

レポート

第34回熱測定討論会報告

はじめに

第34回熱測定討論会が1998年10月28日より30日までの3日間、289名の参加者と132件の発表を得て、横浜市関内駅前の横浜市教育文化ホールおよび横浜市技能文化会館において開催されました。横浜での開催が決定されて以来、吉田博久、小埯理子、西本右子、城所俊一、川路均、東條壮男の各氏で実行委員会を構成し、事務局および幹事会の御支援の下、約1年半にわたって鋭意準備に努めた結果です。本討論会が日本熱測定学会の会員諸兄のご協力を得て盛大に執り行われましたことを、ここに心より御礼申し上げます。また多大の資金援助をいただいた熱測定振興会および横浜市観光コンベンションビューローに感謝申し上げます。さらに展示およびイブニングセッションにご協力いただいた企業各社には、今後の熱測定研究の発展に大きな御支援となりましたことに合わせて深く感謝致します。

本討論会ではイブニングセッションやポスター賞などの新しい試みを行いました。一方ではセッション構成での不備をはじめ、運営上も不手際が多々あったこととお詫び申し上げます。今後の討論会の発展のためにも、是非とも忌憚なき御意見をお寄せ下さいますよう、お願い申し上げます。

(東京工業大学 阿竹 徹)

特別講演 1 (Prof. Svein Stølen, Univ. Oslo, Norway)

Svein Stølen 教授は、DSC 測定の際に必要な温度およびエンタルピーの校正のための標準物質の現状と問題点に関して講演された。DSC 測定の際には、一般に温度をはじめ熱容量やエンタルピーに関して校正が必要であり、そのため良い標準物質が求められている。最近、市販の熱量計により 900 K 以上の比較的高温での測定が可能となってきたことから、広い温度範囲での良い標準物質が求められている。実際の標準となるような物質には、高い純度や、repeatability, reproducibility が必要であり、IUPAC においても標準物質に関する委員会が組織され検討されている。実際によく用いられている標準物質についても、測定法が異なると大きな測定結果の差が観測されるなど、まだ問題は多いと考えられる。これに関連しては、DSC 装置を標準

物質を用いて正しく校正することは原理的に困難ではないかという指摘があった。すなわち測定値が標準値からずれて観測された場合に、その原因を解明せずに正しい校正はできないということである。一方要求された校正精度 (1% なのか 0.1% なのか) を考慮した上で、議論することが必要というコメントがあった。また実際上は、さらに広い温度範囲で、熱容量やエンタルピーに関する標準物質が必要であるという声も聞かれた。

(相模中央化学研究所 城所俊一)

特別講演 2 (Prof. Mary Anne White, Dalhousie Univ., Canada)

"I really love inclusion compounds, because they have beautiful structures." と語る White 教授の特別講演は、1 日目の午後に「Calorimetric Investigations of Inclusion Compounds: Insights Concerning Thermal Stability」と題して行われ、包接化合物を構成するホスト、ゲストの融解が系によって調和的に起こる場合 (congruent melting) と非調和的に起こる場合 (incongruent melting) があること、理由を中心に、熱測定および熱分析の結果に基づく熱力学的議論が展開された。

White 教授はこの問題の解明に当たり、同一のゲストを有し、それぞれ非調和的、調和的融解挙動を示す urea-hexadecane 系と perhydrotriphenylene (PHTP)-hexadecane 系の 2 つの包接化合物を選び、この 2 つの系の融解挙動を DSC によって追跡するとともに、包接化合物さらにそのホスト、ゲスト純物質それぞれの精密熱容量測定データに基づいて、2 つの系のギブズエネルギーを詳細に検討した。そして PHTP-hexadecane 包接化合物が urea-hexadecane 包接化合物に比べて室温でより安定化していること、また、それぞれの融点において PHTP-hexadecane 系ではホストが包接化合物に比べて不安定であるのに対して、urea-hexadecane 系では安定なことを見出し、調和的、非調和的融解の起源が包接化合物の生成エンタルピーの大きさの違いにあることを明らかにした。

本研究の成功は系の的確な選択によるものであり、包接化合物の研究に精力的に取り組んでこられた White 教授ならではのものである。また White 教授の講演は、包接化合



写真-1 懇親会にて。左より、菅 宏, S. Stølen, M. A. White, H.-J. Hinz, 山脇道夫 (敬称略)

物の融解挙動に限らず、二成分さらに多成分混合系の性質を解明する上で、熱力学データがいかに重要であるかを明確に示すものであり、凝縮系の物性研究における熱測定および熱分析の有用性を如実に物語るものであった。

