

分析電子顕微鏡システム利用研究成果, その III

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 : III

Committee of Electron Microscope System

Abstract

Some of the works that have been performed with the electron microscope system during spring 1990 to spring 1991 are presented. They include: 1) Morphology of anti-phase domain and its formation process in melt quenched Ni_3Al alloy, 2) Polymerization of pyrrole in water, 3) Transformation of ZrO_2 thin film synthesized by sol-gel method, 4) Synthesis of MgO dispersed with ZrO_2 via chemical methods and its microstructure, and 5) Gelation through crystallization of moderately concentrated solution of linear high-density polyethylene and morphology of gel.

第1章 液体急冷した Ni_3Al 合金における逆位相領域の形態とその形成過程

三井 和博

一般に Berthollide 型の金属間化合物は融点まで規則構造が安定なため、規則合金に特有な逆位相領域 (APD) を熱的に形成させることは困難である。このため、このような金属間化合物の APD を調べるには、試料を一度圧延加工した後熱処理を行って、機械的に APD を形成させる必要がある。しかし、この方法は加工性の悪い合金に用いることは不可能であり、また形成された APD の形態は加工組織の影響を強く受けていると考えられる。ところが、近年、同じ Berthollide 型の金属間化合物を生成する Ni_3Al 合金を液体急冷法を用いて融液の状態から急速に冷却すると、熱的に形成されるのと同様な APD を形成することが明らかになった¹⁾。しかしながら、この方法のように非常に速い冷却速度で急冷した場合、なぜ金属間化合物である Ni_3Al に APD が形成されるのかについては十分に理

解されておらず、研究者によって種々の説明が試みられている。

本研究では、ハンマーアンビル法により液体急冷した Ni_3Al 合金で観察される APD の形態を詳細に調べ、他の合金の熱的に形成された APD との比較から、この合金の APD が形成される過程について検討した。

Fig. 1-1 は、アルゴン雰囲気中でハンマーアンビル法により、およそ 50,000 K/s の速度で液体急冷した Ni_3Al の電子顕微鏡写真で、(100) 規則格子斑点による暗視野像である。この写真の明かるい領域は急冷中に形成した結晶粒の 1 つで、2 μm 程度の比較的大きなものである。また、この結晶粒には微小な丸型のコントラストをもつ APD と、これを取り囲むスジ状のコントラストをもつ APD が認められる。

一般に融点まで規則構造が安定となる場合、融液を冷却してできる結晶の 1 つ 1 つが単一の位相からなる規則ドメインとなるため、逆位相境界 (APB) をもつような APD は形成されない。また、この APD の成長は通常の場合それほど早くないため、Fig. 1-1 に示したような 1/50,000 秒間に形成する APD は、規則合金に見られるような熱的に形成する APD とは異なると考えられてきた。このため、このような APD は結晶方位の近接した微細な結晶が集合して、大きな結晶にな

平成 3 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 (1991 年 9 月現在)。



Fig. 1-1. Dark field electron micrograph of APDs formed during melt quenching in Ni_3Al alloy, showing that swirl-like APDs are formed inside the grain and stripe-like APDs are formed near the grain boundary.

る際に形成されたものであると考える研究者も少なくない²⁾。しかしながら、Fig. 1-1 の APD の形態を詳細に検討すると、これらの APD が熱的に形成される APD と極めて類似していることがわかる。

Fig. 1-2 は、通常の規則合金を規則-不規則転移温度以下で熱処理することによって熱的に形成した APD の電子顕微鏡写真である。(a) は Cu-15at%Pd 合金を 685 K で熱処理した場合の APD で、(b), (c) は Cu-19at%Pt 合金の不均一規則化によって形成した

APD である。Fig. 1-2(a) に見られる APD は Ni_3Mn などによく知られる swirl-like 型のものであるが³⁾、明らかに Fig. 1-1 の粒内に形成されている微小な APD と極めて類似していることがわかる。また微細な結晶が集合した場合、その結晶粒界は直線的になるため、APB も直線的になると考えられるが、Fig. 1-1 の APB はどちらかという丸型である。

Fig. 1-2(b) および (c) の APD の形態は Fig. 1-1 の粒内に観察されるスジ状の APD と極めて類似していることがわかる。この APD は stripe-like 型とも呼ばれるもので、規則化が結晶粒界から粒内へと進行する不均一規則化に特有のものである⁴⁾。またこの不均一規則化は粒界で優先的に規則化が進行した後、さらに不規則状態のままで残っている他の粒内へ粒界の移動を伴いながら進行するため、合金全体が一様に規則化している場合には起らない。Fig. 1-1 の stripe-like APD が観察される領域には、この粒界の移動の起った形跡が明らかに認められる。このことは少なくとも液体急冷中に、不規則状態の結晶が晶出し、その後晶出した結晶同士がぶつかり合って結晶粒界を形成するようになったことを示している。

従って、 Ni_3Al を液体急冷することによって 1/50,000 秒間に APD が形成される過程を推定すると以下ようになる。

(1) 急冷中に不規則状態の結晶が初晶として生成し、その後成長して結晶同士のぶつかり合いにより結晶粒界が形成される。

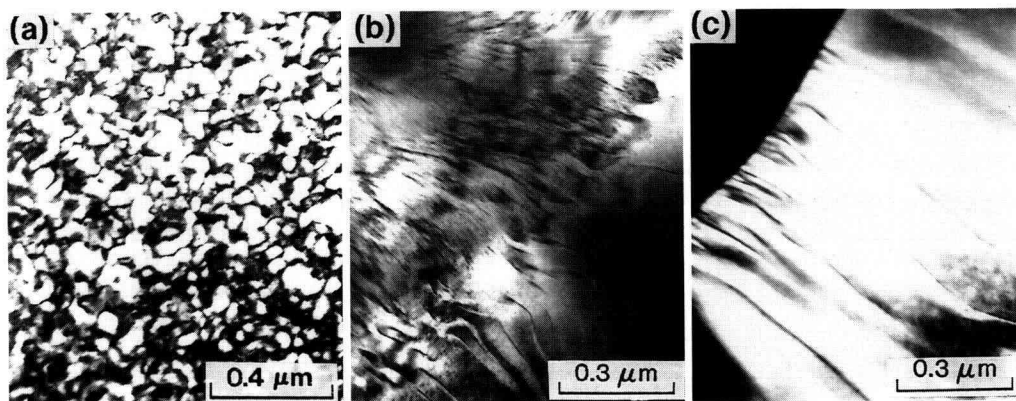


Fig. 1-2. Dark field electron micrographs of APDs thermally formed by annealing below the order-disorder transition temperature. (a) shows a typical morphology of swirl-like APD formed by annealing at 658 K in Cu-15at%Pd alloy. (b) and (c) show typical morphologies of stripe-like APD formed by heterogeneous ordering in Cu-19at%Pt alloy.

