

# 分析電子顕微鏡システム利用研究成果, その II

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: II

Committee of Electron Microscope System

## Abstract

Some of the works that have been performed with the electron microscope system during spring 1989 to spring 1990 are presented. They include: 1) preparation of superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  thin films by sputtering, 2) positive temperature dependence of strength and morphology of anti-phase boundary in  $\text{Cu}_3\text{Pt}$  alloys, 3) fatigue behavior of steel, 4) influence of initial crack on crack propagation, 5) plasma polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane, 6) change in whisker's length during ball milling, and 7) gelation of ethylene-1-butene copolymer in decalin and morphology of gel.

## 第1章 スパッタリング法による超伝導体

### $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 薄膜の作製

万代 敏夫・後藤 みき

1986年にベドノルツとミュラー<sup>1)</sup>によってLa-Ba-Cu-O系で超伝導が発見されて以降, 多数の酸化物超伝導体が見い出された。これらの超伝導体は, 超伝導電磁石等の電力面での応用とともに, ジョセフソン素子等の各種エレクトロニクス分野への応用も期待されている。そのためには酸化物超伝導体の薄膜作製技術の開発が不可欠である。高周波スパッタリング法で酸化物超伝導体  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  の薄膜の作製を試みたので報告する。

$\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  と  $\text{CuO}$  の試薬から固相法で作製した  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  の錠剤(直径約9 mm, 厚さ約1 mm)を直径54 mmの銅板上に並べて接着したものをターゲットとした。基板は安定化ジルコニアを用いた。ターゲットと基板との間隔は5 cmで, ターゲットと基板

の間には垂直の向きに約60 Gの磁界を加えた。スパッターガスはArで, ガス圧力を6 m Torrにしてスパッタリングを行った。高周波電源の陽極電圧が600 V以上で放電が起った。陽極電圧は1 k~1.2 kV, 陽極電流は90~100 mAでスパッタリングを行った。

Fig. 1-1に得られた薄膜のうち, 興味ある1例を示す。直径が約5  $\mu\text{m}$ のくぼみが多数見える。これらのくぼみはターゲットから飛び出した分子が基板に衝突して基板の薄膜の分子を逆にたたき出したためと思われる。この薄膜の電気抵抗は金属的ふるまいを示さず, 薄膜の温度を下げるとともに半導体的に増加した。この

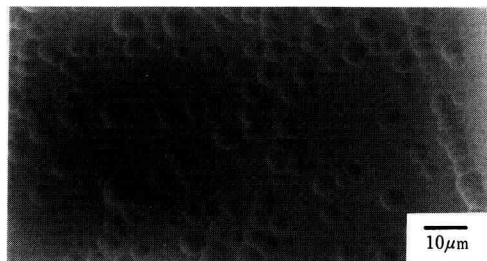


Fig. 1-1. Typical example of as-deposited  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  thin film observed by SEM.

平成2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(1990年9月現在)。

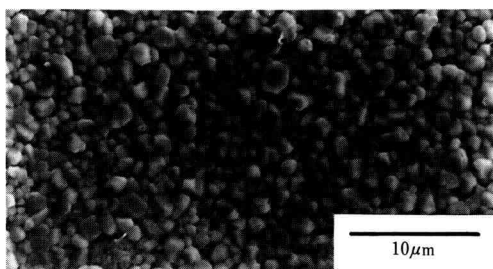


Fig. 1-2. Annealed  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  thin film observed by SEM.

薄膜のX線回折では、Cuによる回折線のみが見えた。ターゲットは銅板に  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  の錠剤を張り付けたもので、Cuのスパッタ率が  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  のそれよりも大きいので、基板上ではCuが過剰にあり、それ以外の成分は非晶質になっていることを示している。

Fig. 1-2はスパッタリング法で作製した薄膜を酸素ガスを流しながら  $950^\circ\text{C}$  で1時間アニールしたものである。大きさが約  $1\mu\text{m}$  程度の微結晶からできていることが分かる。このアニールした薄膜の電気抵抗も半導体的ふるまいを示した。この薄膜のX線回折では、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  による回折線と同様に、CuOによる回折線も見えたので、Fig. 1-2に見えているのは、超伝導体である  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  と絶縁体であるCuの微結晶の混合であることが分かった。

以上から、超伝導体薄膜をスパッタリング法で作製するにはターゲットの組成が重要であることが分かった。

## 文 献

- 1) J.G. Bednorz and K.A. Muller: Z. Phys. B64 (1986) 189.

## 第2章 $\text{Cu}_3\text{Pt}$ 規則合金の強度の正の温度依存性と逆位相境界の形態

三井 和博

$\text{Ni}_3\text{Al}$  合金を代表とする  $\text{L}_{12}$  型規則合金（あるいは金属間化合物）の中には、温度が上昇するにつれて強度が増大する、強度の正の温度依存性を示すものが少なくない<sup>1,2)</sup>。しかし、合金に限らずほとんどの材料は

高温になるほど、強度は低下するのが普通である。その意味ではこの強度の正の温度依存性は、明らかに異常な挙動と行うことができる。

現在、正の温度依存性の発現に対して広く支持されているメカニズムはKear-Wilsdorfメカニズムと呼ばれているもので、 $\text{L}_{12}$  型規則合金の本来のすべり面である  $\{111\}$  面上の超格子転位が、熱活性化過程で部分的にすべり面でない  $\{001\}$  面上へ交差すべりし、この部分が不動化することによってかえって転位が動き難くなるとするものである<sup>3)</sup>。この場合超格子転位が  $\{001\}$  面上へ交差すべりするための必要条件は、 $\{001\}$  面の逆位相境界 (APB) エネルギーが  $\{111\}$  面や他の面の APB エネルギーより十分に小さいことである<sup>4)</sup>。従って同じ  $\text{L}_{12}$  型の結晶構造をもつ合金であっても、 $\{001\}$  面の APB エネルギーが  $\{111\}$  面などの他の面の APB エネルギーと同程度になる場合は、強度の正の温度依存性は現われないことが予想される。

本研究では  $\text{Cu}_3\text{Pt}$  合金における  $\text{L}_{12}$  相の相対的な相安定性が合金の組成によって変化し、それと共に APB エネルギーの結晶学的異方性が変化することに着眼し<sup>5)</sup>、この合金の強度の正の温度依存性と APB の形態との関係を調べ、上述した予想が妥当であるか否かを検討した。

試料には Cu-15, 19, 23 at%Pt の3種類の合金を用い、それぞれ多結晶および単結晶の試験片について圧縮試験を行った。また各合金の規則化過程で形成された APB の形態は、透過電子顕微鏡により加速電圧 200 kV で直接観察した。

Fig. 2-1は  $\text{Cu}_3\text{Pt}$  合金の規則化過程で形成された APB の電子顕微鏡写真で、(a), (b), (c) にはそれぞれ Cu-15, 19, 23 at%Pt 合金に対する明視野像と  $\{001\}$  trace を示してある。

この図の (a) および (b) では、APB はいずれも典型的な swirl-like と呼ばれる丸型の形態であることがわかる。このような APB は APB エネルギーが結晶学的に等方である場合に形成され、特定の結晶学的に優先される面をもたないことを示している。これに対し、Fig. 2-1 (c) の APB は典型的な maze-like と呼ばれる角型の形態をもち、APB のそれぞれの面は  $\{001\}$  trace と一致する。このことは Cu-23 at%Pt 合金では  $\{001\}$  面の APB エネルギーが非常に小さいため、 $\{001\}$  面での APB の形成が優先的に起こることを示すものである。

