

レポート

第31 回熱測定討論会報告

はじめに

今回は、第30 回記念熱測定討論会と次回の熱物性シンポジウムとのジョイントミーティングの2つの大きな討論会の間に開かれた通常の討論会であった。10月2、3および4日の3日間、名古屋大学工学部7号館で、3講演会場および3展示会場を使って、開催された。今回の討論会の開催についての打診があったとき、辻利秀先生（名大・工）と松井恒雄先生（名大・工）のお2人にご相談したところ宜しかろうということで、お引受けすることにした。その決断にいたるまでに検討する時間が十分に取れなかったこともあって、名古屋大学の中で行うことになった。したがって、会期は学生の試験休みの秋季休業中ということになった。会場の手配を始め、終始、このお2人の方に大変お世話になった。この場を借りて、お礼申し上げたい。また、開催の実務に当たっては、名大・工の長崎正雅、有田裕二および高橋浩のお3方にも大変お世話になった。ここに、お礼申し上げる。

1日目と2日目は3講演会場を使って討論会が行われた。3日目は2講演会場を使った。いずれも大教室を使ったので、特別講演を含めて、座席は十分に足りていた。3講演会場の場合、聞きたい講演が2つ以上の会場で同時に行われるということが起こり得るが、この点でご不満があったとすれば、3講演会場で開催するという方針を立てた私達に責任の一端がある。プログラムの編集は、稲葉章（阪大・理）、十時稔（東レリサーチセンター）および深田はるみ（阪府大・農）のお3方に、名古屋の3人（辻、松井、八田）が加わって、行われた。遠路お越しください、プログラムの編集にお骨折りいただいた方々に感謝します。

プログラムの編集に当たっては、特別講演の前も含めて、午前中に休憩を2回とり、午後には1回とることにした。休憩としては、時間が少し短かったかもしれないが、少なくとも講演時間が延長したときの調節、他会場への移動等のためには、役立ったと思う。また、3講演会場としたために、ゆとりができ、一般講演の講演時間を13分、討論時間を7分とすることができた。討論時間が十分にあって、良かったという感想を何人かの方々から漏れ伺っている。それには、座長の先生方の司会に負うところも大きい。座長の役割について一言：座長は、講演者に時間を守らせることは当然のこと、充実した討論を展開すること等、与えられ

た時間の中でいっさいの権限と責任をもっている。時間が経つにつれて、それが形骸化し形式的になっていく恐れがある。この点については、折に触れて初心を思い起こす必要があるだろう。

大きな会場を使ったこともあって、OHPプロジェクターはとくに輝度の強いものを用いた。休憩中には学会のシンボルマークを大写しにしたが、これには特に意図するところがあった訳ではなく、このプロジェクターの場合点滅を繰り返さない方がよいということと、焦点の調節を講演前にしておくためのものであった。事実、後ではICCT-96の宣伝のためのOHPを写した。OHPについて一言：第30回の討論会の総会の際に、OHPが見え難いのご注意があった。今回、その点には注意を払ったつもりであるが（例えば、「発表要領」でOHPの字を大きくする等、OHPのつくり方について注意を促した）、果たしてその効果はあったのだろうか。

全体で5特別講演が行われた。講演者には、1日目に、神本正行（電総研）とPatrick Gallagher（オハイオ州立大）の両氏、2日目に、阿竹徹（東工大・工材研）と高橋克忠（阪府大・農）の両氏、また、3日目に、横川晴美（物質工研）氏をお迎えし、それぞれ充実した情熱がほとばしるお話をしていただき大変に感謝しています。また、Gallagher先生には、過密なスケジュールの中、時間をつくってください、興味あるご講演をしていただき、ここに深く謝意を表します。その際には、新潟大・理の増田芳男先生には、大変お世話になりました。お礼申し上げます。

討論会の登録者は、全体で222名であった。一般講演の発表件数は95であった。したがって、特別講演5件を加えると、講演数はちょうど100件であった。統計資料として、各講演会場での参加者数を10時と15時に数えた。それをまとめると：

		A 会場	B 会場	C 会場
1 日目	午前	35	27	27
	午後	43	35	46
2 日目	午前	66	35	25
	午後	76	22	34
3 日目	午前	21	60	
	午後	20	32	

