

TiO_2 — SrCO_3 系粉体反応における TiO_2 粉体の 調製条件の影響に関する熱分析的研究

I. TiO_2 および SrCO_3 粉体の熱的キャラクタリゼーション

石 井 忠 雄*・矢 田 明**

Thermoanalytical study on the effect of preparation conditions of
 TiO_2 powders to the reaction in TiO_2 - SrCO_3 mixed systems

I. Thermal characterization of powders, TiO_2 and SrCO_3

Tadao ISHII and Akira YADA

要 旨

微粉体反応の初期反応段階で、その粉体表面層で進行する界面反応の役割は極めて重要である。

本報告（I, II）は、 TiO_2 - SrCO_3 系粉体反応において、その反応性に対する TiO_2 粉体の調製条件の影響を、初期反応段階に注目して熱分析的に研究したものである。第I部では、異なる条件で調製した2種のアナターゼ（TA 1, TA 2）および3種のルチル（TR 1, TR 2, TR 3）の5種の TiO_2 粉体と1種の SrCO_3 粉体の熱的キャラクタリゼーションをTG-DTA, エマネーション熱分析（ETA）, 高温X線回析（HTXRD）および電子顕微鏡写真（SEM）により実施した。反応性の研究は第II部で報告する。

Abstract

The phase boundary reaction, which takes place in the surface layer of the powder at the initial reaction step, plays an important role in the reactivity of fine powders. In this paper (Parts I and II), the effect of preparation conditions of TiO_2 powders on the reactivity for the powdery reaction in TiO_2 - SrCO_3 mixed systems was studied thermoanalytically. In part I, the thermal characterization of five TiO_2 powders, two anatase (TA1 and TA2) and three rutile (TR1, TR2 and TR3) which had been prepared by a different procedure, and of one SrCO_3 powder was studied by means of TG-DTA, emanation thermal analysis (ETA), high temperature X-ray diffraction (HTXRD) and scanning electron micrograph (SEM). The study on the reactivity will be described in Part II.

1. は じ め に

粉体間反応は工業的に広く用いられる重要な反応系であるが、粉体の反応挙動はその表面および内部構造と関連して、多くの因子が複雑に影響す

るため、反応過程の究明は最も困難な研究対象の一つであり、不明の点が多く残されている。一般に2種の粉体間の反応過程を次の2つの段階に分けて考えることができる。（i）粉体間の接点において界面反応が開始し、生成物層が形成され、（ii）その生成物層内を、反応物が拡散して新たな界面に到達し、再び界面反応により生成物が造られ、次第に生成物層が厚くなっていく。この2

* 校長

** 学生 北大大学院工学研究科

つの化学的と物理的な過程を連続的に繰り返す、最終的に反応が完結する。

ここで、この粉体混合物を、ある一定の温度で反応を行わせたとき、ごく初期の反応段階では、

(i) の界面反応が反応速度を支配し (界面反応律速過程)、事実上反応は迅速な界面反応で進行する。次に後期の反応段階では、(ii) の遅い拡散過程が反応を支配し (拡散律速過程)、反応は遅くなる。これまでの等温系実験による反応速度論的研究は、後期反応段階の拡散律速過程についてのものであり、初期段階の界面反応にたいする研究は極めて少ない。

この理由は、一般に粉体反応は高温域での反応である上に、界面反応段階は迅速に進行するため、等温実験ではその過程を追跡することが困難であるという実験技術的問題が大きいこと、さらに粒子全体の反応にたいして初期段階の占める割合が小さく無視できると考えられたためと思われる。しかしながら、近年の粉体工学の発展により、ミクロンオーダーの微粉体が使用されることが多くなり、その場合、粉体表面層の役割は急激に増大し、粉体反応の大部分が表面反応過程に支配される例がしばしば見られる。

このような背景のもと、著者の一人は等温実験とは本質的に異なる、非等温系実験に基づく熱分析的手法(TG, DTA, ETA) および高温X線回折 (HTXRD) を用いて多くの粉体間反応の研究を行い、それらの結果を取りまとめ、「粉体の表面反応性とキャラクタリゼーション」の総合論文を報告した^{1, 2)}。この総合論文では、TG, DTA のほかに、新たにエマネーション熱分析 (ETA) を適用し、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZnO など多くの酸化物粉体表面層の熱的キャラクタリゼーションを行い、さらにそれらの粉体間反応における粉体の表面反応性を、 Fe_2O_3 – ZnO 、 Al_2O_3 – ZnO 、 TiO_2 – ZnO 、 BaCO_3 – TiO_2 、 Fe_2O_3 – Al_2O_3 など多くの反応系に対して検討を行った。個々の結果は上記総合論文および本誌³⁾に記載された参考文献を参照されたい。

本報告は、ペロブスカイト型複合酸化物の一つであり、優れた電気的特性を持っている SrTiO_3 を合成する、 TiO_2 – SrCO_3 系粉体間反応の初期反応過程に注目し、異なる方法で調製した TiO_2 粉体の調製履歴が、反応にどのような影響を示すかを追求したものである。論文を2編にわけ、先ず、 TiO_2 および SrCO_3 単独粉体の熱的キャラクタリゼーションを行い、続編で、 TiO_2 – SrCO_3 混

合系の結果を報告する。

2. 粉体間反応の初期過程

A, B 2種の粉体の混合物において、まず反応はA–B間の接点 (接触面) で開始するであろう。しかしながら、この接触面は極めて小さく、全粒子表面積の 10^{-6} 以下であることが知られている。さらにこの接触面の間に生成物が存在すると粒子間の界面反応はますます困難となる。このようなことを考えると、粉体間の初期反応過程をA–Bの接触面のみに限定すると実際に観察される初期の迅速な反応進行状態は理解出来ない。この問題に対して Brown らは⁴⁾、界面反応に先だって、一つの反応物が他の粉体表面への表面拡散 (または気相中の輸送) が起こることにより、粉体全表面に於ける界面反応を考える「表面拡散モデル」を提案している。著者の一人が既に報告した上述の種々の粉体反応の ETA 研究は、このモデルによって初期過程が進行することを実証的に考察したものである。