このように  $\text{Cu}_3\text{Pt}$  合金の APB の形態が組成によっ

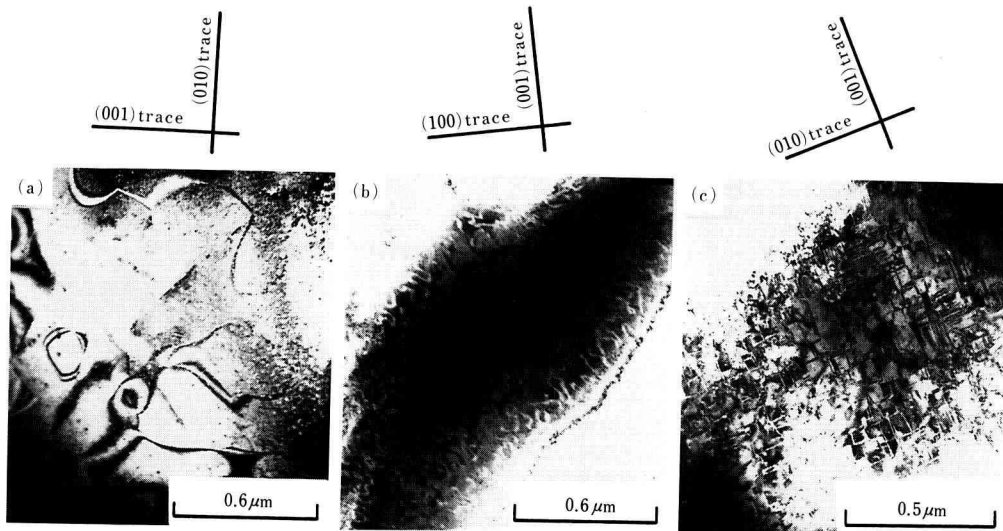


Fig. 2-1. Bright-field electron micrographs of APBs formed during ordering in  $\text{Cu}_3\text{Pt}$  alloys. The alloy composition and foil normal are Cu-15 at%Pt and (100) in (a), Cu-19 at%Pt and (110) in (b) and Cu-23 at%Pt and (100) in (c). {001} trace is also shown above each micrograph.

て大きく異なる原因は、 $\text{Cu}_3\text{Pt}$  合金における  $\text{L}_{12}$  相の  $\text{L}_{12-s}$  (長周期) 相に対する相対的な相安定性が組成によって変化するため、Cu-25 at%Pt 合金では {001} 面の APB エネルギーが著しく小さい  $\text{L}_{12-s}$  型の長周

期規則構造を形成する。

Fig. 2-2 は Cu-19 at%Pt および Cu-23 at%Pt 合金における 0.2% 流動応力の温度変化を示したもので、多結晶試料に対する結果である。また図中の矢印は各合金の規則-不規則転移温度 ( $T_c$ ) を示している。いずれの合金においても低温側では、温度の上昇に伴い流動応力は低下しており、強度の負の温度依存性を示している。また  $T_c$  付近ではいずれも急激な強度の低下が認められる。この図での重要な特徴は Cu-23 at%Pt 合金に見られる 800 K から 900 K にかけての流動応力の増加である。一般に規則合金では、規則状態と不規則状態が混合するような場合に同様な傾向が見られるが、この場合同じ結晶構造をもつ Cu-19 at%Pt 合金にはこのような流動応力の増加が認められないことから判断すると、この流動応力の増加は  $\text{L}_{12}$  型の規則合金に特有な正の温度依存性に関係するものと考えられる。

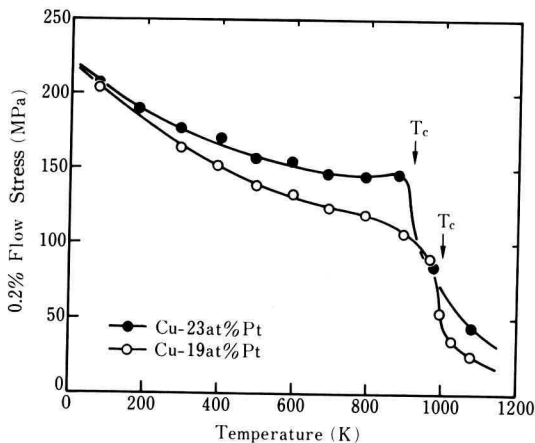


Fig. 2-2. Temperature dependence of the 0.2% flow stress of polycrystalline samples in ordered Cu-19at%Pt and Cu-23at%Pt alloys. Arrows show the order-disorder transition temperature of each alloy.

この点をさらに明確にするため、各合金の単結晶試料を用いて圧縮試験を行った結果を Fig. 2-3 に示す。ただし、図の縦軸は試験片の圧縮方位が必ずしも同じでないため、臨界分解せん断応力 (CRSS) に換算したものである。ここでは、Cu-15 at%Pt および Cu-19 at%Pt 合金のいずれにおいても CRSS の正の温度依

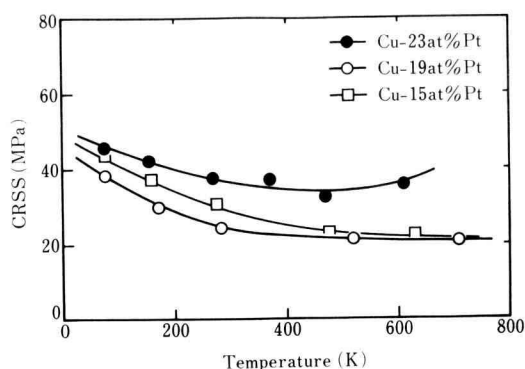


Fig. 2-3. Temperature dependence of the CRSS on (111)[101], derived from the 0.2% flow stress of single crystals, in ordered Cu-15at%Pt, Cu-19 at%Pt and Cu-23 at%Pt alloys. The behavior of the CRSS in Cu-23 at%Pt alloy shows the appearance of the positive temperature dependence of strength.

存性は認められないが、Cu-23 at%Pt 合金ではすでに 500 K から CRSS が増大する傾向にあることがわかる。十分規則化した Cu-23 at%Pt 合金の 700 K 以下の温度では、規則状態と不規則状態が混合することは考え難いので<sup>6)</sup>、この CRSS の増加は Kear-Wilsdorf メカニズムによる転位の不動化が高温になるほど頻繁に起こり、強度の正の温度依存性が発現したためと見ることができる。

以上の結果をまとめると、{001} 面の APB エネルギーが著しく小さく、maze-like APB を形成する合金では強度の正の温度依存性が現われるのに対し、APB エネルギーが結晶学的に等方で、swirl-like APB を形成する合金では結晶構造が同じ  $L1_2$  型であっても、強度の正の温度依存性は現われないと結論することができる。この結論は最初に述べた予想が妥当であることを示すものである。

## Reference

- 1) R. Lowrie, Trans. Met. Soc. AIME, 194 (1952), 1093.
- 2) P.H. Thornton and R.G. Davies, Metall. Trans., 1 (1970), 549.
- 3) S.J. Liang and D.P. Pope, Acta Metall., 25 (1977), 485.

- 4) H.J. Leamy, P. Schewellinger and H. Warlimont, Acta Metall., 18 (1970), 31.
- 5) K. Mitsui, Y. Mishima and T. Suzuki, Phil. Mag., 54 (1986), 501.
- 6) K. Mitsui, Y. Mishima and T. Suzuki, Phil. Mag., 53 (1986), 447.

## 第3章 鋼材の疲労挙動

永井 保・川崎 祐二

### 1. まえがき

機械構造物の破壊事故は、疲労によるものが大部分を占めていることから、材料の破壊の研究分野において疲労破壊が重要視されている<sup>1)</sup>。疲労のメカニズムを知る手始めとして、ここでは鋼材の回転曲げ疲労試験を取り上げ、走査形電子顕微鏡 (SEM) による破断後の破面観察の一例を述べる。

### 2. 試験方法

Fig. 3-1 に示す中村式線材回転曲げ疲れ試験機を使用する。この試験機は、A 部及び B 部に荷重  $W/2$  を掛け、AB 間に均一な曲げモーメントを負荷させ、モーターにより試験片を回転させることにより周期的応力を負荷するものである。

使用材料は、オーステナイト系ステンレス鋼、SUS304 引抜き丸棒 (直径 4 mm) である。供試材は、熱処理等を施さず SUS304 鋼素材のままの状態、平滑試験片として使用する。試験片表面を 800 番から 2000 番の紙ヤスリで研磨した後、応力振幅: 35 kgf/mm<sup>2</sup>、モーター回転数: 2,000 rpm の条件に設定し回転曲げ疲れ試験を行った。供試材は、繰返し数:  $313 \times 10^3$  回で破断した。

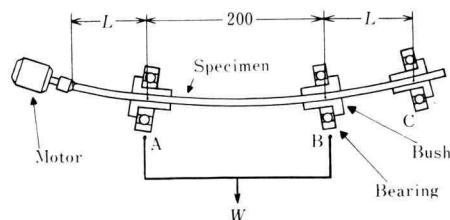


Fig. 3-1. Nakamura's wire rotational bending fatigue tester.

