

DSC の 解 析 理 論

竹 山 象 三* 吉 田 忠 雄*

DSC の性能を記述する一般化方程式を Gray の用いた2つの仮定をおかないで熱収支式および熱移動式から導いた。実験的に求めた幾つかのパラメタを用いて、一般化式中の各項の相対的重要性を相互に比較した。そして、その結果から島津 DSC-20B 型に適用される特定性能方程式を導いた。Heuvel らによって重要であるとされた熱遅れ項以外に、より重要な応答遅れ項のあることがわかった。

1. はじめに

DSC (示差走査熱量計) は火薬類の熱的な諸性質を実験的に知るための装置として有用なものと考えられる¹⁾。DSC は実験装置として2つの側面を持っている。1つは熱量計としての側面であり、1つは熱速度計としての側面である。特に後者はその測定データの解析によって多くの情報を与えることが期待される。しかし、筆者らの経験からは以上の解析を精度良く行なうためには DSC 装置の持つ特徴を理解する必要があることが認められた。

DSC として市販されている各社の装置の作動原理は異なっている。筆者らは (株) 島津製作所製のものを使用しているが、この装置の作動原理は Perkin-Elmer 社のそれと似ている。

Perkin-Elmer 社の DSC の原理については O'Neill²⁾ および Perkin-Elmer 社³⁾ によって述べられている。Gray⁴⁾ はそれらの原理をもとに動的熱測定法の解析のための簡単な一般化理論を示している。

実際に DSC を用いて動的熱測定を行ない、その結果の解析を行なう場合に問題となるのはベースラインの推定である。Brennan ら⁵⁾ はピーク前後でのベースラインの変位を試料の反応に伴う熱容量変化によるものとし、これを補正してベースラインを推定する方法を示した。Guttman ら⁶⁾ は転位現象の DSC 解析におけるベースラインの推定法に関する彼らの着想を述べている。以上の推定は DSC を熱量計として使う場合でも熱速度計として使う場合でも必要である。

Heuvel ら⁷⁾ は Gray⁴⁾ の一般式を基に熱遅れのベ

ースラインへの影響を与える式を導き、さらに現象の前後の試料の熱容量変化を考慮した式を導いた。Gray の式の誘導に当っては幾つかの仮定がおかれている。本研究ではそれらの仮定の幾つかを取り除いて一般理論式を導き、ベースラインの推定には Heuvel によって指摘された以外のパラメタを考慮する必要があることを示した。ここで検討した DSC は島津製作所製の DSC-20B 型であり、理論は Perkin-Elmer 製 DSC にも適用できよう。

2. 理 論

Perkin-Elmer 社製や島津製作所製の DSC は試料側と基準側にそれぞれ独立したセルホルダを備え、両ホルダにはプログラムされた直線昇温用の電力が供給される。試料に熱変化が無い時は、両ホルダは同一温度で上昇するが、熱変化が生じると両ホルダは同一

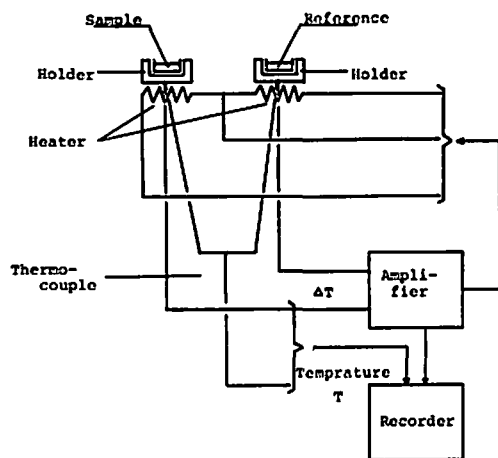


Fig. 1 The block diagram of DSC

昭和50年8月25日受理

*東京大学工学部応用化学科 東京都文京区本郷 7-3-1 (〒113)

