

熱分析の一断面

神戸 博太郎*

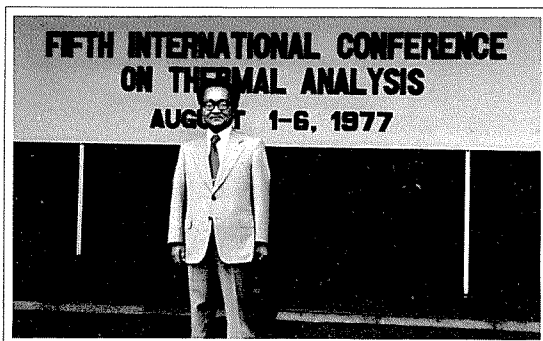
はじめに

ロバート・マッケンジーは典型的なジェントルマンである。スコットランドの北の端に生れ、エジンバラ大学を出て、現在は北海に面した港町のアバディーンのマッコーレイ土壤研究所の部長である。私とICTAとのきずなは1968年マッケンジーとの交渉から始まった。

その話に入る前に、私と熱分析との出会いから始めることにしよう。いやその前に熱分析の起源について述べる必要がある。

“熱分析”の始まり

熱分析という語を始めて使ったのは、タンマンであるとマッケンジー¹⁾が書いている。タンマンはゲッチンゲン大学の無機化学の教授で、金相学に関して多くの研究がある。また高圧の実験を行い、氷の変態を発見したことで知られている。マッケンジーが引用しているタンマンの論文²⁾は、1905年にタンマンが編集していた無機及び一般化学雑誌に彼が寄稿したものであるが、冷却曲線を解析すれば、化学分析を行わなくても、合金の組成が決定できるという内容である。こ



の論文は表題にすでに thermische Analyse という語が用いられており、文章の冒頭から「thermische Analyse は……に使えることはよく知られている。」と書き出されている。この表題からすると、この語がこの論文で

始めて使われたとするマッケンジーの考証は疑問があるが、タンマン自身が使い出したというのは確かかもしれない。示差熱分析を始めて行なったといわれるバリー大学のルシャトリエにしても、また基準物質と試料との温度差を示差熱電対に使って始めて測定したというロンドンの造幣局のロバーツ・オーステンも熱分析という語を顕わに使ってはいないようである。したがって20世紀の初頭にタンマンが使い出して、それが英語で thermal analysis となり、仏語で analyse thermique となって今日に至ったのであろう。

ただし、タンマンは化学分析の代りに熱分析を行ったのであり、現在の熱分析の概念よりは狭い意味に用いている。これに比べると、ルシャトリエが粘土の複雑な転移や反応に示差熱分析を使ったのは、まさに現在の熱分析と同じ態度である。

1915年に“熱天秤について”という論文を東北大学紀要に英文で発表された本多光太郎先生は、1910年頃タンマンの教室に留学しておられた。茅誠司先生³⁾が本多先生を回顧して語られたところでは、タンマンの研究室で本多先生は、磁気天秤、熱膨脹計、熱天秤などを使って物理学的な方法を始めて冶金学に応用され、タンマン教授もこれらの装置を製作することを支持されたそうである。熱天秤は、ゲッチンゲン時代にすでに作られていたのかもしれない。そして現在の広い意味での熱分析は、化学者であるタンマンの許で、物理学者である本多先生によってその第一歩を踏み出したというべきであろう。

熱天秤は、化学の研究には大いに役立ったが、物理学の研究手段としてはあまり大きく発展しなかった。一昨年仙台を訪れて本多先生の業績を調査して帰った英国分析化学会の熱分析グループの幹事をしているシリル・キーチ博士が、本多先生には熱天秤の論文が一報しかないといっていたことももっともなわけである。しかし、本多先生の流れをくみ、斉藤平吉先生、小林松助先生など熱天秤を駆使して多くの論文を発表された方々の業績が、今日のわが国の熱分析発展の大きな基盤となっていることを忘れてはならない。

*ICTA前会長 東京大学宇宙航空研究所教授

熱分析という語の始まり

ところで、“熱分析”という日本語はいつ頃から使われたのであろうか。斉藤先生⁴⁾は“熱天秤分析”という言葉を使っておられ、東北大学の流れを汲む人との間ではこの語の方が普通だったのかもしれない。