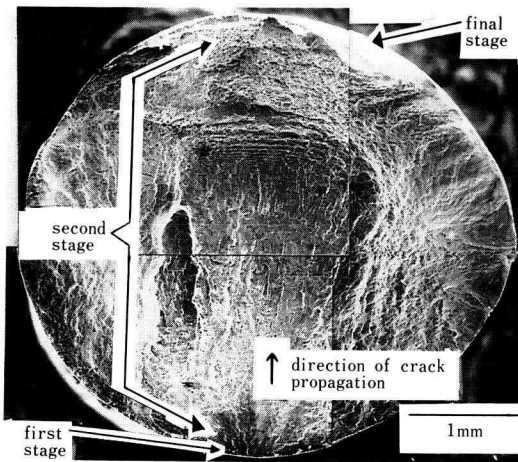


Fig. 3-2. Macroscopic aspect of fracture surface observed by SEM.

そこで、ここでは鋼材の疲労破壊のメカニズムを知る上で、破断後の破面観察をSEMにより、巨視的破面及び微視的破面について観察を行う事にする。

### 3. 巨視的破面解析

疲労破面の巨視的観察は、疲労き裂生成である第1段階部、き裂の伝播過程である第2段階部、静的破壊を受ける最終破断部等<sup>2)</sup>、破面全体の観察を肉眼や低倍率(40倍程度)でのSEMにより行う。

巨視的破面観察を行う事により、一般的に疲労破壊の第1段階であるき裂生成部、き裂の伝播過程、最終破断面等のメカニズムを知る手がかりを得る事が出来る。

Fig. 3-2に疲労破面の各段階等を示す。この破面は、起点部を中心にき裂が放射線状に広がった特徴を持っており、一般的にこの特徴を有する疲労破壊に於いては、伝播が急速に行われた事を意味している。

破面中央部付近からき裂の伝播方向に1mm位の範囲にかけて、疲労破壊の特徴的模様であるストライエーションと呼ばれる縞模様が観察され、それらがき裂の伝播方向に対し直角をなしている事が観察される。

### 4. 微視的破面解析

疲労破面の微視的観察は、き裂の伝播過程である第2段階部を、高倍率(200倍から1,000倍)でのSEMにより行う。

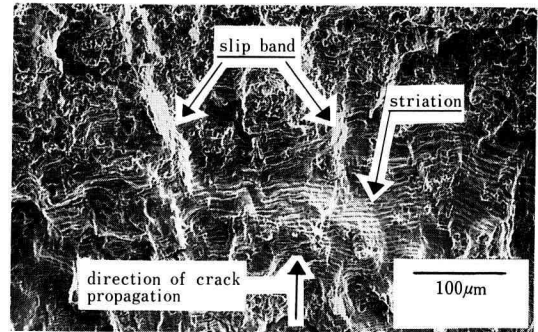


Fig. 3-3. Striation of fatigue fracture surface observed by SEM.

破面中央部より、き裂伝播方向約700 $\mu\text{m}$ 付近を200倍の倍率で微視的破面観察を行った。その結果をFig. 3-3に示す。

Fig. 3-3に見られるように、繰返応力の1サイクルごとに形成されるストライエーションがき裂伝播方向(矢印方向)に直角に存在する。ストライエーションの生成メカニズムは、引張り行程におけるき裂先端の鈍化、もしくは、開口と圧縮行程における再鋭化により、き裂が伝播し、ストライエーションが形成される<sup>3,4)</sup>。巨視的に見た破面は平坦であるが、微視的にはかなりの凹凸およびすべり帯が見られ、塑性変形を受けたことを示している。

破面中央部より、き裂伝播方向約1,500 $\mu\text{m}$ 付近を1,000倍の倍率で微視的破面観察を行った。その結果をFig. 3-4に示す。

Fig. 3-4に見られるように、延性破壊の特徴的模様

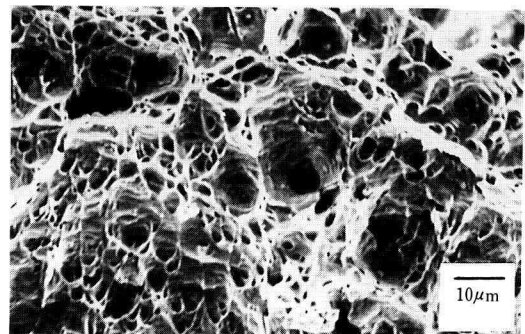


Fig. 3-4. Equiaxed dimple of ductile fracture surface observed by SEM.

であるディンプルと呼ばれる多数の小さいくぼみが観察できる。

ディンプルの生成メカニズムは、材料の塑性変形に伴い、材料中の析出物、介在物の微粒子等が核となって微小空洞が多数形成され、これらが合体して破壊に至るため、破面にくぼみすなわちディンプルが形成される。

ディンプル形成機構が、局所的な変形が均一な引張りの場合か、あるいはせん断もしくは不均一な引張り(引裂き)であるかにより、縦横の長さがほぼ等しい等軸ディンプルと、放物線状の伸張形ディンプルの2種に分けることが出来る<sup>9)</sup>。Fig. 3-4に観察されるディンプルは、縦横の長さがほぼ等しい等軸ディンプルであるため、局所的な変形が均一な引張り応力を受けている事がわかる。

## 参 考 文 献

- 1) 北川英夫・小寺沢良一共編, 破壊力学と材料強度講座 ⑮・フラクトグラフィ, 倍風館 (1977).
- 2) Forsyth, P.J.E., Acta Met., 11 (1963), p. 703.
- 3) Laird, C. and Smith, G.C., Phil. Mag., 7 (1962), p. 847.
- 4) Pelloux, R.M.N., Trans. ASM, 62 (1969), p. 281.
- 5) Beachem, C.D., Trans. ASM, 56 (1963), p. 318.

## 第4章 初期切欠きのき裂伝播挙動に対する影響

三澤 章博

### 1. はじめに

著しい時間, 温度依存性を示す粘弾性個体の破壊基準は, 今日数多く提案されている<sup>1)</sup>。それらは, ① グローバルなエネルギーバランスの概念の直接的応用に基づくもの, ② エネルギー解放率の概念に基づくもの, ③ COD\* に基づくもの, ④ き裂先端変位場の概念に基づくもの, および ⑤ 保存則を利用したもの, の何れかに大別される。

このように種々の概念に基づいた破壊基準が数多く

\* COD (crack opening displacement)理論は, き裂先端部にかかなり広域の塑性変形域を有する場合に広く適用される破壊基準で, き裂先端部の開口量を破壊基準の物理量として用いるものである。

提案されているにも拘わらず, これらの破壊基準と対比させるべき正確な実験的検討は, 今日まであまりなされていない。これらの材料の著しい履歴および温度依存性に起因する再現性の悪さとデーターの大きなばらつきにより, 定量的検討が困難であることが, その主たる理由として挙げられる。

ここでは, き裂伝播過程の詳細な観察を通して従来の実験方法の問題点を指摘すると共に, 新しい方法を採用した場合における再現性について検討する。

### 2. 従来の方法により観察されるき裂の伝播挙動

厚さ1 mmを有するポリウレタン樹脂のシートからFig. 4-1に示す形状の試験片を切り出し, 試験片表面に1, 2, 5 mm間隔の標線をFig. 4-1に示すようにき裂進展方向に垂直に描いた後, 常温にてかみそりにより, 長さ45 mmの切欠きを作成した。このように用意された試験片に一定温度  $T=243\text{ K}$  のもとで引張速度  $V_0=0.744\text{ mm/min}$  で引張変形を切欠き面に垂直な方向に加え, き裂先端が試験片表面に描かれた標線をよぎる時間を測定することにより, き裂長さの時間変化を調べた。同一ポリウレタンシートから切り出された4本の試験片の結果をFig. 4-2に示す。この図から明

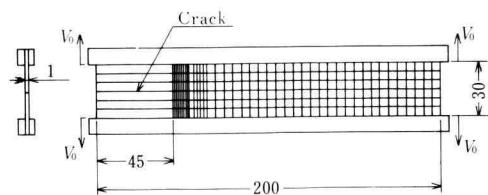


Fig. 4-1. Geometry of specimen and loading condition.

