

分析電子顕微鏡システム利用研究成果, その V

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: V

Committee of Electron Microscope System

Abstract

Some of the works that have been performed with the electron microscope system during spring 1992 to spring 1993 are presented. They include: 1) effect of heterogeneous ordering on the crystallographic anisotropy of anti-phase domain in Cu_3Pt alloys, 2) fatigue fracture of welded mild steel, 3) preparation of electrically conductive polypyrrole/filter paper composite and polypyrrole membrane, 4) solid state reaction between carbon fiber and silicon or chromium powder, 5) surface area of CeO_2 powders fabricated by various methods, and 6) gelation of polybutadiene in CS_2 and resistivity change near gel-sol transition region.

第1章 Cu_3Pt 合金における逆位相領域の結晶学的異方性に対する不均一規則化の影響

三井 和博

1. はじめに

Kurnakov 型の金属間化合物は、高温の不規則状態より冷却して規則-不規則転移温度 (T_c) 以下にすると、試料全体が微細なドメインを形成しながら規則化し始めるが、隣接する規則領域は、互いに原子配列の位相が異なるため、逆位相境界 (APB) を形成する。この APB は、その規則相と状態図上で隣接する他の相とに特定な関係がある場合、結晶学的な異方性を持つようになることがある。例えば、 L_{12} 型の Cu_3Au などでは、APB が (100) 面上で優先的に形成されるため、その形態は角型の maze-like となる¹⁾。また、一度急冷・不規則化した合金を加熱・規則化した場合、加熱温度が低いと、合金によっては不均一規則化が結晶粒界から進行し、スジ状の stripe-like APB が形成され

る²⁾。この stripe-like APB は結晶粒界にはほぼ垂直に伸びるが、結晶学的に優先的な方向をもたない。

本研究では、 L_{12} 型の規則格子と L_{12-s} 型の長周期規則格子との間の安定性が組成によって変わり、丸型の swirl-like から角型の maze-like までの APB を形成する Cu_3Pt 合金を用い、不均一規則化の進行がドメインサイズの異方性に与える影響について検討した。

2. 実験

溶解原料には純度 99.99% の Cu, 99.95% の Pt および 99.99% の In を用い、アルゴン雰囲気中アーク溶解炉により試料の溶製を行った。作製したインゴットは均質化熱処理をほどこした後、0.2 mm 程度まで圧延し、さらに歪とり熱処理を行った。この薄板試料に所定の熱処理をほどこした後、電解研磨装置およびイオン薄膜化装置を用いて、電子顕微鏡用の薄膜試料を作製した。電解研磨液には、95% 磷酸を使用した。また X 線回析用の試料は、200 mesh 以下のやすり屑を石英管に真空封入し、所定の熱処理をほどこしたものを用いた。APB の観察は、日本電子製の透過電子顕微鏡を用い、加速電圧 200 kV で行い、またドメインサイズの測定は、理学電機製の粉末 X 線回析装置を用いて行った。

1993 年 9 月 21 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, 荻田陽一郎, 笹本 忠, 伊熊泰郎 (1993 年 9 月現在).

3. 結果および考察

Fig. 1-1 は Cu_3Pt 合金での組成による APB の形態の違いを示したもので、Fig. 1-1(a) は Cu-19at\%Pt 合金、(b) は $\text{Cu-23at\%Pt-1at\%In}$ 合金、(c) は Cu-23at\%Pt 合金の暗視野電子顕微鏡写真である。明らかに APB の形態は、Fig. 1-1(a) では丸型のswirl-like であるのに対し、Fig. 1-1(c) では角型のmaze-like であることが分かる。(c) の APB は結晶学的な異方性を

もち、APB の各面は優先的に(100), (010), (001)といった面をとる。また、このような APB の形態の相違は状態図上で隣合う相間の相対的な安定性によって決まるため、 Cu-23at\%Pt 合金の場合、In を添加して L1_2 相の L1_{2-s} 相に対する安定性を増加させると、Fig. 1-1(b) に示すような swirl-like APB を形成するようになる。

ところで、Fig. 1-1 に示したいずれの APB も高温より除冷し、規則化が均一に進行する場合に形成され

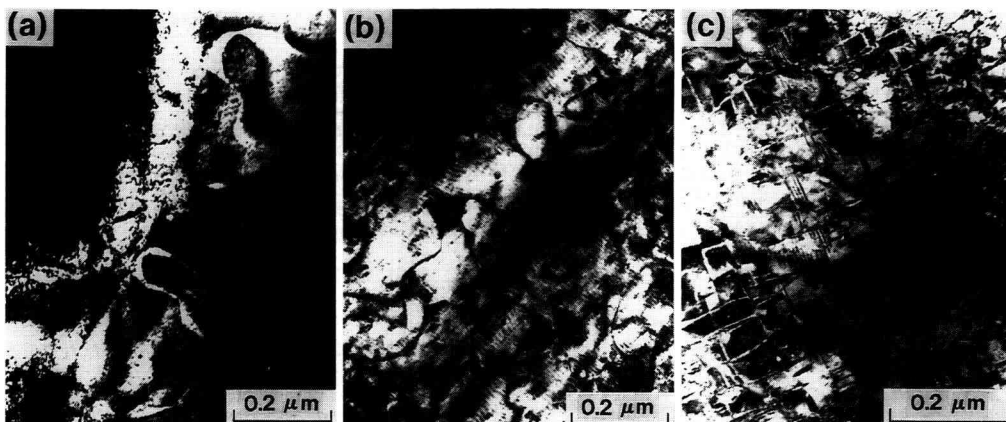


Fig. 1-1. Dark-field electron micrographs of APBs formed during annealing at 873K for 18 ks in ordered (a) Cu-19at\%Pt , (b) $\text{Cu-23at\%Pt-1at\%In}$ and (c) Cu-23at\%Pt alloys, showing that the In addition to Cu-23at\%Pt alloy changes the APB morphology from maze-like to swirl-like.

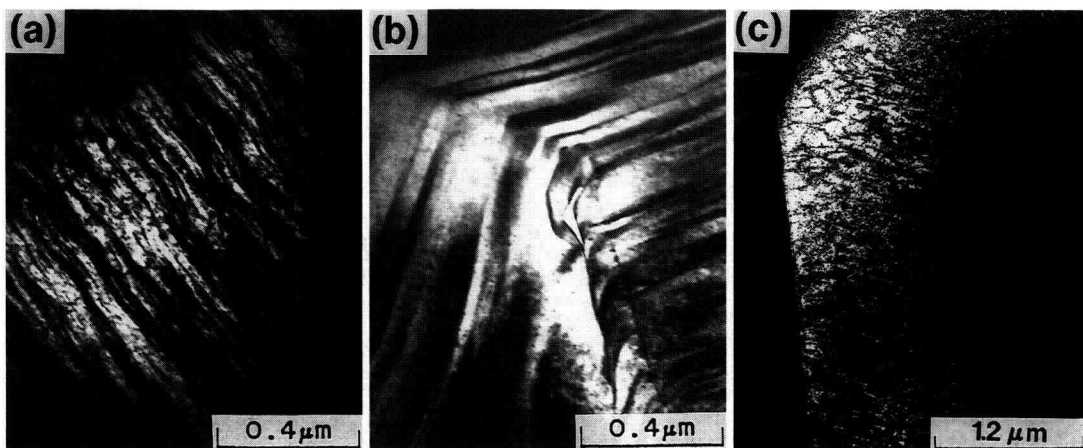


Fig. 1-2. Dark-field electron micrographs of APBs formed during heterogeneous ordering in disordered (a) and (b) Cu-19at\%Pt and (c) Cu-23at\%Pt alloys, showing that the morphology of APBs in all alloys is stripe-like.

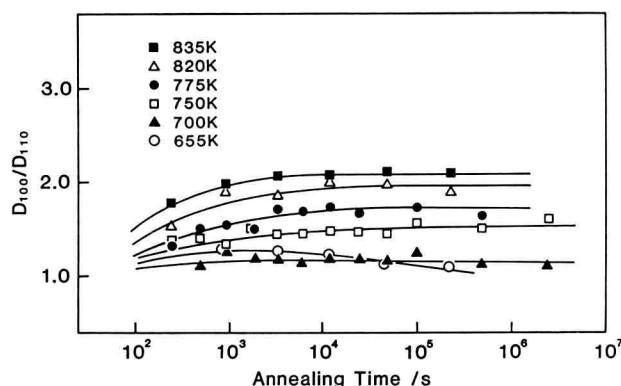


Fig. 1-3. Change in parameter D_{100}/D_{110} , depicting the crystallographic anisotropy of the ordered domain during the isothermal annealing at various temperatures. The parameter was deduced from integral breadth of (100) and (110) superlattice line.