3. エマネーション熱分析 (ETA)

ETA は調節されたプログラムにしたがって物質の温度を変化させながら、その物質から放出される放射性気体を温度の関数として測定する技法である。この方法を粉体に適用した時、その粉体の数10nm 厚さの表面層の変化挙動を、高温状態において追跡できる興味深い特徴を持っている。以下、著者が用いている ^{226}Ra を親核種とする ETA 法を簡単に説明するが、詳細は Balek⁵⁾ または著者の解説^{6, 7)}を参照されたい。

微量の ^{226}Ra を含有する水溶液 (数 $\mu\text{Ci}/\text{ml}$) に粉体を浸した後、乾燥すると ^{226}Ra が粉体表面に均一に吸着する。この状態で約1カ月間室温に保持すると、 α 壊変にともなう反跳エネルギーによりガス状の ^{222}Rn が50nm 以下の粉体表面層の格子間に飛び込み、 ^{226}Ra との間に放射平衡が成立する。ETA 実験とはこの状態にしたラベル試料を一定速度で昇温し、その時の ^{222}Rn の放出挙動を温度の関数として測定することである。

粉体表面からの ^{222}Rn の放出挙動は原理的に次の2つの過程に分けて考えることができる。E_r: 粉体表面に吸着されている親核種 ^{226}Ra から、反跳エネルギーにより ^{222}Rn が直接外部に

放出する過程。E_d：粉体表面層の格子中に存在する²²²Rnが体積拡散により外部に放出する過程。

しかしながら、多結晶微粒子の集合体としての粉体では単純でなく、粒子間の間隙や、開放型の細孔中の拡散過程などが新たに起こる。いまこの項をE_pとすると全放出量Eは

$$E = E_r + E_p + E_d \quad (1)$$

室温では、E_dは無視できる。さらに、反跳エネルギーと比較して熱エネルギーは無視できるほど小さいから、E_rは温度変化により事実上変化しない。したがって昇温過程の各温度におけるE_rは

$$E_r = (E_p)_T + (E_d)_T \quad (2)$$

固体の融点T_m(K)の40～50%の温度より低温域では経験的にE_dは無視できることがわかっているから、この低温域でのE_rの変化は(E_p)_Tに対応する。これにたいしてT_{s,d}=(0.4～0.5)T_m以上の温度域では(E_d)_Tが重要となる。

実際の粉体では、粒界、空孔、欠陥、不純物などを含み、また粒子の形状、粒経も不均一であり、ラドンの放出挙動は複雑になり、ETA 曲線は各温度域に複数のピークとして現れる事が多い。実験で観測された ETA 曲線で、(E_p)_Tに対応するピークをI_a、I_b、(E_d)_Tに対応するピークをII_a、II_bなどで表す。また、T_{s,d}付近に現れるピークはJech らのアルミナ単結晶の研究によると、表面層に於ける非晶質部分の結晶化に対応し、ピークI'で表す。TiO₂(T_m=2128K)のT_{s,d}は578～791℃となる。Matzke は多数のイオン性結晶に対して実測し、ラドンの体積拡散により放出するE_dは固体の融点T_m(K)の40～50%の温度(T_{s,d})で開始することを見出している。この温度がそれらの固体の格子原子の自己拡散の開始する温度とほぼ一致することは興味深い。なお、本研究に使用したSrCO₃はイオン性結晶物質とは異なるが、便宜的にそれに準じて考察することにする。

4. 実験

4. 1 試料の調製

調製履歴の異なる5種の酸化チタンを調製した。調製方法と物性を表1に示す。TA1は関東化学(株)製試薬(GR)を325mesh以下に篩分した。TR1はTA1を電気炉中、1,200℃、1時間、焼成し、ルチル型に移転させた後、粉碎して325mesh以下に篩分した。TA2、TR2は、含水酸化チタンTH2をそれぞれ750℃、1,200℃で1時間焼成し、325mesh以下に篩分した。TR3は

含水酸化チタンTH3を、750℃、1時間焼成し、325mesh以下とした。

含水酸化チタン、TH2、TH3は次の方法で調製した。

TH2は、100mlの蒸留水に20mgのTiCl₄を溶解した後、5gの(NH₄)₂SO₄を加え、100℃、1時間、加水分解し、溶液を室温で1日放置する。生成した白色沈澱を、Cl⁻イオンが検出できなくなるまで洗浄、濾過し、得られた含水酸化チタンを減圧乾燥後、さらに80℃で乾燥する。

TH3は、TH2と同一の手順を用いたが、調製の途中で、(NH₄)₂SO₄を添加しない。

TH2(アナターゼ型)は濾過が容易であり、乾燥試料はさらさらした粉体であった。一方、TH3(ルチル型)は液中に微細なコロイド状で浮遊し、濾過が極めて困難であり、乾燥後の試料は凝集性の強い粉体であった。X線回析結果では両者とも結晶性は低かった。

SrCO₃は関東化学(株)製、市販特級試薬を用いた。

4. 2 装置と方法

(1) TG-DTA-ETA

ETA 実験に使用した装置は、西ドイツ Netzsch 社の ETA403-STA 409型で、ETA-TG-DTA が同時に自動的に測定できる。この装置ではラドンの放出速度(cpm 単位)が温度の関数として記録される。ETA 実験はすべてラベル試料100mg、窒素気流中(50ml/min)、昇温速度10℃/min、時定数100secの条件を使用した。ETA 曲線を示す図では、第1回目の昇温実験(run1)は実線で示し、2回目以降の繰り返し実験は破線または

