

DTA 転移 相図

大坪 義雄*

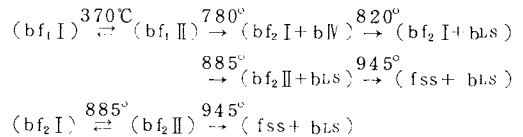
1. 融点を測定して、相図の作成と利用、未知物質の判定、熱量基準化、温度補正などを行う手法はふるくから熱分析に採用されてきた。機器感度の向上にともないDTAによる転移点測定も容易となり種々の面にこれが利用されるようになった。しかし広くこれを利用するには、転移現象の特異性と原因の複雑性にたいする理解と、固溶体形成における転移点の対応あるいは変化の形式を知ることが必要である。これらの点について1成分系と2成分系に大別し、前者においてはDTAで検出できる転移の特長について、後者においては転移と融解をふくむ相図とDTAピークの関係についてのべる。

転移(結晶体)は融解と同様加熱DTAにおいて吸熱ピークとしてあらわれるものであって、もし発熱ピークを示したらその結晶は平衡状態にあったとは考えられない。新しく転移をDTAで見だした場合、その原因は既知結晶との固溶体形成によって推定できることもあるが、その説明は結晶構造や電気的磁気的光学的諸性質の温度依存性測定によらねばならない。DTAによる転移点測定にはすくなくともX線測定の併用を必要とする。

2. 転移点測定にあたってはDTAにおける試料一般にたいする配慮のほかに特に注意すべき点がある。これについては後でものべるが主なものをつきにあげておく。

(a) 市販試薬を使用するときそのままではDTAピークを示さないもの(Fe_3O_4 , WO_3)がある。また余分な発熱ピークを示すもの(SrCO_3)がある。(b) 粒径が1mm程度の結晶ではDTAピークを示さないが1/10mm程度に磨砕するとピークを示すもの(BaTiO_3 , $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$)がある。(c) 結晶型がちがって(面心立方・六方最密)いてもDTAのピーク温度に相違がないもの(AgI)がある。(d) 粉末混合物の焼成によってつくった通常の多結晶体と融剤ちゅうで成長させた単結晶体とでは化学組成もDTAピークもちがうのにX線的にはほとんど区別できないもの($\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$, $\text{K}_2\text{Fe}_{14}\text{O}_{22}$)がある。(e) 非可逆的分解融解化合物(bf_2)や分解転移化合物(bf_1)にはDTAの再測定がほとんど役立たないと考えたほうがよい。このこと

は転移や分解が既知のときいえることで、もしこれらの温度や形式が未知の場合は各DTAピークを判定するには大変な苦勞をする。このことはまた試料の製造条件とか高温型結晶構造の決定などにも関連するのである。そして一つの化合物の熱的性質を解明するにはその化合物だけでなく相図的に、先の例でいえば Bi_2O_3 - Fe_2O_3 系として処理しなければDTAピークの判定はできないのである。すこしこまかくなるが判定に苦勞した例をあげておく。後のべてある Bi_2O_3 -b, Fe_2O_3 -fの転移点も参照する。この分解が不可逆である本質的なものは分解でできた固溶体 Fe_2O_3 ss (fss)が分離して、融解している Bi_2O_3 ls (bLs)の表面に浮上ってしまうからである。



3. 文献の記載温度を参照するにあたって転移の場合にはその温度がDTAで実測できるものか実測できないものを区別する必要がある。石英-トリジマイトの転移温度は熱力学的に転移がおこるはずの温度であって、DTAでは検出できない。DTAは比熱測定とは次元を異にしているから後者による測定値を批判する資格はない。したがって文献値を信頼するほかないが、文献値の不一致にこまる場合が多い。自ら選定する以外にない。しかし記載値のなかにはDTAによる測定結果からも明らかに訂正を要すると思われるもの(Li_2CO_3 融点, WO_3 転移熱)がある。

かくれた転移 転移は一般に融点や分解温度より低温にあると考えられやすいが、計算による推定相図作成に採用されている仮想変態のように、融点に関係なく独立に結晶変態だけを考えるべきである。相図 ZrO_2 -CaO系から判定すると融点より高温に ZrO_2 はかくれた結晶転移をもっている。 Ag_2CdI_4 は Ag_2HgI_4 と固溶体を形成させその転移曲線から判定すると分解温度より高温にかくれた規則-不規則転移をもっている。