るものであるが、 T_c 以上の高温から急冷・不規則化した試料を500-700Kの比較的低温度で規則化すると、結晶粒界を中心に不均一規則化が進行する。Fig. 1-2は Cu_3Pt 合金で不均一規則化が進行した場合に形成されるAPBの形態を示したもので、(a)、(b)が Cu-19at\%Pt 合金、(c)が Cu-23at\%Pt 合金で観察されるstripe-like APBの暗視野電子顕微鏡写真である。この規則化過程ではスジ状の細長いAPBが形成されるのが特徴である。また、このAPBはスジ状ではあるが、結晶学的な異方性はなく、ほぼ結晶粒界に垂直に伸びている。このような挙動は、(c)の Cu-23at\%Pt 合金のように、元来APBが結晶学的な異方性をもっている場合でも同様であり、不均一規則化が進行するとAPBの異方性は見かけ上減少することになるはずである。

Fig. 1-3はこのことを確かめるため、急冷不規則化した Cu-23at\%Pt 合金を種々の温度で規則化し、そのときのドメインサイズの異方性を調べたものである。縦軸の D_{100}/D_{110} はX線回析による(100)規則格子線の積分幅から求めた有効ドメインサイズ D_{100} と(110)規則格子線の積分幅から求めた有効ドメインサイズ D_{110} との比である。一般にドメインが結晶学的な異方性を持つ場合、X線回析から求まる有効ドメインサイズは、使用した回析線の種類によって異なる。

明らかに、規則化温度が高いほど、また規則化時間が長いほど D_{100}/D_{110} の比は大きくなり、ドメインの異方性が増大していることがわかる。また、最も低い規則化温度655Kでは D_{100}/D_{110} はほとんど1であ

り、ドメインの異方性は認められない。これは、規則格子線の積分幅から求まるドメインサイズが、逆位相ドメイン全体の調和平均になることを考慮すると、規則化温度が低くなるほど不均一規則化が支配的になることを示している。

参考文献

- 1) R.M. Fisher and M.J. Marcinkowski, J. appl. Phys., **31**, 1687 (1960).
- 2) K. Mitsui, Y. Mishima and T. Suzuki, Phil. Mag. A, **59**, 123 (1989).

第2章 溶接部をもつ鋼材の疲労破壊

永井 保・川崎 祐二

1. まえがき

現在あらゆる金属製品の製作、補修に広く利用されている溶接は、重要な生産加工技術の一つである。溶接は設計上の制限が少なく、構造物の製作上多くの利点を有している反面、部材を急熱急冷するために部材が変形し、残留応力が発生する。また溶接継手余盛止端部や溶接欠陥部などには多数の応力集中源が存在し、この箇所を起点として割れが発生するなど多くの欠点がある¹⁾。したがって溶接構造物を設計、製作及び保守管理するうえで溶接部をもつ鋼材の疲労破壊につ

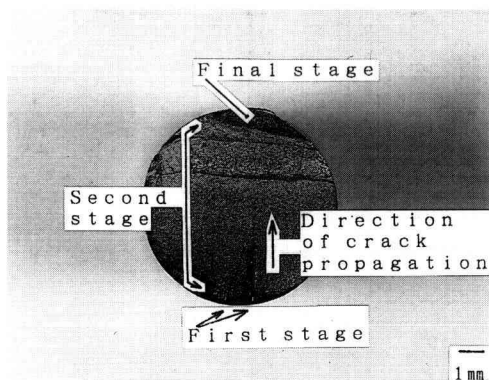


Fig. 2-1. Macroscopic profile of fractured surface.

いて十分な知識をもつことが重要である。

2. 試験方法

試験機は、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、両端支持部 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て周期的に引張りと圧縮応力を負荷するものである。

使用材料は、鉛快削鋼、S45CLA 引抜き丸棒（直径 8 mm）である。供試材は、母材中央部に被覆アーク溶接を施したものを使用する。溶接部は、旋盤で切削加工を行い、試験片表面を 800 番から 2,000 番の紙ヤスリで研磨した後、応力振幅：245 MPa (25 kgf/mm²)、モーター回転数：2,000 rpm の条件に設定し疲れ試験を行った。供試材は、繰返し数：1,035×10³ 回で破断した。

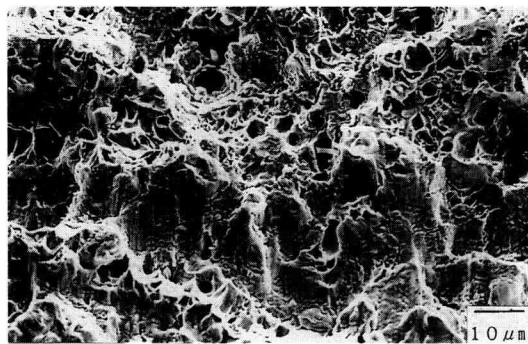


Fig. 2-2. Equiaxed dimple of ductile fracture surface observed by SEM.

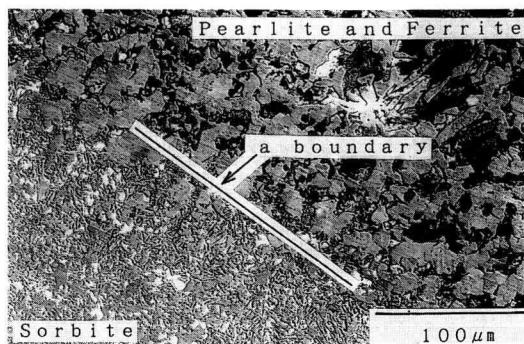


Fig. 2-3. Microscopic structure observed by SEM.

そこで、ここでは溶接により、母材に与える熱の影響が疲労破面にどの様に現れるのかを知るため、SEM およびカメラ接写撮影により、巨視的および微視的に破面の観察を行った。また、SEM により溶接部の軸断面中心組織を観察した。

3. 巨視的破面解析

破面全体の観察を、肉眼およびカメラによるマクロ撮影により行う。Fig. 2-1 に疲労破面の各段階を示す。

一般に低サイクル疲労の場合は、比較的滑らかな破面状態を呈するが²⁾、今回使用した供試片は、繰返し数 1,035×10³ 回と低サイクル疲労破壊にもかかわらず比較的起状に富んだ破面を呈していることがわかる。このことは、溶接時の熱による影響が大きいものと考えられる。

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 段階を、高倍率（200 倍から 1,000 倍）での SEM により行った。

一般に、破面中央部付近に発生する疲労破壊の特徴的模様であるストライエーション³⁾⁴⁾は観察されなかった。この理由としては、ストライエーションの形成され易いアルミニウム合金材等の面心立方に対して、体心立方である鋼材のためと考えられる²⁾。

破面中央部より、き裂伝播方向約 3,000 μm 付近を 1,000 倍の倍率で微視的に観察した。その結果を、Fig. 2-2 に示す。

延性破壊の特徴的な模様であるディンプル⁵⁾と呼ばれる小さいくぼみが所々にしか点在していないのが観察された。その原因は、熱による材料中の析出物、介

在物への影響に起因するものと考えられる。

5. 金属組織観察

溶接部軸断面中心の組織を SEM (倍率 300 倍) で観察した。(Fig. 2-3 参照)

ソルバイト組織とフェライト・パーライト組織とから成っている。一方、熱の影響を強く受けている境界付近では、フェライト組織が粗大化し集中していることがわかる。

この部分は、他の組織に比べて硬さ値が低いので、この付近を起点として破壊が起こるものと考えられる。それゆえ、炭素量の比較的多い材料においては、特に溶接後の熱処理等に十分な配慮が必要と思われる。

参 考 文 献

- 1) 日本機械学会溶接部門委員会, 溶接部の破壊・損傷原因調査報告 (1961).
- 2) 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).
- 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3章 導電性ポリピロール/濾紙複合体およびポリピロール薄膜の生成