表1 TiO₂の調製方法

No.	結晶型	調製方法	粒経(mesh)
TA1	anatase	試薬(関東化学、GR)	<325
TA2	anatase	含水酸化チタン(TH2)を750℃、1h、焼成	<325
TR1	rutile	TA1を1200℃、1h、焼成、粉碎	<325
TR2	rutile	含水酸化チタン(TH2)を1200℃、1h、焼成	<325
TR3	rutile	含水酸化チタン(TH3)を750℃、1h、焼成	<325
TH2	anatase	H ₂ O-TiCl ₄ -(NH ₄) ₂ SO ₄ 溶液より生成する沈澱を濾過、乾燥。 組成式: TiO ₂ · 0.683H ₂ O · 0.0118SO ₄ 濾過が容易な、さらさら粉体。	
TH3	rutile	H ₂ O-TiCl ₄ 溶液より生成する沈澱を濾過、乾燥。 組成式: TiO ₂ · 0.356H ₂ O 濾過が困難な、凝集性粉体。	

点線で示し, run 2, run 3 等と記す。

(2) 高温X線回析 (HTXRD)

HTXRD 実験に使用した装置は, 理学電機(株)製2013型で, 試料高温装置は, 同社製A-4型2311である。大倉電機(株)製温度調節器を用い, 予め設定したプログラムにより試料温度を変化させ, 高温下におけるX線回析を行った。X線回析の測定条件は, Cu 対陰極, Ni-フィルター, 40KV, 20mA, 計数値1,000, 2,000cps, 時定数1sec, $2^\circ/\text{min}$ である。まず, 試料約200mgを白金製試料ホルダーに付着させ, 試料面が正しい位置になるように所定の場所にセットする。これを $5^\circ/\text{min}$ の昇温速度で昇温しつつ $2\theta=20\sim70^\circ$ の範囲でX線回析を行う。測定は窒素気流中で行った。

(3) 電子顕微鏡写真 (SEM)

日本電子(株)製, 走査電子顕微鏡(JSM-35CF)を使用して, 各温度で焼成した試料の表面観察をおこなった。試料はアルコールに分散させ, 金蒸着した。

5. 結果と考察

5. 1 含水酸化チタンの TG-DTA-ETA

試料の酸化チタンの出発原料である含水酸化チタン (TH 2, TH 3) の TG-DTA-ETA 実験を行った。結果を図1, 2に示す。

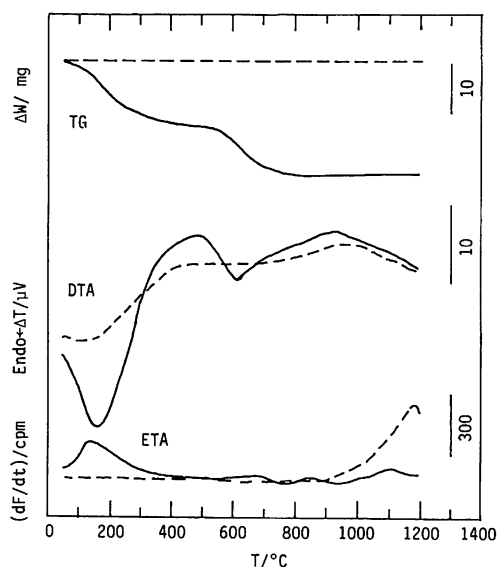


図1 含水酸化チタン(TH2)のTG-DTA-ETA 曲線。
——, run 1 : - - -, run 2.

TG曲線では, 両者とも $70\sim450^\circ\text{C}$ に脱水反応に対応する重量減少が認められ, その減少量 (wt %) は $\text{TH } 2 = 12.1$, $\text{TH } 3 = 7.42$ である。また, TH 2 では, さらに $500\sim850^\circ\text{C}$ に 9.29 の減少が認められ, これは, 格子内に混入した硫酸イオンが SO_3 として放出したためである。これらの結果から, それぞれの組成式は $\text{TH } 2 = \text{TiO}_2 \cdot 0.683 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.118 \text{SO}_3$, $\text{TH } 3 = \text{TiO}_2 \cdot 0.356 \text{H}_2\text{O}$ となる。

DTA 曲線は, TG 曲線の変化に対応して, 吸熱ピークが現れる。しかし, $1,200^\circ\text{C}$ まで昇温した試料は, 繰り返し実験 (run 2) ではこれらの変化が消滅する。これは run 1 で試料が熱的に安定した TiO_2 (ルチル型) になったためと考えられる。

ETA 曲線の run 1 では, TG-DTA の run 1 の変化に対応して ETA ピークが現れる。

run 2 ではこれらの変化は消滅し, $1,150^\circ\text{C}$ 付近に頂点をもつ TiO_2 (ルチル) に相当するピークのみが現れる。試料 TH 2 の ETA 強度が全体に低いのは, ラベル時における ^{226}Ra 濃度が低下していたためと思われる。 ^{226}Ra の濃度低下

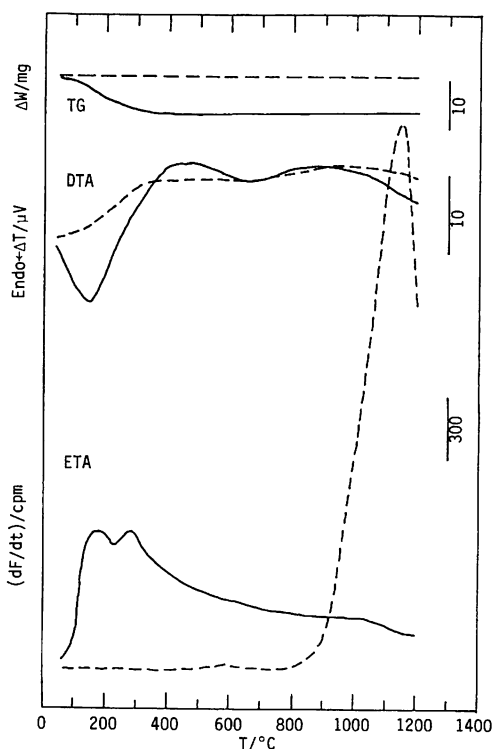


図2 含水酸化チタン(TH3)のTG-DTA-ETA 曲線。
——, run 1 : - - -, run 2.

