度の比熱を求めることが可能と言われる¹⁰⁾。

7. DTA, DSC の応用(1)

7.1 変態点，融点の決定

図14(a)に潜熱を伴う熱変化の場合のDTA, DSC 曲線を示した。横軸を時間または基準試料温度，試料温度にとった場合の曲線を図(a-2)，(a-3)，(a-4)に示した。図(a-2)と(a-3)では，吸熱ピークの立上がり点（正確には外挿立上がり点）の試料温度が変態点（融解の場合は融点）に一致することがわかる。ピーク点の温度は潜熱反応が終了した温度である。横軸に試料温度をとると，立上がり点温度とピーク温度は一致する。

潜熱のない熱変化の場合のDTA, DSC 曲線を図14(b)に示した。この場合はピーク温度が反応の最大温度を示すことになり，横軸を時間，基準試料温度，試料温度のいずれにとった場合においても，ピーク温度が変態点に一致することになる。したがって潜熱の有無によって変態点がピーク温度か，または立上がり温度になるので，潜熱の有無を見分けることが重要となる。潜熱がある場合は，図14(a)のように吸熱ピークの立上がり点からピーク点までの勾配が直線となり，昇温速度を変えてもこの勾配は変化しない。これに対し

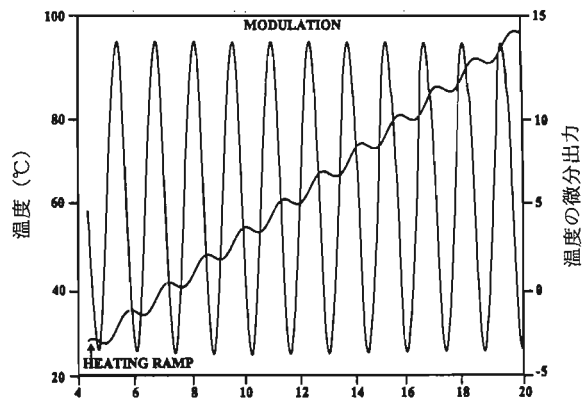


図13(a) 温度の直線的加熱に交流を重畳させた温度変調昇温（M. Reading による）

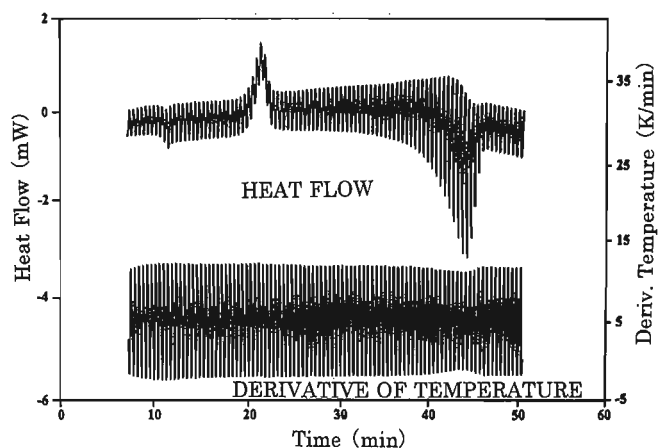


図13(b) 試料ポリエチレンテレフタレート（PET）のmDSC出力と温度の時間微分（M. Reading による）

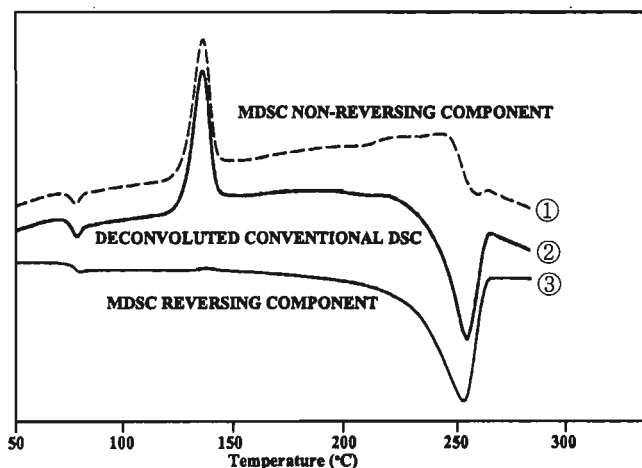


図13(c) mDSC のコンピュータ出力，①不可逆成分，②通常のDSC 曲線，③可逆成分のDSC 曲線

て図14(b)のようにこの勾配に直線部分がない場合は潜熱がない熱変化（二次より高次の相変態）とみることができる。

7.2 純金属の融解

純インジウムの融解のDSC 曲線を図15に示した。図の横軸は基準試料の温度である。昇温速度の影響をみるために測定は5 K/min と10 K/min の2回の測定を行い，重ね書きしてある。これらの図から，次のようなことが読みとれる。

