

# 分析電子顕微鏡システム利用研究成果、その X

## 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: X  
Committee of Electron Microscope System

### Abstract

Some of the works that have been performed with the electron microscope system during the period from spring 1998 to spring 1999 are presented. They include: 1) electrical resistivity change during isothermal aging in thermally disordered Cu-15 at% Pd alloys, 2) oil sorption and carbonization of dilated cereals, 3) sintering and grain size of oxides in the  $Y_2O_3$ - $Nb_2O_5$  system, 4) effect of solvent on lamellar size in linear high-density polyethylene gel, 5) preparation of iron oxide coating monodispersed silica particles, and, 6) chemical analysis of petrified wood yielded in Noto Peninsula of Japan.

Key-words: electrical resistivity of Cu-15at%Pd, carbonization, grain size, linear high-density polyethylene, iron oxide coating, petrified wood.

## 第1章 急冷不規則化した Cu-15at%Pd 合金における等温時効中の電気抵抗変化

三井和博

### 1. はじめに

急冷して熱的に不規則化した Cu<sub>3</sub>Pd 合金の電気抵抗は、規則化の開始とともに増加と減少を繰り返し、電気抵抗曲線に2つのピークを形成する<sup>1)</sup>。しかし、このような挙動を示す例は、この合金以外には知られていない。このうち高温側の規則-不規則転移温度( $T_c$ )直下で生じる電気抵抗の増加については、これまで報告したように、電気抵抗の温度係数が規則状態と不規則状態とで異なることに原因すると考えられる。しかし、低温度側の規則化初期段階で生じる電気抵抗の増加については、同様な説明はできない<sup>2)</sup>。前回の報告では、この増加が非常に微細な第2相の生成に起因する可能性のあることを指摘した<sup>3)</sup>。

本研究では、不規則化した Cu-15at%Pd 合金を種々の温度で等温時効し、時効中の電気抵抗変化を測定し、第2相の生成に起因する電気抵抗の増加が生じるか否かを調べる。また、生成した第2相が組織的にどのような特徴をもっているか明らかにする。

### 2. 実験方法

試料となる合金のインゴットは、純度 99.99% の Cu および Pd を用い、高純度アルゴン雰囲気中アーク溶解炉により溶製した。溶製したインゴットは 3mm 程度まで圧延した後、1173 K、21.6 ks の均質化熱処理をほどこした。均質化熱処理後のインゴットから、示差走査熱量(DSC)測定用の試料を成形し、残りのインゴットを 0.2mm 程度に圧延して、電気抵抗測定用の試料および電子顕微鏡観察用の試料を作成した。なお、合金組成は、L1<sub>2</sub> 型の規則構造が最も安定となる Cu-15at%Pd とした。

電気抵抗の測定は、約 0.4A の電流を通电しておき、所定の温度に保持した電気炉内に試料を装着すると同時に、 $10^{-3}$  Pa 程度の真空にして直流電位差計(四端子)法により行った。試料の微細組織および電子線回折像の観察には、日本電子社製透過電子顕微鏡 JEM-2000CX を用い、加速電圧 200kV で行った。なお、電子顕微鏡観察用の薄膜試料の作成には、5%過塩素酸-95%エタノール混液を電解研磨液として用いた。

### 3. 結果および考察

本合金を  $T_c$  (778 K) より高温の 893 K から急冷不規則化した後、種々の温度で等温時効したときの電気抵抗

\* 分析電子顕微鏡システム運営委員会：委員長：伊熊泰郎、委員：万代敏夫、三井和博、三澤章博、荻田陽一郎、宝川幸司、宇野武彦、笹本忠(1999年9月現在)。

変化を Fig. 1-1 に示す。図中の数字が各曲線に対する時効温度である。また、縦軸は、試料の有効断面積の違いによるばらつきを避けるため、各試料の  $T_c$  での電気抵抗値との比をとり、電気抵抗比として表してある。いずれの時効温度でも、電気抵抗は増加した後に減少に転じるため、山型の変化をする。また、時効温度が低くなるほど、減少に転じる時間が遅れ、ピークの幅も広がる傾向のあることがわかる。

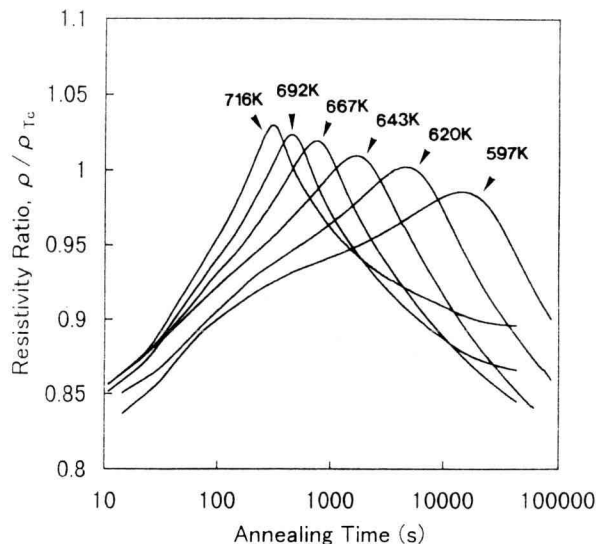


Fig. 1-1 Electrical resistivity change during isothermal aging at various temperatures.

ところで、等温時効といっても、試料の温度は必ずしも最初から所定の温度で一定になっている訳ではない。実際には、測定開始直後は急速に試料温度が上昇し、ある程度の時間が経過した後、はじめて所定の温度変化を示す。Fig. 1-2 に各温度で時効したときの試料の温度変化を示す。明らかにいずれの時効温度でも試料の装着後、ほぼ 200 s ほど経過するまでは試料の温度が所定の温度になっていないことがわかる。従って、測定開始直後の電気抵抗変化には、温度の上昇にともなう電気抵抗増加の影響が含まれていることになる。

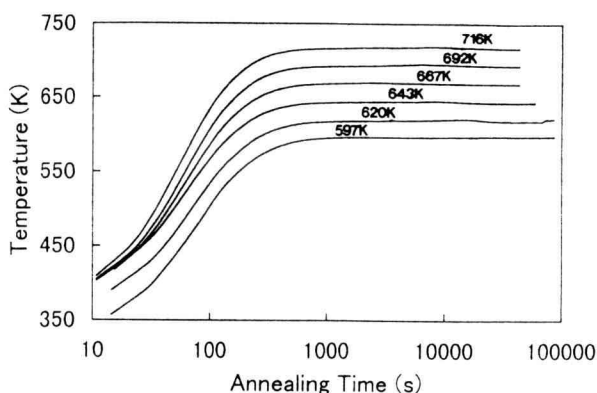


Fig. 1-2 Change in temperature of each specimen during aging.

また本合金は、常温では  $L1_2$  型の規則構造が安定になるため、急冷操作によって非平衡に不規則化した状態にある試料は、温度を上げることで平衡規則状態へと移っていく。したがって、Fig. 1-1 に示した電気抵抗の変化が規則化の進行によるものであれば、規則度の変化を熱力学的に推定することで、時効中の電気抵抗変化を以下の関係式<sup>2)</sup>により求めることができる。

$$\begin{aligned}\rho(T) &= \rho_0(S) + \xi(S)T \\ &= \rho_0(S) + (d\rho(S)/dT)T \\ &= 0.69 - 0.327S(T)^{4.6} \\ &\quad + [3.94 + 1.98S(T)^2]T \times 10^{-4} \quad (1)\end{aligned}$$

ここに、 $\rho_0(S)$  は任意の規則度  $S$  における残留抵抗の値であり、 $\xi(S)$  は任意の規則度  $S$  における電気抵抗の温度係数の値である。

また等温時効中の規則度  $S(T)$  は、以下の式を使って特性温度  $\theta$  を求めるならば、求めた  $\theta$  の値と前報の平衡規則度曲線<sup>2)</sup>とから推定することができる。

$$d\theta = -[\theta - T(t)] / (A_0 e^{E/(RT(t))}) dT \quad (2)$$

ここに、 $T(t)$  は時効中の試料の温度、 $E$  は規則化の活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $A_0$  は原子の振動に関係した任意定数である。

Fig. 1-2 の試料温度の測定値を用いて、(2)式から時効中の  $S(T)$  を求め、さらに(1)式により時効中の電気抵抗を計算した結果を Fig. 1-3 に示す。いずれの時効温度においても時効開始直後は、Fig. 1-1 と同様な試料温度の上昇による電気抵抗の増加が見られる。また、時効開始後 200s 経過した後も電気抵抗の増加が見られ、電気抵抗は一旦増加してから減少に転じていることがわかる。しかしながら Fig. 1-1 の測定結果と比較すると、時効温度が一定になってからの電気抵抗の増加は、計算結果よりかなり大きく、またピークに達する時間も実測結果は計算結果より相当に遅れている。