本間 輝武・田崎美智子

1. 緒 言

著者らはポリビニルアルコール (PVA) のゲル¹⁾中にポリピロール(以下 PPy と略す)を生成させて PVA ゲルの特性を有しながら導電性のある複合体の生成について先に報告²⁾した。ここでは $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度の導電率のあるゲルを得ることができた。このようにして得られた複合体は PVA ゲルのマトリックスが乾燥するにしたがって固くなり、完全に乾燥したものは導電性はあるが脆い複合体になった。今回は天然のセルロースが主成分である濾紙との複合体の生成を試みた。また濾紙の様な支持体を用いなく、酸化剤溶液の表面にピロール(以下 Py と略す)の気体を接触させて気液界面に PPy を生成させること(気相重合法)も

試みた。これらについて電導率および電子顕微鏡によるモルフォロジーの観察を中心に報告する。

2. 実 験

2.1. 試 薬

塩化鉄 (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) およびアルコールは試薬特級をそのまま使用した。ピロール (Py) は減圧蒸留により精製した。濾紙は市販品 (No. 2, 厚さ; 0.26 mm, 灰分; 0.1%) を $10 \times 50 \text{ mm}$ の大きさに切断して用いた。

2.2 方 法

2.2.1 ポリピロール/濾紙複合体の生成

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の各種濃度 (20, 40, 50, 60, 80%) のアルコール溶液中に濾紙を 10 分間浸漬した。酸化剤を充分漬み込ませた濾紙ははじめ空気中で、のち真空中で乾燥した。一つの方法では各種濃度の Py のアルコール溶液にこの濾紙を漬けて軽く振り混ぜて Py を重合させ

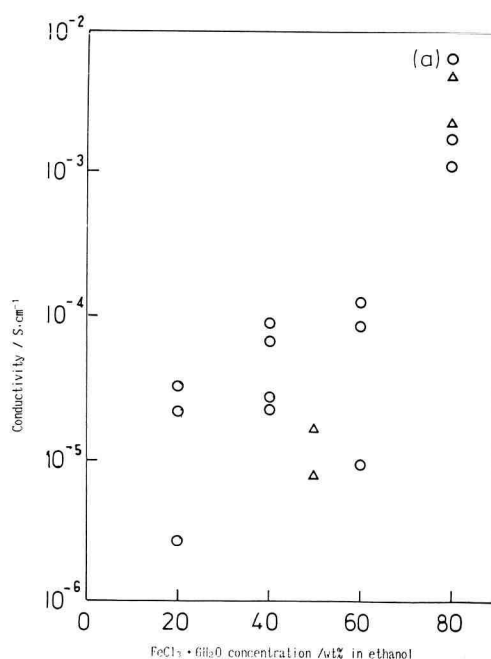


Fig. 3-1. Relationship between $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ concentration (wt% in ethanol) and conductivity of the composite
 Δ : prepared in pyrrole/ethanol solution (50 wt%) at 25°C, and
 \circ : prepared in vapor phase pyrrole at 25°C.

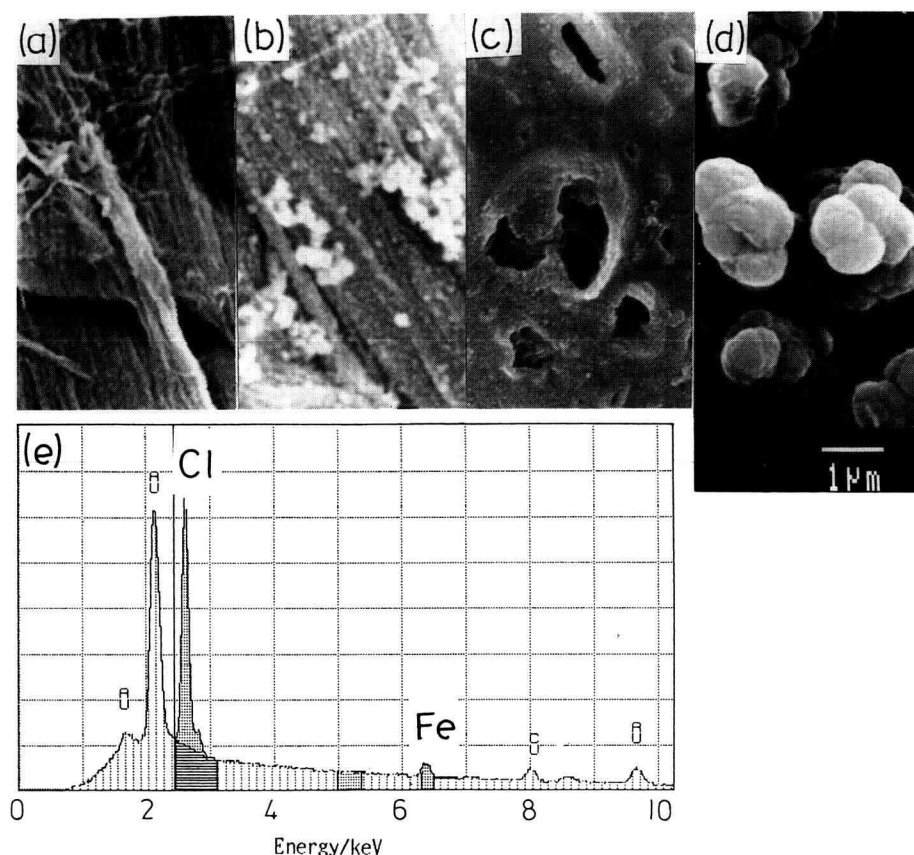


Fig. 3-2. Scanning electron micrographs and x-ray spectrum

- (a) filter paper,
- (b) polypyrrole/filter paper ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 50 wt% ethanol + pyrrole 20 wt% ethanol, polymerized at 25°C, 1 hr),
- (c) Polypyrrole/filter paper ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 80 wt% ethanol, prepared in vapor phase pyrrole at 15°C, 1 hr),
- (d) prepared in vapor phase pyrrole at 25°C, 1 hr, on the solution of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (80 wt% in water), and
- (e) x-ray spectrum of (d) (observed after coated with Au).

た。他の方法はフラスコ (500 ml) にこの濾紙 (1 枚) を入れ減圧 (8 mmHg) 下に Py (0.6 ml) を注入して気化させ、Py を気相で濾紙中の酸化剤と接触させて重合させた。いずれも一時間放置した後、濾紙を取り出し水で洗浄して真空乾燥した。これらの反応はすべて室温で行った。

2.2.2 酸化剤水溶液界面におけるピロールの重合
 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液 (20, 40, 60, 80, 90%) の一定量を時計皿に入れそれをフラスコ (500 ml) に入れて、減圧 (15 mmHg) にした。0.6 ml の Py を注入して室温

で気化させて溶液表面に PPy を生成させた。一時間放置して、生成した薄膜は水で洗って真空乾燥した。

2.2.1 および 2.2.2 で生成した膜は四探針法で電導率を測定した。また SEM で形状を観察した。また PPy/濾紙複合体は条件の異なる雰囲気中に保存して電導率の経時変化を観察した。

3. 結果および考察

3.1 ポリピロール/濾紙複合体

使用した酸化剤の濃度と生成した PPy の電導率と

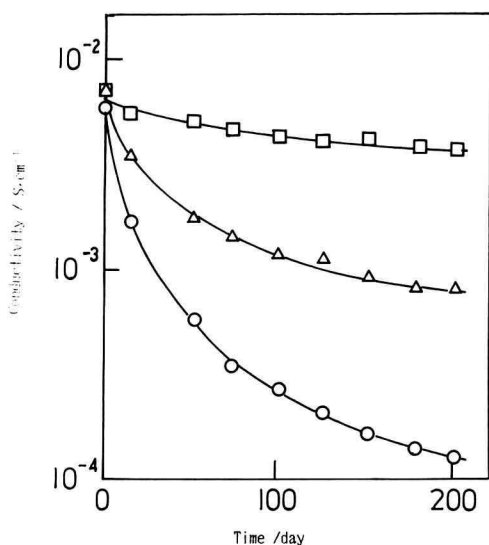


Fig. 3-3. Change in conductivity of the composite with time, kept at
 □: 4.5°C in airtight,
 △: 25°C in airtight, and
 ○: 25°C in air.

