

分析電子顕微鏡システム利用研究成果、そのIX

分析電子顕微鏡システム運営委員会

Research works accomplished by using the electron microscope system: IX

Committee of Electron Microscope System

Abstract

Some of the works that have been performed with the electron microscope system during the period from spring 1997 to spring 1998 are presented. They include: 1) morphology and structure of poly(vinylidene fluoride) crystal prepared at various cooling rates, 2) estimation of crystalline junction size of high-density polyethylene gel, 3) preparation of monodisperse silica particles by seed growth method, 4) single crystal growth of mullite, 5) characterization on heated fine powders of hydrothermal barium titanate.

Key words : poly(vinylidene fluoride), polyethylene, monodisperse silica particle, mullite, hydrothermal barium titanate

第1章 熱処理条件によるポリ(フッ化ビニリデン)のモルホロジー変化と結晶構造

高橋 譲治・岡部 勝

1. 緒言

ポリ(フッ化ビニリデン)(PVdF)は、試料を結晶化させる条件により α 型、 β 型、 γ 型の結晶構造をとることが知られており、また圧電性の性質をもつ有用な高分子材料の1つである。図1-1に示したように、PVdFをアセトン溶液からキャストすると α 型の結晶が得られ、ジメチルホルムアミド(DMA)溶液からのキャストにより γ 型へ、さらにヘキサメチルホスホロトリアミド(HMPTA)溶液からのキャストにより β 型の結晶が生成する。また、PVdF溶液を高圧急冷することによっても、 β 型へと結晶構造が変化することが報告されている。¹⁾

本報告では、図1-1の方法とは別に、熱溶液の冷却条件を変化させたとき、それにもなつて生成する結晶のモルホロジー変化と結晶構造について調べることを主目的とした。

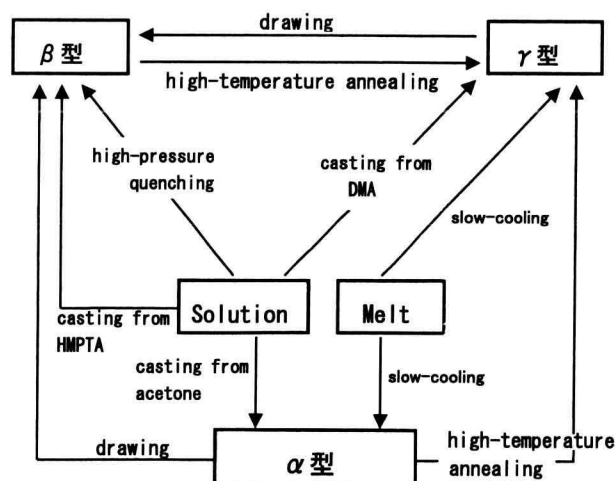


Fig.1-1. Processing relationships between forms.¹⁾

2. 実験

試料には、分子量の異なる4種類のPVdFを用いた。これらの試料はすべてクレハ化学より提供されたもので、重量平均分子量は $30.7 \times 10^4 \sim 82.7 \times 10^4$ まで変化する試料である。熱処理条件および実験方法を次の1)～3)に示した:

分析電子顕微鏡システム運営委員会： 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（1998年9月現在）。

- 1) まず最初に、PVdFを γ -ブチロラクトン中、170°Cで完全に溶解させ、次に図1-2のX線回折パターンの右側に記してあるそれぞれの温度へ急冷させて結晶化させた。
- 2) 結晶物を取り出して凍結乾燥させ、その表面にイオンスパッタリングを行い、SEMでモルホロジーを観察した。
- 3) SEMで観察したのと同じPVdF試料のX線測定を行い、結晶構造の推定及び確認を行った。

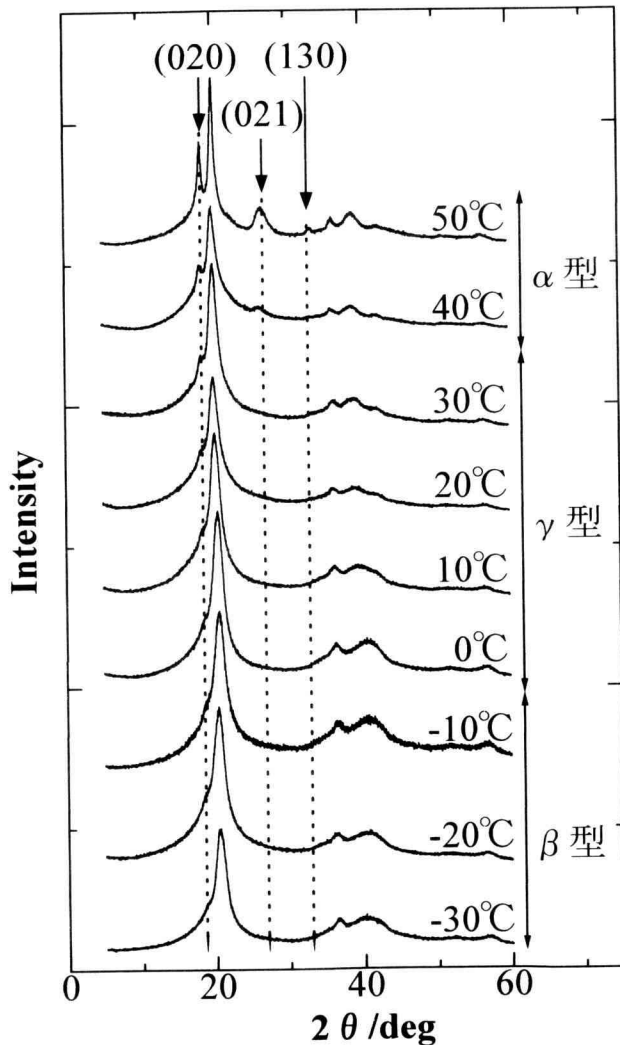


Fig.1-2. X-ray diffraction patterns of PVdF crystals.

