

3 大材料におけるキンク変形帯の微視的構造

江草大佑^{*} 戸木田雅利^{**} 阿部英司^{*,***}

1. はじめに

一般に構造材料設計においては、多結晶材料の連続かつ安定な塑性変形のため「結晶構造には独立な5つのすべり系が必要」とするフォン・ミーゼス条件が金科玉条となる。新学術領域研究「ミルフィーユ構造の材料科学」⁽¹⁾では、あえて容易すべり系が限定される「微視的な硬質層・軟質層による層状構造」を創製し、キンク変形を効果的に誘発することで、従来にない新しい概念での材料高強度化を目指している。

キンク変形は、六方晶系(hcp)金属である亜鉛やカドミウム単結晶の容易すべり面(稠密面)に対して平行に圧縮応力を与え、転位運動を抑制した際に発現する変形形態として1942年 Orowan により報告された⁽²⁾。巨視的には座屈の様相を呈し、微視的には双晶に類似の結晶回転を生じている。これらの特徴は、強度劣化の原因とされることはあっても、材料強化に寄与し得るとは考え難い。その発見から半世紀以上を経て、キンク変形が注目されるきっかけとなったのは、長周期積層規則(LPSO)型 Mg 合金のキンク変形帯導入による顕著な高強度化である⁽³⁾⁽⁴⁾。hcp-Mg の積層多形を基本格子とする LPSO 構造は結晶異方性が大きく、その多結晶材の高温押出加工中に容易にキンク変形が進行する。キンク変形帯を高密度に導入することによって初めて強度発現する「キンク強化現象」は、全く予想外の発見であった。その後の研究により、キンク変形を誘発するために LPSO 構造が必須ではないことも明らかとなっている。例えば、元素添加量を抑えた希薄 LPSO 型 Mg 合金系では、LPSO 構造ユニ

ットである元素濃化積層欠陥(SESF)が hcp-Mg マトリクス中に無秩序かつ疎に配列する組織が生成し、それらもキンク変形を通して高強度が発現する。この事実から、LPSO 構造を内包する「硬質層・軟質層よりなるミルフィーユ構造群(MFS)」を上位概念として、現在の展開へとつながった。

キンクが材料強化に有効である、との視点に立つと、Mg 合金以外にも鉄鋼材料、Ti 合金や Al 合金にも類似の変形帯がしばしば見受けられる事に気づく。さらに、キンク変形・キンク形態はセラミックス⁽⁵⁾、高分子材料⁽⁶⁾、炭素繊維⁽⁷⁾、液晶⁽⁸⁾といった多様な物質・材料においても報告されている。これら様々な材料におけるキンク強化発現の可能性については、現在研究が進行中である。本稿では、三大材料である金属・セラミックス・高分子の例として、それぞれ Mg 合金・MAX セラミックス相・液晶性ブロック共重合体に形成されたキンク変形組織の微視的構造の特徴について紹介する。

2. キンク変形における課題

双晶と同様の格子回転型の変形であるにもかかわらず、なぜキンクがマイクロな破壊起点を与えず、材料強化に有効となり得るのであろうか。その解明へ向けて、キンクの微視的構造の解析を進めている。ここでは、キンク変形の本質的課題と、既存のモデルについて簡単に触れておきたい。

hcp 金属のキンク変形で生成した急峻な界面(キンク界面)の形成機構として、結晶内に逆向きの符号を有する転位対(dipole)の生成・再配列によりキンク界面の形成を説明する

* 東京大学大学院工学系研究科；1)助教 2)教授(〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

** 東京工業大学物質理工学院；教授

*** 物質・材料研究機構 構造材料研究拠点；チームリーダー

Kink Microstructure in Alloys, Ceramics, and Polymers; Daisuke Egusa*, Masatoshi Tokita** and Eiji Abe***(*Graduate School of Engineering, University of Tokyo, Tokyo. **School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Tokyo. ***Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science, Tsukuba)

Keywords: kink, mille-feuille structure, magnesium alloys, MAX phase, block copolymers, lamellae, electron microscopy, small-angle x-ray scattering

2022年6月23日受理[doi:10.2320/materia.61.550]

Hess-Barrett モデル⁽⁹⁾が知られている。このモデルでは、典型的にはポリゴニゼーション等による乱れを多数含む界面となることが予測される。この予測特徴は、Mg 合金中に観察される原子レベルで平滑なキंक界面構造とは一致しない。一方、双晶は一般に急峻な界面を生成する。例えば hcp 構造における双晶変形では、幾何学的には双晶界面の取り得る構造は無数に考えられるが、実際にはせん断量およびシャフリング量が少ない構造が優先的に選択され、母相と双晶領域は特定の格子対応のみが許されることになる。これは、キंक変形が連続的な結晶回転変形を許容する特徴とは相容れない。キंक界面は、転位変形・双晶変形の一見相反する特徴を同時に有しており、これを矛盾無く説明する変形機構は明らかとなっていない。

我々は、キंक変形の微視的理解のためには回位 (disclination) が鍵であると考えている。回位は、転位と同様に連続体の変形を表現する線状欠陥の一つであり、古くから Volterra の円筒モデルにより示されている⁽¹⁰⁾。転位がせん断変形に対応する一方、回位は回転変形に対応する変形素子となりうる。回位を用いれば、結晶回転をベースとするキंक変形領域の表現自体は見通しがよくなるであろう。しかしながら、回位導入に伴う体積変化は(転位のそれと比較して)一般に非常に大きく、変形領域のサイズに依存した大きな弾性エネルギーを生じてしまう⁽¹¹⁾。実際、結晶性材料における回位の存在は微粒子⁽¹²⁾、強加工材料⁽¹³⁾、二次元材料⁽¹⁴⁾など、回位形成に伴うエネルギーの増大を自由表面や界面等で緩和しうる系での報告に留まっている。バルク体でのキंक界面近傍における回位の有無、およびそのキंक変形中のダイナミクスが明らかとなれば、上述の転位変形、双晶変形とも異なる、新しい回位変形のモデル構築が期待される。

