

小特集—DTA 自動化40 年

市販第1号の島津自記式示差熱分析装置 DT-1A

丸田道男*, 沖野孝之**

First DTA Product in the Japanese Thermal Analysis Market

Michio Maruta* and Takayuki Okino**

In September of 1956, Shimadzu Corporation started to develop the DTA instrument under the guidance of Prof. Otsubo and Dr. Kato and this experimental instrument was installed in Waseda University as DT-1. After many improvements concerning the furnace, thermocouple arrangement, recorder and other hardware, especially the innovative methods of DTA noise reduction, Shimadzu Recording DTA Instrument, DT-1A, came firstly onto the Japanese market in 1958.

1. 市販第1号の自記式DTA装置の誕生

戦後の1950年頃から本格化した復興期には、分析機器の分野においても新しい機器¹⁾が次々に登場しつつあり、特にアメリカで発表される製品の動向が注目されていた。このような流れの中で、古くから窯業・粘土鉱物の分野で用いられていた示差熱分析法 (DTA 法) も高い性能を持つ装置の要求が高まりつつあった。この動向に注目していた早稲田大学理工学部応用化学科の大坪義雄教授は、昭和28年度文部省輸入機械購入費補助金を得て、アメリカのリーズ&ノースラップ社製プログラムコントローラ、レコーダ、直流増幅器、横型のホスキンス社製FH-305電気炉を購入し一部改造した上、自作した試料容器部と組み合わせて手作りの装置²⁾を組立て、新しいDTAの研究に腐心していた。この情報は島津製作所東京支店の営業より京都・三条工場の研究部に在籍していた遠藤文雄にもたらされた。

大坪研究室を訪問し詳しく調査した遠藤は、操作を自動化することにより物質構造を解析する新しい装置になり得

ることを直感し、「自記式示差熱分析装置」の商品化計画を上司に提出した。大坪教授の指導を仰ぎながら1956年9月から試作研究にとりかかり、当時助手であった加藤忠蔵の協力を得て、ほどなく試作機DT-1型を完成させ大坪研究室に納入することができた。これを基本に加熱炉や試料周辺の構造、記録計その他ハードウェアの改良を行ない、1958年4月、X-Yレコーダを搭載した国産初の自記式示差熱分析装置DT-1A型を発売し、世間の注目を集め、好調なスタートをきった。

2. 製品化への過程

DT-1型試作機の概観をFig.1に示す。図の左側が試料容器部と加熱炉であり、右が制御・記録部である。円形の計器は制御温度を指示し、その下には温度プログラム発信機、右中段にドラム型の記録計がある。温度としてチャート端にひげ状の線が記録される。記録計下部の装置は微小電圧増幅器であり、 μV のDTA信号が増幅される。

試料容器部の構造と材質は、DTA感度や再現性、データ

* 自宅：〒520-0867 大津市大平1-29-2

1-29-2 Ohira, Ootu 520-0867, Japan

** 株式会社島津製作所 試験計測事業部：〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1

Testing & Weighing Equipment Div., Shimadzu Corporation, 1 Nishinokyo-Kuwabara-cho, Nakagyo-ku, Kyoto 604-8511, Japan

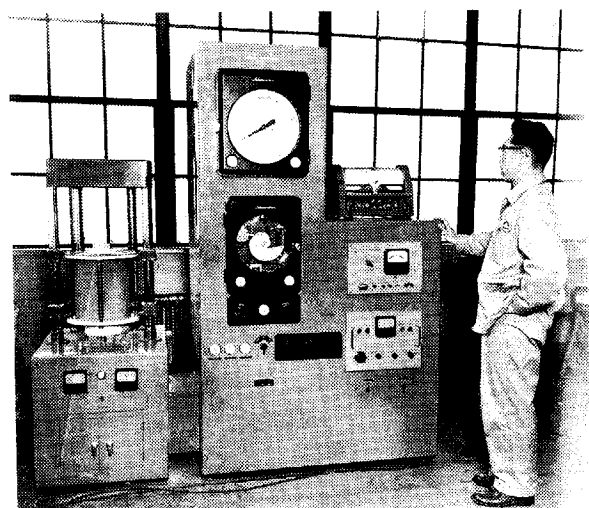


Fig.1 Outlook of DTA experimental instrument DT-1.