最後に、特別講演の内容とは離れるが、White 教授は本討論会に参加して日本の熱測定・熱分析の分野における研究の活況と、若い研究者の参加の多さに大変驚いた様子であり、2日目の夜に懇親会に引き続き催された熱測定若手の会にも Stølen 教授、Hinz 教授とともにご参加下さった。そして、来る西暦2000年に開催される第16回 IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics においても、是非「若手の会」的な会合を設けたいとおっしゃっておられた。今回の若手の会が、国際色豊かに、何時にない盛り上がりを見せたことは言うまでもない。

(東京工業大学 花屋 実)

特別講演 3 (Prof. Hans-J. Hinz, Westfaelischen Wilhelms Univ. Muenster, Germany)

Hans-J. Hinz 教授は、水溶液中でのタンパク質の熱容量と分子のエネルギーのゆらぎに関する最近の研究の成果について講演された。近年、各種のタンパク質について、様々な溶媒条件下での熱容量が、精密熱量計の普及により観測可能となっている。熱量計の一つのセルの中には10の14~17乗個のタンパク質分子が、それぞれ独立に存在しているとみなすことができる。一つ一つのタンパク質分子は、内部に非常に多くの微視的な状態を含んだ巨視的な観測対象である。観測されるエンタルピー関数と、巨視的な状態のモル分率との間には、分子の解離会合が無い場合には、単純な関係が成り立ち、熱量測定から簡単に巨視的な状態のモル分率を知ることができる。これに対して、分子の解離会合などによって、化学量論数が変化する場合には、両者の関係はこれと異なって、より複雑な関係となることに

注意しなければならない。いずれの場合にも、熱量測定から、タンパク質一分子の分配関数を求めることが可能であり、この関数から全ての熱力学的な性質は導き出すことができる。タンパク質分子のエネルギーのゆらぎについても分配関数を用いて議論が可能であり、タンパク質分子が熱転移の温度領域でどのようなエネルギーゆらぎを持つかを知ることが可能である。Barstar などいくつかのタンパク質について実際にエンタルピーの温度依存性やその揺らぎの大きさを示した。これに対して、熱転移領域でのエネルギーの分布はガウス分布と考えられるかという質問が出され、これに関しては検討の途中であるとの答えであった(座長から、実際にはガウス分布から大きくずれている旨のコメントあり)。

(相模中央化学研究所 城所俊一)

特別講演 4 (柴崎芳夫 埼玉大)

柴崎芳夫教授は、様々な長鎖化合物や樹形高分子の示す複雑な相転移挙動を、熱分析法を中心に研究してこられた成果を講演された。最初は長鎖ビニル化合物の相転移の挙動を、この系の測定のために工夫された手作りの DTA 装置を用いて測定・発表されたこと、後に市販の DSC 装置を入手され、さらに X線回折装置、赤外分光法を用いて結晶多形を次々に発見されていったことを述べられた。転移のエンタルピーと転移温度より転移に伴うエントロピーを評価し、結晶中の官能基の運動性や反応性との関係などについての定量的な議論を可能にされた。長いフッ化炭素鎖を含む長鎖化合物や樹形高分子などについても同様の研究手法を用いられ、分子の構造や結晶構造と転移挙動との関係について詳細な研究結果をご紹介になった。講演の中で、熱分析は先生にとって(「伝家の宝刀」ではなく)「貧者の宝刀」であると言われていた。これは高価な装置でなくとも、様々な工夫することによってすばらしい測定手法となることを意味されたものであろう。ただしこのような熱分析であっても、使い方を誤ると「患者の毒薬」(最近の砒素毒薬事件をもじられて)になり得るという危険性も指摘された。高分子化合物の相転移現象という複雑な現象に対する熱分析の有効性と、熱分析だけでなく、様々な測定法を組み合わせることで初めて現象の本質に迫ることができることを具体的に示された。

(相模中央化学研究所 城所俊一)

特別講演 5 (協原将孝 東工大)

3日目の午後1時から協原将孝氏による特別講演「リチウムマンガン系酸化物の電池特性と高温カロリーメトリー」が行われた。「リチウムイオン電池」は安全でエネルギー密度が高いことから、各種携帯用機器の電源として現在使用さ

