

解 説

日本工業規格熱分析通則の改定

畠山立子

(受取日：2006年4月26日，受理日：2006年5月12日)

Revision of Japanese Industrial Standard of General Rule on Thermal Analysis

Tatsuko Hatakeyama

(Received April 26, 2006; Accepted May 12, 2006)

Japanese Industrial Standard of "General Rule of Thermal Analysis" (JIS K0129; 1994) established in 1994 has been used as a basic rule among fourteen thermal analysis JIS's specified for plastics, metals and ceramics. Revision of the general rule has been requested by industrial domains in order to catch up the development attained during these 12 years. The major revision was mainly carried out in the following points: (1) terms of thermal analysis were harmonized with newly established terminology, (2) dynamic mechanical analysis was added, (3) variety of attached apparatus was increased, (4) conformation of apparatuses was illustrated accommodating to computer aided systems, and (5) the section describing quality control of data was newly added. JIS K0129; 1994 was revised and authorized as JIS K0129; 2005.

1. はじめに

日本工業規格 (Japan Industrial Standard, JIS) において、熱関連の規格を扱っている分野は、プラスチック、電機、繊維など多岐に渉っている。形式、用語など一応の整合性がたもたれているが、かならずしも学問体系に対応するものではない。これは、本来工業規格が産業や商取引において、必要とされる各分野で制定され、一定期間ごとの見直しにより更新され、さらに、現実に産業界が使用せず、必要が認められない規格は破棄されるためである。工業規格は各産業界の団体が政府機関と連携のもと、原案を作り規格として制定するため、しかも、業界の無償の寄与に依存しているところも、多々あるため、その工業規格が、日本の産業界に必要な不可欠であるか、国際的にISOなどの整合性などの観点から、必要であるかなどが規格制定の大きな要因となっている。JISの熱分析関連規格を以下に示す。

JIS G 5511	鉄系低熱膨張鋳造品
JIS H 7101	形状記憶合金の変態点測定方法
JIS K 7120	プラスチックの熱重量測定方法
JIS K 7121	プラスチックの転移温度測定方法
JIS K 7122	プラスチックの転移熱測定方法
JIS K 7123	プラスチックの比熱容量測定方法
JIS K 7196	熱可塑性プラスチックフィルム及びシート の熱機械分析による軟化温度試験方法
JIS K 7197	プラスチックの熱機械分析による線膨張率 試験方法
JIS R 1618	ファインセラミックスの熱機械分析による 熱膨張の測定方法
JIS R 3102	ガラスの平均線膨張係数の試験方法
JIS K 6226-1	ゴム-熱重量測定による加硫ゴム及び未加 硫ゴム組成の求め方
JIS K 6226-2	ゴム-熱重量測定による加硫ゴム及び未加

	硫ゴム組成の求め方
JIS Z 3198	鉛フリーはんだ試験方法—第1部：溶融温度範囲測定方法
JIS H 7151	アモルファス金属の結晶化温度測定方法

作 間 英一	(社) 日本分析機器工業会
幹 事 齋藤 壽	(社) 日本分析機器工業会
石川 治	(社) 日本分析機器工業会幹事
高橋 貞幸	(社) 日本分析機器工業会
事務局 戸野塚房男	(社) 日本分析機器工業会

2. 通則改定の経緯

国際、国内工業規格とも、制定から一定期間経つと、現状に対応するために見直すことが定められている。この規定に基づき、日本工業規格熱分析通則 (JIS K 0129:1994) は社団法人日本分析機器工業会 (JAIMA) / 財団法人日本規格協会 (JSA) から、工業標準原案を具して日本工業規格を改正すべきであるという申出を行い、以下に述べる改定を行ったのち、日本工業標準調査会の審議を経て、経済産業大臣が改正したものである。これによって、JIS K 0129:1994 は改正され、この規格 JIS K 0129:2005 に置き換えられた。

2.1 旧通則の改定要望

旧通則 JIS K 0129:1994 における熱分析装置の種類、コンピューター制御の方式、装置構成、データ解析のソフトウェアなどが、現状適合しなくなっていること、規格全体に求められている測定データの質の管理を記述することが、全般に要望されていた。当初は簡単な手直しで済むと予想していたが、最初の委員会における討議により、ほぼ全面改訂となった。

