

固体材料の基礎的考察 (二)

鈴木 史 郎

まえがき

材料の対象として、最も身近な固体材料について考えよう。

われわれが、ある材料を使用する場合、あるいは、ある目的にしたがって材料を選択する場合に、次のような科学的考察が必要となってくる。

(1) 原料は何か、(2) どのようにしてつくられたものか、(3) どのような性質をもつか、(4) なぜそのような性質があるのか、(5) どのような目的で使用されるか、(6) どのようにして使用するか。

これら諸問題のうち、(4)に重点を置いて考えたい。この理由は、固体材料の種類がきわめて多種であり、その性質も多様であるため、多くの材料についての大量の知識を学ぶこと、与えることがほとんど不可能であるということである。それよりも、材料の性質の基礎となる基本原理——物質の構造と性質の関連性——を理解した方が、より合理的ではなからうか。

このような観点から生まれた学問が材料科学 (materials science) である。材料科学は固体物性論を基礎としたものであるため、専門書は難解なものが多い。そこで、初学者にも理解し得るように留意し、内容も身近な材料、現象に触れるように

1. 物質の構造と性質、2. 金属、3. セラミックス、4. 有機材料、5. 巨視的考察 (複合材料その他)、6. 表面処理の順でまとめてみた。

3 セラミックス

セラミックスという語は元来、陶磁器を意味するが、広義には石材、ガラス、ホウロウ、耐火物、コンクリートなどの無機非金属材料をふくめる。これらの材料の共通した特徴は、製造の際に“窯”を使用し仮焼、焼成、熔融などの加熱処理が行なわれること、非常な高温に耐えること、および金属と非金属の化合物たることである。金属と非金属の組み合わせは多数可能で、多くのモダンセラミックスが開発されている。

■ 3・1 セラミックスと金属の比較

セラミックス (ceramics) は、金属や有機材料よりも融解点のはるかに高く、硬度も大で化学変化に対する抵抗性も大きい。また、熱や電気の不良導体で、薄片は透明性を有する。

さて、多くのセラミックスは金属同様に結晶構造をつくるが、その構造は複雑である。構造中には多数の自由電子がなく、隣接の原子間で電子を共有しているか、または電子の移行によって原子のイオン化を生じ、電荷を帯びてイオン結合をつくっているかのいずれかである。

構造の複雑さと原子間結合力の強いことはセラミックスの不活潑な反応性の原因でもある。たとえば、ガラスは普通の冷却速度では複雑な結晶構造の再配列に時間的余裕がなく、そのために室温では過冷却した液体状態を保つ。

TiC, SiC, BN, ZrNなどの炭化物や窒化物は、金属結合と共有結合の組み合わせた構造を有するので、それらの性質もセラミックスと

金属との中間的なものとなる。したがってモダンセラミックスとして特殊な用途に使用される。

■ 3・2 セラミックスの微細構造

陶磁器、耐火物などのセラミックス材料を観察すれば、気孔、結晶、およびマトリックス相（母材相）が認められる。結晶相は酸化物、ケイ酸塩などにより構成され、マトリックス相はこの結晶間をうめている相で微結晶粒子とガラス相とから構成されている。

セラミックスの性質の大半は結晶相によってきまるが、気孔やマトリックス相によっても影響される。たとえば、気孔の存在は材料の機械的強度、熱・電気伝導度、熱衝撃抵抗などに関係する。

こゝでは、セラミックスの主体となるケイ酸塩の結晶構造について考察する。

ケイ酸塩の主な構造単位は SiO_4 四面体である。これは、図3・1のように1個のケイ素原子が4個の酸素原子の間に入り込んだ形である。ケイ素と酸素の結合は、イオン結合と共有結合の共鳴である（図3・2）。したがって、酸素原子は外かく電子の不足分を補うために、他の金属原子から1個の電子を取り込むか、他のケイ素原子と電子対を共有しなければならない。そこで、 SiO_4 四面体は酸素原子を共有して鎖状構造、層状構造、網状構造などをつくる。

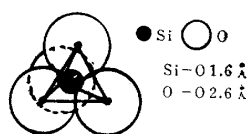


図3-1 SiO_4 四面体

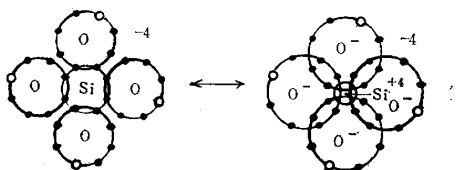


図3-2 共有結合とイオン結合の共鳴

(1) 鎖状構造

SiO_4 四面体の2個の酸素原子が共有されて鎖状につながったものである。鎖の両端、および共有にあずからない四面体の2個の酸素原子は、他の金属原子から不足の電子を受け取らねばならない。図3・3は SiO_4 四面体の鎖状構造を示す。(b)、(c)は平面模型で(c)は2列の鎖状である。

鎖状構造では、鎖間の結合がイオン結合となるので、鎖は平行に破断しやすい。

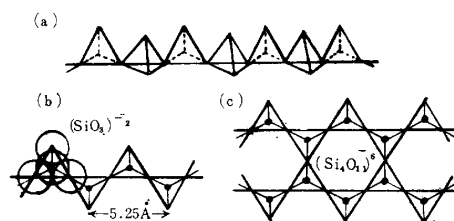


図3-3 鎖状ケイ酸塩の構造

(2) 層状構造

SiO_4 四面体が平面状に広がった場合である。このような構造体では片側の酸素原子の外かく電子が満たされているため、二次的な結合によって上下の層が結ばれる。雲母のへき開、粘土の塑性、滑石の潤滑性はこのような構造配列の結果である。図3・4は層状構造を示す。

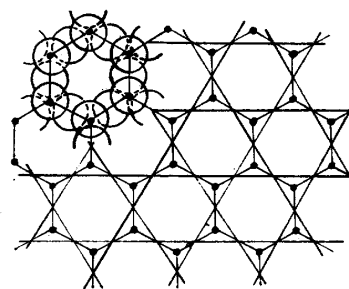


図3-4 層状ケイ酸塩の構造

(3) 網状構造

SiO_4 四面体が三次元的に連結し立体構造をつくる場合で、個々の四面体単位の酸素原子は、隣接単位と共有される。したがって、各酸素原子は2個のケイ素原子と共有結合してい

る。

このような構造では、へき開方向がないため不規則な破面を得る。石英、ケイ砂、水晶などはこの例である。図3・5は網状のケイ酸塩構造を示す。

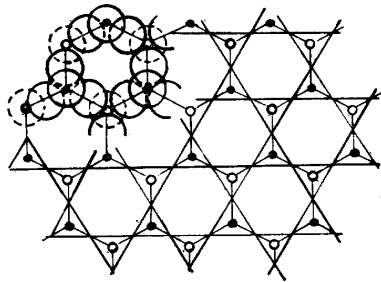


図3-5 網状ケイ酸塩の構造

Si O₄ 四面体の単独構造から鎖状，層状，網状と変化するにつれて，イオン結合が減少し共有酸素数が増加するので，機械的性質が増大する。

■ 3・3 粘 土

天然の岩石が水，炭酸ガス，酸素などにより分解し，その可溶性塩類が水により除去されて残ったものがいわゆる粘土(clay)である。粘土は水と混合すると可塑性(plasticity)を示す。また，乾燥，加熱によって大きな強度が与えられ，瓦やタイル，陶磁器，耐火物などの主要な原料となる。

粘土を構成する主要鉱物は，層状構造をもったケイ酸塩である。化学組成は産地により異なるが，最も純粋なものはカオリナイト(kaolinite)であり，Al₂O₃・2SiO₂・2H₂Oで示される。

