匠

シリーズ

顕微鏡と私 (2)

荒川 正文

Masafumi ARAKAWA

11

(前号より続く)

7. 粒子形状と凝集粒子

顕微鏡による粒度測定の大きな問題点は単位粒子と凝集粒子の判別である。こゝで単位粒子とは明らかに独立した一個の粒子として認められるもので、たとえば図8の光学顕微鏡写真でははっきりとわかる。しかし、微粉体、超微粉体の電子顕微鏡写真では必ずしもそうはいかない。たとえば図24の二酸化チタンに見られるように、単位粒子が数個集っているように見えるが、これが容易に分散する隣接粒子群なのか製造過程で生じた焼結体のような強い凝集粒子なのかは判定できない。このように化学反応で生成した結晶粒子は、その形状が規則的なので図にあわせて示したように個々の粒子を推定して単位粒子を推定することになる。しかし、反応で得られる粒子にはその成長過程で奇妙な外形を示すものがあり、その詳細はたとえば図25に示したカーボンレプリカ法で観察することができる。分散させた粒子にカーボンを真空蒸着してから適当な溶剤に浸して粒子を溶解除去したぬけがらを見るのである。図26は図5に示した炭酸カルシウムの紡錘形粒子に見られたもので、図14のような数10nmのカルサイト(方解石)粒子の集合体のように見える。しかもこの紡錘形粒子一個の電子線回折結果は、これが全体として単結晶構造、すなわち微小なカルサイト粒子は不規則に集合しているのではなく、結晶軸をそろえて並んでいる平行連晶であることがわかった。さらに詳しくしらべると生成過程で図27のようにカルサイト形の微粒子が規則的に集合、配列して紡錘形に成長してゆくこともわかった。1950年頃にいろいろの炭酸カルシウム粉の粉末法X線回折写真の回折巾の測定(当時、まだX線ディフラクトメータは存在しなかった)から結晶子の大きさをしらべたとき、反応条件によって粒度の異なるものも、粉碎して製造されたものもすべて同じ程度の数10nmであったことの原因がはっきりわかった。なお粉碎粒子については、その後のホソカワミクロン(株)との研究³⁾の結果明らかになったもので話しのついでに微粉碎粒子の写真を図28に示しておく。

このような構造は一般的な粒度測定ではあまり問題にはならない

図24 電子顕微鏡写真によく見られる凝集粒子

図25 カーボンレプリカ法原理図

図26 紡錘形炭酸カルシウム粒子のカーボンレプリカ

図27 炭酸カルシウムに見られる粒子成長過程

図28 超微粉碎された石灰石に見られた結晶子

図29 紡錘形炭酸カルシウムの双結晶子

図30 銅オキシネートの三味線形粒子

し、製造過程で十分に熟成すれば外観上の集合構造は見えなくなる。図29は同じ実験で得られた炭酸カルシウムの双晶である。この形は普通の影絵的写真では2個の粒子が重なっているように見えるであろうが明らかに一個粒子である。しかしこのような双晶粒子は滅多に存在しない。

図30は銅オキシネート沈でん中であつた三味線形粒子である。銅オキシネートは生成過程で最初に準安定形の細かい繊維状粒子ができ、短い時間で安定形の六角板状粒子に転移する⁴⁾。この過程が複雑でいろいろな問題があるが、その途中で見つけた転移中の粒子である。これも実際には消滅すべきものであろうが大きさを測定するときには途迷ってしまう。

これらは“めったに見られない”粒子だからよいが、もっと微細な粉体、たとえばカーボンブラックや、乾式法でつくられたコロイダルシリカなどでは、単位粒子はほぼ球形で測りやすくてもその凝集粒子は強固に鎖状に連なつて綿のように塊っているものが多い。この構造はステレオ写真を撮ればよくわかるが、普通の透過写真では黒い塊りに見える。その例を図31に示しておく。これらの粉体はゴムや高分子材料の補強性充てん剤として使用され、その性能は粒子径よりも比表面積で評価する方が妥当であろうが、実際にゴムなどの中で分散された状態で測定できればそれにこしたことはない。実は何度もひきあいに出しているコロイド炭酸カルシウムもそのために使用されるもので、1930年頃に発明されて広く世界中で使われていたものである。したがって電子顕微鏡を寄贈されたときから、ゴム中での粒子の分散状態が見ることが一つの命題であつた。