の原因は現在のところ不明であるが、溶液を放置している間に生じるコロイド状²²⁶Raの凝集、沈澱によると考えている。

5. 2 酸化チタンの HTXRD と ETA

図3, 4はアナターゼ型試料, TA 1, TA 2の窒素雰囲気での HTXRD 結果であり, ルチル型への転移変化を測定したものである。両者とも500℃付近より, 温度の上昇に伴いアナターゼの

結晶化度は次第に低下する。ルチル型の生成は, それぞれ1,050℃, 800℃付近から起こり, 大きな相違が見られる。TA 1は格子内に存在するSO₃イオンにより転移反応の進行が妨げられたためと思われる。

図5~9は5種のTiO₂のETA曲線である。

図5はアナターゼ試料TA 1のETA曲線である。run 1(実験)に於ける曲線は, 600~700℃におけるピーク I' (非晶質の結晶化)と, ピーク II

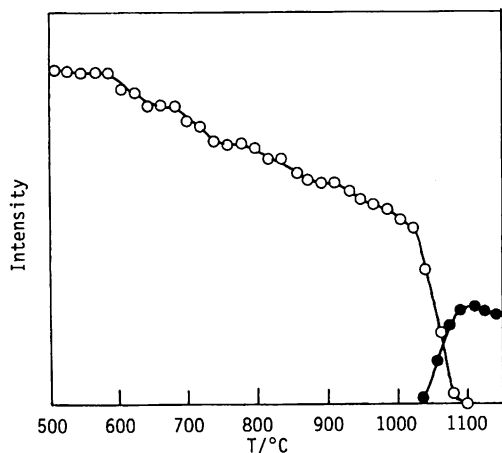


図3 アナターゼ試料(TA 1)の HTXRD 線図。
○——○, アナターゼ; ●——●, ルチル。

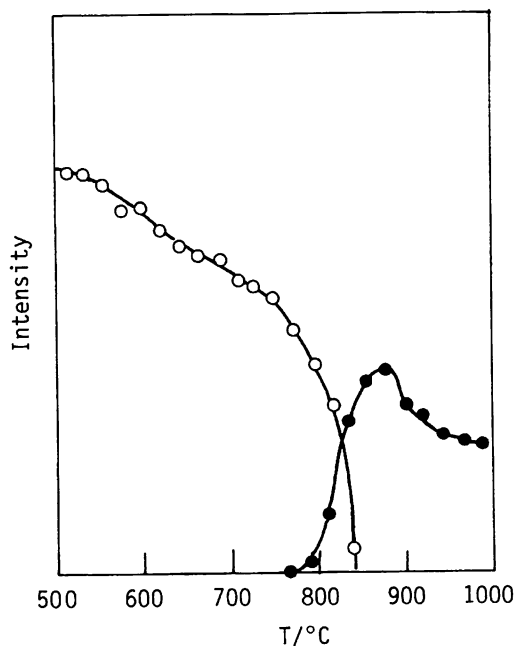


図4 アナターゼ試料(TA 2)の HTXRD 線図。
○——○, アナターゼ; ●——●, ルチル。

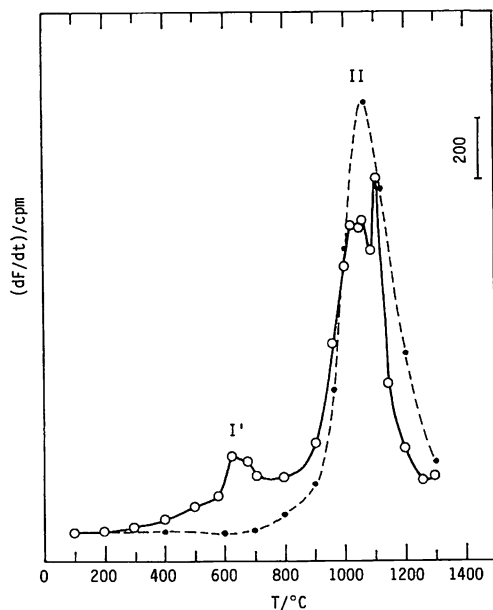


図5 アナターゼ試料 (TA 1) の ETA 曲線。
○——○, run 1; ●——●, run 2。

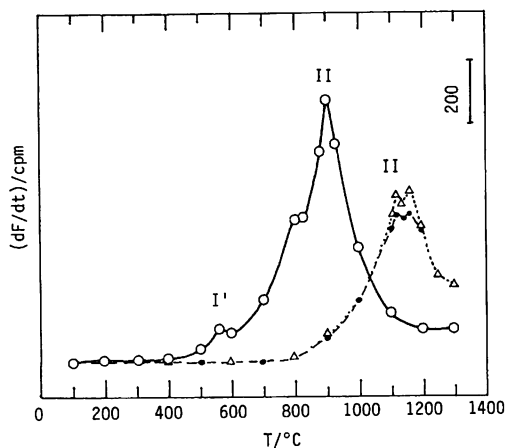


図6 アナターゼ試料 (TA 2) の ETA 曲線。
○——○, run 1; ●——●, run 2。
△——△, run 3。

が現れる。ピークⅡは1,050℃付近のアナターゼ-ルチル転移に対応して2つのピークに分離する。run 2 (破線) ではピークⅠ'は消滅し、700℃付近から開始し1,050℃にピーク頂点をもつルチルの熱的に安定した単一のピークⅡとなる。