2.2 委員構成

日本分析工業会が日本規格協会からの依頼をうけて規格改定を行った。従って、委員は日本分析工業会を構成する企業、政府関係研究所、大学及び日本規格協会により組織され、日本分析機器工業会が事務局となった。総則改正に参加した委員は下記の通りである。

委員長	畠山 立子	大妻女子大学
委 員	井上 秀男	(財) 日本規格協会
	前田 洋治	独立行政法人 産業技術総合研究所
	西本 右子	神奈川大学
	森川 淳子	東京工業大学
	高橋 正人	信州大学
	島田 賢次	アルバック理工 (株)
	桑田 広治	(株) 島津製作所
	中村 信隆	セイコーインスツルメンツ (株)
	辻井 哲也	(株) パーキンエルマー・ジャパン
	瀧山 欣邦	ブルカー・エイエックスエス (株)
	池田 靖	メトラー・トレド (株)
	佐藤 博明	理学電機 (株)

2.3 規格改定の要点

規格改定の方針としては、装置のコンピュータ化に旧通則が適応していなかったことや、新しい装置の普及などを考慮し、2.1 で述べた事項に加えて、当面の主な改定方針を以下のようにする計画を作製した。

- ① 用語に関しては、プラスチック工業連盟の改定中のものに合わせる方向で進める。
- ② 概要を追加する。
- ③ 動的粘弾性測定装置 DMA を各委員の意向を踏まえ、加える。
- ④ DMA に関しては強制振動法 (周波数一定) を本文に載せる。他の方法は関連規格として載せる形とする。
- ⑤ 附属装置として TG/MS を加える。
- ⑥ ダイナミック DSC の扱いは取り敢えずペンディングとしておく。
- ⑦ データの質の管理を加える。
- ⑧ その他

改定作業の進め方については、あらかじめ委員会で議論し、個々の装置 (TG・DTA, DSC, TMA, DMA) はそれぞれのメーカーの委員と大学及び研究所の委員が2~3人一組でグループを作り、改定案を作成したのちインターネットではかの委員の意見を取り入れると言う方式で作業を進めた。適用範囲など一般的なことがらを委員長が受け持つこととした。なお、規格間の整合性を保つための字句の細かな使い方は日本規格協会の委員にお願いした。委員の熱意もさることながら、旧通則策定時には存在しなかった、インターネット利用も役立って、予期しなかった全面大改定にもかかわらず、能率的に作業を進めることができた。

3. 熱分析通則の概要

熱分析は、物質の温度を一定のプログラムに従って変化させながら、その物質のもつ物理的性質の温度依存性を測定する一連の技法の総称と定義されているため、多くの測定法が対象となり得るが、この規格は、示差熱分析計、示差走査熱量計、熱重量測定装置、熱機械分析装置及び動的粘弾性測定装置を用いて熱分析を行う場合の通則について規定している。

3.1 熱分析通則の構成

熱分析通則の構成は以下の通りである。

1. 適用範囲
2. 引用規格
3. 定義
4. 概要
5. 装置の構成
6. 操作方法
7. データの質の管理
8. 測定結果の読み方
9. 分析結果に記載すべき事項
10. 個別規格で記載すべき事項
解説

3.2 用語

用語の改定または追加の方針として、① 熱分析用語を増やすとともに、② JIS K 0215 [分析化学用語 (分析機器部門)] の一部不適当と考えられる用語を改めることを主眼とした。

