

分析電子顕微鏡システム利用研究成果、その XVII

第2材料分析研究室運営委員会*

Research works accomplished by using the Electron Microscope System: XVII

Committee of Materials Analysis Laboratory II

Abstract

Some of the works that have been performed with the Electron Microscope System during the period of August 2005 to July 2006 are presented. They include: 1) Synthesis of hydroxyapatite from aqueous solution, 2) Preparation of poly(3-hexylthiophene) particles by reprecipitation, 3) Antibacterial activities of Fe, Ni, Co and Mo metals supported on carbon spheres, and 4) Precipitation of iron oxide particles from iron dissolved alumina ceramic through annealing.

Key-words: calcium phosphate, poly(3-hexylthiophene) particles, metals supported carbon spheres, EDX mapping image

第1章 水溶液からの水酸アパタイトの合成

大藪美緑¹・丹羽絃一²・伊熊泰郎²

1 応用化学専攻 博士前期課程学生

2 応用化学科

1. はじめに

水酸アパタイトには有機物を吸着する機能¹⁾があり、光触媒である酸化チタンには有機物を分解する機能がある。チタンを水酸アパタイトに添加した物質²⁾は、物質を吸着する機能と光触媒としての機能が付与され、繊維への練り込みや有機塗料に混合することが可能となり、広い応用が期待できる。本研究ではチタン添加水酸アパタイトを合成する方法を探索することを目的とした。まず、硝酸カルシウム水溶液とリン酸水溶液の反応を各種 pH で行い、水酸アパタイトの生成条件を探した。その後、その条件においてチタン添加水酸アパタイトについても合成

を試みた。

2. 実験

第一の実験では硝酸カルシウム水溶液とリン酸水溶液を混合し、pH を調整することにより、リン酸カルシウムを合成した。硝酸カルシウム水溶液とリン酸水溶液を混合した時点では水溶液は酸性なので、アンモニア水の添加によって反応溶液の pH を変化させ、他の条件である温度と時間を 38℃・1 時間に固定して行った。pH を調整すると反応が進行したので 1 時間後、懸濁液をろ過し純水で洗浄した。これを 70℃で 12 時間乾燥した試料を、粉末 X 線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により評価した。また、カルシウムに対し 1-70% のチタンを含むよう硫酸チタンと硝酸カルシウム水溶液とリン酸水溶液を混合し、pH が 9 の同条件 (反応温度・時間) で反応させて得られた生成物について XRD を用いて評価した。

3. 結果及び考察

作製したリン酸カルシウム系化合物の XRD 結

* 第2材料分析研究室運営委員会： 委員長：伊熊泰郎、委員：万代敏夫、三井和博、三澤章博、荻田陽一郎、宝川幸司、宇野武彦、笹本忠 (2006 年 9 月現在)。

果を Fig.1-1. に示す。図から、pH を 7 以上に調整した反応液では、リン酸カルシウムの一種であるアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) の生成が確認できた。pH=6 の条件下では、リン酸カルシウムの別の種類であるブルッシャイト ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が生成したことが分かった。つまり、アンモニア水による OH^- イオンの供給により、アパタイトは生成したと考えられる。Fig.1-1. から、pH=8 で合成した水酸アパタイトの結晶性が一番良いと思われるが、反応後に混合液の低 pH 側への変化が予想された。水酸アパタイトの形成には高いアルカリ性を必要とする³⁾ことから pH=9 の条件でチタン添加水酸アパタイトを合成することにした。純粋な水酸アパタイト結晶の形状を見るため、SEM による観察を行った。その結果 (Fig.1-2.) より、pH=6 で生成したブルッシャイト ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) は板状結晶であり、pH=9 で生成したアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) とは粒径や形状が異なることが分かった。

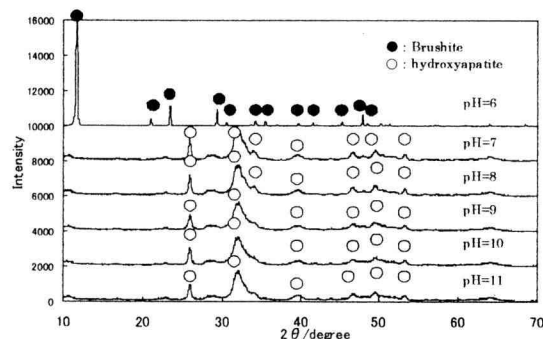


Fig.1-1. X-ray diffraction patterns of products prepared at various pH values.

硫酸チタンを含む硝酸カルシウム水溶液とリン酸水溶液の反応 (pH=9) で得られた生成物の XRD 結果を Fig.1-3. に示す。図から、Ti が共存してもアパタイトが生成したことが分かる。特に、1%Ti 添加水酸アパタイトから 20%Ti 添加水酸アパタイトまでの XRD 結果に違いは見られなかった。50%以上の Ti を添加するとアパタイトの結晶性が低下することがわかった。本研究では反応温度を 38℃に固定したが、さらに高温領域で反応を行うことで Fig.1-3 のものよりも結晶性の良いものが得られるのではないかと考えられる。これについては今後検討していく予定である。

(a)



(b)

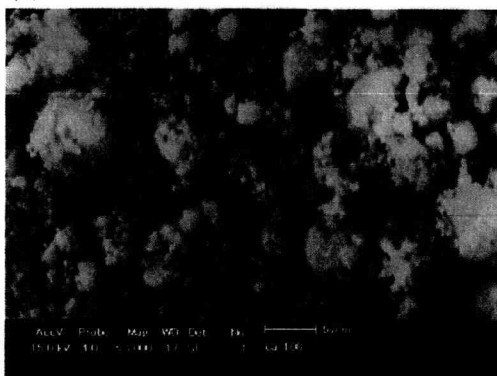


Fig.1-2. SEM photographs of samples.

(a): product prepared at pH6, (b): product prepared at pH9.

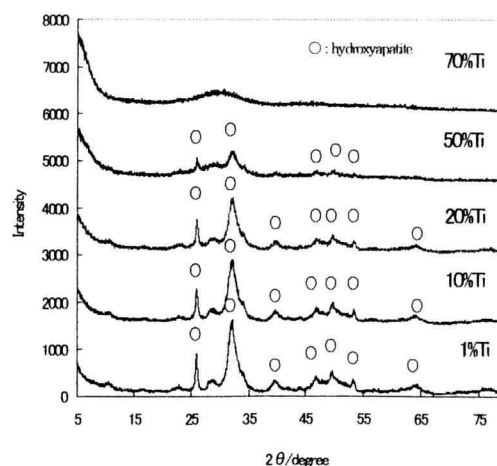


Fig.1-3. X-ray diffraction patterns of Ti-doped hydroxyapatite.

