

小特集—DTA 自動化40年

DTA 装置自動化を振り返って

小澤丈夫

Retrospection of DTA Automation

Takeo Ozawa

History of DTA automation, mainly in Japan, is reviewed. In 1953 - 1955, automated DTA apparatuses had been assembled in three laboratories using U.S. made devices, Japanese devices and self-made devices. These attempts to make fully automated apparatuses were followed by commercialization, which is described in the other papers in this special issue. Beside these DTA apparatuses, an early automated apparatus of heating curve method by LeChatelier and other early automated DTA are also described with some automated thermobalances.

1. はじめに

熱分析の歴史は長く、110年以上になるが、熱分析が普及したのは近々40年である。普及を実現したもっとも大きな要因は自動化と思われる。それ以前の熱分析の測定は大変な辛抱と労力を要するものであった。たとえば、示差熱分析 (DTA) 測定の場合、温度を定速で上げるための温度の測定、制御と記録の操作に一人が専念し、もう一人が温度差の測定、記録を受け持つて行われた。ここで、温度や温度差の測定が、デジタルあるいはアナログで計器に直接表示されるものを読み取るのではないことに注意いただきたい。温度測定であれば、熱電対をつないだポテンシオスタットの電圧を熱起電力に合せて、電流が流れないことを検流計で確認することで行われ、温度差測定では同じく検流計に示差熱電対をつなぐと流れる電流が、検流計の鏡の振れとなるから、これを光でこの原理で読み取ることで行われる。これらの操作と共に時間の測定も行わなければならない。しかも長時間を要する。現在の自動化された装置を使っている読者にも、この測定の大変さがご理解いただければ。このことは、DTAに限らず、熱容量測定や熱重量測定でも同様であった。そこで、測定をしようと計画した

場合は、前日から水をあまり飲まないように心がけてトイレに立つ回数を減らし、奥さんに特別に用意してもらった海苔巻きの弁当を、片手で食べながら操作するといった具合であったと聞いている。

我が国で装置の自動化が試みられたのは、1950年代であり、市販の自動化された装置が入手可能になったのは、今から約40年前である。高分子の転移、融解の挙動がモルフロジーとの関連で注目を集めるようになった時期とも重なっており、ついで、示差走査熱量測定 (入力補償DSC) も輸入、市販されるようになった。この頃から、熱分析、中でもDTAとDSCの普及が目覚しく進んだ。装置の販売台数も毎年倍々の勢いで伸びたと聞いている。いわば、熱分析の離陸期とも言える時代である。しかし、当時新入社員としてこの仕事に携わった人も定年を迎えるようになった。この時期の記録を残す最後の機会とも言えよう。このことが、本小特集を提案した理由である。この小文では、市販に先立つ自動化の状況を述べることにする。筆者がこの45年間見聞き、記憶していることを中心に調査、確認を行って以下をまとめたが、網羅的なものでなく、当然記述すべきものが落ちている可能性が有る。その意味で科学史の論文ではなく、一研究者の記憶に基づいた資料として読

んでいただきたい。

2. 初期の自動化の例

最初の熱分析は、1887年のLe Chatelierによる粘土の加熱曲線法の測定と言われている。¹⁾ 試料加熱時の温度上昇の遅れから潜熱の存在、すなわち、転移、融解、反応の検出を行うものである。この装置は自動化されていた。熱電対を検流計につなげて、熱起電力による電流を検流計の鏡の振れとして計測するが、スリットを通した光を鏡で写真乾板上に反射させる。熱起電力に応じた鏡の振れで光は写真乾板上を横に移動する（光てこの原理）。光を一定時間ごとに間欠的に照射すれば、写真乾板上に縦線として露光される。縦線の密度が高いところが昇温速度の遅れ、すなわち、転移、融解、反応を意味し、その温度は横方向の位置で与えられる。得られたチャートの一例がFig.1である。あらかじめ、融解温度が当時の精度、確度で分かっている純物質で測定して温度の校正が行われていた。当時の技術水準から考えれば、きわめて優れた装置ということができよう。

熱的に不活性な物質(基準物質)を上記の方法に導入することで、DTAが発明される。これは、1899年にRoberts-Austenによって行われた。²⁾ DTA装置でも、検流計と光てこの原理が活用されて自動化が行われている。記録すべきものは、温度の関数としての温度差である。これらはLeChatelierの場合と同様に検流計の振れと光てこの原理によって測定される。装置はFig.2のようなものであった。鏡の振れによる反射光の振れをプリズムなどを巧妙に利用することで、横軸と縦軸での振れとしている。すなわち、温度の関数として温度差がXY自動記録される。当時の技術水準に照らして考えれば、このような自動記録は見事と言うべきであろう。*このような写真を利用する記録は、第2次大戦後も使われている。ハンガリーのPaulik兄弟の発明を市販化したDTAと熱重量測定同時測定装置、Derivatographである。我が国での使用例が詳しく報告されている。³⁾

