

分析電子顕微鏡システム利用研究成果

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

Committee of Electron Microscope System

Abstract

The electron microscope system has been used by many researchers of many fields of science since it was installed to this college. This paper summarizes part of the works that have been performed with the electron microscope system during spring 1988 to spring 1989. The works include ; 1) Morphology of antiphase domain formed during heterogeneous ordering in Cu_3Pt , 2) Compressive fracture mechanism in coatinal bones, 3) Preparation and microstructural characterization of Y_2O_3 , 4) Polyblend of 1,2-polybutadiene (BR) and polystyrene (PS), 5) Thermal shock resistance of ZrO_2 -toughened MgO, and 6) Morphology and structure of branched low density polyethylene gel in organic solvents.

第1章 電子顕微鏡システムの導入にあたって

分析電子顕微鏡システム運営委員会

委員長 本間 輝武

かねてから機械、電気および工業化学各工学科にわたる一部有志教員の間には、電子顕微鏡の導入に強い関心が寄せられていた。しかし高額のためなかなか実現するには至らなかった。1987年度改めて「分析電子顕微鏡システム」としての設置要求を関係者間でまとめたところ、学園側の予算的措置と相まって文部省の昭和62年度私立学校整備費補助金の交付が決定され、ここに同システム導入が実現するはこびとなった。1988年3月に設置され、4月から稼動状態に入った。

われわれが電子顕微鏡システムに要求した機能は、物質表面の超微細構造の観察、記録、物質表面微小部分の構成元素の定性、定量分析、物質表面構成元素の二次元的分布状態の観察、記録、物質内部構造の超高分解能の観察、記録等の諸機能を系統的に実施で

きることであった。この要求機能の背景には冒頭に記したような各学科の広い研究領域に対応できることであるとの考えがあった。該当する各社の各種の装置類のなかから、日本電子製の電子顕微鏡、電子線マイクロアナライザ、真空蒸着装置、イオンスパッタリング装置、エネルギー分散型X線分光器の組合せを選択した。これが現在第三研究棟地下の電子顕微鏡室に設置してある同システムに関する設備である。

導入後現在に至るまで、すでに関係各教員により、各方面の研究分野で利用され、研究成果へフィードバックされつつある。利用者間の相互研鑽の意味をふくめて、設置後1年目にあたる1989年3月には、懇談会形式で各自の成果を持ち寄って口頭発表を行った。ここでは、その成果の一部を各自で紹介していただいたものである。これを機に、今後同システムの一層広汎な利用が行われることを期待する。

本システムは組織的に現在運営委員会のもとに運営されている。しかし本システムのように大型の装置では運営委員会だけの力で完全に稼動できない場合もあると思われる。その点直接関係者以外の方々の御協力も是非御願ひ申し上げたい。

平成元年9月28日受理

* 委員会の構成は次のとおり。

委員長：本間輝武，委員：万代敏夫，三井和博，高沢孝哉，三澤章博，寺西暎夫，荻田陽一郎，笹本忠，伊熊泰郎（1989年9月現在）。

第2章 Cu₃Pt合金の不均一規則化によって形成される逆位相領域 (APD) の形態

三井 和博

一般に L1₂ 型の規則合金では規則-不規則転移が潜熱を伴う 1 次の相変態となるため、その転移温度 (T_c) 直下での規則化過程は核生成および成長タイプとなる。また原子論および反応速度論のいずれの取り扱いにおいても $0.8 T_c$ 以下の低い温度では、規則化が 2 次の相変態の特徴である均一規則化になると考えられている。これは、低い温度では必ずしも規則度の大きなゆらぎを必要とせずに、規則化が自発的に試料全体にわたって進行するためである。しかしながら、著者は Cu₃Pt (L1₂ 型) 合金の急冷不規則化した試料を $0.5 T_c$ 程度のさらに低い温度で規則化すると、粒界などの界面において核生成および成長を伴う不均一規則化が起こることを明らかにしてきた¹⁾。

本研究では、このような不均一規則化によって形成される APD の形態を透過電子顕微鏡を用い、加速電圧 200 kV で直接観察し、その結果をもとに不均一規則化の進行過程について検討した。

Fig. 2-1 は Cu-19 at% Pt 合金の規則化初期に観察される APD の形態を示したもので、(a) が (021) 規則格子斑点による暗視野像、(b) が (a) の暗視野像中央付近での電子線回折像およびその解析図である。また Fig. 2-1 (b) には {100} トレースを示してある。Fig. 2-1 (a) に認められるスジ状の APD は粒界にはほぼ垂直に伸びており、Ni₃Fe 合金²⁾ や Cu₃Au 合金³⁾ などでも通常

観察される Swirle-like APD や Maze-like APD とは全く異なることがわかる。これはスジ状の APD (以後、Stripe-like APD と呼ぶ) の形成が、粒界から粒内へと進行する規則領域の成長に依存しているためである。また {100} や {110} などの規則格子斑点は {200} や {220} などの基本格子斑点とは異なり、ある特定の方向に伸びていることがわかる。この方向は {100} トレースとは一致しないことから、Cu₃Au 合金などでよく知られている APD の結晶学的異方性に原因するとは考え難い⁴⁾。またその他の結晶方位とも異なり、むしろ Fig. 2-1 (b) の 1 点鎖線で示したように、規則格子斑点の伸びに垂直な方向が Stripe-like APD のスジの方向と一致する。これは規則化初期の Stripe-like APD がさらに微細なスジ状の下部組織をもつことを示すもので、基本格子斑点にはこのような伸びが見られないことから判断すると、下部組織が微細な位相の異なる APD で形成されている可能性がある。

このことは初期の規則化過程を考える上で非常に興味深いものであり、不均一規則化過程においても規則化初期の段階では、スピノードル分解のような濃度波変調が存在する可能性も否定できない。

Fig. 2-2 は Cu-15 at% Pt 合金に 515 K, 1200 s の比較的長い熱処理を行った場合、試料中に観察される APD を示したもので、(a) が (001) 規則格子斑点、(b) が (1 $\bar{1}$ 0) 規則格子斑点による暗視野像である。また図中には (a), (b) の位置関係および Stripe-like APD のおおよその形態を模式的に示してある。なお Fig. 2-2 (a) および (b) で、試料の電子線に対する方位が異なっ

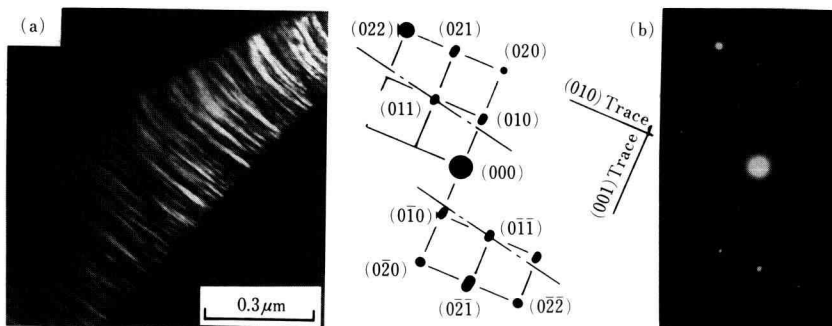


Fig. 2-1. (a) Dark-field electron micrograph of the sample annealed at 575 K for 240 s in Cu-19 at% Pt alloy, showing the morphology of stripe-like APDs formed at early stage of the ordering. The selected-area diffraction pattern and its analysis, together with {100} trace, are shown in (b). The foil normal and superlattice spot used are $\langle 100 \rangle$ and (021).