熱分析用語については読者の便宜を鑑み、以下に引用する。

- (a) 熱分析 (thermal analysis: TA)
物質の温度を一定のプログラムに従って変化させながら、その物質のある物理的性質を温度の関数として測定する一連の方法の総称 (ここで、物質とはその反応生成物も含む) [thermal analysis (以下“TA”と略す)]
- (b) 示差熱分析 (differential thermal analysis: DTA)
試料及び基準物質の温度を一定のプログラムに従って変化させながら、その試料と基準物質との温度差を温度の関数として測定する方法 [differential thermal analysis (以下“DTA”と略す)]
- (c) 示差走査熱量測定 (differential scanning calorimetry: DSC)
次の二つの測定方法の総称 [differential scanning calorimetry (以下“DSC”と略す)]
- (1) 入力補償示差走査熱量測定 (入力補償DSC)
試料及び基準物質で構成される試料部の温度を、一定のプログラムに従って変化させながら、その試料及び基準物質の温度が等しくなるように、両者に加えた単位時間当たりの熱エネルギーの入力差を温度の関数として測定する方法
- (2) 熱流束示差走査熱量測定 (熱流束DSC)
試料及び基準物質で構成される試料部の温度を、一定のプログラムに従って変化させながら、その試料と基準物質との温度差を、温度の関数として測定する方法。この温度差は、単位時間当たりの熱エネルギーの入力差に比例する
- (d) 熱重量測定 (thermogravimetry: TG)
試料の温度を一定のプログラムに従って変化または保持させながら、その試料の質量を温度または時間の関数として測定する方法 [thermogravimetry (以下“TG”と略す)]
- (1) 示差熱-熱重量同時分析 (simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis: TG-DTA)
熱重量測定と示差熱分析とを組み合わせ、単一の装置で同時に測定する方法
- (2) 熱重量/質量分析 (thermogravimetry and mass spectrometry: TG/MS)
熱重量測定で試料から脱離または生成した気体を質量分析装置 (MS) に導入して、気体成分を同定する方法
- (3) 熱重量/フーリエ変換赤外分光分析 (thermogravimetry and Fourier transform infrared spectrometry: TG/FTIR)
熱重量測定で試料から脱離または生成した気体をフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) に導入して、気体成分を同定する方法
参考 “-” は測定に時間的な順序がない場合に用い、“/” は測定に時間的な順序がある場合に用いる
- (e) 動的粘弾性測定 (dynamic mechanical analysis: DMA)
試料の温度を一定のプログラムに従って変化または保持させながら、その試料の複素弾性率を温度または時間の関数として測定する方法 [dynamic mechanical analysis (以下“DMA”と略す)]
- (f) 熱機械分析測定 (thermomechanical analysis: TMA)
試料の温度を一定のプログラムに従って変化させながら、圧縮、引張り、曲げ、ねじりなどの非振動的荷重を加えてその物質の変形を温度または時間の関数として測定する方法 [thermomechanical analysis (以下“TMA”と略す)]
- (g) 引張測定 (tensile-mode measurement)
TMA装置において、先端がチャックを支持できる構造のプローブを用いて、上下を小形のチャックで固定されたフィルムまたは繊維状の試料に引張方向の荷重を加えて、そのときの変位を測定する方法
- (h) 曲げ測定 (bending-mode measurement)
TMA装置において、二つの支点の上に置かれた試料