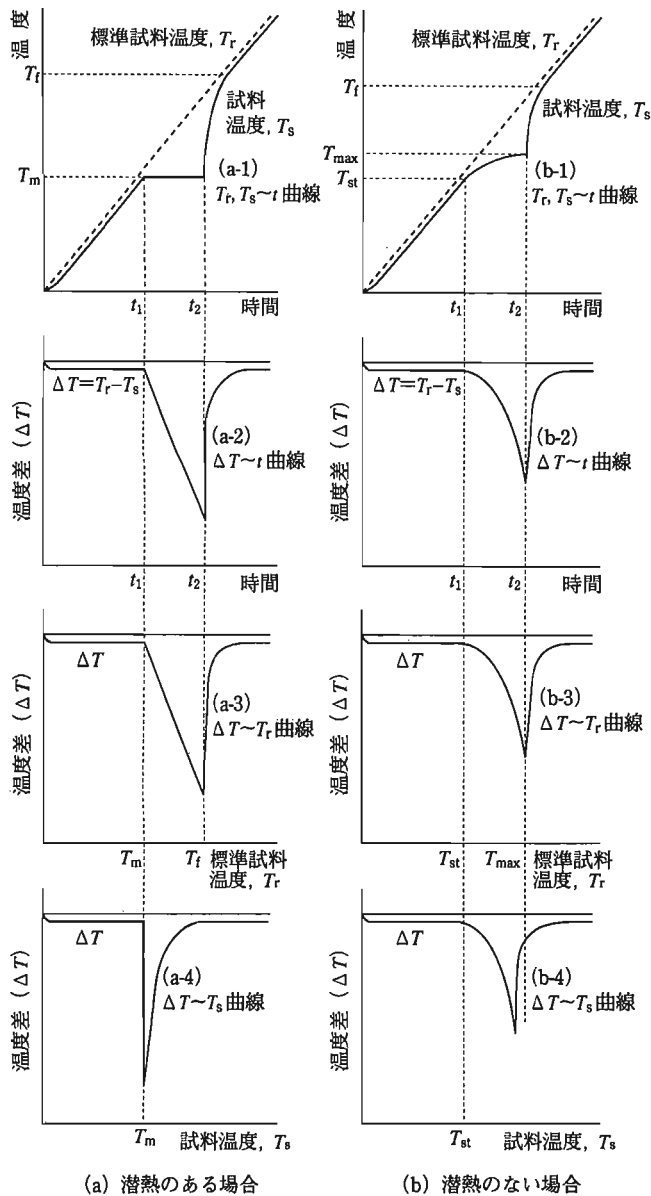


図14 潜熱のある場合と潜熱のない場合のDTA, DSC曲線

① ピーク点までの勾配：潜熱を伴う吸熱変化であり、吸熱ピークまでの勾配は立上がり点からピーク点まで直線となる。横軸が基準試料温度のDSCでは、潜熱のある変態の吸熱ピークの勾配は昇温速度に無関係で、この場合も昇温速度の違う2回の測定で勾配はぴったり一致している。このことは次の理論からも裏付けられる。

横軸が時間のDSCでの勾配は、昇温速度を B 、熱流束を q とすると、勾配、 dq/dt は、表5の式(8)、(9)から

$$(\text{勾配} : dq/dt) = B \times (\text{定数または、熱抵抗}) \quad (14)$$

と表される。一方、横軸が温度の場合の勾配、 dq/dT は、 $(dT/dt) = B$ であるから

$$(\text{勾配} : dq/dT) = (dq/dt) / (dT/dt) \\ = (\text{定数または、熱抵抗}) \quad (15)$$

となり、横軸が温度の場合のピーク勾配は昇温速度に関係しない。

② 立上がり点温度（外挿開始点）：外挿立上がり点は融点に一致する。この原理を利用してDSCの温度較正が行わ

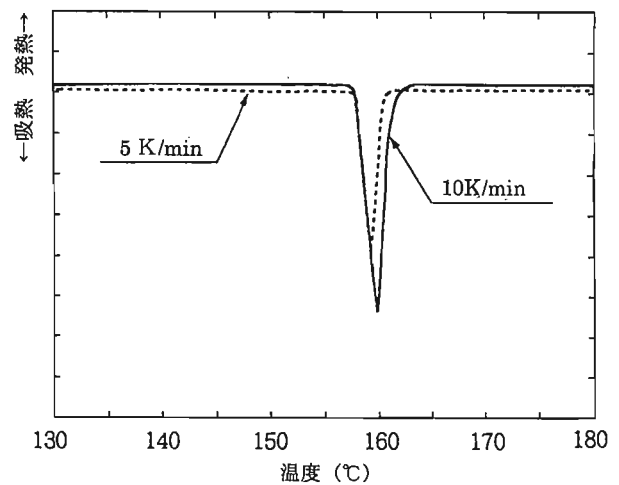


図15 インジウムの融解のDSC (5 K/min と10 K/min のDSC曲線が重ね書きされている)