(1) 粘土の結晶構造

カオリナイトの構造は図3・6で，SiO₄四面体の層状構造中の共有にあずからない酸素と，Al(OH)₃構造(図3・7)中の1個のOH⁻とが入れかわったものである。

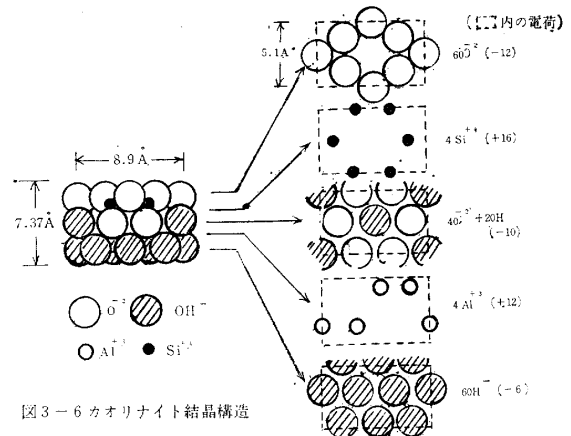


図3-6 カオリナイト結晶構造

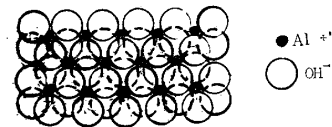


図3-7 Al(OH)₃の結晶構造

粘土はこのような層状構造をもつので，各層間には二次的なファンデルワールス結合がはたらく。また，一つの層の両側の構造が異なり，一方の側に電気陰性度の強い酸素原子が並ぶために分極を生ずる。このことによって，粘土の塑性や，水の吸着機構が説明される。

(2) 粘土の性質

粘土を水に分散させると，厚さ数mμ~数十mμ，径数百mμ~数μのコロイド粒子となり，泥漿(slip)が得られる。コロイド粒子は，粘土の結晶構造から分るように，陽イオンを吸着する性質がある。つまり，陰性コロイド(negative colloid)である。

乾燥によって，泥漿の水分を30~50%に減少させると可塑性を生じる。これを練土，または坏土という。粘土の板状構造の分極により層間の結合がある程度強められると共に，水分子の吸着がおこり，吸着された水層によって粒子のすべりが助長されるためである(図3・8, 9)。

成型した粘土を自然乾燥させると収縮がおこり，風乾状態では結晶に強く吸着された水のみ

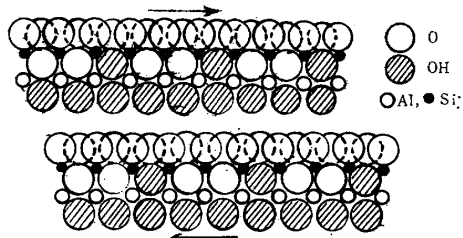


図3-8 粘土のすべり

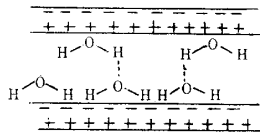


図3-9 水分子の吸着

が残る。この乾燥過程では、重なり合った層状構造の粒子のすべり合いのため亀裂が生じない。また、吸着されている水膜の表面張力により粒子が強く引きつけられているので形が崩れない。乾燥がすすみ、粒子間の水分が失われると気孔ができる。

■ 3・4 粘土の焼結

粘土を加熱すると 100~200°C で脱水が起こり、さらに500°C 付近で結合水の放出と共にメタカオリンへの原子配列変化がおこる。メタカオリンをさらに加熱すると、次のような変化がおこり、ムライトと遊離ケイ酸の混合物になると考えられる。

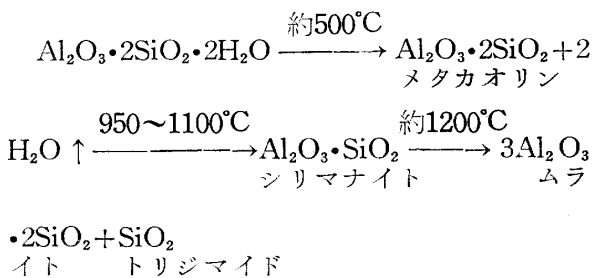


図3-10は加熱粘土の膨脹収縮曲線、および示差熱分析曲線の一例である。また、図3-11は SiO₂-Al₂O₃ 系の状態図である。図中のトリジマイド、クリストパライトは、ケイ酸 (Si O₂) の同質異形体である。

適当に調合された粘土中には、いろいろな成分が含まれている。高温ではその中の低融点成

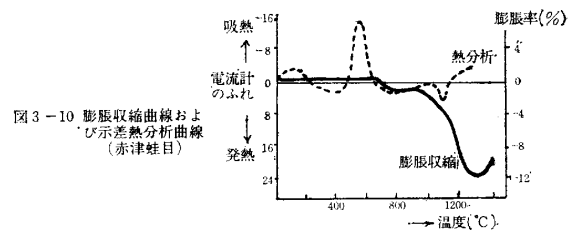


図3-10 膨脹収縮曲線および示差熱分析曲線 (赤津蛭目)

分が先ず熔け、その中へ遊離のケイ酸が融け込む。長石などは、1100°C 付近より熔融するので媒熔剤となり、ガラス質をつくる。したがって、はじめにガラスとムライトの微晶の混合物ができ、時間の経過につれ結晶の成長がおこり、終にはガラス中にムライトの針状結晶が交錯した組織を生成する。

このように、加熱によって粒子を凝集させて固形物質をつくる操作を焼結処理(sintering)という。焼結には熔化焼結(vitreous sintering)と原子拡散による固相焼結(solidus sintering)とあるが、粘土などのケイ酸塩物質の焼成は前者である。すなわち、高温で原料の一部が液化(ガラス化)し、生成したガラスが常温まで冷却されても結晶化せず、大きな粘性をもって粒子間を強く結合している。



図3-12 焼結

■ 3・5 陶磁器および耐火物

(1) 陶磁器

陶磁器 (pottery) は粘土、その他のケイ酸塩鉱物を高温焼結させたものである。陶磁器原料の配合法は多様であるが、いずれも粘土、ケイ石、長石などを適量調合し、良質の素地を得

るように考慮されている。ケイ石は除粘剤，焼結収縮防止剤としてはたらく。

陶磁器は焼結温度などから土器，陶器，磁器などに大別されるが，科学的にはこの区別は明確なものではない。下にそれぞれの大体の特徴を示す。

	緻密性	吸水性	透明性	うわぐすり	叩音
土器(clay ware)	小	あり	なし	なし	濁音
陶器(earthenware)	中	あり	なし	あり	濁音
炆器(stone ware)	中	なし	なし	一部あり	澄音
磁器(porcelain)	大	なし	あり	あり	澄音

図3・13は陶磁器の焼成温度と強度の関係を示している。Aはアルカリ分の多い配合で焼結温度，強度が低い。BはAよりも磁器化温度が高く，焼成温度により土器，陶器となる。Cはさらに焼結温度が高く，ガラス相の多い硬質のものとなる。

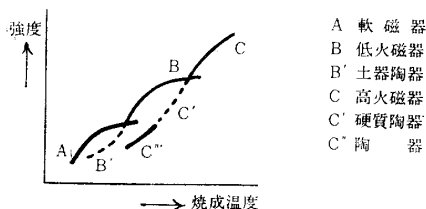


図3-13 陶磁器の焼成温度と強度の関係

(2) 耐火物

耐火物 (refractories) は高温で熔けにくいものをいうが，同時に高温での機械的強度，耐食性が大きく，容積変化が少なく，熱の急変に耐えるものでなければならない。

耐火物の種類は多いが，粘土を原料としたものが広く使用されている。一般に用いられているシャモットレンガは，カオリンなどを主成分とする耐火粘土を1,400°C以上に焼成収縮させてのち粉砕したもの (シャモット, chamotte) に生粘土を加えて成形，乾燥，焼成したもので

ある。

耐火物の耐火度 (refractoriness) はS K番号によって表示される。これはアルミナ (Al_2O_3) とシリカ (SiO_2) などの混合物が，一定の条件で加熱されると，混合比によって軟化温度が少しずつ異なることを利用したもので，三角錐台 (ゼーゲル錐, seger cone) によって測定される。シャモットレンガの耐火度がS K35番ということは，その耐火度が $Al_2O_3 : SiO_2 = 1.0 : 2.0$ の混合でつくられたゼーゲル錐が熔倒する温度 (1,770°C) に対応するということである。

普通，耐火度S K26番 (熔倒温度1,580°C) 以上のものを耐火物と呼んでいる。

■ 3・6 ガラス

ガラス状態 (vitreous)，液体の乱れた構造が凍結された構造をもち，低温で非常に大きな粘性を示すものをガラス (glass) という。

図1・17で石英と石英ガラスの構造を示したが，このようにガラスではSi-O-Siの原子価角が一定していない。そこで，加熱すると原子の熱振動により不安定な結合部から切断し軟化がおこる。