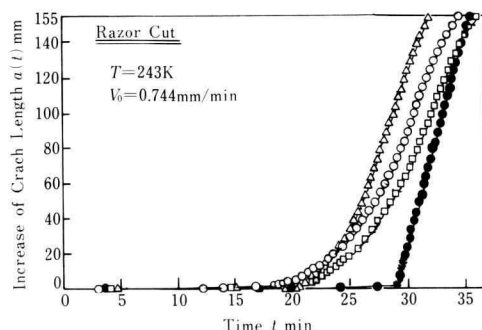


Fig. 4-2. Typical example of crack growth curves of specimens with razor cut.



らかなように、図中の4本のき裂伝播曲線はいずれも2つの部分に分けられる。すなわち、非常にゆっくりき裂の進展が行われる部分と、これに比してかなり急速にき裂進展が行われる部分に分けられ、その境界点は非常に明確である。またその境界点は4本のき裂伝播曲線においてそれぞれ異なり、境界点以後の伝播挙動もそれぞれ異なっている。以上の事実から、かみそりにより作成された切欠きを有する同一材料、同一形状の試験片のき裂伝播挙動は、同一実験条件にも拘わらず、試験片によりかなり異なり、再現性が悪いことが結論される。そこでこの再現性の悪い理由を調べるために、き裂進展過程でのき裂先端部の挙動を16倍の顕微鏡を用いて詳細に観察した。その結果、① き裂伝播が非常にゆっくり行われている部分では、Fig. 4-3に示すようにき裂先端部に膜状のもの（以後これをリガメントと呼ぶ）が存在している、② き裂伝播が急速に行われている部分では、リガメントはまったく存在しない、③ 前述の境界点は、このリガメントの消失点である、④ 破面との対比から、破面上に観察されるテアラインはこのリガメントの痕跡であることが明らかになった。さらに Fig. 4-3 に示すき裂先端部の拡大写真より、⑤ リガメントは試験片厚さ方向のき裂面の高さの相異により生じている事がわかる。すなわち、き裂が進展を開始した後境界点に至る過程において、Fig. 4-3 に観察されるように幾つかのき裂が存在し、各き裂面の高さは試験片厚さ方向においてそれぞれ異

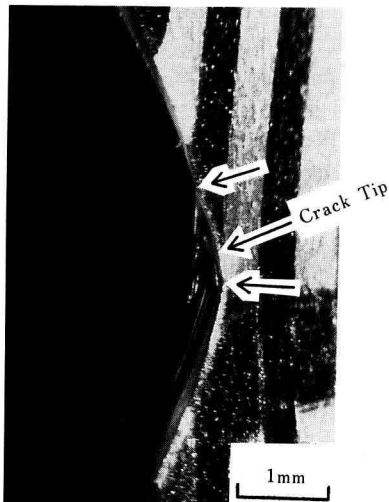


Fig. 4-3. Profile of the tip of crack growing from razor cut.

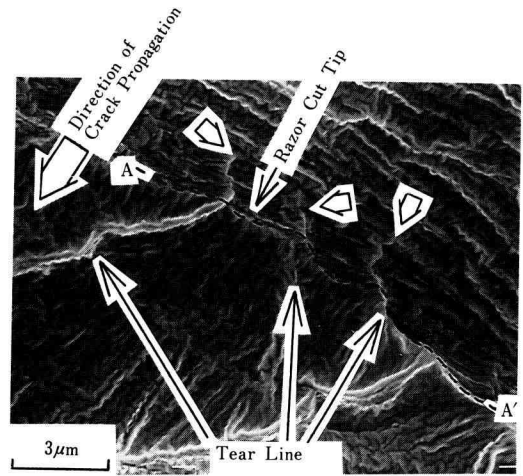


Fig. 4-4. SEM photograph of fracture surface in the vicinity of razor cut front.

なり、またそれらの先端位置もき裂進展方向に対しそれぞれ前後している。その結果としてリガメントが形成されている。境界点に至り、き裂は突然1つに統一され、それゆえリガメントは消失し、き裂は急速に伝播するようになる。従って、Fig. 4-2 に示す4本のき裂伝播曲線における境界点の相異は、リガメントの消失時期、すなわち、き裂面が1つに統一される時期がそれぞれ異なっていることを意味する。さらに境界点に至るまでは、複数き裂の相互干渉下でのき裂伝播過程であり、境界点以後では単一き裂の伝播過程である。

以上述べたように、切欠きを同一の方法により作成した場合においてさえも、き裂伝播挙動ならびに破断ひずみは各試験片により異なり、しかもその差が大きいという事が何に起因するかを検討するために、切欠き先端部を走査型電子顕微鏡により観察した。その1例を Fig. 4-4 に示す。図中の A-A' 部分は、かみそりにより作成された切欠きの先端部であるが、破面に観察されるテアラインは、その源を A-A' より手前(矢印の所)に有していることがわかる。このような事実は、切欠きを他の刃物で作成した場合にも認められた。

この事実から、テアラインの発生、換言すればき裂先端部に生ずるリガメントは、材料固有のものでなく、刃物により切欠きを作成する時、その源が挿入された結果であるといえる。さらにき裂伝播挙動や破断強さを評価するために、このような切欠きを有する試験片を用いた実験結果は、切欠き性状に大きく依存し、材料本来の性質を正確に評価しえないことが結論され

る。

### 3. 新しい方法により観察されるき裂伝播挙動

初期切欠きの性状が、その後の破壊挙動に大きく影響することを前節で指摘した。初期切欠きの性状に依存する破壊挙動と材料固有の破壊挙動の分離および材料固有の破壊挙動の再現性をより良く保証する切欠きの導入について検討し、その方法を開発した<sup>2)</sup>。その詳細についてはここでは省略するが、前節で述べたようにき裂の進展が遅い場合にはリガメントが観察されるのに対し、進展が速い場合にはそれが観察されないという事実に着目し、急速に伝播している時のき裂を作為的に利用する方法である。この方法によって試験片に導入された切欠き先端部を Fig. 4-5 に示す。この写真図形から明らかなように、Fig. 4-3 の場合と異なり観察されるき裂は唯1つであり、き裂の先端縁は同一平面上にあることがわかる。

そこで Fig. 4-2 との比較のために、Fig. 4-2 に示した例と同じポリウレタンシートから切り出した同一形状、寸法の試験片に新たに開発した方法により初期き裂を導入し、同一の実験条件でき裂進展挙動を調べた。その結果を Fig. 4-6 に示すが、試験を行った4本の試験片の結果は非常に良く一致しており、最終破断のごく近くまではある同一き裂長さに達するまでの時間は、平均値の $\pm 5\%$  以内に入っている。例えば、Fig. 4-6 の例においては、き裂進展長さが60 mm に達する時



Fig. 4-5. Profile of the opened tip of the crack.

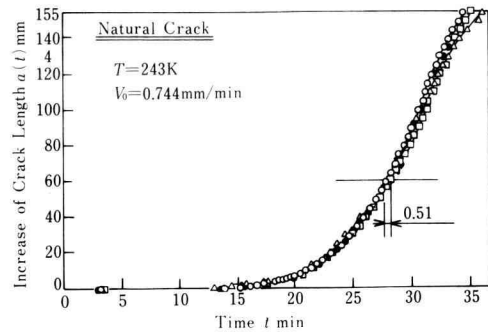


Fig. 4-6. Crack growth curves obtained by use of newly developed method.