- の中央に圧縮荷重を加えて、曲げに伴う変位を測定する方法
- (i) 針入測定 (penetration-mode measurement)
TMA 装置において、先端が針状のプロープを用いて、圧縮荷重を加えたときの試料の軟化に伴う変位を測定する方法
- (j) 熱膨張測定 (thermodilatometry)
TMA 装置において、先端が平らなプロープを用いて、測定温度域で試料が変形しない程度の荷重を加えたときの試料の熱膨張に伴う変位を測定する方法。試料がフィルムや繊維などの場合は、上記の引張測定において、測定温度域で試料が変形しない程度の荷重を加えたときの試料の熱膨張に伴う変位を測定する方法
- (k) 微分示差熱分析 (derivative differential thermal analysis)
DTA 曲線の時間または温度に関する一次微分を与える方法
- (l) 微分示差走査熱量測定 (derivative differential scanning calorimetry)
DSC 曲線の時間または温度に関する一次微分を与える方法
- (m) 微分熱重量測定 (derivative thermogravimetry)
TG 曲線の時間または温度に関する一次微分を与える方法
- (n) 微分熱機械分析 (derivative thermomechanical analysis)
TMA 曲線の時間または温度に関する一次微分を与える方法
- (o) 示差走査熱量計 (differential scanning calorimeter)
示差走査熱量測定に用いる装置
- (p) 基準物質 (熱分析の) (reference materials (for thermal analysis))
熱分析において、試料の熱的变化との比較に用いられる物質
- (q) 標準物質 (熱分析の) (standard materials (for thermal analysis))
熱分析において、温度または各物理量の校正に用いられる物質
- (r) DTA 曲線 (DTA curve)
縦軸を温度差、横軸を温度または時間とし、示差熱分析において得られる曲線
- (s) DSC 曲線 (DSC curve)
縦軸を試料及び基準物質の温度が等しくなるように両者に加えた単位時間当たりの熱エネルギーの入力差、横軸を温度または時間とし、示差走査熱量測定において得られる曲線
- (t) TG 曲線 (TG curve)
縦軸を質量、横軸を温度または時間とし、熱重量測定において得られる曲線
- (u) TMA 曲線 (TMA curve)
縦軸を変形量、横軸を温度または時間とし、熱機械分析において得られる曲線
- (v) 応力ひずみ曲線 (stress-strain curve)
縦軸を応力、横軸をひずみとし、応力ひずみ試験において得られる曲線
- (w) クリープ曲線 (creep curve)
縦軸を変形量、横軸を時間とし、クリープ試験において得られる曲線
- (x) 応力緩和曲線 (stress relaxation curve)
縦軸を応力、横軸を時間とし、応力緩和試験において得られる曲線
- (y) DMA 曲線 (DMA curve)
縦軸を複素弾性率、横軸を温度または時間とし、動的粘弾性測定において得られる曲線
- (z) ベースライン (baseline)
試料に変化を生じない温度または時間領域の TG 曲線、DTA 曲線、DSC 曲線及び TMA 曲線
なお、DSC による比熱容量測定においては、昇温前後の等温時の定常状態の曲線を指す
- (aa) ピーク (peak)
DTA 曲線または DSC 曲線において、曲線がベースラインから離れて、再度ベースラインに戻るまでの部分
- (ab) 補外開始温度 (extrapolated onset temperature)
加熱 (冷却) 測定においては低温 (高温) 側のベースラインを高温 (低温) 側へ延長した直線と、ピークの低温 (高温) 側の曲線に勾配が最大となる点で引いた接線の交点の温度
- (ac) 中点温度 (mid-point temperature)
物理量の変化が 50 % に達する温度
- (ad) ピーク温度 (peak temperature)
ピークの頂点の温度
- (ae) 補外終了温度 (extrapolated end temperature)
加熱 (冷却) 測定においては高温 (低温) 側のベースラインを低温 (高温) 側へ延長した直線と、ピークの高温 (低温) 側の曲線に勾配が最大となる点で引いた接線の交点の温度
- (af) 転移熱量 (transition enthalpy)
転移にともない吸収または放出される熱量。同一装置を用いて測定した標準物質の熱量 [代表的には In (インジウム) の融解熱] を基準にして転移ピーク面積の比較法によって求める
- (ag) キュリー温度 (Curie temperature)

磁気的性質が強磁性から常磁性に移る転移温度

- (ah) ガラス転移温度 (glass transition temperature)
液体状態から非晶質固体 (ガラス状態) に変化する温度または非晶質固体 (ガラス状態) から液体状態に変化する温度

- (ai) 線膨張 (linear (thermal) expansion)
試料の温度が T_1 から T_2 に変化したとき、一軸方向の長さが l_1 から l_2 に変化したとすると、変化した長さ ($l_2 - l_1$) を室温または 0°C における試料の長さ (l_0) で割った値 $[(l_2 - l_1) / l_0]$

$$e = (l_2 - l_1) / l_0 \quad (1)$$

ここに、

e : 線膨張

l_0 : 室温または 0°C における試料の長さ

l_1 : 温度 T_1 の時の試料の長さ

l_2 : 温度 T_2 の時の試料の長さ

- (aj) 線膨張係数 (coefficient of linear (thermal expansion))

試料の一軸方向の長さが線膨張によって変化したとき、その比率の温度変化に対する割合 $[(dl/dT) / l_0]$ 熱膨張率、膨張係数、線膨張率ともいう (l_0 は室温または 0°C における試料の長さ)

$$\alpha = (dl/dT) / l_0 \quad (2)$$

ここに、

α : 線膨張係数

dl : 試料の長さ変化

dT : 温度変化

l_0 : 室温または 0°C における試料の長さ

- (ak) 平均線膨張係数 (mean coefficient of linear (thermal expansion))