我が国の自動化の試みを挙げよう。DTAではないが、熱天秤の半自動化である。1915年に本多光太郎により熱天秤が発明される（本多式熱天秤）。⁴⁾ その10年後に熱分析データの速度論解析の歴史的な論文が鯨井恒太郎と赤平武雄に

より発表された。⁵⁾ 紙、木綿、絹など、天然高分子絶縁材料の定温熱劣化の長時間測定とその速度論解析である。定速昇温での速度論についてもこの考え方は拡張されている。^{6,7)} 二人は電気工学の専門家であったから、論文中には長時間に及ぶ温度制御の方法や回路について詳しい説明がなされている。蛇管に水銀を入れて温度変化を水銀柱の上下で検出すると共に、上方に設置された白金線と水銀表面との接触の有無で、電気炉への出力がon-off制御されている。天秤は化学天秤1台とバネ秤3台とが同時に使われ、温度制御されている。温度4点は順番に自動記録されたと書かれて

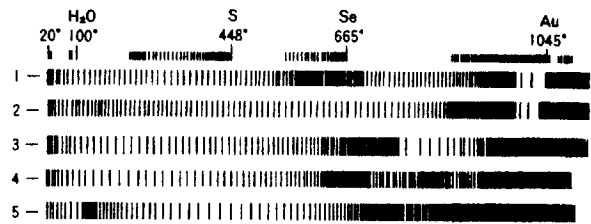
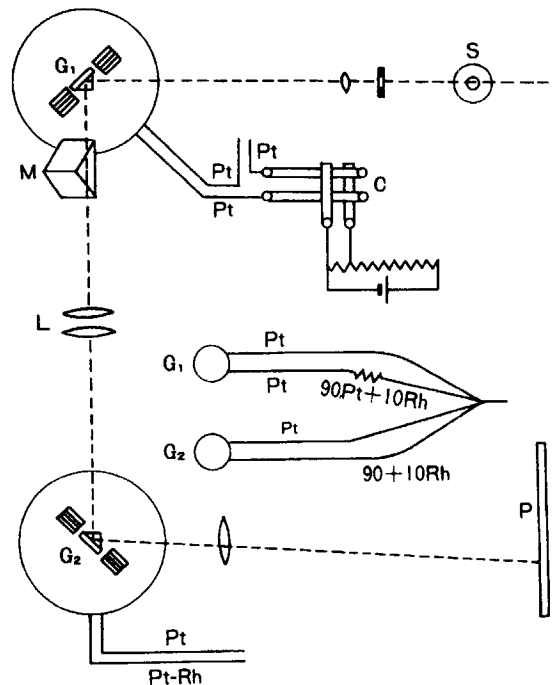


Fig.1 Typical results of heating curve method for clay minerals by Le Chatelier. The samples no. 1 - 5 are all clay minerals.



S: 光源, G₁: 温度差測定用検流計, M: プリズム, G₂: 温度測定用検流計, P: 写真乾板

Fig.2 Constitution of an early automated DTA apparatus.

*) 横河電機技術館の松本栄寿氏から紹介された単行本, V. J. Phillips, "Waveforms A History of Early Oscillography" (Adam Hilger, Bristol, 1987) によれば、検流計と写真乾板ないし印画紙とを組み合わせ、過渡現象や交流などの振動現象を記録することは盛んに試みられていたが、熱分析における応用はこれらに比べても早いほうである。詳しくは同書を参照されたい。

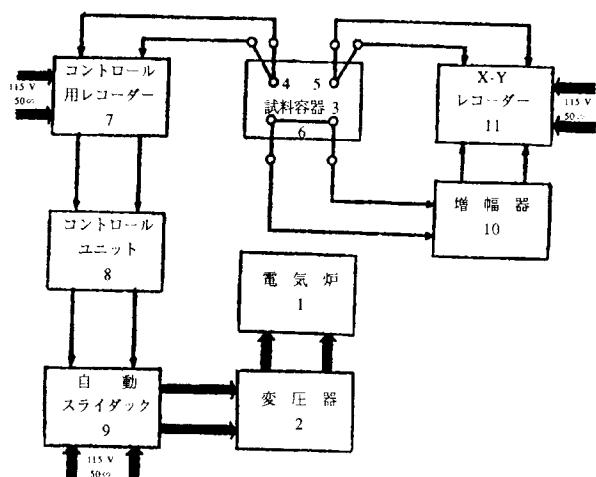


Fig.3 Block diagram of automated DTA apparatus by Otsubo and Kato.