* 早稲田大学理工学部応用化学科：東京都新宿区西大久保4-170

Yoshio Otsubo: Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering, Waseda University

転移熱 t は $L = T \cdot \Delta S$ として融解熱 f , 気化熱 e に比較すると, $\Delta S_f = 2 \sim 3$ (単位粒子あたり), $\Delta S_e = 25 \sim 30 \text{ eu}$ であるのに対し $\Delta S_t = 0.1 \sim 3 \text{ eu}$ の範囲にあり, $L_t = T_t \times (0.1 \sim 3) \text{ cal/mol}$ と推定できる。 ΔS_t にかんがりの開きがあるのは転移の複雑性を示すものであろう。

転移と変態とは同意語として使われる場合が多いが, ここでは前者は現象後者は状態をあらわす語とする。変態を区別するのに石英, トリジマイト, クリストパライトのように特殊な名称を使用するものと, 化学式をもちい Ca_2SiO_4 , γ , β , α' , α や Na_2SO_4 , V , IV , III , II のように添字によって区別するものがある。この添字の使用法がまちまちで統一されていないものがあるので注意を要する。 Ca_2SiO_4 はすべての文献が高温型を α としているが, 石英などの α は高温型にも低温型にも使用されているので高温・石英のような表示が必要である。ベータアルミナ, $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ のように記載されていても Al_2O_3 の変態ではなく, $\text{Na}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{34}$, $\text{K}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$ なる化合物である。 $\beta\text{Fe}_2\text{O}_3$ も同様である。

4. 転移は平衡状態にある結晶を加熱するとき, 結晶構造や電気的磁気的光学的などの諸特性が単独あるいは総合的に, 特定温度 (区間) で不連続 (異常) に変化することといえよう。このとき吸熱現象をともなえば転移を DTA で検出できるわけである。したがって転移は簡単に整理分類できるものではないが, 一応原因速度可逆性などの面と, DTA ピークの特長の面からつぎのように分類してみる。

結晶転移 結晶型の変化をともなう転移で, もっとも普通のものである。つぎの結晶転移はいずれも再現性をもって鋭い DTA ピークを示すので温度補正や熱量基準に利用できる。

KNO_3	128 (12.07 cal/g)	KClO_4	229.5 (23.75)
Ag_2SO_4	412 (6.09)	石 英	573 (2.5~4.3)
K_2SO_4	583 (11.13)	K_2CrO_4	665 (12.62)
BaCO_3	810 (22.80)	SrCO_3	925 (31.83)

結晶転移がおけると通常は高温型の方が結晶の対称性がよくなるがなかには HgI_2 のような例外もある。 CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ などを含む化合物の多くはこれら原子団による回転転移を示す。 SiC の 2H, 24R などとして知られているポリタイプは転移の一種とも考えられるが, 転移点が低温にあると予想される PbI_2 の 2H, 6H などについての DTA による知見はまだえられていない。

磁気転移 Ni , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 その他多数の強磁性体, 反強磁性体が知られているがそのほとんどのキュリー点, ネール点は DTA で検出できる。 Ni の 358 (2.4 cal/g) Fe_2O_3 の 685 (1.0 cal/g) は DTA 装置の感度試験に利用

できる。最近の感度のよい安定した装置のなかにはノイズとともにキュリー点やネール点を消去してしまうものがあるから注意を要する。

誘電転移 BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Ti}-\text{Zr})\text{O}_3$, NaNO_2 , WO_3 その他多くの強誘電体が知られているがそのほとんどのキュリー点は DTA で検出できる。 BaTiO_3 120 (0.2 cal/g) WO_3 330 (1.4 cal/g) は感度試験, WO_3 790 (2.8 cal/g) はピークの分解能試験に利用できる。 790°ピークは大きな 750 (45.4 cal/g) ピークの肩にあらわれ, 分解能が悪いと 790°ピークをかかない。 WO_3 はこのほか, 915 (17.0 cal/g) にも大きなピークを示すので広い温度区域の補正に利用できるが, 市販黄色粉末体はあらかじめ熱処理 (1250°C × 4 時間) を必要とする。