試料の温度が T_1 から T_2 に変化したとき、一軸方向の長さが l_1 から l_2 に変化したとすると、変化した長さ ($l_2 - l_1$) を室温または 0°C における試料の長さ (l_0) 及び温度差 ($T_2 - T_1$) で割った値 $[(l_2 - l_1) / \{l_0(T_2 - T_1)\}]$ 。平均熱膨張係数、線熱膨張係数、平均線膨張率ともいう (l_0 は室温または 0°C における試料の長さ)

$$\alpha_{T_2-T_1} = (l_2 - l_1) / \{l_0(T_2 - T_1)\} \quad (3)$$

ここに、

$\alpha_{T_2-T_1}$: 平均線膨張係数

T_1 T_2 : 試料の温度

l_1 : 温度 T_1 の時の試料の長さ

l_2 : 温度 T_2 の時の試料の長さ

l_0 : 室温または 0°C における試料の長さ

- (al) 複素弾性率 (complex modulus)

試料に正弦波振動を加えた場合の複素応力振幅と複素ひずみ振幅との比

- (am) 貯蔵弾性率 (storage modulus)

複素弾性率の実数部。振動荷重に対する変形のしづらさを表す指標であり、振動周期を通じて試料に蓄積される最大エネルギーに比例する

- (an) 損失弾性率 (loss modulus)

複素弾性率の虚数部。振動の1周期の間に試料内で熱として散逸するエネルギーに比例する

- (ao) 損失係数 [損失正接 (loss factor)]

損失弾性率と貯蔵弾性率との比。振動応力に対する振動ひずみの位相の遅れを δ (デルタ) とすると、損失係数は $\tan \delta$ で表され、損失正接ともいう

- (ap) 弾性 (elasticity)

ひずみが応力に比例する性質

- (aq) 粘性 (viscosity)

ひずみ速度が応力に比例する性質

- (ar) 粘弾性 (viscoelasticity)

粘性と弾性とを合わせ持つ性質

- (as) 弾性率 (modulus of elasticity)

応力とひずみとの比であり、所定形状の材料に一定の外力を加えたとき、変形しづらさを表す指標。ヤング率、剛性率、体積弾性率などの種類がある

- (at) ヤング率 (Young's modulus)

伸び方向に荷重を加えたとき、試料に生じる応力とひずみとの比。縦弾性率ともいう

- (au) 剛性率 (rigidity)

ずれ方向の荷重を加えたとき、試料に生じる応力とひずみとの比。横弾性率ともいう

- (av) 純度の計算 (purity determination)

試料中に含まれている不純物が微量の場合、DSC によって、試料の純度をモル% またはモル分率で決定する計算

- (aw) 反応速度論解析 (determination of reaction kinetics)

熱分析結果から反応速度論に基づいて、活性化エネルギー、頻度因子などを求めるための計算

3.3 熱分析装置の構成

附属装置については記述するが、最近開発されている大型同時測定装置、例えば、TG-MS (熱分析装置-質量分析装置) などについては記述しない。旧通則の図面をすべて統一的に書き換えた。Fig.1 に熱分析装置の一般的な構成を、Fig.2 に DTA 装置の構成を、Fig.3 に入力補償 DSC 装置の構成を、Fig.4 に熱流束 DSC 装置の構成を、Fig.5 に TG 装置の構成を、Fig.6 に TG-DTA 装置の構成を、Fig.7 に TMA

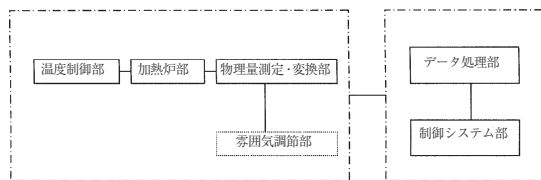


Fig. 1 熱分析装置の構成 (一例)
(Conformation of thermal analyzer, an example.)