れており、電気自動車電源用二次電池としての将来の可能性から大きな関心もたれている。現在リチウムイオン電池の正極材として、コバルト酸リチウムが使用されているが、将来の二次電池需要の伸びを考えるとコバルト酸リチウムに比べて安価で、資源が豊富で、しかも毒性が少ない正極材の開発が望まれる。その候補材としてこれまで研究してこられたリチウムマンガン系スピネル酸化物に焦点を当てた講演であった。未ドープの正極材 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ においては、以下の問題点があった：(1) $x=0.2\sim 0.5$ では2相が共存するため、よい充放電サイクル特性が得られないこと、(2) サイクル中にMnが電解質中に溶解すること、(3) 0°C 付近にJahn-Teller相転移があること。この問題点を解決するためイオン結晶モデルと熱力学データをもとに各種の置換イオンと母体イオンとのM-O結合を評価した結果、Mnの一部をCr, Co, Ni, Al等で置換すると安定な結合が形成されることがわかった。実際にこれらの化合物を合成し、X線回折、密度測定、DSC、電流パルス法、XANES等の実験手段にて検討した結果、Mnの一部をCr, Co, Ni, Al等で置換すると、(1) 相転移がなくなり、サイクル特性が改善されること、(2) 電解質へのMnの溶解が抑制されること、(3) $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$ のJahn-Teller歪がやわらぐことが明らかとなった、また双子伝導型カロリメーターを用いて $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}$)の生成のエンタルピーを測定した結果、MgとCrの置換では生成エンタルピーの絶対値を増加させ、NiとCoの置換では逆に減少させるが、Liの置換では変化がなかった。常温での結晶の安定性が高温での生成エンタルピー値だけでは判断できないことが判り、その解明に向けて今後の新たな展開が期待される。この他に固体化学的手法による $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 中での Li^+ の拡散係数の測定やこの系の精密な密度測定から酸素欠陥モデルより金属過剰モデルが支配的であることが明らかになったという興味ある報告もあった。この講演から先端材料の開発研究の際、熱測定ならびに熱力学データをいかに適用するかについての一つの示唆が得られたのではないと思われる。

(北陸先端科学技術大学院大学 辻 利秀)

【ポスターセッション】

ポスターセッションは28, 29日に開催され、それぞれセッション専用時間として1時間50分が割り当てられた。今回はじめて申し込み時に発表分野をキーワードから選択する方式がとられた。ポスター総数44件の分野毎内訳は表1の通りである。ただし発表形態として「OralとPosterのどちらでもよい」を選択した講演はすべてポスターに組み入れられている。ほぼまんべんなく各分野からポスター発表さ

表1 ポスターセッション分野別内訳

分野 (キーワード)	ポスター件数	全体に占める割合
1. 無機物・金属・セラミックス	12	37.5%
2. 有機物・高分子	8	32.0%
3. 生体・医薬・食品	4	30.8%
4. 表面・薄膜・界面・コロイド	2	33.3%
5. 熱容量・相転移現象	8	34.8%
7. 熱量測定法・熱分析装置	4	36.4%
8. エネルギー・環境問題	0	37.5%
9. 熱力学データベース	1	50.0%
10. 熱測定一般	4	40.0%
11. その他	1	25.0%
合計	44	

れていることがわかる。

今回のポスターセッションはさまざまな側面から眺めることができる。まず、ペイブリッジ賞と切り離すことのできないものであった。討論会参加登録者には各日それぞれ1票ずつ、最優秀と思われるポスターに投じていただき、最多得票数を得た発表(各日1件)に対してペイブリッジ賞(銘入り記念品)が贈呈された。この賞は、単に本討論会に華を添えるためのものだけでなく、最近「幹事会のページ」でもおなじみのように、幹事会で懸案事項となっている学会賞の是非と選定方法の模索段階における予備実験の意味を持っていた。上述のように、各分野からほぼ30~40%がポスターセッションにて発表がなされており、結果としては、実行委員長の言を拝借するならば、「意図的な票の集中もなく、まじめに投票が行われた」。熱測定学会では、クレオパトラと小野小町と楊貴妃の中から一人を選ぶ美人コンテストのような難しさがあるのではないだろうか。

授賞発表は懇親会においてなされ、P28-19「レーザーフラッシュ法によるリファセラムALIの熱物性測定」(中央大理工グループ)とP29-25「エナンチオマーの混合熱」(近畿大理工グループ)が受賞した。前者はレーザーフラッシュ法を用い、対数法により解析を行って熱拡散率を求めた場合の測定値の信頼性を、標準物質候補材料として選定された表題物質(アルミナ焼結体)を用いて評価し、さらに試料厚さや解析法に依存する変動も確認したものである。

実際にレーザーフラッシュ法により熱物性測定を行う場合のニーズに応えるものである。後者は前回の討論会での同グループの発表とシリーズを成している。carvone, limoneneおよびpineneの光学異性体について混合熱を測定し、混合により分子表面の接触対の組み合わせが変わるこ

とを示した。1票差に泣いた発表としてはP28-16「嚙下障害者に向くゲル状食品の構造と機能特性」やP28-09「トランジェントDSCによるアルミナの評価」、P29-16「雰囲気制御型熱機械的分析装置による応用測定」などがある。

さらに外国人特別講演者にもポスター発表に協力していただき、結果として国際化が意識された会場となった。表題は日本語であっても、図キャプションやアブストラクト、結論を英語で示した発表も少なからず見受けられた。永田幸司、熱測定 25(1), pp.21(『第33回熱測定討論会』)に出席して)に同感する会員が増えていることの現われであろう。