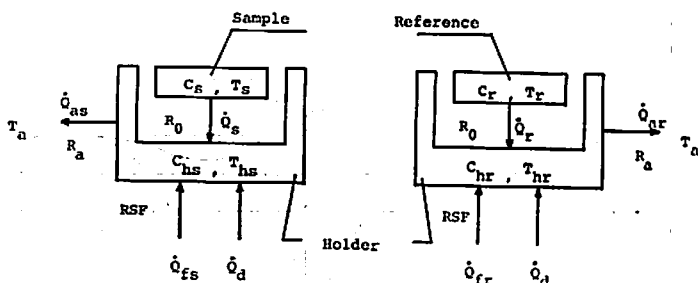


Fig. 2 Schematic diagram of the DSC holders

温度を示さなくなる。この温度差が感知されると、前述の昇温電力とは別の回路により、この温度差をなくすように片方の炉へ（島津製作所製 DSC）温度補償電力が供給される。この補償電力の供給速度がチャート上に温度と共に自動記録され、この解析によって試料の熱的性質が調べられる。

Fig. 1 は検討した DSC の概略図であり、Fig. 2 はホルダおよび試料容器の熱移動説明図である。ここで図中に用いられた記号は下のような意味をもっている。

- C_s : (試料+試料容器) の熱容量 (cal/g°C)
- C_r : 基準側試料容器の熱容量 (cal/g°C)
- C_{hs} : 試料用ホルダの熱容量 (cal/g°C)
- C_{hr} : 基準側ホルダの熱容量 (cal/g°C)
- T_a : 外部温度 (°C)
- ΔT : 両ホルダ間の温度差 (°C)
- T_s : 試料および試料容器の温度 (試料および試料容器の温度は均一と仮定) (°C)
- T_r : 基準側試料容器の温度 (°C)
- T_{hs} : 試料側ホルダの温度 (°C)
- T_{hr} : 基準側ホルダの温度 (°C)
- $\dot{Q}_s$: 試料容器から試料ホルダへの熱移動速度 (cal/sec)
- $\dot{Q}_r$: 基準側試料容器から基準側ホルダへの熱移動速度 (cal/sec)
- $\dot{Q}_{fs}$: 試料側ホルダへの補償電力供給速度 (cal/sec)
- $\dot{Q}_{fr}$: 基準側ホルダへの補償電力供給速度 (cal/sec)
- $\dot{Q}_d$: 昇温用電力供給速度 (cal/sec)
- $\dot{Q}_{as}$: 試料側ホルダから外部への熱移動速度 (cal/sec)
- $\dot{Q}_{ar}$: 基準側ホルダから外部への熱移動速度 (cal/sec)
- R_0 : 試料容器とホルダ間の熱抵抗 (sec°C/cal)

- R_a : ホルダと外部との間の熱抵抗 (sec°C/cal)
- RSF : 式 (1) によってホルダ間の温度差 (ΔT) から補償電力を決定する比例定数 (sec°C/cal)

$$\dot{Q}_f = \dot{Q}_{fs} - \dot{Q}_{fr} = (T_{hr} - T_{hs}) / RSF \quad (1)$$

Gray ら¹⁵⁾ は R_a は大きくその影響を無視でき、RSF も R_0 に較べて小さく無視でき、試料容器内の抵抗も R_0 に較べて無視できるとの仮定の下に、試料の熱変化速度 $\dot{h}$ (cal/sec) を式 (2) のように表わした。

$$\dot{h} = (\dot{Q}_s - \dot{Q}_r) + (C_s - C_r) \cdot \dot{T}_p + R_0 \cdot C_s (\dot{Q}_s - \dot{Q}_r) \quad (2)$$

ここに、 T_p はホルダのプログラム温度で $T_p = T_{hs} = T_{hr}$ が仮定されている。ここでは、Gray による前の 2 つの仮定を除いた取扱いを行なった。

試料容器とホルダ間の熱移動速度は (3) (4) で表わされる。

$$\dot{Q}_s = (T_s - T_{hs}) / R_0 \quad (3)$$

$$\dot{Q}_r = (T_r - T_{hr}) / R_0 \quad (4)$$

各ホルダより外部への放熱速度は熱輻射を無視すれば表わされる。

$$\dot{Q}_{as} = (T_{hs} - T_a) / R_a \quad (5)$$

$$\dot{Q}_{ar} = (T_{hr} - T_a) / R_a \quad (6)$$

各ホルダについての熱収支は (7) (8) のように表わされる。

$$\dot{Q}_s = -\dot{Q}_{fs} - \dot{Q}_d + C_{hs} \cdot \dot{T}_{hs} + \dot{Q}_{as} \quad (7)$$

$$\dot{Q}_r = -\dot{Q}_{fr} - \dot{Q}_d + C_{hr} \cdot \dot{T}_{hr} + \dot{Q}_{ar} \quad (8)$$