3. 金属材料：Mg 合金におけるキंक組織・構造

本節ではミルフィーユ構造を有する Mg 合金の事例として、LPSO 型 Mg 合金、および近年進展が著しい MFS 型 Mg 合金での解析結果を紹介する。図 1 に LPSO 型・MFS 型 Mg 合金より取得した高角環状暗視野 (HAADF)-走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 像を示す。LPSO 相は hcp 構造の 2H 積層 (ABAB...) に対して、Intrinsic II 型に相当する積層欠陥 (ABCA) を周期的に導入した積層秩序を持つ。また、STEM 像のコントラストから確認できるように、積層欠陥部に添加元素が選択的に濃化した化学秩序を有しており、積層秩序と化学秩序が同期したシンクロ型 LPSO 構造と名付けられている⁽¹⁵⁾。一方で、MFS 型 Mg 合金では、LPSO 型合金に含まれる添加元素濃化積層欠陥 (SESF) が積層方向にランダムに分布した構造として理解されている⁽¹⁶⁾。いずれの Mg 合金においても、軟質層に相当する Mg 層に対して、硬質層として振る舞う SESF が導入された積層構造を有しており、その構造異方性に起因してキंक変形が発現すると考えられている。

高温押出加工によりキंक組織を導入した LPSO 型・

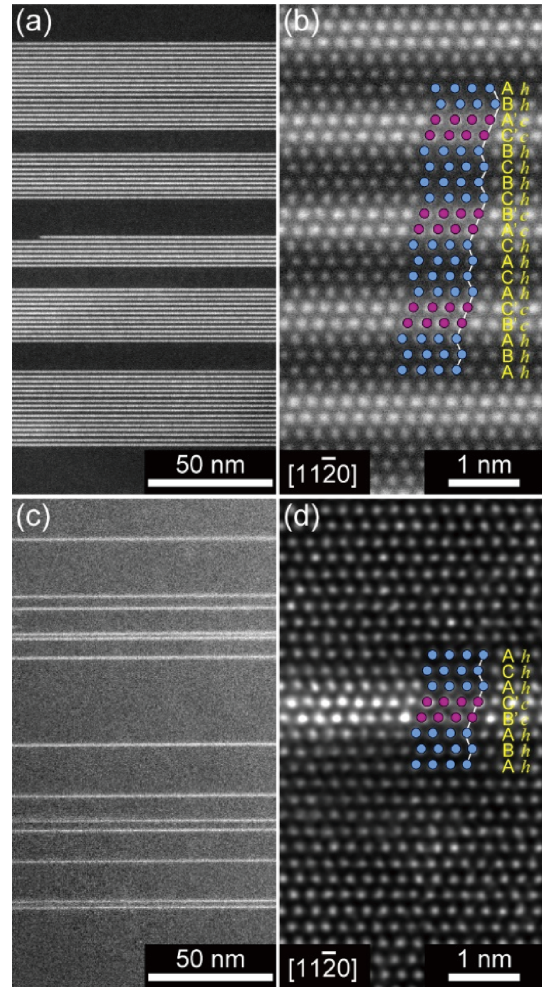


図 1 (a), (b) LPSO 型 Mg 合金および (c), (d) MFS 型 Mg 合金より取得した HAADF-STEM 像。各合金組成は以下の通り、LPSO 型：Mg₉₇Zn₁Y₂ (at%)、MFS 型：Mg₉₇Zn₁Gd₂ (at%)。(オンラインカラー)

MFS 型 Mg 合金に対して透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により変形組織を解析した⁽¹⁷⁾。図 2(a) に示す TEM 像より、LPSO 型 Mg 合金は LPSO 相および α -Mg 相の 2 相から構成されており、点線で示す LPSO 相の形態から結晶の折れ曲がり、すなわちキंक界面が導入されていることが確認できる。界面近傍より取得した電子回折図形より、キंक界面での回転角度は数度~数十度までの多様な値を取っており、いわゆる双晶界面などとは異なる特徴を示している。キंक界面近傍の領域において、hcp 構造の底面方向に対応する二波励起条件で取得した TEM 像 (図 2(b)) を見ると、底面方向の成分を有する転位 (a 転位, $b=1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$) がキंक界面に沿って配列している。この転位は H-B モデルで示されている結晶回転を埋め合わせるために導入された幾何学的に必要な転位 (GN 転位) に相当すると考えられる。

続いて、MFS 型 Mg 合金の場合については、図 2(c) に示す TEM 像より、ほぼ α -Mg 相のみから組織が構成されており、局所的に SESF に相当する底面方向に伸長した線状のコントラストが確認できる。SESF の方位変化から、矢頭