であった。参加者数の多い少ないに依らず、各講演会場の議論は、討論時間が十分あったこともあり、盛んであったことを申し添える。

懇親会は例年通り2日目の夜に行われた。参加者約100名を得て、名古屋大学生協の南部食堂で、立食式で行われた。松井恒雄先生の司会で進められ、まず、小沢丈夫前会長、村上幸夫現会長のご挨拶に続き、関集三先生の乾杯の音頭で始められた。その際に、小沢前会長によって、日本熱測定学会の発展に多大な貢献をされた故松本元事務局長のご冥福を祈って黙祷がとり行われた。本討論会を運営するに当たり、熱測定振興会からのご支援をいただいた。その際に、松本さんに幾度かご連絡をとったが、直接にお話できずじまいになってしまった。ここに、大変お世話になったことに感謝するとともにご冥福をお祈りします。また、関先生は震災で大変な目に遭われたにもかかわらず、ご出席くださったことに厚くお礼申し上げます。懇親会の中程では、菅宏先生の日本学士院賞受賞をお喜び申し上げ、それに応えて先生のお話があった。また、Gallagher先生のお話、また、シンボルマークの賞金の贈呈式があった。最後に、今回の筑波でのジョイントミーティングの神本実行委員長よりのご挨拶があった。

今回、名古屋での討論会の開催時期が、前に述べたような理由で少し早くなったために、ご迷惑をかけたむきがあるかもしれない。振込用紙(熱測定)がお手元に届いて、すぐに送金の手続きをしなければならなくなったということも起こった。また、要旨集をできるだけ早く皆様にお届けしたいがためであったが、その原稿の提出期限が早すぎると思われたむきがあるかもしれない。この討論会は展示会出展料によっても支えられている。ここに、参加して下さった会社に深く感謝します。それに少しでも応えようと、会期の途中で展示場の一角に休憩場所をもうけたが、はじめからそうにすべきであった。また、はじめのうち、休憩するところがなく、お困りになった方もおられると思う。いろいろと反省すべき点は、多々ある。今後、それらの点を踏まえて、熱測定学会での活動に取組むつもりであるので、足りなかった点はお許しください。

各セッションについてのご報告の取りまとめを、江間健司(東工大・理)、川路均(広大・工)、吉田博久(都立大・工)、深田はるみ(阪府大・農)、稲葉章(阪大・理)、木村隆良(近畿大・理工)および日野出洋文(東工大・工)の各氏にお願いした。これらの皆様のご協力にお礼申し上げます。最後に、学会事務局の土信田さん、山本さんには、討論会を運営するに当たって、いろいろとお世話になった。お礼申し上げます。

(名古屋大学工学部 八田一郎)

ガラス転移、ガラス状態

第1日の初めにガラス転移に関する研究が3件発表された。最初は東工大工材研の阿竹研の小池氏による発表で、2-butoxyethanolのガラス転移現象を断熱型熱量計による精密熱容量測定と新たに開発された熱容量分光法および誘電率測定法を組み合わせで測定したもので、ガラス転移現象の周波数依存性など、興味ある結果を得ている。試料の純度の影響を調べることや同時測定を試みることなどについて、討論があった。第2番は、東工大理の小国研の京免氏による発表で、不定比化合物である $\text{La}_2\text{NiO}_{4.094}$ 結晶において、過剰酸素の多い相から少ない相に過剰酸素が拡散する速度と相転移の挙動の関係を調べたものである。相分離に基づいてガラス転移(発熱)が起こること、および1次相転移(吸熱ピーク)が重なって観察されることを示した。第3番は、阪大理松尾研の石川さんによる発表で、高圧下におけるポリスチレンガラスのエネルギー・体積平面上での構造緩和経路について発表した。特に、圧力ジャンプガラスのエンタルピー緩和と体積緩和の同時測定を初めて行ったもので、興味ある結果が得られた。体積緩和量が大きくエネルギー緩和が遅いことに関連して、高分子物質を取り扱っている先生方から質問が沢山出された。発表者は3件とも若い研究者であり、質問やコメントも気軽にできるために、7分間を十分に使って活発な討論ができたのが何より楽しかった。

(埼玉大学理学部 柴崎芳夫)

ミニシンボジウム「ダイナミックDSC・ac カロリメトリー」

ACカロリメトリー(ACC)が本格的に熱測定に用いられるようになってから20年あまりがたつ。一方ダイナミックDSC(DDSC)はごく最近になって急激に普及し始めた。今回これらDDSC, ACCを主題としてミニシンボジウムが企画されたのはまさにタイムリーであると言えよう。予想通りこのミニシンボジウムではいくつかの観点から立体的に発表が行なわれ、活発な議論がなされた。