(2) 結晶粒界で不均一規則化が進行し、粒界から他の結晶粒の内側へ規則領域が拡大する。

(3) 結晶粒内でも均一な規則化が進行し、微小な APD が形成されるため、不均一規則化の進行は停止する。

(4) 粒内の微小な APD は、規則ドメイン同士の食い合いによって粗大化する。

上に述べた APD の形成過程は本質的には熱的に形成される APD と同じであり、Berthollide 型の金属間化合物でこのような APD が形成される原因は、非常に速い冷却速度のため、融点と規則-不規則転移温度が分離したか、あるいは融点直下に規則-不規則転移点が存在するかのどちらかであると考えられる。最近、Cahn らは Ni_3Al 合金の場合、融点と規則-不規則転移点は接近しているが、両者は異った温度をもつことを報告しており⁵⁾、これは著者が推定した後者の考えを支持するものである。

文 献

- 1) J.A. Horton and C.T. Liu, *Acta Met.*, **33**, 2191 (1985).
- 2) A. Inoue, H. Tomioka and T. Masumoto, *Met. Trans.*, **14A**, 1367 (1983).
- 3) A.T. English, *Trans. Met. Soc. AIME*, **236**, 14 (1966).
- 4) K. Mitsui, Y. Mishima and T. Suzuki, *Phil. Mag. A*, **54**, 123 (1989).
- 5) R.W. Cahn, P.A. Siemers, J.E. Geigen and P. Bardhan, *Acta Met.*, **35**, 2737 (1987).

第2章 ビロールの水中での重合

田崎美智子・本間 輝武

1. はじめに

ビロールは重合しやすい化合物である。重合物ポリ(ビロール)(PP)には共役二重結合があって、電気伝導性をもつ物質として知られている。

ここでは、ビロールをポリ(ビニールアルコール)(PVA)の水溶液ゲルのマトリックス中に重合させて、ホストポリマーのゲルとしての特異性を保持してかつ PP の導電性が付与された物質が得られるかどうかの可能性を SEM, TEM による微細構造と関連づけて検

討した。

2. 実 験

2.1 試 薬

ピロール、塩化鉄(II)は市販の試薬一級品を特に精製しないで使用した。

2.2 ポリ(ビニールアルコール)(PVA)

PVA はクラレ 124 H(ケン化度, $99 \pm 0.3\%$, 重合度, 2,400)を 10% の水溶液としたのち、ガラス板上に流延し、厚さ 1 mm の膜とした。これを -25°C のフリーザー中で凍結させ、ついで室温に戻して融解させた。この行程を 20 回繰り返すことでゴム状の強度を持ったゲル膜¹⁾を生成させた。このゲル膜を $10 \times 30 \text{ mm}$ に切断して固定し、凍結乾燥して用いた。この膜の電子顕微鏡写真を Fig. 2-1 に示す。

2.3 方 法

2.2 で得た PVA の膜は 1.2 MFeCl_3 の水溶液に室温で 15 分間浸漬した後一部乾燥させ、その後 8 g のピロールと水 20 ml の混合液に 2 時間同じく室温で振り混ぜながら浸漬した。反応液から引き上げて空気中で乾燥させながら四探針法で電気伝導率を測定した。また重量変化も測定した。

3. 結果および考察

3.1 PVA ゲルとポリ(ビロール)

PVA ゲルは含水ゴムともいわれるように高弾性を示すが、その凍結乾燥膜は白くて硬い。重合触媒である FeCl_3 の水溶液に浸漬すると再び水溶液を吸収して少し弾力性がでてくる。これをピロールの反応液に

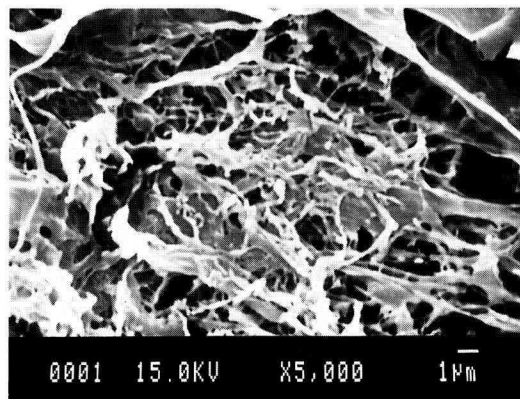


Fig. 2-1. Scanning electron micrograph of PVA.

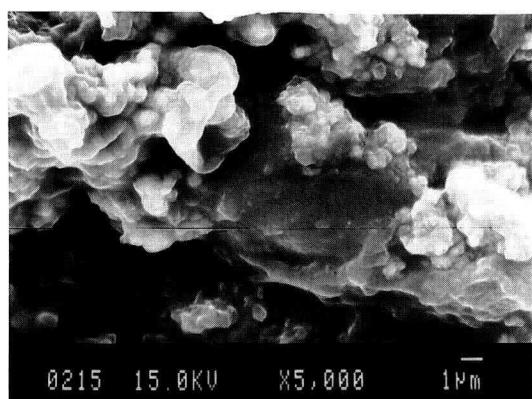


Fig. 2-2. Scanning electron micrograph of poly(pyrrole) on PVA film.

入れるとPVAの表面は徐々に黒化していく。これはPVAマトリックス中に浸透している FeCl_3 の触媒作用によりピロールが重合したものと考えられる。ピロールが重合したPVAの表面のSEM像をFig. 2-2に示す。ホストポリマーのPVAのモルホロジーとの関係があまりみられない重合物が一面に生成していることがわかる。またこのPVA膜を常法によりエポキシ樹脂で包埋してマイクロトームで切断し、膜の断面をTEMで観察したのがFig. 2-3である。この程度の厚さの膜でも、PVAのマトリックス中にPPが生成している状態はあまり均一ではないと考えられる結果となった。

3.2 電気伝導率

ピロールが重合したPVA膜の電気伝導率を室温で測定した結果についてFig. 2-4に示した。反応液から引き上げて2時間後(含水状態)、その電気伝導率の一例は $\sigma = 1.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。この後も空气中に放置することでPVAは乾燥していくが、 σ は比較的に一定の値($\sigma = 1 \sim 2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$)を保った。前節のSEM像からPPは粉末状で生成していることが明らかであるが、それにもかかわらず、電解重合によって得られたPP膜²⁾やポーラスなポリスチレン中に有機溶媒で溶液重合させたPP³⁾の電気伝導率に近いものが得られた。重合方法等との関係も検討する必要があると思う。

3.3 SEM, TEMによる観察

SEMによるモルホロジーはFig. 2-2に示したようであるが、一般的に高分子材料は絶縁性が大きい。したがって金、あるいはカーボンなどで処理して導電性

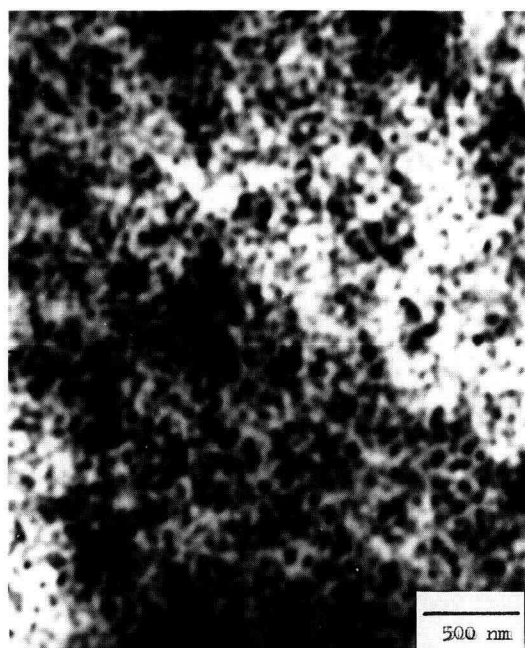


Fig. 2-3. Transmission electron micrograph of PVA and poly(pyrrole).