3. 結果及び考察

X線回折パターンを図1-2に示す。PVdF/ γ -ブチロラクトン系熱溶液を室温近傍で冷却すると、一般的には γ 型(コンホメーションは $T_3GT_3\bar{G}$)の結晶が生成することが知られている。本研究では冷却速度を変化させることにより、3種類の結晶構造を得ることができた。つまり図

1-2を見ると、40°C以上で熱処理を施すと(020)面、(021)面及び(130)面に、 α 型(コンホメーションは $TGT\bar{G}$)特有の回折パターンが確認できる。一方、-10°C以下で急冷すると(020)面に、 β 型(コンホメーションはT)特有のショルダーがみられる。すなわち、熱溶液の冷却速度を速めると β 型が生成し、遅くすると α 型へ結晶構造が変化すること明らかになった。

図1-3に、SEMにより観察したモルホロジーを示した。写真(a)のように40°C以上で冷却したSEM像からは α 型に特有の凹凸の表面をもつ球晶と γ 型に特有であるツルツルした表面の球晶が確認できた。また(b)、(c)、(d)のように30°C以下の熱処理では、冷却速度を速めると結晶粒が小さくなっていくようすが確認できる。

4. 結論

- 1) PVdF/ γ -ブチロラクトン系熱溶液の冷却速度を速めると、表面に凹凸をもつ大きな球晶から、凹凸のない小さい球晶へと変化する。
- 2) 熱溶液の冷却速度を速めると β 型の結晶が生成し、遅くすると α 型へ結晶構造が変化する。

文献

- 1) K.Tashiro, H.Tadokoro, and M.Kobayashi, *Ferroelectrics*, **32**, 167(1981).
- 2) 田崎美智子、小野寺亜希子、本間輝武、高分子論文集、**50**, 533(1993).

第2章 高密度ポリエチレンゲルの

架橋サイズの推算

松井進也・岡部 勝

1. 緒言

直鎖高密度ポリエチレン(LHDPE)をキシレンやトルエンなどの有機溶媒に溶解させ、冷却すると図2-1のような円板状のラメラ晶が生成する。このようなラメラ晶同士の接触が架橋点を形成し、ゲル化に至ることが既に報告されている。¹⁾

本研究ではラメラ晶の融点降下と排除体積効果による粒子の連続パーコレーション理論を組み合わせた新しい方法論を提出し、円板状ラメラの直径 $2r$ と厚さ d を推算することを試みた。

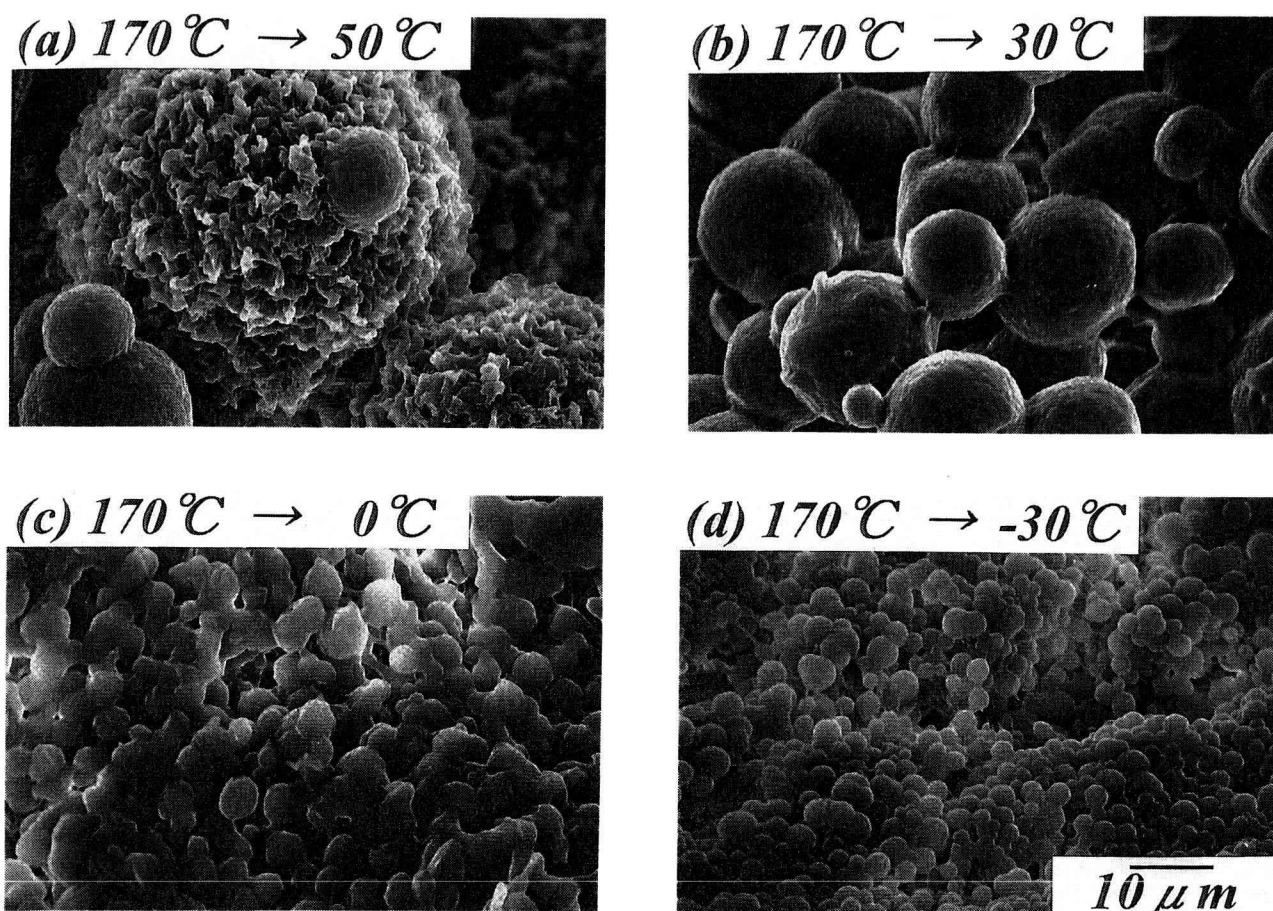


Fig.1-3. Morphologies of lyophilized PVdF/ γ -butyrolactone crystals.