数の上からも、最も目立ったのはDDSCの特色を積極的に利用して測定を行なおうとするものである。竹之内ら(名大)によるリン脂質膜相転移の測定は10mHz オーダーの超低周波での測定が容易であることを利用したものであり、村松ら(名大)によるタンパク質熱変性の研究は従来のDSCより高いSN比を活用している。横川ら(住ベテクノリサーチ)はリバーシングとノンリバーシング成分が分離できることを用いて樹脂の相溶性や硬化挙動の評価を行った。またブレイン(TAインストルメント)は磁性体のキュリー点付近の測定で温度をステップ的に変えながら測定を行い、連続的に温度を変えた場合との結果を比較した。

一方で、DDSC, ACCを問わず、測定の可能性を広げる

試みもいくつか発表された。加藤ら（真空理工，名大）は光照射型ACカロリメータを示差型とし，測定可能な周波数の下限を拡大する可能性を示した。猿山（京都工繊大）は光照射型DDSCで熱容量の絶対値を決定する方法を紹介した。八尾ら（東工大）は熱流を時間に比例して増加するランプ型で与えることにより熱緩和法の測定の新しい可能性を示し，また超低周波AC法を用いて熱容量が相転移点付近で顕著な分散を示す実例を紹介した。

1次転移の評価はDDSC開発のひとつの主要な動機である。この1次転移に関する発表として，まず猿山は光照射型DDSCを用いた結果を報告した。江間（東工大）は動的熱測定において1次転移をする試料を表す簡単な等価回路を紹介した。

以上のような多彩な報告がにぎやかに行なわれた一方で，しいて難を言えば，なるほどDDSCでなくてはできない，と思わせるようなびつりの適用例が見あたらなかった。

（東京工業大学理学部 江間健司）

電池，熱容量，測定法・装置，特別講演-3

電池セッションでは2件の発表があり，リチウム2次電池の電極材料に関するものであった。放電過程での正極材料 LiCoO_2 からの脱リチウムに伴う構造相転移および $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ の温度変化に伴う相転移について熱測定による研究が報告された。もう一件は負極材料であるカーボンの評価についてであり，リチウム2次電池の容量が使用するカーボン材料の有機溶媒への浸漬熱によって見積ることが可能なことが報告された。

熱容量セッションでは，0.1Kから309Kにわたる温度範囲での精密熱容量測定による分子運動と相転移に関して6件の発表がなされた。先年から議論が続いているジフルオロベンゾフェノン結晶の相転移現象における記憶効果については結晶の純度との関係について議論された。この問題については相転移現象の理解を進めるものとしてより一層の詳細な検討が必要であろう。固体電解質で議論されている低励起モードに関して行われたイットリア安定化ジルコニアの低温熱容量測定の報告も興味をひいた。格子欠陥をもつ結晶の格子振動の研究の発展にも期待したい。

測定法・装置のセッションでは，近年発表の多かった動的DSCがミニシンポジウムとして独立セッションとなったため発表件数は8件となった。DSCに関しては，1000から1500K程度の高温での熱流束型DSCによる比熱容量の測定精度についての検討および共融混合系の有機試料の純度測定法に関する提案がなされた。この温度域でのDSCによる比熱容量測定精度のさらなる向上に期待したい。TGに関しては数g程度以上の大量試料についての測定法の発表およびCRTA型TG測定法に関して数値シミュレーションによ

る評価が行われた。熱量計の装置開発としては溶解熱測定用恒温壁型熱量計の改良による断熱型熱量計の開発，双子型伝導熱量計の高感度・高精度化，希薄領域での測定が可能な混合エンタルピー測定用フロー型熱量計の開発について発表がなされた。また，AE-DTAおよびX線回折の同時測定による強誘電体の相転移の研究について発表が行われた。

特別講演-3では東工大の阿竹教授による「フラーレンおよび関連物質の熱測定による研究」と題する講演が行われた。 C_{60} をはじめとするフラーレンおよびその化合物の物性についての研究状況について熱測定の立場から述べられたが，特に，試料の純度の制御などの物性研究上の基本的な事項がフラーレン結晶の物性研究でも顕在化してくることなどができた。今後，超伝導を示すアルカリ金属化合物などの興味深い物性を示す物質の研究についてもさらなる発展が期待される。

（広島大学工学部 川路 均）

熱分解，速度論，高分子，特別講演-2

特別講演-2では，オハイオ州大のPatrick K. Gallagher先生が"Applications of Thermomagnetochemistry"と題し，長年手がけられている研究を紹介された。Thermomagnetochemistryは，静磁場下での重量変化を温度の関数として測定する方法で，キュリー点の測定手段として用いられる。講演では，ニッケルやコバルトの純物質ならびに合金のキュリー点に関する研究を紹介しながら，Thermomagnetochemistryの特徴，測定上の注意，解析法などに触れられたので，普段この測定法を使わない者にも判りやすい講演であった。後半では，鉄の腐食やコバルト薄膜の酸化など実用性の高い応用が紹介された。