の関係を図 3-1 に示した。酸化剤の濃度が高い方が比較的に電導率の高い PPy/濾紙複合体が得られた。バラツキはあるが, Py は溶液からよりも気相状態からの方が電導率の高い重合体となった。

これらの SEM 像を図 3-2 b, c に示した。Py の溶液を使用したものは濾紙の繊維の上に PPy が付着している(図 3-2 b)。Py を気相法で重合させたものは連続的な細かい粒子状のものとなって濾紙の表面を覆っている(図 3-2 c)。

図 3-1 中の (a) の電導率が得られた複合体を用いてその安定性を 200 日間にわたって観察した結果を図 3-3 に示した。① 気密状態, 4.5°C (冷蔵庫) ② 気密状態, 室温, ③ 空气中, 室温, の三環境下で保存した場合の比較である。いずれも外観の変化は認められなかったが電導率は低下した。① 環境下で約数%, ② の場合は約 60% の低下が認められた。しかし ③ の環境下では二桁近い低下が観察された。

3.2 酸化剤溶液界面のポリピロール

酸化剤溶液と Py の気相の界面に PPy の薄膜が徐々に生成していく様子を写真で示した(図 3-4)。酸化剤溶液の表面は均一に黒色化が進行して表面に PPy の薄膜が生成していることがわかる。この PPy

膜は慎重にすれば膜として充分に取り扱える程度の強度を保有している。重合反応後, 水で洗浄し, 真空乾燥して電導率を測定したが, 酸化剤の濃度との関係はあまりみられなかった。大約 10^{-3} – 10^{-5} S·cm⁻¹ 程度であった。

Py は五員環の炭素原子の 2, 5 の位置が互いに重合して PPy となれば, 鎖状のポリマーとなって一次構造的に共役二重結合が生成して導電性が発現すると考えられている。が, その構造についてはまだ分かっていないところが多い。P. Pfluger らが XPS でその結合様式を測定して, Py 炭素の 2, 5 位が重合していない PPy が 30% あると報告している³⁾。

2.2.2 で生成した PPy の SEM 像を図 3-2 d に示した。これは酸化剤溶液に面した側のモルフォロジーである。一般にこの面側の方が粒子径が大きくてその大きさは数~1 μm 程度である。これは化学重合法で PPy としたものであるが, 粒状のものが葡萄の房のように並んでいる。そしてこれは電解重合で得られた PPy の薄膜と同じ様なモルフォロジー⁴⁾を示している。このモルフォロジーは繊維状に得られる白川法ポリアセチレンのそれと対象的である。

またそれぞれの PPy のマッピングを行った。いずれの PPy にも Fe と Cl の元素の存在を確認することができた。一例を図 3-2 e に示した(この試料は Au でコーティングした後に測定したもので Au および試料台の Cu などもスペクトルに現われている)。PPy の電導率はこの二元素がドーピング剤として寄与していることが充分考えられる。がその量と電導率との関係はここでは検討しなかった。

ま と め

塩化鉄(III)を酸化剤としてピロールを重合した。ポリピロール(PPy)と濾紙との複合体も酸化剤溶液の表面に気相重合させた PPy も 10^{-2} – 10^{-5} S·cm⁻¹ 程度の電導率を示した。また濾紙との複合体は気密状態で室温で長時間安定に保存することができた。

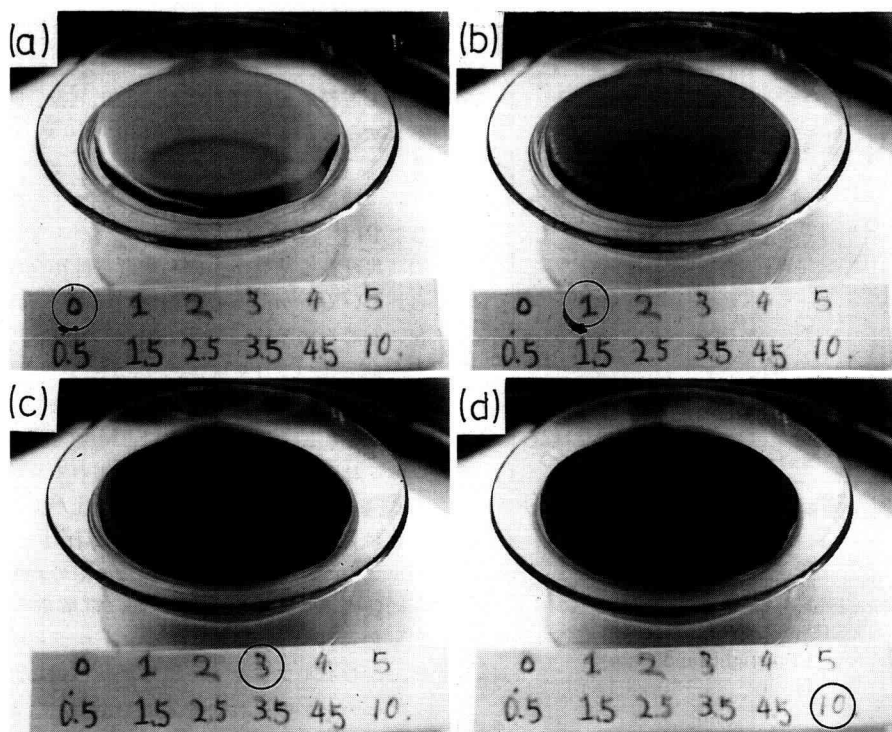


Fig. 3-4. Photographs of polymerization process of pyrrole on the FeCl_3 /water solution (a) FeCl_3 /water solution (b) 1 min, (c) 3 min, and (d) 10 min after brought vapor phase pyrrole into contact with the solution.

文 献

- 1) 田崎, 本間, 高分子論文集, **46**, 733 (1989).
- 2) 田崎, 本間, 神奈川工科大学研究報告 B-16, 417 (1992).
- 3) P. Pfluger and G.B. Street, C & EN, **42**, Dec. 3, 36 (1990).
- 4) 高分子学会編, 「目で見る高分子」p. 198, 培風館, 1986.

第4章 シリコンおよびクロム金属と炭素繊維との固相反応

山本 修, 草野 雅行, 笹本 忠

1. 緒 言

炭素材料は, 構造材料として有望な材料の一つであ

り, 炭素/炭素繊維複合材料の開発によりその実用性が飛躍的に増している¹⁾。しかし, 高温酸化性雰囲気下において 500°C 以上で酸化されるため, 酸化抑制の必要がある²⁾。特に, 炭素/炭素繊維複合材料は, マトリックスと繊維の二種類の炭素材料から構成されているため, 二種類の炭素材料について耐酸化性を向上させなければならない。この一つの試みとして, 黒鉛に固溶するホウ素やリンおよびこれらの化合物の添加あるいは黒鉛との反応により, 炭素材料の酸化を抑制することが行なわれている^{3,4)}。しかし, これらの場合の耐酸化性の向上は十分でない。その理由として, 繊維と上述した化合物との反応性が低いため, 繊維の耐酸化性が向上しないことにある。本研究では, 炭素繊維の耐酸化性を向上させるための一つとして, シリコンあるいはクロム金属粉末と炭素繊維とを加熱処理し, 炭素繊維の表面状態を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

2. 実験方法

本実験に用いた 6 種類の炭素繊維の微構造と直径を Table 4-1 に示した。これらの炭素繊維を黒鉛製のつぼ内のシリコン粉末（純度 99.99%）あるいはクロム粉末（純度 98.0%）中にそれぞれ埋め込み、アルゴン中 1,450℃で 3 h 加熱処理した。処理後、炭素繊維と金属粉末との反応性を X 線回析測定により調べ、炭素繊維の表面を SEM により観察した。

3. 結果と考察

Fig. 4-1 にピッチ系カーボン繊維を 1,450℃で 3 h 加熱処理した後の繊維表面の SEM 写真を示す。試料 I-1, I-3 および I-4 の表面状態は、加熱処理により変化しなかったが、試料 I-2 においてはシリコン粉末が繊維表面に食い込んだ部分が多く見られた。PAN 系カーボン繊維の場合を Fig. 4-2 に示す。試料 M-30 の場合、シリコン粉末との反応において繊維表面にシリコン粉末の付着が見られ、またクロム粉末においては

Table 4-1. Texture and diameter of carbon fibers used in this study.