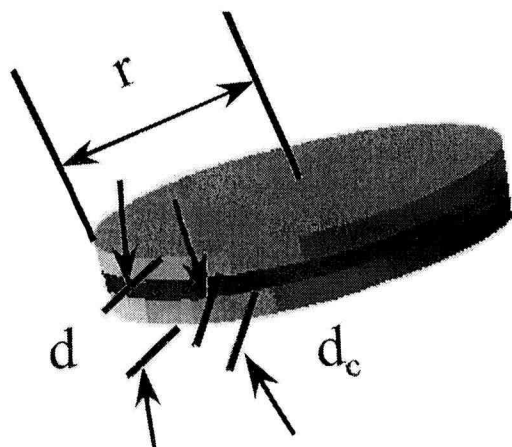


Fig.2-1. Lamellar crystal in a LHDPE gel.

2. 方法

円板状ラメラの厚さを d 、半径を r とし、ラメラ晶の有機溶媒中での融点降下理論と連続パーコレーション理論を組み合わせると、次式が得られる²⁾：

$$d = \pi \cdot r \cdot \nu_c / B_c \quad (1)$$

$$d_c = d \cdot X_c = \pi \cdot r \cdot \nu_c \cdot X_c / B_c \quad (2)$$

$$r = \frac{T_s^0 \cdot B_c (2\sigma'_{ec} - R' \cdot T_m^{g*} \cdot \ln \nu_c)}{\Delta h \cdot \pi \cdot X_c \cdot \nu_c (T_s^0 - T_m^{g*})} \quad (3)$$

ここで、

ν_c : 臨界ゲル化濃度;

B_c : 平均臨界ボンド数;

d (cm) : 結晶部分の厚さと非晶部分の厚さを合わせたラメラ晶全体の厚さ;

d_c (cm) : 結晶部分のみの厚さ;

X_c : 結晶化度;

R' (erg \cdot K⁻¹ \cdot cm⁻²) : 気体定数;

σ'_{ec} (erg \cdot cm⁻²) : 結晶表面の自由エネルギー;

Δh (erg \cdot cm⁻³) : 繰り返し単位の溶解エンタルピー;

T_m^{g*} (K) : 臨界ゲル化濃度における融点;

T_s^0 (K) : 完全結晶体の溶媒中での融点.

3. 実験

3.1 試料及びゲル融点の測定

実験には、昭和電工(株)より提供された分子量の異なる4種類のLHDPE試料を用いた。試料の重量平均分子量(\bar{M}_w)は $5.7 \times 10^4 \sim 12.6 \times 10^4$ である。

ガラス管の中に所定の濃度になるようにLHDPE溶液を調整し、これを恒温槽に入れ完全に溶解させた。0°Cの氷水中にアンプルを移し、1時間静置してゲル化させた。次にゲルの表面に剛球を乗せ、落球法によりゲル融点の測定を行った。このときの昇温速度は0.3°C

/min である。また、ゲルの表面に剛球が乗り、安定したゲル融点を得られる最低の濃度を ν_c とし、そのときのゲル融点を T_m^{g*} とした。

3.2 走査型電子顕微鏡(SEM)によるモルホロジーの観察

ν_c のゲルを乾燥させ、SEM によりラメラ晶の写真を撮影した。

4. 結果及び考察

図2-2に、LHDPE-2/トルエン系のゲル融点 T_m^g の測定結果を示す。このグラフの ν_c と T_m^{g*} の値と表1の各パラメーターの値を式(1)、(2)、(3)に代入してラメ

Table 2-1. (1)、(2)、(3) 式中のパラメータの値

B_c	2
Δh_f	$2.8 \times 10^9 \text{ erg cm}$
R'	$7.304 \times 10^{-2} \text{ erg K}^{-1} \text{ cm}^{-2}$

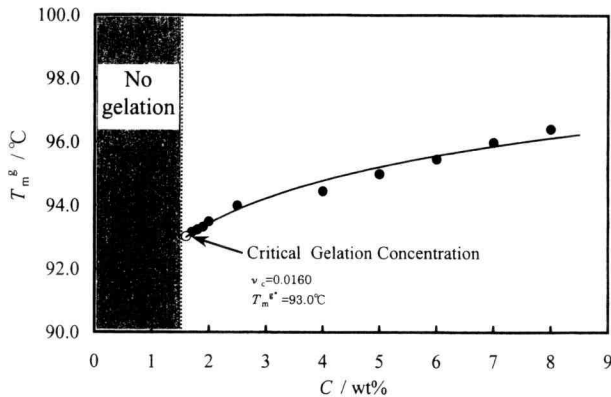


Fig.2-2. Relation between gel-melting temperature T_m^g and polymer concentration C .

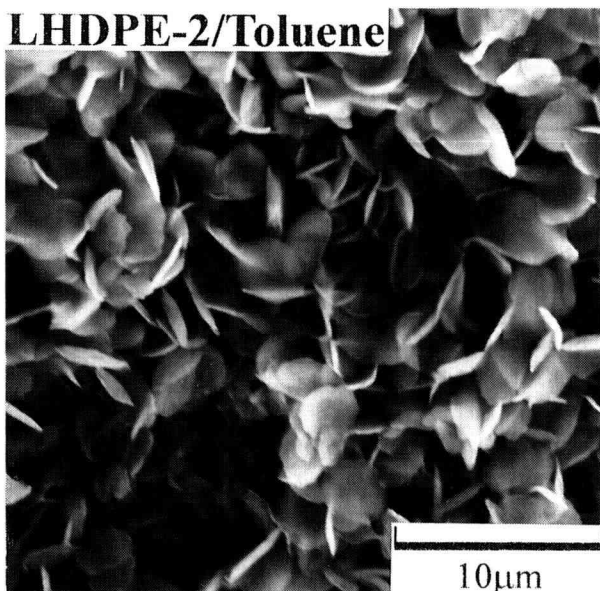


Fig.2-3. Morphology of lamellae at ν_c .