熱分解のセッションは初日の午後に行われ，8件の発表があった。その内6件はTG-MS法による研究で，同技法が熱分解を扱う上で欠かせない方法になってきたことを実感させられた。扱われた対象も，金属の有機バインダ，高分子，メッキ，アルミ-炭素混合物，ウッドセラミックスなど広い範囲におよび，この分野が潜在的な工業的ニーズに直結している事が想像された。さらに今回は，速度制御TG法に関する発表が他のセッションを含めて4件行われた。この技法は，来年のICTACでもワークショップの一つに取り上げられている興味深い手法である。製品管理などの実用面での有効性が強調されたが，測定方法やデータの解釈に関してさらに議論が行われるべき分野であろう。その他では，平衡水蒸気圧の測定から水和物結晶中の水の状態と脱水過程との関連を議論した発表があり，このようなデータが蓄積される事によって結晶水の状態についての理解が深まると期待される。

速度論は5件の発表であったが、2件は酸化水酸化鉄の熱分解反応（広島大、田中氏ら）と酢酸カルシウム銅水和物結晶の脱水反応（新潟大、増田氏ら）に対する試料形状の影響を、詳細に検討した発表であった。前者では試料形状によって反応の動力学的モデルが異なる事が、また後者では反応中に動力学モデルが変化する場合には、試料粒径や測定温度によってその割合が異なる事が明らかにされた。非平衡過程で起こる化学振動反応の発表では、フロー形式熱交換熱量計を用いた種々の条件下で発生する発熱量と電位差を検出し、その複雑な反応機構が整理されていた。他の2件は高分子の結晶化過程を、DSCとIRの同時測定によって解析する発表であった。ポリフッ化ビニリデンの多系結晶の形成機構を、コンフォメーション形成と結晶成長速度から検討した発表と、ポリエチレンの等温結晶化過程ではトランスコンフォメーションが結晶成長に先立って形成される事を、実験的に明らかにした発表であった。

最終日に行われた高分子のセッションは4件であったが、速度論やミニシンポジウムで行われた発表を加えると、高分子の融解現象に関する本質的な議論が、新しい測定法を加えて再び活発に行われようとしていることを感じさせるものであった。分子鎖の剛直性を系統的に変化させたポリアルキレンテレフタレート（POT）の融解挙動の圧力依存性の発表は、分子論の立場から融解、再結晶化も圧力挙動を明らかにする研究として示唆に富むものであった。また、ミニシンポジウムでの光加熱式ダイナミックDSC（京都工繊大、猿山氏）とDSC/FT-IR同時測定（都立大、吉田ら）によるポリエチレンの融解過程の研究は、高分子のブロードな融解ピークの解釈に新たな検討が加わる可能性を期待させるものである。高分子ブレンドの相図をガラス転移温度から作成する発表は、よく知られている方法であるが、得られた相図が妥当なものであるか否かを臨界指数で評価する手法を提案していて、多成分系の熱分析を行う上で新たな方向性を示した。長さの異なるフッ化炭素鎖を側鎖に持つ樹形高分子の発表では、高分子の融解、結晶化挙動がモノマーと対比して検討され、結晶化過程では主鎖と側鎖の充填が競争的に行われる結果、樹形高分子では通常とは異なる相転移挙動が観察される事が示された。特異的な自己組織化を示す高分子として、興味深い試料である。

発表13分、討論7分の時間配分によって、かなり突っ込んだ議論ができるようになり、本来の討論会の目的に合う形式になった。会場の都合などもあるが、今後の討論会で是非継続していただきたい。

（東京都立大学工学部 吉田博久）

生体、特別講演-4

生体関係では、一般講演12件（リン脂質4、多糖2、蛋白質5、植物1）とさらに阪府大 農 高橋克忠氏の特別講演があった。まず第一日目、B会場でリン脂質膜の相転移の発表から始まり、膜の多彩な現象と水との相互作用について、またリン脂質混合系について発表された。DSCに加えて、時分割X線回折の同時測定により構造との対応を見たもの、等温カロリメトリーとの整合性を求めたものなど、きれいな電子顕微鏡写真も交え議論された。膜蛋白質の活躍の足場を与える膜の性質と生物現象との関連に思いを馳せながら楽しめた。続いて遺伝資源としての植物の凍結保存を念頭に置いた低温DSC測定。穀類や果実類などまたオレタチもありさまざまな植物体や種子が測定対象であった。次のハイドロコロイド2件ではゲル-ゾル転移現象が解析された。第2日目は同じくB会場で午後には蛋白質の発表があった。蛋白質のドメイン構造の存在を示したDSC測定、抗体蛋白質の各種ドメイン断片の抗原結合能や安定性の解明、さらに、ただ一つのアミノ酸残基を11種のアミノ酸に置換して高活性を遂げたプロテアーゼの活性と構造安定性の関係についての講演が続いた。明確な生物活性を持った蛋白質の測定人口は比較的多いが、意外に聴衆が少なかったのは、おそらく、このセッションに先立って行われたA会場における高橋克忠氏の特別講演でその熱気に当たってしまい、B会場には余波すら来なかったからであろうか。しかし、少人数の雰囲気も悪くはない。例年にも増して充実感のあった討論会は十分な討論時間を確保されたための余裕からくるものであったと思う。