規則-不規則転移 Cu_3Au のような金属間化合物にみられる転移であるが $\text{Li}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{16}$, Li_2TiO_3 , Ag_2HgI_4 , Cu_2HgI_4 , AgI などにもみられる。これら 5 者は加熱冷却 DTA において再現性をもって規則-不規則転移による鋭いピークを示す。なお AgI のこの転移 (六方・体心) は一般と異り Ag のみの融点と考えられ, ΔS_t も異常に大きい。

一次転移, 二次転移 融解, 沸とうのように $(\partial G/\partial T)_p \dots \dots S$ が不連続性を示すものを一次転移, 規則-不規則転移, キュリー点のように $(\partial^2 G/\partial T^2)_p \dots \dots C_p/T$ が不連続性を示すものを二次転移となづけ, 転移を区別する場合がある。この理論によると先にのべた Ni , Fe_2O_3 , Ag_2HgI_4 などは DTA ピークを示さないはずである。しかしこの理論に関係なく DTA ピークは実測できるのである。また二次転移であれば潜熱はないはずであるのにこれら化合物の転移熱が記載されているものもかなりある。したがって DTA 測定にあたって一次二次転移の問題はふかく考慮しないほうがよい。

はやい転移, おそい転移 これまでにのべた転移は種類に関係なくいずれも速かで再現性をもって加熱冷却 DTA で検出でき, 加熱と冷却におけるピークの温度差は 10~30°C 程度である。これらを正常な転移あるいははやい転移といっている。ところで $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, HgI_2 などにみられる結晶転移は DTA で再現性をもって検出できるが, 加熱冷却ピークの先端温度差が 80~150°C に達し, また加熱冷却速度の影響をうけやすい。このような場合 (DTA で検出できる) おそい転移と判定する。

不可逆転移 $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ の QO 転移 (700°C), $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ の α/β 転移 (785°C) は加熱 DTA にあきらかな吸熱ピークを示す転移であるが, C 態 β 態ともに焼鈍しても Q 態 α 態にもどらない。これらははやい不可逆転移である。これに対しおそい不可逆転移としては β 石英 (870°C) β' トリジマイト (1470°C) β クリストパライトがある。

記載されている転移温度(吸熱)は、ギブスエネルギー曲線の交点であって DTA では検出できない。長時間高温処理してえられたトリジマイト、クリストバライトは焼んどしても石英にもどらない。しかし可能性がまったくないというわけではない。

非対称転移 これまでのべた、はやい可逆転移の加熱冷却 DTA ピークはほぼ対称形をしている。これに対しピークの対称を欠く転移がある。BaFe₂O₄ は加熱時二つの(850°, 1050°C)転移ピークを示すのに冷却時一つ(810°C)しかピークを示さない。Bi₂O₃ は加熱時一つしか(750°C)転移ピークを示さないのに冷却時は四つ(725°, 630°, 675°, 560°C)のピークを示す。Ca₂SiO₄ は冷却時 $\alpha' \beta \gamma$ なる転移経路をとるのに加熱時は β があらわれないで $\gamma \alpha' \alpha$ のように転移する。なお $\beta \gamma$ 転移は非特定温度転移で 450°C 以下でおこり直接 DTA で検出することはできない。Na₂SO₄ の V→I 変態も Ca₂SiO₄ に類似する転移を示すようである。DTA ピークが非対称な転移には転移の過熱あるいは過冷現象が予想されるが、この傾向は Bi₂O₃ の 560°C 冷却転移にみられ、そのピークは金属スズの過冷凝固に類似した鋭い一本の線(X-Y 記録計使用)としてあらわれる(過冷転移)。