図3・14はソーダガラスの構造模型である。ナトリウム原子は非共有の酸素原子とイオン結合によって結ばれている。したがって，石英ガラスよりも，強固なSi-O結合が減少しており，軟化温度が低い。ソーダガラスが水に溶けるのは，水和力の大きいナトリウムイオンが水中に入り，水分子を伴った水素イオンが構造内に入り込むためである。耐水性を与えるためには，水和力が小さく，多電荷のイオンを生ずるようなCaO, PbO, ZnOなどが加えられる。

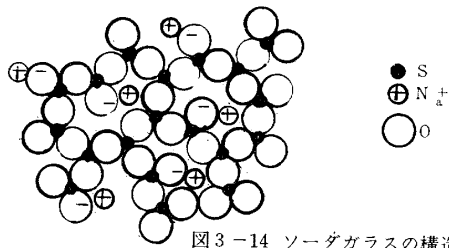


図3-14 ソーダガラスの構造

実用ガラスのほとんどはケイ酸塩ガラスを主体とした酸化物ガラスであるが、酸化物その他の添加剤によって性質が変化する。ガラス中に含まれる酸化物のうち SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 などは、ガラスの網目構造をつくるのでガラス形成酸化物 (network former) といわれるが、 Na_2O , K_2O , CaO などは網目構造内に入りガラスの性質を変化させるので修飾酸化物 (modifier) という。 Al_2O_3 , ZnO , PbO などは両者の中間のはたらきをする。

ガラスの性質と組成間には、近似的な加成性がみられる場合が多い。図3-15はその一例である。

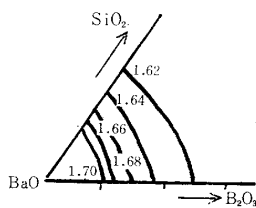


図3-15 BaO-B₂O₃-SiO₂ガラスの屈折率

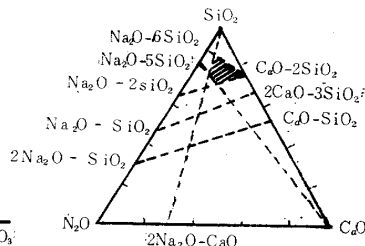


図3-16 ソーダ石灰ガラスの組成

製造されるガラスの大半を占めるのは、図3-16のような SiO_2 65~80%, CaO 1~20%, 残り Na_2O の組成をもつソーダ石灰ケイ酸ガラスである。図3-17はこのソーダ石灰ケイ酸ガラスの温度-粘度曲線である。粘度 10^2 , 10^4 , 10^{13-14} ポイズに対応する温度をそれぞれ融解温度, 作業温度, 徐冷温度とする。 10^5 ポイズ

付近では失透現象 (devitrification) が起こりやすい。

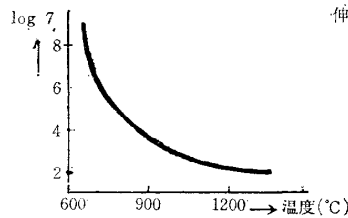


図3-17 ソーダ石灰ケイ酸ガラスの粘度曲線

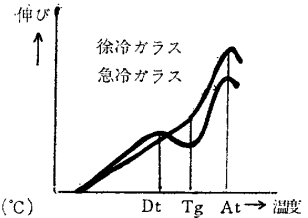


図3-18 ガラスの熱膨脹曲線

徐冷したガラスを常温から加熱していくと、ある温度で急に物性が変化する。このときの温度 (T_g) はガラスの種類によって異なるが 10^{13-14} ポイズの粘度に対応している。物性変化の原因は、ガラスの内部構造の変化 (固態→液態の変化) であると考えられる。図3-18はガラスの熱膨脹曲線で T_g を転移点という。

近年開発された結晶性ガラス (crystallized glass, devitro ceramics) は、ガラスの結晶化前に変形を起こさせないような成分, 結晶核をつくる成分などを加えておき、徐冷後の再加熱によって $0.02 \sim 20 \mu$ 程度の微細な結晶を均質に析出させたものである。結晶化度にもよるが、軟化温度や強度が著しく増加し、熱膨脹率の小さなものが得られる。熱膨脹率の小さいということは、温度の急変に耐えるということである。

ガラスの特性の一つに光線透過性がある。普通の透明板ガラスに光を垂直にあてた場合、約92%の光線を透過し、吸収される光は極めて少ない。これは可視光線によって電子がほとんど励起されないためである。着色ガラスは、ガラス中にいろいろな金属または化合物をコロイド状に分散させたり、とかしたりして特定波長の光を選択的に吸収させたものである。

■ 3.7 セメント

広義のセメント (cement) は無機質の接合剤でプラスターなども含むが、一般にセメントといえばポルトランドセメント (portland cement) のことである。

ポルトランドセメントはケイ酸, アルミナ, 酸化鉄, 石灰つまり, 粘土と石灰石一を原料としたものである。これを一定割合に混合したものを半熔融状態 (約1,450°C) に焼成して得たクリンカー (clinker) に, 適当量の石こうを緩硬剤として加えて製品とする。

クリンカーの化学組成は複雑であるが, $3CaO \cdot Al_2O_3$, $3CaO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot SiO_2$, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ などを含んでいる。これらの物質は, 水と接すると複雑な水和反応を起こす。生成する水和物は, 水に対する溶解度がきわめて低いので, 微晶となって析出する。この結晶の成長と共に, 結晶間に凝集力, 付着力がはたらいてセメントの硬化をもたらす。

クリンカー諸成分の硬化速度, および水和熱を比較すると次の順となる。

硬化速度 $C_3A > C_3S > C_2S > C_4AF$

水和熱 $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$

したがって, C_3A による早期硬化を遅らせる目的で石こうが加えられる。石こうを加えることにより, SO_4^{--} がクリンカー成分と先ず反応するため水和反応がおくれるのである。

水和熱は亀裂発生の原因となる。

図3・19はセメント強度の経日変化を示す。

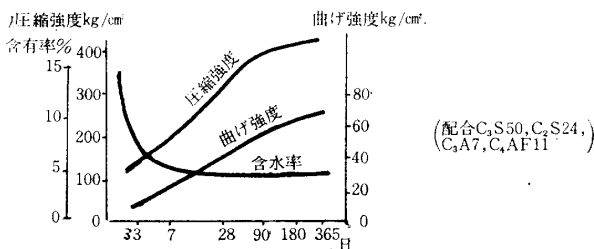


図3-19 ポルトランドセメントの強度の経日変化

セメント硬化体は, 加水分解によって生じた水酸化カルシウムなどによりアルカリ性を呈するが, 長時間後には空気中の炭酸ガスの作用により炭酸カルシウムとなり, 中性化される。

セメント硬化体を加熱すると, 100°C 付近で結合水の放出がおり, 350~550°C で水酸化カルシウムが酸化カルシウムとなり強度が低下する。酸化カルシウムは水中におくと, 再び水酸化カルシウムとなるので強度が復元される。しかし, 高低温, 乾湿のくり返しによって, 遂には崩壊してしまう。

■ 3.8 セラミックスの変形

セラミックスは共有結合, イオン結合, ファンデルワールス結合の組み合わせの構造である。一般に, 物質の機械的性質は最も弱い結合部により決定されるので, 層状構造のセラミックスは層状にへき開する。

(1) ぜい性

セラミックスのすべり機構について考えよう。図3・20 (b) のすべりが起こるためには, 結合の切断と同一電荷による反撥力に打ち勝つ必要がある。したがって, セラミックスはせん断応力に対する抵抗が非常に大きく, 壊れやすい。

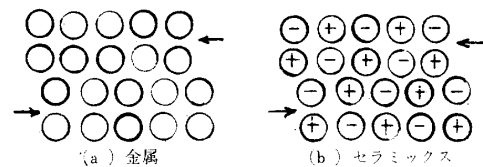


図3-20 すべり機構の比較

実際のセラミックス材料の強度は原子間結合力より求めた理論強度の $1/10 \sim 1/1,000$ 程度である。これは, 材料内に存在するいろいろな欠陥が原因となるためである。たとえば, 材料内の微小クラックを考えると, これに対する応力集中は, 金属のような延性材料ではすべりによっ