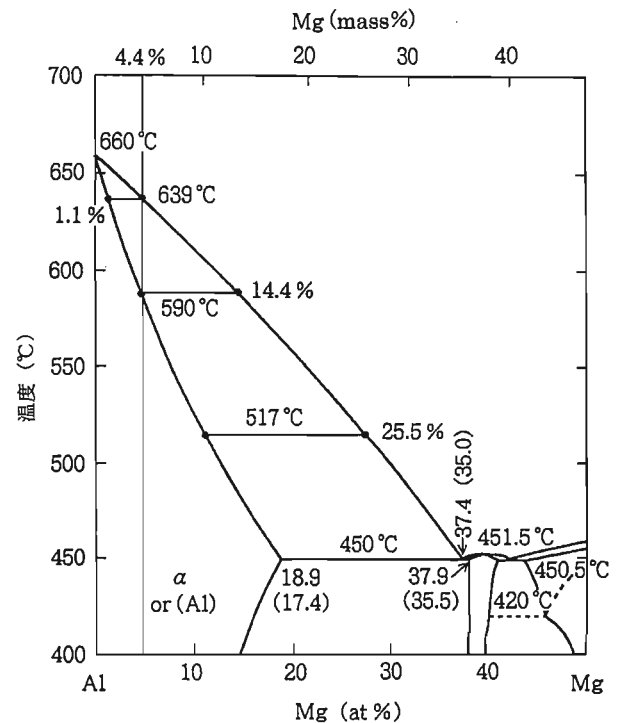


図16 Al-Mg系状態図の一部

れる。

③ ピーク高さ：潜熱がある場合の吸熱ピークの高さは昇温速度の平方根に比例して増大する。図15では10 K/minのピーク高さは5 K/minのその $\sqrt{2}$ 倍、約1.4倍となり、理論と一致する。

7.3 合金の融解と凝固

Al-Mg合金(4.4%Mg)を例にとり、合金の融解と凝固の熱分析をみてみよう¹¹⁾。図16にAl-Mg系平衡状態図のAl側の部分を示した。4.4%Mg合金試料をまずアルゴン雰囲気中で約500°Cで溶体化処理を行った後、450→700°Cの昇温、700→450°Cまで冷却のDSCを10, 5, 2 K/minのそれぞれ3種類の昇温速度、冷却速度で測定、これらのDSC曲線を図17に重ね書きして示した。

昇温過程の融解のDSC曲線を見ると、純金属の融解のDSC曲線(図15)と比較して、①ピークまでの勾配が非直

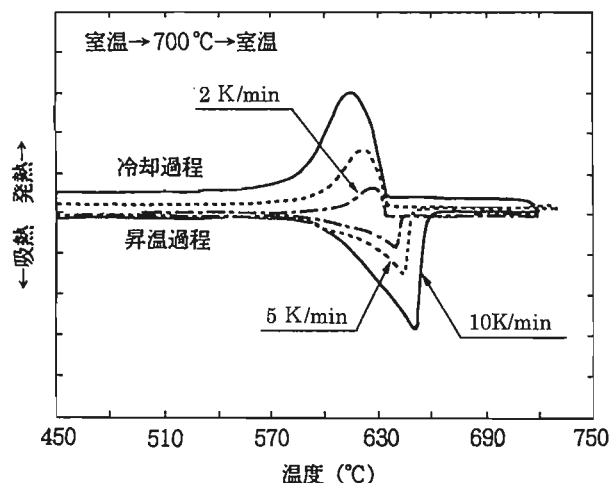


図17 Al-4.4%Mg合金の昇温速度を変えたDSC曲線 (10, 5, 2 K/minの測定)

表6 Al-4.4%Mg合金の融解開始点, 融解終了点, 凝固開始点および凝固終了点

昇温速度 (K/min)	融解開始点 T_{hs} (°C)	融解終了点 T_{hf} (°C)	凝固開始点 T_{cs} (°C)	凝固終了点 T_{cf} (°C)
10	582	656	635	517
5	567	648	635	545
2	561	642	634	580
0(外挿)	555	639	634	591

線である, ②昇温速度によって勾配が変化する, この2点が純金属の場合と異なっている。このことはこの合金試料が純金属のように融点で潜熱をもって融解するのと違って, ある温度範囲にわたって融解していき, ピーク温度で最大の融解を示すような融解挙動をとるものと考えられる。これらの曲線から求めた, 「融解開始点」, 「融解終了点」, 「凝固開始点」, 「凝固終了点」を表6にまとめ, また図18にプロットした。加熱および冷却速度をゼロに外挿した外挿温度を図16の状態図と比較すると, 融解開始点を除いて, ほかは驚くほどよく一致している。融解開始点のみが状態図と大きく異なる理由は, この状態図の固相線が純アルミニウムの融点の660°Cに近づくに従って垂直に立つ形となり, 単位温度上昇当たりの融解量がきわめて小さく, 非平衡状態のDSCではピークの立上がり点が求めにくくなるためである。マグネシウム%がさらに少ない希薄合金においてはこの傾向がさらに顕著となり, このような場合には平衡状態で比熱が連続的に求められる断熱熱量計による測定(長崎-高木の方法)が最適と考えられる。

7.4 ガラス転移点の測定

ガラス, プラスチック, アモルファス金属などの非晶質物質にはガラス転移がある。ガラス転移点を求める方法として, DTA, DSC および熱膨張測定法などがある。