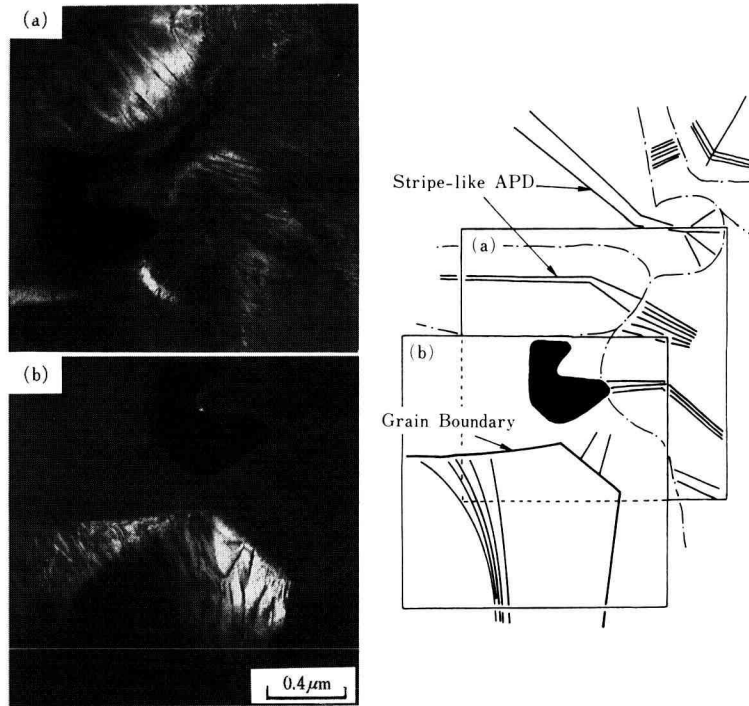


Fig. 2-2. Dark-field electron micrographs of the sample annealed at 515 K for 1200 s in Cu-15 at% Pt alloy, showing the complex APD morphologies observed in two different grains. The foil normal and superlattice spot used are $\langle 110 \rangle$ and (001) in (a) and $\langle 111 \rangle$ and $(\bar{1}\bar{1}0)$ in (b).

ているのは粒界を境に結晶方位が異なるため、それぞれの結晶粒で規則格子斑点の強度が最適になるよう試料を傾斜させているためである。

Fig. 2-2では大小さまざまな Stripe-like APDが複雑に入り組んでおり、APDの成長状態が一点鎖線で示した幾つかの領域に分割できるように思われる。各領域内に観察される Stripe-like APDの幅や方向は、概略図に示されるように明らかに異なっており、このようなAPDが同じ起源を出発点として形成されるとは考え難い。現在のところ、こうしたAPDの形態がどのようにして形成されるか、またAPDの形成される起源がなぜ異なるかについてはまだ明確ではないが、少なくとも Fig. 2-2は異なる方向から成長してきたAPDが互いにぶつかり合うだけでなく、成長する過程でAPDの成長方向が大きく折れ曲がることを示している。

そこでCu-15 at% Pt合金の不均一規則化初期の状態にある試料を、電子顕微鏡内で直接加熱してAPD

が成長する過程を調べた。その結果を Fig. 2-3に示す。Fig. 2-3 (a)は515 Kで900 s保持した後、矢印の方向へ成長しているAPDを示したもので、(b)はさらに900 s、すなわち全体で1800 s保持した後のAPDを示したものである。ここに見られるAPDの形態は明らかに成長の途中で折れ曲がることを示している。また電子線回折から、ちょうど(b)の矢印で記した部分が、規則化の進行によって新しく形成された結晶粒界で、この粒界は図中に示した $\{110\}$ トレースと一致することがわかった。このことは不均一規則化の進行に粒界の移動が伴い、その進行方向は結晶学的に優先される特定の方位をもつことを意味している。特にこの合金の優先方位は $\langle 110 \rangle$ であることがわかる。

以上の結果をまとめると、不均一規則化は初期の段階で粒界近傍に微細な下部組織と Stripe-like APDをもつ規則領域を形成し、その後この規則領域は粒界の移動を伴いながら隣接する他の結晶粒内へと進行すると考えられる。また規則化の進行は $\langle 110 \rangle$ を優先方

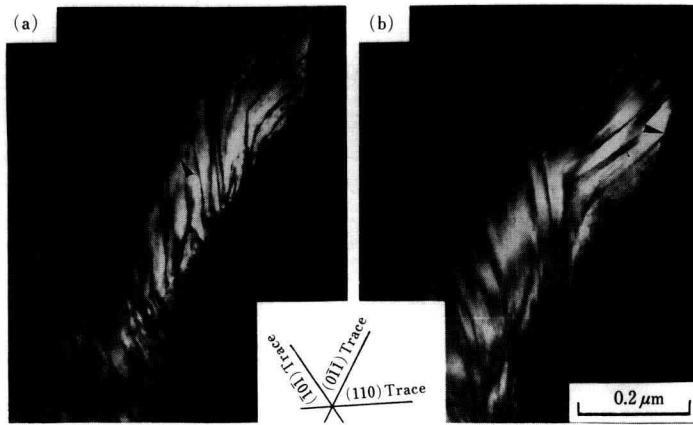


Fig. 2-3. Dark-field electron micrographs of growing APDs observed during annealing at 515 K after (a) 900 s and (b) 1800 s. The sample used is the Cu-15 at% Pt alloy pre-annealed at 515 K for 120 s. The foil normal and superlattice spot used are $\langle 111 \rangle$ and $(\bar{1}\bar{1}0)$.

位とするため、それに伴って成長する Stripe-like APD も場所によっては大きく折れ曲がることになると考えられる。

References

- 1) K. Mitsui, Y. Mishima and T. Suzuki, *Phil. Mag.* 53 (1986), 357; *Ibid.*, 53 (1986), 447; *Ibid.*, 54 (1986), 501.
- 2) D.G. Morris, G.T. Brown, R.C. Piller and R.E. Smallman, *Acta metall.*, 24 (1976), 21.
- 3) R.M. Fisher and M.J. Marcinkowshi, *J. appl. Phys.*, 31 (1960), 1687.
- 4) H. Sato and R.S. Toth, *J. appl. Phys.*, 37 (1966), 3367.