このような、計算結果と実測結果との不一致は、測定されている電気抵抗の変化が、規則化の進行のみに原因するのではないことを示している。そこで、計算結果と実測結果との違いを比較するために、Fig. 1-1 から Fig. 1-3 の値を引いた結果を Fig. 1-4 に示す。いずれの時効温度でも、電気抵抗は規則化によると推定される変化より遅れて、それ以上の大きな増加のあることがわかる。しかもこの増加は時効温度が低くなるほど大きく、597K では計算結果との差は 0.15 を越え、時効時間が 80000s を越えてもほとんど減少していない。

ところで、すでに述べたようにこの合金では急冷不規則化した状態から昇温すると、規則相の他に微細な第2相が生成する。そこで、Fig. 1-4 の電気抵抗増加が、この第2相の生成による残留抵抗の増加に起因すると仮定するならば、この第2相は長時間の時効後も消失せずに残存していることになる。このことを確かめる

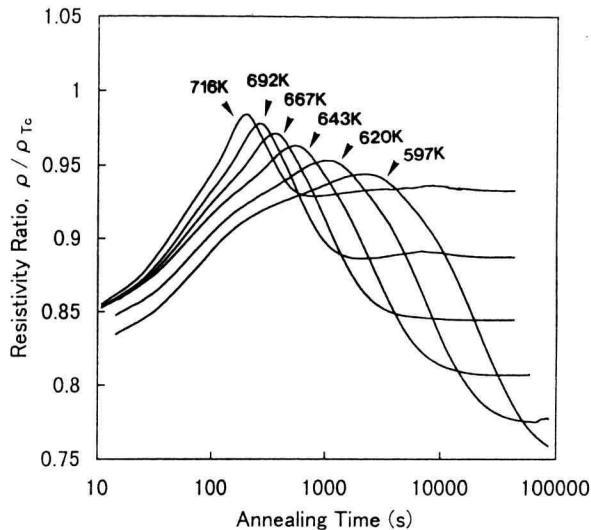


Fig. 1-3 Resistivity change during isothermal aging, calculated using equations (1) and (2) from the temperature of each specimen, shown in Fig. 1-2.

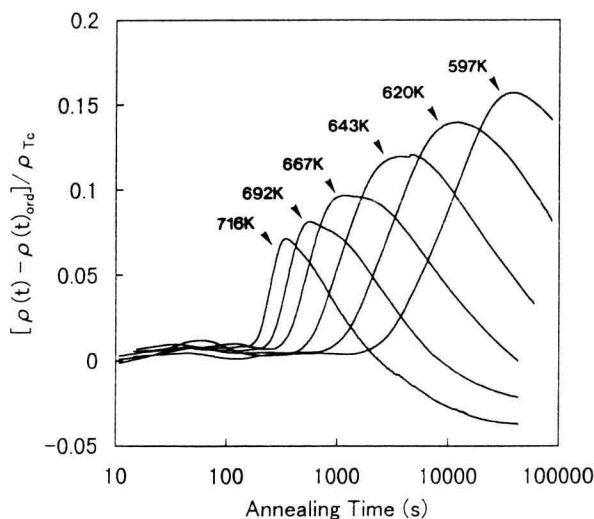


Fig. 1-4 Difference between experimental results in Fig. 1-1 and calculated results in Fig. 1-3.

ために、この合金を 643 K で 15000 s 時効した試料の電子顕微鏡観察を行った。その結果を Fig. 1-5 に示す。(a)が明視野像、(b)が(e)に示した制限視野電子線回折像の(110)規則格子斑点による暗視野像、(c)が(111)斑点による暗視野像、(d)が( $\bar{1}/2$   $1/2$   $3/2$ )斑点による暗視野像である。

(a)の明視野像に見られるドメイン状の組織は、およそ 100 Å 程度であるのに対して、(b)の暗視野像で見られる逆位相ドメインの大きさは、500~800 Å 程度もあり、同じ相の組織とは考えられない。また、(b)の逆

位相ドメインの大きさがかなり成長していることから、規則化の進行はほぼ平衡状態に達していると考えられる。このことは Fig. 1-3 の計算結果とも一致する。これに対して、(d)の暗視野像では 100 Å 程度の明るい斑点が認められる。おそらく、大きさから判断してこの斑点は(a)のドメイン状組織と同じものであろう。また、この明るい斑点は、 $L_{12}$  型の規則構造では現れない( $1/2$   $1/2$   $3/2$ )斑点による像であることから、時効中に規則相以外の第 2 相が生成していると考えられる。しかもこの相は、Fig. 1-4 の結果が示しているように、時効開始後 15000 s が経過しても消失していないことがわかる。

ところで、(d)の暗視野像を拡大した(d')では、この明るい斑点に数 Å から 10 Å 程度のスジ状コントラストが見られる。この間隔は  $L_{12}$  型の単位格子の 2~3 倍に当たる。また、拡散した( $\bar{1}/2$   $1/2$   $3/2$ )斑点はほぼこのスジに垂直な方向に伸びていること、第 2 相による回折斑点も基本的には  $L_{12}$  型の対称性をもつことなどを考慮すると、この第 2 相の構造は  $L_{12}$  型の単位格子の位相が 2~3 層ごとにずれていく変調構造を取ると考えられる。

#### 参考文献

- 1) K. Mitsui and M. Takahashi, Phil. Mag. Letters, Vol. 68, No. 3, 137(1993).
- 2) K. Mitsui, M. Takahashi and T. Banndai, Phil. Mag. B, Vol. 71, No. 1, 55(1995).
- 3) 中明 健、三井和博、熱処理, Vol. 38, No. 2, 106(1998).

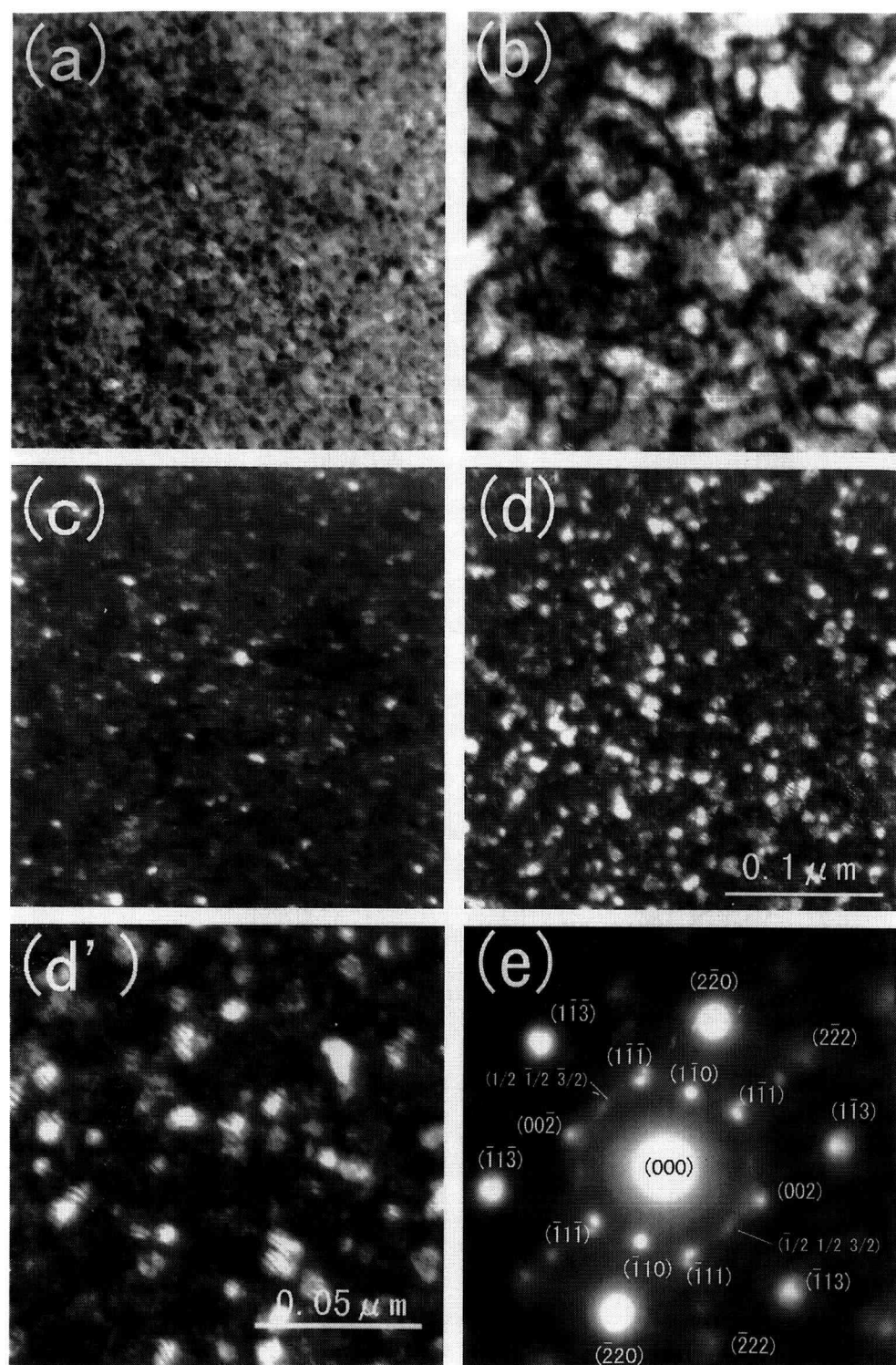


Fig. 1-5 Electron micrographs of specimen aged at 643K for 15000 s. (a) is the bright-field, (b), (c) and (d) are dark-fields taken from (110) superlattice spot, (111) spot and  $(\bar{1}/2 \ 1/2 \ 3/2)$  extra spot, respectively. (d') is the enlarged micrograph of (d) and (e) is the selected-area diffraction pattern of specimen with the foil normal aligned along  $\langle 110 \rangle$ .