Sample number	Origin	Heat-treatment temperature (°C)	Texture	Diameter (μm)
I-1	Coal tar pitch	1200	radial with wedge	17.1
I-2	Coal tar pitch	1200	radial	13.7
I-3	Coal tar pitch	1200	random	10.5
I-4	Coal tar pitch	1200	onion	9.0
M-30	PAN	2400	random	6.5
T-300	PAN	1200	random	7.0

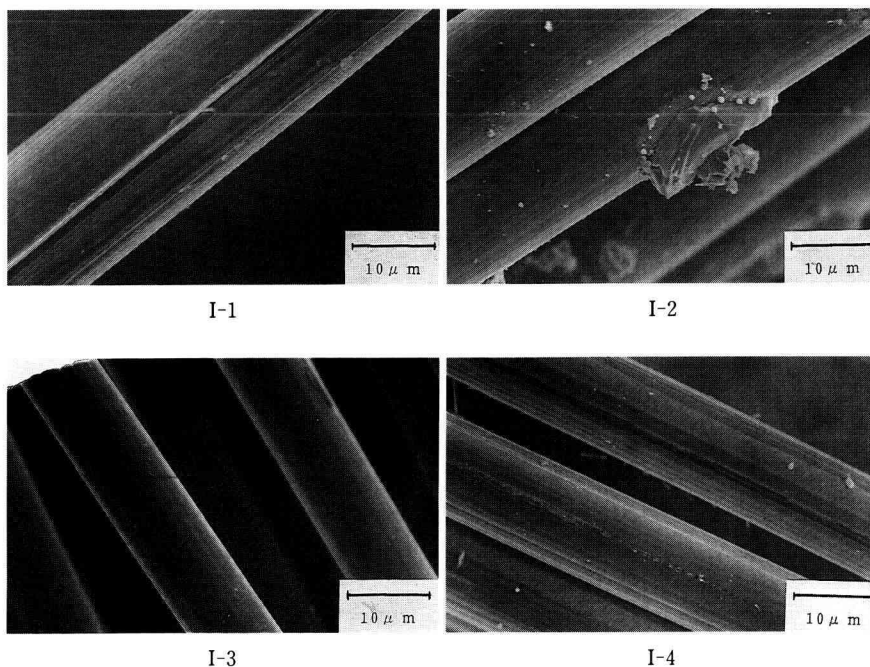


Fig. 4-1. SEM-micrographs of surface of carbon fibers reacted with silicon powder at 1,450℃ for 3 h in argon. Sample numbers are referred to Table 1.

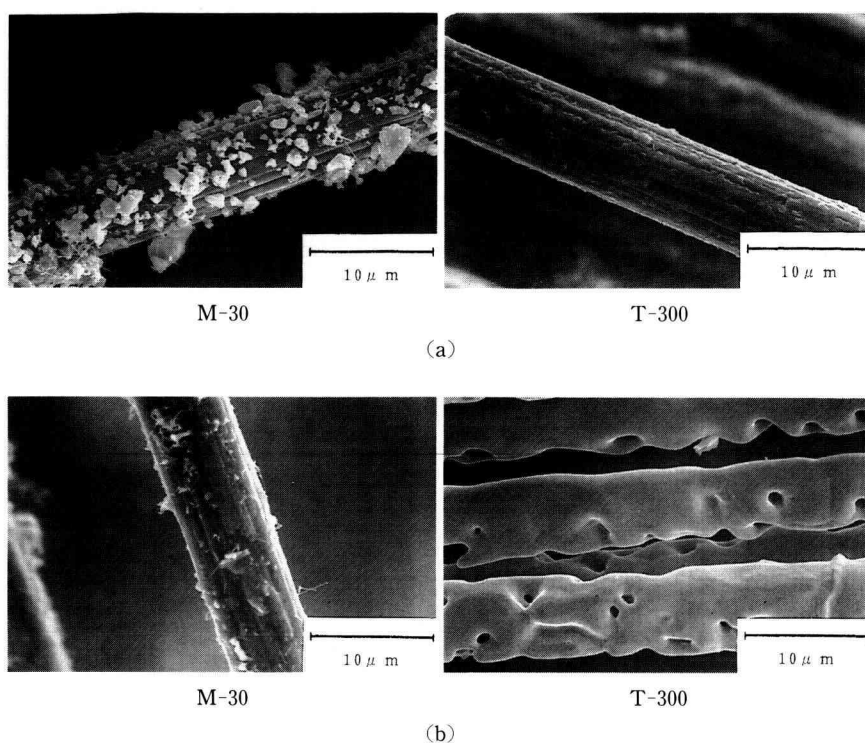


Fig. 4-2. SEM-micrographs of surface of carbon fibers reacted with (a) silicon and (b) chromium powders at 1,450°C for 3 h in argon.

Table 4-2. Change in crystallite size of the carbon fibers by reaction with Si and Cr metals at 1,450°C.

Sample number	Origin	Crystallite size (Å)		
		Original	After reacted with metals	
			Si	Cr
I-2	Coal tar pitch	127.82	204.67	—
I-2	Coal tar pitch	124.74	196.89	—
I-3	Coal tar pitch	125.03	173.41	—
I-4	Coal tar pitch	121.68	188.81	—
M-30	PAN	138.14	70.59	304.75
T-300	PAN	96.51	128.02	297.98

明らかに加熱処理前の表面状態と異なり、表面の平滑性が損なわれていた。試料 T-300 繊維では、シリコン粉末と反応させた場合、繊維表面に無数の気孔が生成するが、その表面はきわめて平滑性に富んでいるよう

に見られた。

加熱処理後の炭素繊維試料について X 線回析を行った結果、ビッチ系カーボン繊維において、黒鉛の (002) 以外の回析ピークは認められなかった。一方、

PAN 系カーボン繊維ではシリコン粉末と反応させた場合に黒鉛の (002) 以外の回析ピークが 28.5° に認められたが, JCPDS カードの炭化ケイ素およびケイ素にその角度に相当する回析ピークが見当らず, 同定できなかった。クロム粉末との場合に認められた回析ピークは, 黒鉛の (002) ピークのみであった。

この X 線回析測定の結果より黒鉛の (002) ピークの半価幅より求めた結晶子径を Table 4-2 にまとめた。この表からわかるように, ピッチ系, PAN 系を問わず, 加熱処理前の結晶子径は加熱処理後に増加し, その増加の割合はシリコン粉末よりもクロム粉末を用いた方が大きい。

これらの結果から, 炭素繊維とシリコン粉末あるいはクロム粉末との反応は PAN 系カーボン繊維で生じていると考えられるが, 今のところその説明は明らかでなく, 今後の課題である。

文 献

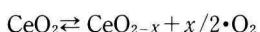
- 1) 例えば, 稲垣 道夫, “炭素材料工学”, 日刊工業新聞社 (1985)。
- 2) 例えば, D.W. McKee, Carbon 25(4), 551-7 (1987)。
- 3) C.E. Lowell, J. Am. Ceram. Soc., 50(3), 142 (1967)。
- 4) 土肥 禎, 浅野 満, 鈎 三郎, 炭素, No. 57, 192-198 (1969)。

第 5 章 各種合成法による CeO_2 粉末の表面積

奥村 直也・秋山 明美・伊熊 泰郎

1. はじめに

ガソリンを燃料とする自動車の排ガス処理は, 三元触媒システムが主流である¹⁾。三元触媒が CO , HC , NO_x の 3 成分を同時に浄化する理論空燃比付近での反応はいわゆる酸化還元反応であり, 空燃比の変動を吸収するために助触媒として酸素貯蔵物質の CeO_2 が添加されている²⁾。 CeO_2 は 3 価と 4 価の Ce 間の酸化還元電位が低く, 作用条件下における触媒表面での酸素濃度を



のように調整できる³⁾。この反応は固体表面における気体の出入りを伴い, CeO_2 の触媒活性は表面積に依存するので, その表面積を高めることは重要である。本研究では, 無機塩の沈殿や各種有機酸を用いた合成方法により CeO_2 粉末を合成し, その比表面積の測定と微構造の観察等を行った。