第3章 皮質骨における圧縮破壊のメカニズム

三澤 章博

生体の構成材料である骨は、その進化過程を通し自然環境や力学的環境により適合した複合材料であると考えられる。従って、これら材料の組織と力学的性質の関係を明らかにすることは、複合材料の製造に非常に有用な情報を与えることになる。

そこで、ここでは骨の圧縮破壊のメカニズムについて SEM による破断面観察を通して検討する。

本研究の供試材料として用いた競走馬の第3中足骨は長管骨に属し、その外側は皮質骨、内側は海面骨よりなる。この皮質骨は非常に硬く、大動物では多くの層板構造を有し、各層板には骨小腔とそれにつながる骨小管が存在する。骨層板は、ハヴァース管と呼ばれる血管路を骨質の層板が同心円状に取り巻くハヴァース系またはオステオン（骨単位）と呼ばれる同筒形の単位と各骨単位間に見られる介在層板系、さらに骨膜直下および骨内膜直下の皮質骨を骨髓腔を中心に同心円状に取り巻く外環状層板と内環状層板よりなる。Fig. 3-1 に示すようにオステオンは3~20余層の層板からなり、中心となるハヴァース管は骨の長軸にそって走っている。これは骨質を斜走または横走するフォ

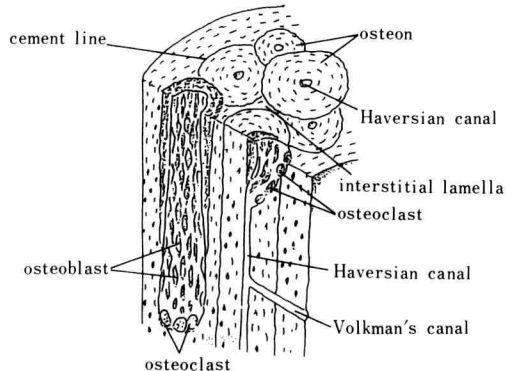


Fig. 3-1. Macroscopic structure of cortical bone.

ルクマン管と連絡し、皮質骨中に血管の網目を形成している。またオステオンの間に挟まれハヴァース管を持たない不完全な層板系が見られ、介在層板と呼ばれる。オステオンと介在層板の境界には光を強く屈折する結合線と呼ばれる基質層が存在する¹⁾。

このような構造を有するサラブレッド第3中足骨の皮質骨の骨軸方向を5分割し、各分割片から同心円状をなす8箇所より総計40本の直径5mm、長さ10mmの円柱状試験片を切出し、室温の生理食塩水に浸した状態で圧縮変形速度1mm/minの圧縮破壊実験を行った。圧縮変形過程は次の3つの領域に分けられる。

- ① 応力とひずみが比例する弾性変形を示す領域
- ② 応力-ひずみ曲線がその傾きを減じ、塑性変形を伴う領域
- ③ 最大圧縮応力に到達し、最終破断を生ずる領域

試験片表面の巨視的観察では、①の領域では何の変化も認められないが、②の領域においては試験片を斜めに横断する形に細い白濁線が認められた。さらに最終破断は最大圧縮応力到達時に生じ、破断は荷重軸と20~30°をなす面に生ずることが認められた。

これらの事実から破壊のメカニズムを明らかにするために、破断面をSEMを用いて観察した。その結果、Fig. 3-2に示すようにオステオンとオステオンあるいはオステオンと介在層板の境界線、すなわち結合線に剝離現象が認められた。またFig. 3-3に見られるように、その近傍にはフォルクマン管が必ず存在していることが明らかになった。

以上の結果から、骨の圧縮破壊のメカニズムは次の

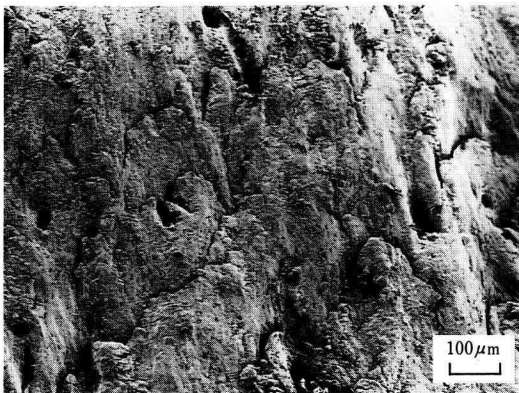


Fig. 3-2. Typical example of fracture surface observed by SEM.

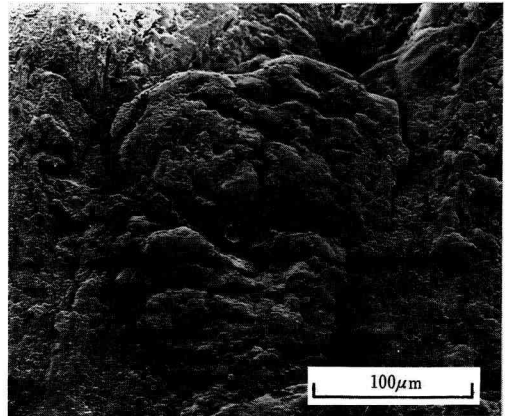
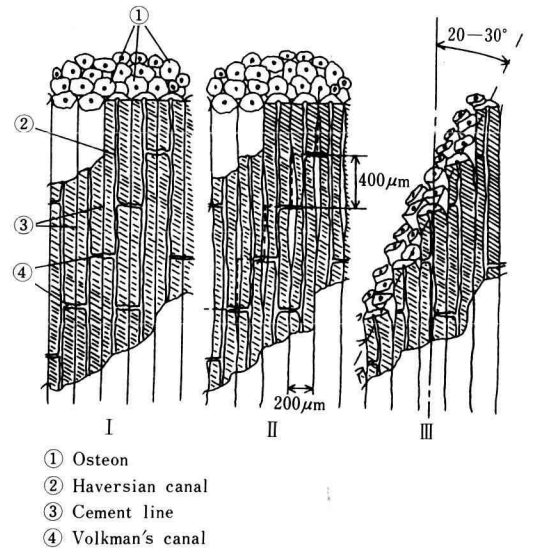


Fig. 3-3. Typical example of fracture surface observed by SEM.



- ① Osteon
- ② Haversian canal
- ③ Cement line
- ④ Volkman's canal

Fig. 3-4. Schematic diagram of compressive fracture mechanism.

ようであると思われる。圧縮の初期段階ではFig. 3-4のIに示すように各部は弾性変形し、その後圧縮荷重の増大に伴いまずオステオンとオステオンあるいはオステオンと介在層板の境界に剝離が生じ、これらの剝離がオステオンのマイクロバックリングを誘発する。さらにこの種のバックリングにより生ずる曲げ変形は、Fig. 3-4のIIに示すようなフォルクマン管を通りオステオンを切断する破壊を導く。この破壊のメカ

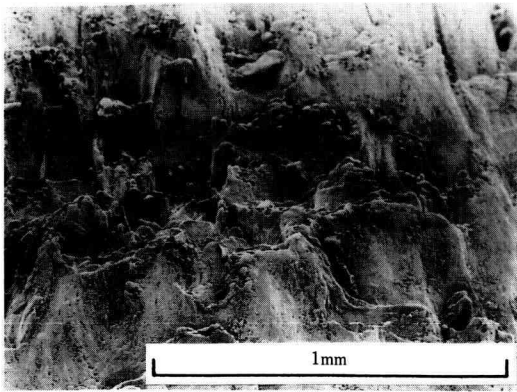


Fig. 3-5. Typical example of terraced field formed by broken osteons.