ラ晶の大きさを見積ると、直径 $2r \approx 2.0 \mu\text{m}$ 、厚さ $d \approx 0.025 \mu\text{m}$ 、 $d_c \approx 0.017 \mu\text{m}$ が得られた。これらの値は、図2-3のSEM像によるラメラ晶の大きさと比較して、ほぼ一致することがわかった。

文 献

- 岡部 勝、三井和博、松田英臣、高分子論文集、46、681(1989)。
- 岡部 勝、高橋 彰、高分子学会予稿集、46、399 (1997)。

第3章 シード粒子成長法による単分散シリカ微粒子の調製

木俣光正・辻川浩雄

1. 緒言

近年の科学技術の発展を支えているのは材料工学であり、中でも微粒子は種々の分野で極めて重要かつ貴重な役割を果たしている。特に液晶スパーサーなどは、高純度で粒子径の制御が可能でしかも粒径精度に優れて凝集がない微粒子が望まれている。これらの条件をある程度満足する微粒子の製造方法として、金属アルコキシドの加水分解法が挙げられる¹⁾。この方法で得られる単分散球状シリカ微粒子は、シリコンアルコキシドの加水分解から比較的容易に合成できることが知られている^{2,3)}。しかし、得られる粒子のサイズは一般にサブミクロンオーダーもしくはそれ以下の大きさであり、ミクロンサイズを含む広い粒径範囲の単分散微粒子を効率よく得る方法の開発が望まれている。現在、ミクロンサイズの微粒子の合成には、シード粒子成長法が主に利用されているが、条件により新たな微小粒子が発生して単分散性が損なわれてしまうことが明らかになっている^{4,5)}。

そこで本研究では、テトラエトキシシラン (TEOS) の加水分解により得られるシリカ微粒子懸濁液にTEOSを逐次添加するというシード粒子成長法により、単分散性を損なわない実験諸条件の検討を行った。まず回分操作により、主にTEOSの添加量を変化させたときの単分散性に及ぼす影響について調べ、次いでTEOS逐次添加による半回分操作において、単分散性を損なわない実験諸条件の影響について検討した。

2. 実験

装置は25°Cの恒温水槽中に0.3dm³三角フラスコを設置し、マグネティックスターラーにより攪拌を行った。実験は水と25%アンモニア水を加えたエタノール溶液にTEOSのエタノール溶液を加え攪拌混合し、反応を開始させた回分操作と、回分操作で90分反応後、さらにTEOSを加えた半回分操作の2種類行った。合成反応中、各時間毎にサンプリングした懸濁液を0.2 μm のメンブランフイ

ルターにより固液分離した。フィルターに得られた固体は、走査型電子顕微鏡 (SEM) により形状および粒子径を測定した。また、原子吸光度計によりろ液中のすべてのケイ素の含有量から見かけのTEOS濃度を求めた。サンプリング終了後は一昼夜攪拌を続けた後、ロータリーエバポレーターで溶媒を水に置換した。遠心分離器により分離後デカンテーションして水を除去し、50℃で24時間以上乾燥しシリカ微粒子を得た。なお、実験条件はTEOS:0.1 ~ 1.2 mol/dm³, 水:4.9 ~ 9.8 mol/dm³, アンモニア:1.5 ~ 2.5 mol/dm³である。

3. 結果および考察

まず、回分実験における結果を示す。Fig.3-1に水およびアンモニア濃度を一定にし、TEOS濃度を0.1, 0.3, 0.6 mol/dm³と変化させたときの平均粒子径とCV値の経時変化を示した。CV値は標準偏差を平均粒子径で除した変動係数であり、本実験では10%以下を単分散と定義した。Fig.3-1よりTEOS濃度を0.1から0.3 mol/dm³と増加させることにより粒子径は大きくなるが、さらに濃度を0.6 mol/dm³まで増加させても平均粒子径はあまり変化しないことがわかった。これは、TEOS濃度0.3 mol/dm³以上では粒子数が増加したためであると思われる。また、CV値はいずれも10%以下であり、単分散粒子であった。

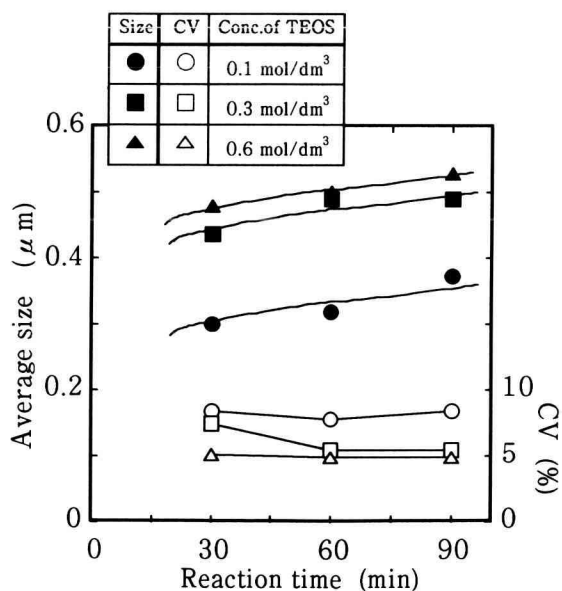


Fig.3-1 Average size and coefficient of variation (CV) as a function of reaction time

Fig.3-2(a)~(c)にFig.3-1における90分後に得られた粒子のSEM写真を示した。なお、参考のためTEOS濃度を0.9 mol/dm³と増加したときに得られた粒子も示した(d)。(a)~(c)より、得られたシリカ微粒子は球形単分散であることが観察される。(d)をみると、粒子同士が凝集し、CV値が24.2%と10%を越えていることから、単分散性が損なわれていることがわかる。TEOS濃度を0.9 mol/dm³と増加させることにより、発生する粒子個数がさらに増加したため凝集したものと思われる。したがって、発生粒子個数を少なくし、粒子径を大きくするには、TEOS濃度