2. 実験方法

無機塩法: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (関東化学, 鹿特級) 水溶液を攪拌しながら NaOH 水溶液を滴下して得られた沈殿をろ過, 洗浄した。これを 60°C で 12 h 乾燥後, 850°C で 1 h 焼成して CeO_2 とした。あるいは単に $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (MERCK, GR) または $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 850°C で 1 h 仮焼して, CeO_2 とした。

有機酸法: $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ または $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を各種有機酸とともに, 水またはエタノールに溶解混合した。この溶液を 60°C で 36~48 h 乾燥して有機酸セリウムを合成し, 850°C で 1 h 仮焼して CeO_2 とした。なお, 有機酸にはジカルボン酸であるシュウ酸 (関東化学, 特級), コハク酸 (キンダ化学, 特級),

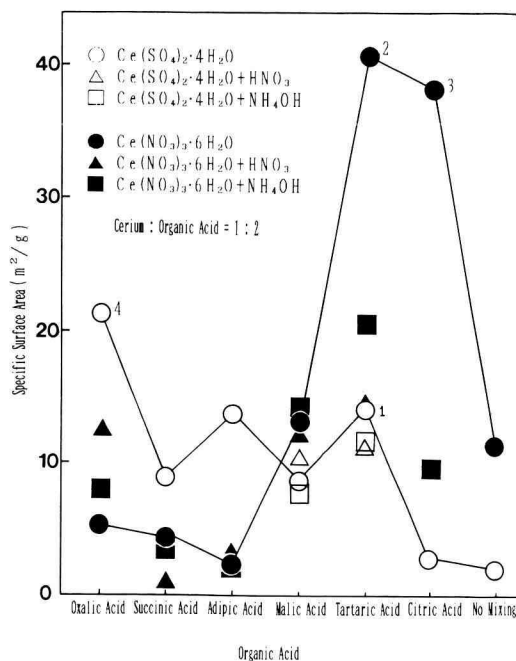


Fig. 5-1. Specific surface area of CeO_2 powders fabricated by organic acids of various kinds and $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (or $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$).

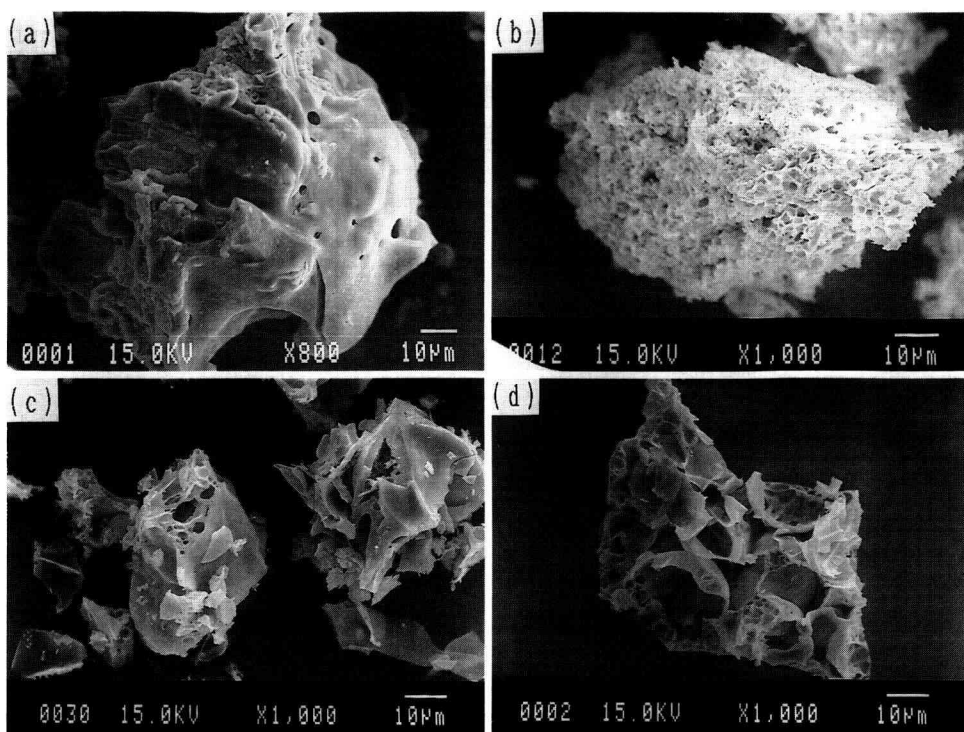


Fig. 5-2. Scanning electron micrographs of CeO_2 powders.

- (a) Powder fabricated by $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ and tartaric acid.
- (b) CeO_2 powder fabricated by $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ and tartaric acid. It was calcined at 850°C .
- (c) Powder fabricated by $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and tartaric acid.
- (d) CeO_2 powder fabricated by $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and tartaric acid. It was calcined at 850°C .

アジピン酸(関東化学, 鹿特級), 脂肪族オキシ酸であるリンゴ酸(関東化学, 鹿特級), 酒石酸(米山薬品工業, 特級)クエン酸(米山薬品工業, 特級)を用いた。

このようにして得られた各種 CeO_2 の比表面積を BET 法により測定し, 微構造を SEM や TEM で観察した。

3. 結果と考察

無機塩法によって合成した CeO_2 の比表面積は, 沈殿による場合 $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分解による場合, $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ と $13.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。沈殿による試料と $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の分解による試料の SEM や TEM 観察によると, 試料は大きい粉末であったり, 細かい粉末でも試料表面は滑らかで, 気孔などがあまり見られなかった。これが比表面積が小さい理由である。 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分

解による試料の TEM 観察では, 試料はサブミクロンの細かい粉末であったが, 900°C に加熱したときの比表面積の減少が激しかった。そこで表面に凸凹の多い粉末を作成するために有機酸法で合成を行った。その結果を Fig. 5-1 に示す。無機塩法の $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分解による試料の比表面積にほぼ等しいか, 少し小さい比表面積をもつ試料が多かったが, 一部非常に大きい比表面積 ($\sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$) を示す試料が得られた。この理由を考えるために酒石酸を用いた場合について詳細に述べる。

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と酒石酸から CeO_2 を合成する合成法では, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ と酒石酸を混合すると, 気体が激しく発生しながら反応し, 黄色の溶液が淡黄色のゲル状になったが, 最終的には白色沈殿が生成した。ここで生成した酒石酸セリウムと思われる物質には気孔は存在していない (Fig. 5-2(a)) が, 加熱後には多数の

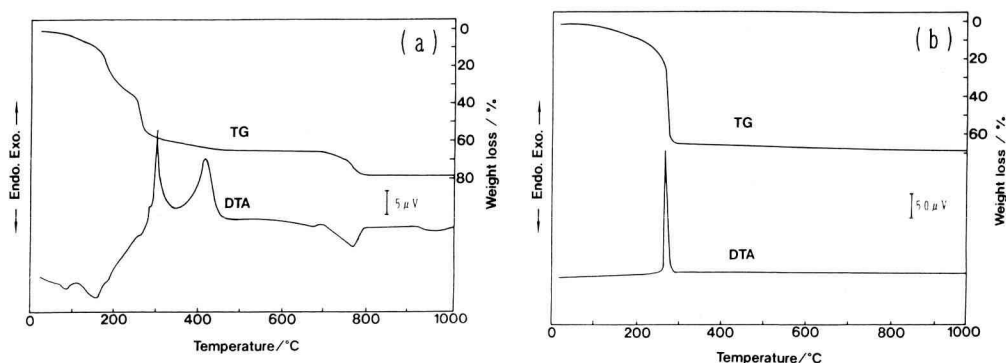


Fig. 5-3. TG-DTA curve for powders.

(a) Powder fabricated by $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ and tartaric acid.(b) Powder fabricated by $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and tartaric acid.