## 第2章 膨張させた穀物の炭素化と油分収着

山本 修、小野直子、笹本 忠

### 1. 緒言

1997 年の 1 月にロシア船籍のナホトカ号が多量の重油を積載したまま島根県沖に沈没し、その船首から流出した重油は越前海岸から能登半島までの広範囲にわたって海岸部を汚染した。これら流出した一部の重油は、砂中に浸透したために砂から取り除くことができず、気温の上昇に伴い砂表面に滲み出してきている。そのため、この海岸では植物の死滅や海中のプランクトン中に重油の成分である硫黄が多量に含有しているなど、生態系に大きな影響が出始めている。

重油流出に伴う前述の環境汚染を最小限にするためには、重油流出時に素早くそして多量に重油を取り除く材料が必要である。この材料としてはポリプロピレン製の吸着マットを挙げることができるが、その吸着量はマットに対する重量比が約 20 倍であるものの、水と重油の両方を吸着するという欠点がある。この問題を解決する材料として、膨張黒鉛がある。膨張黒鉛は、水と重油の共存系において、重油を選択的に収着できることが知られており<sup>2,3)</sup>、その収着は材料中に存在するメソポアからナノポアの細気孔の毛細管現象によると考えられている<sup>4)</sup>。しかし、膨張黒鉛は非常に軽く、そして取り扱いが難しい。従って、取り扱いが容易な細気孔を有する炭素化物の開発が望まれており、我々はその炭素化物として膨張穀物の利用を考えた。

本研究では、取り扱いが容易で堅い外壁を持つ膨張穀物を炭素化し、得られた炭素化穀物の微構造を観察し、さらにサラダ油及び 4 サイクル油の収着量を調べた。

### 2. 実験

#### 2.1 試料

出発原料としては、帯広産のコーン及び市販の膨張米を使用した。コーンの膨張は、約 150℃で加熱した鉄板上にコーンを入れ、振とうすることによって行った。これら膨張穀物をアルゴン中 1000℃で 1h 炭素化し、得られた炭素化物の微構造を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、油分収着材料として用いた。

#### 2.2 収着

油分収着量は海上保安庁の規定に沿って行った。まず、炭素化物の重量を測定した後、織り布パックに挿入した。このパックを油中に投入して 5min 保持した後、パックを油から取り出し、1min 空中に保った。そして、パックの重量を測定することによって、油の収着量を求めた。また、油分の粘度は収着に対して影響を及ぼすために、収着実験における油を 25 から 75℃に保ち、その粘度を 137 から 22cSt とした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 炭素化穀物の微構造

炭素化穀物の結晶化を調べるために X 線回折測定を行

った結果、黒鉛に相当する 002 回折ピークは 26.4° 付近に認められず、得られた炭素化物は黒鉛化していないことが分かった。これら炭素化物の微構造を調べるために、SEM 観察を行った。

Figure 2-1(a)及び(b)に炭素化米及びコーンの SEM 写真を示す。膨張米の炭素化前後の気孔径は(Fig. 2-1(a))、炭素化前で約 150  $\mu\text{m}$ 、炭素化後で約 50  $\mu\text{m}$  であり、炭素化後のサンプルはハニカム構造を有しており、その中心部には巨大な気孔が観察された。この巨大な気孔は、炭素化過程において、炭水化物などの有機物がガス化し、サンプル中から外部に排出されたことによると考えられる。膨張コーンの炭素化前後の気孔径は約 80  $\mu\text{m}$  であり(Fig. 2-1(b))、均一なハニカム構造であることが分かった。そして、炭素化前後での気孔径の変化は観察されなかった。

#### 3.2 油分収着量

Table 1 に炭素化した穀物のサラダ油及び 4 サイクル油に対する収着量を示す。この表から分かるように、炭素化米のサラダ油に対する収着量はサンプル 1g に対して 1.9 から 3.7g の範囲であり、炭素化コーンにおいては 1.3 から 1.8g の範囲であった。これら収着量は、油温度すなわち粘度に大きく影響されないことが分かる。4 サイクル油の場合には、油温度の増加すなわち粘度の低下に伴い僅かに収着する油の量は減少した。その収着量は、炭素化米の場合で 3.2 から 2.0g、炭素化コーンの場合では 2.4 から 1.9g であった。

Table 2-1 The sorption amount for salad and 4-cycle oils of samples carbonized.

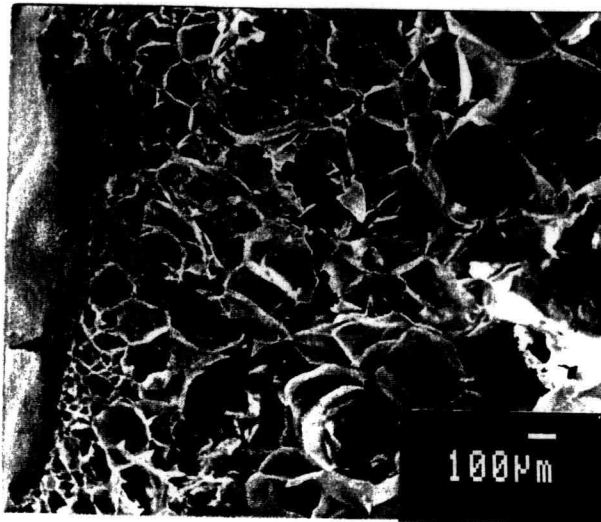
Oil	Cereal	Temperature (°C)			
		25	45	65	75
Salad oil	Rice	1.9	2.5	3.7	2.6
	Corn	1.3	1.4	1.6	1.8
4-cycle oil	Rice	3.2	3.0	2.3	2.0
	Corn	2.4	2.3	1.8	1.9

Note: these values are the ratio of the amount of oil to that of samples (g/g).

豊田らは<sup>4)</sup>、膨張黒鉛による油分の収着量は細気孔容積の増加に伴い増加し、その気孔径はメソ域の時に油分は収着すると報告している。本研究で用いた炭素化穀物の気孔径はマイクロ域であり、気孔径は膨張黒鉛の場合より大きい。したがって、油分の収着量が低かった理由は、気孔径が大きかったためと推測される。

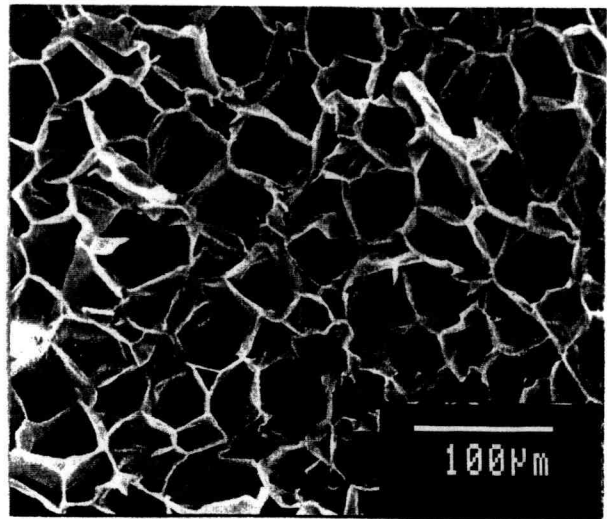


(a)

