

レポート

第3回熱測定セミナー

定量示差熱分析 — 熱分析による
反応熱、転移熱の定量法 —

(東大宇宙研) 三 田 達

DTAによる熱量の定量の可能性については古くから論じられているが、最近のDTA装置の進歩と関連して、その現状や未解決の問題点、DSCとの比較、および一部に見られる用語上の混乱の整理、などを主題とした表記のセミナーが、3月25日、東京大学宇宙航空研究所で行われた。参加人員は、講師も含めて24人と比較的少なかったが、かなり充実した内容のセミナーであった。講師と講演題目は次の通りである。

- 定量示差熱分析 — ICTA 命名法における問題点
(東大宇宙研) 神戸博太郎
- DTAとDSCによる熱量測定 (電総研) 小沢丈夫
- 熱分析法による転移の測定とその問題点 (三菱油化) 市原祥次
- DSCによる転移熱の研究 (織高研) 畠山立子
- DSCの定量測定原理について (日製産業) 神道千秋
- 示差熱分析法による反応熱、転移熱の定量 (島津) 丸田道男
- 示差熱法による熱エネルギーの定量測定について (理学電気) 桃田道彦

まず、神戸教授から下記のような用語の混乱についての説明があり、出席者の意見が求められた。すなわち、フランスでは試料と標準を用いて(つまり示差的に)熱量測定を行なう熱分析をすべて示差熱量分析(Analyse calorimétrique différentielle)と呼び、定量DTAがこれに属する。DSCもこの一部であろうが、一応独立に補償式示差熱量分析の呼称をもつ。しかし通常のDTAは熱量計とは見なさずこの範疇には入らない。これに対し、ICTAでは補償系の有無によるDTAとDSCの区別の方を重視し、定量DTAもDTAの一種に過ぎないから、単に定量という語を冠するのみとする(quantitative differential thermal analysis)ことを提案している。出席者のほとんどがICTA方式に賛成のようであった。筆者も同感であるが、ただカロリメトリーを温度走査過程で(走温的にと略称できよう)行う方法の総称もあってよいように思う。

小沢氏はおそらく理論面から見たDTAの定量性について、主に氏が提唱された熱障壁型DTAと在来型との比較を通じて、DTAの温度差の意味、試料に依存するパラメタの有無、さらにまた一般に理論の前提になっている種々の仮定などについて論じられた。後者についていえば、たとえば、熱の出入りは伝導だけで放射はないとか、試料容器内での発吸熱が均一であるといった、実験的に成立するかどうか気になる問題である。

次に、一応定量的な装置であるDSCではどんな問題があるか、ユーザー側として市原、畠山両氏が種々の非常に参考になる精しいデータを披露して下さった。市原氏によれば、たとえば熱伝導の悪いポリエチレンなどでは僅か厚さ1mmの試料内でもかなりの温度分布があって無視できず、それが昇温速度で大きく変るし、また温度補正值や、熱量とチャート面積の比例係数なども必ずしも一定でない。したがってこうした点に充分注意を払わなければ真の転移温度や転移熱は求められない。これに関連して、いわゆるポリマーの過熱現象は、こうした実験条件や解析の不備による見かけのものと考えられると主張された。この主張は畠山氏やほかの方々にも支持された。畠山氏はもう少し応用的な立場から、主としてセルロースや少糖類の定温および走温での融解や結晶化において、融点の昇温速度依存性や、ベースラインのずれがひどく熱の定量ができない例など、必ずしも単純にゆかないケースがあることを話された。

DSCの名家であるPerkin-Elmer社を代表する日製産業の神道氏は、DSC(装置名)を固有名詞でなく普通名詞とすることは差支えないが、その際、補償系のないものでDSCと呼ぶことがあってはならない、Bersma DTAにせよ、他のものにせよ、たとえ定量性が出てもDTAとDSCは違うという点を強調された。

最後に、メーカー側から、島津製作所の丸田氏と理学電機の桃田氏が、実験的に見たDTAの定量性の現状について話された。両氏の見解はほぼ共通しており、DTAがマイクロ化したことにより、在来型にくらべ感度が1~2桁高くなり、また定量性も改良されたとのことである。たとえば金属の融点などでは、ピーク位置は昇温速度、圧力などにあまり影響されず、ピーク面積も、試料の熱伝導率や昇温速度によらなくなったし、また比較的きれいに試料量に比例するという種々のデータが示された。これから見る限りマイクロDTAの定量性はかなり有望といえる。しかしなお、市原氏がDSCで行ったような、比較的低熱伝導率試料についての詳細な検討も欲しいところであるし、また小沢氏がいわれるように、今日太陽が上ったから明日も上るだろうとの経験主義でなく、ある程度理論的な支持も必要であろう。