ニズムが繰り返されることにより、き裂はジグザグと進展する。従って、破断面は Fig. 3-4 の III にしめすように階段状を呈することになる。Fig. 3-5 は観察されたこのような破断面を示している。またもし上述のようなメカニズムに従って破壊が生ずるならば、破断面と荷重軸とのなす角は近接するフォルクマン管の間隔とオステオンの直径から推定できるはずである。実際に測定した平均フォルクマン管距離は約 $400 \mu\text{m}$ 、オステオン直径は約 $200 \mu\text{m}$ であった。これらの値から荷重軸と破断面とのなす角は、約 26.7° となる。この値は実測値と良い一致を示している。この事実より圧縮変形における骨の破壊は上述したメカニズムに従っていることが結論される。

参 考 文 献

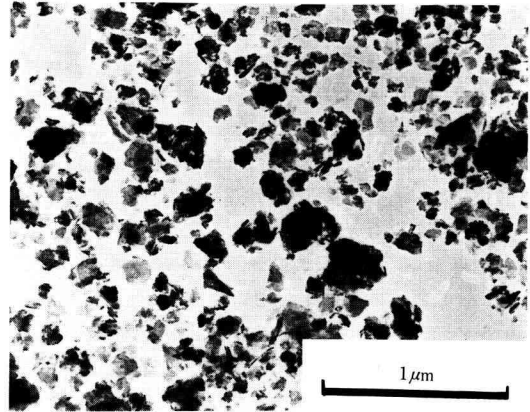
- 1) 須田, 小澤, 高橋, “骨の科学”, 医歯薬出版(1985).

第 4 章 酸化イットリウムの調製法と電子顕微鏡的形態

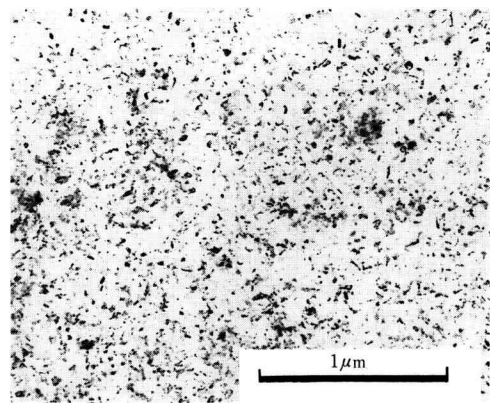
下田 善也・佐伯 雄造

目的 さきに、塩化イットリウム水溶液と水酸化ナトリウムとから $\text{Y}_2(\text{OH})_{4.86}\text{Cl}_{1.14} \cdot 1.07 \text{H}_2\text{O}$ あるいは結晶性の乏しい $\text{Y}(\text{OH})_3$ が生成することを認め、その条件の詳細を明らかにした。この研究はこれらの熱分解過程と生成する Y_2O_3 の形態を明らかにすることを目的として行った。

実験方法 $\text{Y}_2(\text{OH})_{4.86}\text{Cl}_{1.14} \cdot 1.07 \text{H}_2\text{O}$ は 0.2 M の塩化イットリウム水溶液にモル比が $\text{Y}^{3+}:\text{OH}^- = 1:2$ となるように水酸化ナトリウム水溶液を加えることにより調製した。また、 $\text{Y}(\text{OH})_3$ は塩化イットリウム水溶液に $\text{Y}^{3+}:\text{OH}^- = 1:18$ になるように 14.4 M の水酸化ナトリウム水溶液を加えることにより生成した沈殿を 3 M 水酸化ナトリウム水溶液中で 1 時間煮沸して熟成することにより調製した。これらの試料について熱分析を行った。つぎに、この結果にもとづいて $\text{Y}_2(\text{OH})_{4.86}\text{Cl}_{1.14} \cdot 1.07 \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Y}(\text{OH})_3$ を各所定の温度で 2 時間加熱し、生成した Y_2O_3 について電子顕微鏡の観察を行った。



(a)



(b)

Fig. 4-1. (a), (b) TEM micrographs of Y_2O_3 formed by heating $\text{Y}_2(\text{OH})_{4.86}\text{Cl}_{1.14} \cdot 1.07 \text{H}_2\text{O}$ at (a) 500°C and (b) 900°C

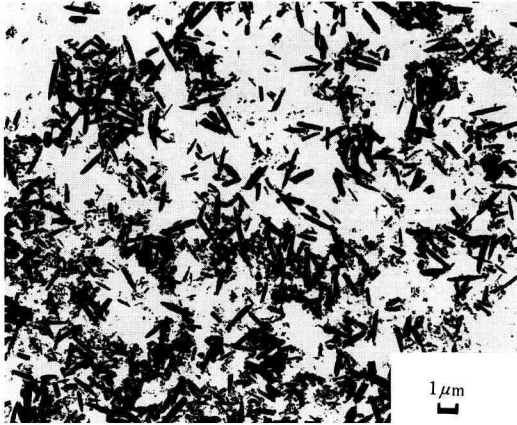


Fig. 4-2. TEM micrograph of Y_2O_3 fomed by heating $Y_2(OH)_3$ at $900^\circ C$.

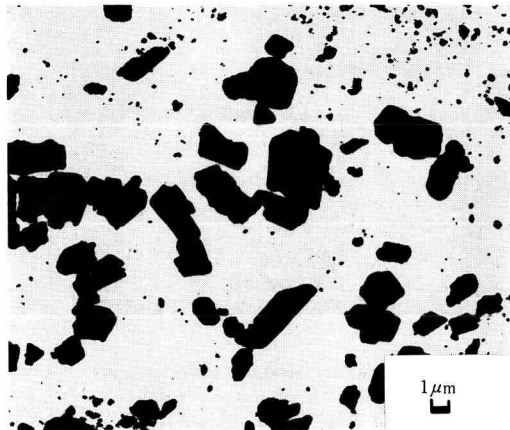


Fig. 4-3. TEM micrograph of Y_2O_3 obtained commercially

結果 $Y_2(OH)_{4.86}Cl_{1.14} \cdot 1.07 H_2O$ を加熱すると、約 $420^\circ C$ までに H_2O が放出し結晶性の乏しい Y_2O_3 となり、約 $900^\circ C$ までに HCl が放出し結晶化の進んだ Y_2O_3 となることがわかった。 $Y(OH)_3$ は $YOOH$ を経て Y_2O_3 になることを確認した。

$Y_2(OH)_{4.86}Cl_{1.14} \cdot 1.07 H_2O$ を $500^\circ C$ で加熱することにより生成した Y_2O_3 を Fig. 4-1 (a) に、 $900^\circ C$ で加熱することにより生成した Y_2O_3 を Fig. 4-1 (b) に示す。また、 $Y(OH)_3$ を $900^\circ C$ で加熱することにより生成した Y_2O_3 を Fig. 4-2 に示す。なお、比較のために市販 Y_2O_3 を Fig. 4-3 に示した。

$Y_2(OH)_{4.86}Cl_{1.14} \cdot 1.07 H_2O$ を $900^\circ C$ で加熱するこ

とにより生成した Y_2O_3 は $1/100 \mu m$ オーダーの均一な微粉末であり、また $Y(OH)_3$ を加熱することにより生成した Y_2O_3 は $1 \sim 2 \mu m$ の針状結晶で、出発原料である $Y(OH)_3$ の形態と同じであることがわかった。

第5章 1, 2-ポリブタジエンとポリスチレンのブレンド

本間 輝武・田崎美智子

緒言

1, 2-ポリブタジエン (以下 BR と略記) はシンジオ構造を任意の範囲で含むポリマー、つまり結晶化度を制御する合成法^{1~4)} が確立されている。結晶化度の増加とともにゴムの性質から熱可塑性樹脂までの性質を備えたホモポリマーとして興味あるものである。このポリマーを典型的な熱可塑性樹脂であるポリスチレン (以下 PS と略記) とブレンドしてその性能の改良を試みた。そして機械的、熱的な性能を試験した。またブレンドにおける二者の界面等の状態を電子顕微鏡により観察した。