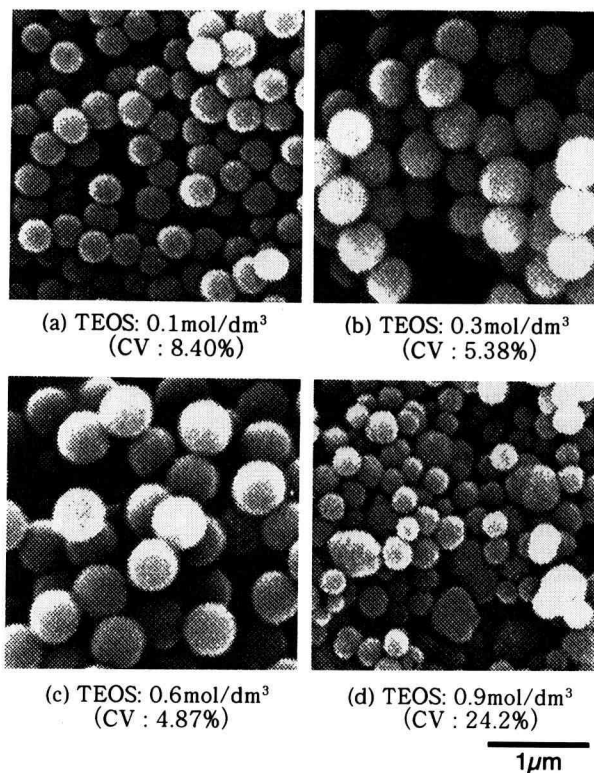


Fig.3-2 SEM photographs of silica particles obtained at a reaction time of 90 min

0.3 mol/dm³が適当であると考えられる。

次に、半回分操作による結果を示す。Fig.3-3にTEOS濃度0.3 mol/dm³で反応を開始させ、90分後に添加するTEOS濃度を0.3, 0.6, 0.75, 0.9 mol/dm³と変化させたときのTEOS濃度の経時変化を示した。TEOS濃度が片対数グラフ上でほぼ直線的に減少していることから反応速度はTEOSについて一次であることがわかる。90分後の直

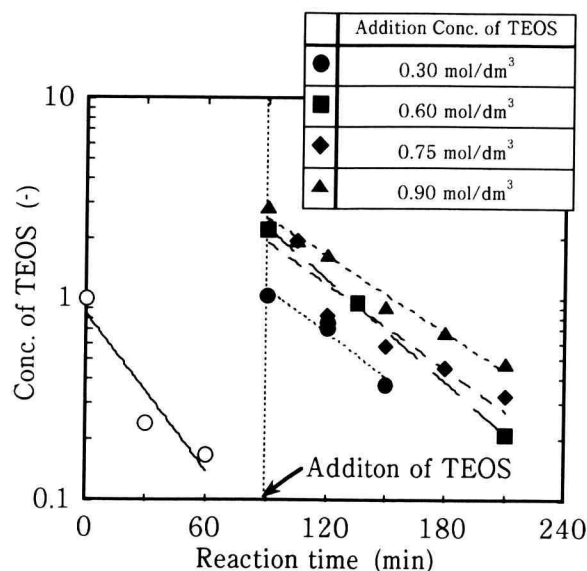


Fig.3-3 Concentration of TEOS as a function of reaction time

線の傾きから、添加するTEOS量を変化させても反応速度はほとんど変化せず、TEOSの加水分解反応は本実験範囲ではTEOS濃度に影響されないことがわかった。

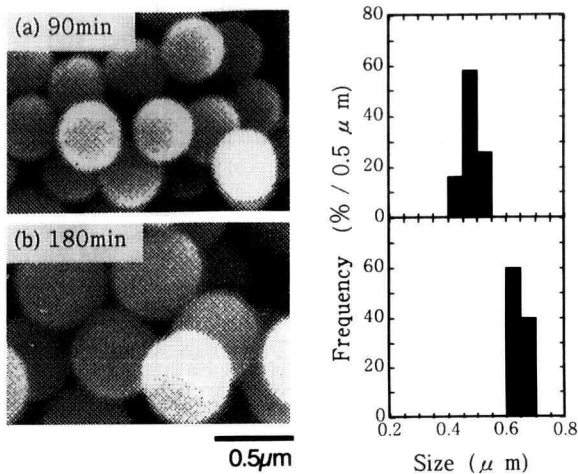


Fig.3-4 SEM photographs and size distributions of asilica particles by seed growth technique ($0.75\text{mol}/\text{dm}^3$)

Fig.3-4(a),(b)にTEOSを $0.75\text{mol}/\text{dm}^3$ 添加したときの90分、180分後の粒子のSEM写真および粒径頻度分布を示した。SEM写真より粒子は球形単分散であり、新たに微小粒子は発生していないことがわかる。得られた粒子の頻度分布からも新たにTEOSを添加することで粒子径が約1.4倍に成長していることが確認された。また、ここには示していないがTEOS濃度 $0.9\text{mol}/\text{dm}^3$ 添加では、新たに微小粒子の発生がSEMにより観察され、単分散性が損なわれることがわかった。TEOSを多く添加するとTEOSの加水分解物がシード粒子の成長に消費される以上に増加することになり、核が発生したと思われる。

4. 結言

TEOSの逐次添加によるシード粒子成長実験を行い、以下の知見を得た。

- 1) 回分操作による合成実験では、TEOS濃度を $0.3\text{mol}/\text{dm}^3$ 以上増加させても粒子径はあまり大きくなり、粒子数が増加する。
- 2) 逐次添加によるシード粒子成長法では、反応開始後に加えるTEOS濃度を $0.75\text{mol}/\text{dm}^3$ まで増加させても単分散性を維持して粒子成長する。