(ソニー学園湖北短期大学 小椋理子)

[熱容量・相転移現象]

熱容量・相転移現象のセッションは、1、2日目の2日間わたりC会場において行われ、合計15件の発表があった。C会場は比較的小さな会議室であったため常にほぼ満席の状態、活発な討論が展開された。相転移現象、ガラス転移現象さらに結晶化に関わる広い領域での研究発表がなされ、また対象物質も比較的単純な有機化合物、形状記憶合金、有機蓄熱材、界面活性剤、無機塩、有機伝導体、ペロブスカイト系化合物、層間化合物と多岐にわたった。研究における立場も、物性の発現機構をその微視的描像から明らかにしようとするもの、主に応用的側面から物質の熱的性質を明らかにしようとするもの、また相挙動を明らかにすることで物性とその発現機構に迫ろうとするものと同様ではあったが、いずれの発表も物性研究における熱測定、熱分析の重要性を再認識するに足る内容であったと思う。

亜リン酸トリフェニルにおける2つの液相に対する精密熱測定および誘電率測定に基づく過冷却液体の構造に関する議論、さらにガラス形成有機化合物のガラス転移温度以下での結晶核生成、結晶化の報告は、過冷却液体やガラスの構造に対する新たな描像を与えるものとして興味を持たれる。NiTi系熱弾性型マルテンサイト変態の組成および熱履歴にともなう変化、有機蓄熱材の融解潜熱に関する知見、界面活性剤-水系の詳細な相図の決定と熱力学データの解析、またペロブスカイト系化合物における結晶内不定比酸素組成の変化にともなう相挙動の変化とそこでの酸素配列の秩序化に関する研究は、通常の分光法では解明が困難な複雑な系とその挙動に対する熱測定の有用性を示すものであった。今後の更なるデータの蓄積により、物性の理解や機能性材料の開発に対して、熱測定の立場から新たな指針を与え得る可能性を持つものとして期待される。また有機伝導体にacカロリメトリーを適用してガラス転移の存在を見出し、超伝導転移温度と試料の冷却速度との相関を説明し

た報告は、大量合成が困難である試料に対するacカロリメトリーの有効性を示す興味深いものであった。結晶中の欠陥構造と過剰熱容量の相関に対する分子動力学法による計算機シミュレーションからのアプローチは、デバイ、インシュタインモデルから一步先に進んで、熱容量からより詳細な微視的情報を得るための一つの指針を示すものとして注目される。以上のほかにスピングラス、ダイポールガラスに対する熱測定による研究も報告され、今後これらの状態の熱力学的特性が明らかになることで、これらの系におけるスピンやダイポールの複雑な挙動が解明されるものと期待される。

ポスター会場においても、熱容量・相転移現象に関するいくつかの興味ある研究が報告された。これら発表のうち、ガラス転移に対する熱容量分光法の適用は、緩和現象の追跡における交流手法の有効性を示すものであり、また精密熱測定の結果から予想されたトンネル運動の存在を遠赤外線吸収から確認した研究や、自発磁化の配向変化を精密熱測定によって観測した報告は、精密熱測定のさらなる可能性を示すものとして興味深いものであった。さらに、これまでの10倍以上の精度を持つ微量燃焼熱量計の開発についての報告もあり、近年注目を集める炭素同素体に対して燃焼熱という独自の観点からのエネルギー論的アプローチを可能にするものとして、今後の応用を期待させるものであった。

(東京工業大学 花屋 実)

[表面・薄膜・界面・コロイド]

表面・薄膜・界面・コロイドのセッションは、2日目の午前C会場において行われ、4件の研究が発表された。それぞれの発表において、グラファイト表面に吸着したイソブタン単分子膜固体におけるバルクにはない相転移の存在と融点の上昇という興味深い物性、リン脂質2分子膜集合体の構造に対する層間水からの検討、*n*-アルカンのバルクの融点以上の温度での表面固化現象に関する研究、ゼオライトの交換イオンとCOの相互作用に対する吸着熱からの検討が報告された。いずれの研究においても、カロリメトリー、DTA、DSCの熱的測定とX線回折、中性子散乱実験、NMR、真空紫外光電子放出、IR分光を組み合わせて研究が進められており、本質的に巨視的な測定手法である熱測定と、微視的あるいは構造に関する測定手法の組み合わせの相補性とその有効性、可能性を示すものとして興味深いものであった。