文献

- 1) 若村正人, セラミックス, 39 [7] 538-540 (2004).
- 2) M. Wakamura, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *Langmuir*, 19, 3428-3431 (2003).
- 3) 野浪亨, 図解 光触媒とアパタイト—第 2 版—, 日刊工業新聞社, pp24 (2004).

第2章 再沈法によるポリ(3-ヘキシルチオフェン)微粒子の作製

山田麻美子¹・和田理征²・清水秀信³・岡部 勝⁴

¹応用化学専攻 博士前期課程学生

²基礎・教養教育センター

³応用化学科

⁴応用バイオ科学科

1. 緒言

導電性高分子は、軽量性、加工性、成型性に優れることから、金属の代替材料として、静電気除去材料、発光ダイオード、電池等に使用されている。導電性高分子の応用の1つとして、汎用材料に導電性高分子を添加して、材料に導電性を付与する試みがなされている。導電性高分子を汎用材料中に均一に分散させるためには、導電性高分子と汎用材料をできるだけ分子レベルで複合化する必要がある。

そこで本研究では、導電性高分子を汎用材料と容易に複合化できるようにするために、大きさがナノオーダーの導電性高分子微粒子を作製することを試みた。導電性高分子として、ポリチオフェンの側鎖にヘキシル基を導入したポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)を取り上げ、P3HTのTHF溶液を水中に微分散させることにより、コロイド粒子の作製を行った。本論文では、P3HTの濃度が、得られたコロイド粒子の粒子径に及ぼす影響について検討を行った結果について報告する。

2. 実験

2.1 P3HTの合成

P3HTは、酸化剤に FeCl_3 を用い、以下の組成で3HTを酸化カップリング重合させることにより合成した(Fig. 2-1)。重合は、窒素雰囲気下、室温で12時間行った。

$3\text{HT} / \text{FeCl}_3 / \text{CHCl}_3 = 0.34 / 1.30 / 14.89 \text{ (g)}$

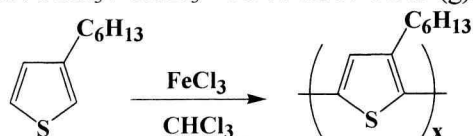


Fig. 2-1. Synthesis of poly(3-hexylthiophene).

P3HTの精製は以下の方法で行った。反応物をメタノールと塩酸の混合液中に滴下し、沈殿物を回収した。回収した沈殿物をテトラヒドロフラン(THF)に溶解させ、不溶物をろ過した後、エバポ

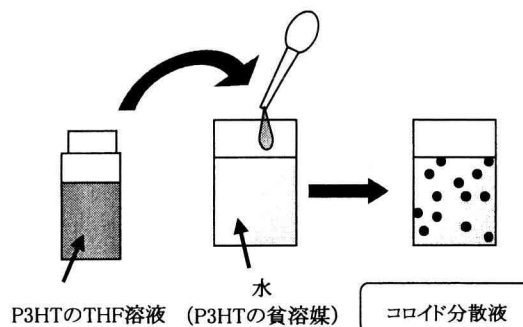


Fig. 2-2. Procedure for preparation of colloidal particles.

レーターで溶媒を除去することにより目的物を得た。合成したポリマーの分子量は、標準試料にポリスチレンを用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により評価した。溶離液にはクロロホルムを用いた。

2.2 P3HT粒子の作製と形態観察

P3HTの微粒子化は、所定濃度に調製したP3HTのTHF溶液を、攪拌した水中にゆっくりと滴下する再沈法によって行った(Fig. 2-2)。

得られた粒子表面の微細構造を調べるために、走査型電子顕微鏡(SEM)(加速電圧 15.0kV)による観察を行った。SEM試料は、試料台にコロイド分散液を滴下して乾燥させた後、Auをスパッタリングすることにより作製した。

粒子の大きさは、透過型電子顕微鏡(TEM)(加速電圧 160kV)による粒子の観察によって算出した。TEM観察試料は、コロジオン膜で皮膜した銅メッシュ上に微粒子分散液を滴下して、乾燥させることにより作製した。

3. 結果及び考察

3.1 P3HTの合成と微粒子化

FeCl_3 を用いて、3HTを酸化カップリング重合させることにより、68.1%の収率でP3HTを合成することができた。得られたポリマーは濃い紫色であつ

た。合成した P3HT の分子量を GPC により評価したところ、 $\bar{M}_n=6.83 \times 10^4$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.95$ となった。

次に、P3HT を貧溶媒である水中に分散させるために、P3HT の THF 溶液(色は橙)を、ゆっくり攪拌させた水中に滴下したところ、濃度が低いときには赤色、高いときには赤紫色のコロイド分散液が得られた。得られた分散液は一ヵ月静置しておいても安定であった。しかし、P3HT の濃度が 2.5wt% のときには、一部の P3HT は分散せずに凝集した。また、濃度をさらに上げると、P3HT の THF 溶液を水中に滴下すると同時に、水面上でほぼすべての P3HT が凝集してしまうため、分散体は得られなかった。

3. 2 P3HT 粒子の形態観察

P3HT の濃度を 1.0wt% にして調製したコロイド粒子を、SEM により観察した結果を Fig. 2-3 に示す。得られた粒子は、表面に凹凸のない球状であることが確認できた。

次に、得られた粒子の大きさと分布を求めるために、TEM により粒子を観察した。結果を Fig. 2-4 に示す。図中の濃度は、THF 溶液のポリマー濃度を表している。粒子径分布(重量平均粒子径/

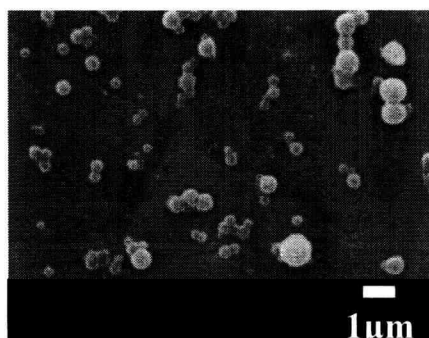


Fig. 2-3. SEM image of P3HT particles prepared at P3HT concentration of 1.0 wt%.