の安定性等に関係し測定上最も重要な部分である。Fig.2(a)は当初大坪研究室で用いられていたニッケル製の試料容器と熱電対の配置図である。基準試料と試料はA, Sの孔に直接入れられ、複熱電対²⁾が上部より挿入される。Cにはコントローラ用、Yには記録される温度用の熱電対が挿入してある。この構造では熱電対が試料に接しているので測定後の掃除がたいへんであり、また試料が入れにくい。DT-1型ではこの点が大幅に改善された。Fig.2(b)に示すように、示差熱電対が試料容器底部より挿入されており、中央にくぼみを持つ直径9 mm高さ13 mmの白金製ツボ³⁾に試料および基準物質を充填した後、熱電対との接触状態を確かめながら設定する。この構造であれば、試料重量が測定でき、測定後の試料除去が容易となり、また熱電対の汚染も防止される。これは画期的な改善点であった。

試料容器の形状・寸法は多くの実験結果に基づき決定された。1200℃までの温度領域では主として純ニッケルを用いたが、1500℃付近までの高温領域の測定にはPtRh合金を用いた。

熱電対としては、JISではPt-Pt Rh 13%が規定されており熱起電力も大きい。示差熱分析用としては国際標準に採用されているPt-Pt Rh 10%を採用し、以後島津製の熱分析装置では高温用の熱電対としてこれが伝統的に使用されている。

加熱炉はヒータ線を内側に配した内径50 mm長さ180 mmの縦型管状炉で、中心均熱部は約50 mmである。ヒータ線材として最高温度1200℃まではカンタル線、1500℃までの高温用としてはPt合金線を用いた。3層の断熱耐火材を使用し、さらに外壁内部に空気層を設けることによって、内部が1500℃という高温でも、冷却水を用いることなく炉外壁温度を低温に保つことができた。DTA信号は μV

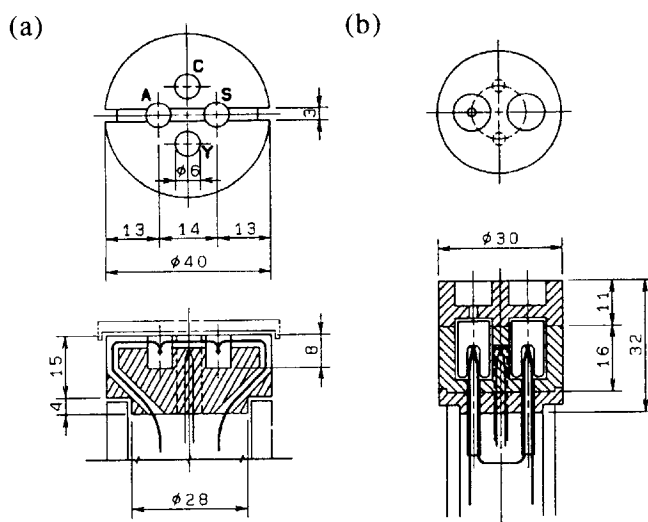


Fig.2 DTA sample holder.

(a) Sample holder and thermocouple arrangement used by Prof. Otsubo.

(b) Sample holder and thermocouple arrangement of DT-1.

オーダーの微小信号であるためノイズ対策は非常に困難であった。加熱炉に電流が供給されると熱電対に誘導電流が惹起し、計測系が影響を受ける。その対策としてヒータ線が無誘導巻きにした。これは現在の加熱炉にも採用されている。また高温では電気絶縁性が低下するのでヒータから熱電対回路へリーク電流が流れる。これがノイズの原因の一つであった。これを防止するため、白金網を加熱炉内側に張り付けシールドした。この対策は、当時の技術レベルとしては非常に高度なものであった。

温度プログラムコントローラとして、各種の制御装置が存在していたが、当社の計器工場が保有していた技術の中から信頼性の高いP・I・Dの3項動作を行う空気作動式温度調節計を採用することにした。プログラム発信機はカム板を同期モータで回転させ、カムに沿って接触針を動かして、この接触針の動きを0.2~1 kg cm⁻²の空気圧に変換して温度調節計の設定針動作弁へ送る。目標温度と測定温度の差に対して比例、積分、微分の動作を行い、ノズルフラップを組合せた復元機構によりパイロット弁を作動させ、最終的に操作端のスライダックをダイヤフラム弁で回転制御してヒータへの出力電圧を変え、プログラム通りに試料容器の温度を制御するというものである。