また、各試料容器内での熱収支は (9) (10) で表わされる。

$$\dot{h} = C_s \cdot \dot{T}_s + \dot{Q}_s \quad (9)$$

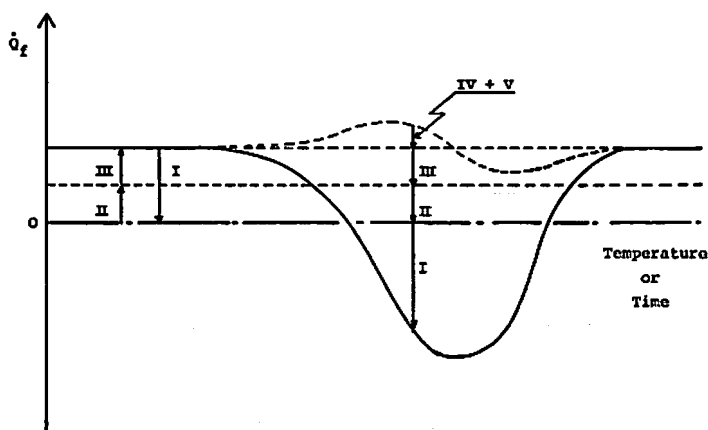


Fig. 3 The thermogram of DSC

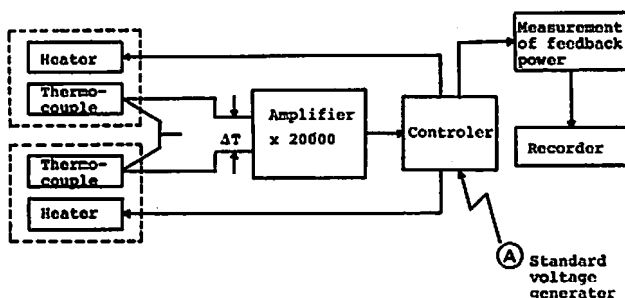


Fig. 4 Schematic diagram of the power control circuitry

$$0 = C_r \cdot \dot{T}_r + \dot{Q}_r \quad (10)$$

(1), (3), (4), (9) および (10) 式より (11) 式が得られる。

$$\dot{h} = \dot{Q}_s - \dot{Q}_r + (C_s - C_r) \cdot \dot{T}_{hs} - C_r \cdot \text{RSF} \cdot \ddot{Q}_f + C_s \cdot R_0 (\ddot{Q}_s - \ddot{Q}_r) + (C_s - C_r) \cdot R_0 \cdot \ddot{Q}_r \quad (11)$$

定速昇温で熱平衡に達した状態では $\ddot{Q}_r \approx 0$ とすると (12) 式が得られる。

$$\dot{h} = \dot{Q}_s - \dot{Q}_r + (C_s - C_r) \cdot \dot{T}_{hs} - C_r \cdot \text{RSF} \cdot \ddot{Q}_f + C_s \cdot R_0 (\ddot{Q}_s - \ddot{Q}_r) \quad (12)$$

(1), (7) および (8) 式より (13) 式が得られる。

$$\dot{Q}_s - \dot{Q}_r = -\dot{Q}_f + (C_{hs} - C_{hr}) \cdot \dot{T}_{hs} - C_{hr} \cdot \text{RSF} \cdot \ddot{Q}_f + \text{RSF} \cdot \dot{Q}_f / R_0 \quad (13)$$

ホルダがプログラム定速昇温されているので、 $\ddot{T}_{hs} \approx 0$ とすると、(12) および (13) 式より (14) 式が得られる。

$$\dot{h}/F = -\underbrace{\dot{Q}_f}_I + \underbrace{(C_{hs} - C_{hr})}_{II} + \underbrace{(C_s - C_r)}_{III} \times \underbrace{\dot{T}_{hs}/F}_{IV-1} - \underbrace{(C_{hr} \cdot \text{RSF})}_{IV-1} + \underbrace{C_r \cdot \text{RSF}}_{IV-2}$$

$$+ \underbrace{C_s \cdot R_0 - C_s \cdot \text{RSF} \cdot R_0 / R_0}_{IV-3} \cdot \ddot{Q}_f / F - \underbrace{C_s \cdot C_{hr} \cdot R_0 \cdot \text{RSF}}_{IV-4} \cdot \ddot{Q}_f / F \quad (14)$$

