

鉍石鉍物の示差熱分析(I)

自記示差熱分析装置の試作とその分析例

萱木 浅彦*・島 敏史*

The Differential Thermal Analysis of Ore Minerals (I)

The Automatic Recording Apparatus of DTA and Its Analytical Data

Asahiko SUGAKI* and Hiromi SHIMA*

Abstract

To make a automatic recording DTA apparatus, PID program controller, DC amplifier, recorder, etc. were assembled. The schematic arrangement of the apparatus is shown in Fig. 7. The accuracy of the apparatus is within $\pm 5^{\circ}\text{C}$ in comparison with melting points of standard metals, such as zinc, antimony and aluminium. The DTA of the apparatus was tentatively carried out on behavior of transition, decomposition, and congruent, eutectic and solid solution melting on such sulfide minerals as cubanite, chalcocite, monoclinic pyrrhotite, stibnite, cuprobismuthite CuBiS_2 and horobetsuite BiSbS_3 . The specimen and inert material (alumina) are severally sealed in evacuated silica glass tubes which are able to insert chromel-alumel thermocouples into their bottoms.

The DTA curve (Fig. 12) of chalcocite shows large and small endothermic reactions at 105°C and 485°C which are transitions from orthorhombic to hexagonal form and from hexagonal to cubic form respectively. Cubanite (Figs. 11 and 12) is also found to transform from low temperature form to high temperature form by the DTA curve showing a distinct endothermic peak beginning at 258°C . The DTA curve (Fig. 12) of monoclinic pyrrhotite also represents a transition from monoclinic form to hexagonal form at 325°C . Both stibnite and bismuth (Fig. 13) are shown to melt congruently at temperatures of 545°C and 273°C respectively. The DTA curve (Fig. 12) of cuprobismuthite shows three endothermic reactions at 487°C , 528°C and 615°C . The first reaction represents its decomposition into wittichenite and $\text{Cu}_3\text{Bi}_5\text{S}_9$, and the second and third suggest eutectic melting of the mixture of wittichenite and $\text{Cu}_3\text{Bi}_5\text{S}_9$, corresponding to composition of cuprobismuthite. Horobetsuite is found to be a solid solution of Bi_2S_3 and Sb_2S_3 from its DTA curve (Fig. 13). The temperature of its solidus and liquidus are 670°C and 703°C respectively.

1. まえがき

鉍物の物理的性質，たとえば溶融，解離，転移などの現象を追求し，この機構を明らかにしようとする場合，古くから知られている有効な研究方法の1つに示差熱分析法がある。鉍物について従来行なわれている示差熱分析 (DTA) の多くは，たとえば粘土鉍物のように大気のみならず真空中で行なわれているが，硫化鉍物，硫酸鉍物および酸化鉍物のように空気中の加熱で容易に酸化されるものは，真空または窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガスのみならず真空中で熱分析をする必要

が生じてくる。このような条件をみたく DTA 装置に関する資料¹⁾ やその分析例²⁾³⁾⁴⁾ はさほど多くない。

DTA を行なう場合たいせつなことは温度をつねに一定の速度で上昇あるいは下降させることで，これは DTA 曲線の形や精度に影響を与える。これまでの多くの分析は手動で昇温あるいは降温が行なわれていたが，これで一定の昇温あるいは降温率を保つことは相当な熟練を要し容易でない。しかも測定者は示差熱の変化を検流計で追跡しなければならず，なかなか忙しい実験で，急激な反応の場合よく注意していなければ

* 資源工学教室

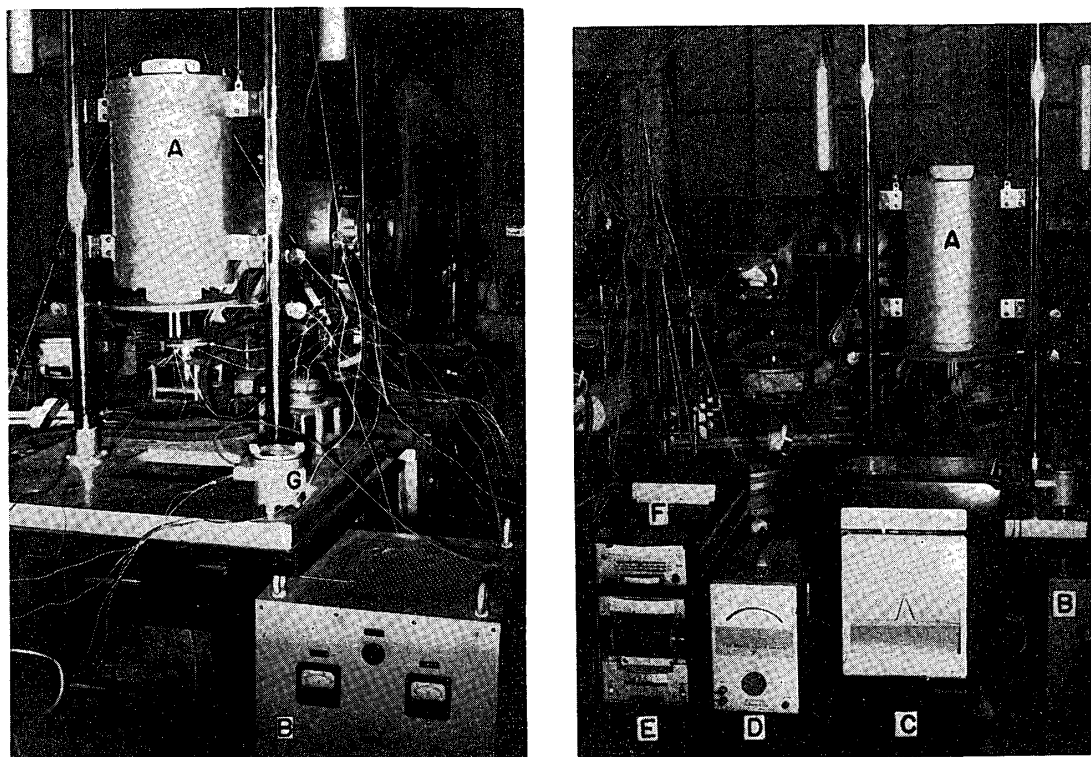


Fig. 1. The automatic recording apparatus of DTA.