以上のセッションへの参加を通して、解明しようとする対象を明確に見定め、測定感度、精度の向上、また構造および分光的手法との組み合わせをはかりながら、熱測定

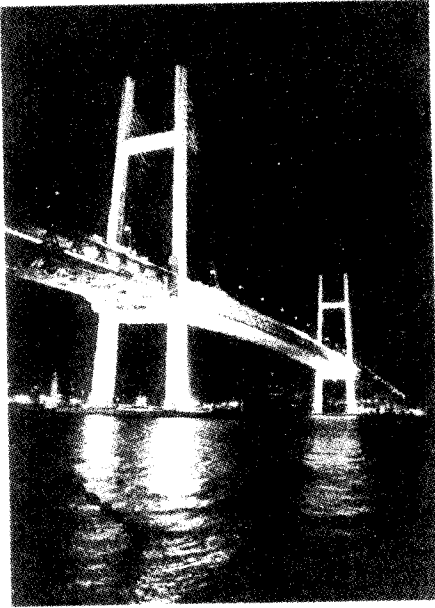


写真-2 ベイブリッジ夜景

を的確に適用することに、この研究分野の今後の発展への鍵が隠されているように感じた。各セッション、ポスター会場で交わされた議論が、それぞれの研究のさらなる進展につながるものと期待したい。

(東京工業大学 花屋 実)

[生体・医薬・食品]

10月29日A会場で行われたこのセッションでは、主としてタンパク質、酵素、菌類等を対象とした、biocalorimetryに関する討論が行われた。それぞれの測定試料に応じたカロリメーターによる熱測定として、温度変調カロリメーターを用いたリン脂質/水分散系の2重層膜相転移の動的熱容量測定を始め、球状タンパク質リゾチームの熱変性前後の熱容量測定では、サンプルパンの圧縮密封による水溶液のもれの改善とサンプルパンの配置を考慮した高精度の測定法が報告された。磁石を装着したDSCによる融解熱量測定から、酵素共存下および鏡像異性体アミノ酸添加によって生体細胞の外液・内液主成分のNaClおよびKCl水溶液で凍結・融解過程の磁場の影響が異なるという報告や、低温熱容量測定による膜蛋白質バクテリオロドプシンと束縛水との協同的な凍結現象を伴うガラス転移の報告は生体内水分子の挙動を解明する上で熱測定の役割の重要性を認識するものであった。タンパク質、酵素における相互作用に関しては、c-Myb DNA結合ドメインの安定性とキャビティサイズの関係、サーモライシンと阻害剤・立体異性体

との相互作用、ヒト血液成分の多種結合部位における薬物分子結合阻害を演題として熱力学的考察論が展開された。またトウモロコシ、コムギ、イネ、ダイズ等の種子タンパク質はガラス転移温度より低温でプレスするという成形条件で地球環境に優しい生分解性プラスチックに変換するという画期的な試みも報告された。 ^{60}Co - γ 線照射枯草菌芽胞について、増殖サーモグラムから得られた菌生育パラメーターと照射線量との間に良い相関関係を示すという報告は、個人的ではあるが興味を注がれ、注射剤・点眼剤等無菌製剤や抗菌剤における微生物活性の定量的測定手段として薬学分野への有用性が期待し得るものであった。終りに、特別講演演者のHinze教授が全ての演題に対して質問されたことはとても印象に残っているが、多くの質疑応答や討議が飛び交ったことはまさに討論会の名に相応しいものと思う。

(福岡大学 安藝初美)

[熱測定一般]

私が溶液関係を含む熱測定一般のセッションを報告するようにとInternational symposiumの前日(10月25日)、阿竹委員長から要請があった。

今回の討論会の申し込み時点では11のセッションが用意されたが、溶液関係は其中に無く、熱測定一般に区分された。このセッションは討論会最終日C会場で、バラエティに富んだ9件の発表があった。午前の発表4件は、TMAによるガラスの溶融点付近の粘性測定、TMAによる固体の熱膨張係数の測定、最近では少なくなったレーザーフラッシュ法による熱物性測定とTAがらみの報告、4番目は業者によるDSC用の感熱素子のIC化であった。特別講演の後、午後には5件の発表があった。そのうち溶液関係は2件で混合熱の報告と密度・音速の報告であった。他にポスターにエナンチオマーの混合熱と混合熱・過剰体積の2件の発表があり、本討論会での溶液関係の発表は相変わらず少なく4件であった。

午後のセッションでは、他に、包接化合物のDSC、TG-DTA-MSを使った熱解析と、TMDSCを高分子の融解過程に応用したときの解析とシミュレーションの報告があった。とにかくまとめようのないセッションで、どんな発表があったか羅列するよりほかないようである。他のセッションと関連性が高いと思われる発表もあった。

いつの頃からか熱測定討論会のセッションは複雑な分類がなされ、発表者の視点でセッションが選ばれるため、関連した発表を聞くためには会場を渡り歩かなければならなくなつたように思う。話は変わるが、熱測定学会における溶液の分野は特異な存在であって、溶液の熱力学的な解釈・研究には熱量測定や熱解析だけでは片手落ちになり、