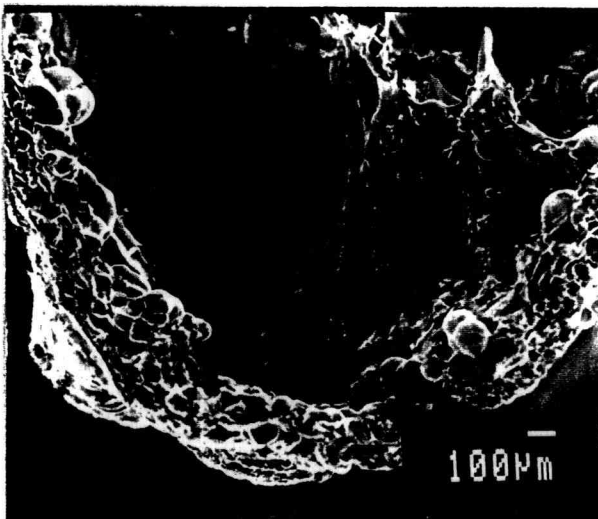


Before heating

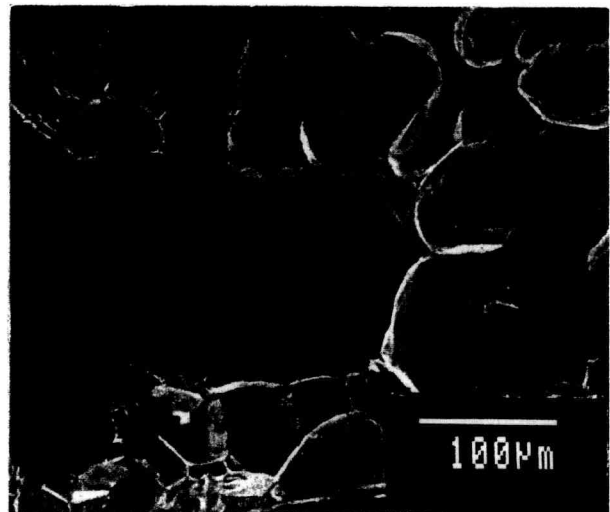
(b)



Before heating



After heating



After heating

Fig.2-1 SEM-micrographs of cereals before and after carbonization: (a)Rice and (b) Corn.

#### 文献

- 1)田崎和恵, 日本学会議講演大会, 福井大学講演大会試料.
- 2)豊田昌宏, 相沢淳一, 稲垣道夫, 日化誌, (1998) 563-565.
- 3)M.Toyoda, J.Aizawa, M.Inagaki, *Desalination*, **115** (1998) 199-201.
- 4)豊田昌宏, 盛屋考治, 稲垣道夫, 炭素, **1999** [No.187] 96-100.

#### 第3章 $Y_2O_3-Nb_2O_5$ 系複酸化物の焼結と粒径

藤本晃市・島田恵理子・伊熊泰郎

##### 1. はじめに

蛍石型構造の酸化物セラミックスは酸素拡散係数が大きいことで良く知られている。複酸化物でも蛍石型構造となるものがあり、Lee ら<sup>1)</sup> は  $Y_2O_3-Ta_2O_5$  系だけ

でなく  $Y_2O_3-Nb_2O_5$  系複酸化物においても蛍石型構造となる組成が 75mol%  $Y_2O_3$ -25mol%  $Nb_2O_5$  付近にあることを見出した。本研究では、この系の酸化物のうち  $Y_3NbO_7$  と  $Y_{0.8}Nb_{0.2}O_{1.7}$  を合成して焼結し、粒径等について評価した。

## 2. 実験方法

$Y_2O_3$  (99.99%, レアメタリック社製) と  $Nb_2O_5$  (99.99%, レアメタリック社製) を湿式・乾式で 2h くり返し混合した。この混合粉末を 1 軸加圧成形 (10 mm  $\phi$ , 2000 kg/cm<sup>2</sup>) した後、1300℃で 24h か焼した。その試料を粉砕して再成形し、さらに CIP 成形 (1GPa) を行い、1700-2000℃で 4h 焼結した。焼結試料の密度をアルキメデス法で測定した後、表面をダイヤモンドスラリーで研磨した。この試料を焼結温度よりも 100℃低い温度に 1h 加熱し、熱エッチングした。このようにして調整した試料を電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察し、インターセプト法で粒径を測定した。一部の試料については粉末 X 線回折法により同定した。

## 3. 結果・考察

焼結後の試料の粉末 X 線回折結果は双方とも蛍石型構造であると確認し、1700-2000℃で 4h 焼結した  $Y_3NbO_7$  の SEM 観察結果を Fig.3-1 に示す。この図から、焼結温度が高くなるにつれて粒径は大きくなるが、気孔が少なくなり試料が緻密化されていることが分かる。焼結後の試料の相対密度をアルキメデス法で測定

した結果、 $Y_3NbO_7$  においては 95.4~97.8%、 $Y_{0.8}Nb_{0.2}O_{1.7}$  においては 97.5~98.5%であり、双方とも高密度な試料が得られた。なお、詳細に見ると 1700℃から 1900℃に温度が上昇すると相対密度は高くなったが、2000℃で少し低下する傾向があった。これは、他の酸化物において焼結温度が高すぎると密度が少し低下するのと同じ傾向である。 $Y_{0.8}Nb_{0.2}O_{1.7}$  の微構造も Fig.3-1 と同様であった。これらの写真からインターセプト法で粒径を測定した結果を Fig.3-2 に示す。この図から、焼結温度が高くなるにつれて粒径は大きくなるが、ばらつきも大きくなるのがわかる。なお、この標準偏差については粒径をそれぞれ約 200 個測定して計算したものである。

粒径を  $d$  で表すと、粒成長の速度式は

$$d^2 - d_0^2 = C D_{gb} t \quad (1)$$

で表される。ここで、 $d_0$  は初期の粒径、 $D_{gb}$  は粒界拡散係数、 $t$  は時間、 $C$  は定数である。本実験では  $d^2 \gg d_0^2$  と考えられるので (1) 式は

$$D_{gb} \approx d^2 / C t \quad (2)$$

と書ける。一定時間の粒成長に対して  $\log D_{gb}$  は  $2 \log d$  に比例するので、 $2 \log d$  を  $1/T$  に対してアレニウスプロットしたグラフを Fig.3-3 に示す。これらの点は良い直線性を示す。最小二乗法で求めた見掛けの活性