- A: Electric furnace.
- B: Magnetic amplifire.
- C: Recorder.
- D: DC amplifire.
- E: Program setting.
- F: PID automatic regulator
- G: TRP
- H: Dewar vessel.

その現象の一部を見落すこともある。したがって同一測定者による同一試料の分析でも同じ実験条件がえられない場合があり、このようなときには DTA 曲線に差異を生じることがある。これらの欠点を解消し、精度を保ち、かつ能率をあげるためには、一定の昇温および降温率を保つ自動温度制御と温度および示差熱の値を自動記録させることが望ましい。とくに硫化鉍物系の状態図の研究においては固相反応が重要な部分をしめる場合がある。この相平衡実験は反応速度のおそいものがあるので、昇温率 $1\sim 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 以下の熱分析が必要になる。このような長時間にわたる DTA には自動制御、自動記録によらなければならない。本邦で最近市販されている DTA 装置のいくつかは自記式のもので将来はほとんどこの式になる公算が強い。筆者らは硫化鉍物および硫塩鉍物の相平衡に関する研究中これらの鉍物の相変化を追跡する手段として熱分析の必要に迫られ、1, 2年前より自動自記式 DTA 装置

を比較的廉価に試作し、主として硫化鉍物の DTA について装置および分析結果の検討をすすめていたが、ほぼ満足する結果をえたので、この機会に報告する。

2. DTA 装置

硫化鉍物は空气中で加熱されれば酸化してその組成変化を生じる。したがって相平衡の研究のように、その鉍物の組成変化を起させては都合の悪いような場合には、分析は前述のように真空中あるいは不活性ガスのふんい気中で行なわなければならない。

試作した装置は真空中および不活性ガス中のいずれでも実験できるものであるが、ここでは真空中の DTA について記し、不活性ガスふんい気用の装置およびその分析例については稿を改めて述べる。

2.1 電気炉

内径 6 cm, 外径 24 cm, 長さ 40 cm の縦型* 管状電気炉で、上下移動式である。発熱体としては径 1.2 mm

* 電気炉の均熱部や温度分布の点から考えれば、縦型より横型がすぐれているが、この装置を縦型にしたのは、このほうが横型に比し、試料の保持やその取換を容易にし、電気炉内での試料の位置がつかねに同じにできる利点があるからである。

のカンタル線を用い、上下両端の巻線のピッチを密にしている。電気炉の容量は 100 Volt 1.0 KW で、1,000°C までの使用に耐え、常温における抵抗は約 10 Ω である。(Fig. 2)

2.2 測温および示差熱検出部

電気炉のほぼ中央部の均熱部に位置するように作られた直立状の 3 本の磁製保護管中を導かれた熱電対 3

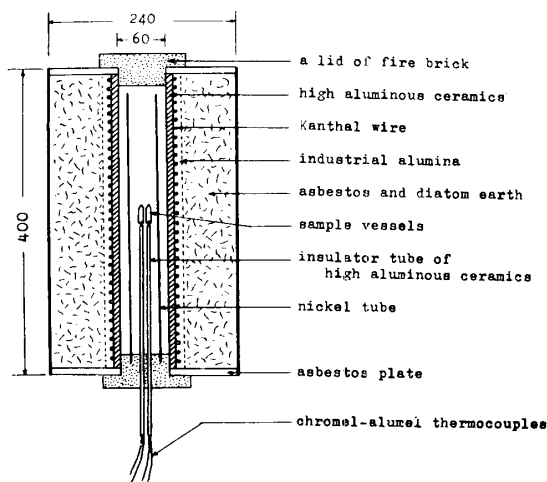


Fig. 2. Electric furnace of the DTA apparatus. Scale: Millimeter

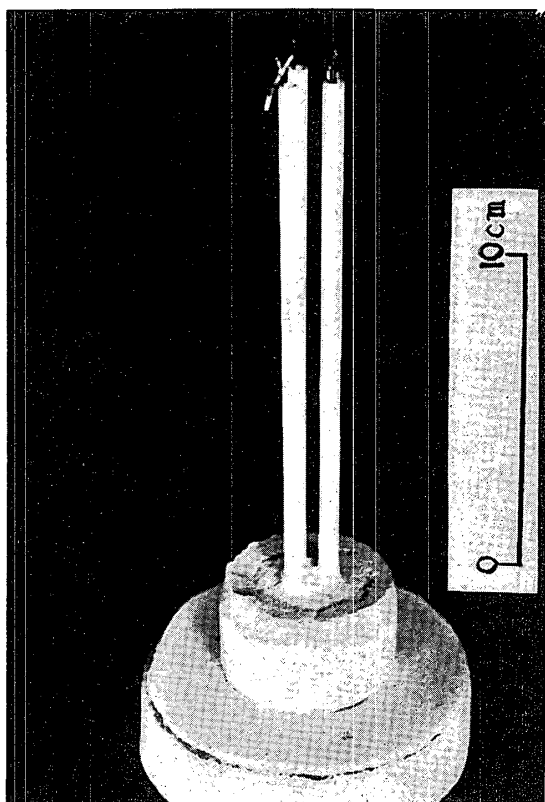


Fig. 3. Thermocouples.