図6はアナターゼ試料TA2のETA曲線である。TA1とは曲線が大きく異なり調製履歴の影響が示されている。TA1と比較して、run 1ではピークⅠ'(560℃)、ピークⅡ(900℃)とも低温域にずれ、熱的に不安定であることがわかる。この傾向は前述のHTXRD実験からも推察された。しかしながら、run 1で1,300℃まで昇温したものにたいして行ったrun 2ではTA1のrun 2と同様に1,100℃付近にピーク頂点をもつ安定したルチルのピークⅡになる。run 3はrun 2の曲線と一致して、試料が熱的に安定したことを示している。

図7はルチル試料TR1のETA曲線である。run 1では1,050℃付近にピーク頂点をもつルチルのピークが現れている。さらに、低温域にピークⅠが認められ、試料調製時における粉碎操作に起因するメカノケミカル効果によるものと思われる。run 2では焼鈍効果により、ピークⅠは消滅し、ルチルのピークⅡとなる。またピークⅠ'の成因は前述のメカノケミカル効果に関係すると推察され、run 3では消滅に向かう。

図8はルチル試料TR2のETA曲線である。run 1では1,150℃付近にピーク(Ⅱb)をもつルチル型の曲線になるが、850℃付近にピークⅡaが現れる。Ⅱaは熱的に不安定な欠陥構造の存在を意味し、調製履歴の特徴が現れている。run 2ではピークⅡaは消滅し、ルチルの典型的なピークⅡになる。run 3はrun 2と完全に一致し、1,300℃まで昇温したrun 1で、安定したルチルに転移したことを示している。

図9はルチル試料TR3のETA曲線である。run 1では900℃付近に熱的に不安定なピークⅡaが現れ、TR1、TR2などの試料と比較して、調製履歴の影響が示されている。しかしrun 2では熱的に安定したルチル型のピークⅡb(1,100℃)となる。run 3は完全にrun 2の曲線に一致した。

以上、調製履歴の異なる5種の酸化チタンのETA曲線を示したが、run 1では調製履歴に対応して、それぞれ特徴的なピークが現れ、粉体表面層のキャラクタリゼーションが可能であることがわかった。しかし、1,200~1,300℃まで加熱した試料に対するrun 2では、全試料とも熱的に安定

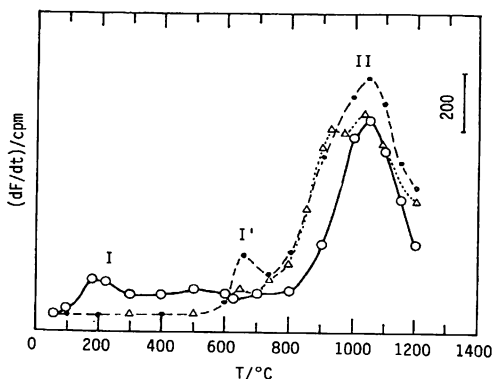


図7 ルチル試料 (TR1) のETA 曲線。
○—○, run 1 : ●---●, run 2.
△-----△, run 3.

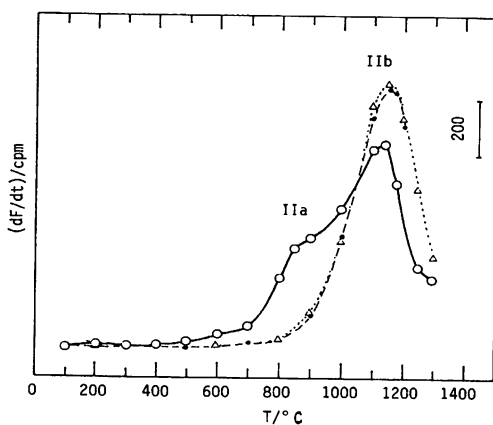


図8 ルチル試料 (TR2) のETA 曲線。
○—○, run 1 : ●---●, run 2.
△-----△, run 3.

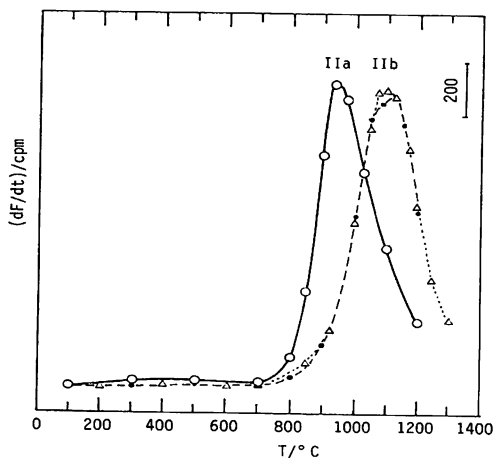


図9 ルチル試料 (TR3) のETA 曲線。
○—○, run 1 : ●---●, run 2.
△-----△, run 3.