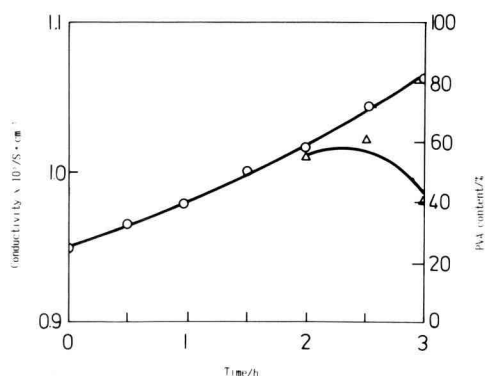


Fig. 2-4. Conductivity (Δ) and PVA content (\circ) against time during drying in air at ambient temperature.

を与えて用いる。しかしここで得たPPを重合させたPVA膜は、そのまま試料台に載せて観察することができた。またTEM像も OsO_4 等で染色しないと観察しにくいのが一般的であるがこれもそのままで試料として使用することができた。これはPVA膜中に浸透している FeCl_3 によるものと考えられる。

3.4 結 論

PVA はその水酸基の存在で水溶液中では多量の水を含んでいるにもかかわらずかなりの強度があり, ゴムの弾性を有する。このような性質を持つホストポリマーに電気伝導性が加われば興味ある物質となると考えこの実験を行なった。しかし, ピロールの水への溶解があまり大きくないので触媒である FeCl_3 の水溶液が浸透している PVA マトリックス中へのピロールの拡散に不均一性があると考えられる。また PP はこのような条件下ではホストポリマーのリニヤー性に関係なく生成してその形状が粉末状であるので, 安定に電氣的性質を示すには PVA 濃度が 60% 程度にまでなる必要があるという知見が得られた。

TEM 観察結果によると本複合体は導電性微粒子の充填系ポリマーの様子を示している。特に導電体 (ピロール重合体, Fig. 2-3 の黒色斑点) が不連続で, 電導性があることは興味があり, 今後さらにこの点を研究したい。

文 献

- 1) 田崎・木田・本間, 高分子論文集, **45**, 733(1989).
- 2) S.E. Lindsey and G.B. Street, Synthetic Metals, **10**, 67 (1984/85).
- 3) E. Ruckenstein and J.S. Park, J. Appl. Polym. Sci., **12**, 925 (1991).

第 3 章 ゼルーゲル法により合成した膜状 ZrO_2 の相転移

山本 修・村田真由美*・笹本 忠
(*卒業生)

1. 緒 言

高温構造材料の代表的な主成分の 1 つであるジルコニア (ZrO_2) は, 昇温に伴い単斜晶 (低温安定相) → 正方晶 → 立方晶 (高温安定相) と相転移し, その転移温度はそれぞれ約 1,100, 2,370°C であることが知られている¹⁾。この相転移に伴う体積増加は, 正方晶 → 単斜晶において約 5% もあるためにマイクロクラックを生じ, ダスティングを起こすために単体では高温材料として使用することができない。そのため CaO , MgO , Y_2O_3 などの酸化物を固溶させて, 高温安定相を室温

まで安定化させた安定化ジルコニアなど相転移を抑制する研究が多くなされてきた^{2,3)}。

著者らは, 金属アルコキシドを出発原料としてゾルーゲル法により合成した ZrO_2 膜が, 加熱に伴い通常の相転移順序とは異なる立方晶 → 単斜晶転移することを見だし, この現象は ZrO_2 膜中の結晶核生成および成長に伴う粒子径変化に起因して生じたものと考えた。そこで今回, ZrO_2 膜中の核生成および成長挙動を透過型電子顕微鏡により観察し, X 線回折測定の結果と併せて転移挙動の検討を行った。

2. 実 験

まず膜形成用の前駆体溶液を次のようにして作製した。ジルコニウムテトラ・n・ブトキシド (以下, Zr-Bu と略称する) を 2-プロパノールに溶かして濃度 0.05 mol/L の Zr-Bu 溶液を調製し, さらにこれに Zr-Bu に対してジエチレングリコール (DEG) を 2 倍モル ($\text{DEG}/\text{Zr-Bu}=2$) 加えて密封した後, 室温で 2 日間攪拌した。このように調製した前駆体溶液を炭素材にディップコーティングし, 室温で 2 日間空気中の水分を利用してゲル化した。得られたゲル被覆炭素材を空气中で種々の温度で加熱処理し, ZrO_2 被覆炭素材を作製した。この炭素材上に生成した ZrO_2 膜の結晶構造の同定は, 炭素材から剝した膜についての X 線回折測定および透過型電子顕微鏡観察により行った。

3. 結果と考察

空气中で加熱処理した膜の X 線回折図形を図 3-1 に示す。400°C 以下で加熱処理した場合は, X 線的に非晶質であった。600°C で立方晶単一相に, 800°C で立方晶および単斜晶の二相共存となり, 1,000°C で単斜晶単一相となった。膜の色は加熱処理温度の上昇に伴い, 無色から白色となる傾向が認められた。

図 3-2 に各温度で加熱処理した膜の電子顕微鏡写真を示す。400°C の加熱処理では, 核生成は認められなかったが, 600 および 800°C の場合には核が生成した。この核を構成する ZrO_2 粒子は極めて細かく, 1,000°C において急激に核成長を起こし, 直径約 20 nm の粒子となることが明瞭に観察された。

核成長および成長粒子の相転移の議論を簡単にするために均一核生成機構で考える。いま核が半径 r の球であると仮定し, 歪エネルギーを無視すれば, 核生成・核成長の自由エネルギー変化 (ΔG_r) は, よく知られた次式で与えられる⁴⁾。

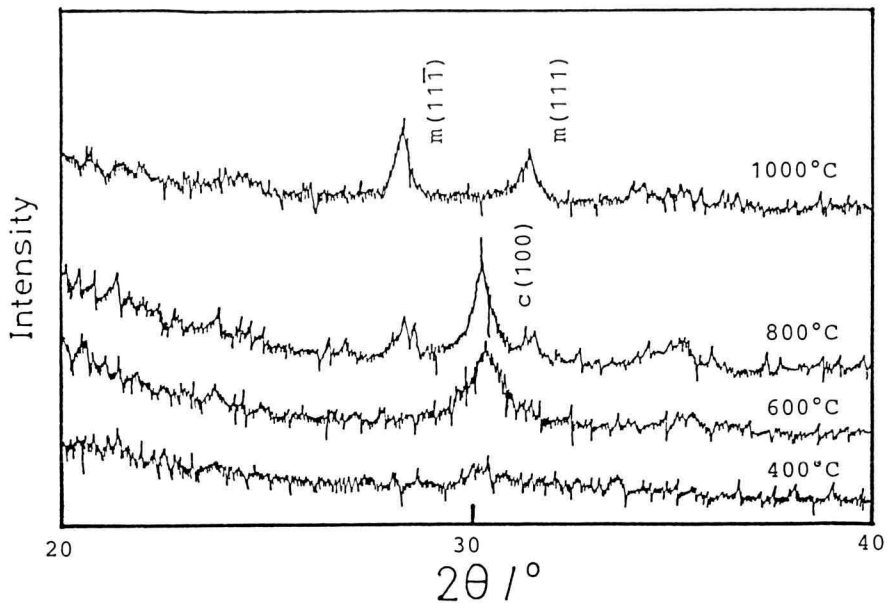


Fig. 3-1. Change in X-ray powder patterns of the ZrO₂ thin film after heating at each temperature shown in the figures.