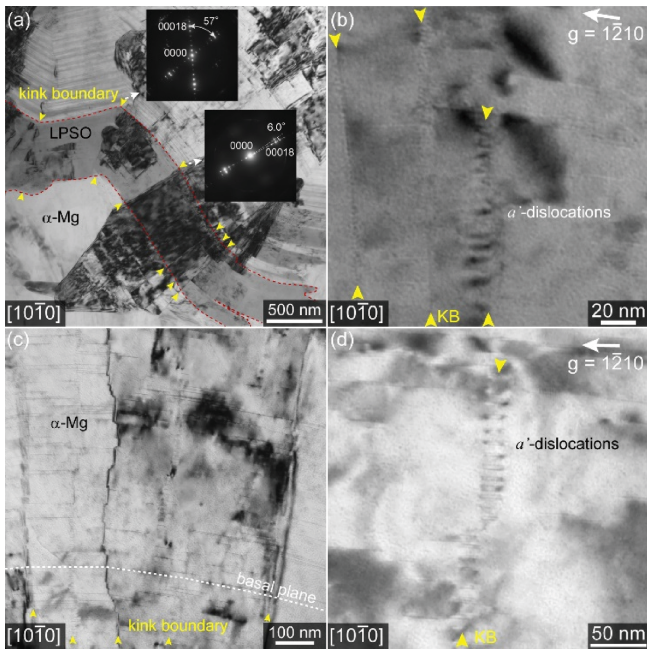


図2 (a), (b)LPSO型Mg合金および(c), (d)MFS型Mg合金 押出材より取得したTEM明視野像。押出条件は以下の通り, 押出温度: 350°C, 押出比: 10, ラム速度: 2.5 mm/s. (b)は文献⁽¹⁷⁾から許諾を得て一部改変して転載。(オンラインカラー)

で示す部分で数度程度の結晶回転が起きており, キング界面が導入されていることが確認できる. LPSO型Mg合金と同様に二波励起条件で取得したTEM像(図2(d))より, キング界面に沿ってa転位が配列している様子が観察される. 興味深いことに, 上記の転位に由来するコントラストは底面方向にやや分裂しているとともに, その間の領域ではSESFに類似した線状のコントラストが確認できる.

キング界面近傍に存在する欠陥構造の詳細について, HAADF-STEM観察により解析した. LPSO型Mg合金の場合, 図3(a)に示されるようにキング界面に沿ってSTEM像強度が低下した領域が配列している. 当該領域を拡大したSTEM像(図3(b))より, 像強度が低下した領域はLPSO構造中のSESF上に存在することが分かる. 図中に示すバーガース回路から, この領域に原子余剰面が導入されていること, すなわちTEM観察で確認されたa転位がSESF上に存在していることが確認できる. 加えて, 転位部分では積層が局所的にfccからhcpに変化しており, 積層変化に起因して添加元素濃度が低下したと考えられる. 上記結果から, キング界面上に存在する転位は図3(c)の模式図で示すように, SESF上でShockley部分転位に拡張したa転位であり, 拡張に伴う積層変化(fcc→hcp)によってナノスケールのhcp-Mg領域を導入した構造に相当している.

一方で, MFS型Mg合金の場合には図3(d)に見られるように, キング界面に沿ってSTEM像強度が上昇した領域が配列している. 図3(e)に示す拡大像より, 当該領域はキング界面上のa転位に対応しており, Shockley部分転位への

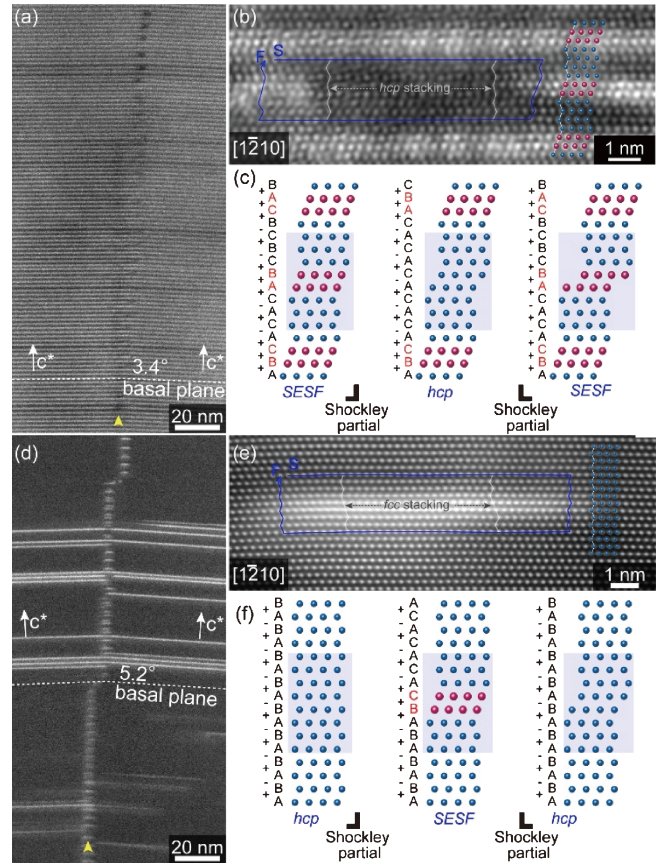


図3 (a), (b)LPSO型Mg合金および(c), (d)MFS型Mg合金 押出材のキング界面近傍HAADF-STEM像。(オンラインカラー)

拡張に伴う積層変化(hcp→fcc)によって, LPSO型の場合とは反対に添加元素濃度が上昇したと考えられる. 図3(f)に示す模式図の通り, MFS型Mg合金におけるキング界面上の転位はナノスケールのSESFを導入した構造として理解できる⁽¹⁸⁾.