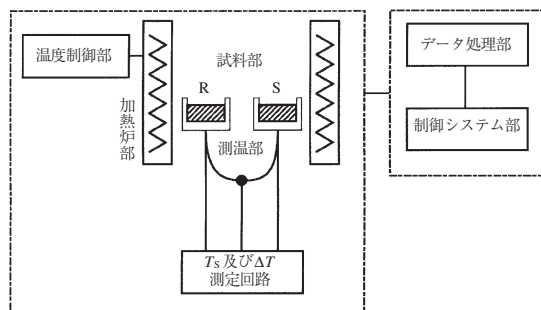


Fig. 2 DTA 装置の構成 (一例)
Conformation of DTA, an example.

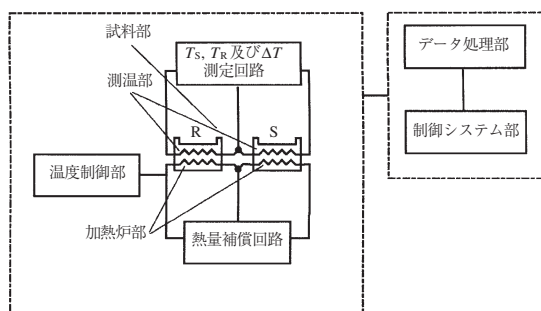


Fig. 3 入力補償DSC装置の構成 (一例)
Conformation of power compensation type DSC, an example.

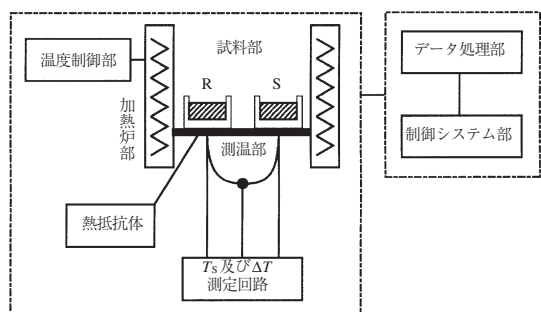


Fig. 4 熱流束DSC装置の構成 (一例)
Conformation of heat flux type DSC, an example.

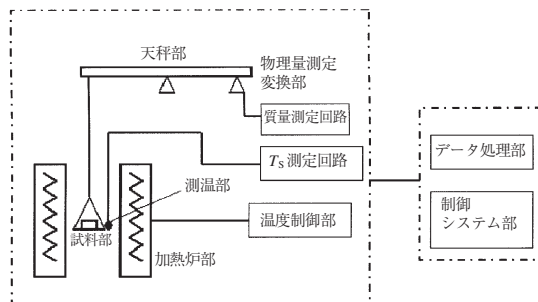


Fig. 5 TG 装置の構成 (一例)
Conformation of TG, an example.

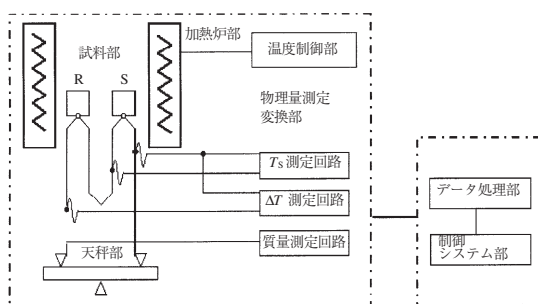


Fig. 6 TG-DTA 装置の構成 (一例)
Conformation of TG-DTA, an example.

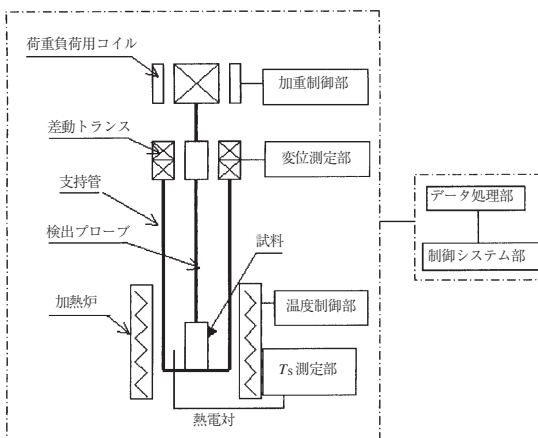


Fig. 7 TMA 装置の構成 (一例)
Conformation of TMA, an example.