いるが、記録計の記述はなく、残念ながら詳細は不明である。

3. 1950年代のDTA自動化

第2次大戦とその後の電子技術の発展は、熱分析装置の自動化も容易にした。たとえば、1949年に夫Robertと共に金属セッケンの研究をしていたMarjorie J. Voidが発表したDTA理論とその装置の歴史的な名著の論文⁸⁾には、自動化のために組み合わされた空気圧方式の温度制御装置、記録計などが記述されている。我が国での自動化装置の試作例としては、3例を挙げるのが妥当と思われる。

第一の自動化DTA装置は、昭和28年度の文部省輸入機械購入費補助金を使って、早稲田大学の大坪義雄と加藤忠蔵によって組み立てられた。^{9,10)} 装置本体部と電気炉以外、温度調節装置、直流増幅器、記録計は、全て米国Leeds & Northrup社製である。まだ、トランジスタは実用化されていないので、これらは全て電子管の装置である。DTA装置のブロック図をFig.3に示す。DTAでは微小の温度差を検出することが重要であり、僅かな熱的な変化を高いSN比で測定、記録されなければならない。この意味で直流増幅器がとくに重要な装置であった。ここでは、白金・白金ロジウム(10%)熱電対が使われていて、その起電力 $\pm 25 \mu V$ が ± 5 インチ(± 12.7 cm)として記録紙上に記録されていた。この装置はもっぱら固体化学の研究に使われたが、この装置で僅かな熱量の固体の小さい転移が検出されている。

これに対して、国産の装置を利用した自動化DTA装置の組み立てが1955年に行われた。筆者が大学院修士課程に進学した時、買い整えられていた温度調節装置、直流増幅器と記録計によりDTA装置を組み立てて、金属セッケンの相転移の測定を行うことが神戸博太郎(当時東京大学理工学

研究所講師)により課題として与えられた。この装置による研究報告第1報¹¹⁾には装置の詳細は記載されていないので、以下に筆者の記憶により説明する。温度調節装置は、工業用の装置であった。大電流用の大きな継電器が使われていたから、on-off制御には大きな騒音を発していた。温度のプログラム制御はカムの回転により指示温度を時間変化させて行われ、加熱速度などの温度プログラムを変える毎にカムの交換が必要であった。直流増幅器は、気象観測用に北辰電機(株)により開発されたものであり、前記の米国製増幅器に近い性能を有していた。記録計は、mVオーダの起電力6点が順番に記録されるもので、可動線輪型計器の指針をインクリボンを挟んで、上から押しつけて記録紙上に印字する形式であり、起電力の大きさが等間隔に記録されないものであった。現在の装置から見ればきわめて不便なものであるが、当時から見れば画期的な装置である。本体部は、はじめ油浴を試みたが、後に電気炉に変えた。この装置は1957年春の日本化学会年会で発表されている。

ほぼ同じ頃、大阪大学理学部でも自動化DTA装置が試作されている¹²⁾(用語の勧告が行われる以前であるから、示差熱解析と呼ばれている)。ここでは、分子性結晶の転移現象の測定を目的としており高感度化がはかられ、初めに述べたような手動式直読法の自動化が試みられた(二人の人間が掛り切りで行った作業の自動化が行われていると言えよう)。定速で温度を上げるための装置(正確には定速で熱起電力を上げている)も、微小な温度差を記録するための装置も、いずれも手作りである。当時の研究を取り巻く状況が如実に示され、研究者の情熱が伝わってくるような論文である。しかも、得られたDTA曲線は大変美しいものである。この装置は1958年3月の日本化学会の年会で発表され、その後、国内メーカー2社に自動化DTA装置の開発を働きかけたが、その時点でのメーカーの見解はいずれも時期尚早というものであったと言う。¹³⁾しかし、この後直ぐに開発、市販化が成されているから、働きかけは無駄なものではなかったであろう。

4. 熱天秤の自動化

熱天秤は主題ではないが、DTAと共に熱分析の大きな分野を占めるものであるから、簡単に触れることとする。筆者が知る限り、熱天秤の自動化はDTAよりやや遅れて始まっている。前記の鯨井と赤平の熱天秤以後の比較的早い時期の自動化熱天秤は、バネ秤である。バネの伸縮を差動トランスを用いて検出するものである。¹⁴⁾バネの振動を抑えるため、内部摩擦が比較的大きいタングステンバネが用いられた。バネの部分の温度は一定に制御されている。この時期には、温度調節装置や記録計は比較的ありふれたものとなっていた。