プラスチックのガラス転移点を測定するDTAまたはDSCによる方法が工業規格化されている。図19にそれを示した。また図20はガラスのガラス転移点を含む様々な特性点のDTA曲線により求められることを模式的に示した。

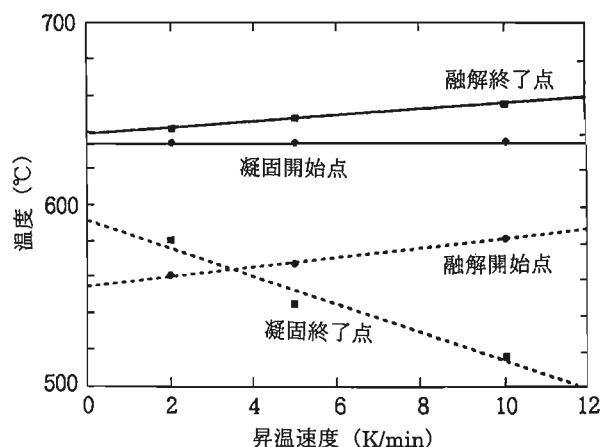


図18 Al-4.4%Mg合金の融解開始点, 融解終了点, 凝固開始点, 凝固終了点と昇温速度の関係

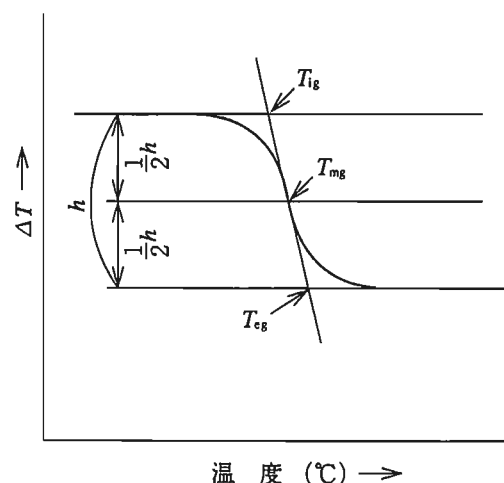


図19 プラスチックのガラス転移点の求め方 (JIS K 7121)

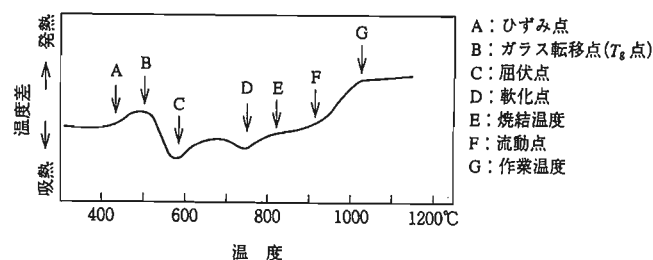


図20 ガラスのDTA曲線(模式図)とガラスの特性温度

7.5 変態熱, 融解熱の測定

既述のようにDTA, DSCのピーク面積は変態熱(融解の場合は融解熱)に比例する。ピーク面積を測る場合, ベースラインが変態の前後で変化しない場合と変化する場合とがある。後者の場合, 図21に模式的に示したように, ベースラインの引き方にいろいろある。さらに厳密に計算してベースラインを求める方法も試みられているが, 実際上は外挿開始点と外挿終了点を直線で結んだベースラインをとることが多い。これらの内のいずれかを決めて, 常に同じ方法を用いることが必要である。

7.6 比熱容量の測定

表5の(2), (3)式をもとにDSCのベースラインの値 ΔT_b

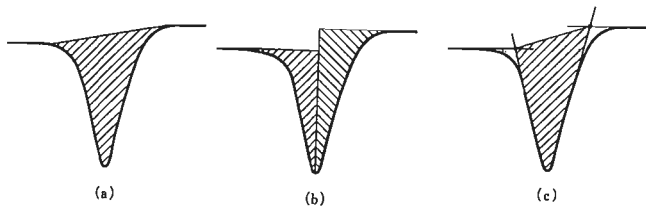


図21 DTA, DSC 曲線のピーク面積のとり方 (ベースラインが変態の前後で変化した場合)

と標準試料の比熱容量 C_r から未知試料の比熱容量 C_s を求めることができる。図22にその測定方法を示した。この測定では求めたい温度区間で3回のDSC測定が必要である。まず最初に空の試料セルで5~10 K/minの昇温をし、そのときのDSC曲線のベースラインの変化を曲線Ⅰ (①-③-②) とする。2回目の測定はその試料セルに比熱既知の標準物質を入れて、1回目の測定と同じ条件で同じ温度区間のDSCを測定して、曲線Ⅱ (①-④-②) とする。3回目のDSCは同じ試料セルに試料を入れて、前と同じ条件でDSCを測定し、その曲線をⅢ (①-⑤-②) とする。試料の熱容量 C_s は次式から求められる。

$$C_s = C_r \cdot (x/y) \quad (16)$$

ここで、 C_r は標準試料の熱容量。

この測定は温度区間をあまり広くとると、誤差が大きくな

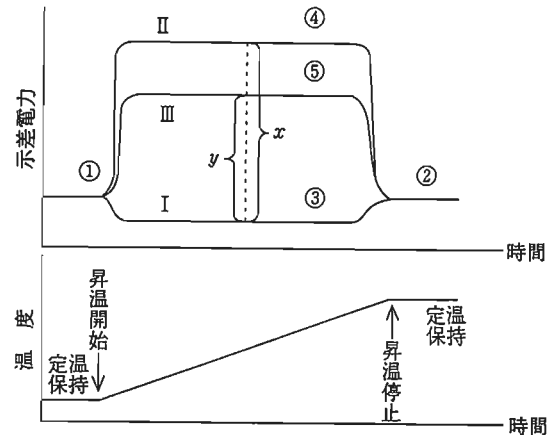


図22 DSCによる熱容量の測定 (模式図)