装置の構成を、Fig.8にDMA装置の構成の一例を示す。

4. 本通則の特徴とこれからの課題

本通則では分析装置の発展及びデータ解析関連ソフトウェアの進歩、さらに、熱分析応用分野の拡大に対応するた

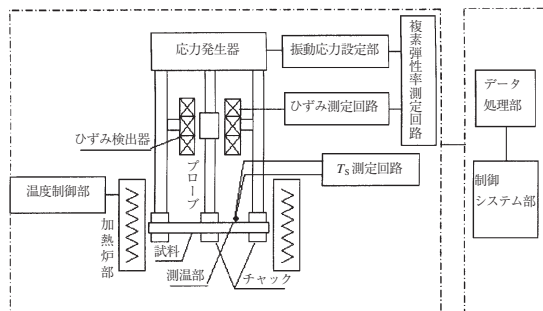


Fig.8 DMA装置の構成 (一例)
Conformation of DMA, an example.

めに必要な改定を行った。しかし、本通則も、技術の進歩とともに、すぐ古くなるという工業規格の宿命を免れることはないと考えられる。とくに、ダイナミックDSCに代表される動的測定については、あえて、本通則で取り入れず、次なる改訂にゆだねている。また、学術的観点から、重量と質量の使い方など、用語については問題視されるところがあることは承知しているが、規格はあくまでも産業及び商取引の健全な発展に寄与することを本旨とするという観点にたつて、日常に受け入れられている、使いやすさを本義としたことを付記し、問題点は次回の改定に期待するものである。なお、参照した文献を文末に示す。¹⁻¹⁰⁾

謝 辞

委員各位の熱意とご努力により、日本工業標準調査会の審議においても、本熱分析通則に十全の評価を得たことを付記するとともに、事務局を担当された日本分析機器工業会、戸野塚房男氏に感謝する。

文 献

- 1) 日本熱測定学会編, 新熱分析の基礎と応用, リアライズ社 (1989).
- 2) 神戸博太郎, 小澤丈夫編, 新版熱分析, 講談社 (1992).
- 3) 斎藤安俊, 物質科学のための熱分析の基礎, 共立出版 (1990).

- 4) 高分子の熱分析手順とデータ解析—JIS化の基礎資料, 高分子素材センター (1986).
- 5) S. Nakamura, M. Todoki, K. Namura, and H. Kanetsuna, *Thermochim. Acta* **136**, 163 (1988).
- 6) T. Hatakeyama and H. Kanetsuna, *Thermochim. Acta* **138**, 327 (1989).
- 7) T. Hatakeyama, H. Kanetsuna, and S. Ichihara, *Thermochim. Acta* **146**, 311 (1989).
- 8) S. Ichihara, S. Nakamura, M. Todoki, and H. Kanetsuna, *Thermochim. Acta* **339**, 155 (1989).
- 9) M. Momota, T. Ozawa, and K. Kanetsuna, *Thermochim. Acta* **159**, 127 (1990).
- 10) T. Takahashi, M. Serizawa, T. Okino, and T. Kaneko, *Thermochim. Acta* **147**, 387 (1989).

要 旨

日本工業規格熱分析通則, JIS K 129; 1994は制定から10年以上過ぎ、最近の熱分析装置及びソフトウェアに適合しない項目が多く認められるようになった。関連する産業界から、最近の分析機器の進歩に追従するため、通則の改定が要望されていた。今回、熱分析用語の統一を図ること、動的粘弾性測定を加えること、周辺機器の種類を増やすこと、装置構成図面をコンピューター対応の統一的な形式に改定し、かつ熱分析データの質の管理を加えるなどを、主な目的としてほぼ全面改訂を行った。改定された通則は、関係機関の審査を経て、熱分析通則JIS K 129; 2005として制定された。

髙山立子 Tatsuko Hatakeyama

リグノセルリサーチ, Lignocel Research, TEL. 0776-89-2885, FAX. 0776-89-2884, e-mail: lignocel@mx3.fctv.ne.jp,

研究テーマ: 高分子と水の相互作用

趣味: 油絵