高橋克忠氏の特別講演では、普段見られないほど大変にリラックスされた様子で持論を熱弁された。微生物増殖系を対象として独自の的方法論に基づいた解析をされているが、単一微生物から食品や土壌という複合系に至り、環境問題にまで踏み込んで広く適用できることを示された。氏は蛋白質などの生体高分子が本来の専門であり、常に、微生物はほんの遊びであると豪語されているが、いまやその遊びが氏の独壇場を与えてしまっている。ここに氏の好奇心の旺盛さの一端が如実に示されている。生物細胞カロリメトリーの歴史から語られたいまだ夢多き氏の「高橋節」は若い方々にとって教育的であったと信じる。

（大阪府立大学農学部 深田はるみ）

表面・界面、相転移

討論会初日の午前、しかも9時10分からC会場では「表面・界面」のセッションが始まった。5件の発表があり、内訳は細孔径分布測定に関するもの2件、吸着熱測定1件、吸着単分子膜の熱容量測定2件であった。最近数年間のこのセッションの状況を見ると、ある年は単に「界面」として

(94年, 6件), べつの年には「表面」として(92年, 4件), あるいは「吸着」として(90年, 3件), 細々と続いている様子がわかる。91年はミニシンポジウムとして「溶液および界面の熱力学」に含めてもらうが, 93年には関連するセッションそのものがないという状態であった。そんな中, 最も恐れていたのは発表後の質問もなく, ひっそりとした討論風景であった。今回は昨年と違って, 討論時間7分という余裕のあるプログラムであったのも逆に心配の種であった。しかし, 最初の発表でその心配はなくなった。総じて討論は活発で, 昨年まで討論時間が少なくて遠慮していた学生諸君であろうか, 時に厳しい質問を浴びせていたのは印象的であった。どこが新しいのか? どこが興味深いのか? という類の質問が出るようになったのには頼もしい限りであった。個人的には, 「表面・界面」は熱測定がこれからますます進出すべき分野と思うのだが, 今後の動向に期待したい。

これと対照的なのが「相転移」のセッションであった。2日目と3日目のB会場で, いずれも午前中に合計10件の発表があった。うち半数(2日目)は断熱型熱量計を用いた熱容量測定によるもので, 2日目にはいわば常連グループによる発表が続いた。プログラム作成上の都合で, 相転移を有するものを扱いながら別に設けられた「熱容量」や「高温熱測定」のセッションに回されたものもある。それも含めて, 「断熱型」は依然として強いという印象はある。しかし, 相転移という現象を扱うため当然といえば当然なのだが, 昔のように熱測定プロパーの仕事はどんどん減っている。その分, 熱測定が手抜きになっていなければよいが, と案じられるものも正直なところ幾つかあった。また, 相転移を調べるために熱測定以外にX線回折, NMR, 誘電率などとさまざまな手法が適用されるのであるが, 研究全体において熱測定が果たした役割があまり明確でないものもあった。熱測定が主導権を握る仕事为数少なくなっていくのは「相転移」の分野では仕方のないことなのであろうか。

(大阪大学理学部 稲葉 章)

溶液, 包接化合物

今討論会の両セッションの特徴はなんといっても討論が非常に盛り上がったことである。相当鋭い質問とコメントを頂き, 若い発表者が舞い上がってしまい, 会場全体で討論している場面も見られるほど熱のこもった議論が筆者の担当した両セッションおよびその他の講演で見られた。

まず溶液のセッションは5件の発表が行なわれ, 中山等(横浜国大・工)が「過冷却温度と混合熱測定による疎水性水和状態の考察」の題で講演され, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ および THF 水溶液の疎水性水和による水のネットワーク構造の研究で, 濃度ゆらぎの問題を熱量計により定量的に評価された。ま