る傾向がある。それは(2), (3)式の理論的根拠の伝熱が伝導機構のみと仮定しており、実際のDSCではそれからの偏りに温度依存性があるためである。できるだけ小さい温度範囲でオーバーラップして測定することが必要である。

比熱の測定法に上と別の方法がある。図22のそれぞれのベースラインが囲む面積は、試料および標準試料が温度上昇に要した熱量に比例するので、面積比を求めるとその温度区間の平均熱容量が得られる。この比熱測定法をエンタルピー法と言い、高温測定のようにDSC曲線にノイズが多い場合に

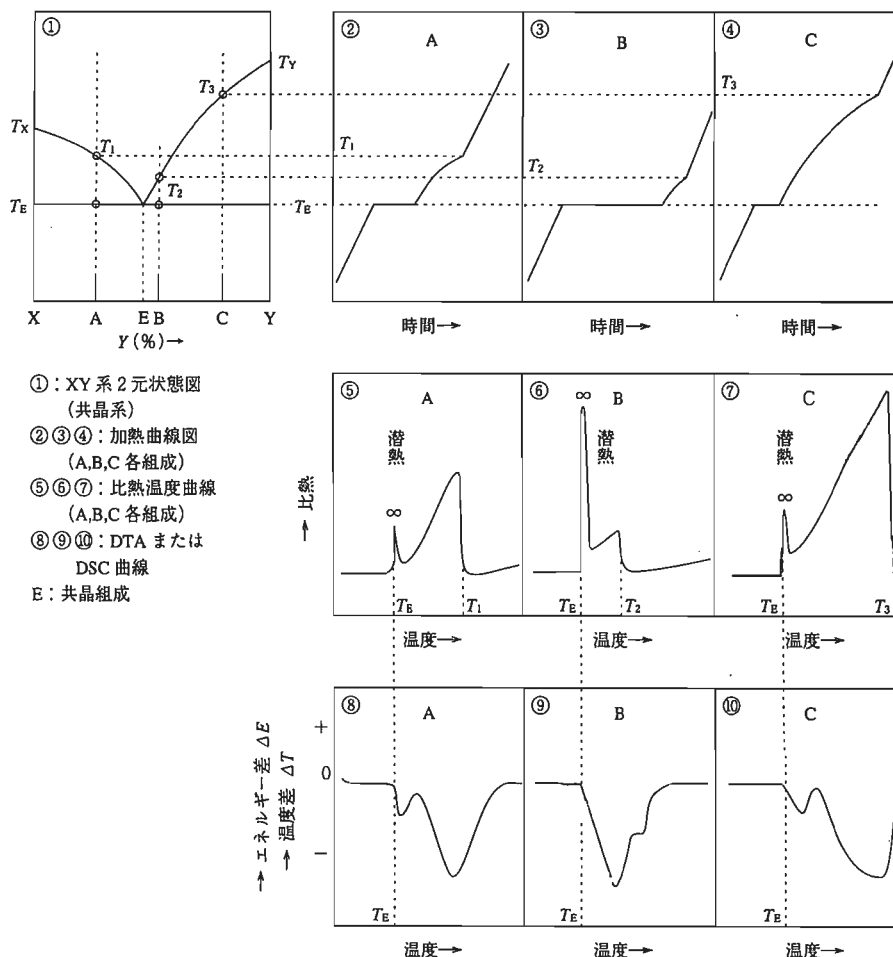


図23 共晶型二元系状態図と加熱曲線, 比熱曲線, DTA (DSC) 曲線との関係 (模式図)

は精度がよい。エンタルピー法に対して前者の方法を走査法と言う。

7.7 純度の評価

DSC による融解曲線から有機物質などの純度の評価が試みられている。不純物を含む試料の融解は純物質と異なりある温度範囲にわたって融解が現れる。純物質の融点を T_0 、融解のエンタルピーを $\Delta H(\text{J/mol})$ とする。試料の DSC 曲線の融解ピークの全面積を A_t 、温度 T_s までのピークの部分面積を A_s とすると、温度 T_s における融解率 F_s は

$$F_s = A_s / A_t \quad (17)$$

van't Hoff の式により次式が得られる。ここで、 R は気体定数、 x は不純物濃度。

$$1/F_s = (\Delta H/R) \cdot (1/x) \cdot (T_0 - T_s) / (T_0)^2 \quad (18)$$

(18)式から

$$T_s = T_0 - (RT_0^2/\Delta H) (x) (1/F_s) \quad (19)$$

$T_s \sim 1/F_s$ プロットは直線となり、縦軸との切片は T_0 、勾配から不純物濃度 x が求められる。

この純度評価法は前提として、①不純物は固体では溶解しない、②液体は理想液体、③不純物濃度は 5 mol% 以下、④固体、液体の比熱は同じ値をもつ、などの条件のもとに解かれているので、実際の適用には注意が必要である。