発熱転移 結晶が加熱時発熱ピークをともなって転移する例は極めてすくない。Al₂O₃ の γ (1000°) θ (1200°C) α 転移は大きな発熱ピークを示す。勿論これらの転移は不可逆で室温でも α が安定相である。単結晶を磨砕すると大きな発熱(670°C)ピークをともなって分解する、K₂O · 11Fe₂O₃ → K₂O · 7Fe₂O₃ + 4Fe₂O₃ ものがあるがこの理由はあきらかでない。このほかにも加熱時不可逆な鋭い発熱ピークを示すものに Cr₂O₃ 450°, 発光, Fe₂O₃ 400 ~ 700°, SiO₂ 1200°C などがあるがこれは無定形態の結晶化にともなう発熱であって、これまでのべた転移熱とは別種のものである。

5. 二成分系相図の構成 DTA による転移点測定は二成分系の転移曲線あるいは転移線としての測定を加味すればその利用面は一層拡大する。これを行うには転移と融解をふくむ相図についての理解を必要とする。まず A-B 二成分系の簡単な分類とこれに使用する術語をあげておく。(a) 連続固溶体型 おもにシガー型を考える。(b) 共晶型 2組の交差したシガー型連続固溶体 A-B*, A*B と溶解曲線からなると考える。(c) 包晶型 連続固溶体と溶解曲線からなると考える。(d) 中間体(化合物)形成型。(e) 共晶線, 包晶線, 分解(融解)線, 生成線, 溶解曲線 以上の述語は融解, 転移の区別することなく使用する。(f) 転移では固相(曲)線, 液相(曲)線に対応する語を欠くので, 区別を必要とする場合は転移固相曲

線, 転移液相曲線あるいは転移を略してそのまま使用することにする。なおここでは二成分系相図にみられる各種の線を曲線と線に大別し線は水平線を意味するものとした。このため固相線ではなく固相曲線とした。

転移の対応 転移は融解とことなり原因が複雑なので対応の概念を必要とする。これは固溶体形成による未知転移解明の基礎をなすものである。たとえば磁気転移 T_{A1} (ネール点)と結晶転移 T_{A2} (正方・立方)の2つをもつ結晶 A と, 結晶転移 T_{B2} (正方・立方)だけをもつ結晶 B とが連続固溶体を形成し, そして T_{A2} と T_{B2} が連続する転移曲線によって結ばれるとき, T_{A2}-T_{B2} を対応転移といい, 相手のない T_{A1} を非対応転移という。転移の対応は磁性, 誘電性, 規則-不規則などの転移にも成立する。なお結晶転移の対応は単なるみかけ(正方・立方)ではなく詳細なる結晶構造の対応を意味する。非対応転移点 T_{A1} が固溶により上昇すれば包晶型転移, 降下すれば共晶型転移と名づける。結晶 C の 2つの転移による, 包晶型 T_{C1} 曲線と共晶型 T_{C2} 曲線が固溶度の増加により接続(X_C)することがある。いかえれば結晶 C にみられる 2つの転移点(体心 T_{C1} 面心 T_{C2} 体心)がある固溶度(X_C)以上になると消失するのである。

ΔX , ΔT 転移曲線は固相曲線(S)と液相曲線(L)に区別しない場合が多いが, これは ΔS_L が小さいと両者の組成差 $\Delta X = (X_S - X_L)$, $\Delta T = (T_L - T_S)$ も小さくなるからである。対応転移において $\Delta S_L = R/20 \sim R/4$, T_A = 1,000, T_B = 300K になるとき, シガー型の ΔX は 0.014 ~ 0.068 (650K), ΔT は 15 ~ 50°C (X = 0.5) のように小さい。なおこの種の系では固溶度 0.5 で DTA ピークは最もブロードになる。非対応転移には固溶体形成後の転移点が $T_X = T_A X_A^S$ になる場合が多い。前記 ΔS_L , T_A 値によると $X_A^S = 0.8$ のとき ΔX は 0.010 ~ 0.048, ΔT は 10 ~ 48°C, $X_A^S = 0.5$ のとき ΔX は 0.024 ~ 0.111, ΔT は 24 ~ 111°C 程度であるから, この場合は X_A = 0.8 程度までは固相-液相曲線の区別を必要としない。この種の系では固溶度の増加とともに DTA ピークはブロードになる。以上は ΔS_L が R/4 以下の場合であるが, これより大きければ $X_L/X_S = \exp\{-L_L + T_X \cdot \Delta S_L\}$, $X_S = T_X/T_A$ で推算できる。