一方、東京大学の工学部分析化学教室で、宗宮尚行先生⁵⁾が熱の発生を測定する分析法を考案された。この方法は“温度滴定(thermometric titration)”と名付けられたが、ICTAの示した熱分析の定義⁶⁾からは外れている。現在の熱分析は、熱を利用した化学分析法ではないのである。

終戦後、日本の化学が再建されつつあった過程に、熱分析に関しても、いくつかの優れた解説が出された。その中で、1956年に丸善より刊行された日本化学会の実験化学講座で、早大の大坪先生⁷⁾は示差熱分析を書かれ、阪大の千原教授⁸⁾は示差熱解析を書いておられる。“熱解析”という語は、関集三先生を始めとする大阪大学の人々が使っておられた語で、現在のICTA定義からすれば、“熱分析”よりは適しているように思う。しかし、一方で示差熱分析という語は、かなり以前から定着しており、次第にこちらの方に統一されてしまった。現在では、熱分析、示差熱分析という語が、日本熱測定学会の用語委員会により統一された語として提案され、学会の承認の下に一般に使われている。

ついでに熱天秤を用いる熱分析は、重量の変化を伴う現象の解析に用いられるもので、熱重量測定(thermogravimetry, TG)というのが、ICTAの用語に基づく日本熱測定学会の制定した用語である。斉藤先生に始まる熱天秤分析、あるいはアメリカおよび日本の高分子研究者の間で広く使われている熱重量分析(thermogravimetric analysis, TGA)は、ICTAの用語としては採用されず、用いないことが勧告されている。

熱分析用語の統一

さて、熱分析の始まりからいきなり用語の話になってしまったが、ここまでくるとは多少の曲折があった。1965年、スコットランドのアバジーンでロバート・マッケンジーが第1回の国際熱分析会議(ICTA)を開いたとき、会議の開催と同時に、熱分析の国際的活動の場として、用語、標準化、出版の三つの専門委員会が組織された。第1回のICTAには、わが国からは東京教育大学の須藤俊男先生が招かれ、早大の大塚良平教授ら数名の主として地質鉱物の専門家が出席された。ICTAの活動⁹⁾については、別に詳しく記したことがあるので、これを参照していただきたいが、ここでは用語の制定について述べよう。

熱分析用語の制定、統一は、マッケンジーのもっとも関心の強いことであつたようで、自ら委員長になり、委員会を組織した。しかしこれは彼の表現によれば“英語”による用語、命名法のためのものであるから、真に英語を理解しているブリテン人だけが委員として選ばれたのである。この委員会は、小さいグループであつたから、審議も進み、1968年の第2回ICTA(米国、マサチューセッツ州)に対して、第1回の報告書¹⁰⁾として、熱分析の定義といくつかの重要な方法の定義を勧告している。この報告がまとまった段階で、マッケンジーは、この英語案を参考にして、フランス語、ドイツ語、ロシア語、日本語、イタリア語など他の国語を目標とし、各国にそれぞれの国語による熱分析用語小委員会を作ることを要請した。わが国に対しても、須藤先生のところにもこのような要請があつた。1968年の春のことである。

須藤先生は、この要請を受けて、私に対してこの仕事をひけ受けるように勧められた、これが私とICTAとの最初のつながりである。私がお引き受けすると、直ちにマッケンジーから長文の手紙が来た。第1次勧告案の原文とともに、日本語での用語は、日本語の独特のニュアンスがあるならそれを生かしてもよく、必ずしも英語にこだわらなくてもよいとの注釈がついていた。私は“日本語による熱分析用語小委員会”を結成し、直ちに英語案の翻訳を始めた。そして、1968年の第2回ICTAに出席した折、マッケンジーが召集した各国の用語小委員会連絡会議に出席し、“私たちは英語を国語とするものではないが第2次大戦後の米国との関係から、日常用語において英語は極めて密接な言語である。科学用語においても、英語との関連において日本語を決定する必要があるから、英語案の内容についても、多くの意見がある……”という発言をした記憶がある。

ICTAの結成

1968年の第2回ICTAの折、国際会議の組織母体として、国際熱分析連合(ICTA)が作られた。各国にこれの下部組織としての、学会・グループを結成し、これらの統一目的にICTAが管理して国際活動を行なうという趣旨である。

国際会議そのものを意味するICTAと、組織の名称のICTAが同じであるのは、マッケンジーがそうしたもののだが、やはりまぎらわしく、現在ではICTAとは組織を意味し、国際会議は第何回ICTAというように表現することになっている。