た荒殿ら(九大・理)は恒温滴定型熱量計により界面活性剤のミセル形成の熱力学量について2件の報告を行なった。この方向への熱量測定による応用は日本では少なく, その特徴を利用した今後の発展が期待される。木村ら(近畿大・理工)は「ジクロロベンゼン, ジフルオロベンゼン + FAMSO, + DMSO 系の混合熱」の題で講演し, 系統的に調べた47の溶媒との二成分系の熱力学的性質より芳香族の特徴とその特異性を明らかにし, この系の相互作用の特徴を報告した。村上ら(大阪市大・理)は「同位体効果: 重水あるいは水 + ジメチルホルムアミド系の熱力学的性質」の題で講演され, 過剰エンタルピー, 過剰熱容量, 過剰体積, 圧縮率などから軽水と重水の過剰熱力学量の僅かの差を精密に決定し, 軽水と重水の異種および同種の水素結合の強さの違いより, その濃度依存性の違いを総合的に検討された。

包接化合物のセッションでは生体関連物質のシクロデキストリンおよびコール酸の報告が4件なされ, これらの化合物への興味の高さを示すものと考えられる。岸等(理学電気)はCRTA TGとX線構造解析結果よりシクロデキストリン中の結晶水の状態についてのアサインが可能であると報告した。また高木ら(近畿大・理工)によりコール酸の包接化合物について2件の発表が行なわれた。TG-DTA/MS, DSC, IR, 粉末X線回折等の結果から, 包接化合物からゲスト分子の脱離する過程の機構およびエンタルピーが定量的に報告された。またゲスト分子の脱離後, 安定相への転移に伴うエンタルピー変化が報告された。さらにコール酸包接化合物, コール酸結晶, ゲスト分子が脱離したホストコール酸の溶解エンタルピーの測定から包接エンタルピー, ホストコール酸の生成エンタルピーなどが決定され, ホスト-ゲスト間の相互作用の強さが定量的に報告された。芝上等(物質研)はフルオロベンジルアルコールとコール酸包接化合物のダイナミックTG測定とX線回折から吸着および包接しているゲスト分子の脱離を分離, アサインしたことを報告した。再結晶法による試料精製などの状態を調べるためにも有効な手段となると考えられる。

この討論会では非常に活気がある討論が終日行なわれた。通常非常に面白いところまで討論が盛り上がったところで, 後のスケジュールを気かけながら座長の責任で途中で止めなくてはならぬすっきりしない事も多いが各セッション間に時間の余裕を持たせて頂くなどのきめこまかなプログラム委員のオーガナイズのアイデアが至るところで見られ, 成功裏に運営された。次回のこのような雰囲気で行なわれることを期待したい。

(近畿大学理工学部 木村隆良)

特別講演-1, 特別講演-5, ミニシンポジウム「高温熱測定」

1日目の11時から特別講演-1として『エネルギー材料と熱測定』と題し、電子技術総合研究所の神本正行氏による講演があった。エネルギー関連材料の各種熱測定による評価に関する講演で、測定された熱挙動の解析と速度論的解説が必要であると指摘された。エネルギー材料の具体例として、まず蓄熱材料を取り上げ、熱伝達率の高い材料が有効であると紹介された。高密度ポリエチレンはそれ自体熱伝達率が低いので共存性のよう熱媒体を選択する必要がある、エチレングリコール-ポリエチレン系の融解・凝固熱測定および潜熱・蓄熱装置(30kWh級)の蓄放熱特性の実測値をDSCにより求めた比熱容量測定より求めた計算値と比較し、良い一致を示した。宇宙用蓄熱材料であるLiF/SiC(SiCの多孔体中へLiFを含浸したもの)コンポジット材料について、DSC測定および顕微鏡観察により、熱的、機械的および化学的安定性を評価されていた。次に、現在二次電池として注目されているリチウムイオン電池に関し、安全性および信頼性において熱挙動の観察は重要であり、双子型熱量計を用いて充放電過程における電位変化と吸放熱との関係についての報告が行なわれた。酸化物高温超伝導体(YBCO)の製造プロセス解析研究にTG-DTAを用い、反応速度論的解析が行われ、界面反応律速であると結論された。また、核燃料物質の熱測定には、レーザーフラッシュ法を用いた熱拡散率の測定が有効であるが、その場合、銀ペーストを薄く付けないと間違ったデータが得られることを事例で示された。高温での熱量測定には双子型高温熱量計が有効であるが、DSCが高温においてもかなりの精度で測定可能であることを、無機塩を例にして示された。熱測定の目指す正確度は C_p で $\pm 2\%$ 、 ΔH で $\pm 1\%$ 、熱拡散率で $\pm 2\%$ 程度であるとされ、最後に今後の課題として、①測定対象の拡大、②ダイナミックDSCの応用の可能性等の測定条件の拡大、③熱力学データベースの構築を挙げられた。