した典型的なルチル型の単一ピークとなり、ルチルの $T_{s,d}$ に対応する温度範囲内の700~800℃から開始し、1,100℃付近にピーク頂点が現れる。

5. 3 炭酸ストロンチウムの HTXRD と TG-DTA-ETA

図10は SrCO₃の空気静的雰囲気における HTXRD の結果である。

斜方晶系の γ -SrCO₃の強度が800℃付近より急激に低下し、900℃付近より分解生成物の SrO が現れ、同時に転移生成物の六方晶系の高温型の β -SrCO₃が認められる。別に行った CO₂雰囲気下での結果は、SrO は生成せず、950℃付近に頂点をもつ β -SrCO₃の大きなピークのみが現れた。これは、分解反応が CO₂雰囲気により抑制されたためであり、雰囲気により反応が大きく影響されることを示している。

図11は SrCO₃の TG-DTA-ETA 曲線である。

TG-DTA 曲線は900℃付近より開始する分解挙動を、TG の重量減と、DTA の吸熱ピークとして示している。930℃付近の DTA 吸熱ピークは転移反応に対応する。TG 曲線上の矢印は、HTXRD 実験から推定された分解生成物 SrO の現れる温度を示す。

ETA 曲線は700℃付近にピーク頂点をもつ大きなピークが400℃付近より開始している。このピークはその分解温度より低温域であり、SrCO₃ は分解以前において表面層に激しい格子の乱れが生じていることが推察される。

図12は SrCO₃の分解の起こる900℃以前の温度域における TG-DTA-ETA の結果である。TG-DTA 曲線には顕著な変化は認められないが、ETA 曲線の run 2, 3 では400~500℃に大きなピークが現れるなど複雑な挙動を示す。この変化の詳細は現在のところ不明であるが、分解の始まる以前の温度域での熱処理により SrCO₃ の表面層にさらに複雑な変化が生じていることが推察される。

5. 4 SEM

図13は 5 種の TiO₂試料と 1 種の含水酸化チタンの電子顕微鏡写真であり、総括的に上述の熱分析結果を裏付けている。

(A), (B)はアナターゼ試料, TA 1, TA 2 であり, (D), (E)はそれらをそれぞれ1,200℃, 1h, 焼成して得たルチル試料 TR 1, TR 2 であ

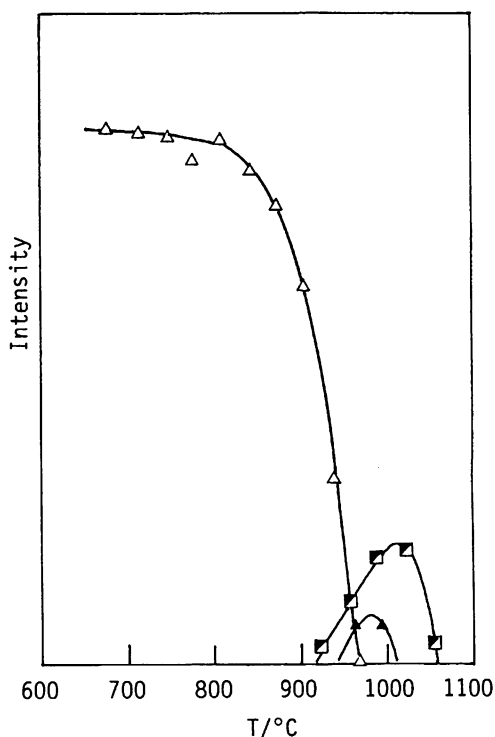


図10 SrCO₃の HTXRD 線図. 空気静的雰囲気.
△—△, γ -SrCO₃; ▲—▲, β -SrCO₃;
□—□, SrO.

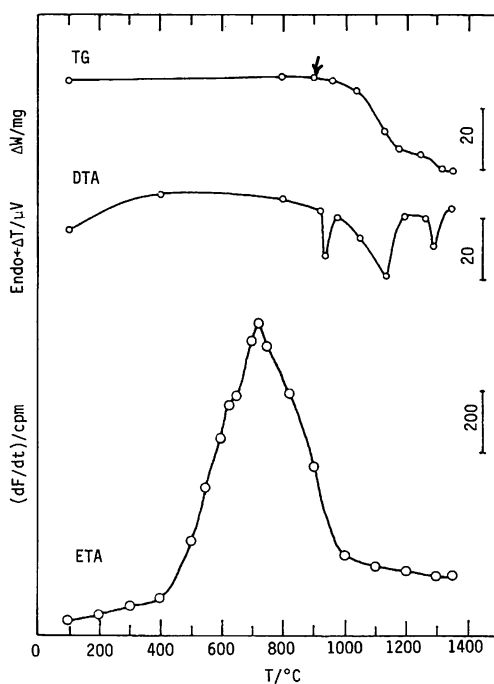


図11 SrCO₃の TG-DTA-ETA 曲線.

る。TA 1 は、 $0.2\mu\text{m}$ 前後の微細なアナターゼ粒子の集合体であり、TA 2 は微細なアナターゼ粒子が粒径 $2\mu\text{m}$ 程度のマリモ状に凝集した粒子の集合体になっている。これらを $1,200^\circ\text{C}$ で焼成し、ルチル型に転移させた TR 1、TR 2 はどちらも同様に $1\mu\text{m}$ 程度の単結晶に成長し、さらにそれが互いに溶融、付着している様子が示されている。

(C)は含水酸化チタン TH 3 であり、 $0.3\mu\text{m}$ 程度の微細なマリモ状粒子（結晶性の悪いルチル型結晶）の集合体である。これを比較的低温の 750°C で焼成して得た (F) TR 3 は、 $0.3\mu\text{m}$ 程度の結晶性の良いルチル型結晶の集合体になる。

ここで特徴的なことは、(A) TA 1、(F) TR 3 が、それぞれ、 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ の微細なアナターゼ、およびルチルの試料として調製されたことで、それらの反応性を考察する上で、大きな粒子として調製された他の試料 (B)、(D)、(E) と区別して考える必要がある。このことについては続編で詳細に考察する。