数平均粒子径)は、濃度に関わらず 1.6 以上であったことから、いずれも多分散であることがわかった。また、ポリマー濃度が 0.5wt% までは、最大粒子の大きさは濃度とともに増大したが、数 10nm の小粒子はいずれの濃度でも観察された。しかし、濃度が 1.0wt% 以上になると、小粒子はなくなり、最小粒子の大きさも大きくなる傾向が認められた。

TEM 像より求めた数平均粒子径の結果を Fig. 2-5 に示す。ポリマー濃度が高くなるにつれ、粒子径が大きくなる傾向が認められた。粒子径が濃度とともに増加するのは、濃度が高いほど高分子鎖間の相互作用が起こりやすくなるためと考えられる。

以上の結果から、P3HT の THF 溶液を水中に滴下する再沈法により、P3HT の粒子を簡単に作製できることがわかった。P3HT の粒子径は、THF のポリマー濃度により、100 から 500nm の範囲で制御できることもわかった。

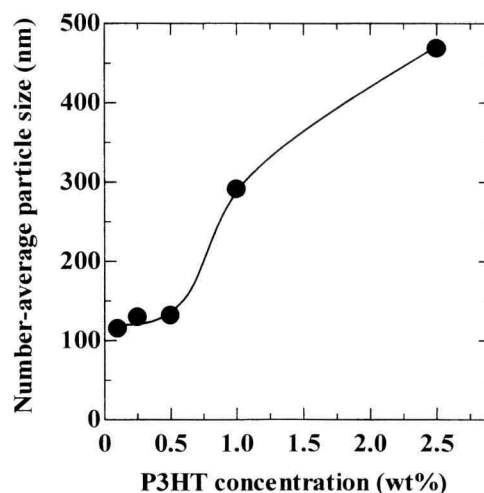


Fig. 2-5. Effect of P3HT concentration on particle size.

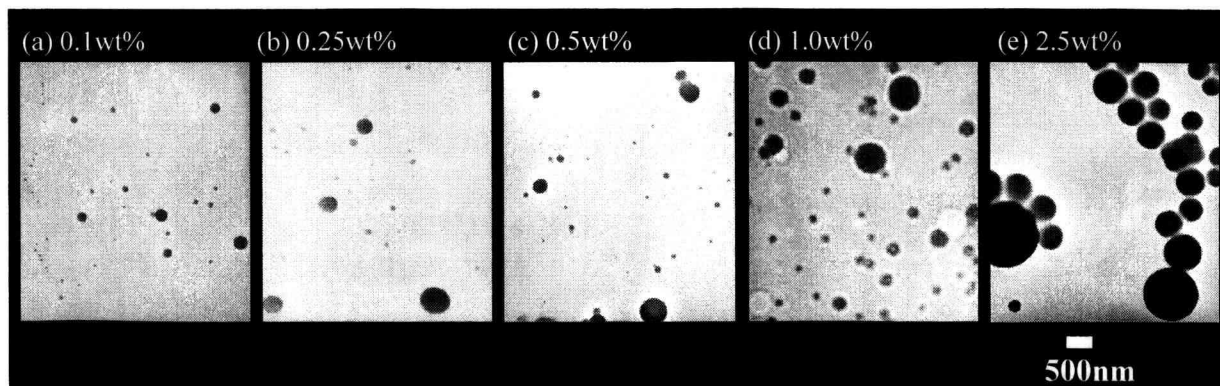


Fig. 2-4. TEM images of P3HT particles prepared by different P3HT concentrations.

第3章 金属担持炭素球の抗菌活性

神谷倫代¹・加藤直子²・片平雅大²・阿部祥子³・笹本忠²

1 ハイテク・リサーチ・センター (kamiya@chem.kanagawa-it.ac.jp)

2 応用化学科 (sasamoto@chem.kanagawa-it.ac.jp)

3 横浜国立大学大学院 環境情報学府 博士前期課程

1. 緒言

日本の高温多湿な気象条件は、細菌やカビなどの微生物の発生、繁殖に適しているため、日常生活環境などをクリーンにする目的で多くの抗菌剤が古くから使用されてきた。しかし、これらの抗菌剤の多くは有機系抗菌剤であるため、耐久性や耐熱性における問題点があり、新たな抗菌剤の開発が求められてきた。近年、銀などの抗菌性を有する金属イオンをゼオライトやシリカゲルなどの無機系材料に担持させた抗菌剤が数多く商品化されてきた。無機系抗菌剤は、有機系抗菌剤に比べて安価で温度耐久性が良いことや、抗菌加工が容易であることから有機系の防菌剤では対応できなかった商品への用途展開が可能となった。

以前の研究¹⁾で銀に次いで無機系抗菌剤として使用されている銅や、同様に抗菌性が確認されているニッケルを担持させた炭素球抗菌剤を作製し、その抗菌活性を評価した。

その結果、銅を担持させた場合、アンモニア性硫酸銅水溶液中でイオン交換したアンバーライト（イオン交換樹脂、オルガノ株式会社）由来の銅担持炭素球のみ、黄色ブドウ球菌、大腸菌に対して抗菌活性を示した。Ni 担持炭素球では、NiCl₂、Ni(NO₃)₂、NiSO₄ 水溶液中でイオン交換したアンバーライトから作製した Ni 担持炭素球が、黄色ブドウ球菌、大腸菌に対して抗菌活性を示した。

そこで本研究では、抗菌剤としてまだ十分に検討されていない 3d 遷移金属元素（鉄、コバルト、モリブデン）に着目し、これらの金属を担持させた金属担持炭素球の作製と抗菌活性を調べることを目的とした。

2. 実験方法

Fe、Ni および Co 担持炭素球は次の手順で作製した。スルホン基を交換基とする陽イオン交換樹脂アンバーライト（オルガノ社製 IR120B NA）をメスシリンダーに

10 mL 量り取り、1 mol・dm⁻³ の塩酸水溶液 50 mL を用いて、交換基-SO₃・Na 型を-SO₃・H 型とした。洗浄後のろ液が中性になるまで純水で洗浄した後、1 mol・dm⁻³ の FeCl₂、Fe(NO₃)₃、CoCl₆、Co(NO₃)₃ 各水溶液中で陽イオン交換した。その後、純水でろ液が中性になるまで洗浄した。また、モリブデン担持炭素球の作製では、陰イオン交換樹脂アンバーライト（オルガノ社製 IRA400J CL）を用い、同様の手順で 1 mol・dm⁻³ の NaOH 水溶液 50 mL で交換基-N(-CH₃)₃・Cl 型を-N(-CH₃)₃・OH 型とした。その後、1 mol・dm⁻³ の Na₂MoO₄ 水溶液で陰イオン交換した。

このようにして得られた鉄、コバルト、モリブデン担持イオン交換樹脂を大気中で 24 h 自然乾燥し、さらに 60 °C で 48 h 真空乾燥した。その後、サンプルをアルミナボートに置き、N₂ 雰囲気中、800 °C で 10 min 焼成した。得られた金属担持炭素球の形状観察、各金属の分布状態を SEM および EDX で調べた。また、これらの抗菌活性試験はコンダクタンス法を用いて行った。