参考文献

- 1) N. Mizutani, J. Soc. Powder Technol., Japan, 26, 183(1989)
- 2) W. Stöber and A. Fink, J. Colloid Interface Sci., 26, 62(1968)
- 3) T. Shimohira and H. Ishijima, Nihon Kagaku Kaishi, 9, 1503(1981)
- 4) M. Hasegawa, M. Kimata, S. Ishibashi and Y. Kanda, Kagaku Kogaku Ronbunshu, 21, 879(1995)
- 5) M. Kimata, M. Koizumi and M. Hasegawa, ibid., 22, 1366(1996)

第4章 単結晶ムライト粉末の育成

伊熊泰郎、坂野 悟、島田 恵理子、
中川善兵衛*(*秋田大学)

1. 緒言

ムライトは分解溶融 (incongruent melt) するため、単結晶を育成しにくい物質である。しかも組成に幅があり、融液から育成すると組成を制御しにくい。一般に、物質中の酸素拡散係数を測定するには単結晶が必要であるが、ムライトは上記の2つの理由から、測定に適した試料の合成が困難なため、確かな酸素拡散係数は求められていない。

過去にムライト単結晶を育成した研究^{1~4)}の中で、融液から育成した例は極めて少なく、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ の融液から小さい繊維状の単結晶を得た報告¹⁾はあるが、 SiO_2 過剰の $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の融液から育成した例はない。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 2成分系の状態図⁵⁾によると、 Al_2O_3 約10~55mol%の範囲で $1,587 \pm 10^\circ\text{C}$ 以上に存在するムライトと液相の二相領域を利用すれば、 SiO_2 過剰の $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の融液からムライト単結晶を育成し、過剰な SiO_2 を分離できる可能性がある。

そこで、本研究では酸素拡散測定に使用可能な、表面積が大きく組成の明確なムライトを得るため、 SiO_2 過剰の組成から $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ を育成することを試みた。

2. 実験方法

60~70°Cに保った2-プロパノールに $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ と $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ をモル比2:3で溶解し、これに60°Cに加熱した希アンモニア水溶液(約 $0.01\text{mol}/\text{dm}^3$)を過剰に加え、加水分解させた。生成したゲル状沈殿を遠心分離し、その後乾燥させ、850°Cで1時間焼した。この段階でアルミナと SiO_2 の混合物が得られ、次にこれを1,650°C、4時間焼成し、ムライト $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ とガラス相として残った過剰分 SiO_2 の混合物を得た。

ムライト精製は、この混合物を7%フッ化水素HF水溶液で0°C、24時間攪拌除去(エッチング)後、2%HF水溶液でエッチングし、ガラス相の除去を行なった。ここで、フッ化水素の濃度が高すぎるとムライトも溶解してしまうため、エッチングに使用したフッ化水素の濃度と処理回数は、ムライト収率を最も高くし、かつガラス相を充分除去できる条件として決定したものである。

合成した試料の同定は粉末X線回折法で行った。粉末試料は走査型電子顕微鏡SEMでガラス相が完全に除去されたかどうか確認し、ガラス相の除去が確認された精製粉末は、透過型電子顕微鏡TEMで観察して、電子線回折によってムライトが単結晶として得られたことを確認し、またその入射方位を求めた。電子線回折の標準試料には(100)面配向した金を用い、加速電圧200kV、カメラ長100cm、倍率20,000倍で測定した。精製粉末試料の表面積はBET一点法により測定した。

3. 結果と考察

精製前後の粉末試料を SEM で観察したところ、Fig.4-1 に示すように、精製前不定形であったものが、精製後には柱状になった。また X 線回折からは、精製前後ともにムライト $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ が確認され、精製に従い回折ピークがシャープになった。これらのことから、ムライトを覆っていたガラス相の SiO_2 が、フッ化水素によるエッチング処理で除去されたと思われる。

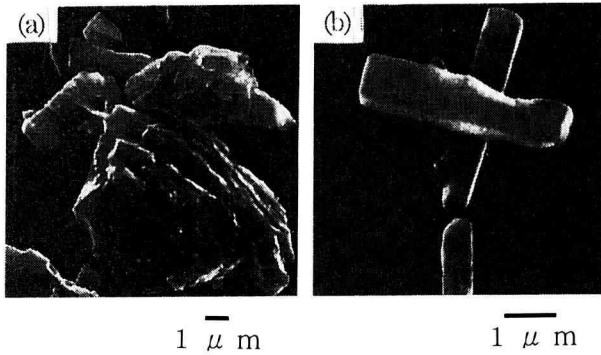


Fig.4-1 SEM images of synthesized powder. (a) before purification (b) after purification.

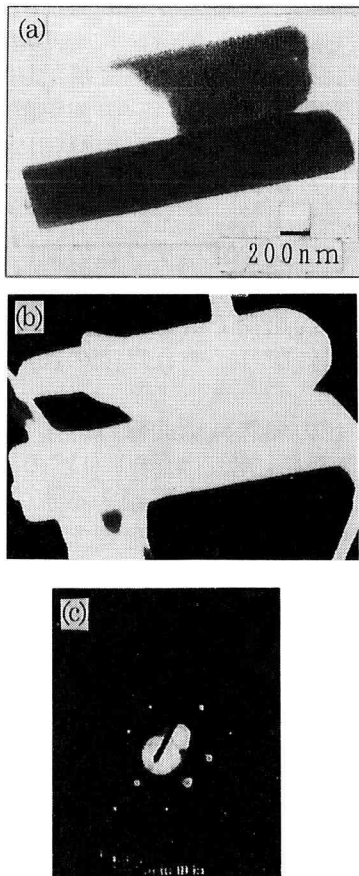


Fig.4-2 TEM micrographs of synthesized powder after purification. (a) bright-field and (b) dark-field images, and (c) diffraction pattern.