ただ、こうして全発熱熱量(ピーク全面積)に関し、定量DTAがDSCと同程度の定量性をもつようになったとしても、ピークの各瞬間の値が一応発熱速度に対応するというDSCの長所はDTAではカバーできない。その代りDTAは感度で勝負しようとするのか、そうした比較論にまで発展する時間的余裕がなかったのは残念であった。

Oetting 博士講演会報告

「熱容量熱量計の最近の進歩」

(東大工学部) 山内 繁

本誌1月号に御案内しました上記講演会が4月5日東京大学において日本熱測定学会主催、日本化学会関東支部の共催を得て開催された。丁度、化学会春季年会終了の翌日であり、金属学会、電気化学協会等各学会の開催日と重複してしまったにも拘らず、40名を越える多数の参会を得た。本講演会の開催に尽力された熱測定学会、日本化学会関東支部をはじめ、熱心な討論で本講演会を盛り上げて下さった参会者各位に感謝の意を表したい。

Franklin L. Oetting 博士はワシントン大学で学位を取得された後、Dow Chemical Coに入られ、Denver 郊外のRocky Flats Divisionにおいて、アクチニド化合物を中心にエンタルピー法による熱力学的測定に従事されている。現在、国際原子力機関(IAEA)に赴向中で、IAEAで編集中のデータブック「アクチニド元素及び化合物の熱力学データ」のEditorとしてご活躍中である。このたび来日されるのを機会に講演会の開催をお願いしたところ、ご快諾を得、この講演会の開催のはこびとなったものである。

当日の演題は「Recent Advances in High-Temperature calorimetry --- with Emphasis on Enthalpy Measurement」であり、同博士の最も得意とされる投下型熱量計によるエンタルピー測定に関し、同博士がDow Chemical Co.にて開発された投下型熱量計の紹介を中心とした話であった。

この熱量計は主としてフルトニウム化合物のために開発されたものであって、測定結果に関する紹介、議論は4月3日に原子力学会年会で講演されたので、熱量計に関する議論が中心となった。

講演の内容は「熱・温度測定と熱分析」に収録の予定であり、投下型熱量計の理論に関しては、J. Chem. Thermodynamics 2, 727(1970)に発表されるので、詳細に関してはこれらの文献を参考にさせていただくことと

し、その概要について紹介したい。

この熱量計は、1700 Kまで制御できる電気炉と、油恒温槽中にセットした定温壁型熱量計より成っている。試料を収めた白金製カプセルは、所定温度に加熱された後、約6.7Kgの銅製ブロック中に投下される。カプセルと銅製ブロックとの熱交換によって銅製ブロックの温度は上昇するが、この温度上昇を銅製ブロックの中に収められたNi線の抵抗変化をマイヤーブリッジの非平衡電圧として取り出すことによって測定している。

装置としてはこれだけの「単純な」銅製ブロック型の投下型熱量計であるが、同博士によれば、インストレーションとしては「単純な」設計に依ることが操作上也楽であり、不要な誤差を導入することもないので、精度を上げるうえでも有利であるとのことであった。

一方、Pu化合物を取り扱うための数々の工夫がなされている。例えば、熱量計全体はグローブボックスの中に収められていて、試料のセットが終れば実験終了まですべての操作をグローブボックス中で行うことができる。これは、Pu化合物による放射能、毒性の汚染を予防するために必要である。また、Pu化合物においては、核分裂による自己加熱があり、この補正も考慮しなくてはならない。

この講演において興味深かったのは、同博士の温度補正である。投下型熱量計においては、通常の溶解型熱量計の場合と異なり、投下の前後において銅ブロックの熱力学的状態を等しいと看做すことはできない。このために、同博士は、WestおよびChurneyの理論(J. Appl. Phys. 39, 4206(1968))に基づいて、温度の積分、補正を求めるプログラムを開発されている。このプログラムの開発には一年程を要したとのことであった。

最後にこの熱量計によって測定されたデータを、未発表データを交えながら紹介され、わが国ではあまり行われていないエンタルピー法による熱力学測定の意義を強調された。

講演終了後、30分程、主として投下型熱量計の原理、構造等を中心として討論が行われた。限られた時間の中で集中的な討論ができ本講演会を有意義なものにできたのは、参会者各位の熱意によるものであると感謝している次第である。また、お忙しい滞在の日程を割いて講演をお引き受けいただいたOetting博士にも改めて感謝の意を表したい。

なお、会場係の不行届のために、開会が予定より遅れ、参会者の皆様には多人のご迷惑をおかけしたことを、紙上を借りて改めておわびしたい。