8. DTA, DSC の応用(2)—状態図の作成

現在までに求められた状態図は、ほとんど熱分析、顕微鏡

観察、X 線回折という手段によっている。熱分析のうち、DTA, DSC および比熱測定法 (Sykes 法、長崎-高木法など) は、液相を含むすべての場合に使えるが、熱膨張測定、電気抵抗測定、内部摩擦測定などは固相変態などの検出に使われている。

二元系合金の共晶反応の場合と全率固溶体の場合について、加熱曲線、比熱曲線、DSC 曲線の比較を図23および図24に図示した。図25は共晶系の場合の長崎-高木の方法による比熱-温度曲線を示した¹²⁾。比熱曲線では潜熱を伴う一次変態と単に液相線を切る場合の比熱のピークは明瞭に区別できるのでに対して、DSC や DTA では一次変態と二次の変態との区別がつきにくいいため、正確な状態図の作成の場合に注意を要する。

9. DTA, DSC の応用(3)—反応速度の解析

熱分析のデータから固相反応 (固-気相反応も含む) の反応速度論の解析が考案されて、反応機構の推定、反応量の推定、余寿命の推定などに応用されている^{13), 14)}。

9.1 速度式と律速反応モデル

一定温度の下で固相反応が進む場合、次の速度式に従うものと仮定する。

$$d\alpha/dt = k \cdot f(\alpha) \quad (20)$$

ここで、 α , t , k , $f(\alpha)$ は、反応率、時間、速度定数、律速モデル関数である。速度定数 k がアレニウスの式に従うとする

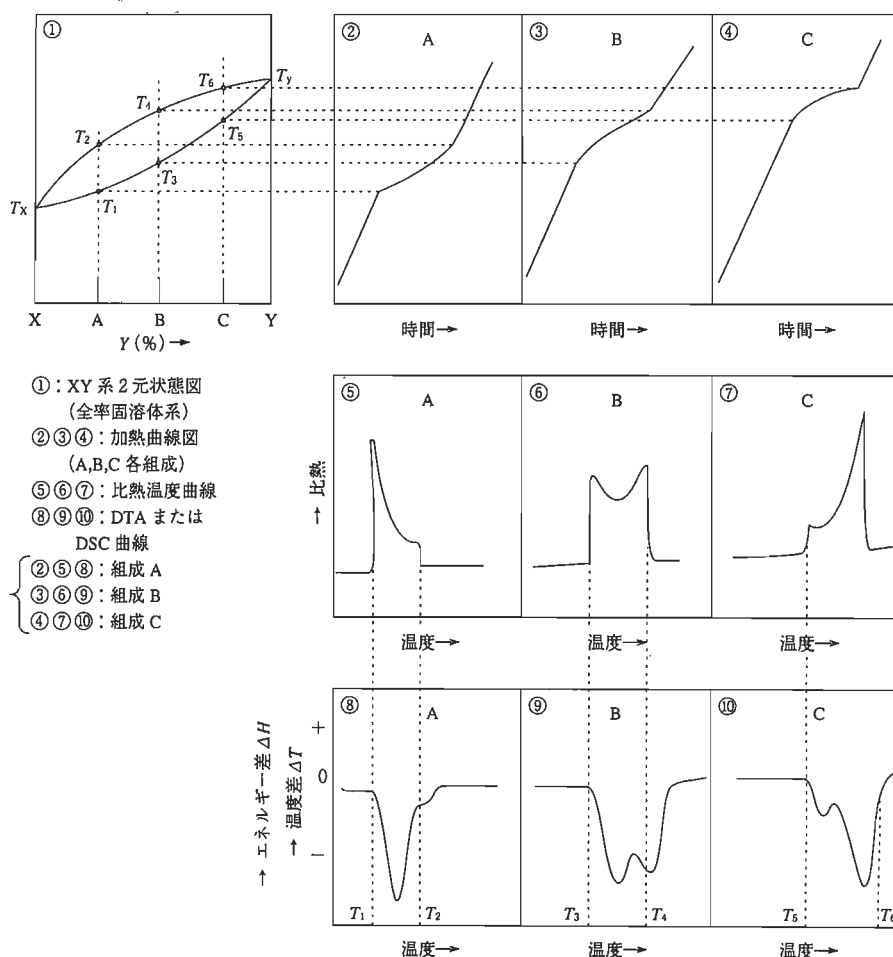


図24 全率固溶体型二元系状態図と加熱曲線、比熱曲線、DTA (DSC) 曲線との関係 (模式図)