間の最大は、28.38 分、最小は 27.87 分、その差は 0.51 分であり、平均値は 20.08 分であることから考えても、その再現性がいかに良いかがわかる。

以上の検討から、粘弾性固体のき裂伝播挙動、破壊強度の評価をするにあたり、① 従来一般に用いられて来たかみそり等の刃物によって作成される切欠きを有する試験片を用いることは、適切でないこと、② 新たに開発した方法により導入される初期き裂を用いたほうが、より再現性良く、正確に破壊特性を調べられること、が明らかになった。

### 参 考 文 献

- 1) 例えば  
M.L. Williams, Proc. 1st Int. Conf. Frac., Sendai, Vol. 2, 1111 (1965).  
W.G. Knauss, Int. J. Frac. Mech., 6, 7 (1970).  
R.A. Schapery, Int. J. Frac., 11, 141 (1975).  
三澤, 隆, 国尾, 機論, A 編 46 巻 400 号 1505 (1979).  
G.P. Cherepanov, J. Appl. Math. Mech., 31, 503 (1967).
- 2) Proc. 9th Int. Conf. Exp. Mech., Vol. 5, 1786 (1990).



## 第5章 ヘキサメチルシクロトリシロキサンのプラズマ開環重合

本間 輝武・田崎美智子

### 結 論

高分子物質の合成は単体中の反応基を利用するいわゆる化学的方法が広く研究されているが、特に反応基の存在しないベンゼンやシクロシロキサンもプラズマ照射で開環重合させることができる<sup>1)</sup>。しかも一般にプラズマ重合ではピンホールフリーで均一の厚さを持った膜が得られるといわれている。かねてから著者らは 20 kHz の発信器を用いて、種々のガスのプラズマ

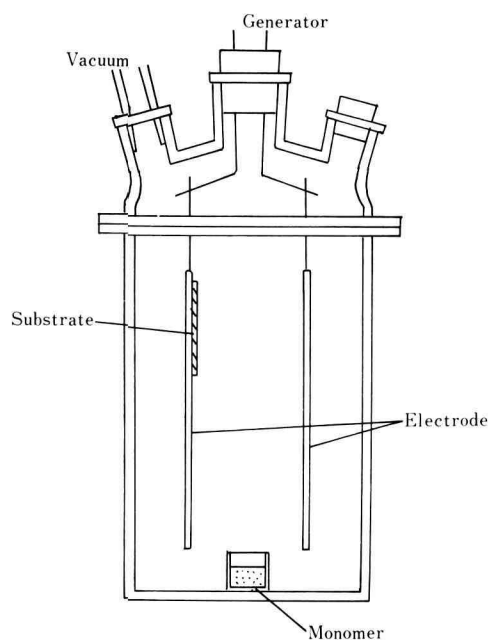
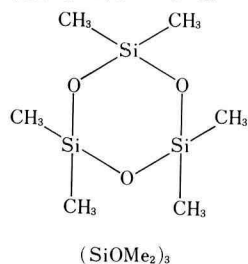


Fig. 5-1. Schematic representation of apparatus for plasma polymerization

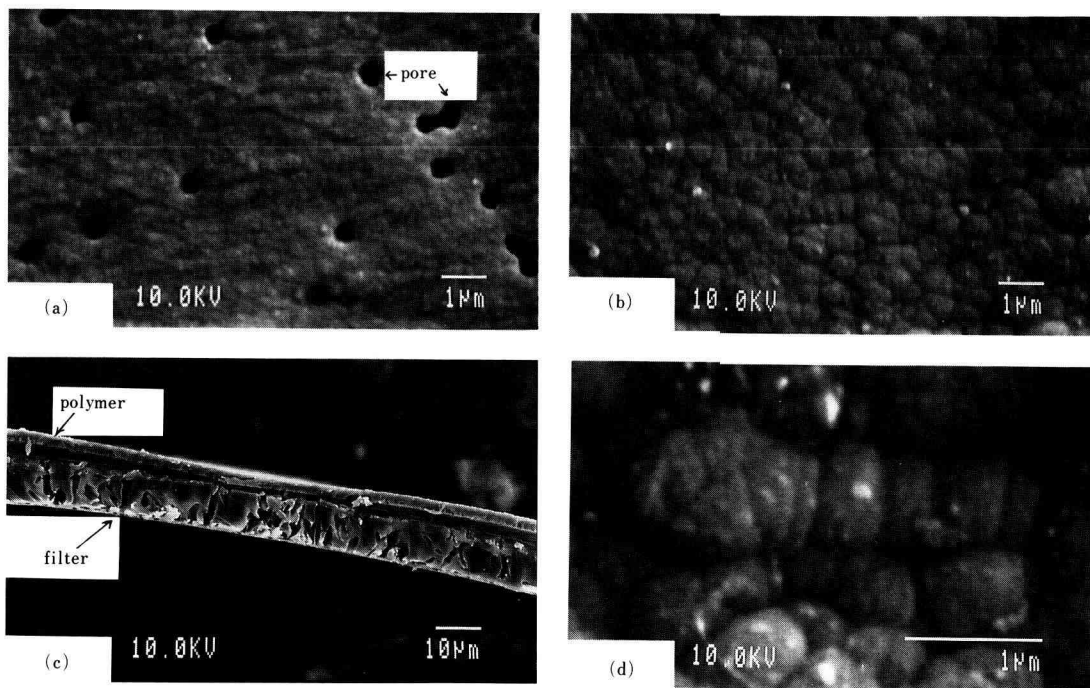


Fig. 5-2. Scanning electron micrographs of polymer of hexamethylcyclotrisiloxane, plasma irradiation on nuclepore filter for 10 min (a), 20 min (b), cross section of (b)(c), and enlarged (b) (d)

マを発生させて、各種ゴムのこのプラズマ中での挙動を検討してきた<sup>2)</sup>。今回、重合すればシリコンゴムと同じ組成になると考えられるヘキサメチルシクロトリシロキサン ( $(\text{SiOMe}_2)_3$ , 以下 HMCS と略記) のこのプラズマによる重合を試みた。それによって得られたいくつかの知見について報告する。HMCS は Si と O が交互に連結した環状化合物である。

## 実 験

モノマーの HMCS (mp.  $64^\circ\text{C}$ , トーレンシリコン(株)) は市販品を特に精製しないで用いた。また重合の基板には分離膜のニュークリポアフィルター (孔径が  $1\mu\text{m}$ , 野村マイクロサイエンス(株)) および 1, 2-ポリブタジエン (以下 1, 2-BR と略記, JSR(株)) ゴム膜を用いた。

反応は内部電極型のガラス製装置 (図 5-1) で行った。図示したように反応容器の内部に電極, 試料等を配置した。20 kHz, 0.6 mmHg の条件でアルゴンプラズマを発生させ電極上においた基板に重合物を形成させた。その生成状態は表面および断面を電子顕微鏡 SEM (JXA8600) で観察した。また FTIR (JIR-3500)-ATR 法により, 生成物の特性基の変化を考察した。

## 結果および考察

前述の条件でニュークリポアフィルターを基板としてプラズマ反応させた場合の表面の電子顕微鏡写真は図 5-2 のようになった。図 5-2a はプラズマ照射時間が 10 分間, (2b) は 20 分間の場合である。グロービュール状の小粒子が多数堆積して膜を作っていることがわかる。しかしこの条件で照射時間 10 分ではニュークリポアの  $1\mu\text{m}$  の孔を完全に覆い隠すほどに堆積していない。20 分間照射した場合 (2b) は基板の孔がほとんど見えなくなっている。また図 5-2c は (2b) の断面の SEM 像である。ニュークリポア膜面上にほぼ均一に重合膜が生成している。その厚さは約  $3\mu\text{m}$  である。(2d) は (2b) をさらに拡大したものであるが, グロビュール状小粒子にいくつかのシマ模様が見られる。

これらの膜が HMCS の開環重合により生成したものであるかどうかは FTIR 法により検討した。図 5-3a はこの実験に使用した HMCS の IR スペクトルである。これは KBr 粉末をリファレンス試料として拡散反射法により測定した。また (3b) はこのモノマーを 1, 2-BR 上に重合させたものの IR スペクトルである。これは Ge 結晶 ( $45^\circ$ ) を用いた ATR 法によるものであ