気孔が存在していた (Fig. 5-2(b))。合成後の試料 (Fig. 5-2(a)) の TG-DTA 分析と各種温度で焼成後の試料の IR の結果, 何段階にも分かれて分解反応が起こり, 700°C 付近まで硫酸根が残っていることが分かった (Fig. 5-3(a))。このように硫酸根が残っているのだから比表面積が $14 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であった。

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と酒石酸から CeO_2 を合成する場合, 最も高比表面積 ($40.7 \text{ m}^2/\text{g}$) の粉末が得られた。この合成法では $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ と酒石酸の混合後に沈殿は生成しないが, 乾燥した時点で膨張してビンボン玉のようになった。この時, 既に発泡して薄膜状になった (Fig. 5-2(c)) が, 比表面積はまだ $11.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であった。これを白金のつぼ中で加熱すると, 体積が 10 倍以上に膨張し, るつぼの蓋を押し退けてあふれ出てしまった。このように激しく発泡することで高い比表面積の粉末 (Fig. 5-2(d)) が得られた。合成後の試料 (Fig. 5-2(c)) の TG-DTA 分析を行った結果, この膨張は約 270°C で一度に起こり, CeO_2 となった (Fig. 5-3(b)) ためであることが分かる。

なお, 他の有機酸を用いた合成方法ではジカルボン酸類が平均 $5.1 \text{ m}^2/\text{g}$, 脂肪酸オキシ酸類が平均 $9.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積しか得られなかった。また, 全体的には $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ から合成する場合, 比表面積はジカルボン酸を用い, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ から合成する場合, 比表面積は脂肪酸オキシ酸を用いると, 高い比表面積の CeO_2 が得られた。

4. ま と め

- 1) 無機塩法による CeO_2 より, 有機酸法による

CeO_2 の方が, 一般的に高比表面積であった。

2) 有機酸法では $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ より $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いた方が全体的に CeO_2 の比表面積が大きくなった。

3) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ にはジカルボン酸を用い, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ には脂肪酸オキシ酸を用いた方が CeO_2 の比表面積が大きくなった。

文 献

- 1) 村木秀昭, “自動車触媒における貴金属担持量低減と触媒調整”, 触媒, **34**[4] 225-231 (1992).
- 2) 船曳正起, 山田貞二, “自動車排ガス触媒”, 触媒, **31**[8] 566-571 (1989).
- 3) 羽田政明, 水嶋生智, 角田範義, 上野晃史, “アルミナ担体上での酸化セリウムの構造とメタン酸化特性”, 触媒, **34**[6] 332-335 (1992).

第 6 章 ポリブタジエンの二硫化炭素中でのゲル化とゲル→ゾル転移にともなう体積固有抵抗の変化

松尾 明人・岡部 勝

1. 緒 言

主鎖に二重結合をもつポリクロロブレン (PC) やポリブタジエン (PB) をそれぞれ二硫化炭素に溶解させ, その溶液を約 -50°C 以下で静置すると, 溶液からのポ

リマーの結晶化に伴い熱可逆性ゲルが生成することを見出した¹⁾。一方、PCやPBは微量ではあるが、導電性を示すことが知られている²⁾。

この論文では、PBゲルの性質を調べる第一段階として、落球法からゲル→ゾル転移温度を、またDSC法からゲル中に存在する微結晶の融解温度（つまり、希釈剤中での微結晶の融解温度）をそれぞれ独立に測定し、この種のポリマーのゲル→ゾル転移が微結晶の融解（固→液転移）に付随した転移であるか否かを検討した。更に、ゲルの加熱に伴う体積固有抵抗(ρ_v)の変化を測定し、ゲル→ゾル転移と ρ_v の変化に何らかの相関性があるか否かの検討も行った。

2. 実 験

2.1 試料

試料には、旭化成（株）から提供された3種類のポリ（トランス-1,4-ブタジエン）（試料名：PB-2；PB-5；PB-10）を使用した。これらの試料の物性値をTab. 6-1に示す。なお、固体試料のバルクの融点（ T_m ）をDSC法から測定したところ、Fig. 6-1に示したように、それぞれの試料で2つの吸熱ピークが現れた。低温側の吸熱ピーク温度はいずれの試料でもほぼ同程度の値を示しているが、高温側のピーク温度を比較すると、PB-10の試料が最も低い値を示している。いずれにしても、PBの固体中には融点が大きく異なる2種類の微結晶成分が存在している。Tab. 6-1に示した2つの T_m の値は、それらの吸熱ピーク温度を表中に記載したものである。

試料は予め、環流下でシクロヘキサノンに溶解させ、これを冷メタノール中にいれて沈殿させたのち、真空中で乾燥させた。PBは二重結合をもつので、空气中で加

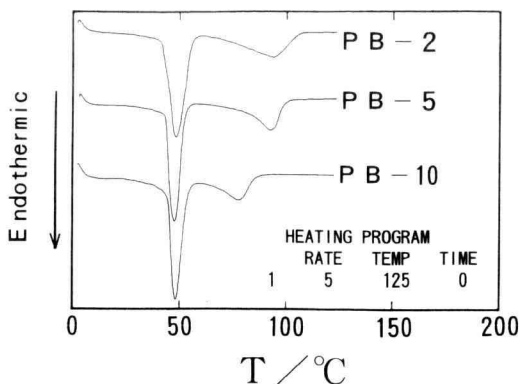


Fig. 6-1. Heating DSC curves of PB samples: heating rate, $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

熱すると酸化が起こり、不溶化して溶液から分離する。そこで、試料の酸化を防ぐために、ゲル融点の測定及び体積固有抵抗の測定はすべて窒素雰囲気中で行った。

2.2 ゲル融点の測定

ガラス管の一端を閉じたものの中に、スチールボール（重さ 30 mg, 直径 2 mm）、長さ 15 mm の攪拌子、所定の濃度になるように試料と溶媒を入れ、その上部を封じた。アンプル中の試料を、攪拌子で上下させながら完全に溶解させた。次に、 -70°C の恒温槽に入れ 1 時間静置してゲル化させたのち、落球法³⁾によりゲル融点（ T_m^g ）を測定した。アンプル内に生成したゲルの表面にスチールボールを乗せ、ゲルの温度の上昇につれ降下するスチールボールの高さをカセットメーターで順次計測した。最初、スチールボールは一定の高さを保持するが、ゲル融点に近づくと急激に降下する。

Table 6-1. Physical properties of poly (trans-1, 4-butadiene) samples

Sample	$\bar{M}_w \times 10^{-4}^{*1}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Trans ^{*2} %	Cis ^{*2} %	Vinyl ^{*3} %	T_m^{*4} °C	
						1st peak	2nd peak
PB-2	2.0	1.30	87.1	7.7	5.2	48.3	92.9
PB-5	4.9	1.32	87.0	7.6	5.4	46.9	92.7
PB-10	9.7	1.51	84.5	9.6	5.9	48.1	77.2

*¹ Weight-average molecular weight determined by GPC.

*² Contents of *trans* and *cis* components.

*³ Content of vinyl group due to poly (1, 2-butadiene).

*⁴ Melting (endothermic peak) temperature measured by DSC.

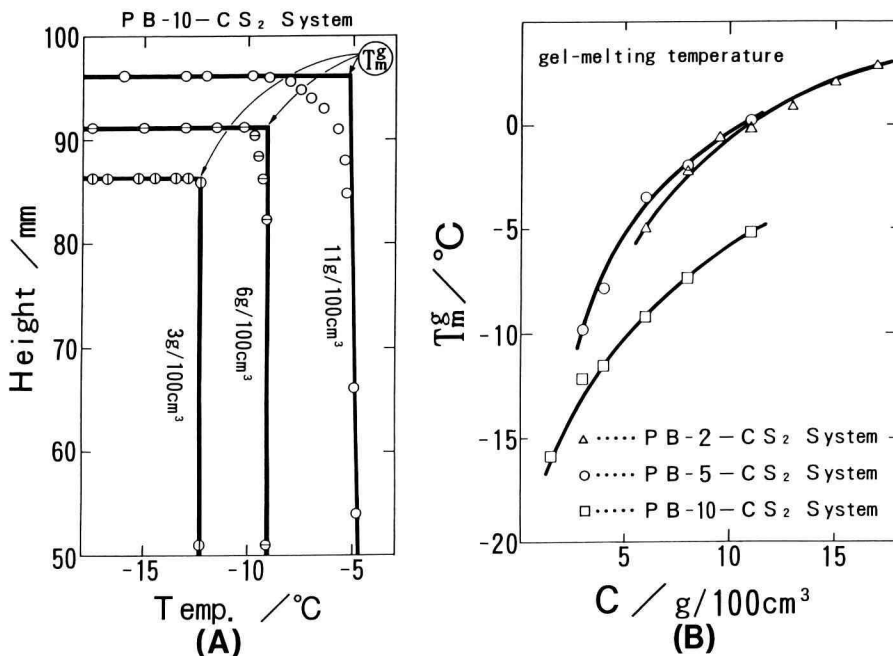


Fig. 6-2. Determination of gel-melting temperature T_m^g by the falling-ball method (A), and relation between T_m^g and polymer concentration C (B).