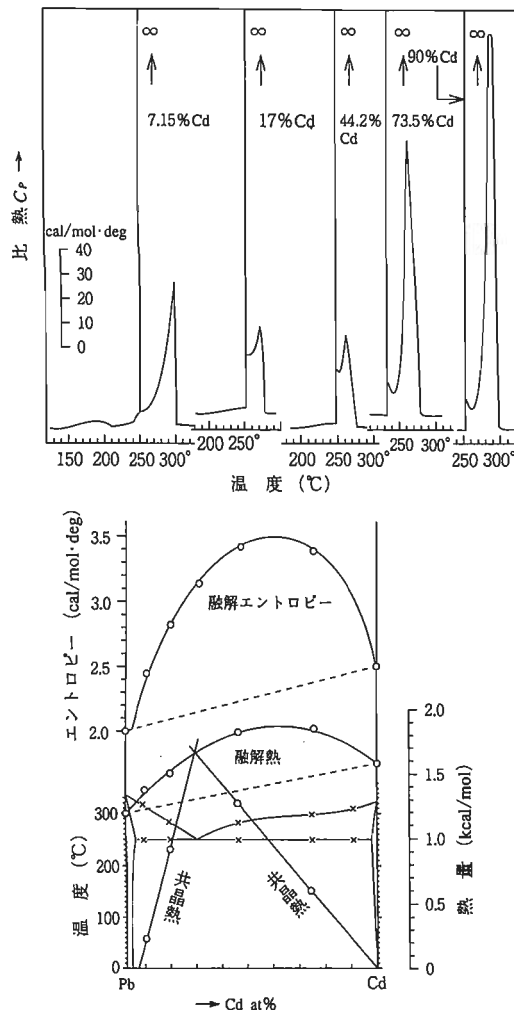


図25 Pb-Cd系の比熱測定とそれらの結果による二元系状態図の作成(長崎, 藤田による)

と,

$$k = A \cdot \exp(-E/RT) \quad (21)$$

ここで, A , E , R , T は頻度因子, 活性化エネルギー, 気体定数, 絶対温度である。(20), (21)から

$$d\alpha/dt = A \exp(-E/RT) \cdot f(\alpha) \quad (22)$$

(20)式を積分すると,

$$\int d\alpha/f(\alpha) = k \cdot t \quad (23)$$

左辺の積分を関数 $g(\alpha)$ とすると,

$$g(\alpha) = k \cdot t \quad (24)$$

$$= A \exp(-E/RT) \cdot t \quad (25)$$

いろいろな固相反応について律速反応モデルに対する律速モデル関数 $f(\alpha)$ およびその積分関数 $g(\alpha)$ が求められている。それらを表7に示した。

9.2 Kissinger による解析法¹⁵⁾

この解析法は潜熱を伴わない反応のDTAまたはDSCのピーク温度を使う。昇温速度を変えた3回以上のDTAまたはDSCを測定し, 反応のピーク温度 T_m を求める。今, 簡単のために反応を一次反応 ($f(\alpha) = (1-\alpha)$) と仮定する。ピーク温度が反応速度の最大点とみると,

$$d^2\alpha/dt^2 = 0 \quad (26)$$

(22)式を t について微分してゼロとおくと,

$$d/dt(d\alpha/dt) = (d\alpha/dt) \{ E/RT_m^2 \cdot dT/dt - A \exp(-E/RT) \} = 0 \quad (27)$$

したがって,

$$E/RT_m^2 \cdot dT/dt = A \exp(-E/RT) \quad (28)$$

測定結果から (B/T_m^2) の対数 $\sim 1/T_m$ のプロットを作図すると, 直線が得られ, この勾配から活性化エネルギー E が求められる。この解析法を粘土鉱物(カオリナイト)の脱水反応に適用した例を図26および図27に示した¹⁵⁾。図26はカオリナイトのDTA曲線, 600°Cの吸熱ピークは結晶水の熱分解によるもので, 図27は (B/T_m^2) の対数 $\sim 1/T_m$ のプロットである。この直線の勾配よりこの熱分解反応の活性化エネルギー = 36.0 kcal/mol, $\log A = 6.28$ が得られた。

10. 熱分析の参考書とデータ集

いろいろな材料の熱分析についての図書がいくつか発行されている。

- (1) 新熱分析の基礎と応用, 日本熱測定学会編, リアライズ社, (1989)

表7 律速反応とモデル関数 $f(\alpha)$, $g(\alpha)$

反応機構モデル	記号	微分型関数 $f(\alpha)$	積分型関数 $g(\alpha)$
一次反応	F_1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
n 次反応 ($n \neq 1$)		$(1-\alpha)^n$	$[(1-\alpha)^{1-n}-1]/(n-1)$
一次元界面反応	R_1	1	α
二次元界面反応	R_2	$(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
三次元界面反応	R_3	$(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
一次元拡散反応	D_1	$1/2\alpha$	α^2
二次元拡散反応	D_2	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
三次元拡散反応	D_3	$[(1-\alpha)^{1/3}-1]^{-1}(1-\alpha)^{1/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
無秩序核生成成長 (Avrami; $n=2$)	A_2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}(1-\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
(Avrami; $n=3$)	A_3	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}(1-\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
(Avrami; $n=4$)	A_4	$[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}(1-\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$