ここに、 $F = (1 - \text{RSF} / R_0)$ である。

Fig. 3は式 (14) の右辺各項と DSC サーモグラムとの対応を示したものである。試料に熱変化がなく熱平衡状態では $\dot{Q}_f = \text{II} + \text{III}$ となり、ホルダ間、試料・基準容器間の熱容量差、昇温速度および係数 F によって決まるベースラインを画く。試料の熱変化 (Fig. 3 には発熱変化の例が示されている) 中の発熱速度は $\dot{h} = (\text{I} + \text{II} + \text{III} + \text{IV} + \text{V}) \cdot F$ で得られる。IV + V が無視でき、 C_s が反応前後で不変の場合はベースラインは熱変化の前後のサーモグラムを結んだ直線となる。実際の $\dot{h}$ の計算には F の値が必要となるが、これは適当な標準物質を用いて求めることができる。

ベースラインを決定する項は II, III, IV および V であり、現実には III, IV, V が問題となる。III については Brennan ら⁶⁾, Guttman ら⁷⁾ および Heuvel ら⁸⁾ の解析があるのでここでは扱わない。IV および V は、熱変化の前後で試料の熱容量 C_s が変化しなくても、熱

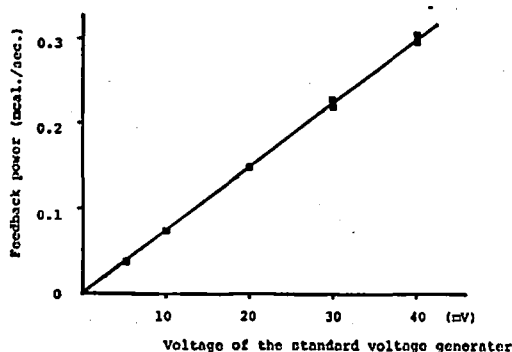


Fig. 5 The plot of feedback power and voltage of standard voltage generator

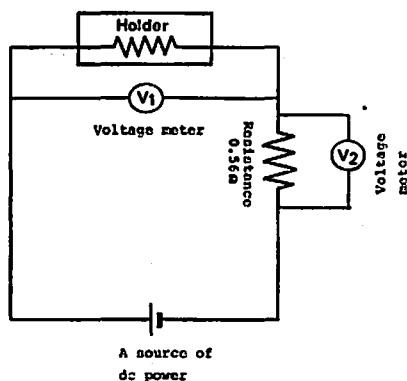


Fig. 7 A circuitry for determining R_a and C_h

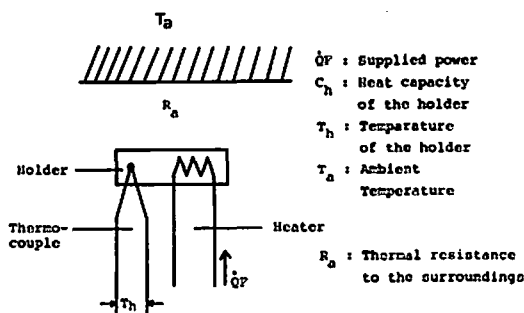


Fig. 6 Schematic diagram for determining C_h and R_a

遅れ (thermal lag) や補償電力供給の応答遅れ (response lag) によってベースラインに変動を与える可能性をもつ項である。

3. パラメータの測定

上の導かれた DSC 基礎式 (14) の中の IV および V の中の各項の寄与の程度を比較するために RSF, C_{hs} , C_{hr} , C_r , R_a , R_o はなどの値を知る必要がある。以下の測定は、島津製作所分析センターで行ったため、センター所有の DSC アンプと筆者ら所有の DSC 測定部の組み合わせ装置に対する値である。故に、上記の組み合わせに左右される RSF 値は、筆者らの所有する DSC 装置の RSF 値とすることはできない。しかし、一般の装置について、この近傍であろうと考え、そのまま用いた。

3.1 RSF の測定

島津製 DSC の温度補償回路の概要 Fig. 4 はのようである。熱電対は 6 対のアルメルクロメル熱電対が用いられており、制御器への温度起電力の入力は 60000 倍に増幅されたことになる。この実験では④より熱電対起電力の代りに標準電圧発生器によって既知電圧を