昇温速度は内部のギアの組合せにより0.5~20℃ min⁻¹の間で12段階に選択できる。カムの形状に不整があると温度制御が乱れるので、そのときはカムを精密ヤスリで手作業で修正するなど、調整にはかなりの熟練を要した。

測定開始時点から自動温度調節モードで運転しようとすると、5℃ min⁻¹という遅い速度においても加熱炉系の遅

れ要素が大きいため昇温曲線が蛇行し、ベースラインが波打つので、ピークとの区別がつかなくなる。そこで、良好な温度制御を得るため初期電圧を手動で印加し昇温曲線を睨みながら、約15～20分後、時期を見計らってManualからAutoに切替える。この操作はかなり緊張するものであった。失敗すると半日くらいのロスタイムを簡単に生じてしまうからである。制御理論も確立していて、理論的にはステップ応答から最適なP・I・D値が計算できるのだが、示差熱分析では測定温度範囲が広いという制御に関する要因が多いためほとんど実用にならず、現実にはオペレータの勘と経験によって、分析条件に合わせてP・I・D値を決めていた。これがオペレータの重要なノウハウの一つとなっていた。タイミング良くAutoに切替えると、きれいなDTAデータがX-Yレコーダに記録され、そのときの喜びは、またひとしおであった。

良好なデータを得るためのもう一つのノウハウは、適正なサンプリング方法である。加熱により脱水や脱炭酸が起こる場合には反応の前後で熱的特性が変わり、これがベースラインの変動となる。また、充填の仕方が悪いと融解により嵩が変化して試料温度が正しく測定できなくなったり、さらに焼結により試料が縮小して空隙が生じると、それがベースラインに影響する。発泡する試料の場合の対策、高い粘性の試料を気泡を入れずに白金セルに充填する方法、また充填密度をいつも同一にするテクニック等々、再現性と定量性を高めるため、オペレータはいつも工夫を行っていた。しかも炉の温度を室温まで下げるには長時間を要するため、1日に1～2回しか昇温できないので、測定の失敗はオペレータの悩みの種であった。これらの悩みは、電子技術の発展や高感度検出器の開発に伴う試料の微量化によって解決されるまで永年続いたのである。

3. 示差熱分析から総合的熱分析技法へ

自記式示差熱分析装置に続いて、1958年相対断熱法による連続自記式の比熱測定付加装置SH-1型を商品化し、1959年に吊下げ式の熱天秤付加装置TB-1型、1960年に差動トランスを用いた熱膨張測定付加装置DL-1型を、また負温領

域まで測定するための冷却器を持つ冷却示差熱付加装置LT-1型を開発して製品系列の拡大が図られた。「示差熱分析」装置から、試料の熱特性を総合的に解析する「熱分析」装置へと発展を遂げていくこととなった。

広く熱分析が注目されて応用範囲も広がり、分析化学会主催の機器分析講習会が定期的に開催されるようになり(春季には通産省東京工業技術試験所で分析機器取扱講習会、夏季には京都大学で分析化学会近畿支部主催の講習会等)、また日本熱測定学会のスタート点となった熱測定研究会が関教授らの呼びかけにより大阪大学理学部で開催されて活発な討論が行われた。参加した我々メーカーの人間も新鮮で大きな刺激を受け、より良い装置の開発に向けて大いに動機付けされた。昭和30年代には測定操作が自動化され、熱分析装置が急速に研究所や現場で使用されるようになり、熱分析は目を見張るような発展を遂げていった。

4. むすび

今回執筆依頼を受けた時資料は容易に収集できるものと考えたが、いざ作業を始めてみると、会社組織の変化とともに大半の資料が行方不明となり、また当時の関係者もすべて退職され、個々人の記憶もあいまいとなっていた。そこで、関係者一同が集まって古い写真や資料、データを見ながら当時の様子を語り合うという懇談会を開催して情報を集め、ようやく当時の経過を纏めることができた。懇談会の出席者は山本 明、岡 健三、福光 喬、大浦伸一、丸田道男、沖野孝之である。東京在住の遠藤文雄には、あらかじめ趣旨を記した手紙を出し、電話で話を伺った。本文中敬称を略して名前を引用させていただいた。非礼をお詫び申し上げたい。

参考資料

- 1) 島津製作所史, 1967年9月, 株式会社島津製作所発行(非売品)。
- 2) 大坪義雄, 加藤忠蔵, 分析化学 4, 666 (1955)。
- 3) 大坪義雄, 実願昭33-39428。