密度測定・蒸気圧測定・圧縮率測定などの結果と合わせて総合的に検討することが必要になる。したがって、溶液のセクションでは熱量測定以外の測定も受け入れられて議論してきたと思う。熱測定一般では溶液関係者は発表の場として魅力を感じないと思う。溶液にとって熱力学という言葉が熱測定学会の名にかぶせられていないのは残念なことである。

(大阪市立大学 田村勝利)

[熱量測定法・熱分析装置]

熱測定学会は、分析法を主たる目的としていろいろな分野の研究者が集う学会であるから、21世紀に向けて新しい測定法の模索・提案は大いに歓迎される場所である。本討論会では9件の発表があった。DSCとTGの改良研究のほか、交流刺激を使った数々の方法論が発表された。このセッションに限らないが、ダイナミックDSCを中心とした交流刺激測定の発表が、今回も多くあり討論も活発であった。測定が簡便なものは、解析に困難があり、逆に解析が容易なものは、サンプリングなどに制限がありと、広く用いられるには、いくつかの壁を越える必要がありそうである。しかし、新しい測定法として、今後も注目されるだろう。測定技術は材料研究側の要請にも影響される。熱測定が、新材料の開発に主役を演じる日の来ることを祈りたい。

(東京工業大学 橋本寿正)

[有機物・高分子]

毎年発表件数の多い分野であり、今回も一番大きな会場を割り当てられ、2日間17件の発表があった。さすがにA会場は広すぎた感もあったが、マイクを用いた質疑応答は聴きやすく、またOHPも大画面で見やすかった。材料別では、熱可塑性樹脂、耐熱樹脂、*n*-アルカン、液晶、ゲル、セルロース、澱粉など盛りだくさん。測定法別で見ると、DSCとTGAがやはり多く、ほかにACカロリメトリー、力学測定、発生ガス分析などが用いられていた。TG-MS、TG-FTIRなど複合同時測定も目に付いた。現象別では、化学的修飾や物理加工での分子運動性の変化(転移を含む)および熱的な安定性(熱分解性を含む)に発表が集中していた。毎年のことではあるが、どうしても有機物・高分子の分野では、実用的な意味でこの2つのジャンルに研究が集中するのだろう。ただし、応用はもっと広い範囲で行われていることが想像され、新しい材料の解析や新しい方法論が取り込めれば、ますます活発な討論が期待できる分野である。

(東京工業大学 橋本寿正)

[無機物・金属・セラミックス]

第2日目の午前中にB会場で開催されたこのセッションでは、7件の発表が行われた。このうち6件は、TG-MS同時測定法を用いたセラミックス合成プロセス等の熱分解過程の追跡に関する発表であった。具体的な内容としては、酢酸セリウム(III)の熱分解による酸化セリウム(IV)の生成過程、噴霧熱分解法による酸化亜鉛粒子の生成過程、ギ酸クロム(III)の熱分解による酸化クロム(III)の生成過程、クエン酸共沈塩の熱分解によるチタン酸バリウムの生成過程、酢酸銅カルシウムおよび酢酸カドミウムカルシウム塩の熱分解挙動、および二酢酸ジ-*n*-ブチルスズ等の塗布膜原料の熱分解過程に関するものであった。これらの発表においては、各反応段階において生成する気体生成物の種類と生成の速度論的挙動が明確に示され、長年にわたり検討・改良を重ねられてきたTG-MS同時測定法が、一般的な熱分析法として広く用いられるようになったことをあらためて実感した。さらに、熱分解段階の分離がよい速度制御TGを用いることにより、MSによるより詳細な気体生成物の生成挙動の追跡が可能となることが指摘された。TG-MS同時測定法による測定結果は、熱分解反応による気体生成物について、何が、いつ、どこで、どのように生成するのかを示す膨大なデータを含んでいる。固相反応論の立場からは、これらのデータが、なぜ、それが、そこで、そのように生成するのかを明らかにするための基本的情報となることが期待される。その他、セラミックス焼結体に添加した微量の金属銀の存在状態を、DSCを用いて明らかにした研究が報告され、液相焼結の機構などを検討する有効な手段であることが指摘された。

(広島大学 古賀信吉)

[無機物、金属、セラミックス]

2日目の午後に行われたこのセッションでは、3件の発表があった。基礎から応用まで幅広いセラミックスの分野で、しかもその測定手段が多彩であったためか、本質にいたる議論まで進まなかったのは残念である。最初の発表は高温質量分析計による核融合炉セラミックス増殖材Li₂Oの蒸発特性に関する研究で、従来法のような真空下のクヌーセンセルでの蒸発挙動から、制御された重水素雰囲気下に変化させて蒸発を行うと、Li、Li₂O、LiO、Li₂O₂、Li₃O、O₂の蒸気種に加えて、D₂、D₂O、LiODが検出されるという興味ある報告であった。2件目は高温耐熱材料であるTiCとNbCの酸化をTG-DTA-MSの同時測定から追跡した研究である。TG-DTAによるTiC粉末の酸化は、炭酸ガスの放出を含む4段階の反応機構で進行する。一方NbC粉末の酸化では、