Fig.4-2 は精製後の試料を TEM で観察した結果であり、(a)、(b)および(c)はそれぞれ同一箇所での明視野像、暗視野像および電子線回折像である。暗視野像(b)が均一な明るさを示したことから、試料が単結晶であることがわかる。この試料の電子線回折像(c)から、入射方位を計算した。標準試料(金)から求めた測定時のカメラ定数と回折スポットの距離から、各スポット間の面間隔を算出した。この結果をつかって、スポットの指数付けを $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の結晶構造から行ったところ、Fig.4-2 の場合の入射方位は $[1\ 3\ 0]$ と求められた。また、別の箇所の回折像からも、同様に入射方位を決定 ($[1\ 1\ 0]$) できた。これより、精製後の試料は組成 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ のムライトの単結晶であることが確認された。さらに、精製試料の BET 比表面積は $2.089\text{m}^2/\text{g}$ と測定され、酸素拡散測定実験に使用可能な表面積をもつ試料であると判断した。

4. 結論

SiO_2 過剰の $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の融液 ($1,650^\circ\text{C}$) から、ムライト $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ とガラス相 SiO_2 の混合物を合成し、フッ化水素でガラス相 SiO_2 の除去を行うことで、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ を精製分離することができた。これは、X線回折と電子線回折像の解析結果から組成 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の単結晶であることが確認でき、BET 比表面積が $2.089\text{m}^2/\text{g}$ と比較的大きかったことから、酸素拡散測定実験に使用可能なムライト試料 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 単結晶が得られたことがわかった。

文献

- 1) A. Baer, F.-C. Dary and C. G. Levi, *Process. Fabr. Adv. Mater.* IV, Proc. Symp., 4th(1996).
- 2) A. Sayir, S. C. Farmer, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 365, 11(1995).
- 3) I. Shindo, *Ceram. Trans.*, 6, 103(1990).
- 4) W. Guse and D. Mateika, *J. Cryst. Growth*, 22, 237 (1974).
- 5) I. A. Aksay and J. A. Pask, *Science*, 183,69(1974).

第5章 水熱合成の微細なチタン酸バリウムの加熱変化

井川博行・竹本 稔
(龍谷大学)白神達也

1. 緒言

物の性質がその大きさにより変化するのは一般的な現象である。微細粒子や薄膜の作製技術の近年の進歩に伴い、各種物性の寸法依存性(サイズ効果)が実感され、この現象の積極的な利用も意図されている。強の接頭語の付く3物性(強誘電性、強磁性、強弾性)のサイズ効果

には共通性があると考えられている。即ち、通常のバルクでは多重ドメイン構造のフェロ性（強誘電性、強磁性、強弾性をこのように記す）を示し、寸法が小さくなると単一ドメインのフェロ性を示す。さらに微細になるとフェロ性を失いスーパーパラ性を示し、ついにはパラ性を示す。

例えば金の融点のように、実験と理論の一致が確かめられたサイズ効果もある。しかしながら、筆者が総説[1,2]を著した後、強誘電体のサイズ効果についての理論と実験に明らかな進展が見られるが、上述の試料寸法と性質の関係ですら実験で確かめられてはいない。ましてや、チタン酸バリウムの薄膜が幾らの厚さまで強誘電性を発現するかを、実験でも理論でも確定的に提示できない現状である。強誘電体や誘電体の薄膜は電子部品として新分野を拓くことが確実視されているにもかかわらずである。なお関連して、誘電体薄膜について阿部らの次の発見[3]は衝撃的で大いに注目される。即ち、チタン酸ストロンチウム基板にヘテロエピタキシャル成長させた、バルクでは常誘電体組成のチタン酸バリウム・ストロンチウムが、26 nmの膜厚で強誘電体のヒステリシスループを示した。基板との格子定数の不一致により、積層膜に圧縮力が働くために強誘電性が発現すると説明されている。

水熱合成の球状で微細なチタン酸バリウムが堺化学工業(株)で製造されている。X線回折によればこの粉体は立方晶、従って、常誘電体であるが、加熱すると本来の正方晶の強誘電体へと変化する。そこで、この原料の各温度での加熱物について各種測定を行い、チタン酸バリウム強誘電体のサイズ効果の解析に寄与することを計画した。この究極の目標へはまだ遠いが、研究の一部を報告する。

2. 実験項目・方法と結果

2-1 粉末X線回折ならびに加熱減量

原料のチタン酸バリウム(堺化学工業(株)、BT-01)を各温度で2時間、ならびに図中に記入した各温度で加熱した。昇温降下速度は5℃/minである。その粉末X線回折を理学電機(株)RINT2500 VHFにより行なった。その一部を図5-1および図5-2に示す。通常のチタン酸バリウムは常温で正方晶であり002、200回折は図1の上部のように分離している。しかし、原料ならびに500℃加熱物までは単一の回折であり、立方晶チタン酸バリウムである。700℃加熱物の回折では左右の非対称が見られ、加熱温度の上昇に伴い、回折線の分離が明瞭になる。図5-2の各温度では保持時間に伴い回折線の分裂が明瞭になる。しかし、800℃で

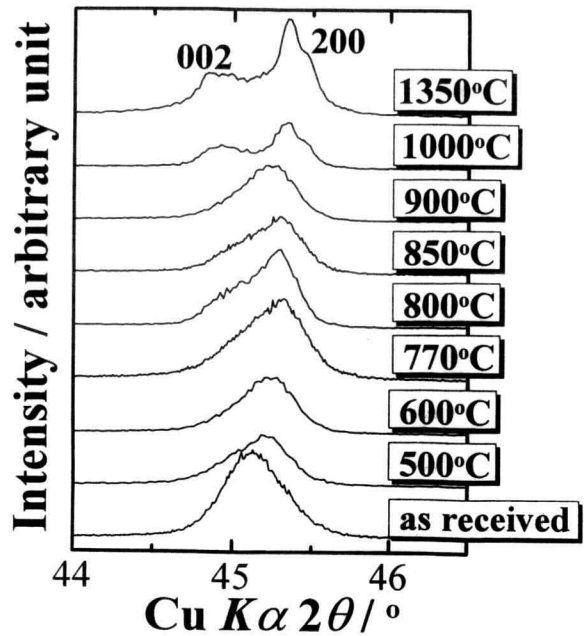


Fig. 5-1 Powder X-ray diffraction patterns of hydrothermal barium titanate heated at temperatures for 2 h.