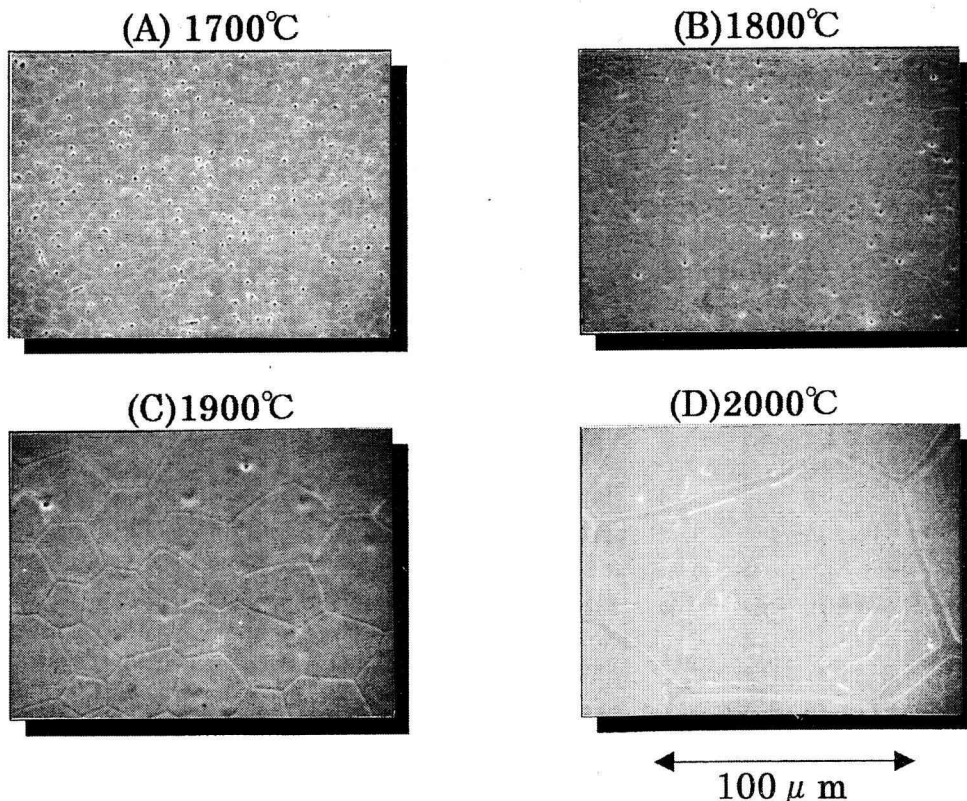


Fig.3-1 SEM micrographs of sintered  $Y_3NbO_7$

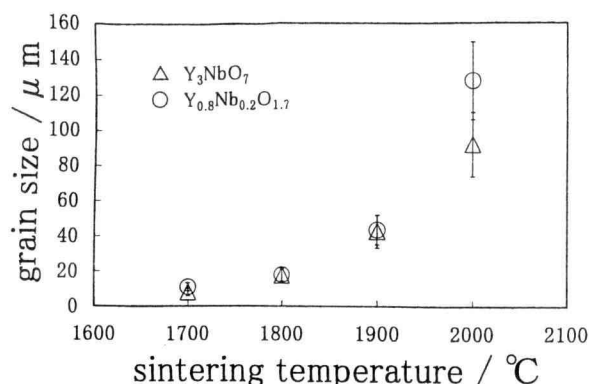
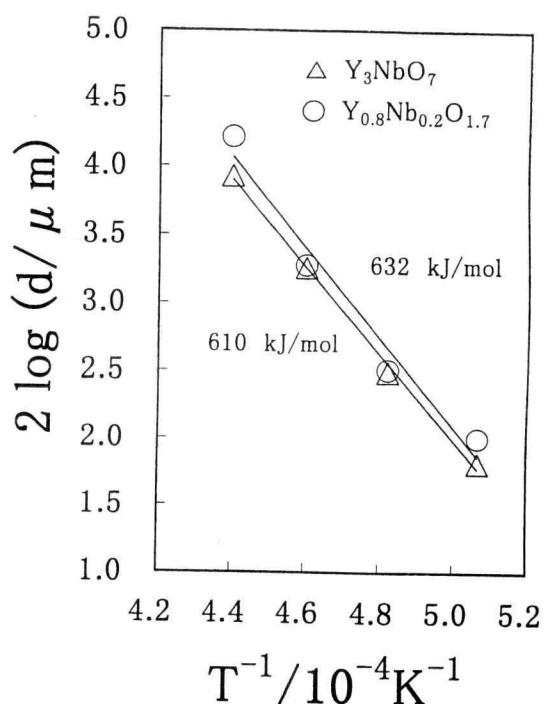


Fig.3-2 Grain size vs. sintering temperature

Fig.3-3  $2 \log d$  vs.  $T^{-1}$ 

化エネルギーは 610-632 kJ/mol であり、これは粒界拡散の活性化エネルギーになる。蛍石型構造の化合物中の酸素の格子拡散の活性化エネルギーは<sup>2)</sup> 約 250 kJ/mol であり、陽イオンの格子拡散のそれは 550-650 kJ/mol<sup>2)</sup> である。一般に、粒界拡散の活性化エネルギーは格子拡散のものより小さい傾向があるが、本研究の物質でもこの傾向があらはれるとすると、Fig.3-3 から求めた活性化エネルギーは陽イオンの粒界拡散のものに対応すると考えられるが、詳細については今後の検討が必要である。

#### 4. まとめ

Y<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> と Y<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.2</sub>O<sub>1.7</sub> を固相反応法で合成し、各種温度で熱処理したところ、焼結温度が高くなるにつれて粒径が大きくなった。この粒径のアレニウスプロットから見掛けの活性化エネルギーを求めると、610-632 kJ/mol であった。これは陽イオンの粒界拡散の活性化エネルギーに対応すると考えられた。

#### 参考文献

- 1) Jin-Ho Lee, M. Yashima, M. Kakihana, and M. Yoshimura, J. Am. Ceram. Soc. 81 [4] 894-900 (1998)
- 2) 安藤 健, 大石 行理, 日本原子力学会誌, 23 [12] 891-897 (1981)

## 第4章 高密度ポリエチレンゲルの

### ラメラ晶の大きさに及ぼす溶媒の効果

松井進也・岡部 勝

#### 1 緒言

一般に直鎖高密度ポリエチレン(LHDPE)をキシレンやトルエンなどの有機溶媒に溶解させて冷却すると、図 4-1 に示すような円板状のラメラ晶が生成する。このようなラメラ晶同士が接触したり重なりあったりすることで架橋点が形成され、ゲル化が起ることを既に報告した。<sup>1),2)</sup>

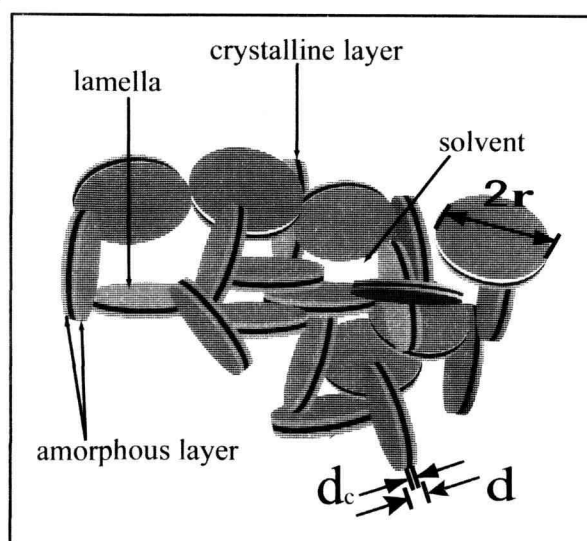


Fig.4-1. Lamellar crystal in a LHDPE gel.



本研究では、6 種類の溶媒を用い、熱溶液を急冷することによりポリエチレングルを調製し、生成したゲルのモルホロジーを電子顕微鏡(SEM)で観察した。そして、結晶の形態や大きさについて比較検討を行った。

さらに、著者らが前報で報告した方法論<sup>3)</sup>により、円板状ラメラの大きさ(半径  $r$  と厚さ  $d$ )を推算し、SEM により直接観察したものと比較した。

## 2 実験

### 2.1 試料と溶媒

本研究に用いた試料は、重量平均分子量( $\bar{M}_w$ )が  $12.6 \times 10^4$  の LHDPE 試料一種類(LHDPE-4)である。溶媒は、デカリン、トルエン、キシレン、テトラリン、 $n$ -ヘキサデカン、ジフェニルエーテルの 6 種類である。

### 2.2 ゲル融点

完全に溶解させた LHDPE/有機溶媒系の熱溶液を一定温度の恒温槽内で静置させ、ゲル化させた。次にゲルの表面に金属球を乗せ、落球法によりゲル融点  $T_m^g$  の測定を行った。また、ゲルの表面に金属球が乗り、安定したゲル融点が得られる最低の濃度を  $\nu_c$  とし、そのときのゲル融点を  $T_m^{g*}$  とした。

### 2.3 ラメラ晶の大きさの推算

ラメラ晶の大きさは、前報と同様の方法で推算した<sup>2)</sup>。

### 2.4 走査型電子顕微鏡(SEM)によるモルホロジーの観察

濃度が  $\nu_c$  のゲルと 4% のゲルをそれぞれ乾燥させ、SEM によりラメラ晶の写真を撮影した。

## 3 結果及び考察

図 4-2 に、LHDPE-4/トルエン系のゲル融点の測定結果を示す。

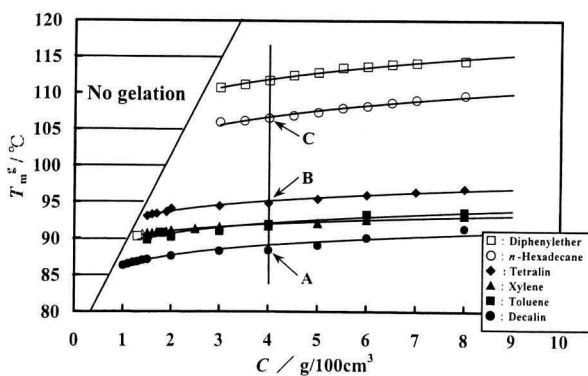
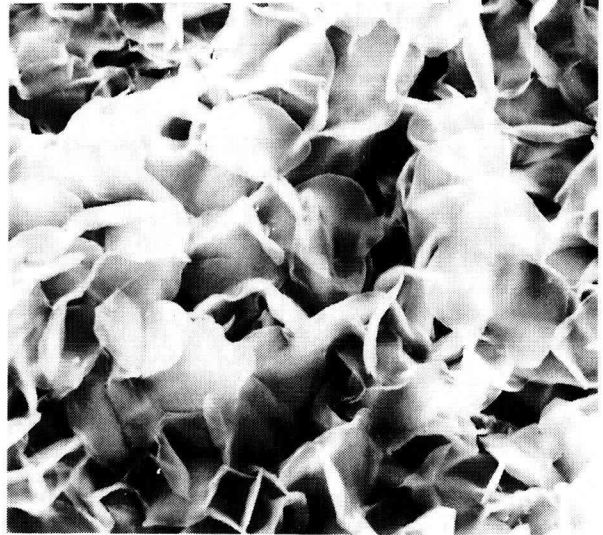


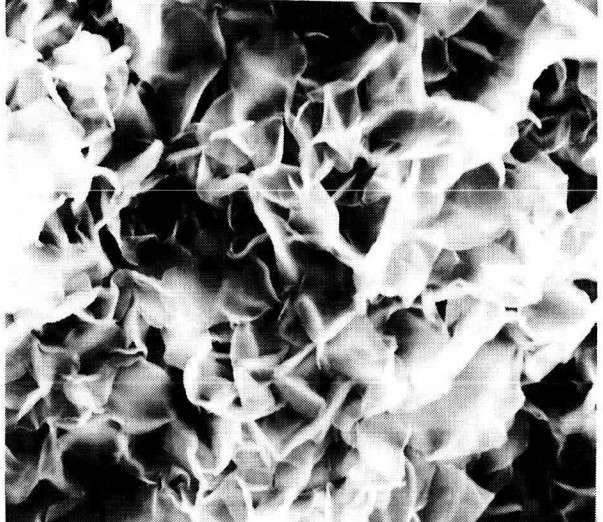
Fig.4-2. Relation between gel-melting temperature  $T_m^g$  and polymer concentration  $C$ .