515℃付近で急激な重量増加, 鋭い発熱ピーク, 大きな二酸化炭素の発生が観測され, 同時測定の有効性が指摘さ

れ, 今後の研究における一つの流れになると思われる。これら粉末データと以前の単結晶データとの比較ならびにXRDとSEM観察から, 炭化物の酸化反応機構の詳細が議論された。3件目はTG, CRTAによる合成マラカイトの熱分解に及ぼすSmith-Topley効果の研究である。発生気体である二酸化炭素は反応速度に対し, 平衡論から予測される正常な効果を示すが, 水蒸気は逆の効果を示すことがわかった。この水蒸気の特異な効果は固体生成物である酸化銅(II)の再結晶化過程における水蒸気分圧の効果で, Smith-Topley効果の一例と考えられ, このような自生雰囲気に変化する反応系での反応速度の追跡にはCRTGが有効であるという興味ある報告であった。

3日目の午後に行われたこのセッションでは, 7件の発表があった。最初の2件は高温の熱測定で有効な固体電池測定と質量分析測定から合金の活量を求める研究である。前者は安定化ジルコニア固体電解質を用いた液体Ga-In-Bi合金の活量測定で, 精密な測定の結果, Ga-In-Bi三元系合金に関する等活量線が提案された。今後, 合金で提案されているモデルとの比較検討が望まれる。後者ではLa-Nd系合金の活量データと, 他の希土類データから, 金属半径と混合ギブズエネルギーとの比較が行われたが, 必ずしも良い両者の相関が得られていず, 今後のデータ整理法に期待したい。3件目は水和金属モリブデンブロンズ $[A^+(H_2O)_x]_r \cdot [MoO_3]_{r-x}$ (A=Na, K, Rb)の熱量測定をマイクロ熱量計にて行い, 溶解熱からヘスの法則を使って, 水和金属モリブデンブロンズの標準生成エンタルピーを求めた研究であった。標準生成エンタルピーは, 6配位のNa, 8配位のK, 8配位のRbの順に負で大きい値を示しており, Liのデータを加え, この系の解明が進むことが望まれる。

4件目は銅酸化物のCOによる酸化反応をTG, XRD, FT-IR, EGA, ECで測定した研究で, CuO上ではCu(II)からCu(0)への反応が, Cu₂O上では, Cu(II)からCu(I)への反応が律速段階となるとの報告であった。5件目はリチウムマンガン系スピネルの生成エンタルピーをTian-Calvet型の高温カロリメトリーにて876 Kで測定した結果の発表であった(脇原氏の特別講演を参照)。最後の2件は熱膨張の基礎となる研究で, 前者では優れた酸素イオン伝導体であるLaGaO₃にSrとMgを系統的にドーブすると, 未ドーブ試料での420 K付近における斜方晶から菱面体への構造相転移の熱膨張異常が小さくなった。これは異種イオンをドーブすると, 酸素空格子濃度が増加し, 原子間の結合力が弱くなるためであるとの報告であった。後者はレーザ熱膨張計により4種類の石英ガラスについて熱処理前後での熱膨張測定が行われ, 1373 Kで7時間, 予め石英を熱処理をす

ると, 石英に含まれるOH等の不純物が除かれ誤差が少なくなるとの報告であった。熱膨張の参照棒として使用されている石英についても, キャラクターゼーションが必要で, メーカーから提供されている試料について不純物等の検討を要するという示唆に富む研究発表であった。

(北陸先端科学技術大学院大学 辻 利秀)

【イブニングセッション】

近年の分析機器の進歩は制御部やデータ処理部で重要な役割をするコンピューターの進歩, またそれに啓発された新しい測定法の開発において, 目覚ましいものがある。その結果, 測定の多様性, 測定精度や操作性において, と昔前には『夢』であったことが『現実』になりつつある。そこで熱測定メーカーとユーザーがそれぞれの立場で意見を交換し, 熱測定技術の向上とより良い技術の普及を目的として, 第34回熱測定討論会のイベント「イブニングセッション」が企画された。