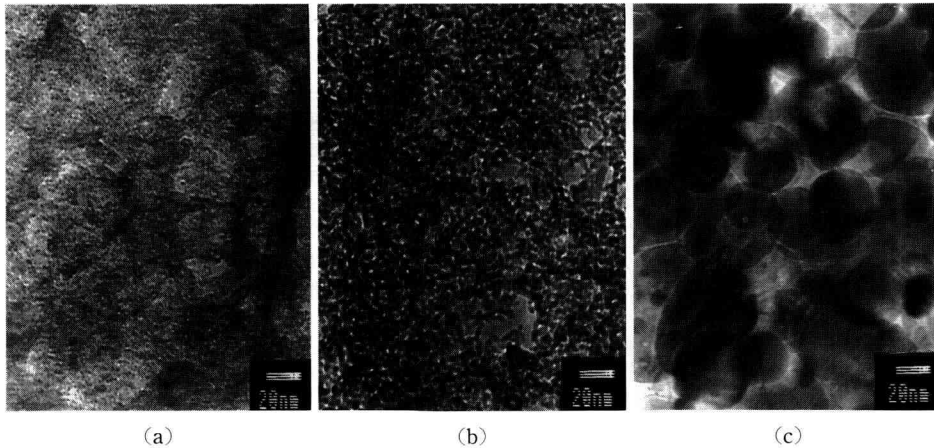


Fig. 3-2. TEM micrographs of the ZrO₂ thin film after heating at (a) 600°C, (b) 800°C and (c) 1,000°C.

$$\Delta G_r = 4\pi r^2 \gamma + 4\pi r^3 \Delta G_v / 3 \quad (1)$$

ここで、 γ は界面エネルギー、 ΔG_v は相転移に伴う単位体積当りの自由エネルギー変化である。(1) 式の ΔG_r を r に対し描くと、ある半径 (臨界半径) で極大を示す上に凸な曲線となる。(1) 式から、エンブリオ (萌芽的な核) が成長して大きくなるにつれて、核を生

成するのに必要な ΔG_r が増加することが分かる。この核生成段階では第 1 項が支配的である。そして、核生成から成長の段階に進むにつれ、エンブリオは核が安定となる臨界半径値に達し、第 2 項が支配的となる。この結果、粒子の成長に伴い ΔG_r は連続的に低下し、生成粒子の存在が安定化する。本研究での ZrO₂ 粒子の場合に当てはめると、前述したように昇温加熱処理

において, 1,000°C で安定相である単斜晶へと相転移することとなる。しかし, 600°C でなぜ立方晶単一相となるかは, 今後の詳細な検討が必要である。

文 献

- 1) 例えば, 日本セラミックス協会編, “セラミック工学ハンドブック”, p. 1997 技報堂.
- 2) 例えば, 宗宮重行, “ジルコニア 1~5”, 内田老鶴圃.
- 3) K.S. Mazdiyasn, C.T. Lynch, J.S. Smith II, J. Am. Ceram. Soc., **50**, 532-7 (1967).
- 4) W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlman, “Introduction to Ceramics”, p. 318 (1976).

第4章 ZrO₂ 分散 MgO の化学的混合による合成と微構造

杉山 寿生・伊熊 泰郎

1. はじめに

セラミックス材料は耐熱性, 耐摩耗性, 耐食性に優れているため高温構造材としての利用が期待できる材料であるが, 耐熱合金と比べると極めて脆いのが欠点であり, この脆さを克服する努力が精力的に進められている。そのセラミックスの1つである MgO は高強度ではないが塩基性耐火物の代表的なものとして使われており, この MgO の機械的特性を向上させるとさらに用途が広がると思われる。われわれは MgO に ZrO₂ を分散させることで, 破壊強度, 破壊靱性, そして耐熱衝撃性が向上することを以前に報告した^{1~3)}。しかし, ボールミルで混合したこれらの試料では ZrO₂ 粒子が不均一に分散していたので⁴⁾, この ZrO₂ が MgO 中に均一に分散するとさらに機械的特性が向上すると思われる。そこで, 本研究では MgO と ZrO₂ が均一に分散するように各種の化学的混合法により粉体を合成し, 複合体を焼成した。特に, マトリックス粒子内に熱膨張係数が異なる粒子を分散させると破壊強度が向上するという報告⁵⁾があるので, ZrO₂ 粒子が MgO 粒子内に存在するように合成し, これらの試料の微構造をボールミルで混合した試料のものと比較してみた。

2. 実験方法

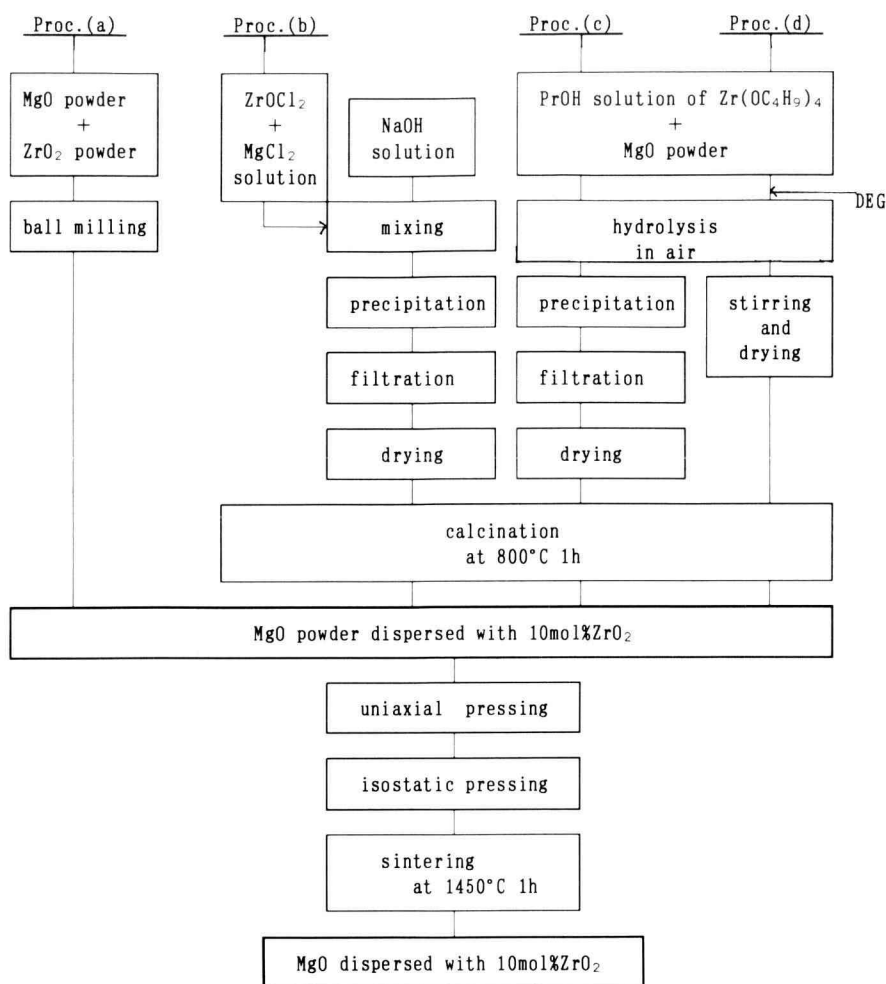
10 mol% ZrO₂ 分散 MgO 粉末を4種類の方法で作成した。その実験手順を Fig. 4-1 に示す。第1の方法では, MgO 粉末(レアメタリック社製, 99.99%)と ZrO₂ 粉末(東ソー社製, TZ-O)を湿式ボールミル(20 h)によって混合した(合成(a))。第2の方法では, MgCl₂・6H₂O(関東化学社製, GR)と ZrOCl₂・8H₂O(関東化学社製, 特級)の混合水溶液(5 mol/l)を攪拌した NaOH 水溶液(1 mol/l)中に滴下して沈澱物を生成させ, ろ過により分離し乾燥した(合成(b))。第3の方法では, Zr(OC₄H₉)₄(キシダ化学社製)を2-PrOH に溶解(0.05 mol/l)させたものに MgO 粉末(レアメタリック社製, 99.99%)を加えて懸濁液とし, それを攪拌しながら大気中に放置して大気中の水蒸気で加水分解(約12 h)して沈澱物をろ過により分離し乾燥した(合成(c))。第4の方法では, 合成(c)と同じ混合溶液に安定化剤としてジエチレングリコール(DEG, 関東化学社製, 特級)を生成 ZrO₂ 量の2倍 mol 加えて大気中でゆっくり加水分解(約72 h)して沈澱させ, 溶媒を蒸発させて乾燥した(合成(d))。合成(b), (c), (d)については, さらに800°C で仮焼(約0.5 h)し粉末試料とした。