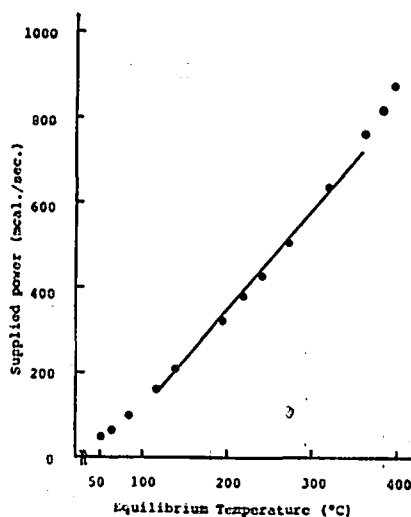


Fig. 8 The plot of supplied power and equilibrium temperature in the holder

与え、発生する補償電力供給速度を記録した。

既知電圧の温度差への換算を行ない、これを (15) 式に当てはめて RSF を求めた。

$$\dot{Q}F = \Delta T / \text{RSF} \quad (15)$$

ここに、 $\dot{Q}F$ は補償電力の供給速度 (cal/sec) である。Fig. 5 には加電圧温度補償電力のプロットを示した。このプロットは良好な直線関係を示し、その傾きから $\text{RSF} = 0.543 \times 10^5 (\text{deg} \cdot \text{sec} / \text{cal})$ が得られた。

3.2 R_a の測定

C_h および C_a を測定するために用いた DSC 装置の試料側ホルダを用いて Fig. 6 に示すような系を用意した。この系の熱収支は (16) 式で表わされる。

$$\dot{Q}F = C_h \cdot \dot{T}_h + (T_h - T_a) / R_a \quad (16)$$

Table 1 The experiment for determining R_a

Run No.	Temperature of holder (°C)	V_1 (volt)	V_2 (volt)	Calculated power (mcal./sec.)
1	116	3.654	0.1034	161.2
2	195	5.195	0.1459	323.3
3	238	5.951	0.1664	422.4
4	297	6.965	0.1935	575.0
5	365	8.070	0.2226	766.5
6	398	8.616	0.2368	870.6
7	51	2.038	0.0518	50.0

Table 2 The experiment for determining C_h

Time (sec)	Temperature (°C)	$\ln \dot{Q}F \cdot R_a + T_a - T_h $
0	18	5.557
15	87	5.247
30	141	4.913
45	178	4.595
60	205	4.277
75	225	3.951
90	238	3.664
105	249	3.332
120	257	2.996

$V_1=7.145$ volt, $V_2=0.1982$ volt

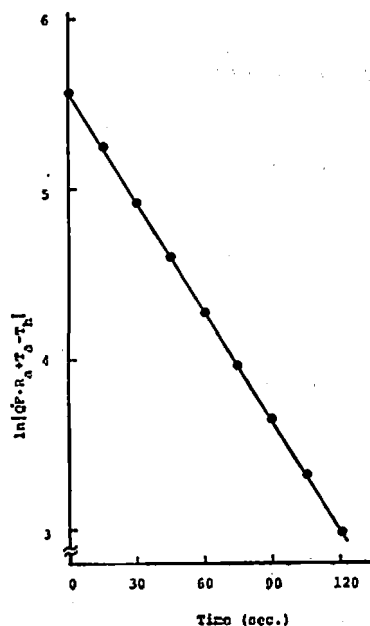
Calculated power=604.3 mcal./sec.

$\dot{Q}F$ を一定で与え、ホルダが熱平衡状態になったとき、すなわち、 $\dot{T}_h=0$ のときには (17) の関係式が得られる。

$$\dot{Q}F = T_h/R_a - T_a/R_a \quad (17)$$

この測定のために Fig. 7 に示すような回路を組み、 A の電圧を変化させることにより、供給電力を変えた。 A からある電圧を与えた後、 V_2 の変動が僅かであることを確かめてから V_2 を測定して回路電流を求めた。 V_1 の測定によって消費電力を求めた。

$\dot{Q}F$ を一定で与えて、平衡状態に達した時の V_1 , V_2 , $\dot{Q}F$ (計算値) および平衡ホルダ温度 (T_h) は Table 1 のように得られた。 T_h に対して $\dot{Q}F$ をプロットすると Fig. 8 が得られた。ある限られた温度範囲ではかなり良い直線関係を示した。100~300°C の温度