新しくできたICTAの理事会(council)に、須藤先生の代りに日本代表として選ばれた私は、その後次第に

深入りして、第3回ICTA(1971)では、副会長に、第4回ICTA(1974)では会長に、そして第5回ICTA(1977)では会長として日本熱測定学会の協力の下に京都での会議の運営に与った。

また、1968年より須藤先生の代りに標準化委員会に加わり、毎年秋にロンドン近郊で開かれる会議に欠かさず出席し、ポリスチレン標準試料のガラス転移沈澱によるDTA/DSC温度標準の作成、熱機械分析(TMA)のデータ報告の仕方に関する勧告の作成については主要な役割を果たした。1974年以後は標準化委員会には小沢丈夫氏が日本の代表として出席することになった。

ICTA用語委員会

こういったICTAの活動の中で命名法の部分はやはり私にとっては重要な関心事であった。マッケンジーの用語委員会は、第3回ICTA¹¹⁾で装置と操作の用語について、第4回ICTA¹²⁾で、同時および併用測定についての勧告を行ったが、このあたりから少しゆき詰りを感じるようになった。

その理由は、私の考えでは、マッケンジー委員会の進め方が、イギリス流の合理主義に基いて、用語を決めるとき、いろいろの用語例の中から、人々が多く使っていて、信頼できると思われるものだけを選んで、ICTA用語として公認し、定着させようとする方針をとったこともあった。

その例をいくつか上げてみよう。まず熱重量測定TGである。この語は1968年の第1次報告¹⁰⁾に出てくるが、多くの方面から反対がでた。特にアメリカの高分子科学者は、TGというとガラス転移温度を意味するTgと区別し難くなるので、TGAの方がよいというのである。この反対はつい最近まで強力につづけられた。しかし、一昨年アメリカのASTMのグループを中心として、TGを使うことのアンケートをとった結果、TGを使うという人の方が、ごく僅かだが、数が多かったので、TGAに戻すという希望は却下された形になった。このことは、そもそも、英語による委員会に同じく英語を主たる言語とするアメリカ人を一人も加えず始めたマッケンジーの強情さが原因となっている。しかも鉱物学者である彼は、高分子に対する知識が不足しており、TGとTgとの区別のわずらわしさなどは意に介しなかったであろう。TGAを捨てた最大の理由は、この場合のAはアナリシスでも(化学)分析のアナリシスとは違うということである。これは理屈としては一応もっともであるが、そもそも、熱分析も、示差熱分析も、その分析は同じ意味で化学分析ではない。これらの語を認めた理由は、「これらが広く世界で使われている」というのであるが、それならアメリカの高分子科学者

のように、TGAだって広く使われているといたいのも無理はない。専門知識の不十分な状態で、一部の強硬な意見を貫くということ矛盾を生じてしまうのである。このことは後で熱機械分析TMAの場合にもう一度出てくる。

次に問題がでたのは、DSCであった。DSCはもともと、アメリカのパーキン・エルマー社が発売した装置につけられた名前である。文字通り訳せば示差走査熱量計である。だいたい、示差というのは示差熱分析と同じく計測の方法としてつけられたものであるが、熱分析に共通の操作である昇温、降温の過程を走査(scanning)と名付けたのはP.E.社が初めてである。走査とはテレビジョンなどでは普通に使われているが、元來位置的な動きを意味している。P.E.社は赤外線分光計のメーカーとしての伝統をもち、赤外線吸収スペクトルの波長(あるいは波数)の変化をさせる操作を走査と呼ぶことから、温度の変化も同じく走査とよんだのであろう。

1968年の第1次報告がでたとき、P.E.社のDSCはすでにかなりの数が出廻っており、ICTAの委員会もこれを方法の一般名称として認知したものと思われる。しかし一方で、P.E.社のDSCに先立って、同じく低温度範囲(～500℃)で、少量の試料の測定に用いるDTAを市場に出していたデュボン社は、DSCに対抗せざるをえなかった。デュボン社はそこで一時は自ら高圧用DSCと名付けた装置を出したこともあるが、これはうまくいかず、その後は自分達のDTAは、P.E.社のDSCと本質的に同じ測定を行うのであるという主張をとり始めた。この主張の細部は、わが国でも議論したことがあるが、省略することにして、要するに原理としてはやはり両者は違うものというべきである。熱量の定量測定という意味ではデュボン社の装置も十分に価値があり、これを定量DTAと呼ぶことにしようというのが、マッケンジー委員会の結論である(第2次報告¹¹⁾1971)。