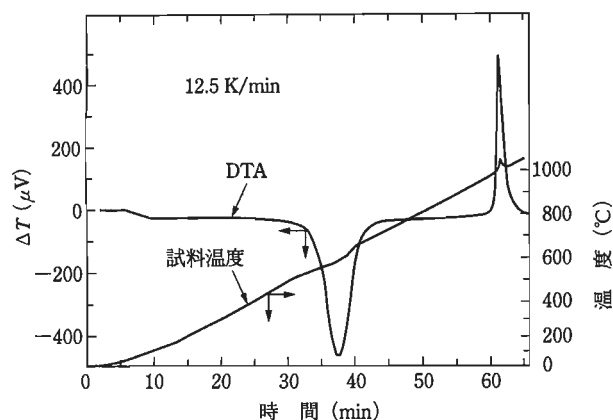


図26 カオリナイトのDTA曲線
(昇温速度=12.5 K/min)

- (2) 熱量測定と熱分析ハンドブック, 日本熱測定学会編, 丸善, (1997)
- (3) 応用熱分析, 応用熱分析グループ編, 日刊工業新聞社, (1995)

高分子, 生体, セラミックス, 金属, 食品など100種の材料の熱分析の解説書。

- (4) 熱分析の基礎, 斉藤安俊著, 共立出版, (1990)
熱分析の基礎的事項の解説書として最適。
- (5) Atlas of thermoanalytical curves, Vol. 1-5, G. Litay 編著, Heyden & Son Ltd. (1971~1976)

この本は約350種の化合物の熱重量測定と微分熱重量測定, DTAの同時測定のチャート集であり, 温度の上昇に伴って重量変化の生じる物質が主に集録されている。

- (6) Thermo physical properties of matters, Vol. 3, 4, Specific heat, Prenum, (1977)

Vol. 3は単体元素, 金属合金について, 10~1000 Kの温度範囲にわたって比熱の測定値の集録と推奨値の選定。Vol. 4は金属を除く固体についての比熱値のデータ集。

- (7) American Institute of Physics, Handbook, 5th Edit., (1977), p. 4-25~4-45

金属, 無機化合物の相変態点, 変態熱のデータ集。

- (8) 理科年表, 平成13年版, 国立天文台編, 丸善, (2001), p. 518~550

無機化合物の比熱, 元素単体の融点, 沸点, 熱膨張係数, 熱伝導率等のデータ集。

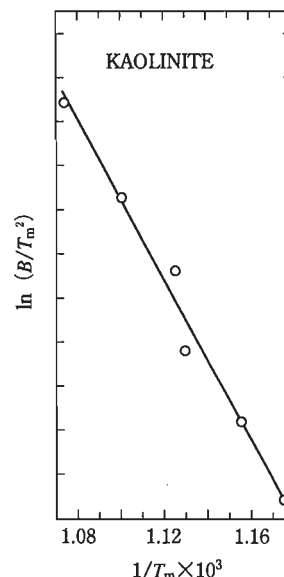


図27 Kissinger プロット (図27の DTA 曲線の600°Cのピークについてのプロット)

- (9) 長崎誠三: 金属, 70 (2000), 4-13, 米満 澄: 金属, 70 (2000), 14-31, 八田一郎: 金属, 70 (2000), 32-37
Sykes 法から長崎-高木の方法までの歴史, 米満 澄: 装置の自動化の解説, 八田一郎: 温度変調 DSC についての解説。

参考文献

- 1) C. Sykes: Proc. Roy. Soc., [A] 148 (1935), 422.
- 2) 茅 誠司: J. Hokkaido Univ., (1938), 2, 29.
- 3) 長崎誠三, 高木 豊: 応用物理, 18 (1948), 104.
- 4) 平野賢一: 熱分析実験技術入門, 第3巻, 科学技術社, (1984), 84.
- 5) I. Hatta and A. Ikushima: J. Phys. Chem. Solids, 34 (1973), 57.
- 6) M. Matsumura, I. Hatta et al: J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985) 625.
- 7) J. Morikawa and T. Hashimoto: 21th Jpn. Symp. Thermophysical Prop., (2000), 19.
- 8) 橋本寿正, 森川淳子: 第18回日本熱物性シンポジウム論文集, (1997), 214.
- 9) S. R. Sauerbrunn, B. S. Crowe and M. Reading: Proc. 21st North American Therm. Anal. Soc. Conference, (1992), 137, M. Reading: 145.
- 10) 八田一郎: 金属, 70 (2000), 32.
- 11) 前園明一, 笈川直美: 金属, 67 (1997), 328.
- 12) 長崎誠三, 藤田英一: 日本金属学会誌, 16 (1952), 313.
- 13) 神戸博太郎, 小沢丈夫: 新版熱分析, 講談社, (1992), 67.
- 14) 日本熱測定学会編: 熱量測定・熱分析ハンドブック, 丸善, (1998), 32.
- 15) H. E. Kissinger: J. Research NBS., 57 (1956), 217.