第1部 熱測定メーカーによる今年の各社の新技術紹介

熱測定メーカーが, 進歩, 開発の状況を, 西本右子先生(神奈川大)の司会で各々20分ずつ紹介した。

1. 鳥津製作所: 1) オートDSC装置(簡易オートサンプラー), 2) 新型冷却システム, 3) DSC/ラマン。
2. セイコーインスツルメンツ: 1) 新型DSCセンサー(分解能と感度の向上), 2) ハイウエイTA(高速測定から低速測定をシミュレーションする)。
3. TAインスツルメンツ: 1) TMDSC(エポキシ硬化), 2) TG-DSC(1500℃まで測定可能), 3) 圧力DSC, 4) マイクロサーマルアナライザー(AFMのカンチレバー), レーザーで加熱25℃/sec。
4. 日製産業: 1) CSC社(Calorimetry Sci. Co.)マイクロカロリメーター, 2) 高感度マルチセル型DSC(汎用型), 4検体同時測定可など。
5. 日本カンタムデザイン: 1) 全自動比熱測定装置, 温度プラットフォームを用いた緩和法による比熱測定。
6. パーキンエルマー: 1) オートサンプラー, 48検体, 全自動測定, 2) マニュアルは全て内蔵ビデオ化, 3) 結晶化度解析ソフト(TDC法)C_pを測定してエンタルピー計算。
7. マックスサイエンス: 1) 超高温型DSC(1600℃まで), 2) TG-MS, TG-DTAなど分解途中ガス摂取, 全自動ガスサンプラー, 6チャンネル。
8. リガク: 1) 熱分析の化学反応シミュレータ(DTAと組み合わせ), 2) 反応生成物のモニタリング, (Controlled Rate) TG-DTA-GCMSなど。

第2部 ユーザーの考え方

ユーザーの要望（要求？）を八田一郎先生（名古屋大）の司会で10分ずつ程度の紹介があった。

高橋洋一先生（中央大）：図1のような問題点とともに日本装置メーカーのマニュアルの不完全さを指摘された。

北岡宏章氏（第一製薬）：医薬品の開発のどのような場合でTAを使っているかおよび以下のようなメーカーへの要望が述べられた。1) 多検体同時測定, 2) 安定に時間がかかる (TG-DTA), 3) 測定法が不統一 (DSC), 4) 脱離成分が定量できない (TG-MS), 5) MSのbackgroundを低くする (TG-MS), 6) isothermal microcalorimetryの感度を上げる, 7) isothermal titration calorimetryの感度を上げる, 8) 定期的点検と校正ができるシステム。

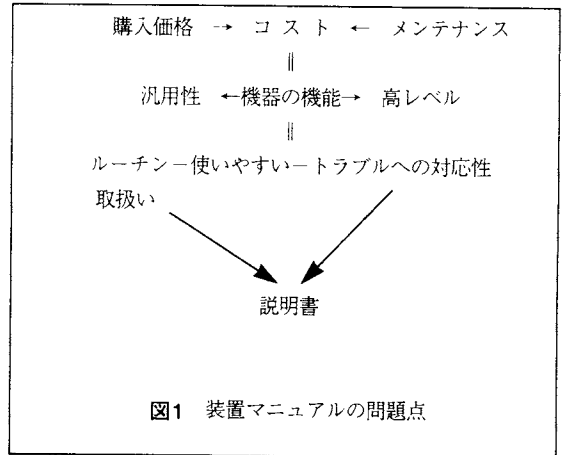
十時 稔氏（東レリサーチセンター）：1) 研究開発が早まっているのでTAの測定速度が追いつかない, 2) 半導体産業との連動が不可避, 3) 微小分析にMSが有効, 4) TA 任感度, 微量空間分解能, 化学成分情報が少ない。5) 薄膜, 極微量への展開が必要, しかしながらTAは, 無力, 魔力, 魅力の三力がある由。

会場から藤枝先生（お茶の水大）、小沢先生（千葉工大）のコメントがあった。

第3部 標準化および標準物質

松尾隆祐先生（阪大）の司会で、小沢先生（千葉工大）がICTACの標準物質への考え方と標準へのスタンスを、三橋武文氏（無機材研）がISOの機構について、岸本勇夫氏（計量研）が通産省新プロジェクトについて紹介した。

参加者より、畠山立子（大妻女子大）がISO TC 61（プラスチック）でのTA測定法が15程度進行していること



をコメント。阿竹 徹先生（東工大）がDSCのキャリブレーションについて、DSC装置はブラックボックス化されているので、Comparisonは可能だがCalibrationは不可能だと述べた。吉田博久先生（都立大）より阿竹先生の考えは理解できるが、標準物質は必要と発言があり、沖野孝之氏（島津製作所）は標準物質および工業規格の必要性を力説した。

6:00から始まり、予定の9:00を20分ほど超過して閉会した。参加者は6:00～7:00が約120名、7:00～8:00は100～110名、閉会時は約70名であり、夜遅くまで熱心な参加者が多く、関心の高さがうかがえた。

（大妻女子大学 畠山立子）