3. 結果および考察

使用したイオン交換樹脂は茶色の球体であったが、担持金属とイオン交換させると、樹脂は担持した金属の水溶液と同じ色に変化した。しかし、これらを焼成した後は金属の種類に関わらず、すべて黒色の炭素球となった。焼成後の炭素球は、焼成時の加熱により樹脂に亀裂が入ったものや粉々に粉碎したものもあった。焼成後の炭素球表面を走査型電子顕微鏡（島津製作所製 SUPERSKANSS-550）で観察した。

金属担持していない炭素球と金属担持炭素球の表面を SEM で観察した結果を図 3-1-1～3-5-1 に、またそれぞれの表面の拡大写真を図 3-1-2～3-5-2 に示す。これらの写真から、どの炭素球においても表面は滑らかに見えるが、それぞれの表面を拡大してみると小さな凹凸があることが分かる。これらの凹凸も担持させた金属によってわずかに異なっていることが分かる。このことから、担持

した金属がイオン交換樹脂の末端基と交換し、担持した金属によってその形状が異なっていると考えられる。炭素球に金属が担持しているのを確認するため、SEM 付属の EDX 装置（島津製作所製 SEDX-500）を用いて担持させた金属の分布を調べた。その結果の一例として、コバルト担持炭素球の結果を図 3-6-1、3-6-2 に示す。

図 3-6-1 から、Co が炭素球表面に一樣に分布していることが分かる。その他の金属においてもほぼ同様の結果が得られた。これらのことから、各種金属を担持した炭素球が作製できたので、これらの炭素球を使って抗菌試験を行った。

抗菌試験にはコンダクタンス法を用い、大腸菌と黄色ブドウ球菌の 2 種類を試験した。その結果、Ni 担持炭素球では大腸菌と黄色ブドウ球菌、両方の菌に対して抗菌活性が認められたが、他の金属（Fe、Co）担持炭素球では大腸菌、黄色ブドウ球菌ともに抗菌活性があまり見られなかった。また、Mo 担持炭素球に関しては、抗菌作用が全くないことが分かった。