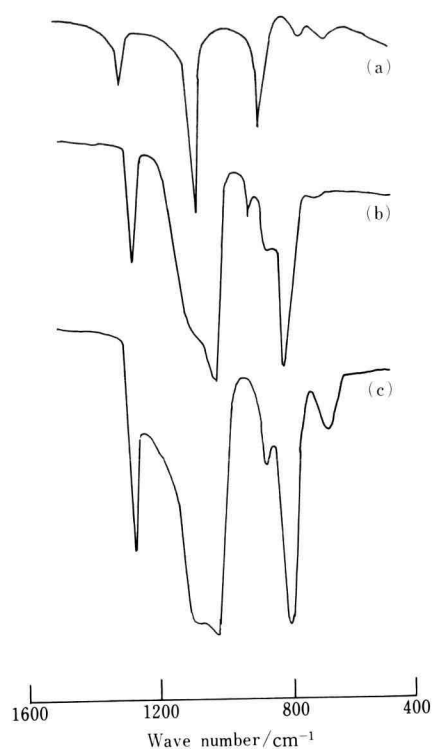


Fig. 5-3. IR spectra of siloxane monomer (a), its polymer (b), and commercial silicone rubber (c)

る。また市販のシリコンゴム膜の IR を図 3c に参考として示した。HMCS (3a) の  $817\text{ cm}^{-1}$  にある強いスペクトルは  $\nu\text{-SiCH}_3$  によるものであるが, プラズマ重合により  $800\text{ cm}^{-1}$  にシフトしてシリコンゴム膜の IR スペクトル (3c) のそれに近くなっている。また  $1,033\text{ cm}^{-1}$  (3a) にある 1 本の鋭いピークは  $\nu\text{-SiOSi}$  のものだが, プラズマで重合したものは  $1,022$  と  $1,080\text{ cm}^{-1}$  の二本のピークに分裂している。この分裂は Osada<sup>10)</sup> によれば鎖状のシロキサン結合が存在していることを示唆しているという。またこの三つの物質に共通して存在している  $1,260\text{ cm}^{-1}$  スペクトルは  $\delta\text{-SiCH}_3$  によるものである。この結合はモノマーの時点に近い状態でポリマー中にも保持されている。また市販のシリコンゴム膜中にも同じような結合状態が存在していることが理解できる。

以上本実験のプラズマ発生装置により HMCS が開環してシロキサンポリマーが形成したと考えられる。そしてそのポリマーは基板上に均一の厚さを持った膜

となっていると認められた。

## 文 献

- 1) (a) Y. Osada, J. Polym. Sci., Polymer Letters Ed. **19**, 369 (1981). (b) H. Yasuda, J. Polym. Sci., Macromol. Rev., **16**, 199 (1981). (c) N. Inagaki and M. Koyama, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **21**, 183 (1983).
- 2) 田崎, 林, 本間, 日本ゴム協会誌, **63**, 96(1990).

## 第6章 ウィスカーの長さのボールミルによる変化

伊熊 泰郎

### 1. はじめに

科学技術の進歩によって各種目的に適合する材料が開発されてきた。しかも、その科学の高度な発達のため材料に対する要求は厳しくなるばかりで、それを達成するには単一相からなる材料では困難なことが多く、二種類以上の材料の複合化が行われている。それは、ウィスカー、繊維、微粒子をマトリックス中に混在あるいは分散して、マトリックスを強化する方法である。このような複合化には、マトリックス粒子と第2相として混在させるウィスカーなどを成形前に混合させる必要がある。ここでは、ウィスカーと粉末を混合するときに生じる問題<sup>1)</sup>の1つ、すなわち、ウィスカーの長さの変化を考えることとし、特に、ボールミルで混合した場合ウィスカーの長さがどの様に変化するかを調べた。

### 2. 実 験

試料として宇部興産社製の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  のウィスカー (直径  $1\sim 2\ \mu\text{m}$ , 長さ  $5\sim 20\ \mu\text{m}$ )、日本板硝子社製多成分ガラス光ファイバー (直径  $0.25\ \text{mm}$ ) を用いた。光ファイバーについては、ダイヤモンド切断ホイールで長さ  $5\ \text{mm}$  に切断して実験に用いた。これは長さ分布が単分散のウィスカーである。これらを所定量計りとり、 $100\ \text{ml}$  のプラスチック容器にいれ、場合によってはイソプロピルアルコールを加えた後、直径約  $9\ \text{mm}$  のアルミナボールと共にボールミルした。所定時間経過後、試料を取り出し、乾燥させた後、それらの長さ分布を SEM (JXA860) や光学顕微鏡を用いて測定した。

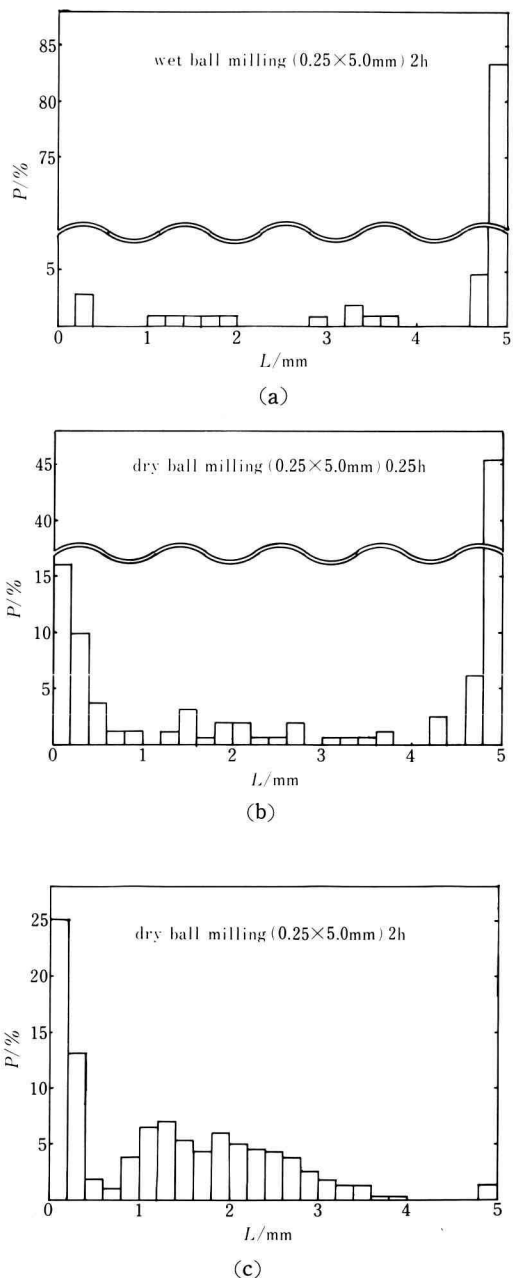


Fig. 6-1. Length distributions in optical glass fibers after ball milling. These fibers were originally  $5\ \text{mm}$  in length and  $0.25\ \text{mm}$  in diameter. (a) Wet ball milled for  $2\ \text{h}$ , (b) dry ball milled for  $0.25\ \text{h}$ , and (c) dry ball milled for  $2\ \text{h}$ .

### 3. 結果と考察

単分散(長さ5 mm)の光ファイバーをアルコールと共に2時間湿式ボールミルした後の長さ分布をFig. 6-1(a)に示す。5 mmの光ファイバーが1ヶ所で折れて、1 mmのものができると、4 mmが残る。ボールミルしないときには1 mmや4 mmの光ファイバーはなかったので、ボールミル後は1 mmの光ファイバーの数と4 mmの光ファイバーの数は同一となる。同様に、2 mmと3 mmが同時に作られ、それらの数は等しいと考えられる。Fig. 6-1(a)はその様になっているので、これらは1ヶ所で折れたことが分かる。しかし、折れる場所は様々で一定していない。この湿式ボールミルを8時間行っても、光ファイバーの長さ分布形にあまり変化がなかった。ボールミルの効果を強く出すために、アルコールを加えないで15 min 乾式ボールミルしたところ、長さ分布はFig. 6-1(b)のようになった。長さ分布の形から判断して、これは8時間以上湿式ボールミルしたことに対応する。この様にボールミルの効果が強いときは、図から明らかなように、必ずしも短い光ファイバーの数と長い光ファイバーの数が同一とならない。すなわち、一度折れて作られた光ファイバー(多分長い方)がさらに折れることを示している。

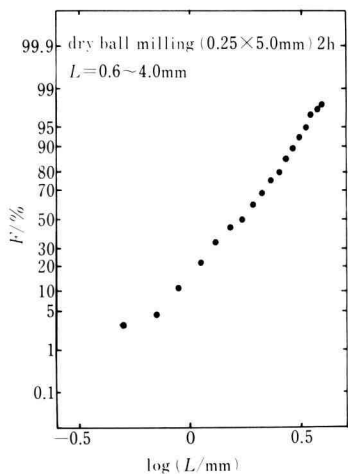


Fig. 6-2. Log probability distribution of optical glass fibers' length after dry ball milling for 2 h. Fibers with length between 0.6–4.0 mm were used in this figure for the reason explained in the text.