LPSO型・MFS型Mg合金に形成されたキング界面の構造は, a転位を伴うナノスケールのhcp-Mg構造もしくはSESF構造の導入として理解できる. 特にLPSO型Mg合金において硬質層に相当するSESF上に転位が存在することは興味深い結果である. 観察された転位構造から, 高温下でのキング界面の形成においては, H-Bモデル⁽⁹⁾にて想定される底面転位の運動に加えて, 溶質元素の拡散や転位の上昇運動といった, 熱活性化過程を含む構造変化が起きていることが示唆される. この考察は, 室温下で加工を施したLPSO型Mg合金では異なる偏析挙動を示すキング界面が形成されていることとも対応する⁽¹⁹⁾. また, 近年の調査では, キング変形後の試料に対して熱処理を施した場合に, 非底面方向の成分を含む転位構造の導入によるキング界面構造の緩和が示唆されており, キング変形組織の安定性に強く影響を及ぼすと考えられる. 今後, 加工条件の異なるキング界面構造の解析および, キング変形過程の動的観察等により, キング界面の構造を支配する微細構造因子および力学特性への影響が検討されることと期待される.

4. セラミックス材料：MAX相におけるキンク組織・構造

MAX相とは Ti_3SiC_2 に代表されるようにM：遷移金属元素，A：Al, Si, Ga, Geなど，X：CまたはNの組合せからなる三元系化合物であり，セラミックス材料および金属材料のいずれにも類する特異な特性を有する材料として注目されている．MAX相の結晶構造の特徴として，結合様式の異なる層により構成される積層構造を取ることが知られている．例えば Ti_3SiC_2 の場合，TiおよびCにより構成される共有結合性の強い硬質層とSi元素からなる金属結合性を示す軟質層から構成されており，一種のミルフィーユ構造であるとみなすことができる．MAX相の詳細については下記文献を参照されたい⁽²⁰⁾．

MAX相は高温下での優れた耐酸化性といったセラミックスに特有の特徴を示す一方で，高い電気伝導率といった金属に類似の特徴も示す．特に，配向制御したMAX相では，一般的なセラミックス材料では困難な室温下での塑性変形が可能である⁽⁵⁾．この塑性変形能については，キンク変形が変形素子として寄与していることが示唆されている．

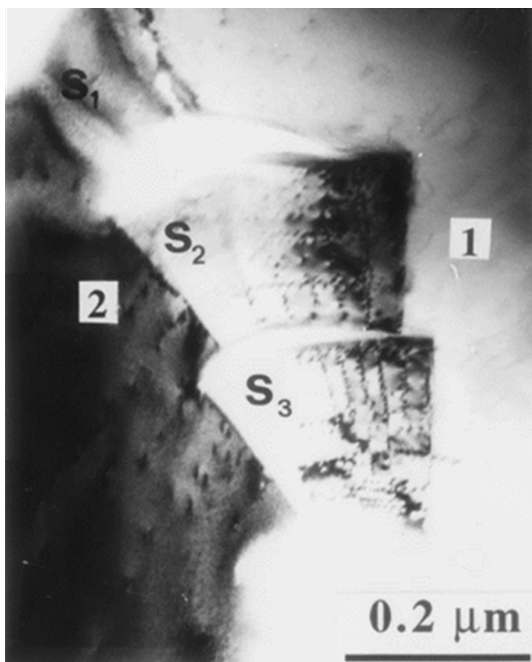


図4 (上段) Ti_3SiC_2 室温圧縮材 TEM 明視野像および(下段)変形領域の模式図．文献⁽⁵⁾から許諾を得て一部改変して転載．

図4に室温変形後の Ti_3SiC_2 より取得したTEM明視野像⁽⁵⁾を示す．Mg合金の場合と同様に，結晶回転を伴うキンク界面が複数導入されており，像コントラストよりキンク界面に転位が配列していると推定される．MAX相におけるキンク組織の特徴として，キンク界面が導入された領域近傍において，微小な層間剥離(デラミネーション)を伴うことが挙げられる．このような空隙の形成はTEM観察等の薄膜試料に特有の現象ではなくバルク状態でも確認されている．

MAX相におけるキンク組織・構造の詳細については，近年岸田らによる精力的な研究成果が報告されている⁽²¹⁾．キンク界面の微細構造について，HAADF-STEM観察による解析結果を図5(a)に示す．パーガース解析により，界面上に存在する欠陥は稠密構造における底面a転位と同定され，硬質層(Ti-C)と軟質層(Si)の境界に存在することがわかる．また，上記転位は1nm程度の幅でわずかに拡張しているが，当該領域における元素偏析等は確認されない．図5(b)に示す，より回転角度の大きい，すなわちGN転位密度の高いキンク界面における転位分布についても，転位の存在する原子層および拡張幅はほぼ一定であることが確認できる．

MAX相で観察されるキンク界面構造はH-Bモデルの描像とおおよそ一致している．ただし，H-Bモデルのみでは，MAX相のキンク変形に伴うデラミネーションの導入については説明が困難である．そこで，H-Bモデルの拡張として，Strohにより提案されているモデル⁽²²⁾に基づくキンク界面の分布による組織変化を考える．キンク界面が結晶粒などの変形体内部で連続的に分布している場合(図6(a))，H-Bモデルで表されるようにGN転位列として表現することができる．しかし，キンク界面が不連続に分布する場合には，結晶回転量の不連続に起因して，空隙の形成(図6(b))もしくは，非底面方向のせん断を担う欠陥の導入による緩和が必要となる．それぞれの組織は，MAX相におけるデラミネーションの形成および，Mg合金におけるc成分を含む転位構造の導入，に対応している．