て除去される。しかし、セラミックスのような脆い材料では、すべりが起こらず局部的破壊が起こる。一度割れが発生すると、そこに一層の応力が集中するので破壊が進行する。このような破壊をぜい性破壊 (brittle fracture) といふ、金属のように塑性変形の大きな破壊を延性破壊 (ductile fracture) という。

ぜい性は温度、変形速度、変形方向に関係する。

(2) 熱衝撃

ガラスを加熱すると、温度差によって表面は内部以上に膨張しようとし、内部はこれを妨げようとする。このため、表面には圧縮の、内部には引張りの応力を生ずる。このような温度勾配によるひずみを一時ひずみ (temporary strain) という。

ひずみをもつガラスは機械的、熱的な衝撃によって破壊しやすい。しかし、軟化温度まで再加熱させ粘性流動を起こさせることにより、ひずみを除くことができる。

また、粘性流動状態より急冷させたガラスは、内部層の冷却によって先に硬化した表面が収縮し、表面に圧縮、内部に引張りの応力を受ける。この結果生ずるひずみを永久ひずみ (permanent strain) という。永久ひずみを与えた強化ガラス (tempered glass) は、表面に割れを生じるまでにかかなりの荷重に耐えることができ、衝撃強度が5~10倍増加するといわれる。

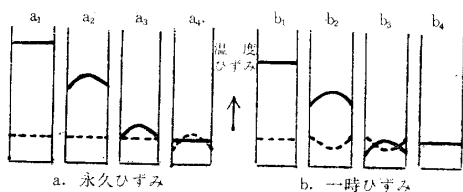


図3-21 冷却による温度、ひずみの変化

図3-21はガラスを冷却した場合の温度、ひず

みの変化を示す。一次ひずみでは、内外の温度が平均して温度勾配がなくなれば、ひずみは消失してしまう。

■ 3・9 絶縁体、誘電体

金属のように自由電子を持たないセラミックスは電気伝導度が小さく、有機材料と共に絶縁体 (insulator) として使用されることが多い。しかし、ガラスのようにイオン結合をもつセラミックスはイオンの拡散により若干の電気が導かれる。このイオンの移動は温度の上昇と共に大きくなる。

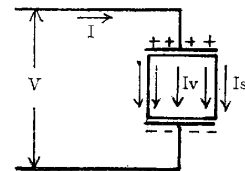


図3-22 絶縁材を流れる電流

絶縁体を図3-22のように2枚の極板にはさんで電圧 V をかけると、流れる電流 I は表面を流れる I_s と内部を流れる I_v とに分かれる。このときの V/I_s を表面抵抗 (R_s)、 V/I_v を体積抵抗 (R_v) という。電気伝導率は一般に体積比抵抗の逆数をとる。

絶縁体は電圧が高くなると絶縁性を失う。耐え得る最大電圧が耐電圧 (破壊電圧, breakdown voltage) である。

電界内におかれた絶縁材内部では図3-23のように原子、分子、イオンなどの局部的なずれ、すなわち分極 (polarization) が起こり、電荷の片寄りを生ずる。このように分極を起こすものを誘電体 (dielectrics) といふ、分極した状態を双極子 (dipole) という。

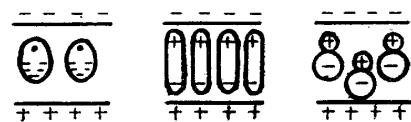


図3-23 分極

交流電場のもとでは双極子が回転するので、電極表面に蓄えられた電荷が移動して電流が流れる(図3・24)。その材料の誘電率が ϵ ということは、真空の場合より ϵ 倍の電流を通すということである。また、電界と分極との間に周波数による時間的なずれを生じ、電気エネルギーの一部が熱エネルギーに変わるので、材料は焼損を起こす。これが誘電損失で、周波数の高いときほど、誘電率の大きな材料ほど大である。そこで、高周波絶縁材料としては誘電率の低い、無極性のものが使用される。

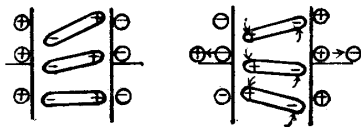


図3-24 双極子の回転

4 有機材料

金属、セラミックスにくらべて有機材料は著しく耐熱性が劣るのが特徴である。これは、炭素化合物である有機の高分子物質より成るからである。

天然有機材料として古くから木材、繊維、皮革などが使用されていたが、これらは材料としての性質が完全でなく、量的制限もあるので、その性質の改善や合成による新材料の開発が行われている。

■ 4.1 木材

木材 (wood) は木本植物の幹の樹皮を除いた部分で、針葉樹材と広葉樹材に大別される。

(1) 木材組織

図4・1は樹幹の肉眼的構造を示す。この図のように、春期に生成した細胞膜のうすい大きな細胞組織から成る春材と、夏～秋期に生成した細胞膜の厚い小さい細胞組織より成る秋材とに

よって年輪 (annual ring) がつくられる。このため、断面のとり方によって木口 (cross section)、柀目 (radial section)、板目 (tangential section) の区別を生ずる。

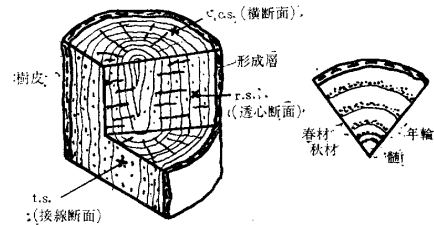


図4-1 木材の肉眼組織

木材をさらにこまかく観察すると、針葉樹、広葉樹によって多少異なるが、仮道管、道管、木繊維、柔細胞、放射組織などの細長い管状の細胞組織が認められる。形成層から分離された新しい細胞は、内部に原形質をふくんでいるが、これは間もなく消失するため、木材は死亡細胞、すなわち細胞膜によって形成されている訳である。この細胞膜の化学組成はセルロース50~60%、リグニン20~30%が主でセルロース (cellulose) が骨格物質となっている。したがって、細胞膜は図4・2のようにセルロース糸状分子によって貫かれた0.01~1 μ の太さのフィブリル (fibrille) の集合によってできている。

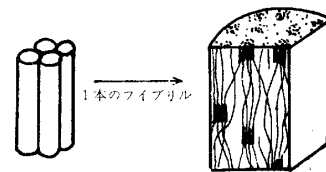


図4-2 フィブリルの拡大

図でセルロース分子が密に凝集している部分を結晶領域 (crystal region) またはミセル (micell)、そうでない部分を非晶領域 (amorphous region) という。それぞれの領域部分は大体70%、30%といわれる。

図4・3はセルロースの結晶単位格子である。

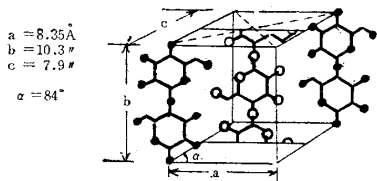


図4-3 セルロースの結晶格子(酸素原子のみ示す)

(2) 木材の性質

木材組織は不均質で方向性があるため、木材の物理的性質は複雑である。一例として木材の吸水、乾燥の機構について概述する。

木材には細胞間隙、細胞腔などのほかに多くの孔がある。また、その成分中に親水性の基が多数ふくまれているので、多量の水を吸収することができる。木材を飽和蒸気中に放置すれば、水分は非晶領域中の親水基と結合し結合水分 (absorbed water) となり、終には含水率が極限に達する。このときの含水率を繊維飽和点 (fiber saturation point, FSP) という。FSPまでは含水率に比例して物性が変化するが、木材を水中に浸漬して FSP 以上に含水率を高めると、水は自由水 (free water) として空隙部に入る。自由水は物性にあまり関係しない (図4-4)。

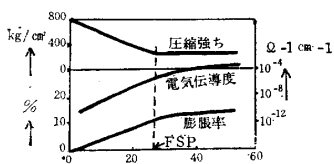


図4-4 木材の含水率と二・三の性質

逆に木材を乾燥させる場合には FSP に達するまでは自由水が失われ、次いで結合水が奪われる。自然乾燥の場合は、空中湿度と平衡するまで乾燥する。この状態を気乾状態 (air-dried state) という。気乾状態の含水率は気温により異なるが大体12~18%である (図4-5)。