図 4-2 を見ると、濃度が増加するにつれ、 $T_m^g$  は対数関数的に上昇している。また、同一濃度(一例として図中に示した 4%) の  $T_m^g$  を比較すると、その差は、最大約 24°C あり、溶媒の種類によって大きく異なっていることがわかる。そこで、4% に対応する図中の A 点、B 点、C 点における LHDPE ゲルのモルホ

### A (LHDPE-4/Decalin)



### B (LHDPE-4/Tetralin)



### C (LHDPE-4/n-Hexadecane)



Fig.4-3. Morphology of lamella at 4%.

ジーの観察を行った。その結果が図 4-3 である。A 点と B 点では共に、円板状のラメラ晶を形成しているのに対し、C 点では、必ずしも円板状のラメラ晶ではない。さらに、A 点と B 点を比較すると、B 点の方がラメラ晶は小さい。C 点では円板状のラメラ晶まで成長しえないまま系全体がゲル化したと考えられる。円板状のラメラ晶を形成した系では、希薄溶液の領域までゲル化するのに対し、円板状のラメラ晶を形成しなかった系では、準希薄溶液の領域でないとゲル化が起らなかった。

次に、図 4-2 の  $\nu_c$  と  $T_m^{g*}$  の値、さらに、表 4-1 に示した各パラメーターの値を、前報で報告した式（以下に示した(1)~(3)式）に代入し、ラメラ晶の大きさを見積もったところ、 $2r = 2.30 \sim 3.25 \mu m$ 、 $d = 0.025 \sim 0.027 \mu m$ 、 $d_c = 0.015 \sim 0.017 \mu m$  が得られた。

$$d = \pi \cdot r \cdot \nu_c / B_c \quad (1)$$

$$d_c = d \cdot X_c = \pi \cdot r \cdot \nu_c \cdot X_c / B_c \quad (2)$$

$$r = \frac{T_s^0 \cdot B_c (2 \sigma'_{ec} - R' \cdot T_m^{g*} \cdot \ln \nu_c)}{\Delta h \cdot \pi \cdot X_c \cdot \nu_c (T_s^0 - T_m^{g*})} \quad (3)$$

この値は SEM 像で直接観察したものと比較すると、ほぼ一致していた。

ただし、*n*-ヘキサデカンとジフェニルエーテルに関しては、円板状ラメラを形成しなかったので、比較することが不可能であった。

Table 4-1. Values of parameters in eqs.(1),(2),and(3)

$B_c$	2
$\Delta h_f$	$2.8 \times 10^9 \text{ erg cm}^{-3}$
$R'$	$7.304 \times 10^{-2} \text{ erg K}^{-1} \text{ cm}^{-2}$

Table 4-2. Values of  $\nu_c$  and  $T_m^{g*}$

$\nu_c$	(Decalin)	0.0105
	(Toluene)	0.0148
	(Xylene)	0.0137
	(Tetralin)	0.0165
	( <i>n</i> -Hexadecane)	0.0319
	(Diphenylether)	0.0309
$T_m^{g*}$ (K)	(Decalin)	359.45
	(Toluene)	363.75
	(Xylene)	363.45
	(Tetralin)	366.25
	( <i>n</i> -Hexadecane)	380.15
	(Diphenylether)	385.25

## 4 結論

表 4-2 に示す溶媒を用いて調製した LHDPE ゲルの融点ならびに LHDPE のゲル中に存在するラメラ晶を SEM により観察した結果、次のことが明らかとなった：

1) 同一濃度で高いゲル融点を示す系になるにつれ、つまり、溶媒がより貧溶媒になるにつれ、LHDPE のゲル中に存在する円板状のラメラ晶の大きさは徐々に小さくなり、やがて円板状のラメラ晶は生成しなくなる。

2) 溶媒が貧溶媒になるにつれ、ゲル化最低濃度は高濃度側へシフトしていく。

## 文 献

- 1) 岡部 勝、三井和博、松田英臣、*高分子論文集*, **46**, 681(1989).
- 2) 松井進也、岡部 勝、*分析電子顕微鏡システム利用研究成果その IX*, **23**, 114(1998).
- 3) M.Okabe and A.Takahashi, *Polym.J.*, **30**, 883(1998).

## 第 5 章 酸化鉄コーティング単分散シリカ粒子の製造

木俣光正・辻川浩雄

### 1. 緒言

金属アルコキシドの加水分解法による単分散粒子に関する合成法では、得られる粒子の径は一般にサブミクロン程度である<sup>1,2)</sup>。さらに大きな粒子の合成には、一度合成した粒子を種（シード）として成長させる、いわゆるシード粒子成長法によってミクロンオーダーの粒子合成が可能となっている<sup>3,4)</sup>。また、このシリカ粒子をシードとしてその外側に他のセラミックス層が析出するようにした、いわば複合セラミックスの単分散粒子を調製することを検討した結果、チタニアコーティングシリカ粒子が合成され<sup>3)</sup>、これを窒化処理することにより単分散導電性粒子を作製することができた<sup>5)</sup>。

そこで、本研究では単分散シリカ微粒子をシードとして、チタニア以外の無機物である酸化鉄のコーティングを試みた。また得られた複合粒子を還元処理することでマグネタイトおよび金属鉄を含む磁性を有する単分散微粒子を製造することを目的とした。実験は混合溶媒を用い、主にその溶媒比が単分散性に及ぼす影響について調べた。本法で得られる磁性粒子は、粒径分布がシャープで球形であり、無機物であるため強度・硬度も高く、均一な酸化鉄層を生成できることから、例えば、外部から電場および磁場変化によりレオロジー特性が変化する電磁気粘性流体(EMR流体)等の分散粒子のモデルなど、様々な用途に利用可能であると思われる。

### 2. 実験

実験は、恒温水槽中に設けたテフロンシール式攪拌機、窒素導入管、冷却管を備えた300mlの4口フラスコを用い、すべて乾燥窒素雰囲気下で行った。まず、攪拌中の各分散溶媒にヒドロキシプロピルセルロース (HPC) を

加えて溶解後, シリカシード粒子を加えて約24時間攪拌後, これをシード溶液とした。なお, 実験で用いたシリカシード粒子は, シード粒子成長法を利用した金属アルコキシド法<sup>3,4)</sup>により作成した。次に鉄のアルコキシドであるトリ-n-ブトキシ鉄 (TNBI) を必要量丸底フラスコに取り, 1-オクタノール溶媒中60℃約2時間環流してTNBIを溶解した。TNBI溶液およびシード溶液を反応器に加え, 乾燥窒素雰囲気下25℃, 攪拌回転数350rpmで約10分間攪拌混合させた。反応は, 混合溶媒と水の混合液を添加することによって開始させた。約24時間後, 1-ブタノールを大量に加えることで反応をクエンチングさせた。溶液を遠心分離後, メタノールに分散させ, デカンテーションして50℃で加熱乾燥させた。複合粒子は走査型電子顕微鏡 (SEM) によりコーティング状態を調査すると共に, SEM写真から1サンプル当たり100個以上直接デジタルノギスで粒径を測定し, 累積個数分布からメディアン径を求め平均粒径とした。また, 複合粒子は管状炉を用い, 水素下500℃で3時間還元・結晶化させ, 粉末X線回折によってコーティング層の結晶構造を調べた。なお, 合成実験条件はTNBI:0.05mol/dm<sup>3</sup>, 水:0.1~0.5mol/dm<sup>3</sup>, HPC:0.5g/dm<sup>3</sup>, 溶媒:1-オクタノール/2-メチル-2-ブタノールまたは1-オクタノール/アセトニトリルで行い, 主に混合溶媒比および水濃度を変化させて実験した。