6. 転移と相図 固相温度区域における転移だけでも連続固溶体 Na₂(Fe-Al)₂O₄ 系, 共晶型 (Ca-Sr)SO₄ 系, 包晶型 Li₂(Fe-Al)₁₀O₁₆ 系, 中間体形成型 PbO-Fe₂O₃ 系などがあり, 固相液相共存温度区域では各型の融解と転移の組合せになるから, 転移を含む二成分系の相図は極めて錯綜している。その詳細をのべる余裕はないが DTA 測定にあたってはすくなくとも次の点を留意せねば

ならない。共晶型あるいは包晶型転移(1)曲線は、固相曲線あるいは転移(2)曲線あるいは溶解曲線と交わることができる。もし交われば二相共存区域に転移(1)線があらわれる。

相図と DTA ピーク これまでにのべた相図にみられる各種の曲線あるいは線を切る温度と DTA ピークの関係をつぎにのべる。なお垂直にちかい曲線はその種類に関係なくほとんど DTA では検出できない。

生成線 熱力学的生成温度が比較的高温にあってもいわゆる中間相の生成、 $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 4 \text{FeO}$, $4[(\text{PbO})_2\text{Fe}_2\text{O}_3] + 3[\text{PbO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_2] \rightleftharpoons 11[\text{PbO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_2]$ などは反応速度がおそいのでほとんどが DTA では検出できない。しかしなかには中間相の生成が加熱 DTA で明らかな吸熱ピーク(硫酸塩 670°, クロム酸塩 760°C)として検出できるものもある。 $2[(\text{PbO} \cdot \text{PbRO}_4)] + [(\text{PbO})_4\text{PbRO}_4] \rightleftharpoons 3[(\text{PbO})_2\text{PbRO}_4]$, $\text{R} = \text{S}^{+6}$, Cr^{+6} この種の化合物は一般に凍結しやすいが、そのうえ凍結体(2:1)^{*}に変態 $\beta\alpha$ があると、再加熱 DTA ピークの判定にはかなり苦勞する。そしてこの判定は二成分系として行うこと、すなわち各 DTA ピークの対応を詳細に追うことが必要である。 $(\text{PbO})_2\text{Pb}(\text{S} \cdot \text{Cr})\text{O}_4$, (2:1)系における要点をあげておく。(a) 両者は安定相、凍結体ともに連続固溶体を形成する。(b) 固溶凍結体(2:1)^{*}は再加熱 DTA で $\beta\alpha$ 転移による吸熱ピークを示す(2:1)^{*} $\beta \rightleftharpoons (2:1)^{\dagger}\alpha$ 。この転移ピーク(曲線)は分解曲線に交われば消失する。(c) 固溶凍結体は再加熱 DTA で発熱ピークを示して分解する。(2:1)^{*} $\alpha \rightarrow (1:1) + (4:1)$ この分解ピーク(曲線)は硫酸塩にはあらわれない。(d) 前記分解物は加熱 DTA で吸熱ピークを示して中間相を形成する。(1:1) + (4:1) \rightarrow (2:1), この吸熱ピークは連続した生成曲線を形成する。

分解融解線 等温 DTA ピークとして検出できる。すなわち液相曲線があっても分解ピークと液相ピークとは分離する, $\text{CaFe}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{L} \rightleftharpoons \text{L}'$ 。冷却では液相ピークが大きくなる傾向がある。非可逆的分解融解については前にのべた(bf₂)。これらの分解の原因は ΔS_f と ΔS_m にあるとみられるが、原因のはっきりしない固相分解, $\text{Ag}_2\text{CdI}_4 \rightarrow \text{AgI}_{ss} + \text{CdI}_{2ss}$ (165°C), $(\text{Ti}_3^{+})\text{Zn}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Zn}_2\text{TiO}_4 + 2\text{TiO}_2$ (1015°C)がある、これらは吸熱ピークを示して分解する。