3日目の11時から特別講演-5として『複合酸化物の熱力学的性質とその工学的応用』と題し、物質工学工業技術研究所の横川晴美氏による講演があった。横川氏は、熱測定学会で編集している熱力学データベースMALTおよびMALT-2の作成者でもあり、実際に熱力学データを材料開発研究に応用している経験を基に、熱力学の現状および今後の展開について講演された。まず、過去10年間で熱力学に関する論文数が3倍に伸びており、化学熱力学が本格的展開の時代になったことを示唆していると述べられた。このことは、先人の努力により熱力学データが蓄積され、またコンピューターの発達により、誰でも何処でも蛇口をひねれば水が出るように、熱力学データを利用することができるようになってきたことを、その理由に挙げられた。し

かし、熱力学関数は状態関数であり、評価の厄介さ、計算結果の解釈に困難さが伴うことを指摘されている。材料化学への応用例として、特に複合遷移金属酸化物に有効であると述べられた。複合酸化物を構成する二元系の酸化物の熱力学データはほぼ確立されており、原子価安定性と安定化エネルギーを基に相関関数を求め、反応を特徴付けることができる。元素数が多い場合でも、化学平衡計算を行い一番安定な系について化学ポテンシャル図を作成することにより考察することができる。この化学ポテンシャル図は、1983年に発表された論文で、金属(鉄)の二酸化硫黄雰囲気中での腐食研究において、酸素分圧および硫黄分圧と鉄の活量の関係から平衡相を考察することにおいて適用したのが最初であり、その後その適応について研究し、二次元および多次元の化学ポテンシャル図の有効性について検討がなされた。実際の応用例として、固体電解質燃料電池の材料開発研究における事例を挙げて講演された。La-CoO₃/YSZ系(LaCoO₃/CoO/La₂Zr₂O₇/YSZ)におけるLaの反応経路を化学ポテンシャル図より考察し、Laが化学ポテンシャルの低い方に拡散していることで実験事実を説明できるとしている。さらに、材料開発における熱力学の応用として、まず原料の化学的安定性を考察することができ、続いてプロセスングにおいてもEVD、CVD、プラズマCVD等の条件決定に役立てることができると紹介されている。今後の展望として①化学熱力学の本格的応用の基盤整備、②熱力学データベースのさらなる拡大、③熱力学の応用事例の拡大、④速度論と平衡論の統合を挙げられている。講演終了後、活発な質疑応答が昼休みの時間まで延長して行なわれ、界面・粒界反応および拡散への応用の問題等が議論された。また、切実な問題として、現在の熱力学データを算出する研究室・研究者の減少が取り上げられたが、熱測定学会でもこの問題に関し検討を行なわなければならないと実感した。

3日目のA会場で、「高温熱測定」と題し特別講演を挟んで午前6件、午後8件のミニシンポジウム発表が行なわれた。

「Gd-La合金の蒸気圧測定」では、核燃料サイクルで現在用いられている湿式再処理法より経済的でコンパクトと言われている乾式再処理法(高温冶金法)の基礎的研究として希土類の分離に不可欠な蒸気圧を測定し熱力学量を算出した。Gd-Laを模擬合金として取り上げ、タングステン製クッセンセルおよび飛行時間型高温質量分析計を用いて測定した。その結果、Gd-La間には斥力が働き、Gd_{0.55}La_{0.45}が熱力学的に一番安定であることがわかった。「雰囲気制御型高温質量分析計による核燃料炉固体増殖材への蒸発へのスニープガス化学効果の研究」では、核融合ブランケットからのトリチウムの回収においてスニープガス中の水素によりLiの損失が問題とが、増殖材として有望視されている