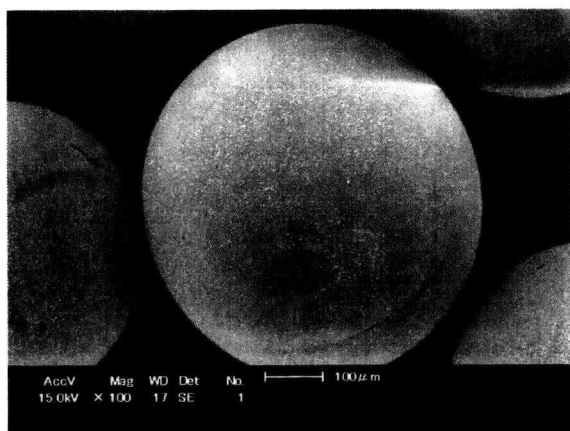


図 3-1-1 金属担持なし炭素球表面の SEM 写真

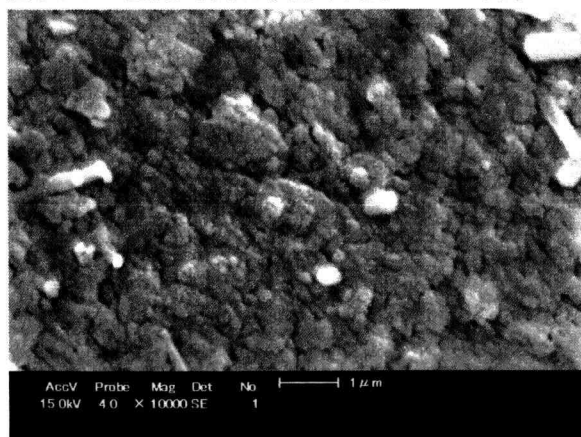


図 3-1-2 金属担持なし炭素球表面の拡大 SEM 写真

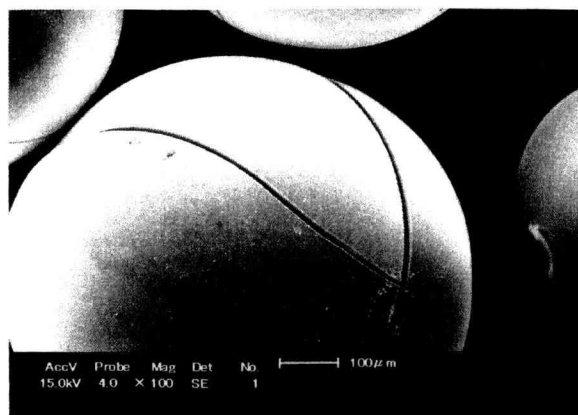


図 3-2-1 Ni 担持炭素球表面の SEM 写真

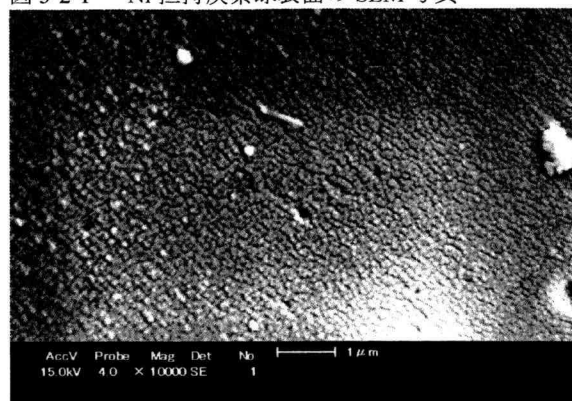


図 3-2-2 Ni 担持炭素球表面の拡大 SEM 写真

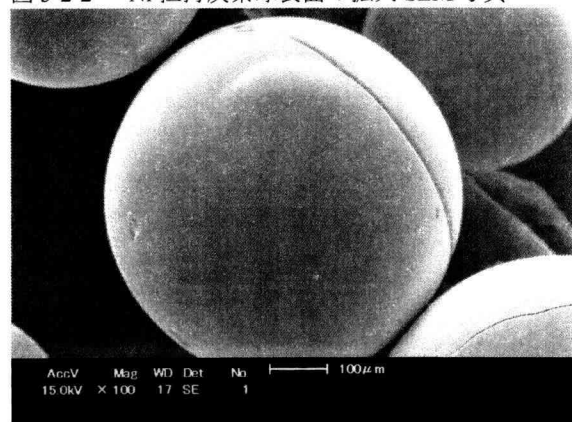


図 3-3-1 Co 担持炭素球表面の SEM 写真

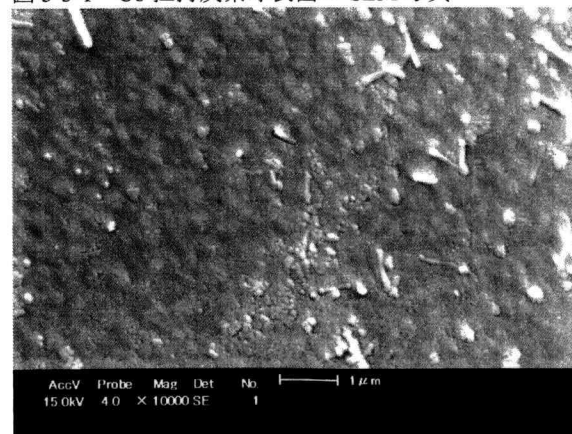


図 3-3-2 Co 担持炭素球表面の拡大 SEM 写真

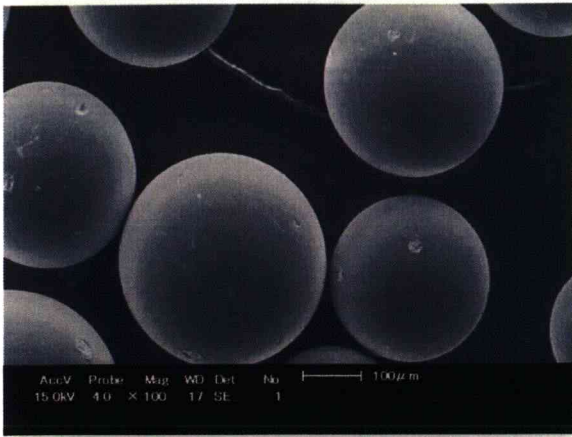


図 3-4-1 Mo 担持炭素球表面の SEM 写真



図 3-4-2 Mo 担持炭素球表面の拡大 SEM 写真

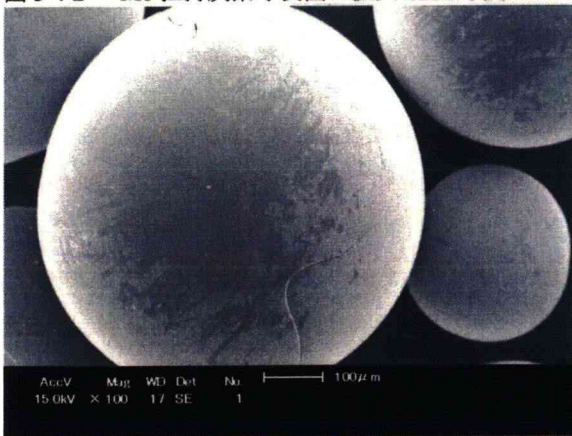


図 3-5-1 Fe 担持炭素球表面の SEM 写真



図 3-5-2 Fe 担持炭素球表面の拡大 SEM 写真

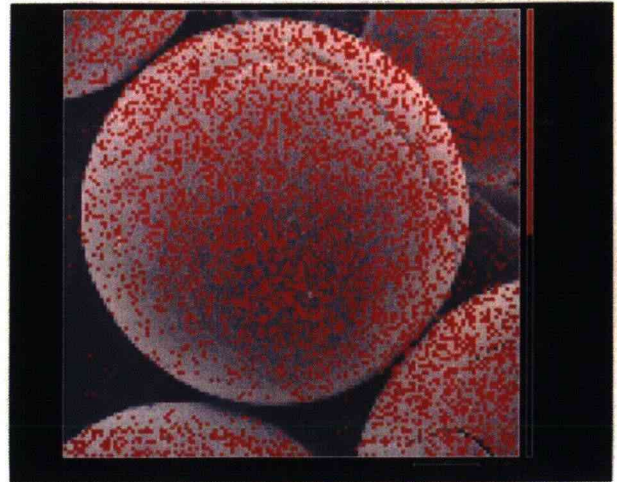


図 3-6-1 Co 担持炭素球の元素分布図 (面分析)

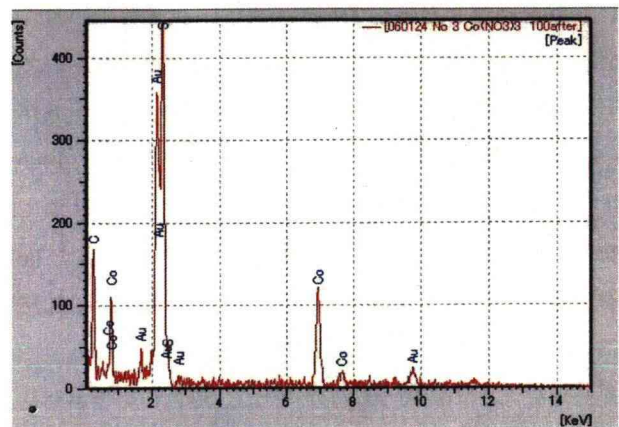


図 3-6-2 Co 担持炭素球の元素分析

4. まとめ

金属 (Ni、Fe、Co、Mo) 担持炭素球を作製し、その抗菌性をコンダクタンス法により評価した。その結果、Ni 担持炭素球では大腸菌、黄色ブドウ球菌の両方に抗菌活性が認められた。また、Fe、Co 担持炭素球では両方の菌に対してわずかに抗菌性が認められたが、Mo 担持炭素球には抗菌作用がないことが分かった。

参考文献

- 1) 阿部祥子, 神奈川工科大学 平成 16 年度卒業論文.
- 2) 加藤直子, 神奈川工科大学 平成 17 年度卒業論文.
- 3) 片平雅大, 神奈川工科大学 平成 17 年度卒業論文.