Fig. 9 The plot of $\ln|\dot{Q}F \cdot R_a + T_a + T_h|$ vs. time

範囲では Fig. 8 の勾配から $R_a=0.429$ (°C·sec/cal) が得られた。

R_a が予想以上に小さいことは、ホルダから外部への放熱は外部雰囲気を通しての伝導、輻射よりもむしろホルダの支持棒を通して伝わる伝熱が主要であることを示している。

3.3 C_h の測定

(15) 式を $\dot{Q}F$ 一定の条件下で時間積分し、初期条件 ($t=0$ のとき、 $T_h=T_a$) を代入すると (18) 式が得られる。

$$\ln(\dot{Q}F \cdot R_a + T_a - T_h) = -t/(C_h \cdot R_a) + \ln(\dot{Q}F \cdot R_a) \quad (18)$$

R_a の測定に用いた同じ装置を用いて $\dot{Q}F=604$ mcal/sec のときの各時間に対応する T_h および $\ln(\dot{Q}F \cdot R_a + T_a - T_h)$ は Table 2 のように得られた。Fig. 9 は $t(\text{sec})$ に対する $\ln|\dot{Q}F \cdot R_a + T_a - T_h|$ のプロットである。常温～260℃の間で測定したが、良好な直線関係が得られている。この直線の勾配から $C_h=0.109 \text{ cal/}^\circ\text{C}$ が得られた。

3.4 R_s の測定

高純度インディウムの融解ピークの測定により⁷⁾,
 $R_0 = 0.166 \times 10^3 \text{ day} \cdot \text{sec} / \text{cal}$ であった。

3.5 C_1 および C_2

20 mg の Al 製試料容器の熱容量を仮定した。
 $C_s = C_r = 0.00452 \text{ cal/}^\circ\text{C}$

4. 考 察

DSC サーモグラムのベースラインは (14) 式のⅢ、ⅣおよびⅤ項によってピーク中で変動を受ける。Ⅲ項については既に論じられており¹¹⁾、ここでは言及しない。ⅣおよびⅤ項の中ではⅣ-3項だけが Heuvel¹²⁾ によって論じられている。ここではⅣ-3項以外の項の寄与の可能性について考察する。

既に求めたパラメタを用いてIV項内の各項とV項の値を求めると次のようになった。

$$\begin{aligned} \text{IV-1} &= 5.9 \ddot{Q}_f / F \\ \text{IV-2} &= 0.25 \ddot{Q}_f / F \\ \text{IV-3} &= 0.75 \ddot{Q}_f / F \\ \text{IV-4} &= -0.095 \ddot{Q}_f / F \\ \text{V} &= 4.4 \ddot{Q}_f / F \end{aligned}$$

この結果から、(14)式IV項の中ではIV-1、IV-3、IV-2、IV-4の順にベースラインへの影響が小さくなる
ことがわかった。

IV項とV項を比較するために $\ddot{Q}_f/\dot{Q}_f$ はの値が必要である。たとえば、 $\dot{Q}_f \doteq h = \alpha \cdot \exp(-E/RT)$ (0次反応) を仮定すると $\ddot{Q}_f/\dot{Q}_f = E \cdot \dot{T}/(R \cdot T^2) - 2\dot{T}/T$ が得られる。 $E=49000 \text{ cal/mol}$, $R=2.0 \text{ cal/mol } ^\circ\text{C}$, $T=450^\circ\text{C}$, $\dot{T}=0.083^\circ\text{C/sec}$ の場合には $\ddot{Q}_f/\dot{Q}_f$ は 0.009 sec^{-1} となる。

一般に $\ddot{Q}_j$ は $\ddot{Q}_i$ に較べて非常に小さく、V 項は IV 項に較べて小さいと覚えよう。

本論文で検討した範囲では DSC のピーク内のベースラインに影響を与える大きな因子は (14) 式のⅢ項と項Ⅳ-1およびⅣ-3項である。したがって、試料の発熱速度を与える関係式は $\dot{T}_h = \text{一定}$ のとき (19) 式