これらの粉末試料約0.5 gを1 t/cm²で一軸加圧, 1.5 t/cm²で静水圧加圧して直径約1 cm, 厚さ約0.4 cmの錠剤とし, 1,450°C で1 h 焼結し炉内で放冷した。それらの焼結体の表面を0.3 μmのダイヤモンドスラリーで研磨し, 1,300°C で1 h 熱エッチングしたものをSEMにより観察した。さらに, 厚さ約50 μmの薄片にしたものをイオンビーム薄膜装置で薄膜にしTEMで観察した。また密度をアルキメデス法で測定した。

3. 結果と考察

合成(a), (b), (c)による焼結体は相対密度約100%であり, 合成(d)による焼結体は相対密度約94%であった。

ボールミルで混合(合成(a))した試料では, SEM観察によると(Fig. 4-2(a)) ZrO₂ 粒子の分散が不均一で MgO の粒界の所々に大きな ZrO₂ の粒子のかたまりが存在した。図中の白い粒子は ZrO₂ であり, 黒い粒子は MgO である。SEM観察では(Fig. 4-2(a)) MgO 粒子内に ZrO₂ 粒子は見あたらないが, TEM観察によると(Fig. 4-3(a)) MgO 粒子(図では白い粒子)の中にもいくらか ZrO₂ の小さい粒子(図では黒い粒子)が存

Fig. 4-1. Synthesis processes of MgO dispersed with ZrO₂.

在した。このように Fig. 4-2(a) と Fig. 4-3(a) に違いがあったのは、TEM 観察の方が試料の内部構造がよくわかるからである。

均一に ZrO₂ を混合するために MgCl₂ と ZrOCl₂ の混合水溶液から共沈法により粉末試料を合成し（合成(b)）焼結した結果（Fig. 4-2(b)），ボールミルで混合したものよりかなり均一に ZrO₂ が分散され、大きなかたまりも少なかった。つまり、分散は良くなった。しかし MgO 粒子内には、ZrO₂ の小さい粒子がほとんど存在せず（Fig. 4-3(b)）改善の余地がある。

つぎに出発原料として MgO 粉末を懸濁した Zr(OC₄H₉)₄ の 2-PrOH 溶液を用い、加水分解速度を

変えて合成した（合成(c)と(d)）。合成(c)（早く加水分解）の焼結体の微構造（Fig. 4-2(c), Fig. 4-3(c)）は、合成(b)の微構造（Fig. 4-2(b), Fig. 4-3(b)）と似たような結果で、ZrO₂ 粒子は MgO の粒界に均一分布したが、粒子内にはほとんど存在しなかった。一方、合成(d)（ゆっくり加水分解）の焼結体の微構造（Fig. 4-2(d), Fig. 4-3(d)）は合成(c)の微構造と異なり、小さい ZrO₂ 粒子が MgO の粒子内と粒界に均一に分布していた。この方法の試料ではほかの合成方法の試料と比べて ZrO₂ 粒子が MgO の粒界に少なく MgO 粒子内に多かった。

合成(c)による焼結体には合成(d)によるものより大

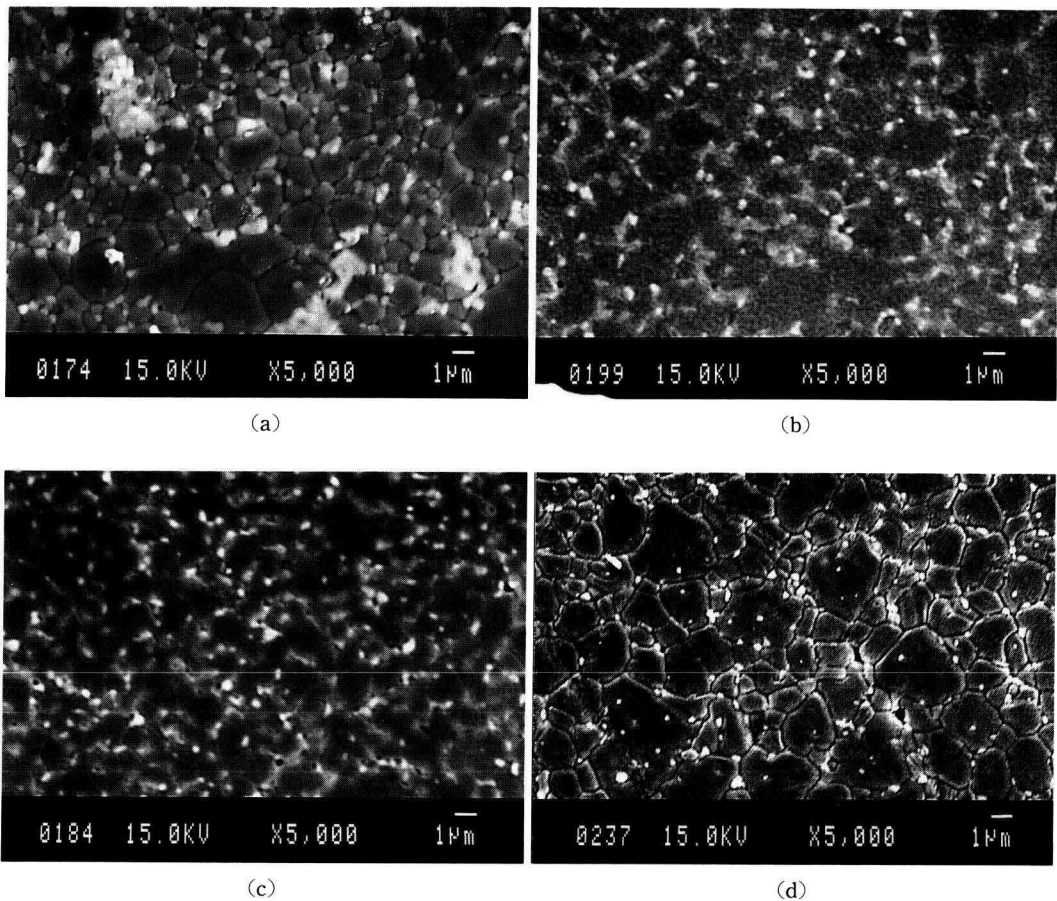


Fig. 4-2. Scanning electron micrographs of specimens synthesized by various methods and sintered at 1,450°C for 1 h. (a): Proc. (a), (b): Proc. (b), (c): Proc. (c), and (d): Proc. (d).