一般に構造材料において空隙の形成は破壊起点として働くため，図6(b)に示すような緩和形態は変形素子として働くことは困難であると捉えられている．Barsoumらによると⁽²³⁾，MAX相ではキンク界面を形成した領域ではデラミネーションも同時に導入される．デラミネーションを含む領域では，周囲の拘束を受けないことに起因して結晶回転に相

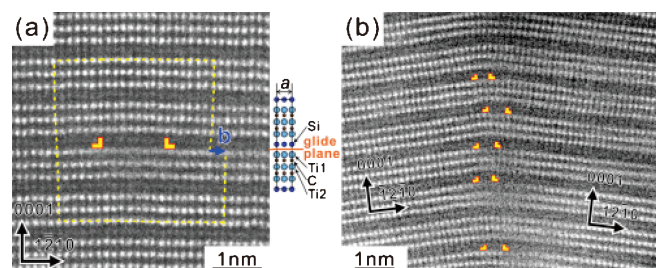


図5 室温圧縮を施した Ti_3SiC_2 キンク界面近傍 HAADF-STEM 像．文献⁽²¹⁾から許諾を得て転載．(オンラインカラー)

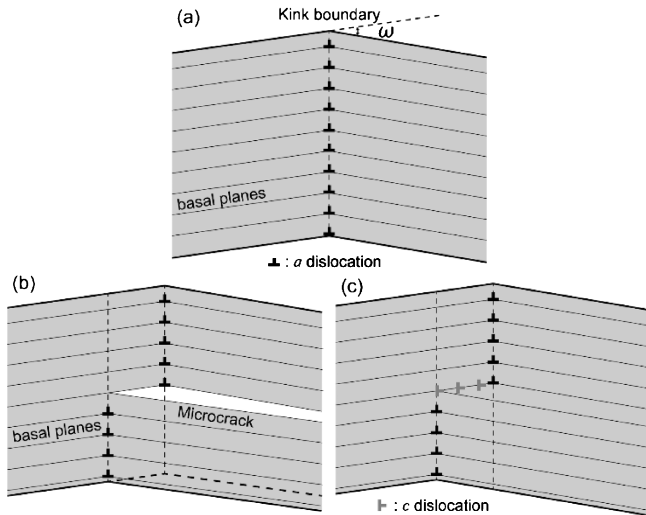


図6 キンク界面分布による組織変化模式図。

当する弾性変形(バックリング)が誘起され、キンク界面の形成がより促進される。結果として、外部応力はバックリングおよびキンク界面の形成による緩和に用いられることとなり、空隙の拡大には寄与せず、塑性変形が進展する、とされている。このような塑性変形に寄与する非底面方向のせん断もしくは空隙については、層状構造物質特有の変形素子: Ripplcation として提唱されている⁽²³⁾。

5. 高分子材料: 液晶性ブロック共重合体におけるキンク組織・構造

(1) 高分子材料はミルフィーユ構造の宝庫

高分子材料には硬質層と軟質層が交互に積層したミルフィーユ構造が多くみられる⁽²⁴⁾。ポリエチレン(PE)もその1つである。PEは薄板(ラメラ)状の結晶と非晶が10 nmスケールで交互に積み重なった積層構造を形成する。ラメラ状結晶の融点はラメラ厚に依存して130~140°Cの範囲にある一方、非晶が柔らかくなるガラス転移温度(T_g)は-30°Cである。したがってPEは室温で結晶が硬質層、非晶が軟質層のミルフィーユ材料になっている。PEをはじめとする結晶性高分子は、ラメラ状の結晶と非晶が交互に積層した形態を形成する。結晶の融点が100°C以上である一方、非晶の T_g が室温よりも十分低ければ、室温でミルフィーユ構造を形成する。

ミルフィーユ構造を形成するもう1つの高分子材料群として2種の高分子鎖A, Bが共有結合したブロック共重合体がある。一般に高分子どうしは混ざりにくく(仲が悪く)、2種の高分子が結合しているブロック共重合体は分子鎖の大きさ(10 nm)スケールでマイクロ相分離する。相分離形態は2種の高分子の分子量比(厳密には体積比)に依存し、分子量比が1:1程度であるとラメラ状にマイクロ相分離する。例えば、ポリスチレン(PS, ガラス転移温度 $T_g = 100^\circ\text{C}$)とポリブタジエン(PB, $T_g = -100^\circ\text{C}$)からなるブロック共重合体を、

分子量比を制御して合成し、ラメラ状マイクロ相分離させれば、室温でPSはガラス状態の硬質層(弾性率は 10^9 Pa), PBはゴム状態の軟質層(同 10^6 Pa)を形成し、ミルフィーユ構造ができる。

ミルフィーユの積層方向が全体にわたって一方向に揃った単一ドメイン試料を用いると、試料を変形したときの構造変形(キンク形成)や応力応答が明確に捉えられる。本節では、容易に単一ドメイン試料が調製できる液晶ブロック共重合体での研究例を紹介する。液晶ブロック共重合体は構成ブロックの1つを液晶性高分子とした共重合体である。