### 3. 結果および考察

1-オクタノールを含む全溶媒容積に対する水溶性溶媒 (2-メチル-2-ブタノールまたはアセトニトリル) の容積比を30, 40, 50, 57vol%と変化させ, さらに, シードシリカ粒子を分散する溶媒を1-オクタノール, 2-メチル-2-ブタノール, アセトニトリルのいずれかを用いて実験を試みた。Fig.5-1には, TNBI:0.05mol/dm<sup>3</sup>, 水:0.5mol/dm<sup>3</sup>の条件下, 混合溶媒比および混合溶媒を変化させたときに得られた粒子の代表的なSEM写真, 溶媒比, 平均粒径および酸化鉄の被覆厚みを示した。なお, 参考のためにシードとして用いた単分散シリカ粒子のSEM写真(a)も併せて示した。Fig.5-1(b)~(e)は, 1-オクタノール/2-メチル-2-ブタノール混合溶媒下で実験を行ったもので, (b), (c)はシードを1-オクタノールに分散, (d), (e)は2-メチル-2-ブタノールにシードを分散後反応器に加えたものである。まず, 溶媒比30%でシード分散液が異なる(b), (d)を比べると, 粒径はほとんど同じであり, 両者とも酸化鉄の微小粒子が観察された。特に水溶性溶媒の2-メチル-2-ブタノールにあらかじめシードを分散した(d)は, 生成した微小粒子がシリカ粒子表面に多く付着していることがわかる。また, さらに溶媒比を57%にして水溶性溶媒を増加させると, (c), (e)共に粒径が大きくなった。したがって, 水溶性溶媒量を増加させることにより, 酸化鉄が効率良くシード粒子にコーティングされると考えられる。一方, 1-オクタノール/アセトニトリル混合溶媒下で実験を行った(f), (g)の場合, 粒子表面は比較的滑らかであり, 酸化鉄は表面にほとんど析出していないと考えられる。また, 1-オクタノール/2-メチル-2-ブタノール混合溶媒の場合と異なり, 混合溶媒比を57%と高

くしても粒径は大きくならないことがわかった。これは, TNBIがアセトニトリル中でエマルジョンを形成してしまい, 粒子表面上に有効に析出できなかったものと思われる<sup>6)</sup>。したがって, 1-オクタノール/アセトニトリル混合溶媒下でのコーティングは困難であると考えられる。

Fig.5-2には還元処理した複合粒子の粉末X線回折パターンを示す。なお, F9816およびF9819はそれぞれ1-オクタノール/2-メチル-2-ブタノール混合溶媒を用い, 前者が溶媒比30%, 水:0.1mol/dm<sup>3</sup>, 後者は溶媒比50%, 水:0.3mol/dm<sup>3</sup>で合成した粒子を還元処理したものである。図よりFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のピークも観察されるが, F9805を除き, Feのピーク強度の方が大きく, 500℃水素下で還元処理をすると金属鉄にまで還元されてしまうことがわかった。また, この回折パターンから, いずれも磁性を持つことが考えられ, 磁性粒子の製造が可能であることが確認された。

### 4. 結言

酸化鉄コーティング単分散シリカ粒子の合成実験を行い, 以下の知見を得た。

- 1) 1-オクタノール/2-メチル-2-ブタノール混合溶媒を用い, 水溶性溶媒2-メチル-2-ブタノールの溶媒比を増加させることにより, 効率よく酸化鉄がコーティングできる。
- 2) 複合粒子を水素下で還元処理することにより, 磁性粒子の製造が可能である。

### 参考文献

- 1) W. Stöber and A. Fink, *J. Colloid Interface Sci.*, 26, 62 (1968)
- 2) T. Shimohira and H. Ishijima, *Nihon Kagaku Kaishi*, 9, 1503(1981)
- 3) M. Hasegawa, M. Kimata, S. Ishibashi and Y. Kanda, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 21, 879(1995)
- 4) M. Kimata, M. Koizumi and M. Hasegawa, *ibid.*, 22, 1366(1996)
- 5) M. Kimata, H. Kashiwaya and M. Hasegawa, *ibid.*, 24, 660(1998)
- 6) T. Ogihara, T. Yanagawa, N. Ogata and K. Yoshida, *J. Ceram. Soc. Japan*, 101, 315(1993)