対よりなる (Fig. 3). 熱電対としては径 0.65 mm のクロメル-アルメル (CA) を用いた。3 対の熱電対のうち 1 対は示差熱電対で、他の 2 対* は測温用および自動制御温度検出用の熱電対である。前者の示差熱用のものは氷点に保った魔法びんにはいり、ここで銅導線に接続されて直流増幅器、コネクションボックスを経て自記装置に導かれる。他の 2 対の熱電対は電気炉を出たところで補償導線に接続され、温度補償の熱電温度変換器 (TRP) を経て自記装置および自動制御装置にそれぞれ導かれている。均熱部にはいる熱電対の温度検出子は示差熱用 2 個、自記装置用測温子 1 個、自動制御用測温子 1 個計 4 個よりなる。このうち示差熱検出子の 1 つは分析しようとする目的の鉍物中にはいり、他の 1 つは基準物質中に位置し、また他の 2 つの測温子もこれに隣接した基準物質中に入れられた。

上記のクロメル-アルメル熱電対は酸化するので、とくに 600°C ~ 700°C 以上の高温の熱分析では白金-白金・ロジウム熱電対を使用したほうがよしいが、硫化鉍物の場合、熔融実験を除けば、600°C ~ 700°C 以下の分析が多いので、クロメル-アルメル熱電対でこと足りる場合が多い。またその熱起電力は白金-白金・ロジウムのそれより大きいので、分析の感度が高まり、それだけ試料の量が少なくてすむ。

2.3 試料容器

硫化鉍物の酸化を防ぐために試料をガラス管中に真空封入した。この封入用ガラス管としては DTA が

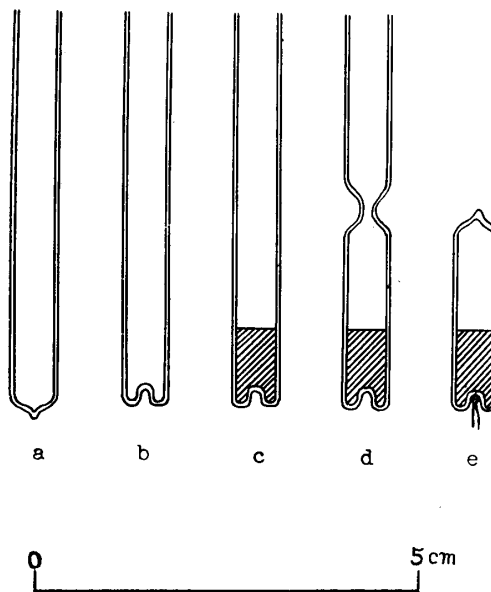


Fig. 4. Sample vessels and method of glass work.

* 最近販売されている 2 対式 sheath thermocouple を用いれば、それだけ装置は簡単になる。

600°C 以上まで行なわれる場合には内径 5 mm の透明石英管を、それ以下の温度の場合にはハリオガラス管を用いた。この封入用のガラス管は清浄化後あらかじめ一端を封じ、その部分に Fig. 4 に示すような熱電対のはいりうる径約 1.5~2.0 mm, 長さ約 3~4 mm 程度のくぼみを付けておく。ここにはいった熱電対の先端は試料とはガラスの壁を隔てているため硫化鉍物と反応することはないが、試料に生じた反応熱の伝導は悪くなる。したがってできるだけこの壁の厚さを薄くするように心がけた。このガラス管に試料を入れ、Fig. 4-d のようにその上部に細管の首を作り、真空ポンプで 10^{-3} mm Hg 程度の真空にしたあと首の部分に封じた。この封入管の長さは約 4 cm で、試料の量は鉍物の反応熱の大小によって異なるが普通 0.2~0.5 g 内外である。

基準物質としては不活性物質であるアルミナを用いたが、この場合も硫化鉍物同様ガラス管中に真空封入した。このアルミナ管は 2 本必要で、その 1 つは示差熱電対、他の 1 つは自記装置用測温熱電対および自動制御用測温熱電対の 2 本がそれぞれそう入される。

これらの封入管は Figs. 5, 6 のように測温および示差熱検出部の先端に保持せられ、できるだけ電気炉の中心に近く均熱部に入れられる。これらの測温子はほぼ正三角形の頂点に位し、その距離は封入ガラス管外

径に近い 7~9 mm 内外である。

測温部の均熱性を高めるために試料およびアルミナ管の外側を内径 4 cm, 厚さ 0.5 mm, 長さ 25 cm のステンレス板またはニッケル板で作ったパイプで囲んだ。試料と基準物質との比熱が異っている場合、室温から 100°C 前後の温度に上昇する間に DTA 曲線の基線が著しくしづれることがあり、とくに電気炉の性質によってはゆるやかな吸熱あるいは発熱に似た DTA 曲線がこの低温部で生じることさえある。これらの現象をできるだけ少なくするためにも上記のニッケルあるいはステンレス板のパイプは有効であった。

2.4 直流増幅器

示差熱電対の起電力差を自記させるためにはその値が一般に過小なため、これを自記装置に入れる前に直流増幅器をとおす必要がある。本装置に使用した直流増幅器は東亜電波工業 k. k. 製 AD-7 型電子管式検流計で、測定レンジ 0~±30 μV, 100 μV, 300 μV, 1 mV, 3 mV, 10 mV, 30 mV フルスケールの 7 レンジであるが、これに特製のコネクションボックスを接続してその中の抵抗を付加し、上記のほか 50 μV, 200 μV, 500 μV フルスケールの増幅をもできるようになっている。これまで行なった硫化鉍物に対する DTA の結果では 100 μV~300 μV フルスケール程度の増幅でじゆうぶんその目的を達しうるので、30 μV, 50 μV を使用すること