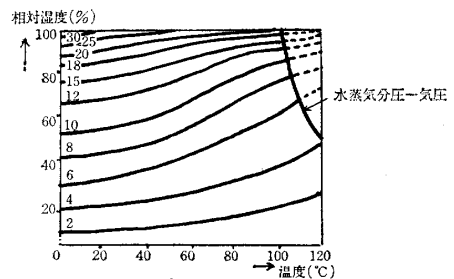


図4-5 各温度湿度に対する平衡含水率(%)

(3) 木材の性質 (二)

木材構造は異方性 (anisotropy) であるため、吸水、乾燥によっておこる膨潤、収縮にも方向性がある。すなわち、接線方向が最大で半径方向がこれに次ぎ、繊維方向が最小で、はゞ10:5:1~0.5の比となる。これはミセルが大体繊維方向に配列しているためである。

図4-6は円板各部の狂いの状態を示す。

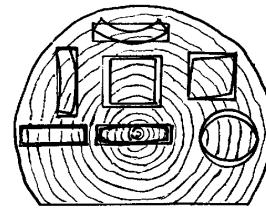


図4-6 木材の狂いの状態

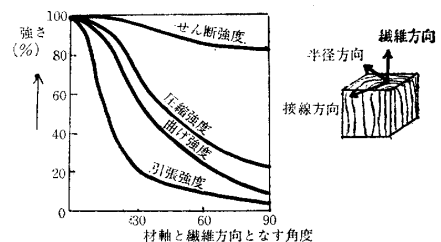


図4-7 各種強度の方向性

木材の強度は含水率によって変化するが、繊維の方向性によっても異なる。図4-7は繊維方向と引張り、曲げ、圧縮、せん断の各強度の関係を示したものである。

木材の変形機構は、組織の複雑さのため一様でなく、その解析も困難である。しかし、変形を加えると微細構造中の結晶、非結晶の各領域に相応するひずみを生じ、破壊は非晶領域で起

こるであろう。

木材組織の不均一性による欠陥を改善するため、適当な方法によって合板、積層板、繊維板などの種々の改良木材 (improved wood) がつくられている。

■ 4・2 繊維素系材料

木材以外の繊維素系材料について述べる。

(1) 繊維

棉・カボックなどの種子毛、麻、ラミーなどのじん皮繊維、マニラ麻などの葉繊維から得られる繊維細胞は長く、強靱で、適度の弾性や塑性を有する。また、耐久性、染色性があり、相互に絡み合う性質があるので紡織繊維 (textile fiber) として衣服、その他の繊維製品の原料として古くから使用されている。棉と麻とを比較すると、棉の方が非結晶部分が多いので伸びやすく、やわらかく、染色性がよい。

木材パルプ、および棉の短繊維より得られるリッターパルプは再生繊維 (regenerated fiber)、半合成繊維 (semi-synthetic fiber) の原料となる。セルロース分子を適当な薬品処理によって一旦溶解させ、ノズルから繊維状にセルロース分子を再生させたのがビスコースレーヨン、ベンベルグレーヨンなどの再生繊維である。また、セルロース分子中の水酸基をアセチル化によって $-OCOCH_3$ とし醋酸セルロースをつくり、これを紡糸したものがアセテートレーヨンで半合成繊維と呼ばれる。図4・8はセルロース分子の構造である。

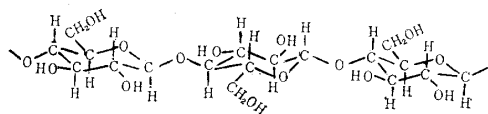


図4-8 セルロース分子の構造

(2) 紙

コウゾ、ミツマタなどのじん皮繊維は和紙の原料となる。和紙は手漉きによるため方向性がない。これに対して、パルプ (pulp) を原料としたものを洋紙という。パルプは剥皮した木材をチップ状にし、これを化学的、機械的処理によって脱リグニンしセルロースを分離したものである。処理法によってSP、KP、GPなどに区別される。化学的処理によるパルプの方が純度が高い。

洋紙は次のような工程でつくられる。

漂白—叩解—抄紙—乾燥—カレンダー

このうち、叩解 (beating) は繊維を機械的にほぐし、水をふくませて膠着性を与える工程である。このとき同時に各種の充てん剤、サイジング剤が加えられる。

図4・9、10は紙の抄紙方向、[および湿度 (含水率) に対する性質の変化を示す。これらの性質は、合成樹脂の配合によっていろいろと変化する。

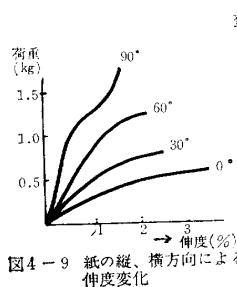


図4-9 紙の縦、横方向による伸度変化

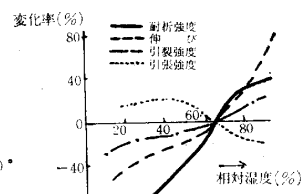


図4-10 含水量による紙の性質変化 (湿度65%のときを100とする)

■ 4・3 タンパク質系材料

窒素をふくむ天然有機高分子をタンパク質 (protein) という。動物性繊維 (animal fiber) として使用される絹、羊毛はフィブロイン、ケラチンなどのタンパク質を主成分とする。これらのタンパク質分子は、いずれも長いポリペプチドの繊維構造をもつ。

図4・11はケラチンの分子構造である。このジグザク状の分子は分子間力 (水素結合、システイン結合をふくむ) により、互いに平行に並んで

結晶化する。 α ケラチンは非常にちぢれた構造であるが、引き伸ばすと β ケラチンに変化し、力をのぞくと元の状態に戻る。この結果、羊毛は大きな弾性をもつ。

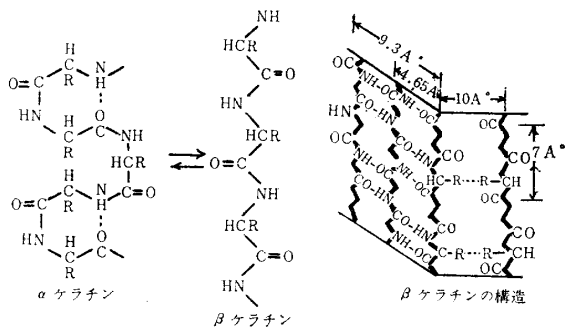


図4-11 ケラチンの分子構造

カゼイン、大豆タンパクなどタンパク質は水溶性で、球状である。しかし、適当な処理を加えると、糸状分子となり繊維とすることができる。また、カゼイン分子間をホルマリンで架橋するとカゼインプラスチックとなる。

皮の主成分は、フィブリン同様の線状ポリペプチド構造をもつコラーゲンである。なめし処理によって分子間の架橋がおこり、耐久性の革 (leather) とすることができる。

■ 4.4 ゴム

生ゴム (raw rubber) は、ゴム樹より得られるラテックスの凝固物であり、その化学組成はほとんど純粋なポリシスイソプレンである。

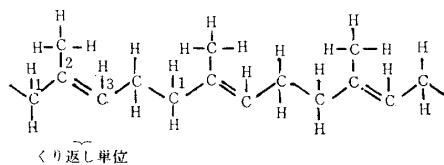


図4-12 ポリシスイソプレン

分子のくり返し単位の C^2-C^3 二重結合, C^4-C^1' 結合は強く、それぞれ一つの剛体部分をつくる。そこで、 C^1-C^2 , C^3-C^4 の結合が結合線を軸として自由回転をする。したがって、

分子間の引力は弱く、普通の状態では分子は曲りくねった状態が最も安定である。

生ゴムは可塑性を与えるために素練りし、充てん剤、老化防止剤、加硫剤などを加えて製品とする。加硫 (vulcanization) はゴム分子間をイオウで架橋する工程である。数%のイオウ粉末を加えると、処々の二重結合が開いて、分子間に $C-S-C$ の橋架けができる。このため分子相互のすべりが起こらず、張力を除くと再びもとの曲りくねった構造をとる。これがゴムの高弾性 (high elasticity) の理由である (図4-13, 14)。