一方、市販装置の最初のもは、応用理化学工業(株)のものといわれており、¹⁵⁾ 筆者は1963年頃からこれを使ったことを記憶している。腐食を避けるために熔融石英で作られており、天秤の傾きがビームに取り付けられた鏡と光でこにより検出され、試料側下部に取り付けられた永久磁石にソレノイドコイルで力を加えて、ビームを水平に戻す機構である。このためにソレノイドコイルに流れる電流は、質量変化に比例する。現在の熱天秤と比較すると、炉内に大きな体積が入るため、浮力変化や対流の影響による見かけの質量変化はかなり大きなものであった。^{16,17)}

5. おわりに

1950年代から1960年代前半にかけてのDTAを中心とする熱分析装置の自動化を概観してきたが、この時期の自動化は、温度調節装置、記録計、増幅器と測定すべき変化を電気信号に変える熱電対や差動トランスのようなトランスジューサの組合せで達成されており、その発展に支えられていたと言えよう。このうち、前者は計算機に取って代わられた。このことの意義も十分に理解しておく必要があると思う。すなわち、計算機化以前の自動化では、データの収録は自動的に行われたが、データを処理して最終的に必要とされる情報を得る過程は自動化されていない。記録紙に記録されたデータを改めて物差しで読み取り、あるいは接線を引いて勾配を求め、これを電卓、後には大型計算機で処理して最終的に必要とされる情報を得ていた。測定量の微分も精度よく行えなかった。しかし、現在ではこれらが容易となり、例えば、質量変化のみでなく質量減少速度も容易に記録されている。このため、前には使いにくかった速度論解析のFriedman—小澤法が容易に使えるようになり、Kissinger—赤平—須納瀬法や小澤—Flynn—Wall法に代わろうとしている。^{18,19)} このような計算処理能力の十分な活用による新しい可能性の開拓がまだ多く残されていると思われる。ここに計算機化による新しい展開の可能性が示されていると考える。同時にブラックボックス化した計算手法の誤用に十分注意しなければならない。

なお、熱分析と熱容量測定装置の歴史について、熱分析100年の特集として4編の文献²⁰⁻²³⁾を掲載した雑誌が最近発行されたので、あわせて参考にされたい。

文 献

- 1) H. LeChatelier, *Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallogr.* **10**, 204 (1887).
- 2) W. C. Roberts-Austen, *Proc. Inst. Mech. Eng.*, p.35 (1899).

- 3) 土屋亮吉, *化学と工業* **21**[2], 83 (1968).
- 4) C. J. Keatch, *熱測定* **17**, 101 (1990).
- 5) T. Kujirai and T. Akahira, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.* **2**[21], 223 (1925).
- 6) T. Akahira, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.* **9**[163], 165 (1928).
- 7) T. Akahira, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.*, Table No.3 (1929).
- 8) M. J. Vold, *Anal. Chem.* **21**, 683 (1949).
- 9) 大坪義雄, 加藤忠蔵, *分析化学* **4**, 666 (1955).
- 10) 大坪義雄, 山口和夫, 早稲田大学理工学研究所報告 **19**, 58 (1962).
- 11) H. Kambe, T. Ozawa, M. Onoue, and S. Igarashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **35**, 18 (1962).
- 12) 菅 宏, 千原秀昭, 関 集三, *日本化学雑誌* **82**, 29 (1961).
- 13) 菅 宏, 私信.
- 14) H. Kambe and S. Igarashi, 東京大学航空研究所報告, **28**[8], 145 (1963).
- 15) 千田哲也, 私信. (応用理化学工業(株)は現存しないので、記録類が残っていない。千田哲也氏の聞き取り調査を参考とした。)
- 16) 小澤丈夫, *日本化学雑誌* **87**, 54 (1966).
- 17) 小澤丈夫, 『新版熱分析』, 神戸博太郎, 小澤丈夫編, p.22, 講談社, 東京 (1992).
- 18) T. Ozawa, *Thermochim. Acta* **203**, 159 (1992).
- 19) T. Ozawa, *J. Thermal Anal. Calori.*, (2000) (Dr. Turi 特別号掲載予定).
- 20) 故 長崎誠三, *金属* **70**[1], 4 (2000).
- 21) 米満 澄, *金属* **70**[1], 14 (2000).
- 22) 前園明一, *金属* **70**[1], 22 (2000).
- 23) 八田一郎, *金属* **70**[1], 32 (2000).

要 旨

主として、日本におけるDTAの自動化の歴史を回顧した。1953～1955年に、3個所の研究室で自動化DTA装置が組み立てられた。それぞれ、米国製装置、日本製装置および自作の装置によって組み立てている。全自動化DTA装置を作るこれらの試みの後に、DTA自動化装置の商品化が続き、それは本小特集の他の解説に記述されている。これらのDTA装置の他に、ルシャトリエによる自動化加熱曲線法装置や他の初期の自動化DTA装置が、自動化熱天秤と共に、記述されている。