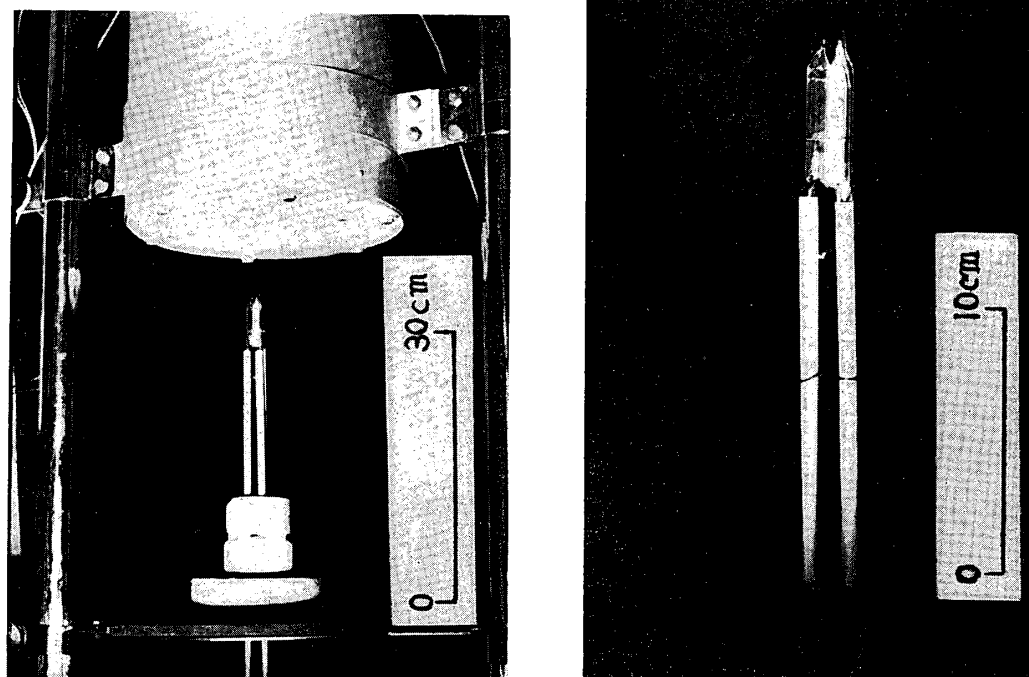


Fig. 5. Specimen and inert vessels kept on head of junctions.

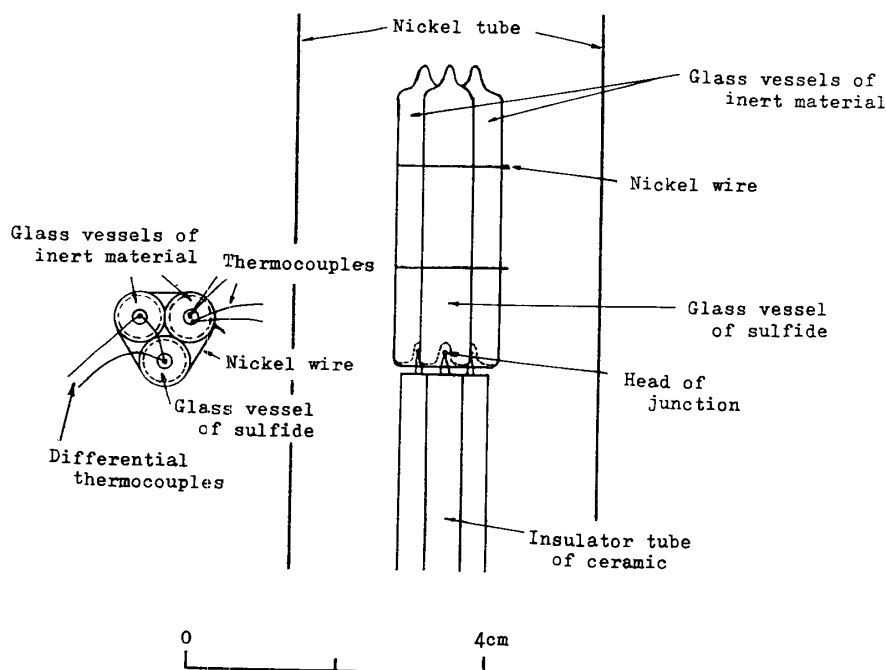


Fig. 6. Disposition of specimen and inert vessels mounted on head of the thermocouples.

は特別な場合を除きほとんどない*。

2.5 自記装置

DTA で記録させる成分は温度と示差熱起電力の 2 つである。その記録は X-Y レコーダー、2 ペン記録計および多点記録計などを用いることによって行なわれるが、このたびは試験的に多点記録計を使用してみた。その計器は横河電機製自動平衡電位差計式 6 点記録計 ER6-10 形で、6 点のうち 3 点を測温用、他の 3 点を示差熱用として用い、両者の記録は 1 点おき交互に打点されるようにした。打点間隔は 10sec. であるので、上記 2 成分の記録はそれぞれ 20 sec. おきに記録されることになる。記録紙の繰り出し速度は 25, 50, 100, 150, 300, 600mm/hr. の 6 種類ができるが、普通は 150 mm/hr. を用いた。この記録計はそのフルスケールがつねに 10mV に設計されているので、測温記録の場合熱電対の起電力はフルスケール温度が 10mV になるよう熱電温度変換器 TRP によって変換されたあと記録計にはいるように配線した。

一方示差熱記録のほうは示差熱起電力が上記の増幅器によって増幅後、コネクションボックスを経て記録計に接続されている。コネクションボックスは内蔵されている水銀電池と抵抗調節によって増幅器の感度を変えたり、示差熱記録の 0 点を任意の場所に移動した

りすることのできる装置である。試料の発熱あるいは吸熱の反応が著しいことがまえもってわかっている場合には示差熱の 0 点を記録計のスケールの中点より吸熱あるいは発熱側に移動して反応の記録面積を大にすることができ、便利である。

なお多点記録計は試験的に用いたもので、本装置として最終的なものでない。打点間隔が 20sec. で、急激な反応の場合細部の現象を見落す危険がある。現在 2 ペン式記録計あるいは X-Y レコーダーによる記録を検討している。

2.6 自動制御部

上述したように DTA においては一定の昇温あるいは降温率で実験を行なわなければならない。この目的のために、横河電機製無指示調節器 EGC 形、任意プログラム設定器および日本電源機器 k. k. 製操作用磁気増幅器を組み合わせて自動制御装置とした。

昇温および降温速度の設定は上記プログラム設定器の専用カーボン皮膜シートに鉄筆でその速度に相当する直線を書くことによって行なわれる。この直線は DTA の時間と温度 (電圧) との関係を示し、実験はこの直線 (プログラム) に沿って行なわれる。このプログラムにしたがって現出する電圧 (温度) が調節器の設定電圧としてつねに調節器に加えられている。

* もっともこの型の増幅器では 100 μ V フルスケールより増幅度を上げた場合そのドリフトが過大となり、自記した D.T.A. 曲線の基線が細かく波うつようになり思わしくない。