ところが、一方でフランスから意見が出た。P.E.社のDSCは熱入力(Power)のバランスをとる方法であるが、フランスのカルヴェの考案に基づきセタラム社から出されたDSCは熱流(heat-flux)のバランスをとる方法であり、本来のDSCと区別すべきであるから、これをanalyse calorimetrique differentielleと呼ぼうという提案である。これについては、用語委員会はあまりすっきりした結論を出さず、第3次報告では定量DTAの中に含めようとしたが、これも無理なことが判り、第4次報告⁶⁾(1977)ではDSCに、power compensation DSCと、heat flux DSCの二つの様式があると註記するにとどめている。こういった多分に妥協的な態度をとるのもこの委員会の特徴である。

第三の例として、熱機械分析を上げよう。力学的性質を利用する熱分析の方法は、1960年代まではあまり広く行われておらず、1965年頃にデュボン社およびP.E.社の装置にthermomechanical analyzerという名で、付属装置として市販されるようになったのが、最初であろう。これらの装置は、一定の負荷の下に試料の変形を温度を上昇させながら測定記録するもので、それまでにあった軟化点測定法を自動化したものといえる。これらはthermomechanical analysis、TMAと呼ばれた。これを熱機械分析と記したのは私である。熱力学分析といたいところだが、thermodynamicsとの混同を避けるため、熱機械分析と呼ぶことにしたのである。thermomechanicalという表現は、ゴム状弾性体の弾性率の温度変化を示すためにフローリーなどによっても使われている。これもTMAの一種には違いない。ただし、TMAのは、TGAの場合と同じく、化学分析を意味しない。したがってTMAを使うとすれば、TGAを主張する人との要求も容れねばならず、TMAが定着する前に新しい用語を制定する必要があった。

しかし、ICTAの用語委員会は、例によって高分子研究に対する理解が薄く、1970年頃私がこの点を指摘したにもかかわらず、TMAは熱膨脹測定と同じではないか、という程度の認識しかもたなかった。1974年の第3次報告の出る前に、私たち日本語の用語小委員会は、英語委員会に対して、力学的および電気的、光学的測定による熱分析法の用語を速に確立することを要求し、その原案を示して、一考を求めた。その頃マッケンジー委員会は、前述のやり方で、多くの新しい方法の中から、自分達が、これはと思う方法を勝手に拾い出して、一定の基準もなく並べて、認知しようとしていたのである。この案は第3次報告案の第3章としてICTAに提出されたのであるが、私たちを含め多くの反対にあい、遂に第3次報告からは削除されてしまった。

用語委員会の新しい動き

これをきっかけとしてマッケンジー委員会も少し考え方を改めることになった。先ず第一に委員会に英語国民としてアメリカ人を加えること、さらに通信委員という名目で、英語を理解できる国民の間から私を含み数名を選んだ。後者は委員会に出席を求められてはいないが、機会があれば出席できる。また書面で意見を提出できる。委員会の記録を受取る、などの点で委員会に出席したわけである。

一方、熱分析法についての系図family treeを作るという作業が始まった。今までは元の幹の名称がはっきりしないうちに、葉先の名称をきめていたのだから、これは大へんな進歩といえる。このfamily treeの原型

はキーチ博士の書いた本¹³⁾にも集録されているが、結局は1977年の第4次報告では、単なる分類表という形にとどまっている。しかし、こういう風に原理的な区分から熱分析法全般を検討したことは確かに成果があり、第4次報告は今までよりもずっとすっきりしたものとなった。

日本語小委員会の提出した考えは、当然family treeの作成に役立ち、その一部は第4次報告の中にも生きている。ただし、力学的方法による熱分析の部分は、マッケンジー委員会では最後まで結論がまとまらず、主としてこれを担当したダニエルズ博士の原案は、私によっても、委員会の中でもさんざんにたたかれた未、1976年の秋英国のサルフォードで開かれた委員会の席上で、ようやく第4次報告の案がまとまった。

すなわち、力学的特性(mechanical Characteristics)の測定に基づく熱分析に総合的な名称はつけない。熱機械分析をこの分類の一方法として認める。さらに動的力学物性(振動法による物性)に基づく熱分析法を、動的熱機械測定(dynamic thermomechanometry)と呼ぶことにする。

