

第18回熱測定討論会報告

日本熱測定学会の主催する第18回熱測定討論会は、昭和57年10月6日～8日の3日間にわたり、東北大選鉱製錬研究所において日本化学会ほか14の学協会による共催または協賛により開催された。参加者218名、一般講演114件(応用熱測定シンポジウム39件を含む)、特別講演4件であった。

第1会場一般講演

本会場の第2, 3日目は「応用熱測定シンポジウム」に割り当てられましたので、一般講演は第1日目の18件でした。午前には、界面活性物質-水系、 SrCO_3 および BaCO_3 系、アルミナゲル系、アルカリ土類金属硝酸塩-水酸化物系の熱分析法による相変化の測定結果、および La-S-O 系の酸化、 Mn-Fe-O 系の還元反応の熱分析の測定結果などが報告された。

午後の特別講演後には、酢酸ナトリウム-尿素、アルカリ金属水酸化物のDSCによる熱分析測定の結果、および潜熱蓄熱材の結晶成長に関する非定温速度理論、 Mg(OH)_2 の脱水反応速度の測定結果などが発表された。休憩後には $\text{MgSO}_4 \cdot \text{水}$ 和物、アミドリリン酸水素アンモニウム塩、ユーロピウム修酸塩、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、遷移金属硫酸塩、 $\text{Ni(=Mn)ピリジン(=ピコリン)}_n\text{Cl}_2$ 錯体、アルミニウムの有機酸塩の熱分解反応の測定結果、および酸素センサーおよび酸素ポンプの熱測定への応用例などが報告された。本会場は180名を収容できる大教室でしたが、空席が目立たない程多数の参加者がありました。(東北大選研：伊藤勝雄)

第2会場

第2会場では、溶液(13)、高分子(4)、カロリーメトリ(21)、生物系熱測定(7)、装置(12)の計57件の講演発表が行われた。常時50名内外の参加者がおり、かなり盛況であった。

講演発表の地域別件数では関西(31)が圧倒的に多く、2位関東(15)を大きく引き離れた。関西地域のポテンシャルの高さを如実に示すものであるが、熱測定の地域的広がりに関しては問題があるように思われた。層の薄い地域との人的交流の促進と会員の拡大がとりわけ重要と感じられた。

本講演内容を、討論会運営委員長 矢沢 彬教授(東北大選研)が重要課題に指摘している「広帯域測定の進展」との関連で眺めると、1 K以下の極低温域測定5件、700 K以上の高温域測定8件、高圧測定2件、など常温常圧近傍以外の測定域を対象とする件数が着実に増大し

ているように思われる。測定熱対象に関しては、比熱(23)、DSCによる相変化熱(9)、混合熱・溶解熱(8)の順に多く、物質構造や化学反応の本質を探るうえでこれらの熱測定が依然として有力手段であることを示している。一方、熱伝導度や温度などの熱物性測定に関するものは数件に留まっており、測定熱対象にかなり顕著な片寄りが見られた。熱物性研究はとくにエネルギー関連分野で重要性を増しており、本討論会でのより一層のとりくみが望まれる領域と感じられた。近年、本討論会と並んで熱物性シンポジウムが開催されるようになっており、両者の関係や連携などに関して検討することが必要であるように思われた。

講演内容は極めて多様な広がり呈しており、これらを要領よくまとめ上げることは筆者の為せる業ではないが、特徴的な点は私見を交えて次のように要約される。[溶液]のセッションでは2成分系有機溶液および水溶液を取扱ったものが多く、混合熱、溶解熱、過剰比熱などの熱力学量と溶液構造との関連についてかなり掘り下げた研究がなされていた。筆者の専門とする熔融合金の研究と共通する課題が多く、計算機実験の試み、体積や圧縮率を媒介として溶液構造と熱化学量を結びつける試み、などは特に興味深かった。[カロリーメトリ]のセッションでは、比熱測定を中心とした結晶の相転移に関する研究が数多く報告されたが、阪大熱化学を中心とする関西グループによる一連の研究が特に印象的であった。1979年阪大理学部設置された化学熱学実験施設は、その目的、プロジェクトとして、極低温、高温ならびに高圧などの広帯域における熱測定、種々の緩和現象の熱測定、各種カロリーメータの精度や確度の改善およびマイクロ化への研究、などを掲げたが、このプロジェクトに沿って、すでに設立3年にして本討論会で示されたような豊富な成果を挙げ得ていることに感服させられた。同グループは700 Kまでの中高温域の熱測定も手掛けており、今後より高温域での研究進展も期待することができる。2次転移による過剰熱容量を精度よく得るために必要とされるベースラインの決めかたに関して活発な討論がなされたことも印象的であった。その他、遷移金属酸化物や包接化合物、ベンゼン環を有する有機物質などの熱的挙動に