一方電気炉中の自動制御用测温検出熱電対は補償導線に導かれて温度変換器を経て調節器にはいる。この熱電対の起電力が入力となり、上記のプログラムによって刻々設定されている電圧との間にもし偏差が生ずれば、比例(P)・積分(I)・微分(D)の動作によって直流の電流信号が生じ、これが磁器増幅器に伝達される。この信号によって磁器増幅器は電気炉回路の電流を連続的に制御する。

プログラム設定器は2, 3, 6, 12, 24, 48, 96 hrs. のプログラム周期を有し、加うるに温度-時間勾配を任意に選べるから、ほとんどあらゆる速度* の昇温あるいは降温プログラムを設定することができる。またプログラムは直線のみでなく曲線でもよく、同一プログラム内で昇温・降温の DTA を連続あるいは繰り返し行なうこともできる。

調節器は PID 調節動作を行なうもので、比例帯 3~200% (25段切換)、積分時間 0.1~50min. (17段切換)、微分時間 0~10min. (18段切換) の性能を有する。PID の設定値は電気炉の特性や昇温率などによって異なるが、本装置の電気炉の場合 5°C/min. 加熱では P 12%, I 50 min. D 0 min. で良い結果がえられた。調節器の入力は 0~10 mV (DC) で、その出力は 5~25mA (DC) である。

磁気増幅器は容量 2 KVA, その入力は 5~25mA で、一次電圧 100V に対し二次電圧 20~100V である。

以上各計器の配置を模式に示せば Fig. 7 のようである。

3. DTA 装置の操作および補正

3.1 装置の操作

電気炉の温度を室温よりただちに一定率で昇温することは電気炉自身の熱的な慣性や熱容量などのために非常にむずかしい。したがって室温より普通 50°~70°

C 付近までは調節器の設定電圧を手動で調節して所定の昇温率に近づけてから自動制御に切換える方法をとった。この切換は調節器のスイッチ 1 つで簡単にでき、いたって便利である。しかし、この場合切換直前の設定電圧と切換直後の電圧とがほぼ同一になるよう PID 値やプログラム設定器の温度を選定することが望ましい。切換時の電気炉の温度とプログラム設定器の温度が同一であればさしつかえないが、たとえ多少ちがっていても $\pm 15^{\circ}\text{C}$ 程度までは分析結果に影響を与えない。もちろん切換後は完全に自動制御でほとんど手を加える必要はない。もっとも 50°~100°C 付近でなんら熱的反応を示さないことわかっている試料であれば、プログラム設定器の始動位置を最低温度 (普通 0°C) にし、PID 値を適当に選べば、室温より手動を用いず、完全自動制御で起動してもさしつかえない。

3.2 DTA 装置の温度補正

DTA で鉍物の相変化を追跡する場合、相の変化を起す温度をできるだけ正しく知る必要がある。そのためには相変化の温度、たとえば溶融点などが正確にわかっている物質を用いて本装置全体の温度補正を検討してみた。以下そのおもなものについて述べる。

垂鉛の融点 (419.5°C) による補正 昇温率 5°C/min. の場合、DTA 曲線よりその溶融点は 421°C、また昇温率 1.25°C/min. でも 421°C と観測された。その補正值は 1.25°C/min. および 5°C/min. とも -1.5°C となる。(Fig. 8).

アンチモンの融点 (630.5°C) による補正 昇温率 5°C/min. の場合は溶融による吸熱反応の開始点は Fig. 9 のように 631°C であり、また昇温率 1.25°C/min. の場合もその温度は 631°C で、補正温度は 5°C/min. 1.25°C/min. とも -0.5°C である。

アルミニウムの融点 (660.1°C) による補正 この DTA 曲線は Fig. 10 のようで、昇温速度 5°C/min. お

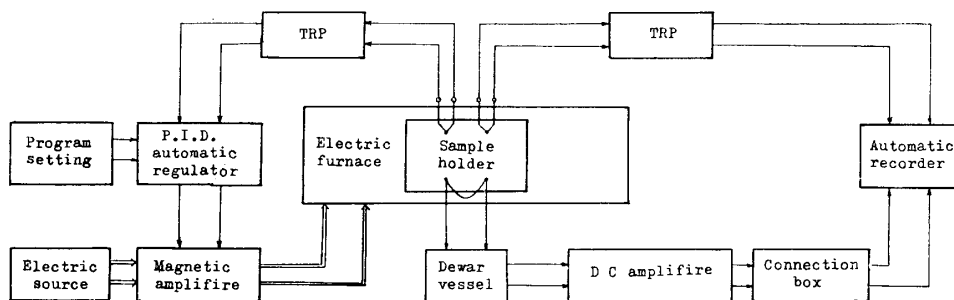


Fig. 7. Schematic arrangement of the DTA apparatus.

* 電気炉特性によって昇温あるいは降温速度に限界があることはいうまでもない。

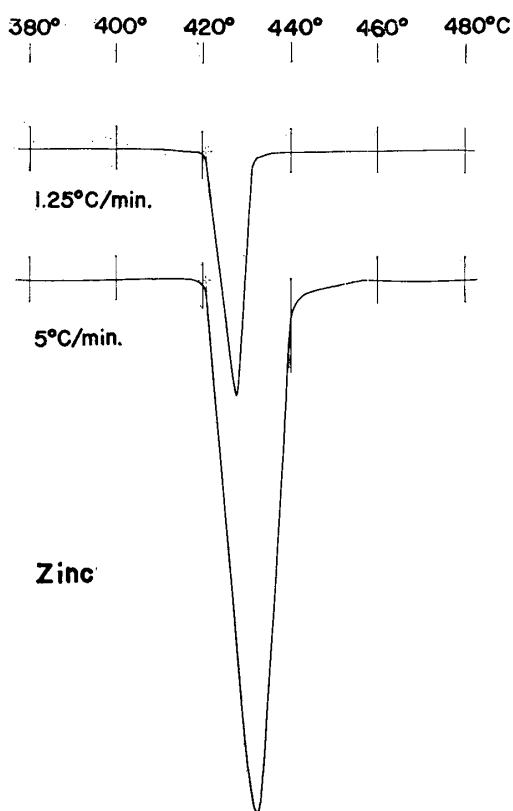


Fig. 8. The curves of DTA shown melting of zinc.