実験

1. 試料

ポリスチレン (PS); 旭化成ラテックス, G8102, 1, 2-ポリブタジエン (BR); JSR RB805 (結晶化度, 13%), JSR RB840 (結晶化度, 39%)。

2. ブレンド方法および測定

各試料は Table 5-1 の様な割合でブレンドした。またはそのもの自身を使用し表のように番号をつけた。

試料番号 2~7 はそれぞれの混合比でロールを用い

Table 5-1. Specimen Composite*

Sample No.	PS	RB805	RB840
1	10		
2	8	2	
3	8		2
4	2	8	
5	2		8
6		10	
7			10

* weight ratio

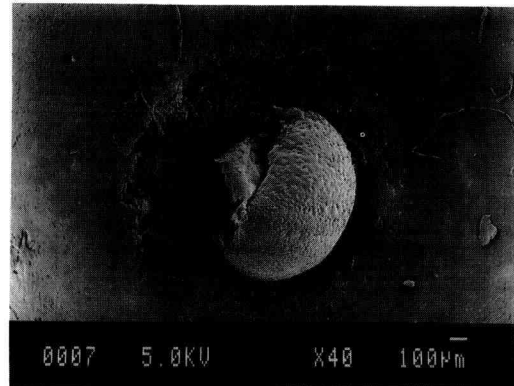
室温で約 30 分間混ぜ合わせた。混ぜ合わせたものはホットプレスで成形加工して試験試料とした。プレス温度は PS が 180°C, BR との混合物は 130°C であった。引っ張り試験用にはダンベル型に成型した。この破断面を電子顕微鏡 (JXA-8600, SEM) で観察し二者の混合の状態を調べた。また試料番号 2 と 4 の混合比のトルエン溶液 (0.5 w%) を水面展開により薄膜を作成し、これをオスミウム酸で染色後同じく電子顕微鏡 (JEM-2000EX, TEM) で界面の状態を調べた。

結果および考察

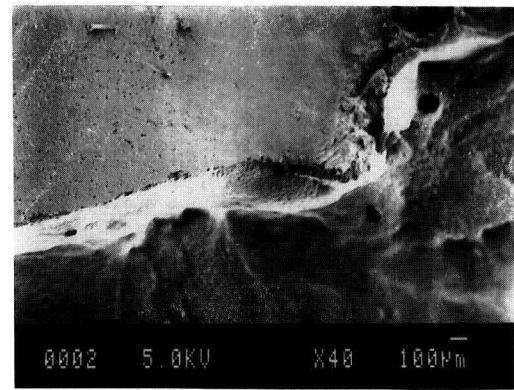
機械的、熱的測定値を Table 5-2 に示す。

これらの値より両者のブレンドの効果が理解できる。しかしこのような値をもつ混合物がマイクロな状態ではどのような「カタチ」でそれぞれの系中に安定に存在しているのかはわからない。

Fig. 5-1 は試料 2 および 3 に鋼球を落下させた時の衝撃の状態の写真である。RB 805 をブレンドした試料 2 の方がより耐衝撃性がある。引っ張り試験による破断面の SEM 像を Fig. 5-2 に示す。BR は PS 中にはほとんど独立に存在している。BR の直径は 0.5~1.5 μm 程度である。しかも二者の界面はこの観測時 100 nm 程度の溝となって分離しているのがこの写真からわかる。プレス時 BR の融点以上の高温にしているの、この時 BR が溶けて流動化が起こり、PS との相溶性よりも、溶けた BR 同志がくっつきあってこの程度の球となったのではないかと思われる。プレス時は PS も柔らかくなって相方の混ざり会いはよかったとしても室温に放置するとそれぞれの熱収縮率が違うので破断面に見られる二者の界面の溝となったと考えられる。電子顕微鏡の見地から PS と BR の系は非相溶系と見られる。これら二者のブレンドでは、BR が PS 中に浮



(a)



(b)

Fig. 5-1. Scanning electron micrographs of the blended specimens (thickness: 1 mm, diameter: 5 cm) showing a crater (in a) and a crack (in b) caused by impact test. The test was made a steel ball (diameter: 1 cm) dropping.

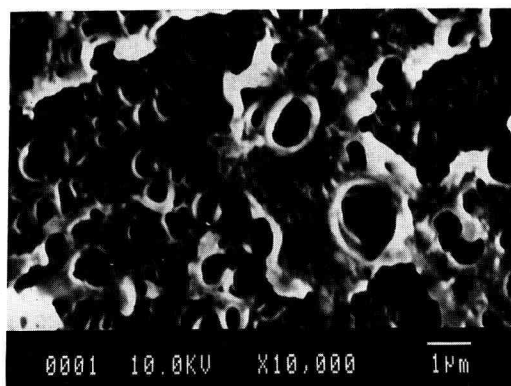
(a) PS : RB805 = 8 : 2, (b) PS : RB840 = 8 : 2.

Table 5-2. Mechanical and thermal properties of the blends

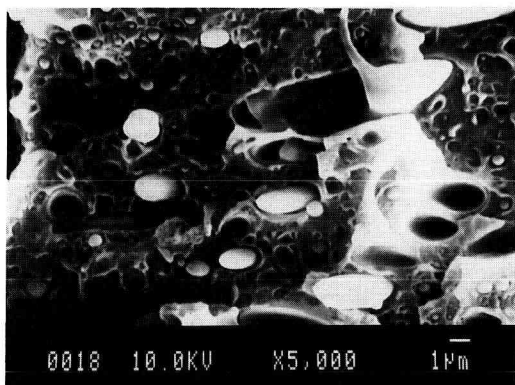
Sample No.	Young's modulus ($\times 10^6$ Pa)	Specific heat (cal/gK)	
		-15°C	100°C
1	11.78		
2	8.56	0.323	0.375
3	9.54	0.331	0.470
6	0.07	0.448	0.551
7	0.42	0.594	0.737

かんだ状態であることも、これを使わなければわからないことはいうまでもない。

この BR と PS の界面での挙動は別に両者のトルエン溶液を水面に展開して得た薄膜を用いてさらに検討した。オスミウム酸で膜を染色することで BR の存在が確認できる。溶液同志で混ぜあわせるので、混ざりあいにはさらに緻密となると考えられるが、不連続相の BR の大きさは直径が 0.1~0.5 μm 程度の円形である。機械的に両者を混合したのと同じように PS の中に BR が存在している (Fig. 5-3)。興味あることにこ



(a)



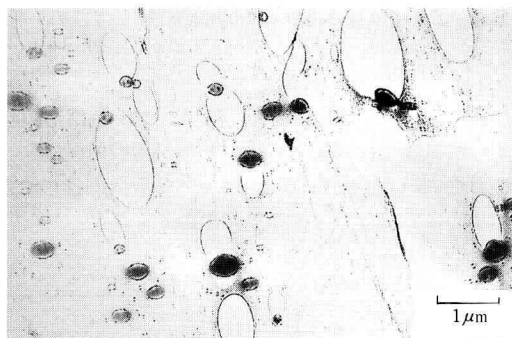
(b)

Fig.5-2. Scanning electron micrographs of the fracture surface of the blend.