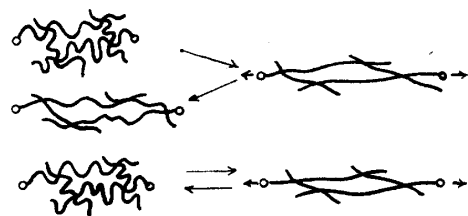


図4-13 未加硫ゴムと加硫ゴムの外力による変化

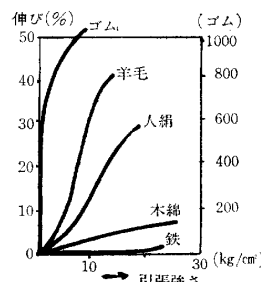


図4-14 引張り強度の比較

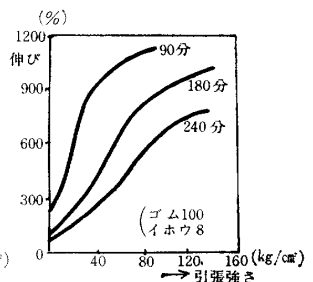
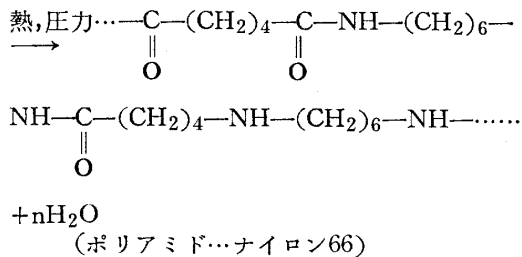


図4-15 加硫時間の影響

加硫剤を多量に加え長時間処理すると、分子の網状化が密になり弾性を失う (図4-15)。エポナイトはイオウを37%以上反応させたものである。

ゴムは、セルロースの場合のように再生され再生ゴムがつくられ、化学反応を利用してゴム誘導体がつくられる。今日では、天然ゴムの不足により多くの合成ゴムがつくられている。合成ゴムは天然ゴム同様、活潑なマイクロブラウン

NH₂
アミン



ポリスチロールの例のように、原子数に変化がない場合を付加重合 (addition polymerization)、ポリアミドのように H₂O などの簡単な構造の分子を生成する重合を縮合重合 (condensation polymerization) という。

このように生成した線状分子間には主としてファンデルワールス引力がはたらき、分子間力は分子量が大きくなるほど強い。高温では、分子の熱運動がこの引力に打ち勝つので可塑性があらわれる。

(2) 構造と性質

図4・18は熱可塑性プラスチックを室温から加熱した場合の分子構造変化の模型である。

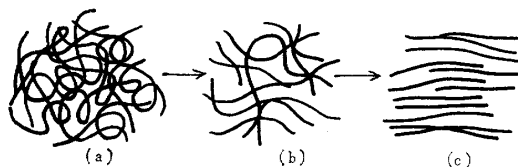


図4-18 加熱による分子構造の変化

低温では分子運動は不活潑で、分子は(a)のように互いに絡み合い、緻密な構造をつくるので硬く、脆く、ガラス状態と呼ばれる。温度の上昇に伴い、分子運動が活潑化し、絡み合いがほぐれて分子間の距離が増大するので、柔軟性、弾力性を増し(b)のゴム状態となる。このときの温度を二次転移点、またはガラス転移点(Tg)という。さらに加熱を続けると絡み合いが完全になくなり、分子は束縛されずに自由に

滑り合い、流れ状態となって流動性を示す(c)。

熱可塑性プラスチックは、このように可塑性を持つと同時に可溶性を持つ。小さな溶媒分子が分子間力に打ち勝って分子間に入り込むため、絡み合いがほぐされてしまうのである(図4・19)。



図4-19 高分子の溶解過程

(3) 結 晶

線状プラスチックにはセルロースの場合のようにミセルをつくるものがある。一般に、分子構造が化学的にも幾何学的にも規則正しい場合に結晶しやすく、大きな側鎖や置換基のあるもの、対称性の乏しい構造のものは結晶しにくい。

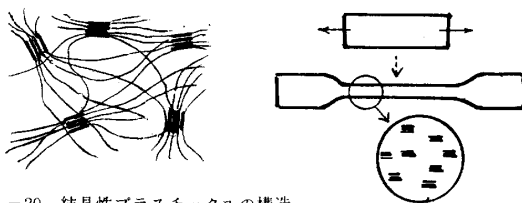


図4-20 結晶性プラスチックの構造

図4-21 ミセルの配向

プラスチックの結晶は繊維の場合と異なり方向性がない(図4・20)。しかし、延伸によりミセルが引張方向に配列し、且つ、結晶化も促進されるので、強度を増して合成繊維やフィルムに利用される(図4・21)。

結晶領域の質量の全質量に対する比を結晶化度(crystallinity)という。結晶化度が大きいということは分子間力が強いということで、融点、機械的強度などの性質に重要な関係を示す。図4・22はポリエチレンの結晶化度と性状変化の関係を示す。

結晶性プラスチックは不～半透明であるが、加熱するとある温度で透明になる。このときの温度、すなわち結晶のなくなる温度を一次転移点という。先の二次転移点は高分子の軟化点、一次転移点は高分子の融点と考えてよい(図4・23)。

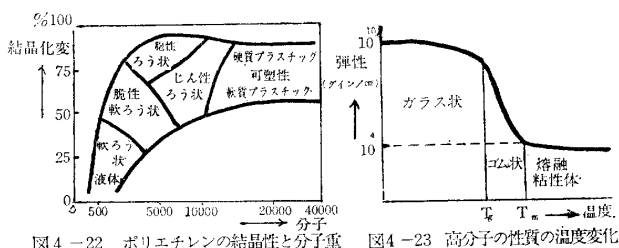


図4-22 ポリエチレンの結晶性と分子重

図4-23 高分子の性質の温度変化

(4) プラスチックと合成ゴム, 合成繊維

これまでの説明からも分るだろうが、合成繊維, 合成ゴムはプラスチックとは全く異なるものではない。分子構造, 温度などにより高分子がとり得る状態に過ぎない(図4・24)。云い換えれば, プラスチックは使用条件, 製造条件などにより合成繊維にも合成ゴムにもなるということである。

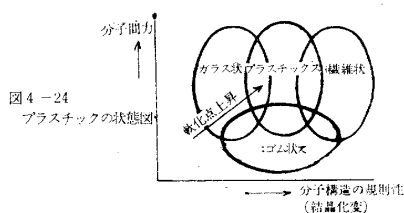


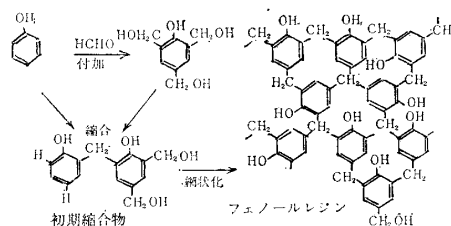
図4-24
プラスチックの状態図

■ 4・7 熱硬化性プラスチック

加熱により流動性となるが、化学反応により網状構造をつくり硬化(cure)するため、冷却後の再加熱により流動しないものを熱硬化性という。反応物質が3個以上の官能基をもつ場合には、重合により三次元構造の熱硬化性プラスチックが得られる。

網状構造体は塊全体を一つの分子と見做すこ

とができる。網目はそれぞれ強い共有結合で結ばれているので、高温になっても自由に動くことができず、溶媒に浸しても溶解しない。すなわち、不溶不融性 (insoluble and infusibility) である。網目が密になるほどこの傾向が強く、耐熱性, 耐溶剤性, 硬度などを増す。



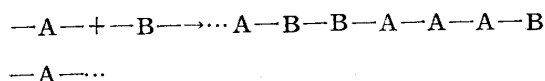
■ 4・8 重合体の性質変換処理

プラスチックはモノマーや反応物質の選択により多くの種類が得られるが、重合条件や重合体処理などにより、さらに多数のものが作り出される。

(1) 共重合 (copolymerization)

単一モノマーの重合によって得られる単重合体 (homopolymer) に対し、二種またはそれ以上のモノマーを同時に重合させた共重合体 (copolymer) は、合金のように新しい性質をもつ。モノマーの種類, 混合比, 結合様式などにより異なるが、一般に溶解性, 可塑性が大となり、軟化温度, 結晶性などが低下する。

たとえば、ポリ塩化ビニールはきわめて溶解性が悪いが、酢ビとの共重合させると溶解性がよくなり塗料, 接着剤などに使用される。



共重合には次のようなグラフト共重合 (graft copolymerization), ブロック共重合 (block copolymerization) などもある。それぞれ、二種モノマーの特性を与えることができる。