第4章

鉄を固溶した酸化アルミニウム焼結体からの熱処理による酸化鉄の析出

竹本 稔¹・三浦 千恵²・坂本 弥悠樹²・橘川 亜純²・井川 博行¹

¹工学部応用化学学科

²工学部応用化学科学生

1. はじめに

我々は「無害で鮮やかな耐熱性赤色顔料」の開発を狙い、鉄を固溶した酸化アルミニウムに注目している。Muan により $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系の相図¹⁾が報告されている。それによれば質量比 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 : \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 0.84 : 0.16$ (モル比では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 : \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 0.89 : 0.11$)の場合、1400 °C では Fe を固溶した $\alpha\text{-(Al}_{0.89}\text{Fe}_{0.11})_2\text{O}_3$ が生成する。温度を下げ 1318 °C 以下では Al を固溶した $\alpha\text{-(Fe, Al)}_2\text{O}_3$ と Fe を固溶した $\alpha\text{-(Al, Fe)}_2\text{O}_3$ が共存する。従って高温での加熱により Fe が固溶した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を作製し、その後の低温で熱処理を行えば $\alpha\text{-(Fe, Al)}_2\text{O}_3$ が析出し、赤色の発色が期待される。さらに固体から固体の析出であるため、析出する $\alpha\text{-(Fe, Al)}_2\text{O}_3$ は微細であると推測され、鮮やかな発色が期待される。

実際に試料を作製したところ、固溶体 $\alpha\text{-(Al}_{0.89}\text{Fe}_{0.11})_2\text{O}_3$ の色は黄色で、これを熱処理すると試料の色は赤色を帯び、橙色に変化した。熱処理した試料中の生成相を粉末 X 線回折測定によって調べたところ、 $\alpha\text{-(Al, Fe)}_2\text{O}_3$ 相の他に $\alpha\text{-(Fe, Al)}_2\text{O}_3$ 相の生成が確認され、熱処理後によって $\alpha\text{-(Fe, Al)}_2\text{O}_3$ 相が析出し、赤色の発色の原因となることを確認できた。

しかし、現時点ではこの熱処理による赤色の発色は十分ではなく、このため当初の目的を達するためには Fe_2O_3 析出機構を探る必要があると思われた。そこで本学に設置の走査型電子顕微鏡を用い、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固溶体からの Fe_2O_3 の析出挙動を調べ、その結果をここに報告する。

2. 実験

出発原料として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (大明化学工業株式会社)、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (レアメタリック)を用いた。これらをモル比で Al : Fe = 0.89 : 0.11 になるよう秤量した。アルミナ製ボー

ルミルでエタノールを用いた湿式混合を行い、アルミナ製乳鉢中で攪拌し乾燥させた。10 mm ϕ の金型を用い、45 MPa の圧力で一軸加圧成型した。この一軸加圧成型体をナイロン製バックに真空封入し、0.5 GPa の圧力で静水圧成型した。こうして得た CIP 成型体を大気中 1400 °C で 5 h 加熱し、焼結した。

得られた焼結体を切断・研磨し、熱処理した面、及び、熱処理後、切断・研磨した面を観察対象とした。前者の試料を用いて試料表面での析出状況の観察、後者の試料を用いて試料内部での析出状況の観察を行うことになる。熱処理は大気中 1100 °C で行い、保持時間は 16 h、32 h、及び 64 h とした。さらに真空蒸着装置(JEE-4X, JEOL)で試料表面をカーボンでコーティングし、観察面とした。走査型電子顕微鏡(SSX-550, 島津製作所)を用い、同一視野で組織観察及び EDX 分析を行った。加速電圧を 25 kV、プローブ径を 7.99 に設定して二次電子像(以下、SEM 像)および反射電子像(以下、BSE 像)を取得した。X 線検出器の分解能を 10 eV、時定数を 2 μs に設定し、1 点あたりの X 線計数時間を 200 ms に設定し元素分布像を取得した。

3. 結果

3.1 切断・研磨し熱処理した試料表面の観察結果

Fig. 4-1(a)に焼結体の切断・研磨面の SEM 像(上)、および BSE 像(下)、同図(b)~(d)に切断・研磨の後、各時間 1100 °C で熱処理した面の SEM 像(上)、および BSE 像(下)を示す。まず、焼結体の切断・研磨面の SEM 像より上述のプロセスによって高密度な焼結体試料が作製できたことがわかる。同一視野の BSE 像にはコントラストの差が見られず、焼結体の組成分布は均一であることが分かる。1100 °C で熱処理を行うと、SEM 像に見られるように粒界が明瞭に観察される。さらに粒界に他所よりも明るく観察される粒子状の物質が観察され、これは熱処理時間の増加に伴い、数が増え、粗大化している。同一視野の BSE 像では粒子状の物質は他所よりも明るく観察され、この物質が他所とは組成が異なることを示している。

Fig. 4-2 に Fe K α X 線像(下)を SEM 像(上)とともに示す。SEM 像で明るく観察される箇所は X 線像における Fe 濃度の高い箇所と対応している。このことから熱処理表面に観察された粒子状の物質は Fe_2O_3 粒子であると考

えられる。つまり、熱処理によって Fe_2O_3 微粒子が粒界に析出すること、そしてその微粒子の大きさは熱処理条

件により $1\ \mu\text{m}$ 以下の大きさに制御することが可能であることが分かった。

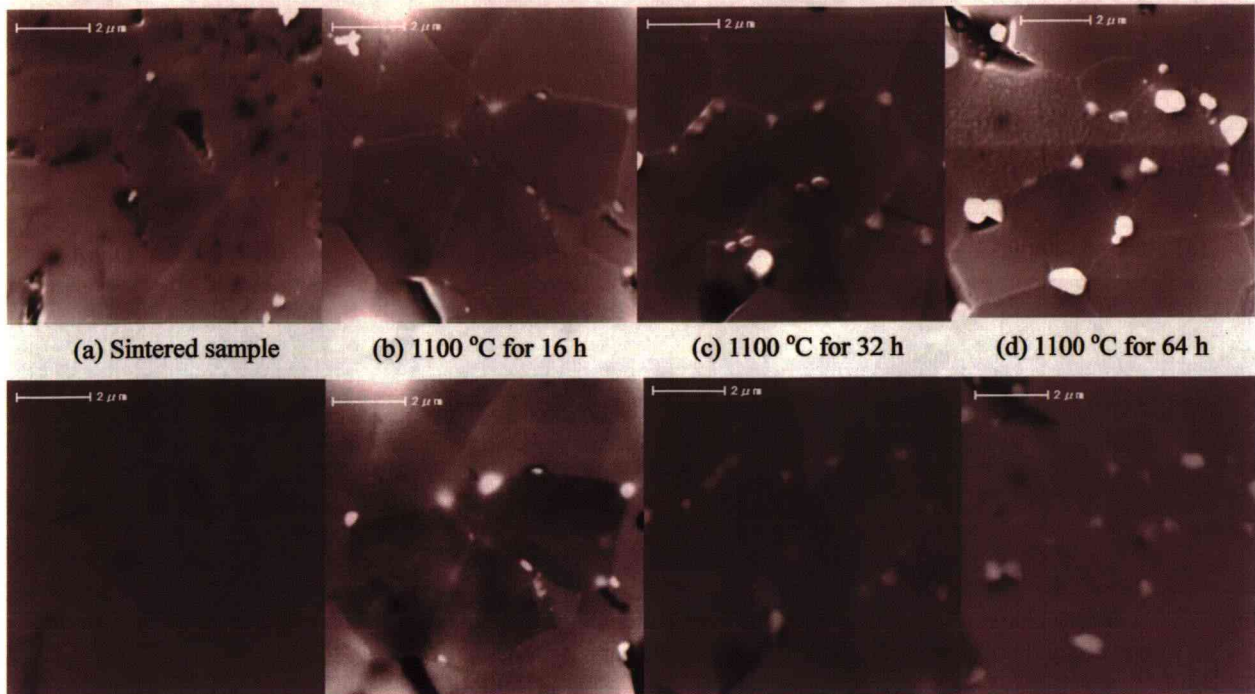


Fig. 4-1 Secondary electron images (upper) and backscattered electron images (lower) of polished surface (a) and polished and annealed surfaces of (b) – (d). Scale bars: $2\ \mu\text{m}$.