きな ZrO_2 粒子が生成していた。核生成と成長の立場から考えると、加水分解速度が早いほうが小さい ZrO_2 粒子が生成するので、合成(c)によるものは合成(d)によるものより小さい ZrO_2 粒子が存在しなければならない。しかし、実験結果では、合成(c)によるものが合成(d)によるものより大きな ZrO_2 粒子を含んでおり、予想とは逆の結果となった。これは合成(c)においては、加水分解速度が早いために核の数が過密になり互いに凝集して大きな ZrO_2 粒子を生成したものと思われる⁶⁾。その大きな凝集 ZrO_2 粒子は焼結中に MgO 粒子内に取り込まれず、 MgO の粒界に残ったと思われる。一方、合成(d)では、合成(c)よりゆっくり加水分解させたので、核 (ZrO_2 粒子) の密度はかなり低く、

ZrO_2 粒子は互いに凝集することなく成長したために、合成(c)のものより小さい ZrO_2 粒子が生成したと思われる^{6~7)}。この小さい ZrO_2 粒子は、焼結中に MgO 粒子内に取り込まれ、Fig. 4-2(d)のような微構造になったと思われる。なお、大部分の焼結体の相対密度が100%であるのに対して、合成(d)の焼結体は94%にしかならなかった。この原因についてはさらに研究が必要である。

合成(b)による焼結体の ZrO_2 粒子の分散状態は合成(c)による焼結体と似ている。この合成でも合成(c)と同様に、 ZrO_2 の核生成速度が早いので核の数が過密になり互いに凝集して大きな ZrO_2 粒子が生成したものと思われる。小さい ZrO_2 粒子を生成するためには、

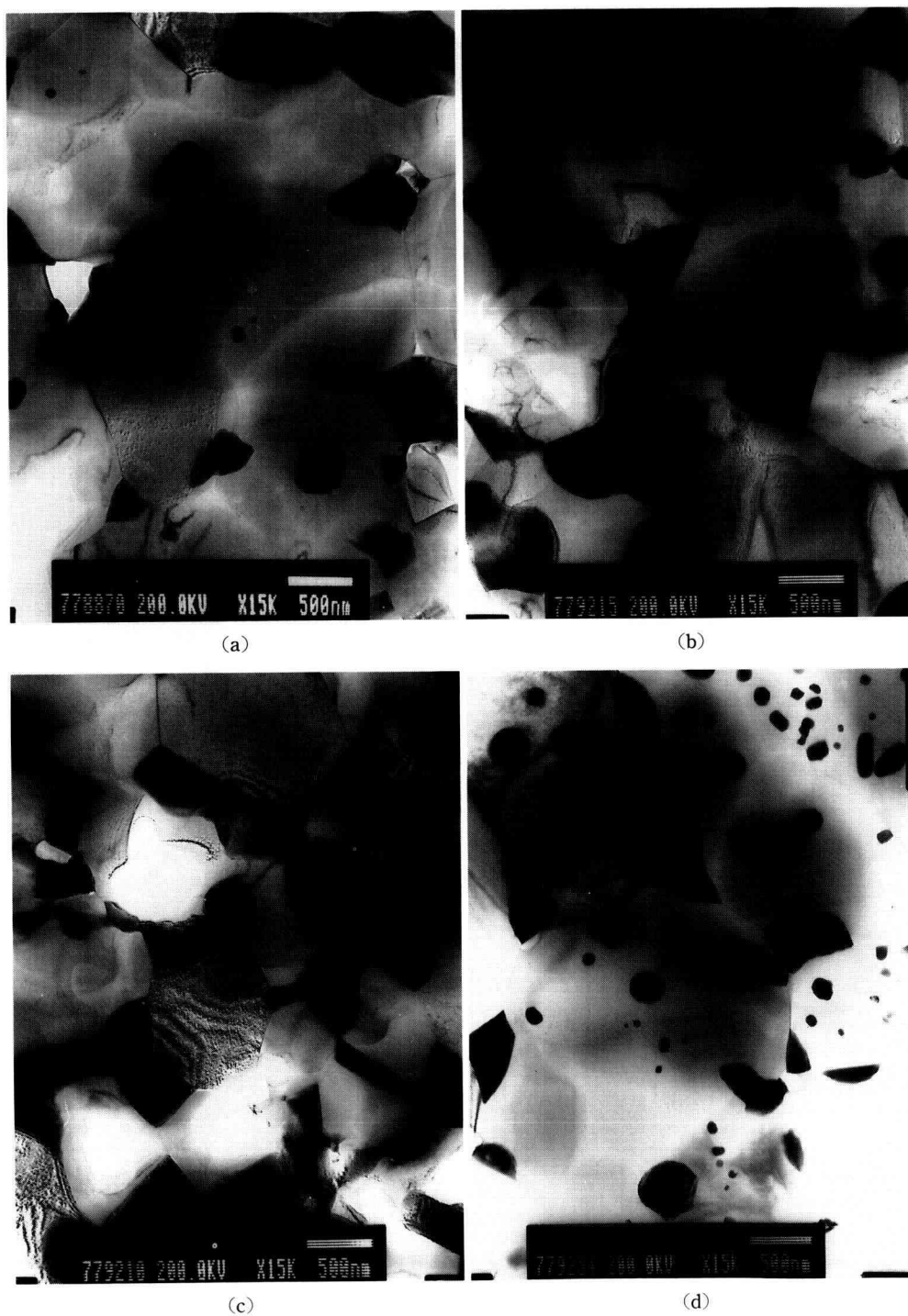


Fig. 4-3. Transmission electron micrographs of specimens synthesized by various methods and sintered at 1,450°C for 1 h. (a): Proc. (a), (b): Proc. (b), (c): Proc. (c), and (d): Proc. (d).

合成 (b) より ZrO_2 の核生成速度を遅くし、凝集することなく ZrO_2 粒子を生成すればよい。そのためには NaOH 水溶液のアルカリ性を弱くするのがよい。しかし、 pH と溶解度積の関係からマグネシウムイオンは強アルカリでないと沈澱しないが、ジルコニウムイオンは低い pH でも沈澱する⁹⁾。つまり、マグネシウムイオンとジルコニウムイオンを同時に沈澱させ、なおかつ ZrO_2 の核生成を遅くすることはできないので、この合成方法では焼結体の MgO 粒子内に ZrO_2 粒子を分散することは困難と思われる。

本研究では MgO 粒子内に小さい ZrO_2 粒子を分散した密度の高い焼結体はできなかったが、ボールミルのものより均一に ZrO_2 を分散できた。 ZrO_2 粒子を大きくすると焼結体の密度は高くなるが、 MgO 粒子内に ZrO_2 粒子は分散しない。一方、 ZrO_2 粒子を小さくすると MgO 粒子内に ZrO_2 粒子は分散するが密度が高くないことがわかった。

4. ま と め

ボールミル混合により作成した 10 mol% ZrO_2 分散 MgO より均一に ZrO_2 を分散させるために、 MgCl_2 と ZrOCl_2 の混合水溶液をアルカリで沈澱させる共沈法と、 MgO を懸濁した $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ のアルコール溶液を加水分解させる方法により ZrO_2 分散 MgO を合成し、焼結した。その結果、 ZrO_2 の分散はボールミル混合(合成(a))のものより良くなった。合成(b)と合成(c)の焼結体では、大きい ZrO_2 粒子が MgO の粒界に存在したが、 ZrO_2 の分散は良く、高密度焼結体が得られた。一方、合成(d)の焼結体では大きい ZrO_2 粒子が存在せず、小さい ZrO_2 粒子が MgO 粒子内や粒界に均一に分布したが、高密度焼結体は得られなかった。