図14は、 SrCO_3 粉体を、異なる雰囲気条件で、種々の温度まで昇温し ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)、室温まで放冷したときの SEM 写真である。(A) は試薬であり、(B)、(C)、(D) は、 N_2 流通雰囲気で、(A) をそれぞれ 700 、 800 、 900°C まで昇温した試料である。 700°C では、すでに表面層に変化が起り、分解が始まる直前の 900°C では、溶融、粒成長が著しく進行している。(E) は (D) をメノウ乳鉢で 30min 粉碎したものであり、(D) と比較して溶融により結合した粒子間の分離と表面状態の変化が見られる。

(F)、(G) は空気静止雰囲気で (A) を、それぞれ 650 、 900°C まで昇温したものであり、 N_2 雰囲気と大きな差は見られない。(H) は CO_2 流通雰囲気で 900°C まで昇温したものであり、(D) と比較して、溶融、粒成長は若干抑制されているように見える。これは CO_2 雰囲気では分解が抑制されることと関係があるように思われる。

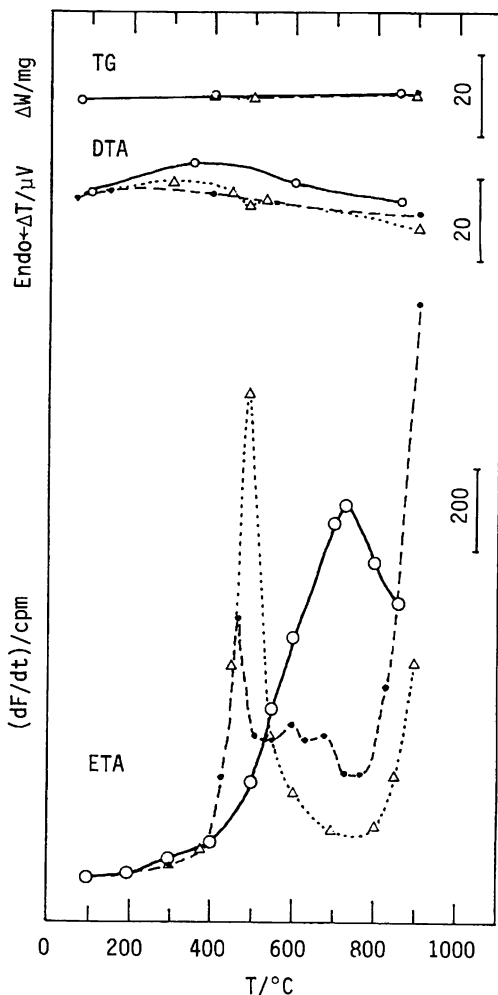


図12 SrCO_3 の分解温度以下のTG-DTA-ETA 曲線。
 $\circ$ — $\circ$, run 1 : $\bullet$ — $\bullet$, run 2.
 Δ — Δ , run 3.

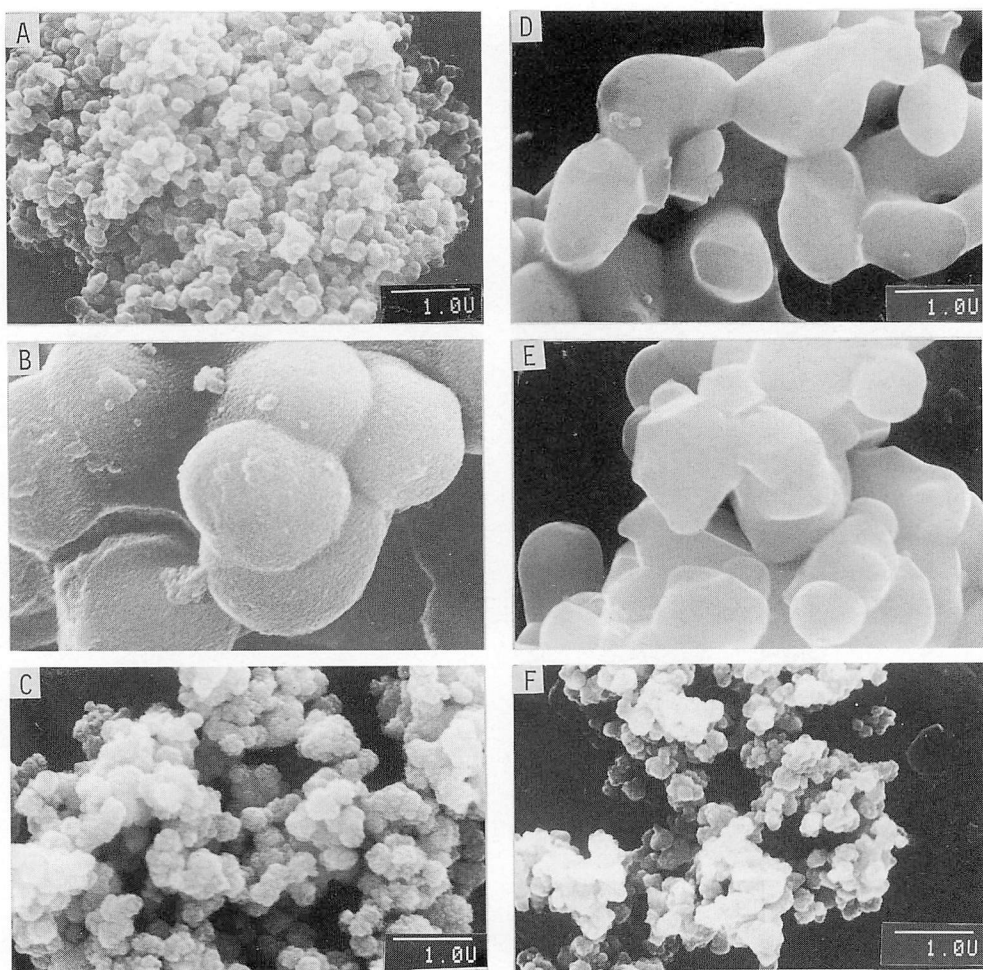


図13 TiO₂と含水酸化チタンの電子顕微鏡写真（スケールは全写真に共通）。

A, TA1 : B, TA2 : C, TH1 : D, TR1 : E, TR2 : F, TR3.