Li₄SiO₄およびLiAlO₂にD₂またはD₂Oを導入しその蒸気圧特性を研究した。白金製Knudsenセルを導入ガス添加条件下で平衡蒸気圧を測定できるように改良し、Li₄SiO₄では、酸素の非化学量論性の平衡への関与が示唆され、さらに実際の作業条件が検討された。「CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系ペリドタイトの融解熱測定」では、上部マントル岩石(ペリドタイト)をCaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系で単純化し、高圧実験より得られている1.1 GPa, 3 GPa, 4 GPaにおける各組成の試料をPtカプセルに詰め、1400~1800℃に設定した高温熱量計中に落下させ、まず1気圧での融解熱を求め、圧力補正から高圧下融解熱を算出した。「CaF₂起電力法による液体Al-Mg合金の」では、工業的に重要であるAl-Mg合金に関する熱力学量をこれまでに報告のない螢石固体電解質によるフッ素濃淡電池を用いた起電力法により算出した。合金液体が攪拌できるなどの装置の改良を行い、研究者により値が大きく異なる従来の溶融塩起電力に比べて信頼性の高いデータが得られた。「LiMn₂O_{4-x}の酸素不定比領域と活動度の算出」では、リチウム二次電池の正極材料として注目されているリチウムスピネル酸化物LiMn₂O₄の酸素不定比を酸素分圧を制御した雰囲気下で熱天秤を用いた重量測定から求め、固溶体生成に伴う活動度をGibbs-Duhem式より算出した。「Mo₆S_{8-y}クラスターの生成熱測定」では、シェブレル相と呼ばれる三元系クラスター化合物の骨格構造をなすMo₆S_{8-y} (7.8 < 8-y < 8.0)の燃焼熱を双子伝導型カロリメーターにより測定し、さらに燃焼後の気体のSO₂/SO₃比を分析することにより、生成熱を求め、中間組成Mo₆S_{7.9}がこの系で最も不安定であることがわかった。「(Cr_{1-x}Fe_x)₃Te₄ (x=0-0.1)の高温熱量測定」では、Cr₃Te₄へのFeの固溶限界をX線回折および磁気測定からx=0.08と決定し、二重断熱型熱量計を用いた熱量測定からクロム原子および空孔の規則-不規則転移に基づく熱異常を観察し、鉄の添加効果および統計熱力学的考察を行なった。「HfO_x (x=0-0.22)の高温熱量測定」では、二重断熱型走査熱量計を用いて広い範囲でハフ

ニウム酸素固溶体の高温熱容量測定を行い、規則-不規則転移に基づく転移エンタルピーを再評価し、酸素配置選択性を考慮したモデルから転移エンタルピーの組成依存性を説明した。「V-Cr-Ti系合金の熱容量測定(その1)」では、核融合炉第一壁の候補材であるバナジウム合金の熱容量測定をDSCを用いて行い、機械的性質との相関関係は見出すことができなかったが、熱的安定性への寄与はTiよりCrのほうが大きいと結論した。「ウラン-パラジウム系合金の高温熱容量測定」では、熱力学的に安定で核燃料再処理過程で不溶解残渣として問題となるMM₃で示される貴金属合金に関し、直接加熱パルス型熱量計を用いて測定し、合金の安定性を熱力学的観点から証明した。「TiO₂-RuO₂系固溶体の熱特性」では、HIPにより合成した緻密な焼結体を用いてDSCにより熱容量測定およびレーザーフラッシュ法により熱拡散率を測定した。TiO₂およびRuO₂の値は文献値と良い一致を示し、今回初めて測定したRuO₂の熱伝導率は高温で異常を示し、固溶体系ではバンド計算の結果と一致した。「LiCl-KCl共晶塩/LaCl₃疑似二元系の熱分析」では、軽水炉の使用済核燃料の再処理に用いられる溶融塩に関する研究として、DTAおよび目視法によりLiCl-KCl共晶塩/LaCl₃疑似二元系状態図を作成し、EMF測定から固相温度、液相温度とLa濃度の関係を求めた。「Ti-Al-O系の界面反応の熱力学的解析」では、多成分系の材料開発で問題となる界面反応の解析および反応経路の予測が化学ポテンシャル図の計算を熱力学データベースMALT2と結び付けることにより合理的にできることを実験例を挙げて示した。「界面・粒界での化学挙動に対する熱力学的考察」では、午前の特別講演に関連し、フロンティアセラミックスの界面・局所組成の変動メカニズム、物質移動過程を検討し、実際の粒界・界面反応での組成分布を求めるための化学ポテンシャル図等の熱力学的考察からモデルを構築する方法について述べた。

(東京工業大学工学部 日野出洋文)

第31 回熱測定討論会要旨集頒布のお知らせ

第31 回熱測定討論会の要旨集は残部が若干あります。税・送料込みで3,500円です。ご希望の方は、FAX または書面にて下記を明記の上、事務局までお申し込み下さい。現品に請求書を添えてご送付いたします。

- ①「第31 回熱測定討論会要旨集希望」、② 氏名、③ 連絡先名称・所属、④ 連絡先住所、⑤ TEL、⑥ FAX

日本熱測定学会事務局：〒113 東京都文京区本郷4-1-4 コスモス本郷ビル8F FAX. 03-3815-8529