(2) 液晶ブロック共重合体が形成するミルフィーユ構造

液晶ブロック共重合体 B5- x -EMA- y は、液晶性ポリエステル BB-5(3-Me)の両端にポリ(エチルメタクリレート)(PEMA)が結合した ABA 型ブロック共重合体である(図7(a))^{(25)~(30)}。ここで x は BB-5(3-Me)の分子量(kg mol^{-1}), y は PEMA の体積分率(%)である。BB-5(3-Me)はベンゼン環2つが連結したビフェニルと柔軟なアルキル鎖がエステル結合を介して交互に連結されたポリエステル(高分子)である。液晶性高分子には剛直棒状の液晶構造を形成するメソゲンが含まれる。BB-5(3-Me)はメソゲンであるビフェニルが一方向に並ぶ(配向する)とともに、層状に凝集してスメクチック(Sm)液晶構造を形成する⁽³¹⁾。分子鎖中にあるメソゲンが配向することでそれらを連結するスペーサーは伸びた形態をとる。このSm液晶は結晶化せず、 $T_g = 35^\circ\text{C}$ でガラス転移、 150°C で液体に相転移する。一方、PEMAは非晶性で、 T_g は 70°C である。BB-5(3-Me)のSm層法線方向のヤング率 E は27 MPa, PEMAの E は1.4 MPa(100°C, 周波数1 Hzの動的粘弾性測定)であり、この液晶ブロック共重合体がラメラ状マイクロ相分離すると、100°Cでは液晶ブロックが硬質層、PEMAブロックが軟質層のミルフィーユ構造となる。

B5- x -EMA- y は y が20~50の幅広い組成範囲でラメラ状

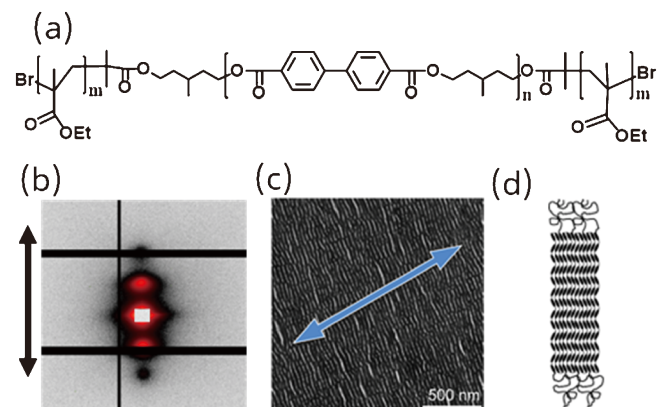


図7 B5- x -EMA- y の(a)化学構造式, B5-29-EMA-22フィルム試料の(b)SAXS像, (c)TEM像と(d)構造モデル。(b), (c)の矢印は延伸方向。(d)の黒い楕円体はメソゲンを示している。文献⁽³⁰⁾から許諾を得て一部改変して転載。(オンラインカラー)

マイクロ相分離する⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾. B5-29-EMA-22を溶媒に溶かした溶液をシャーレに入れ、ゆっくりと溶媒を蒸発させてフィルムを調製する. そのフィルムを160°Cで延伸, BB-5(3-Me)が液晶状態になる100°Cで熱処理して試料を調製した. 小角X線散乱(SAXS)像とTEM像から, フィルム試料内でラメラが延伸方向に積層していることが確認できる(図7(b), (c)). また, 広角X線散乱でBB-5(3-Me)のメソゲンが凝集したSm層がラメラに平行に積層していることがわかる. 以上からフィルム試料内での分子の凝集構造は図7(d)のように描くことができる. 液晶ブロック共重合体を用いることで溶融物を延伸, 熱処理するだけで, ラメラ構造が延伸方向に積層した単一ドメイン・ラメラ構造のフィルム試料が調製できる. 熱処理中, 延伸で付与された液晶セグメントの配向は維持される一方, 非晶成分は移動してマイクロ相分離構造が再配向, 試料内で一様となって単一ドメインが形成される⁽²⁶⁾.

(3) 伸長変形によるキンク形成と応力応答

B5-29-EMA-22フィルム試料を100°Cに昇温すると, BB-5(3-Me)からなる硬質層とPEMAからなる軟質層が一方方向に積層した単一ドメイン・ミルフィーユとなる. フィルム試料を100°Cで積層方向に延伸しながら, ミルフィーユ構造の変形を放射光SAXSで観察した(図8(a)-(e)). 延伸比 λ の増加に伴い, SAXS像は次のように変化した: 反射の数と強度が増加し(図8(b)), 反射が方位角方向に広がったのち(図8(c)), 4点にスプリットした(図8(d), (e)). 所定の λ に延伸後, 25°Cに急冷した試料のTEM像(図8(f)-(h))から, X線反射の方位角方向への広がり, 4点スプリットが, それぞれミルフィーユ層の波うちと折れ曲がり(キンク)に対応することが分かる⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾.

ミルフィーユ構造の間隔 d と傾き角 θ_{LAM} をSAXS像から

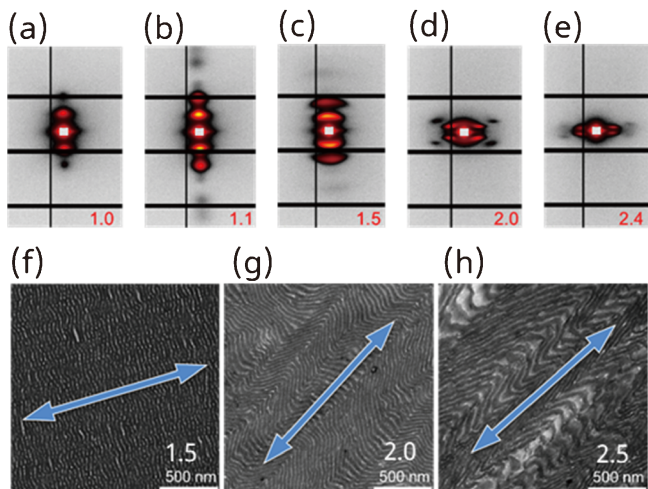


図8 B5-29-EMA-22フィルム試料の(a)-(e)SAXS像(伸長方向は上下)および(f)-(h)TEM像(矢印は伸長方向, スケールバー: 500 nm). 各パネルの右下の数字は延伸比 λ の値. 文献⁽³⁰⁾から許諾を得て一部改変して転載. (オンラインカラー)