関して興味深い報告がなされた。〔生物系熱測定〕に関しては講演数は少ないが、DSCなど熱量計の特徴を生かした研究が報告された。今後の研究発展が期待される領域のように思われた。〔装置〕のセッションは装置の試作や測定方法の開発に関する報告が主になされた。極低温、高温、高圧などの広帯域測定技術に関したものが多く、これらの領域に対する関心の広がりを見せていた。今後一層重要性の増す領域と考えられるが、装置の組立や測定方法に関してはまだまだ多くの課題と問題を残しているように思われる。設計理論の確立も重要な課題と言えよう。

(東北大選研：板垣乙未生)

応用熱測定シンポジウム

熱測定が、研究開発以外にも、品質管理や工程管理のような実際の分野に応用されるようになってきたが、このような応用を研究するため、工業熱測定研究グループが組織された。その後、医療診断や医薬品製造のような実際の応用をも加えて、応用熱測定研究グループと名を改めた。初め、この種の応用の実態をさぐるため、アンケート調査が行われたが〔会誌9巻43頁(1982)参照〕、それらの検討から、応用熱測定シンポジウムを、第18回熱測定討論会の機会に開催することとなった。

製造現場や診断での応用という性質上、通常のシンポジウムと違う運営を行うこととした。つまり、実際の応用の経験や成果の交流を通して、熱測定の応用可能性を浮き彫りし、さらに実際の応用の範囲を拓げ、また、問題点を指摘し、将来への展望をもとうと試みた。このため、従来の学会発表の形式にこだわらず、既発表のものも話題提供の点から認めることとした。発表募集にあたって、応用熱測定のイメージを明確にするため、主題として「(熱測定の)産業・医・業への応用(例：品質管理、標準試験方法、加工機設計、プラント設計、プロセス解析、など)」がうたわれ、これを別の角度からも「応用熱測定機器の改良、開発(例：マイコンの利用、品質管理用機器、標準データの製作、など)」と提示された。

他の学会誌などを含めた会誌による呼びかけの他、関係方面への手紙による勧誘を行った結果、予想を上回り、約40件の申込みがあった。プログラム作製にあたって、より活発な意見交換を行うため、シンポジウム以外の一般発表として扱ったものもあり、結局、特別講演1件と39件の発表とが、シンポジウムを構成することとなった。三菱油化(株)の黒田敏彦氏による特別講演「高分子工業と熱測定」は、高分子の重合から成形加工、使用にいたる全過程における熱測定の重要性を指摘した後、多くの研究者の長年の測定の結果、高分子物性データの集積がなされ、現在では、計算機を駆使することにより、

分子構造を指定すれば、熱物性を始め、諸物性が予測できるようになったことを、いくつかの実例により示したものである。このような高分子科学の成果は、大きな感銘を与えた。

39件の発表を分類してみると、高分子12件、金属6件、石炭3件、火薬2件がみられ、技法の上では、熱分析は、DSC 15件、TG 9件、DTA 7件、TMA 4件を含め、のべ36件であった。カロリーメトリーでは、伝導型熱量計7件を含め、のべ14件であった。また、何らかの形でコンピュータ化を扱ったものは、10件あり、信頼性評価や劣化を含め品質管理に関連するものは、16件に達する。この中には、小型電池の自己放電の評価もある。自己放電による僅かな発熱を高感度の伝導型熱量計で測定するものである。これは、熱エネルギー測定の一つの特徴をうまく利用した典型例の一つと言えよう。

品質管理、とくに高分子の品質管理では、ガラス転移温度や融解熱、融解挙動(DSC曲線のピークの形状)によって、製品の良否を判定しているものが多くみられた。また、4件のTMAはいずれも高分子に関するものであり、これらを含めて、高分子の分野では、熱分析が研究開発の段階を越えて、製造現場に定着したことを示している。このことは、材料別分類でも高分子が他を圧して多数を占めたことによって示され、また、標準物質に関連した2件の発表が、いずれも、高分子であったことにも表われていると言えよう。

これに対し、合金に関する6件は、いずれも、大学からの発表であるが、時効硬化、析出過程を扱っており、すでに実用例もあるから、順次現場的な評価技術として実用化されるものと思われ、高分子に次いで応用熱測定が盛んな分野とみられる。このような速度論的取扱いは、火薬、石炭液化、耐熱性評価などにもみられ、転移融解挙動の測定と共に、大きな応用分野を形成している。また、吸収式冷凍機に関連したフロン-有機溶剤の混合熱測定とLPG取扱いに関連したLPG水和物生成の熱分析とは、もう一つの熱測定の有効な応用を示唆していて興味深い。

最終日の一般発表の後、インホームミーティングが開かれ、総合的な討論と応用熱測定研究グループの今後の活動に関する意見交換が行われた。その中で、計算機利用が大きなテーマの一つとなっていたが、測定データの過度な、あるいは不適切な加工の危険性が指摘され、コンピュータ化のひとり歩きが危惧された。これは、一般発表の討論でも取り上げられたことである。また、今後、会誌等により、応用熱測定の具体的事例を収集し、可能性を明らかにし、機器開発を始め、この分野の発展を計っていくという応用熱測定研究グループの方針が説明され、支持された。

(電総研：小沢丈夫)