

第3回熱測定ワークショップ “DTAおよびDSCの理論と実際”

(東工大工材研) 齋藤 安 俊

本学会主催の標記ワークショップが昭和61年12月3日、東京都港区の機械振興会館で開催され、話題提供者を含めて約85名が参加し、極めて盛会であった。

DTAあるいはDSCで代表される動的で示差・走査型の熱分析法は古くから利用され、近年は制御および測定精度が飛躍的に向上して、その応用面は急速に拡大している。しかしながら、実際には他の分析技法に比べて比較的簡便であることから、安易に利用されている面も見られる。これは熱そのものが身近な概念であることによるものと思われるが、実はそれだけに、原理に基づいた十分な注意が必要である。

本ワークショップでは、このような観点から理論に先んじて実際に触れることにして、まず市販のDTAまたはDSC装置について、その中枢部の構造とハードウェアをメーカー(代理店)各社に説明していただいた。メトラ(シイベル機械)、セイコー電子工業、パーキンエルマー、島津製作所、理学電機、デュボン(伯東)、真空理工の順に、各社15分ずつであったが、発表形式にもそれぞれの特徴が現れ、熱分析装置を正しく用いるための予備知識を持つことができた。

次いで、装置を実際に利用されているユーザーの方々より、豊富な経験に基づいて話題を提供していただいた。DTAに関しては、葉山忠徳氏(三井金属鉱業)が主として無機分析的立場から、数多くの適用事例をあげて経験談を話されたが、ハードおよびソフトの面での微細なクセを把握することの必要性を強調された。また、DTA曲線の美観のみを考えて、人為的(電気的)に基線を平滑化したり、傾きを調整する機構を用いるのは危険であるとの警鐘を寄せられたのは印象的であった。石田秀輝氏(INAX)は、セラミックスの原料から成形品に至るプロセスにおけるDTAの適用例を明快に説明された。原料中の特定微量物質がX線回折では検出されないが、DTAピークによって認められたり、新しい相転移が発見されるなど、DTAの前途に希望をもつことができた。

DSCでは、市原祥次氏(三菱油化)は、高分子の熱分析手順とデータ解析に関して、高分子素材センターが実施したJIS化のためのラウンドロビンテスト結果を中心に、温度補正、熱量標準などにおける問題点を詳しく述べられた。また、十時 稔氏(東レリサーチセンター)は

自己の苦心談を含めて、高分子材料の分野では、DSCが現場の問題解決の道具として大いに活用されている現状を紹介された。そして、望まれる改良点や開発の方向として、とくに高・低温側における基線の安定化、高感度化による試料の微量化や薄膜化、多試料化による高感度化などをあげ、多目的・多機能DSCに要求される条件を提示された。

熱分析装置を正しく、有効に使いこなすには、動作原理を十分に理解しておくことが必要であるので、実際上の問題点を把握した後には、理論的な検討を加えることにした。とくにDSCは熱量測定に用いられることから、カロリメトリーの専門家をお願いして、DTAとDSCを展望し、またそれらのあり方について忌憚のない意見を述べていただいた。高木定夫氏(近畿大理工)は、static calorimetryの分類と原理について詳細に述べられ、dynamicなtemperature-scanning calorimetryと互いに近づいている現状を説明された。また溶液の熱力学や純度測定を専門としておられる立場から、両方のcalorimetryの長短、特徴、注意点などを解説された。崎山 稔氏(阪大理)は純粋なカロリメトリストとして、DTAおよびDSCの本質的要素を明確にされ、熱量測定と温度走査の方式による分類を示された。問題点としては、冷却方向の自由な温度走査が望まれることを指摘された。

最後に、得られるDTAおよびDSC曲線の理論的考察に関して話題が提供された。阿竹 徹および齋藤一弥両氏(東工大工材研)は、古典的DTA、入力補償DSCおよび熱流束DSCの三者を統一的に取り扱えるMrawのモデルの厳密解を求め、それに基づいて、相転移温度の決定方法、相転移前後のベースラインに食い違いが現れた場合に転移エンタルピーを求める方法などを示された。小沢丈夫氏(電総研)は、ピークの形状には線形性がある、重ね合せの原理も成り立つことを詳しく、わかりやすく説明された。また、DTAとDSCの定量性、ならびに転移熱・融解熱の新しい測定法についても示唆に富んだ話題を提供され、締括りとされた。

熱心な話題提供と討論で予定時間を大幅に超過したが、誠に盛況なワークショップであった。企画を担当された十時 稔博士に厚く感謝の意を表す。