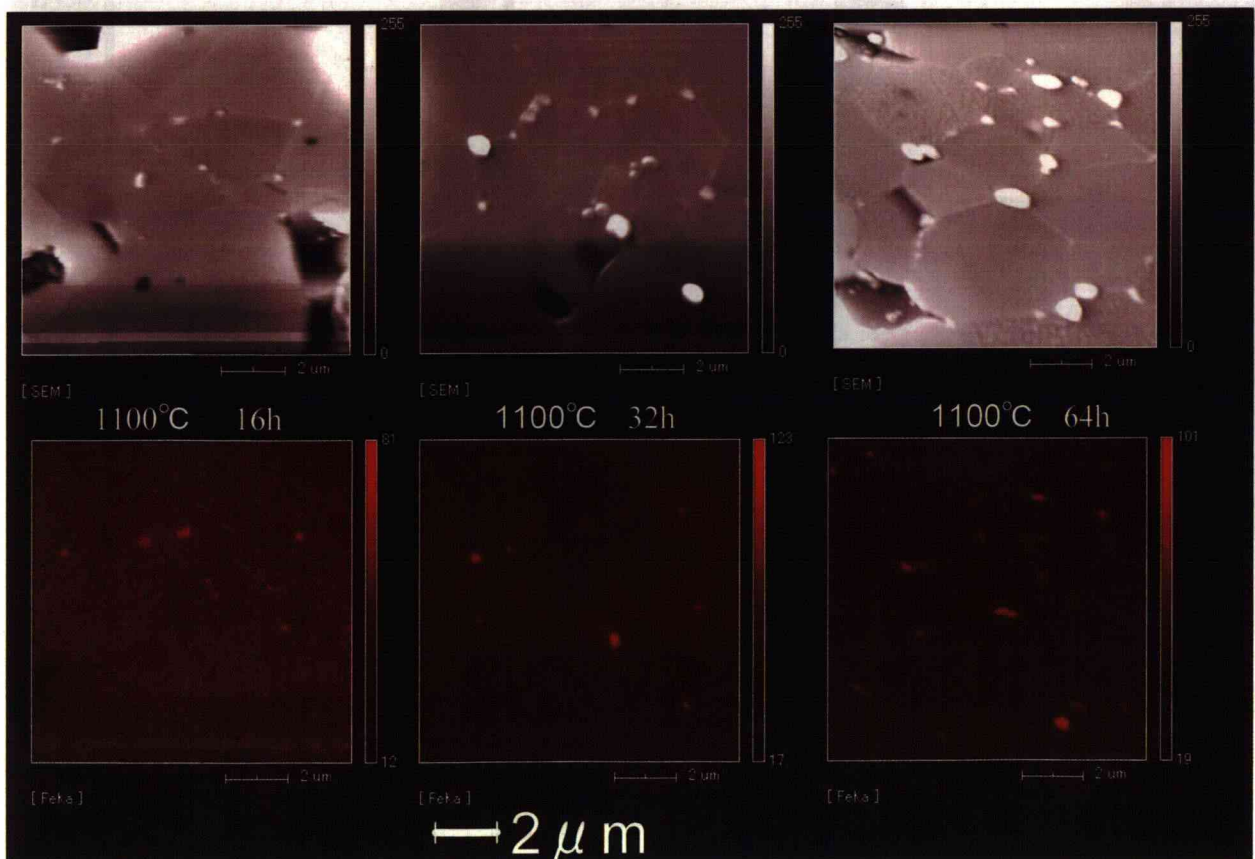


Fig. 4-2 Secondary electron images (upper) and Fe K α X-ray images (lower) of polished and annealed surfaces of (b) – (d).

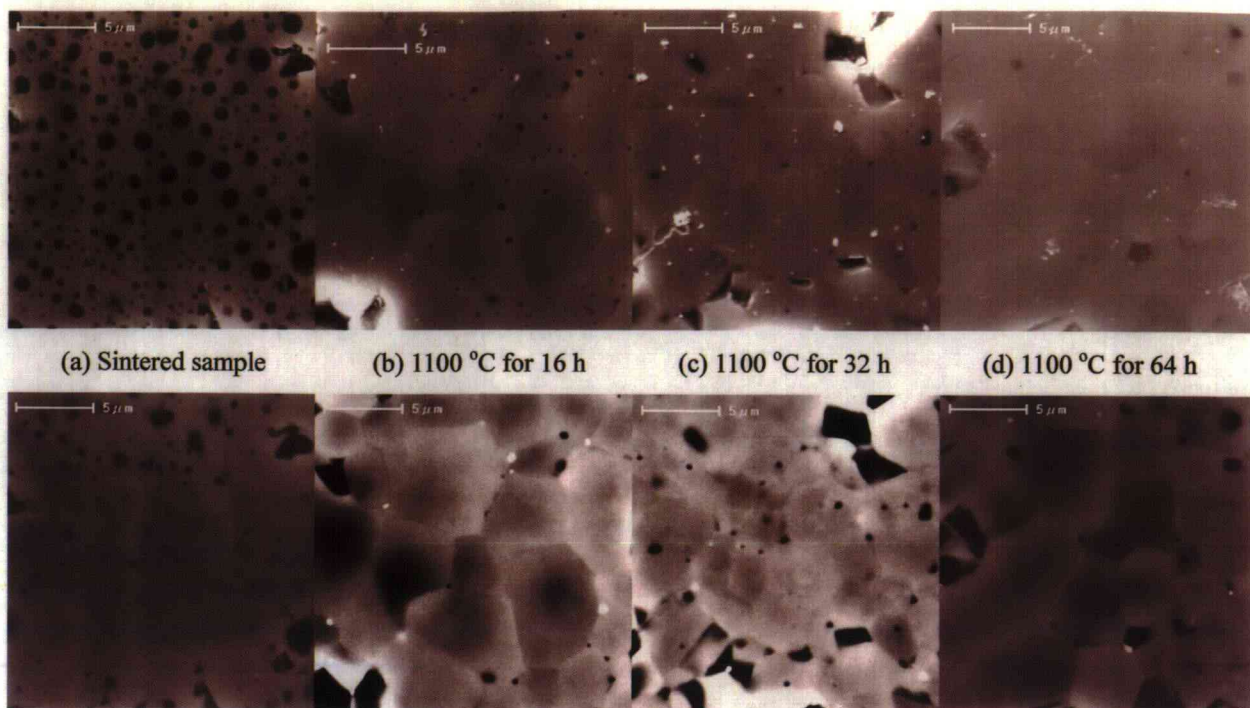


Fig. 4-3 Secondary electron images (upper) and backscattered electron images (lower) of polished surface (a) and annealed and polished surfaces of (b) – (d). Scale bars: 2 μm.