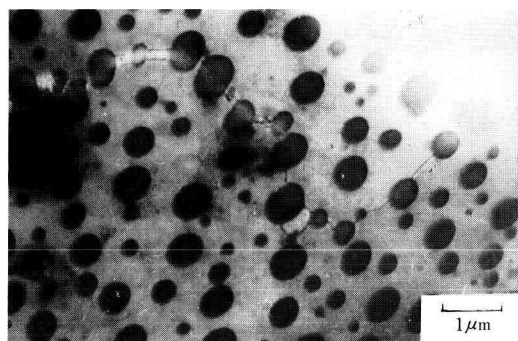
(a) PS: RB805=8:2, (b) PS: RB840=8:2.

の溶液展開で薄膜を作成するとき BR の含量を多くした試料番号 4 の場合も BR が不連続相となっていることがわかる。一般には成分の多い方が連続相となる(海-島構造)が、この系では一般論が成立しなかった。このような現象を電子顕微鏡(TEM)により確認でき、今後の課題の一つとなった。

BR と PS をブレンドして、それら各々の試料とは違う性状を持った複合物を作成した。一般的物性を測定することでその性能はある程度わかった。さらに電子顕微鏡的見地からこれら複合物の混ざり合いの状態を検討することができた。



(a)



(b)

Fig.5-3. Transmission electron micrographs of the film. The film of the blend was solution-cast from a 0.5 w% in toluene on the surface of water at room temperature. The resultant thin film was placed in OsO_4 atmosphere.

(a) PS: RB805=8:2, (b) PS: RB805=2:8.

文 献

- 1) 奥谷栄太郎: 日本ゴム協会誌, **57**, 717 (1984).
- 2) 竹内安正: 化学経済, **19**, 35 (1972).
- 3) 浅井治郎: 機能材料, No. 4, 9 (1983).
- 4) K. Weiss and K. Hoffmann: Z. Naturforsch., B, Chem. Sci., **42**, 769 (1987).

第6章 ZrO₂ 強化 MgO の耐熱衝撃性

伊熊 泰郎

MgO は代表的な塩基性酸化物で、他の酸性あるいは中性酸化物とは異なる用途があるが比較的柔らかく強度も低いので、その強度を向上させることは用途拡大のために有用なことである。著者らは MgO に ZrO₂

を分散させるとその強度が向上すると報告¹⁻³⁾した。セラミックスは熱衝撃に弱く MgO もその例外ではないが、耐熱衝撃性はその強度にも依存するので、MgO の耐熱衝撃性に及ぼす ZrO₂ 添加の影響⁴⁾を調べた。

実験に用いた試料は3種類で、LiF 添加 MgO、t-ZrO₂ (正方晶 ZrO₂) 添加 MgO、及び c-ZrO₂ (立方晶 ZrO₂) 添加 MgO である。水を冷却媒体として熱衝撃

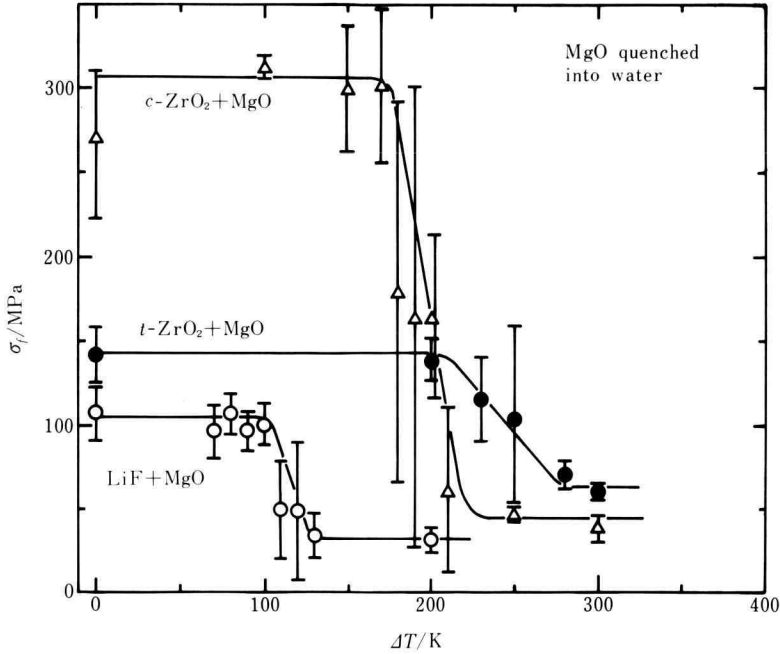


Fig. 6-1. Fracture stresses σ_f of MgO doped with LiF and MgO dispersed with ZrO₂ quenched from various temperatures into water at 18°C

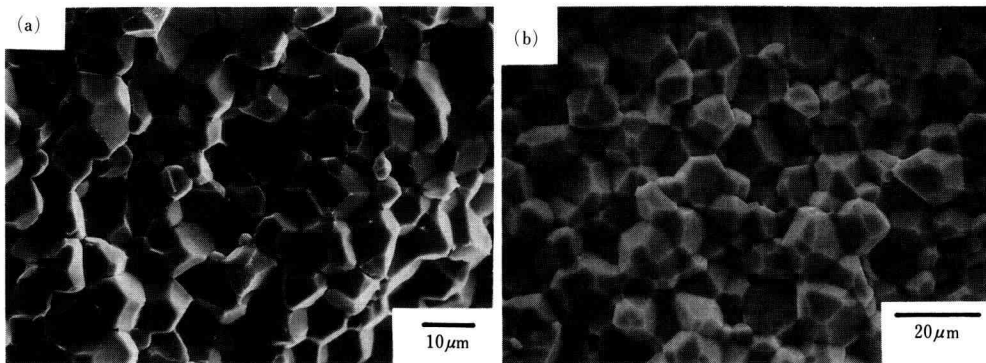


Fig. 6-2. Scanning electron micrographs of fracture surface of MgO doped with LiF: (a) $\Delta T = 0$ K, and (b) $\Delta T = 130$ K.

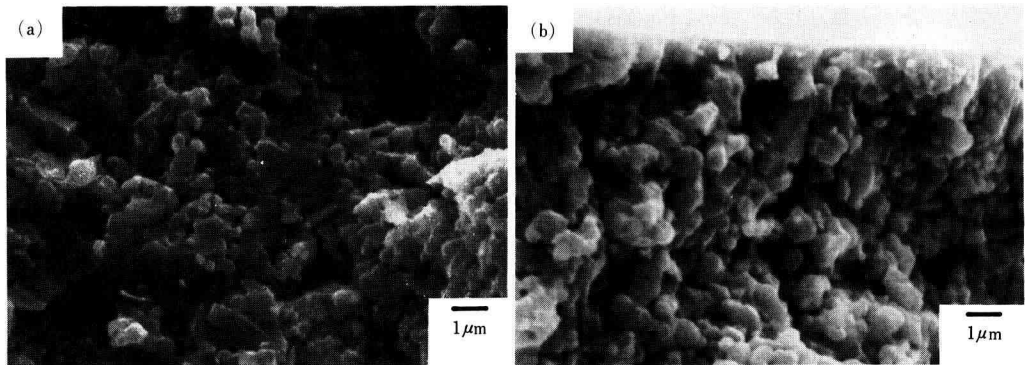


Fig. 6-3. Scanning electron micrographs of fracture surface of MgO dispersed with t-ZrO₂: (a) $\Delta T = 0$ K, and (b) $\Delta T = 300$ K.