私はこの結論をうるための票決に加わったが、残念ながら委員長のcasting voteで敗れた。TMAを残したことは、前にのべた通り、TGAを設けたことと矛盾する。力学的熱分析を総称して熱機械測定(thermomechanometry)と呼ぼうという私の提案は採択されなかったが、その一部として動的な部分の名称としては私の案が残された。このいきさつは、昨年ICTAの折、私のメトラ賞受賞講演の中で述べ、近くThermochim Actaおよび熱測定に発表される予定である。

デュボン社は、一昨年dynamic mechanical analyzerを発表した。これはdynamic thermomechanometryを行う器械である。DMAという呼び名は商品名に由来するものであるが、DSCの場合と同じく、広く使われるおそれがある。

熱分析法は、このようにしばしば装置の名称が用語の名称に先行する。マッケンジー¹⁴⁾は、やたらに新しい名称を提案しないように警告しているが、これからもこの傾向はつづくであろう。いったん名前が広くゆきわたると、たとえ国際学会が決議したとしても、これを変更することは難しい。

おわりに

マッケンジーは、私の講演を聞いた後に、お前の主張することは判った、といていたが、なかなかの頑固者であるからそう簡単には譲らないであろう。

彼は老人に見えるが、私と同じ1920年生れである。やがて定年退職する日も近いようだが、彼によって始

められたICTAは今後どうなるだろうか、私も約10年間ICTAと共に歩んで来たが、それももう終わった。これからの熱分析の世界は、次の世代の手にある。

参 考 文 献

- (1) R.C.Mackenzie, Differential Thermal Analysis, 2vols, Academic Press, (1970), (1972), Chapter1.
- (2) G.Tammann, Z. anorg. u. allgem. Chem. 45, (1905)24
- (3) 茅誠司、真空理工ジャーナル3、(1) (1974)11
- (4) H.Saito, Thermal Analysis, (Ed. R.F.Schwenker, Jr. and P.D.Garn), Academic Press, Vol. 1, (1969)1
- (5) 宗宮尚行、熱温度測定と熱分析、(1975), P13
- (6) ICTA命名語委員会第4次報告、熱測定、近刊
- (7) 大坪義雄・加藤忠蔵、実験化学講座Ⅳ、第8章、(1956)
- (8) 千原秀昭、実験化学講座Ⅴ、第3章-2、(1956)
- (9) 神戸博太郎、熱測定2(1)、(1975)18、2(2)、(1975)52、2(3)、(1975)85
- (10) R.C.Mackenzie, Talants 16, (1969)1227
- (11) R.C.Mackenzie, Talants 19. (1972)1079, J. Therm. Anal. 4, (1972)343
- (12) R.C.Mackenzie, J. Therm. Anal. 8, (1975)197
- (13) C.J. Keatch and D. Dollimore, An Introduction to Thermogravimetry, 2nd Ed, Heyden, (1975)
- (14) R.C.Mackenzie, J. Therm. Anal. 4, (1972)215



X線回折顕微法による氷の研究

東 晃*

X-ray Diffraction Topographic Studies of Ice

Akira HIGASHI

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering
Hokkaido University, Sapporo 060

Ice is an ideal material for the X-ray diffraction topographic studies provided that it does not contain more than 10^4 cm^{-2} density of dislocations. Using natural large single crystals grown in the Mendenhall Glacier, Alaska and artificially grown crystals in the author's cold room laboratory, various studies on the structure and behavior of dislocations in ice crystals were investigated. An example of the structure of the dislocation network and mosaics surrounded by small angle boundaries is shown in Fig. 1. Burgers vector of the dislocations lying on the basal plane of ice crystal was determined as $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ from triple topographs as shown in Fig. 2.

Entrainments of dislocations in artificially grown ice crystals in our modified Brigman method were examined "in situ" with a special large Lang camera. One of the processes of growth is shown in Fig. 3. Dislocation loops of which Burgers vector is $\langle 0001 \rangle$ were found in artificially grown crystals and their growth mechanism was investigated from X-ray topographs taken with various diffracting planes as in Fig. 4(a) and (b). They were found to be interstitial type. Velocity of dislocation in the ice crystal under stress was also determined from series of topographs as in Fig. 5 taken intermittently after short period of loading. It was found that the velocity was proportional to the stress. Use of the X-ray diffraction topographs are now expanding. Studies of the grain boundary in bicrystals of ice (Fig. 6), investigations on the formation mechanism of stacking fault as seen in Fig. 2 and so on are now under way.

* 北海道大学工学部教授