決定し, λ に対してプロットした(図9). $\lambda=1.0$ (未延伸)でも θ_{LAM} が20°であるのは構造の揺らぎによる. $\lambda < 1.7$ で θ_{LAM} は25°までの増加にとどまる一方, d は31 nmから44 nmに増加する. $\lambda > 1.7$ では, θ_{LAM} は60°に急増(SAXSは4点スポット像に変化)したのち80°に漸近する. 一方, 増加した d は減少し, $\lambda=2.8$ で $\lambda=1.0$ での値に回復する. SAXS像と同時測定した応力-延伸比(σ - λ)曲線(図10)で, 公称応力 σ は弾性領域を経て $\lambda=1.15$ で最大値0.95 MPaをとり, その後 λ が1.6から3に至るまで一定値0.75 MPaをとる平坦領域を示す. 以上から, 弾性領域はラメラ間隔の拡大に, σ が最大値から一定値に減少する領域はミルフィーユ構造の波うち, 平坦領域はミルフィーユ構造の折りたたみと θ_{LAM} の増加に対応していることが分かる. 高分子ミルフィーユ構造に波うちや折りたたみが生じる(キンクが導入される)と, σ は降伏したのち一定値を保つ.

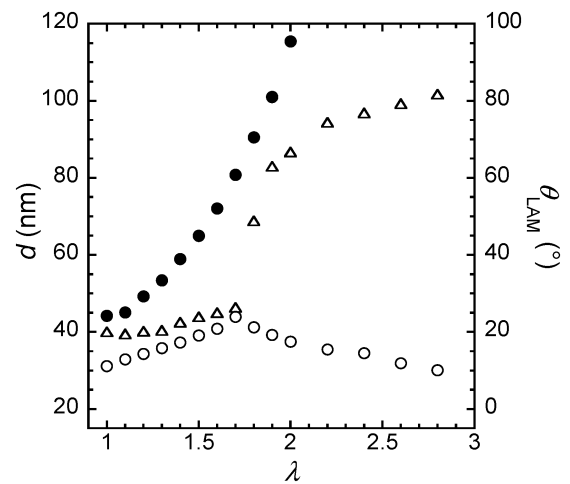


図9 B5-29-EMA-22フィルム試料の(○)ラメラ間隔 d , (△)ラメラ法線が伸長方向となす角 θ_{LAM} の λ に対する変化. ●はB5-29-EMA-44延伸フィルム試料の d . 値はSAXSで決定した. 文献⁽³⁰⁾から許諾を得て転載.

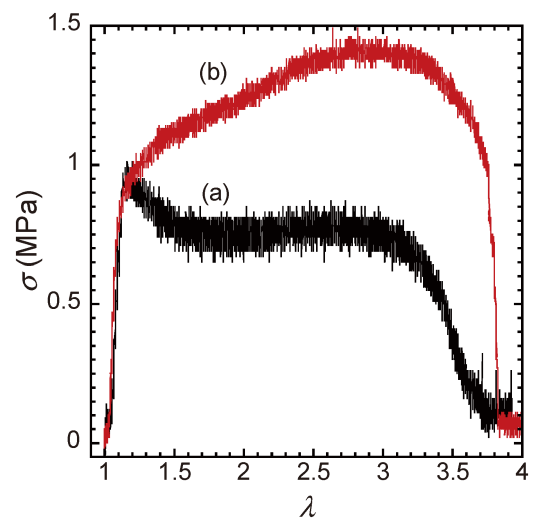


図10 (a)B5-29-EMA-22および(b)B5-29-EMA-44フィルム試料の σ - λ 曲線. 温度100°C, 引張速度5% min⁻¹で測定. 文献⁽³⁰⁾から許諾を得て転載. (オンラインカラー)

(4) 硬質層の広さに依存するミルフィーユの変形と応力

図10には B5-29-EMA-44 の σ - λ 曲線も示してある. B5-29-EMA-44 は B5-29-EMA-22 の 2 倍の非晶体積分率 (PEMA 分子量) を持ち, ラメラ構造を形成する. これら 2 つのブロック共重合体の σ - λ 曲線は弾性領域では重なるものの, B5-29-EMA-22 の σ が最大値をとって減少するのに対し, B5-29-EMA-44 の σ は, 増加率は小さくなるものの増加し続け, $\lambda=2.8$ では B5-29-EMA-22 の σ の 2 倍にもなる. この応力応答の違いの要因は何であろうか.

B5-29-EMA-44 のミルフィーユ構造は, 広さの狭い硬質層からなっている. ラメラ状マイクロ相分離構造に由来する SAXS 反射は B5-29-EMA-22 の反射に比べると, ラメラ方向に広がっている (図11(a)). このようなラメラ方向への反射の広がり広さは広さの狭いラメラ層の積層と対応する. 狭いラメラは TEM 像で BB-5(3-Me) 鎖が凝集したラメラ (黒色のストライプ) が所々切断されていることから確認できる (図11(f)). 切断されたラメラの間には PEMA 鎖が存在する. y が大きな B5- x -EMA- y 共重合体に見られる分断ラメラ構造である⁽²⁷⁾.