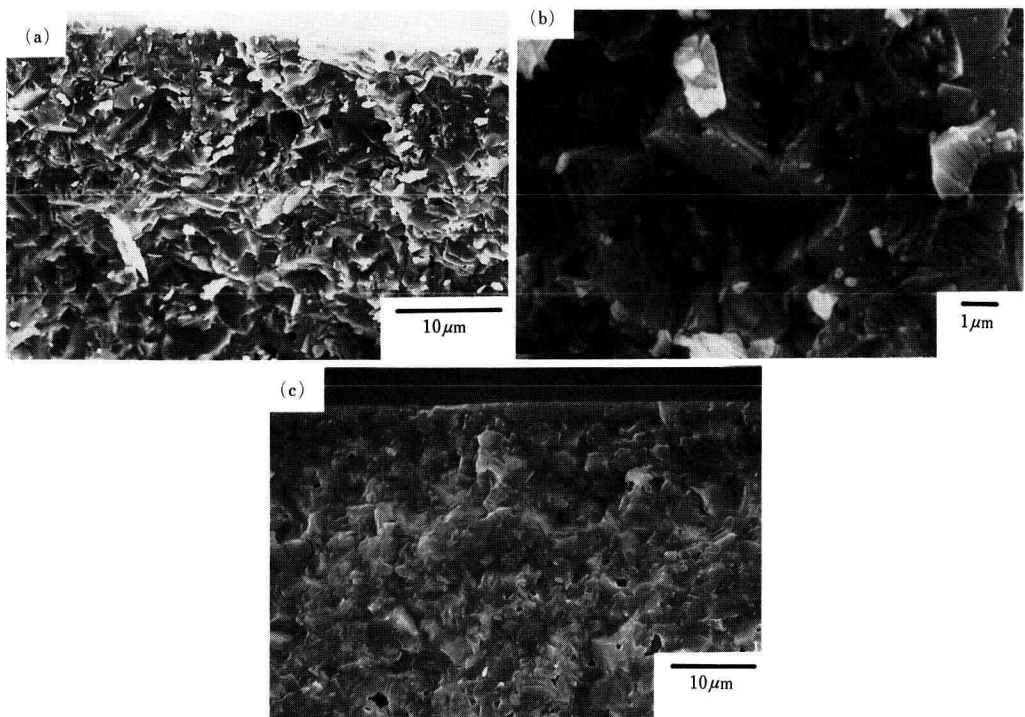


Fig. 6-4. Scanning electron micrographs of fracture surface of MgO dispersed with c-ZrO₂: (a) $\Delta T = 0$ K, (b) $\Delta T = 0$ K, and (c) $\Delta T = 300$ K.

を加えた試料の破壊強度 σ_f と急冷温度差 ΔT の関係を Fig. 6-1 に示した。LiF 添加 MgO の室温破壊強度や、強度が急激に低下する臨界温度差 ΔT_c は他の文献値^{5,6)} に近いから LiF 添加は MgO の破壊強度や ΔT_c を高める効果がないと思われる。しかし、t-ZrO₂

あるいは c-ZrO₂ を添加すると、室温破壊強度や ΔT_c が向上したことは明白である。そこで、この理由を探るために試料の破断面を SEM で観察した結果を Fig. 6-2, 6-3, 6-4 に示した。LiF 添加 MgO では粒界破壊 (Fig. 6-2) しており、粒子間の結合が弱く、これが強

度の低い原因であると思われる。しかし、 $t\text{-ZrO}_2$ を添加すると粒内破壊 (Fig. 6-3) が多く、強度の高い $c\text{-ZrO}_2$ 添加 MgO (Fig. 6-4) ではほぼ 100% 粒内破壊となり、強度や ΔT_c の高くなった原因の 1 つであると思われる。

$t\text{-ZrO}_2$ 添加 MgO と $c\text{-ZrO}_2$ 添加 MgO は少し異なる破壊をするが、その原因は ZrO_2 の結晶構造に由来すると考えられる。 Y_2O_3 部分安定化 ZrO_2 (Y-PSZ) では $t\text{-ZrO}_2$ が $m\text{-ZrO}_2$ (単斜晶 ZrO_2) に転移することが高強度の原因と考えられている。 $t\text{-ZrO}_2$ 添加 MgO も MgO に比べて高強度であるから同じような転移強化が予想されるがその証拠はない。 $t\text{-ZrO}_2$ の c 軸と a 軸の大きさには余り差がなく⁷⁾、 $c\text{-ZrO}_2$ と $t\text{-ZrO}_2$ の x 線回折パターンは良く似ている。特に本研究の試料では ZrO_2 の量が少ないので、この差は x 線回折で見分けにくい。そこで今後はさらに TEM による観察でこれらの差を見分ける予定である。

文 献

- 1) Y. Ikuma, W. Komatsu, S. Yaegashi, J. Mater. Sci. Lett., **4**, 63-66 (1985).
- 2) Y. Ikuma, A. Yoshimura, K. Ishida and W. Komatsu, Mater. Sci. Res., **20**, 295-304 (1986).
- 3) 三上龍一, 伊熊泰郎, 小松和蔵, 石膏と石灰, No. 209, 27-32 (1987).
- 4) 岡本 貴, 伊熊泰郎, 嶋岡光孝, 白鳥 司, 小松和蔵, セラミックス論文誌, **97**, 812-17 (1989).
- 5) R.W. Davidge and G. Tappin, Trans. Br. Ceram. Soc., **66**, 405-22 (1967).
- 6) C.I. Helgesson and S. Persson, Sci. Ceram., **7**, 47-70 (1973).
- 7) JCPDS, Powder diffraction file, inorganic volume, No. 17-923.

第7章 分岐低密度ポリエチレンゲルのモルホロジーとゲルの構造

岡部 勝

1. 緒 言

著者らは既に、主鎖に長短の分岐をもつポリエチレン (分岐低密度ポリエチレン (BLDPE)) をキシレン

やデカリンなどの有機溶媒に高温で溶解させ、その熱溶液を冷却すると溶液全体が寒天状にゲル化することを見出した¹⁾。その後、更に実験を行ったところ、有機溶媒中でのゲル化は単に BLDPE のみに特有な性質ではなくして、直鎖低密度ポリエチレン、直鎖高密度ポリエチレン、更にアイソタクチックポリプロピレンをも含めたすべてのポリオレフィンに共通の一般的性質であることがわかり、これらのゲルの熱的及び力学的性質に関する一連の研究を行ってきた²⁾。その結果、ポリオレフィンのゲル化はすべて、溶液からのポリマーの結晶化を通して起こり、溶液の冷却過程で生成する結晶がゲルの三次元網目構造の物理的な架橋点を形成していることが明らかとなった。