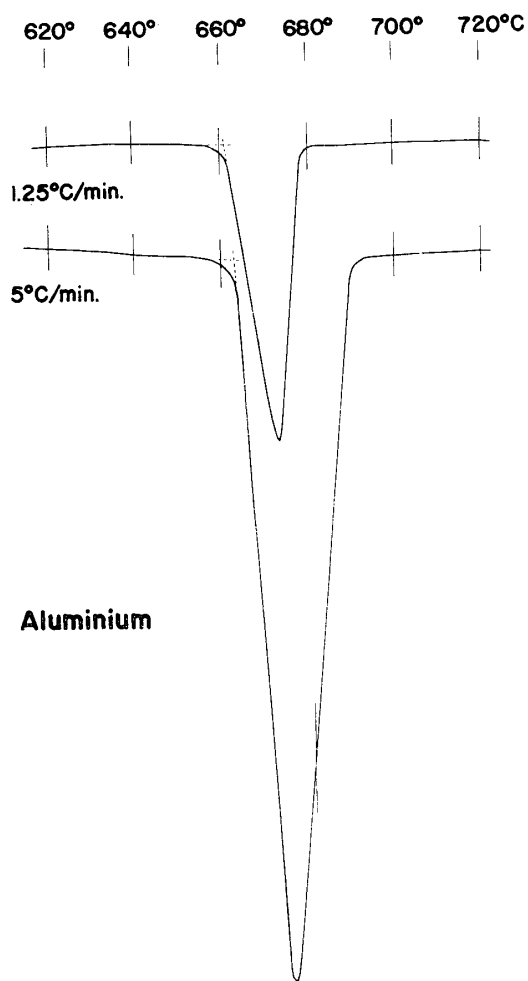


Fig. 10. The DTA curves of melting of aluminium.

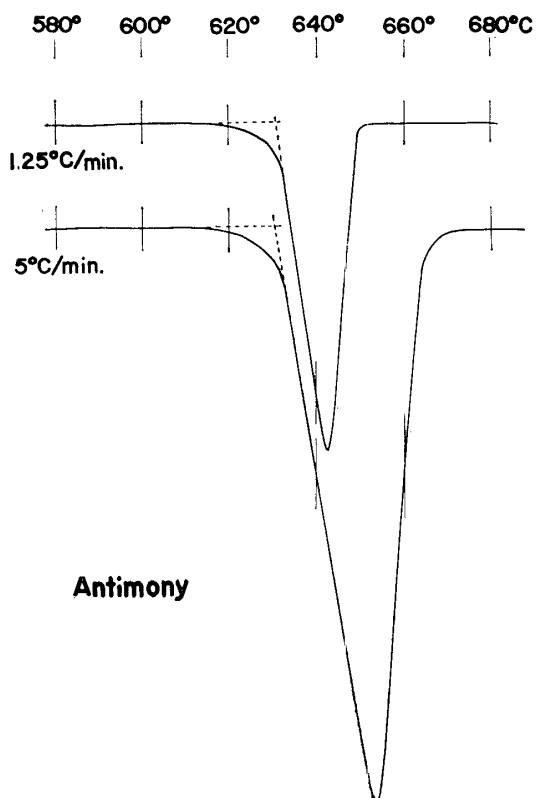


Fig. 9. The DTA curves represented melting of antimony.

よび1.25°C/min.の場合のアルミニウムの融点はそれぞれ663°Cおよび661°Cで、補正温度は5°C/min.で-2.9°C、1.25°C/min.で-0.9°Cとなる。

以上のように本装置は少なくとも±5°Cの精度の実験には供することができる。

4. 分析例

4.1 相転移の場合

キューバ鉍 (Cubanite) 京都府河守鉍山産キューバ鉍 CuFe_2S_3 の本装置による DTA 曲線 (昇温率5°C/min.) は Figs. 11・12 に示されている。258°Cにはじまり、270°Cにピークを有するやや顕著な吸熱反応がみられる。これは低温型 (斜方晶系) キューバ鉍が高温型 (等軸晶系) に転移する場合の潜熱をあらわすもので Yund および Kullerud⁵⁾、菅木浅彦⁶⁾、藤木良規⁷⁾らの研究結果と一致する。しかし Yund および Kullerud によれば 200°C で斜方晶系から正方晶系、260°C 以上で正方晶系から等軸晶系へ変化する 2 段の転移を

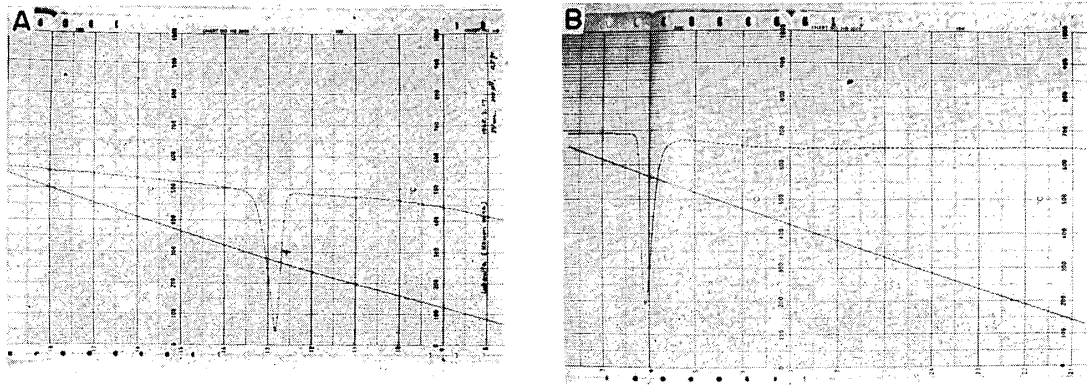


Fig. 11. The DTA curves recorded on the chart of the recorder.

A: Cubanite from the Kōmori mine.

Heating rate: 5°C/min.

Full scale of amplifire: 300 μ V

B: Stibnite from the Nakase mine.

Heating rate: 5°C/min.