ボールミルの効果を一段と強調するため2時間乾式ボールミルした結果をFig. 6-1(c)に示す。長さ0.1と1.3 mmの2ヶ所で頻度のピークがある。長さ0.1 mmのものはファイバーが直径方向に折れたのではなく、端が欠けた場合であることが多い。よって、厳密にはファイバーが折れたのではない。5 mmのものも原形を留めていて、折れてないので、0.6~4.0 mmまでが純粹に直径方向に折れて作られたものである。この部分の長さ積算分布を長さの対数に対して確率紙上にブ

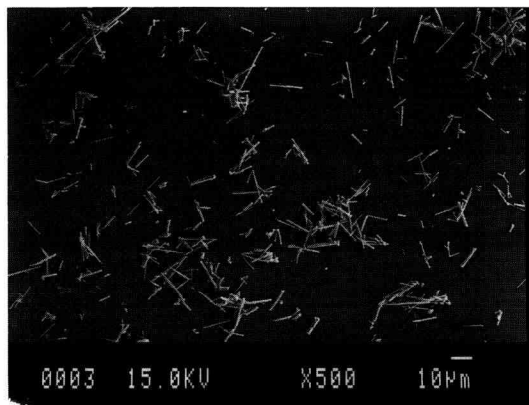


Fig. 6-3. Scanning electron micrograph of as-received  $\text{Si}_3\text{N}_4$  whiskers.

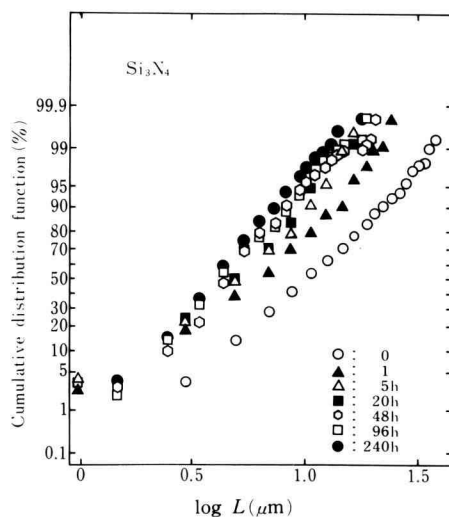


Fig. 6-4. Log probability distribution of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  whiskers' length after wet ball milling for the duration indicated.

ロットすると, Fig. 6-2 に示すとおり直線となり, 対数正規分布に従うことが分かる。

$\text{Si}_3\text{N}_4$  ウィスカーは Fig. 6-3 (SEM 写真) のような形をしている。これの長さ積算分布を確率紙上にプロットすると, Fig. 6-4 の丸印となり, 対数正規分布しているのが分かる。これは化学的手法で作られたものの分布形である。このウィスカーを湿式ボールミルすると, Fig. 6-4 の三角, 四角, 六角印で示す長さ分布となる。ボールミルの時間が長くなると共に平均値や標準偏差は小さくなっているが, 常に対数正規分布に従っていることが分かる。しかし, 平均値の変化は少ないので, 各ウィスカーはせいぜい 1 回程度しか折れていないと思われる。単分散の光ファイバーをボールミルすると, 長さ分布が対数正規分布に従った。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  ウィスカーは各種大きさの単分散の集合であるので, Fig. 6-4 の結果は分布の加算性を示している。

#### 4. ま と め

単分散の光ファイバー(ウィスカーとみなす)をボールミルすると長さ分布は対数正規分布に近づき, 対数正規分布するウィスカーをボールミルすると平均値や標準偏差は小さくなるが対数正規分布を維持することがわかった。

### 文 献

- 1) 酒井幹雄, 第 27 回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集 (1989) p. 203.

## 第 7 章 エチレン-1-ブテン共重合体のデカリン中でのゲル化とゲルのモルホロジー

岡部 勝

### 1. 緒 言

エチレンと 1-ブテンとの共重合体—特に, コモノマーである 1-ブテンをランダムに多く含む共重合体—は主鎖に結晶成長を大きく妨げるような短鎖分岐 (1-ブテンによるエチル分岐) を数多く有するので, 極低密度ポリエチレン (この論文では, very low density polyethylene という意味で VLDPE と略記する) と呼ばれている。

本報では, VLDPE がデカリン中で作るゲルの融点

を落球法並びに DSC 法で測定して両者の値を比較検討し, ゲルの融解 (ゲル→ゾル転移) がゲル中に生成した微結晶の融解に付随する転移であるか否かを考察した。更に, ゲルのモルホロジーを走査型電子顕微鏡により観察し, その構造を調べることを目的とした。

## 2. 実 験

### 2.1 試料および溶媒

試料は日本ユニカー (株) より提供された 1 種類の VLDPE で, 密度が  $0.890 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ , GPC から推算した重量平均分子量 ( $\bar{M}_w$ ) が  $9.6 \times 10^4$ , 数平均分子量 ( $\bar{M}_n$ ) が  $2.9 \times 10^4$ , メルトインデックス (MI) が  $0.8 \text{ [g/10 min]}$  のものである。

溶媒には通常の硫酸洗浄法により精製したデカリンを使用した。

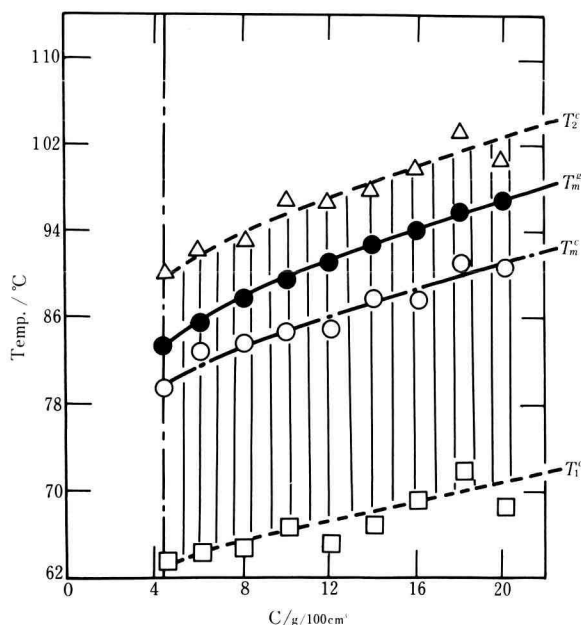


Fig. 7-1. Relation between gel-melting (gel → sol transition) temperature  $T_m^g$  measured by the falling-ball method and solution concentration  $C$  in decalin.  $T_m^e$  is the endothermic peak temperature of DSC curve shown in Fig. 7-2. A VLDPE solution did not convert to a gel in the concentration region less than *ca.*  $4 \text{ g/100 cm}^3$ , but crystalline phase separation took place with cooling.