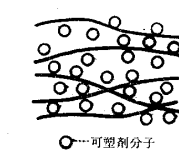
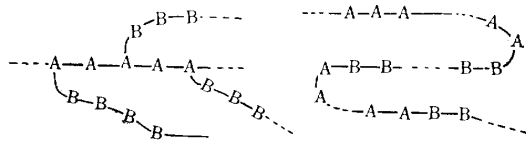


図4-26 外部可塑化

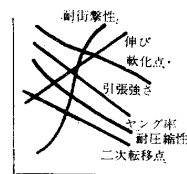


図4-27 可塑剤の影響

(2) ポリマーブレンド (polymer blend)

相溶性のある二種またはそれ以上のポリマーを混合したもので、ポリマーアロイ (polymer alloy) ともいわれる。混和物の種類、量などにより可塑性、耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性などが改善される。

相溶性 (compatibility) があるということは混和物の極性、非極性が類似するというところで、溶解性パラメーター (solubility parameter) が一つの尺度となる。SP値の近接したものは相溶しやすい傾向にある (図4-25)。

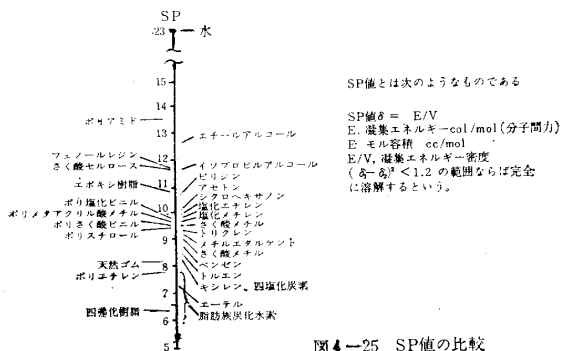


図4-25 SP値の比較

(3) 可塑剤による可塑化 (plastization)

可塑化には内部可塑化と外部可塑化とがある。内部可塑化は共重合による分子の可塑化であるが、外部可塑化は可塑剤 (plasticizer) による可塑化である。

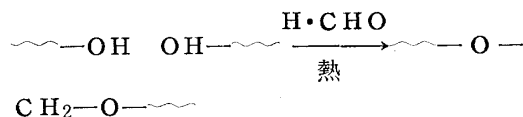
可塑剤は不揮発性の高沸点溶剤で、重合体と相溶でなければならない。分子内部に入り込んだ可塑剤分子が分子のすべりを助け、製品に柔軟性を与える (図4-26, 27)。

(4) 化学反応の利用

重合体は、低分子の場合と同様に有機化学反応を行うので、これを利用して種々の変性 (degeneration) を行うことができる。

(例)

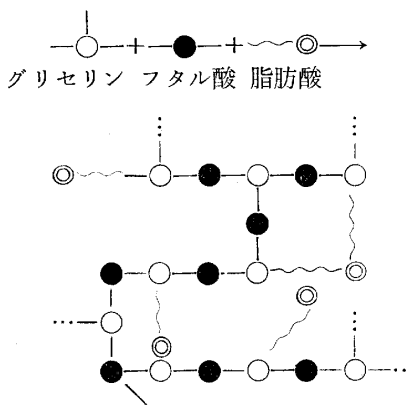
- ポリビニルアルコールはアセタール化により耐水性が与えられる。



- ユリア樹脂の耐水性改善のため、あらかじめ初期重合体の—OHの一部を脂肪酸、アルコールなどで置換する。



- 多価アルコールと多塩基酸とを縮重合させる際に脂肪酸を変性剤として加える。



(5) 充填剤の配合

増量や弾力性、耐熱性、成型性、電気絶縁性などの向上を目的として炭酸カルシウム、クレー、石綿などが充填剤 (filler) として成型材料に適当量加えられる。

プラスチックは金属などに比べ大きな熱

膨張率をもつが、充填剤を配合することによりこれをかなり減少させることができ、成型時の収縮や歪みの発生を防止することができる。充填剤はまた、変型や流れに対する抵抗となるので、機械的強度の向上を目的として添加される場合がある。

(6) 架橋 (cross linking)

線状構造体でも、適当な処理により分子間に架橋が起こる場合がある。架橋によって隣接分子間の運動が制限されるので、強度や耐熱性が向上する。

ゴムの加硫、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、ポリエチレンの放射線照射などがこの例である。

(7) 結晶化の促進

結晶性プラスチックに結晶核となるような物質を加え結晶化を促進し、均一微細な結晶を多数生成させる。この結果、機械的強度の優れた均質な製品が得られる。

■ 4・9 プラスチックの変形

(1) 応力-ひずみ曲線

固体物質に引張り、または圧縮などの荷重を加えたとき、応力 S とひずみ ϵ との関係をグラフであらわすと図4・28のようになる。これを応力-ひずみ曲線 (stress-strain curve) という。

OA間はフックの法則が適用され、変形量と加えた力とが比例し、完全な弾性変形を行う。

$$\epsilon = \sigma / E, S = E\epsilon \quad (E; \text{ヤング率})$$

AB間は非フック法則的変形領域で、おくれ弾性ともいわれる。

BC間は塑性変形領域で、この変形は元に戻らず永久ひずみとなる。B点は弾性限界点で降伏点 (yield point) と呼び、降伏点における荷

重 S_y を降伏値 (yield value) という。C点は破壊点 (break point) である。

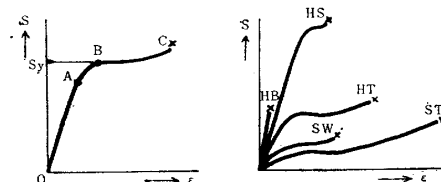


図4-28 応力-ひずみ曲線

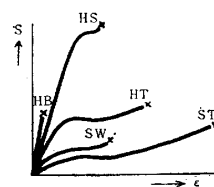


図4-29 いろいろな曲線

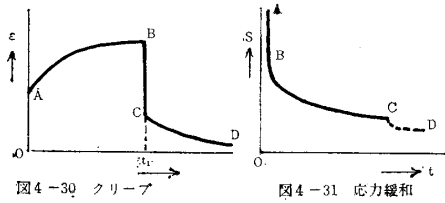
固体材料には硬いもの、軟かいものなどいろいろあるが、 E の大きなものを硬い (hard)、小さいものを軟かい (soft) と呼ぶことができる。また、 $S-\epsilon$ 曲線で S_y の大きなものを強い (strong)、小さいものを弱い (weak) といえる。破壊の起こるときの変形の大きなものを強靱 (tough)、小さなものを脆い (brittle) といえることができる (図4・29)。 $S-\epsilon$ 曲線の下面積は、材料を破壊するのに必要なエネルギー量を表わしている。

(2) 粘弾性

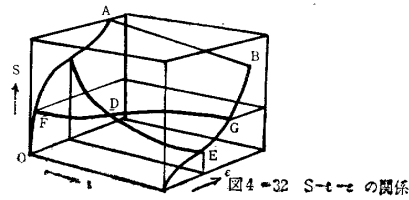
固体物質は、多かれ少なかれ弾性、塑性、粘性などの性質をもつ。高分子固体では、粘性と弾性が同時に現われるのが特徴で粘弾性 (viscoelasticity) を示し、クリープ (creep)、応力緩和 (stress relaxation) といった現象が著しい。

クリープは、一定荷重のもとで時間の経過と共に起こる変形である (図4・30)。 t_1 で応力を除くと、その瞬間にBCの弾性変形を生じ、さらに時間の経過と共にCDのように元の形に戻ろうと回復 (recovery) する。しかし、長時間後も完全に元に戻れず永久変形を残す。

図4・31は応力緩和で、一定変形を与えたとき、時間と共に応力が減少する現象をあらわす。Cのように永久応力を残すが、温度を上げると幾分かは緩和される。



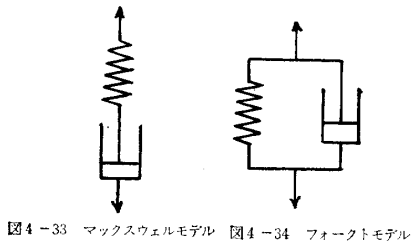
応力 S ，時間 t ，変形量 ϵ 間の関係は図 4-32 のような三次元座標で表わすことができる。F-DG は一定応力におけるクリープ曲線，CDE は一定変形による応力緩和曲線，AB は破断点の軌跡である。