Full scale of amplifire: 200 μ V

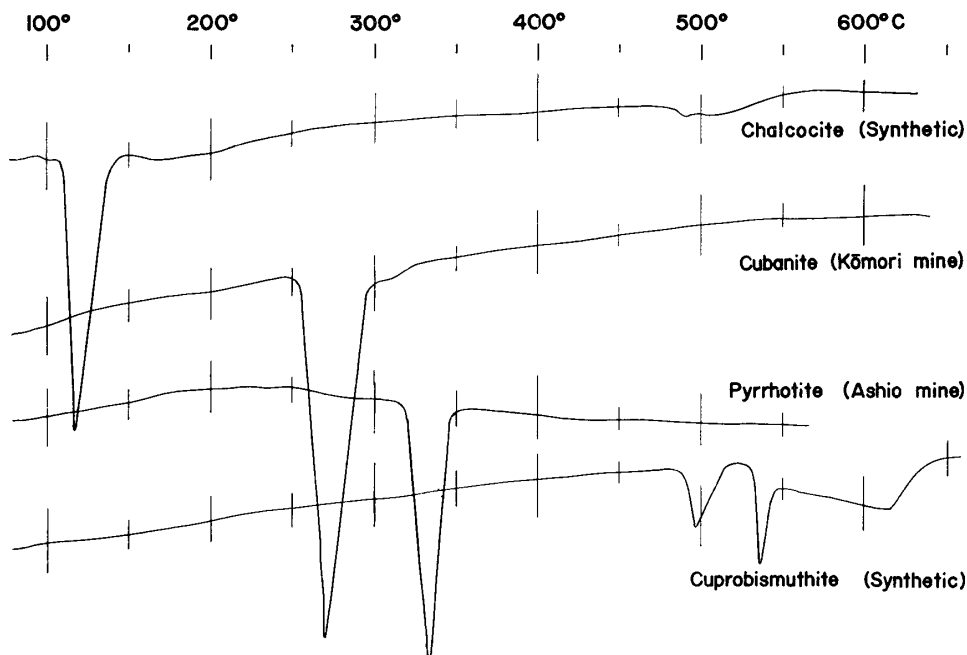


Fig. 12. The DTA curves of chalcocite, cubanite, pyrrhotite and cuprobismuthite.

Heating rate: 5°C/min.

Full scale of amplifire: 300 μ V

するといわれているが、この DTA ではこの 2 段階転移の現象はみとめられなかった。

輝銅鉱 (Chalcocite) 合成輝銅鉱 Cu_2S について昇温率 5°C/min の DTA 曲線は Fig. 12 のようである。すなわち 105°C にはじまり、115°C にピークを有する著しい吸熱と 485°C ~ 500°C 付近にみられるきわめて弱い吸熱反応がみられる。前者は低温型輝銅鉱 (斜方晶系) より六方晶系のそれへの転移潜熱で、また後者は

六方晶系輝銅鉱が等軸晶系のそれに転移する場合の反応と考えられる。これらの現象はすでに報告された Buerger,⁸⁾⁹⁾ Djurle,¹⁰⁾ Ueda¹¹⁾ などの結果とよく一致する。なお 500°C 付近にみられる転移は微弱な熱反応で観察されない場合もある。

磁硫鉄鉱 (Pyrrhotite) 栃木県足尾鉱山産単斜磁硫鉄鉱について DTA (5°C/min.) を行った結果が Fig. 12 に示されている。これによれば 325°C にはじまり

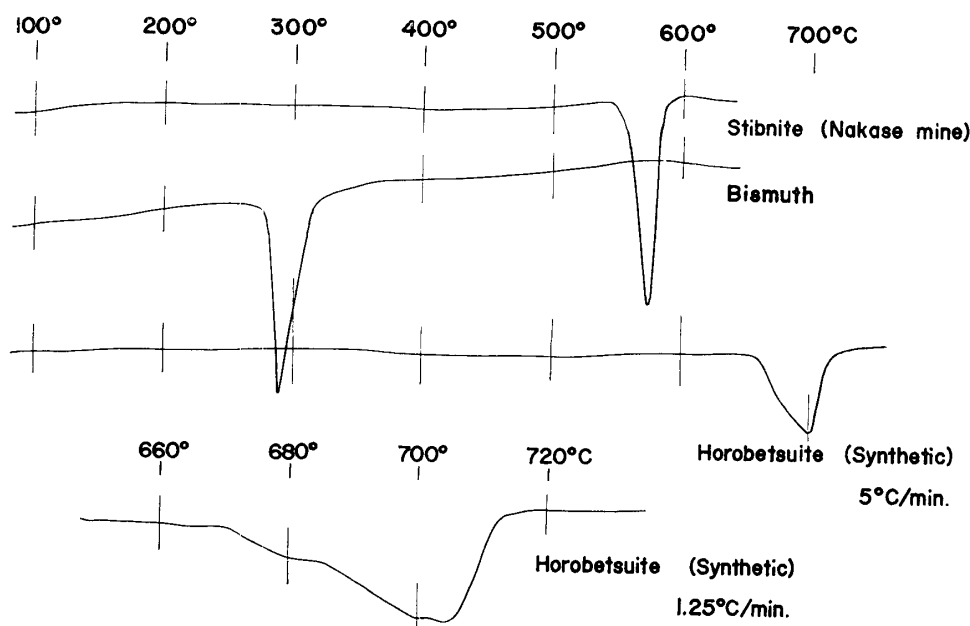


Fig. 13. The DTA curves of stibnite bismuth and horobetsuite.
 Heating rate: 5°C/min. (stibnite, bismuth and horobetsuite)
 1.25°C/min (horobetsuite)
 Full scale of amplifire:
 200 μ V (stibnite)
 300 μ V (bismuth and horobetsuite)

332°C にピークを有する顕著な吸熱反応がみられる。これは低温型 (単斜晶系) より高温型 (六方晶系) 磁硫鉄鉍への転移によるものと考えられる。この温度は Grönvold および Haraldsen¹¹⁾ の実験結果とよく一致する。またこの温度は磁硫鉄鉍反強磁性の Neel 点 (β 変態点) にもあたる。この磁硫鉄鉍には α 転移, γ 磁気変態点は観察できなかった。