で表わすことができよう。

$$\begin{aligned} \dot{h} = & -\dot{Q}_f \cdot F + (C_s - C_r)_{II} \cdot \dot{T}_{hs} \\ & - (C_{hs})_{IV-1'} \cdot RSF + (C_s \cdot R_0)_{IV-3'} \cdot \ddot{Q}_f + \text{const.} \quad (19) \end{aligned}$$

特に IV-1' 項は従来考慮されなかった項であり、しかも、その相対値はわれわれの使っている DSC 装置では IV-3' 項に較べてかなり大きく無視することはできない。この補正を行なうためには、RSF, C_{pr} , $\bar{Q}_f$ およびの値が必要である。 $\bar{Q}_f$ は使用者が自ら実測できるが、その他のパラメタの使用者による実測は一般に困難である。製作者によるデータの提供が望まれる。

これまでの考察で、IV-1項がIV-3項に較べてベースラインのピーク内変化に対する寄与率の高いことを述べた。しかし、この事情は RSF, C_{H_2} , C_2 , C_7 , R_0 の大小関係によって変化する。したがって上の結論をただちに一般化するには問題がある。しかしながら、島津製作所ないしは Perkin-Elmer 社の装置と類似のものについては、基礎式 (14) について各項の大小関係を具体的に検討することにより、DSC サーモグラムのベースラインに影響する主要な因子を見出し、解析の精度を上げることができよう。

5. 謝辭

実験に際し種々の御助力をいただいた島津製作所神野孝之氏および装置の調整に御尽力いただいた同社大賢正夫氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 竹山象三・吉田忠雄, 工業火薬, 35 (1975)
- 2) E. S. Watson, M. J. O'Neill, J. Justin, and N. Brenner, *Anal. Chem.*, 36, 1233 (1964)
- 3) M. J. O'Neill, *ibid.*, 36, 1238 (1968)
- 4) Perkin-Elmer Corp., *Thermal Analysis Newsletter*, No. 9 (1970)
- 5) A. P. Gray, in "Analytical Calorimetry", R. S. Porter and J. F. Johnson, Eds., Plenum Press, New York, p. 409 (1968)
- 6) W. P. Brennan, B. Miller, and J. C. Whitwell, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 8, 314 (1967)
- 7) C. M. Guttman and J. H. Flynn, *Anal. Chem.*, 45, 408 (1973)
- 8) H. M. Heuvel and K. C. J. B. Lind, *ibid.*, 42, 1044 (1970)
- 9) Perkin-Elmer Corp., *Thermal Analysis Newsletter*, No. 5 (1966)

A theory for the analysis of DSC measurements

by

S. Takeyama and T. Yoshida

A generalized equation for describing the performance of a differential scanning calorimeter (DSC) has been derived from the energy conservation and heat transfer equations without two assumptions which were adopted by Gray.

Using several parameters which were determined experimentally, the relative importance of terms in the generalized equation was compared each other, and a specific performance equation for the Shimadzu DSC Model (DSC-20B) under the experimental condition was shown as follows:

$$h = -(1 - RSF/R_a) \cdot \dot{Q}_f + (C_s - C_r) \cdot \dot{T}_{hs} - (C_{hr} \cdot RSF + C_s \cdot R_0) \cdot \ddot{Q}_f + \text{const.}$$

A new term $C_{hr} \cdot RSF \cdot \ddot{Q}_f$ was found to be more significant than the term $C_s \cdot R_0 \cdot \ddot{Q}_f$ which had been shown to be important by Huevel et al.

(Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan)

ニ ュ ー ス

発破回路テスター

Blasting galvanometer

電気発破の回路のテスト用として、外部にダイヤルやスイッチがなく、丈夫なポリカーボネイトのケースを使用している。Oリングによりシールされ、特殊な水銀電池の電源バックは泥や湿気による、腐蝕に耐えるようになっている。

発破回路のテストは単に回路のリード線を回路テスターのターミナルに強く接触させ、特殊電源から制限された電流が回路に流れ、メータを振れさせる。

抵抗値は直接オームに換算された目盛から読取ることができ、測定範囲は零“0”から無限大“∞”までである。2個のターミナルにリード線が接続される間回路がチェックされる。

長寿命で、定電圧、弱電流で使用され、異常電流が流出しないように制限抵抗が組込まれている。

Equipment news

Canadian Mining Journal

September 1975

(岩武)