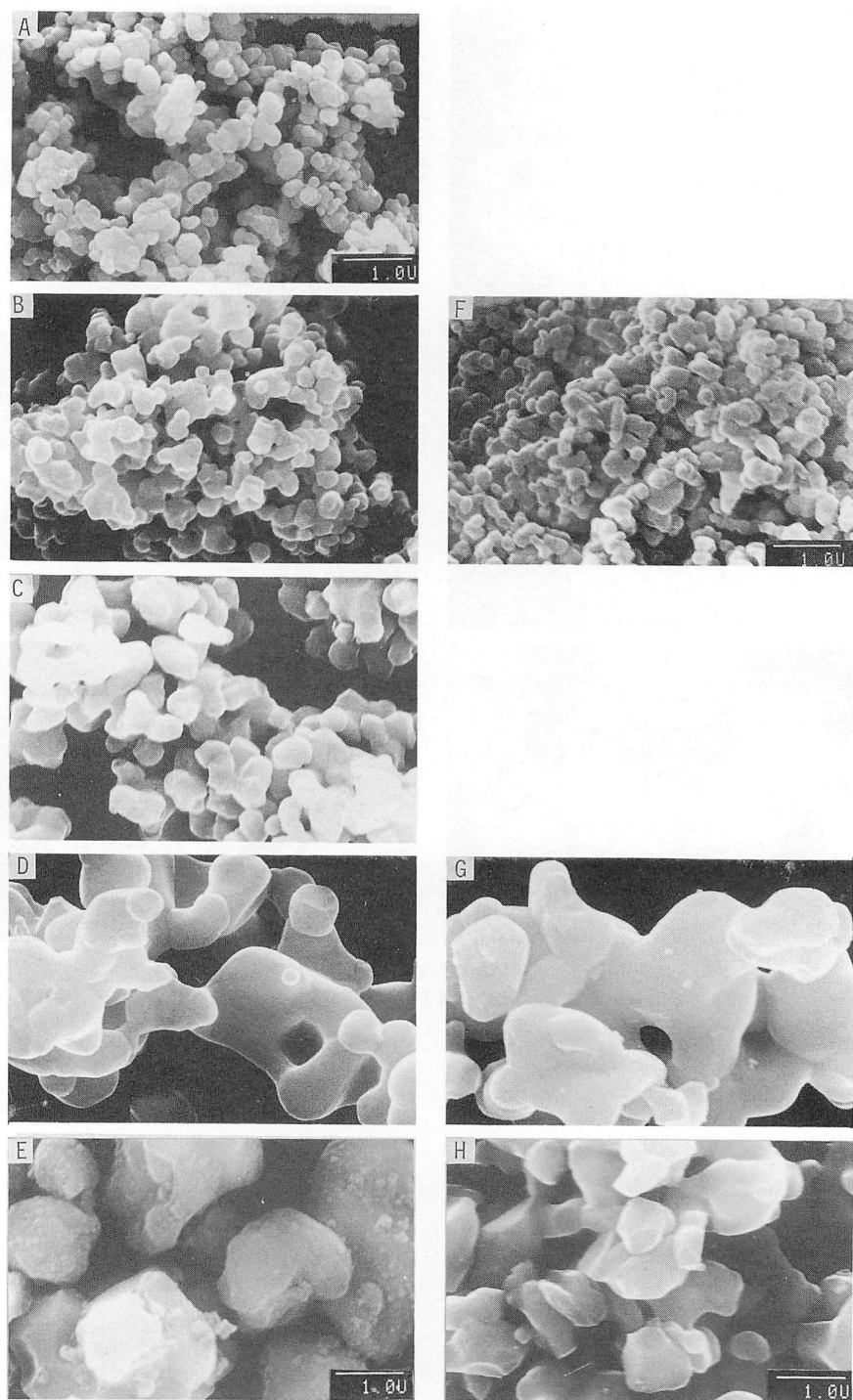


図14 種々の雰囲気、種々の温度まで加熱した SrCO_3 の電子顕微鏡写真（スケールは全写真に共通）。

A, 室温： B, 700°C, 流通 N_2 ： C, 800°C, 流通 N_2 ： D, 900°C, 流通 N_2 ：
 E, 900°C, 流通 N_2 , 粉碎： F, 650°C, 静止空気： G, 900°C, 静止空気：
 H, 900°C, 流通 CO_2 .

参 考 文 献

- 1) 石井忠雄, 熱測定, 16 (1989) 173.
- 2) T.Ishii, "Materials Science Forum", Vol. 29, Trans. Tech. Publications, Switzerland, (1988), p. 219.
- 3) 石井忠雄, 田代順裕, 清水 晃, 苫小牧工業高等専門学校紀要, 26 (1991) 1.
- 4) W.E.Brown, D.Dollimore, A.K.Galway, "Reactions in the Solid State", Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 22, Elsevier, Amsterdam (1980), p. 253.
- 5) V.Balek, Thermochim. Acta, 22 (1978) 1.
- 6) 石井忠雄, 熱測定, 11 (1984) 63.
- 7) 石井忠雄, "熱分析の基礎と応用" (日本熱分析学会編), 科学技術社 (1985), p. 24.
(平成 3 年 11 月 11 日受理)