4.2 溶融の場合

輝安鉍 (Stibnite) 兵庫県中瀬鉍山産輝安鉍 Sb_2S_3 の DTA 曲線 (5°C/min) が Figs. 11, 13 にしめされている。545°C にはじまる吸熱反応は溶融による潜熱をあらわし、570°C の著しい単一ピークで溶融を終了しており、分解溶融の現象はみられない。

蒼鉛 (Bismuth) 金属蒼鉛を用いてその融点を DTA の方法で検討してみた。Fig. 13 の DTA 曲線中 273°C にはじまり 285°C に単一ピークを有する吸熱反応がそれで、これまで知られている蒼鉛の融点 271°C によく一致する。この DTA の昇温率は 5°C/min. である。

4.3 共晶溶融の場合

Cuprobismuthite 筆者ら¹³⁾ の行なった Cu_2S - Bi_2S_3 系の研究の結果から cuprobismuthite $CuBiS_2$ の組成のものは共晶の現象を示めることが明らかになった。合成 cuprobismuthite を用いて DTA を行なっ

た結果 Fig. 12 に示されるような曲線をえた。そのうち低温側にある 487°C にはじまるピークは cuprobismuthite がウイチヘン鉍 (wittichenite) Cu_3BiS_9 と $Cu_3Bi_5S_9$ 相とに分解する潜熱を示すもので、528°C にはじまる吸熱反応は ウイチヘン鉍— $Cu_3Bi_5S_9$ 相混合物の共晶溶融の開始を示し、615°C にみられるゆるやかなピーク点はその溶融現象の終了を表わす。この間は液相+固相 ($Cu_3Bi_5S_9$ 相) の領域で、 $Cu_3Bi_5S_9$ 相の溶融はいぜんとして継続していることが DTA 曲線に示されている。この部分の曲線は基線より低く吸熱領域に存在している。

4.4 固溶体溶融の場合

幌別石 (Horobetsuite) 幌別石 $BiSbS_3$ ¹⁴⁾ は化学組成上輝蒼鉛鉍 Bi_2S_3 と輝安鉍 Sb_2S_3 との中間にあたる。 BiS - Sb_2S_3 系の研究¹⁵⁾ によればこの間には完全な固溶体領域のあることが知られている。筆者らは Bi_2S_3 - Sb_2S_3 系の状態図について研究中であるが、実験中合成した幌別石の DTA を本装置を用いて行なってみた。その結果は Fig. 13 のようで、図中昇温率 5°C/min. の場合、665°C にはじまり 700°C にピークを有する吸熱反応は幌別石の溶融を表わす。この現象は昇温率 1.25°C/min. の場合の DTA 曲線によく観察される。すなわち溶融開始は DTA 曲線の勾配が下りになり始める 670°C 点付近で、上記の輝安鉍や蒼鉛の溶融

あるいは共晶関係の溶融などのような急激な吸熱現象はみられない。この670°Cの温度がおそらく状態図における BiSbS_3 固溶体の固相線 (solidus) 上の点にあたる。この溶融はじょじょにその液の組成を変化しながら進むので、DTA 曲線もゆるやかに吸熱側に傾むきながら進む。さらに溶融が進行して完全に溶けてしまえば、吸熱反応が終り曲線は底となり、それ以上の温度で曲線は急に上り勾配となり基線に近づく。この現象が Fig. 13 の昇温率 1.25°C/min. DTA 曲線によく表われている。この吸熱曲線の底の温度がその固溶体の液相線 (liquidus) 上の点を表わす。幌別石の場合この温度は703°C内外である。

5. あとがき

以上試作した自記示差熱分析装置とそれによる分析例についてのべた。本装置は操作も簡単で DTA の精度、その曲線の基線の状態など上記のとうりではほぼ満足すべき結果をえた。現在この装置を用いて Cu_2S - Bi_2S_3 系および Sb_2S_3 - Bi_2S_3 系の相平衡に関する研究を進め成果をあげつつある。これらの結果については別の機会に報告する。

なお、この装置の自動制御部はこのままで Sykes-Jones 法による比熱測定装置の自動制御部としても用

いられ、またプログラム設定器は一定速度の昇温、降温のみでなく、台形プログラムをはじめ全く任意のプログラムの設定ができ、DTA 以外の熱実験の自動制御装置としても広く利用できる。

参 考 文 献

- 1) J.E. Hiller und K. Probsthain : *Erzmetall*, **8**, 258. (1955)
- 2) T. Takeuchi, A. Sugaki and C. Tashiro : *Sci. Rept. Tohoku Univ., Ser. III*, **5**, 275 (1957)
- 3) G. Kullerud : *Canadian Mineral.*, **7**, 353 (1963)
- 4) A. Sugaki and H. Shima : *Mem. Fac. Eng. Yamaguch Univ.*, **15**, 15, 32 (1965)
- 5) R.A. Yund and G. Kullerud : *Carnegie Inst. Wash. Year book* **60**, 180 (1961)
- 6) 菅木浅彦 : 日本鉱物学会講演要旨集 **11** (1962)
- 7) 藤木良規 : 鉱山地質 **12**, 300 (1962)
- 8) N.W. Buerger : *Econ. Geol.*, **36**, 19 (1941)
- 9) M.J. Buerger and N.W. Buerger : *Am. Mineral.*, **29**, 55 (1944)
- 10) S. Djurle : *Acta Chem. Scand.*, **12**, 1415 (1958)
- 11) R. Ueda : *J. Phys. Soc. Japan*, **4**, 287 (1949)
- 12) F. Grønvald and H. Haraldsen : *Acta chem. Scand.*, **6**, 1452 (1952)
- 13) 菅木浅彦・島 敏史 : 鉱物学雑誌, **7**, 75. (1964)
- 14) K. Hayase : *Mineral. Jour.*, **1**, 189 (1955)
- 15) Y. Takahashi : *Mem. Coll. Sci. Kyoto Univ.*, **4**, 47 (1920)

(昭和40年6月15日受理)