## 2.2 ゲルの作り方

ガラス管（長さ 35 cm, 内径 1 cm）の一端を封じたものの中に、所定の濃度になるように VLDPE とデカリン（5 cm<sup>3</sup>）を量り入れ、重さが 2 mg の金属球（落球法によりゲルの融点を測定するためのもの）を入れた後、その上部を封じた。次に、130°C の油浴中にアンプルを移して試料を完全に溶解させた後、25°C の恒温槽中に 20 時間静置してアンプル中にゲルを形成させた。

## 2.3 ゲル融点の測定およびモルホロジーの観察

落球法並びに DSC 法によるゲル融点の測定、更にモルホロジーの観察は、既に報告した方法<sup>1)</sup>にしたがって行った。なお、DSC の測定には島津製作所（株）製の熱流束型示差走査熱量計 DSC-50 型を、またモルホロジーの観察には日本電子（株）製の走査型電子顕微鏡 JXA-8600 型を使用した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 ゲルの融点 $T_m^g$ と微結晶の融解温度 $T_m^c$ の比較

落球法により求めたゲルの融点  $T_m^g$ （●印）と溶液濃度  $C$  との測定結果を Fig. 7-1 に、またゲルの昇温 DSC 曲線（つまり、ゲル中に存在する微結晶の膨潤・融解に伴う熱的挙動）の一例を Fig. 7-2 に示す。なお、落球法によるゲルの融点と DSC 曲線の転移温度を比較して議論するために、Fig. 7-1 には、Fig. 7-2 の DSC

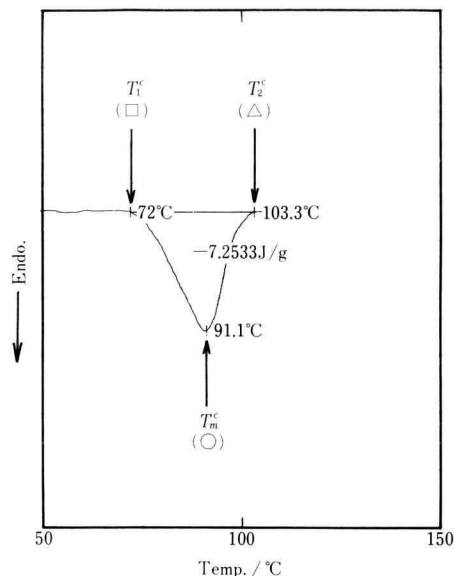


Fig. 7-2. An example of heating DSC curve of VLDPE-decalin gel with a concentration of 18 g/100 cm<sup>3</sup>: heating rate, 10°C/min.

曲線上で転移が始まる温度  $T_1^c$ （□印）、吸熱ピーク温度  $T_m^c$ （○印）、転移が終わる温度  $T_2^c$ （△印）もそれぞれ示してある。

Fig. 7-1 を見ると、ゲル→ゾル転移（●印）は DSC 曲線で転移（微結晶の膨潤・融解）が始まる温度から

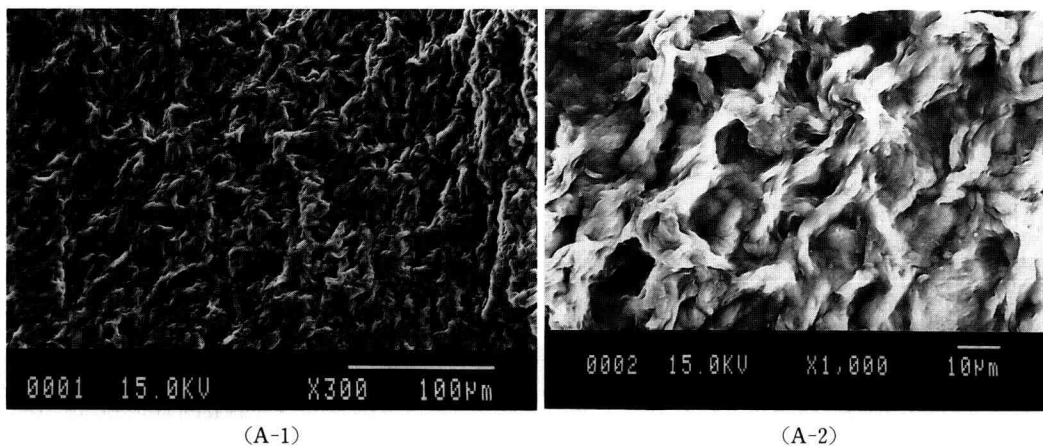


Fig. 7-3. The morphology of crystallites formed in a VLDPE gel. The sample preparation was carried out as follows: after a part of gel with a concentration of 8 g/100 cm<sup>3</sup> was lyophilized, the specimen was coated with a thin layer of gold by the vacuum evaporation technique. (A-2) is the enlarged morphology of (A-1).



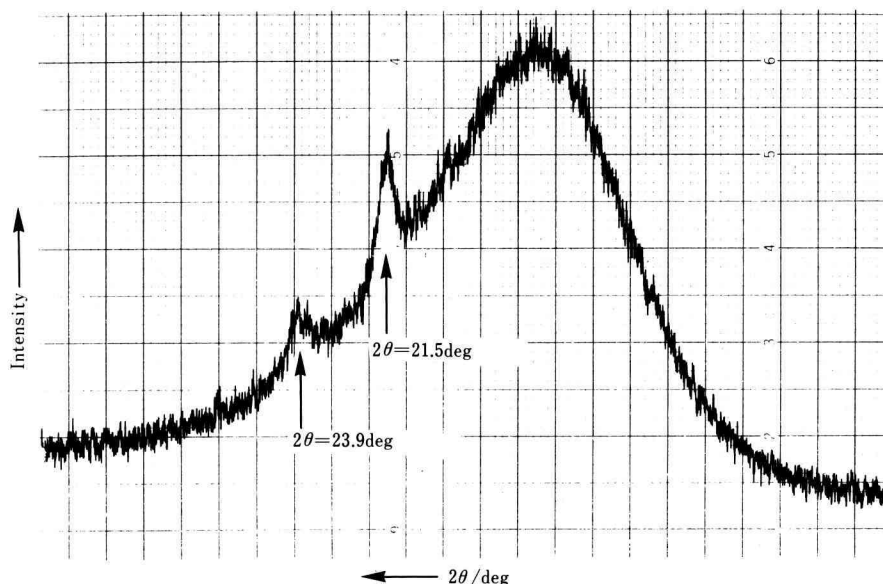


Fig. 7-4. An example of X-ray diffraction pattern of lyophilized gel whose morphology was shown in Fig. 7-3: voltage, 30 kV; current, 30 mA.

終わる温度までの温度領域内(Ⅲ線内)で起こり, しかも吸熱ピーク温度  $T_m$  に近いことがわかる。このことは, VLDPE のゲルからゾルへの転移がゲル中に存在する微結晶の融解に付随した転移であること, 更に, ゲルの3次元網目構造の架橋点が微結晶によって構成されていることを示唆している。

### 3.2 ゲルのモルホロジー

そこで, アンプル中に生成したゲルの一部を取り出し, 凍結乾燥したゲルについてモルホロジーを観察した。その写真を Fig. 7-3 に示す(写真の(A-2)は(A-1)のモルホロジーを更に高倍率で撮影したものである)。著者らは既に, 直鎖高密度ポリエチレンやアイソタクチックポリプロピレンのように結晶化度の高い試料のゲル中には球状形態をもつ球晶が, 一方, 分岐低密度ポリエチレンや直鎖低密度ポリエチレンのように結晶化度が比較的低い試料のゲル中には樹枝状形態をもつデンドライト(樹枝状結晶)が生成することを報告した<sup>2)</sup>。

ところが, 試料の密度や結晶化度が極めて低いVLDPEのゲル中に生成した微結晶は, 球状形態や樹枝状形態をもつものではなく, Fig. 7-3 にみられるように糸状の形態をもつものである。この糸状の微結晶

を注意深く見ると, 1本の微結晶それ自身がねじれながら成長し, しかも他の糸状の微結晶と絡み合っている様子が観察できる。おそらく, このような微結晶がお互いに絡み合っているゲルの3次元網目構造を形成していると考えられる。

なお, Fig. 7-3 のモルホロジーをもつゲル(凍結乾燥ゲル)のX線回折を測定したところ, Fig. 7-4 に示したように回折角  $2\theta$  が約 21.5 deg と 23.9 deg のところに結晶による回折ピークが現れた。回折強度がかなり小さいことから判断すると, Fig. 7-3 の糸状のモルホロジーをもつ結晶内部はかなり不完全な構造をしていると予想される。

## 文 献

- 1) M. Okabe, K. Mitsui, F. Sasai and H. Matsuda, *Polym. J.*, **21** 313 (1989).
- 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.*, **20**, 189 (1988); 高分子論文集, **46**, 681 (1989).