硬質層が分断されたミルフィーユ構造を積層方向に伸ばしながら測定した SAXS 像では, λ の増加に伴って反射位置が小角側に移動してゆく (図11(b)-(e)). 反射位置から決定したラメラ間隔は 55 nm から 120 nm (SAXS 分解能の限界) 以上まで広がる (図10). 延伸でラメラが波うちや折りたたみ (キック形成) なしに間隔を広げる様子は TEM 像 (図11(g)-(i)) でも確認できる.

応力は高分子鎖が引っ張られて増加するのだろうか. 高分子鎖が十分に長く絡み合っていればそうかもしれない. しかし, B5-29-EMA-44 で BB-5(3-Me) の両端から 1 本ずつ成長している PEMA の分子量 (10500) は PEMA が絡み合う臨界分子量 12000 よりも小さく, PEMA 鎖が絡み合っていることはない.

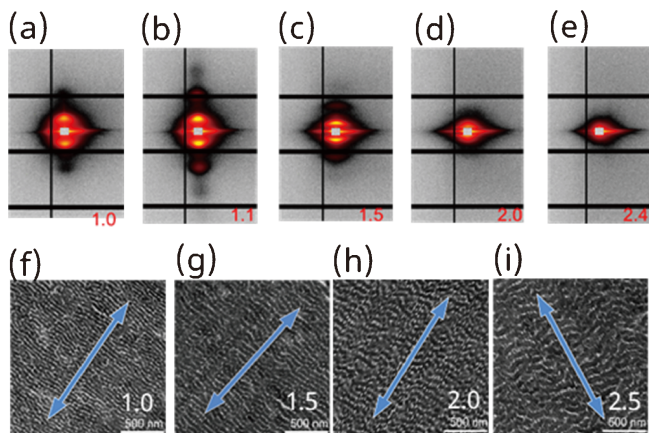


図11 B5-29-EMA-44 フィルム試料の (a)-(e) SAXS 像 (伸長方向は上下) および (f)-(i) TEM 像 (矢印は伸長方向, スケールバー: 500 nm). 各パネルの右下の数字は λ の値. 文献⁽³⁰⁾ から許諾を得て一部改変して転載. (オンラインカラー)

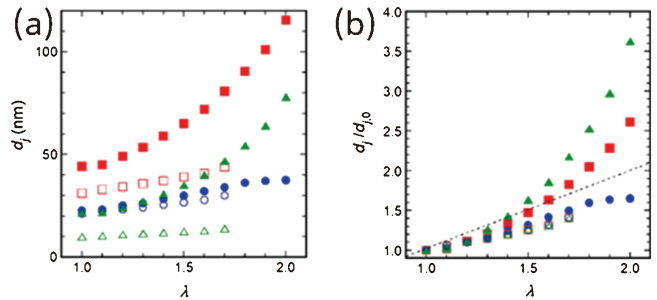


図12 (a) B5-29-EMA-44 のラメラ間隔 d (■), 液晶ブロックラメラ厚 d_{LC} (●) と非晶ブロックラメラ厚 d_{am} (▲) の λ に対する変化. 白抜き印は B5-29-EMA-22 の値. (b) 伸長変形に伴う d , d_{LC} , d_{am} の変化. マークは (a) と同じ. 文献⁽³⁰⁾ から許諾を得て転載. (オンラインカラー)

SAXS 強度プロファイルを二相ラメラ構造モデルの散乱強度理論式でフィッティングして, BB-5(3-Me) と PEMA のラメラの厚さ (d_{LC} , d_{am}) を決定した (図12(a)). λ の増加に伴い d_{LC} に比べて d_{am} が顕著に増加する. このことは延伸前のラメラ厚との比 ($d_{LC}/d_{LC,0}$, $d_{am}/d_{am,0}$) で見るとより明確になる (図12(b)). B5-29-EMA-22 では $d_{LC}/d_{LC,0}$ の値と $d_{am}/d_{am,0}$ の値は一致しているのに対して, B5-29-EMA-44 では λ の増加に伴い $d_{am}/d_{am,0}$ の値は $d_{LC}/d_{LC,0}$ の値の 2 倍以上になり, d_{am} が d_{LC} よりも顕著に増加していることが分かる. TEM 像を見ても明るいストライプ (PEMA 層) のほうがより厚くなっている. 厚くなった PEMA 層はより伸ばした PEMA 鎖で充填される. 応力の増加は PEMA 鎖が伸長することで失ったエントロピーに起因すると考える.

(5) まとめ

液晶ブロック共重合体が形成する単一ドメイン・ミルフィーユを積層方向に伸長変形させながら SAXS と σ の同時測定を行い, ミルフィーユの変形 (キック導入) と応力応答との関係を調査した. キック導入 (ラメラ層の波うち) は σ の降伏を伴った. σ が降伏後一定値をとる間, 層はより大きく傾いた. 硬質層が狭いミルフィーユでは, λ の増加に伴いキックが導入されないうまま, d は拡大, σ は増加し続けた. この σ の増加は, 硬質層よりも顕著に厚さを増加させる軟質層を形成する高分子鎖のエントロピー損失に由来すると考えた.

6. おわりに

金属材料・セラミックス材料・高分子材料の代表的なキック組織・構造の解析現状を概説した. 金属材料・セラミックス材料から発案された「ミルフィーユ構造」「キック強化」であったが, その視点から改めて高分子材料を捉えたとき, built-in での微視的ミルフィーユ構造の形成や, 多数の系でのキック形態の報告例等, 宝の山であったことは本稿で述べられている通りである. 結晶性高分子材料では, ミクロなせん断変形 (すべり面) が分子鎖方向に限定されていることを考えると, 元々キック変形を生じやすい物質であるとも言え