溶解曲線 固相における溶解曲線は直接 DTA で検出することはほとんどできないが、共晶線、転移線の測定から推定できる。

包晶線 一応 DTA で検出できるが、 ΔX 値が小さいと、溶解曲線、固相曲線、液相曲線の影響が大きいためピーク温度の一致はのぞめない。共晶線 鋭い等温ピ

ークとして検出できる。共晶組成で DTA ピークは最大となり両端で消失する。これより共晶組成および両端の固溶度を推定できるが、交点付近のピークは液相曲線あるいは固相曲線、溶解曲線の影響をうけやすい。

転移線 等温ピークとして検出できる。添加量の増加とともに DTA ピークは小さくなる。転移曲線との交点から固溶度を求める。共晶ピーク消失の測定ができれば一層確実な溶解曲線がかけられる。転移のなかには固溶度の増加によるピークの温度、大きさ、ブロードさの変化は溶解曲線近くまでは検出できるのに二相共存区域にはいるとピークが急に消失してしまうことがある、 $(\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3)$ 系のネール点。これは固溶度の凍結による過飽和が原因しているように思われる。

固相曲線-液相曲線 両曲線は一つのピークとしてあらわれる。加熱 DTA では吸熱開始温度が固相曲線、ピーク先端温度が液相曲線にほぼ対応する。共晶線-液相曲線 二つのピークを示す。加熱 DTA では鋭い等温共晶ピークが基線にもどりきらぬうちに、ブロードな液相ピークがあらわれる場合、 $\text{HgI}_2 - \text{PbCl}_2$ 系もある。

転移線-共晶線 二つのピーク($T_A < T_E$)を示す。 T_E 以下に T_B があれば、転移の対応に関係なく三つのピーク $T_A < T_B < T_E$ を示す。このとき $T_A < T_B$ の温度差が小さく、一方がおそい転移であると、加熱 DTA ピークの出現順序が組成によって入れかわる $T_A > T_B$ こと($\text{HgI}_2 - \text{Ag}_2\text{HgI}_4$ 系)がある。両ピークの大きさの変化や冷却ピークとの対応をみて判定する。

転移曲線の利用 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 - \text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ β は対応する結晶転移をもち連続固溶体を形成する。あらかじめ転移温度と組成の関係すなわち転移曲線を作っておけば、未知固溶体 $\text{Na}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$ の転移点測定によって全組成にわたっての x を決定することができる。部分固溶体 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ においてもあらかじめ Al_2O_3 固溶によるネール点降下曲線を作っておけば、固溶体形成区域($x < 0.15$)ないでの x を決定することができる。

反応過程, 化学式の決定 $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系化合物には $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4(1:1)$, $\text{K}_2\text{Fe}_{14}\text{O}_{22}(1:7)$, $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}(1:11)$ などがある。これらの化合物はすべて DTA で判定できる転移ピークを示すので、つぎに、X線を併用すれば反応過程、生成物の化学式の決定が行える。第1反応(880°C吸熱)によって、 $\text{K}_2\text{CO}_3 + 11 \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow (1:1) + 10 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$ について第2反応(940°C吸熱)がおこり $(1:1) + 10 \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow (1:7) + 4 \text{Fe}_2\text{O}_3$, 1200°Cまで加熱すると最終的には(1:11)でなく(1:7)なる多結晶 $\beta\text{Fe}_2\text{O}_3$ ができると判定するわけである。(1:7)であることは、(1:11)である単結晶 $\beta\text{Fe}_2\text{O}_3$ が磨砕すると、680°Cで発熱分解する、 $(1:11) \rightarrow (1:7)$

+ 4 Fe₂O₃ ことによって証明できる。以上のように結論は簡単であるがここに到達するまでの研究過程では、DTA 装置そのものさえ疑ったものである。何分同形の β Al₂O₃ が Bragg 一派によって精密解析されていたからである。最近 β Al₂O₃ が組成によって β'' β' β のように分類されているが、 β Fe₂O₃ については (1:11) のほかに (1:2), (1:7~8) の生成が Hilpert (1933) によって報告されている。