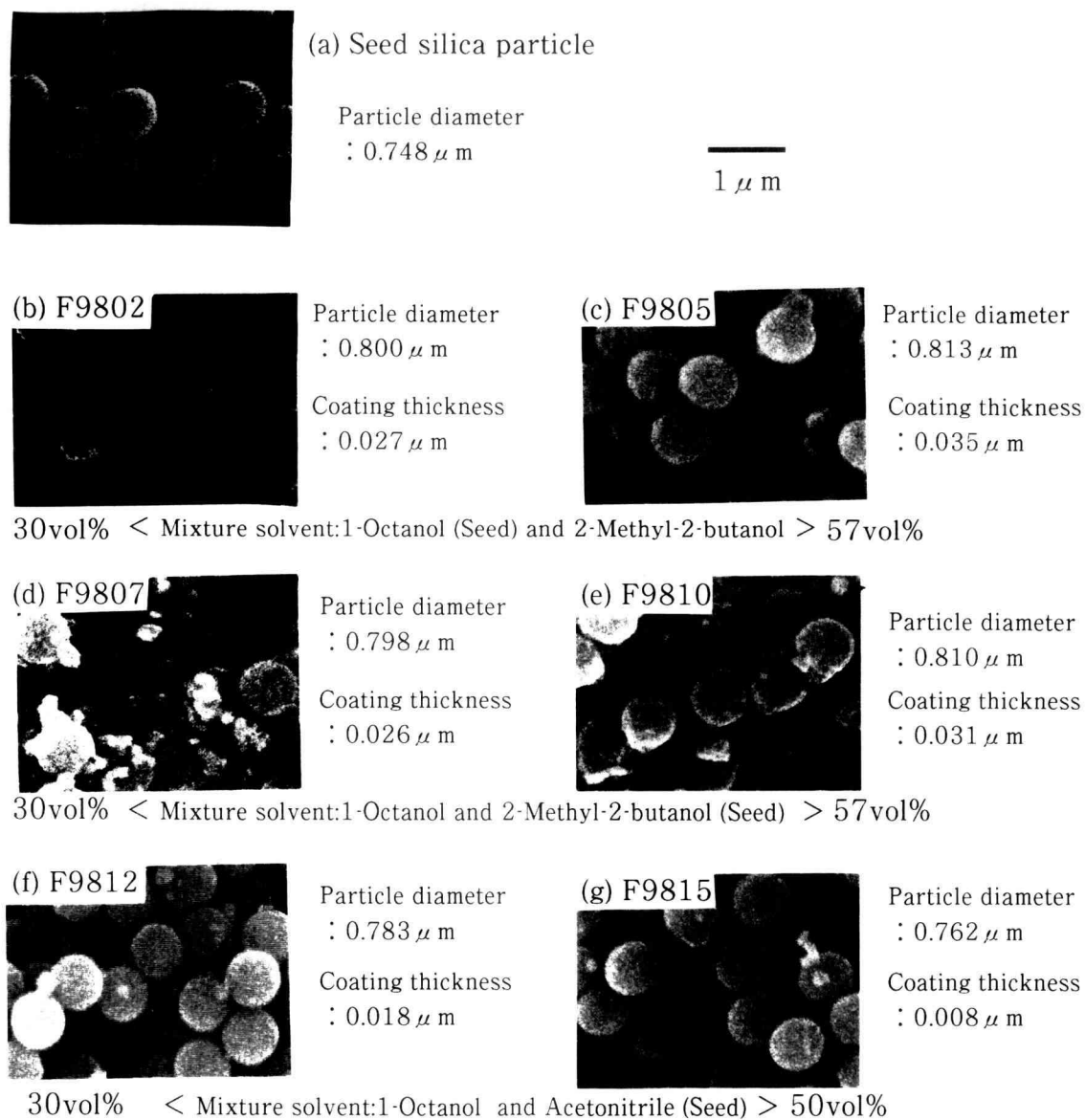


Fig.5-1 SEM photographs of silica-iron oxide composite particles

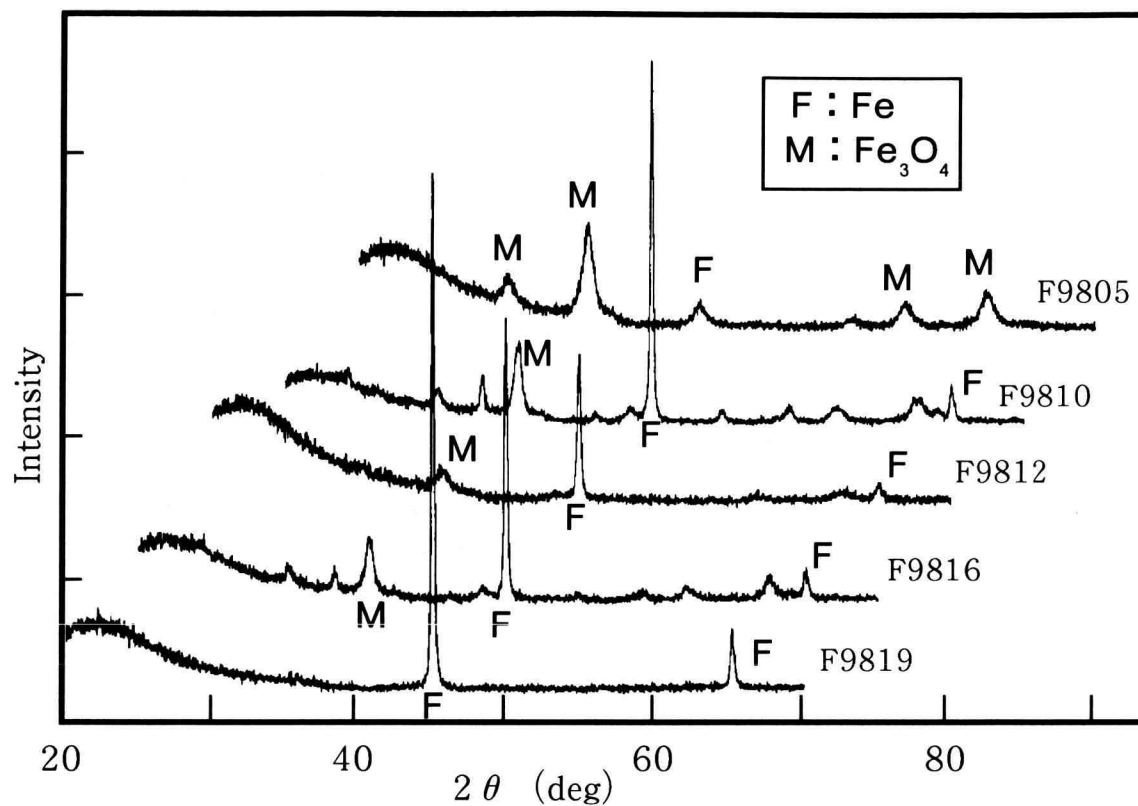


Fig.5-2 Powder X-ray diffraction patterns of silica-iron oxide composite particles reduced at 500°C for 3h.



## 第6章 能登産珪化木の分析

応用化学科  
竹本 稔・井川博行

### 1. はじめに

珪化木は樹木が土中に埋もれ、長い年月をかけて化石化したものである。化石を分析することで生物の生態だけでなく生存していたときの環境を知ることができる。今回、石川県能登半島にて産出した珪化木を入手したのでこれを分析し、その結果と能登半島の地質との関係を調べた。

### 2. 実験方法

本間輝武氏（本学応用化学科、前教授）より提供頂いた、珪化木（石川県鳳至郡能都町宇出津にて産出：能登半島北東部）を試料とした。走査型電子顕微鏡（JXA-840A、日本電子）を用いて試料表面の観察および化学組成を分析した。適当な大きさに試料を破断後、エタノール中で超音波洗浄し、真鍮製円筒型試料台にカーボン両面テープ（日新 EM）で固定して、観察用試料とした。また、粉末 X 線回折計（RINT2500VHF、リガク）を用いて、試料の結晶相を同定した。

### 3. 実験結果

Figure 6-1 に繊維に垂直方向に破断した試料の、典型的な表面形態を示す。幅 10~20 $\mu\text{m}$  程度の縦横に走る組織と、それに囲まれる 50 $\mu\text{m}$  程度の大きさの組織が観察される。後者（以下組織 B）は細胞に由来する部分で、前者（以下組織 A）は細胞壁に由来する部分であると推測される。組織 A の部分を拡大すると Figure 6-2 に示すように、細胞壁の垂直方向に柱状の微細組織が成長し、それが配列することによって組織 A を形成している様子が観察される。

EDX による元素分析の結果、試料中には Si、Fe および S が検出された。分析結果を Table 6-1 に示す。細胞壁に由来すると推測される組織 A ではほとんど Si しか検出されず、わずかに Fe および S が検出された。一方、細胞部に由来すると推測される組織 B では、逆に検出される Si は僅かで、Fe および S が多く検出された。そして、Fe と S の組成比は概算で 1:1.9 であった。この比は試料全域を分析対象としたときは 1:1.7 であった。

Figure 6-3(a) に粉末 X 線回折測定の結果を示す。これから  $\text{SiO}_2$  および  $\text{FeS}_2$  が同定された。つまり、EDX 測定で検出された Si は  $\text{SiO}_2$  として試料中に存在すること、そして検出された Fe と S の組成比が妥当なものであることが確認された。参考のため、Fig. 6-3(b) および (c) にそれぞれ市販の水晶 ( $\text{SiO}_2$ ) およびパイライト (黄鉄鉱、 $\text{FeS}_2$ ) の粉末 X 線回折測定の結果を示す。珪化木の回折図形 (Fig. 6-3(a)) がこれら二つの物質の回折図形から成っていることが良く分かる。

Table 6-1 Chemical composition of petrified wood determined by EDX study. Regions A and B (see text) originate from cell wall and cell, respectively.

Region	Chemical composition (atom%)		
	Si	Fe	S
A	97.01	1.42	1.57
B	4.57	33.05	62.37
Total	21.68	29.00	49.32

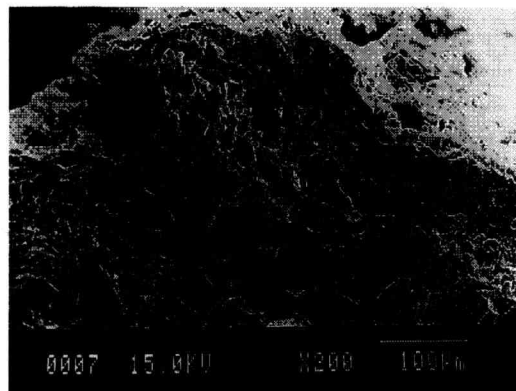


Figure 6-1 SEM photograph of cross-sectioned petrified wood.

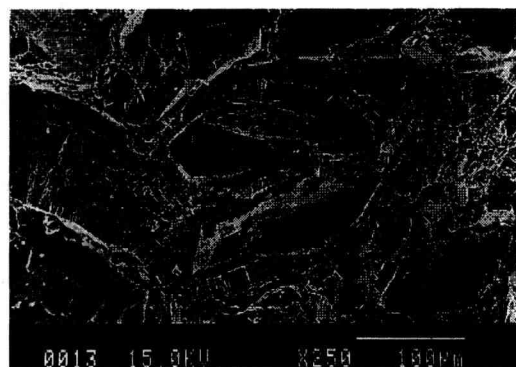


Figure 6-2 SEM photograph of microstructure of texture A (see text).

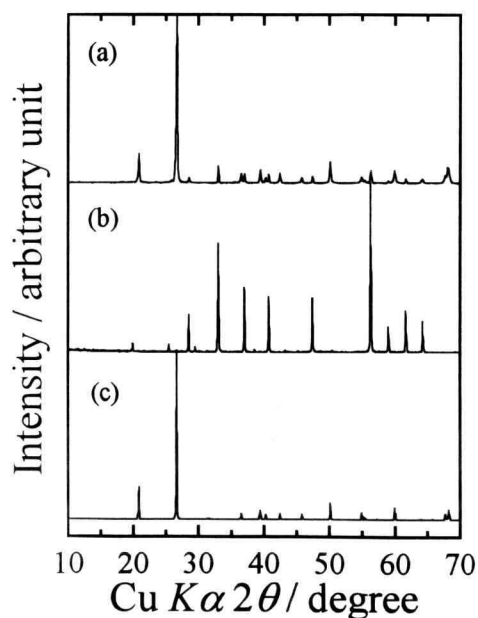


Figure 6-3 X-ray diffraction patterns of (a) petrified wood, (b) quartz ( $\text{SiO}_2$ ) and (c) pyrite ( $\text{FeS}_2$ ).

#### 4. 考察

珪化木は水中に溶解した珪酸分が樹木組織に浸透し、組織を構成する成分と置換することによって化石化すると考えられている。火山灰中に含まれる珪酸の割合は一般に多く、そのため、珪化木は凝灰岩中から産出することが多い。また、パイライトは火成岩中にしばしば含まれる[1]。しかし、微生物の蛋白質が分解する際硫化水素を生成し、それと土中の還元状態の鉄とが反応して生成することがある。本研究で分析した珪化木が産出した能登半島北東部は主にデイサイト質の火砕岩を含む柳田累層（中新世前期に形成）や粟蔵凝灰岩層（同中期に形成）があり[2]、珪化木が生成する条件は揃っている。また、他に珪藻質泥岩からなる飯田層（中新世中期に形成）や飯塚珪藻泥岩層（中新世中期から後期にかけて形成）がある[2]。これらの地層が形成される際、微生物分解に伴うパイライト生成が樹木中で起こり、当珪化木特有の組成と組織を構成しているものと推測される。

#### 謝辞

粉末 X 線回折測定にあたっては、本学学部生、鈴木由紀夫君、内田玄平君、丹野智修君に協力を頂いた。

#### 参考文献

- [1]都城秋穂、久城育夫、岩石学Ⅰ 偏光顕微鏡と造岩鉱物、共立出版 (1972).
- [2]日本の地質「中部地方Ⅱ」編集委員会、日本の地質5 中部地方Ⅱ、共立出版 (1988).