文 献

- 1) Y. Ikuma, A. Yoshimura, K. Ishida and W. Komatsu, *Mater. Sci. Res.*, **20**, 295-304 (1986).
- 2) 三上龍一, 伊熊泰郎, 小松和蔵, 石膏と石灰, No. 209, 27-32 (1987).
- 3) 岡本 貴, 伊熊泰郎, 嶋岡光孝, 白鳥 司, 小松和蔵, *J. Ceram. Soc. Japan*, **97** [8], 812-17 (1989).
- 4) 杉山寿生, 伊熊泰郎, 岡野純子, 日本セラミックス協会年會講演予稿集, 436 (1991).
- 5) 中平 敦, 新原皓一, 大木島純, 平井敏雄, 粉体および粉末冶金, **36** [2], 239-242 (1989).
- 6) 李 碩根, 池田将基, 水谷惟恭, *J. Ceram. Soc. Japan*, **99** [4], 300-304 (1991).
- 7) 池本 正, 植松敏三, 水谷惟恭, 加藤誠軌, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93** [5], 261-66 (1985).
- 8) 尾崎義治, 化学工学, **46** [10], 535-540 (1982).

第 5 章 直鎖高密度ポリエチレン準濃厚溶液の結晶化にともなうゲル化とゲルのモルホロジー

岡部 勝

1. 緒 言

結晶性に非常に優れた、すなわち、主鎖を構成するポリエチレン鎖にほとんど長短の分岐をもたない直鎖高密度ポリエチレン (linear high-density polyethylene という意味で、LHDPE と略記する) をデカリン中に高温で溶解させ、これを冷却すると、溶液濃度が約 $2 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ 以上の準濃厚溶液からポリエチレン鎖の結晶化にともない熱可逆ゲルが生成する¹⁾。

本報では、このような LHDPE の熱溶液から冷却速度(結晶化の条件)を順次変化させて数種類のゲルをつくり、これらのゲル中に存在する結晶のモルホロジー変化を走査型電子顕微鏡により詳細に観察した。そして、これらのゲルの融解過程を示差熱分析によって調べ、モルホロジーと融解挙動の関連性を明らかにすることを目的とした。

2. 実 験

2.1 試料および溶媒

試料は昭和電工(株)より提供された 1 種類の LHDPE で、密度が $0.961 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、GPC から求めた重量平均分子量 (\bar{M}_w) が 7.2×10^4 、数平均分子量 (\bar{M}_n) が 1.3×10^4 、DSC から求めた融点が 404.7 K のものである。

溶媒には硫酸洗浄法により精製し、乾燥および減圧蒸留したデカリンを使用した。

2.2 ゲルのつくり方

熱分析用のアルミニウム製容器の中に、 $6 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ の濃度をもつ LHDPE-デカリン系ゲルを詰めて密封した後、 403 K の油浴中にいれ、試料をいったん溶解させた。次に、この熱溶液を所定の冷却速度で冷却して、冷却履歴が異なる数種類のゲルを再びアルミニウム製容器内に作製した。

2.3 モルホロジーおよび熱分析

結晶の観察には、日本電子(株)製の走査型電子顕微鏡(JXA-8600型)を用いた。上記の2.2節で作製したゲルを凍結乾燥した後、イオンスパッタリング装置でその表面に金蒸着を施し、これを顕微鏡用試料とした。

ゲルの熱分析には、セイコー電子工業(株)製の示差熱分析装置SSC-5000(TG/DTA300型)を用いた。

3. 結果および考察

3.1 熱溶液の冷却速度が及ぼすモルホロジー変化

403 Kの温度をもつLHDPE-デカリン系熱溶液をそれぞれ1, 8, 20, 40 K/minの冷却速度と273 Kおよび243 Kへ急冷することによって作製した6種類の

ゲルのモルホロジーをFig. 5-1に示す。これらの写真はいずれも一定の濃度(6 g/100 cm³)をもつ系のゲル中に存在する結晶であるが、熱溶液の冷却速度に依存して結晶化した種々のモルホロジー変化が見られる。

冷却速度が最も遅い(a)の写真を見ると、薄い板状結晶(ラメラ晶)が軸対称に多数集合した立体的なモルホロジーが観察できる。また、(a)より冷却速度が若干速い(b)では、薄いカメラ晶が数枚重なり合って存在し、さらに(c), (d), (e)へと見ていくと、冷却速度が増大するにつれラメラ晶の重なりが徐々に減少し、1枚のラメラ晶へと変化していく様子がわかる。一方、(f)で見られる結晶も基本的には(e)と同様な1枚のラメラ晶であるが、冷却速度が極端に速いため、その直径

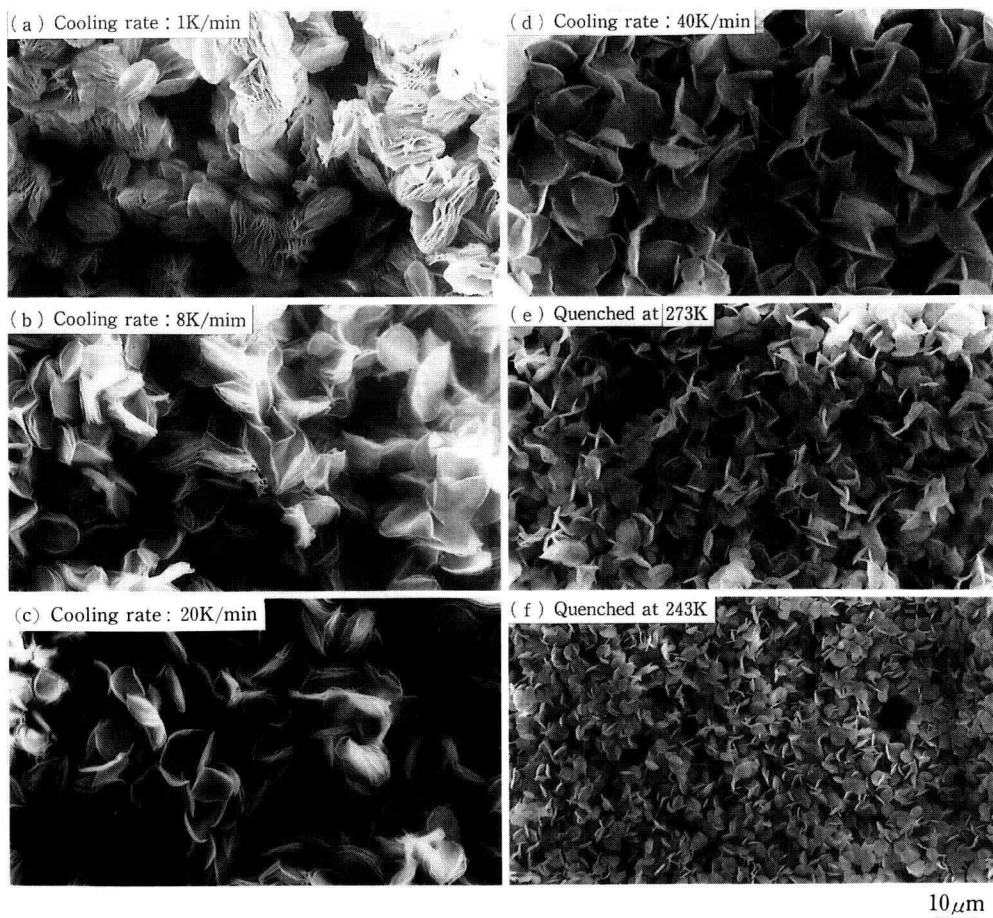


Fig. 5-1. Effect of cooling rates on morphologies of LHDPE-decalin gels with the same concentration (6 g/100 cm³), which were observed by SEM after the gels were lyophilized.