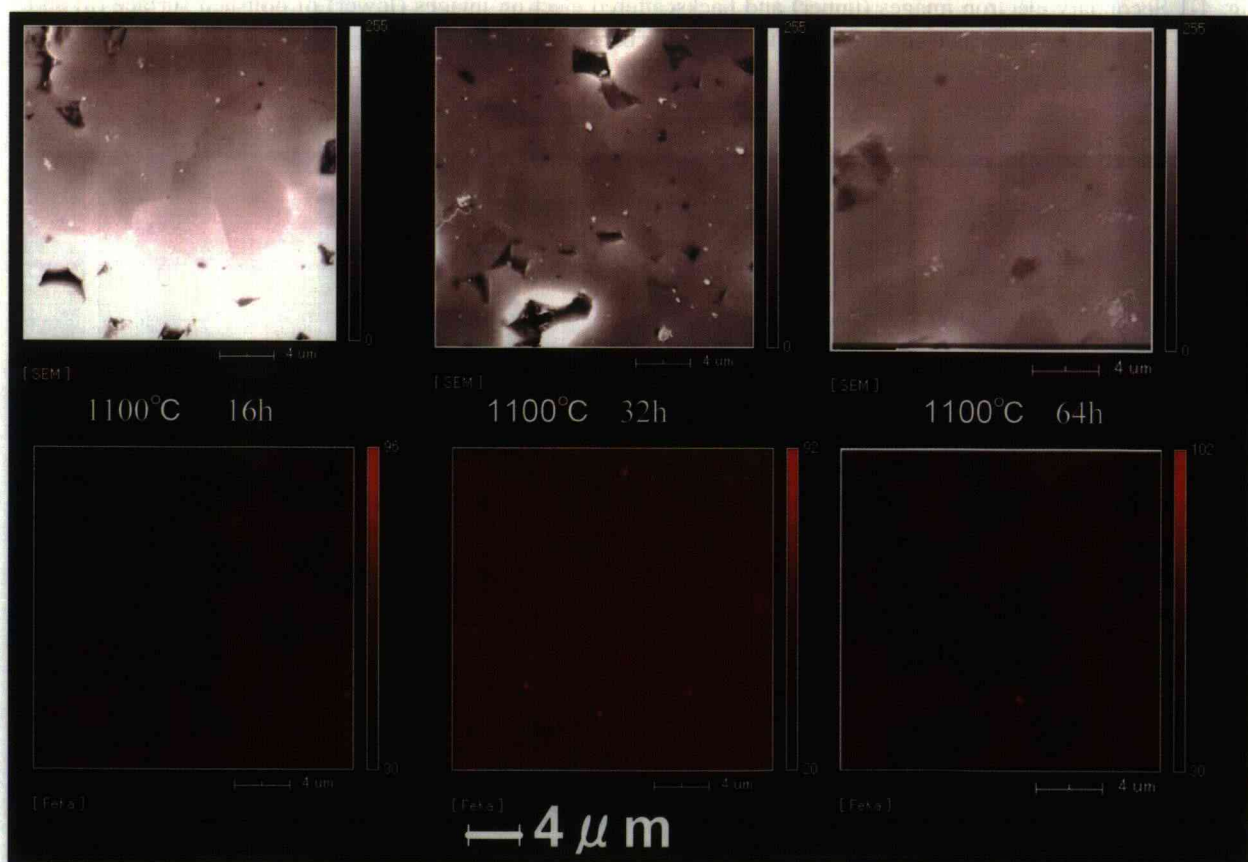


Fig. 4-4 Secondary electron images (upper) and Fe Kα X-ray images (lower) of annealed and polished surfaces of (b) – (d).

3.2 熱処理後、切断・研磨した試料表面の観察結果

Fig. 4-3(a)に焼結体の切断・研磨面の SEM 像(上)、および BSE 像(下)、同図(b)～(d)に各時間 1100 °C で熱処理

の後、切断・研磨した面の SEM 像(上)、および BSE 像(下)を示す。(a)の SEM 像に暗い斑点が数多く観察されるが同一視野の BSE 像では対応するコントラストの差異が観察

されないことからこれらはカーボン蒸着時に試料表面に付着したカーボン粒子であると推測している。1100℃で熱処理を行うと、SEM像に見られるように一部に明暗が観察される。それぞれ同一視野でBSE観察を行うとその明暗はより明瞭となり結晶粒の存在が確認できるほどである。先の切断・研磨後、熱処理した試料についての観察結果から類推するとこれは結晶粒内でのFeの不均一な分布を示唆するものである。

Fig. 4-4にFe K α X線像(下)をSEM像(上)とともに示す。SEM像で暗く観察される箇所はX線像におけるFe濃度の低い箇所と対応している。このことから熱処理によって α -Al₂O₃に固溶したFeは粒界へ向かって拡散・移動していくことが分かる。また、BSE像にはFeの濃度が高所と比較して高い箇所が幾つか散見される。これらは粒界へ向かって移動したFeが集積し最終的にFe₂O₃微粒子として析出することを示すものであると考える。先に示した切断・研磨後、熱処理した試料表面に観察されたFe₂O₃微粒子は表面付近で析出、成長した結果観察されたものであろう。

4. まとめ

Feを固溶させた α -Al₂O₃を熱処理することによってFe₂O₃が析出することを粉末X線回折測定によって以前より確認していたが、本研究における以上の観察結果から、その析出は次のように起こることが分かった。

(1) α -Al₂O₃に固溶したFeが粒界へ向かって拡散・移動

(2) 粒界で集積し、Fe₂O₃の微粒子として析出

さらに、熱処理条件の制御によって1 μ m以下の粒径のFe₂O₃微粒子を析出させることが可能であることが分かった。

参考文献

1) A. Muan, Am. J. Sci 256, 413 (1958).