BLDPE はその分子鎖中に結晶成長を大きく妨げるような分岐をもつので、ゲルを作る時の熱溶液の冷却速度、つまり結晶化の条件を変えると、それに対応してゲルの構造 (特に、ゲル中に生成する結晶のモルホロジー) が変化することが予想される。そこでこの論文では、BLDPE の熱溶液を急冷 (結晶化を抑制) あるいは徐冷 (結晶化を促進) させて、それぞれ急冷ゲルと徐冷ゲルを作り、これらのゲル中に生成する結晶のモルホロジーを詳細に比較検討するとともにゲルの構造を考察することを目的とした。

2. 実 験

2.1 試料及び溶媒

試料は昭和電工 (株) より提供された 1 種類の BLDPE で、密度が $0.921 \text{ [g/cm}^3]$ 、重量平均分子量 (\bar{M}_w) が 9.1×10^4 、1000 個の炭素数当りのメチル基の数 ($\text{CH}_3/1000\text{C}$) が 23.6 個、テトラリン中の 130°C での固有粘度 ($[\eta]$) が $1.022 \text{ [100 cm}^3/\text{g}]$ のものである。溶媒にはベンゼンを用いた。試料及び溶媒の精製は既に報告した方法²⁾ にしたがった。

2.2 ゲルの作り方

急冷操作による場合は、ガラス管の一端を封じたものの中に所定の濃度になるように試料とベンゼンを量り入れ、その上部を封じる。次に、ベンゼンの沸点付近 (約 80°C) で試料を完全に溶解させた後、直ちに水道水で 5 分間急冷し、更に 25°C の恒温槽中に 18 時間静置して急冷ゲルを得た。

一方、徐冷操作による場合は試料をベンゼン中に溶解させた後、 70°C の湯浴中に浸し、一昼夜で約 30°C まで徐々に冷却した。最後に、 25°C の恒温槽中に 18 時間静置して徐冷ゲルを得た。

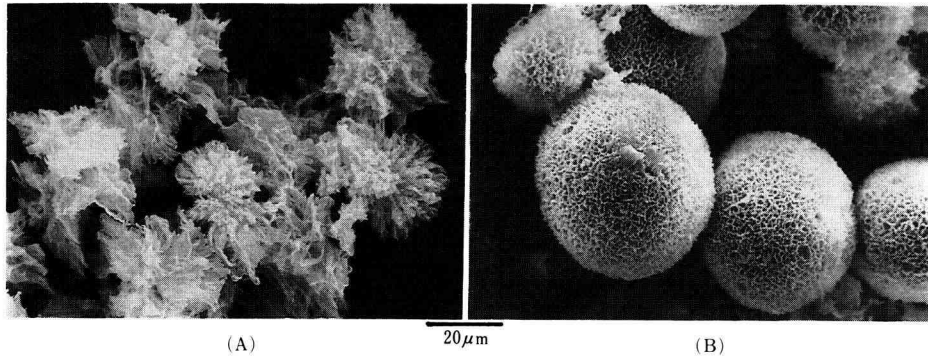


Fig. 7-1. Comparison of crystallites observed by SEM for BLDPE-benzene gels with the same concentration ($5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$): (A), dendrites formed in a rapidly cooled gel; (B), spherulites formed in a slowly cooled gel.

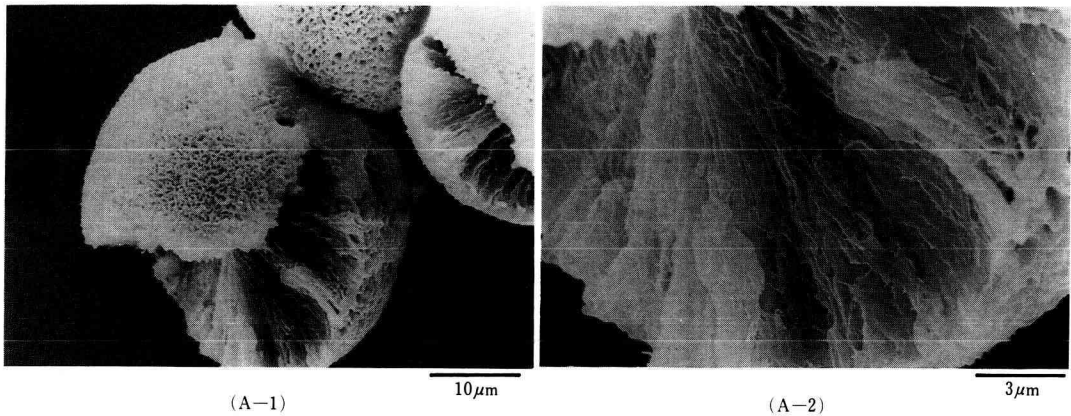


Fig. 7-2. Internal structure of spherulite which was observed by SEM for BLDPE-benzene gel at a concentration of $3 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$. (A-2) is the enlarged morphology of (A-1).

2.3 モルホロジーの観察

2.2節の方法により生成した急冷及び徐冷ゲルの一部をそれぞれアンプルから取り出し、ゲル中に存在する結晶の観察を行った。用いた装置は日本電子(株)製の走査型電子顕微鏡(JXA-8600型)である。ゲルを凍結乾燥させ、イオンスパッタリング装置でその表面に金を蒸着したものを顕微鏡用試料とした。

3. 結果および考察

3.1 モルホロジーの比較とゲルの構造

BLDPEのゲル中に生成した結晶の写真をFig. 7-1に示す。図中の(A)が急冷ゲル中に生成した結晶で、(B)が徐冷ゲル中のものである。両者を比較すると、急冷

ゲル中の結晶はその先端が樹枝状に成長したデンドライトであるのに対して、徐冷ゲル中のものはほぼ完全な球状形態をもつ球晶であることがわかる。

そこで、Fig. 7-1の写真からBLDPEが有機溶媒中で作るゲルの構造を考察すると、急冷ゲルの場合には樹枝状に伸びた結晶の先端が他の結晶の先端と互いに連結してゲルの三次元網目構造の物理的な架橋点を構成し、また徐冷ゲルの場合には球晶同士が連結して架橋点を作り、これらの結晶網目の中にポリマー溶液を閉じ込めてゲルを形成していると結論できる。それ故、これらのゲルは熱力学的には三次元網目構造を形成する結晶相とその中に閉じ込められた溶液相との二相平衡であると考えられる。

3.2 球晶内部の構造

徐冷ゲル中に生成した球晶をガラス棒で壊し、その内部を観察した写真を Fig. 7-2 に示す。図中の(A-2)は(A-1)を更に高倍率で観察したものである。球晶内部は層状構造であり、核から放射状に伸びたラメラ晶の集合体である様子が観察できる。一方、急冷ゲル中に生成したデンドライトの内部もやはり核から放射状に成長したラメラ晶の集合体からできていると考えられるが、その構造はかなり不完全なものであると予想される。

文 献

- 1) 岡部 勝, 博士学位論文(東京理科大学理学研究科), 1986.
- 2) M. Okabe et al., *Polym. J.*, **16**, 151 (1984); *Polym. J.*, **17**, 369 (1985); 高分子論文集, **42**, 397(1985); *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4735 (1985); *Polym. J.*, **19**, 323 (1987); *Polym. J.*, **20**, 189 (1988); *Polym. J.*, **21**, 313 (1989); 高分子論文集(高分子ゲル特集号), **46**, 681 (1989).