が(e)のものに比較して非常に小さい。

以上の冷却履歴が異なる結晶の一連のモルホロジー変化を見ると, LHDPE の準濃厚溶液から生成する結晶は熱溶液の冷却速度が増大するにつれ, ラメラ晶が軸対称に大きく成長した立体的な集合体から平面的な重なり合いを経て, 1枚の微小なラメラ晶へと連続的に変化することがわかる。

3.2 ゲルの融解にともなう吸熱曲線

Fig. 5-1 のような結晶を含むゲルの融解にともなう昇温 DTA 曲線を Fig. 5-2 に示す。これらはすべて, 5 K/min の昇温速度でゲルを加熱・融解させたときの DTA 曲線である。1 K/min の遅い冷却速度で作製し

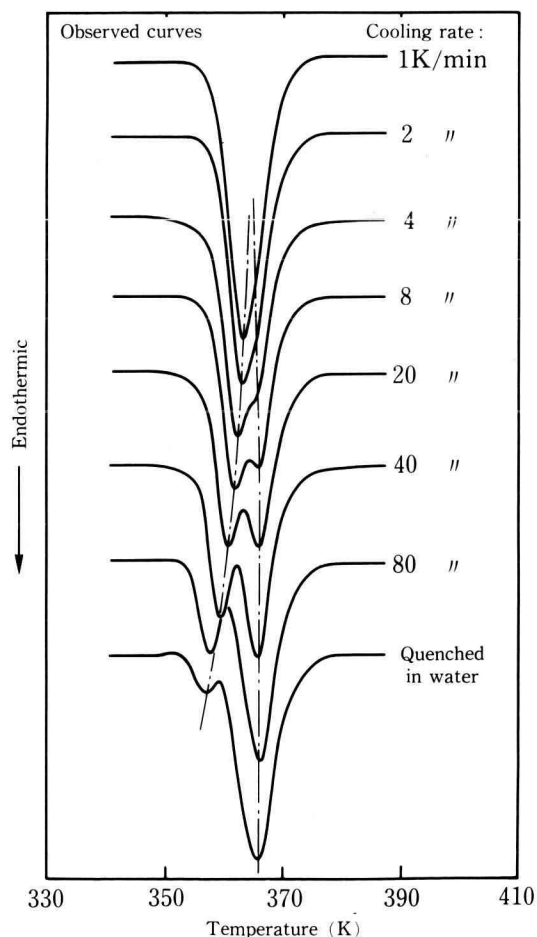


Fig. 5-2. Heating DTA curves of LHDPE-decalin gels with the same concentration ($6 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$).

たゲルの場合は, Fig. 5-1(a)に見られる結晶の融解に付随した1つの吸熱ピークのみが観察されるのに対し, 速い冷却速度で作製したゲルになる(結晶形態は1枚の微小なラメラ晶へと変化する)につれ, 明確な2つのピークへと分離していく傾向が見られる。

このような吸熱ピークの分離は, 冷却速度に依存して生成する結晶の内部の構造的変化に起因したものであると考えられる²⁾。すなわち, 熱溶液の冷却速度を増大させると, 結晶配列が不十分なまま分子内および分子間ですみやかに結晶化が起ころので, 熱力学的に準安定な結晶が多数生成する。X線回折の測定によると, このような準安定結晶は基本的にはいずれも斜方晶系からなるラメラ晶であるが, その内部は, 大別すると比較的結晶配列のよい安定成分と格子欠陥の多い準安定成分とによって構成され, 冷却速度が増大すると準安定成分の含量は増加し, 逆に安定成分は減少することがすでに確かめられている²⁾。

それゆえ, Fig. 5-3 にモデル的に示したように, 2つの成分のうち安定成分(実線の曲線)は加熱・昇温につれ1つの吸熱ピークをともないながらそのまま融解するのに対し, 準安定成分は一点鎖線のように DTA

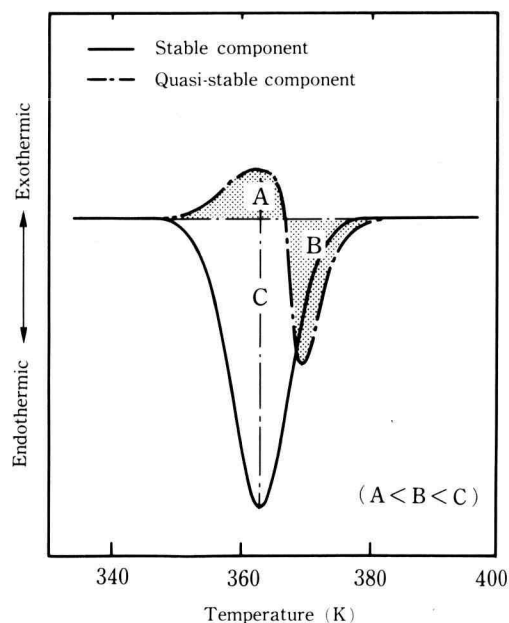


Fig. 5-3. A schematic model for heating DTA curves of stable and quasi-stable components in a quasi-stable crystallite.

による昇温過程で最初、熱力学的に安定な成分（結晶配列のよい成分）へ再組織化し（再組織化は一種の結晶化であるので、発熱現象である）、次に、吸熱をともしないながら融解していくと考えられる。そして、実測の DTA 曲線はこれらの 2 つの成分の合成により生じたものであると予想される。

そこで、Fig. 5-3 の 2 つの成分に対するモデル曲線を擬似-Voigt 関数³⁾で近似してつくり、それらを合成したところ、B/C の面積比を変化させることで 1 つの吸熱ピークから 2 つの吸熱ピークへと分離する過程を正確に再現できることが判明した。しかも、このようにして合成した DTA 曲線は実測のものと非常によく一致する。このシミュレーション結果によると、冷却速度が増大すると X 線回折の結果と同様に、準安定成分の生成量も増加する（Fig. 5-3 の面積 B は大きくなり、C は小さくなる）傾向を示した。したがって、冷却速度の増大につれて増加する準安定成分が、昇温 DTA 曲線を 2 つの明瞭な吸熱ピークへと分離させる

直接的な要因であると言える。つまり、速い冷却速度で作製したゲルになるにつれ、ゲルの融解（ゲル中に生成した結晶の融解）にともなう昇温 DTA 曲線は 1 つの吸熱ピークから 2 つの吸熱ピークへと分離するが、この 2 つのピークは熱溶液の冷却過程でゲル中に準安定な結晶成分が多数生成し、これらが DTA の昇温過程で再組織化したため、吸熱ピークの一部が欠けて見かけ上、2 つになったものであると結論できる。

文 献

- 1) 岡部 勝, 三井和博, 松田英臣, 高分子論文集(高分子ゲル特集号), **46**, 681 (1989).
- 2) 三井和博, 藤山幸子, 岡部 勝, 松田英臣, 日本化学会誌, No. 2, 153 (1991).
- 3) 例えば, 虎谷秀穂, 日本金属学会会報, **28**, 189 (1989).