(3) 力学的モデルによる説明

クリープや応力緩和は，フォークト模型 (Voigt model) やマックスウェル模型 (Maxwell model) などの力学的モデルによって説明される。

これらのモデルは，共にスプリングと，粘性液体の入った筒とピストンの組み合わせによるダッシュポットの組み合わせである (図 4-33, 34)。



スプリングとダッシュポットを直列につないだマックスウェルモデルは，力を加えるとスプリングが瞬間的に伸び，これに続いてピストン

の移動により徐々に伸びが起こる。ある時間後に力を除くと，スプリングは直ちに戻るが，ダッシュポットで永久ひずみが残る (図 4-35)。

そこで，これは応力緩和のモデルといえる。並列につないだフォークトのモデルは，ダッシュポットのために全体がゆっくり伸び，ある時間後に力を除くと徐々に変形して元に戻る (図 4-36)。この弾性現象は瞬間的でなく，おくれ弾性 (retarded elasticity) といわれる。このモデルはクリープ現象を表わしている。

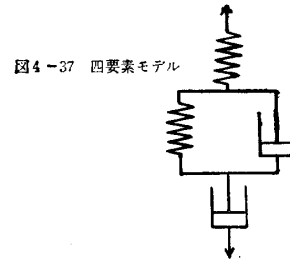
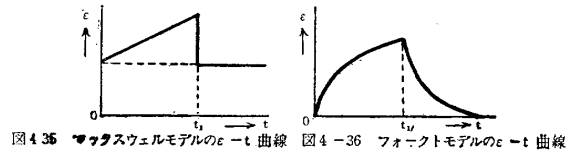


図 4-30 のような $\epsilon-t$ 曲線を示すモデルを得るには，2 個のスプリングと 2 個のダッシュポットを組み合わせた四要素モデル (図 4-37) が必要である。

実際の物質の内部構造は複雑であるから，このような単純な力学的モデルでは完全に説明できない。しかし，線状分子のすべりによって起こる熱可塑性プラスチックの変形は比較的解析しやすい。原子が三次元的に結合している熱硬化性プラスチックでは，結晶固体のように弾性に富み，大きな力を加えると僅かな変形によって破壊が起こる。架橋の少ない構造では線状分子的な挙動を幾分示すであろう。

(4) 温度の影響

温度が高くなるほど分子間の結合が弱くなるので、当然変形しやすく、外力に対する抵抗も低くなる。この傾向は熱可塑性プラスチックの方が特に強い。図4・38は金属とプラスチックの強度比較の例であり、図4・39はプラスチックの温度変化に対するS—ε曲線の一例である。

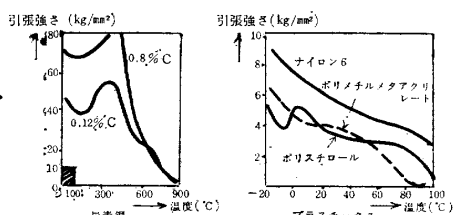


図4-38 金属とプラスチックの温度-強度関係

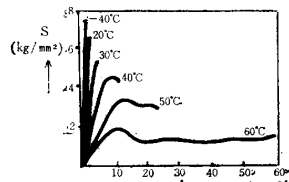


図4-39 ポリメチルメタアクリレートの応力-ひずみ曲線

■ プラスチックの劣化

プラスチックは熱、光、空気、水、微生物などの外的作用により劣化(deterioration)し、着色、クラックなどの外観変化、変形、性能低下などを起こす(図4・40、41)。

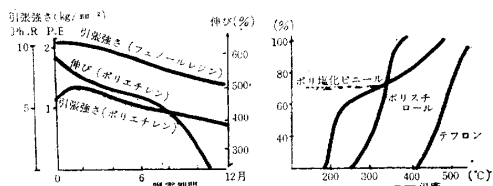


図4-40 屋外曝露による強度変化

図4-41 プラスチックの熱分解曲線

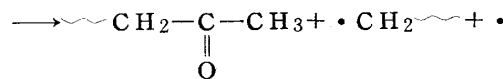
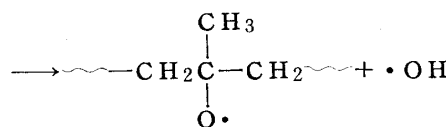
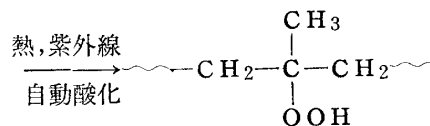
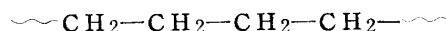
このような高分子の劣化の難易は、その分子構造によってきまる。熱、光などの照射により、エネルギーが吸収されると、熱可塑性プラスチックでは主鎖C—C結合の最も弱い部分が切断する。一旦切断が起こり主鎖が短くなるとさらに切断しやすい状態となるため、急速に

劣化が進行する。このため、物理的な諸性質が急激に変化し、強度の低下、軟化粘着、易溶化などの現象が起こる。

また、主鎖の切断と同時に分子間に架橋の起こる場合もある。このようなときには硬く、脆く、溶媒に溶けにくくなる。熱硬化性プラスチックでは、その構造からみて熱可塑性のものより劣化しにくい。

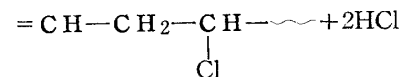
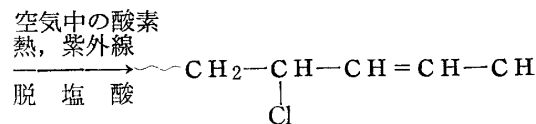
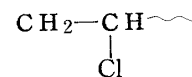
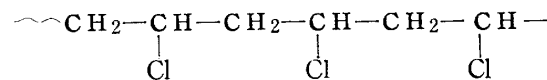
ポリエチレン(PE)およびポリ塩化ビニル(PVC)の主鎖切断の機構を示すと

(PE)



OH

(PVC)



(生成する二重結合は着色の原因となり、主鎖の切断、分子の架橋化をもたらす。)

このように劣化しやすいものに対しては、紫外線吸収剤(ultraviolet absorber)、酸化防止剤(antioxydant)などの安定剤(stabilizer)が加えられる。紫外線吸収剤は高エネルギーの紫

外線を吸収し、無害な波長で再輻射することによりプラスチックを保護する。酸化防止剤は、酸化分解を受けやすいプラスチックに代って酸素と結合する。また、PVCに配合される安定剤は、分解の原因となる二重結合、脱塩酸反応を消滅させる働きをもつ。

■ 4・11 帯電現象

プラスチックはセラミックスと共に電気絶縁性である。しかし、金属や電導性の炭素を超微粒子として多量に配合すると電気伝導性を与えることができる。これが電導性プラスチック (electroconductive plastics) である。

また、プラスチックの電気的特性の一つに、摩擦などによって起こる帯電現象 (charging, electrification) がある。帯電によって生ずる静電気のためにこみやほこりが付着したり、放電による損傷が起こる。このような障害を除くために、表面に吸湿しやすい物質、親水性の表面活性剤などを塗布し、発生した電気をすみやかに放電させて蓄電を防ぐ防法がある。しか

し、帯電機構には不明の点が多く完全な防止法はない。

(主な参考文献)

L.H. Van Vlack (渡辺亮治, 相馬純吉訳)「材料科学要論」(アグネ)

Maurice J. Sinnott (飯田修一訳)「技術者のための固体物性」(丸善)

Scientific American 編 (黒田晴雄訳)「材料の科学」(共立出版)

石井勇五郎「機械材料学—物性と評価」(日刊工業)

小野木重治, 足立正雄, 功刀雅長 工化基礎講座「材料工学」(朝倉書店)

向坊隆編 岩波基礎「材料科学の基礎」(岩波書店)
工学講座

“ “ 「材料の構造と性質」(“)

浅原照三ほか「工業材料便覧」(東洋経済新報社)

津田栄「化学通論」(朝倉書店)

川口寅之輔「材料科学入門」(日刊工業)