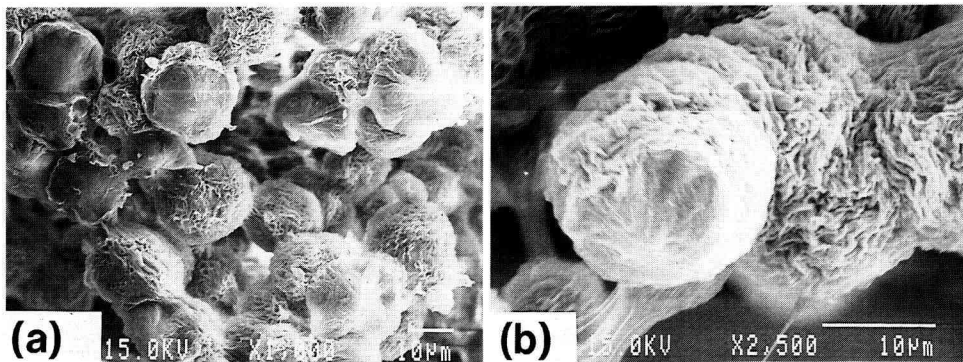


Fig. 6-3. Scanning electron micrographs of (PB-5)-CS₂ gel (lyophilized gel) with a concentration of 6 g/100 cm³. (b) is the enlarged morphology of (a).

Fig. 6-2 (A) に示したように、水平と垂直の 2 本の直線の交点の温度をその濃度でのゲル融点 (T_m^g) と定義した。

2.3 ゲルの体積固有抵抗 (ρ_v) の測定

ρ_v の測定装置は我々の研究室で設計・試作したガラ

ス製セルで、電極には白金板を使用した。なお白金板は 2 枚用い、その大きさは、縦 10 mm、横 10 mm、厚さ 1 mm で、間隔 1 mm で取り付けた。 ρ_v の測定は、セル内の溶液を -70°C で 1 時間ゲル化させたのち行った。 ρ_v の値は YHP 製のモデル 4329A (高抵抗測定装置) を使用し、所定の各温度で 30 分間放電したのち、

PB-40 - CS₂ System

Cooling and Heating DSC Curves

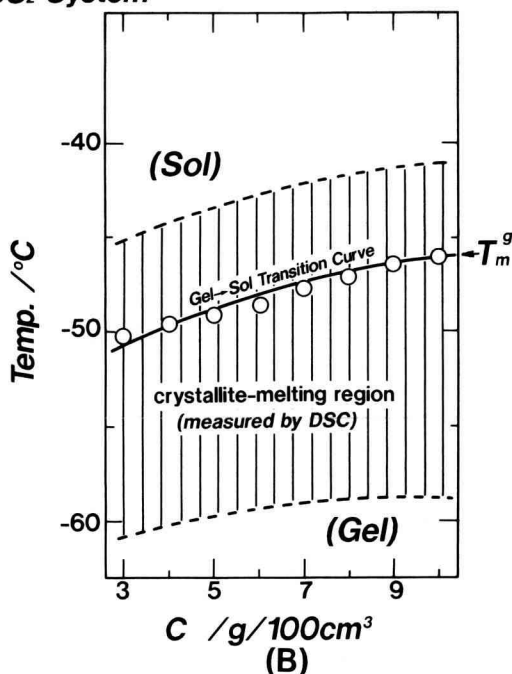
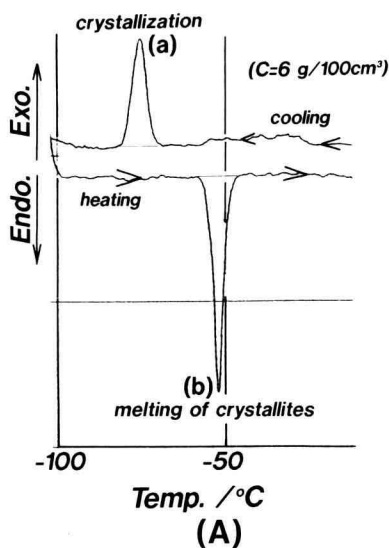


Fig. 6-4. Cooling and heating DSC curves of (PB-40)-CS₂ system with $C=6 \text{ g/100 cm}^3$ (A), and correlation between gel \rightarrow sol transition temperature measured by the falling-ball method and crystallite-melting temperature (B).

計測した。

3. 結果および考察

3.1 ゲル融点と溶液濃度との関係

溶液の冷却につれ、系全体が白濁を呈し、やがてゲル化が起こるので、ゲルの架橋点は微結晶によって形成されていると予想される。落球法により求めたゲル融点の濃度依存性に対する測定結果を3種類の試料についてまとめて Fig. 6-2 (B) に示した。いずれの試料でもポリマー濃度が高くなるにつれ、ゲル融点(T_m^g)は対数関数的に上昇していくことが分かる。また、 T_m^g に対する分子量依存性に着目すると、分子量が高い試料ほど T_m^g が高くなるという傾向は見られない。むしろ、固体試料のバルクの性質がゲル融点に直接的に反映し、固体の融点 (Fig. 6-1 の DSC 曲線で高温側の吸熱ピーク温度) の高い試料ほどゲル融点も高くなるという傾向が見られる。

この実験事実、ゲルの物理的架橋点が高分子鎖同士の単なる接触や絡み合いによって形成されているの

ではなく、むしろ微結晶によって形成されていることを示唆するものである。そこで、このことを確かめるために次節でモルフォロジーの観察を行った。

3.2 ゲルのモルフォロジー

ゲル融点の測定に使用したアンプル内の溶液 (PB-5 の CS₂ 系) を、 -70°C の恒温槽で1時間静置して完全にゲル化させたのち、凍結乾燥を行い、これを走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したものが Fig. 6-3 の (a) と (b) である。(b) は (a) のモルフォロジーを更に高倍率で観察したものである。これらの写真を見ると、PB のゲル中に生成する微結晶はポリエチレンゲル⁴⁾ やポリプロピレンゲル⁵⁾ と同様に、直径が約 $20 \mu\text{m}$ 程度に成長した球晶であることが分かる。これらの球晶が3次的にお互いに接触し合い、球晶間のすき間に非晶鎖や溶媒を閉じ込めてゲルのネットワーク構造を形成していると考えられる。

3.3 DSC 法による微結晶の融解とゲル \rightarrow ゾル転移との相関

PB-40 の CS₂ 系について得られた DSC 曲線の1例

微結晶の融解温度領域になると、微結晶で形成されているゲルの3次元ネットワークが崩壊してくるので、PBの結晶は電気を流しにくくなると考えられる。しかしその逆に、CS₂は微結晶から遊離して自由になるので電気を流し易くなると考えられる。これらの総合的な作用により、体積固有抵抗は微結晶の融解温度領域内で一担見かけ上、上昇し、次にゾルの領域になると溶媒の作用もあって、再び減少すると考えられる。

いずれにしても、ゲル→ゾル転移点近傍 (Fig. 6-5 (c) の斜線領域) の ρ_v の振る舞いは異常性を示すが、溶媒のみの ρ_v とゲルの ρ_v を比較すると、ゲルの場合の ρ_v の値は純溶媒のそれより小さい値を示すので、試料が主に導電性を示すことは明らかである。現在のところ、ゲルの導電性のメカニズムに関する詳細は不明であり、検討中である。

謝 辞

本研究を行うにあたり、試料の提供並びにキャラクターゼーションを手伝っていただいた旭化成(株)開発技術本部の岩瀬勝弘氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 松尾明人ら, 第23回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集, **23**, 426 (1992).
- 2) 例えば, V.E. グール, “導電性ポリマーの研究と応用”, 貞政忠利訳, 横川書房 (1970).
- 3) 例えば, A. Takahashi, T. Nakamura, and I. Kagawa, *Polym. J.*, **3**, 207 (1972).
- 4) M. Okabe *et al.*, *Polym. J.*, **20**, 189 (1988).
- 5) M. Okabe *et al.*, *Polym. J.*, **19**, 323 (1987).