終りに相図に関連する二、三の事項を追加しておく。

(a) 均一性 シガー型連続固溶体において、A₀₅B₀₅(L) なる融液を単に冷却すると A₀₈B₀₂ ~ A₀₂B₀₈ のような不均一固相を生じ、焼どんせねば均一固相 A₀₅B₀₅(S) はえられない。この点を注意しないと A₀₂B₀₈ の転移点を測定するおそれがある。(b) 低温型の融点 相図は平衡状態がかかっているはずであるが、非安定相が記入されていることもある (PbBr₂-PbI₂系)。過熱状態にある低温型 (非安定相) の融点は、正常 (高温型) な融点より低い。このことは変態が 3 種ある転移の場合にもいえる。(c) 非安定相の表示 クリストバライトの固溶による転移点の変化を二成分系の転移曲線として表示しても通常問題にしないが、これには石英、トリジマイトをまったく無視するという条件がついているわけである。中間体の場合にもこれに類似する問題がおきてくる。凍結体、FeO, PbO(Fe₂O₃)₂, (PbO)₂PbSO₄, などを成分とする固溶体の性質を図として表示する場合、非安定相であっても二成分系相図と類似した表示法しかないわけである。

7. 本稿は、無機化合物の DTA 測定における筆者の体験のうち転移および相図にかんするものをまとめたもの

である。DTA 装置、測定条件、DTA ピークは文献 1, 2, 取りあつた化合物の主なものは文献 3, 4 を参照されたい。なお筆者が利用している転移、相図にかんする成書をあげておく。

文 献

- 1) DTA 法 (機器ハンドブック) 技報堂 (1965)
 - 2) 熱分析 (スライド) 産業図書 (1971).
 - 3) 工化 69. 1599 (1966).
 - 4) 日化 92. 735. 737 (1971) No.8, 1603 (1973).
- 結晶構造・転移
- 5) Burger: Crystallographic Aspects of Phase Transformation, John Wiley (1951).
 - 6) Westbrook: Intermetallic Compounds, John Wiley (1966).
 - 7) Verma: Polymorphism and Polytypism in Crystal, John Wiley (1966).
 - 8) 桐山, 構造無機化学 I II III, 共立 (1966).
 - 9) Wyckoff: Crystal Structures 1~4, Interscience (1968).
 - 10) Galasso: Structure and Properties of Inorganic Solids, Pergamon (1970).
- 転移温度・熱
- 11) Circular of NBS 500, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties (1952).
 - 12) 化学便覧 基礎編 II 丸善 (1966).
 - 13) クバシエウスキー 著 丹羽沢 金属熱化学 産業図書 (1968).
 - 14) CRC Handbook of Chemistry and Physics (1969).
- 相図・熱力学
- 15) Levin: Phase Diagrams for Ceramists (1964). 同 supplement 2067~4149 図 Am. Ceram. Soc. (1969).
 - 16) Alper: Phase Diagrams, Academic (1970).
 - 17) Kaufman: Computer Calculation of Phase Diagrams, Academic (1970).
 - 18) Null: Phase Equilibrium in Process Design, Wiley-Interscience (1970).

<近刊—10月末発行・予約受付中>

熱・温度測定と熱分析 1974年版

編集 日本熱測定学会
発行 科学技術社

B5 150頁 定価 2300円
本学会会員特価 2000円

1. 高分子溶液の希釈熱 (藤代亮一, 影本彰弘)
 2. ルント大学化学熱力学実験グループにおける方法と諸問題 (Stig Sunner (訳) 崎山 稔, 菅 宏)
 3. Recent Developments in Dynamic Thermal Analysis (Jen Chiu)
 4. Study of Liquid Phase Equilibria by Conduction Calorimetry (Henri Tachoire)
 5. 熱交換方式による熱量測定とその化学分析への応用 (中西正城)
 6. レーザーフラッシュ法による熱拡散率の測定 (高橋洋一, 村林真行, 神本正行)
 7. 熱分析における動力学的解析 — 鉱物学における研究の動向 — (長沢敬之助)
 8. キュリーポイント 熱天秤 (丸田道男, 山田清継)
 9. 急速加熱天秤とその応用 (前園明一, 加藤良三)
 10. 急速加熱天秤 (内田 博, 千田哲也)
- お申込みは 〒113 東京都文京区湯島 1-5-31
第一金森ビル 科学技術社
(電話 03-815-8163 振替東京 13592)