240 h加熱しても図5-1上部のような明瞭な分裂までには至らない。

シリコンを内部標準として補正した回折角をより格子定数を求めた。その加熱温度と単位胞体積を次に示す。750℃加熱物には正方晶の指数を付けたが、それ以下の温度では立方晶である。

原料にはチタン酸バリウムの他に微量の炭酸バリウムが含まれている。炭酸バリウムの回折は600℃加熱物では意識的に見て認識できる程度に微弱になり、それ以上の加熱物では見られない。

図5-3の加熱減量曲線は理学電機(株)TAS100示差熱天秤による毎分10℃の昇温で測定した。200℃以下で脱離する水の他に、脱離に500℃程度の加熱を要する”水”(OH基である)が存在し、これら水の総和は1.6 mass%以上である。なお、700℃付近の減量は炭酸バリウムから二酸化炭素が脱離するためである[4]。

2-2 電子顕微鏡観察

透過電子顕微鏡写真を図5-4に示す。(A)は原料であり、ほぼ球形の粒子が見られる。粒子表面に何かの付着があるが、これと炭酸バリウムとの関係は今後の課題である。(B)と(C)は770℃で2h加熱した試料であり、ここに表面付着物は見られない。粒子に角ばった部分が目立つ。また、粒子内部に小さな四角や円に近い白っぽい部分が認められる。類似粒子を埋

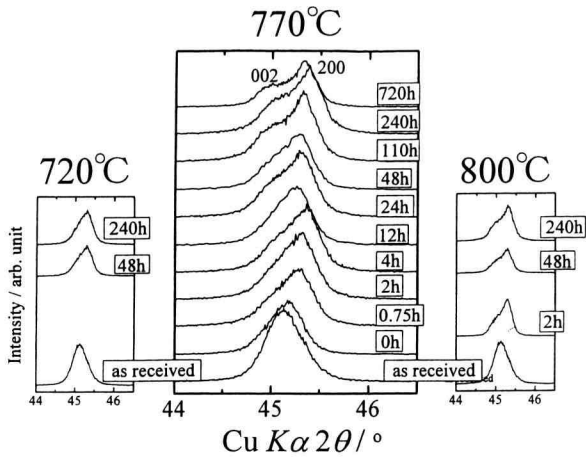


Fig. 5-2 Powder X-ray diffraction patterns of hydrothermal barium titanate heated at respective temperatures for each durations.

め込んだの薄片観察との未確認情報によれば、この部分は穴である。前記のようにこの試料は”水”を含み、OH基を失った部分が集合して、このように角ばった穴となるのであろう。(C)の粒子の結合は焼結と見える。この温度、時間でこのように明瞭といえる焼結が進とは予想外であった。(D)は770°Cで48h加熱した試料であり、粒子が大きくなっていると、この観察範囲では明らかであった。また、中央部は粒子焼結モデルともいえる形状である。接触した全てが焼結するのでは無いかもしれないが、(ある条件を満たして?)この温度で焼結する粒子が存在することは明らかである。

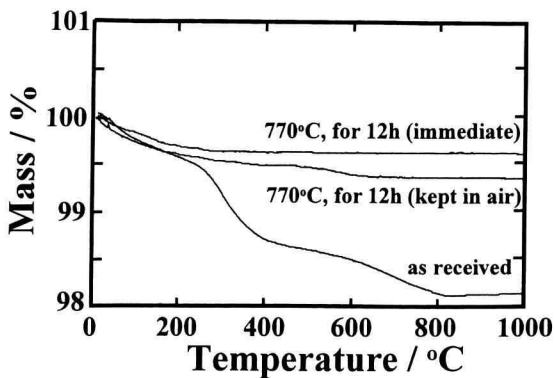


Fig. 5-3 Mass loss on heated at a rate of 10°C/min of hydrothermal barium titanate and those preheated.

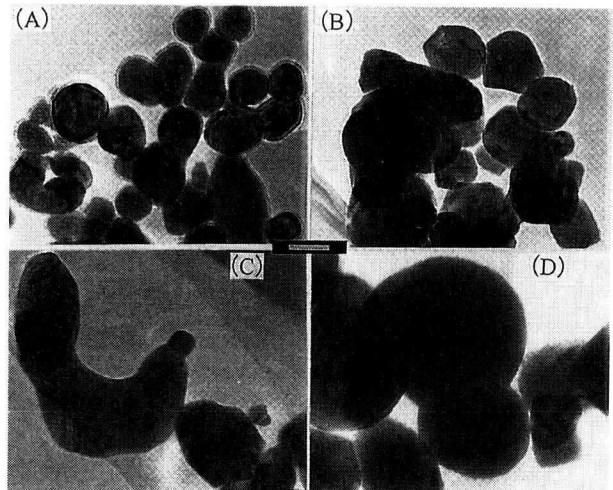


Fig. 5-4 Electron microscope photographs hydrothermal barium titanate. (A): as received (B) and (C): heated at 770°C for 2 h (D): heated at 770°C for 2 h white bar: 100 nm

3. 参考文献

- 1) 井川博行、セラミックス、27 (8) 701-06 (1992)
- 2) H. Ikawa, pp.19-28 in Ceramic Transactions Vol.32 (Dielectric Ceramics), (1993), American Ceramic Society
- 3) K. Abe, S. Komatsu, N. Yanase, K. Sano, and T. Kawakubo, Jpn. J. Appl. Phys., 36, 5575-79 (1997)
- 4) T. Shirakami, Y. Fukui, S. Izumisawa, T. Atake, and H. Ikawa, Rep. Res. Labo. Engineig. Mat., TIT, 21 1-4 (1996)