8. 媒質中の粒子の分散状態

その頃、電子顕微鏡は医学、生物学方面で利用されるもののがはるかに多かった。ウイルスの研究など対象物を見る手段を得て急激に研究が進んだのである。しかし、生物標本を電子顕微鏡で見ることは、まず真空中で試料を乾物にし、更に電子線を照射して温度が上昇する、“目刺しを黒焼きにする”と云われる程、問題点が多かつたのである。それを避けるためには試料を電子線が通り抜けるほど薄くする超薄切片にすることが主要技術であつた。ポリアクリルやポリエステルなどの樹脂で包埋して厚さ10nmもの薄切りにし、オスミウムで染色してコントラストをつけるという難しい技術である。組織の大部分を占める水をゆっくりとアルコールに置換し、更に包埋剤のモノマーと置換して重合させる。こうして組織の構造を壊さずに、切片をつくるのに適当な硬さの試料にして超ミクロトームで0.05 μm 以下の厚さの超薄切片にするのである。切るためのナイフは当時はガラスナイフで、これも自分でつくる。ダイヤモンドナイフが出現するのは数年後のことである。

ゴム中の充てん剤粒子の分散状態を観察することもいわば“ぜんざいの中の小豆”をそのまゝで見るというような難しさがあつた。生物体に用いられている超薄切片法は媒質のゴムが包埋時に膨潤す

るために使えないのである。また、ゴムを冷凍して硬くすることは、ミクロトーム装置の試料保持部分が熱収縮しづけるために薄切りできない。無理をして包埋して薄片にすることも試みたが膨潤するために粒子濃度が薄められて、図32のように切片試料は観察できたが実際の姿とは思えなかった。

たとえ薄片にできなくても、ゴムを切った断面を見ればそこに存在する充填剤の粒子の状態はわかるだろうと考えた。そこで熱可塑性のメチルメタクリル樹脂の薄膜をゴム断面に押しつけて加熱した後、その樹脂面にアルミニウムやカーボンを真空蒸着して剥離して断面に存在する粒子の形を見る2段レプリカ法により表面転写を試みた。レプリカの手順を図33に示す。こうして得たゴム中の炭酸カルシウムの分散状態を見るのに成功したのは1952年のことである。2段レプリカ法を用いたために図34のようにゴム面から剥離してレプリカ膜に移行する粒子が多く、予想以上にコントラストのよい写真になったが、ゴム面に残っている粒子もその形状を示す凹凸として多数観察でき、ゴム中にきれいに分散していることがよくわかった。この結果は日本ゴム協会誌に報告⁵⁾したが、そのすぐ後に米国のゴム協会誌 *Rubber Chem. & Tech.* から転載の依頼があり⁶⁾、世界で始めてゴム中の充填剤粒子の状態を観察した写真であることを知った。これはやがて米、英、仏、ソの各国の専門誌に転載され非常に嬉しかった。カーボンブラックやコロイダルシリカなど、一層微細な粉体もこの方法で分散状態がわかることも確めた。

9. 粒子の凝集構造の観察

ゴム中の粒子の分散状態は、しかし厳密な意味での液中の状態ではない。水中での粒子の凝集状態を観察したのはずっと後年、1969年である。この頃には走査形電子顕微鏡がかなり普及していたが、私達の研究室にはなかった。研究室全体としては先輩の植田助教授を中心とした分子の直接観察の実現に向って1000kVの超高圧電子顕微鏡開発の方に向っていたのである。この年、ニューヨーク州立大学から地質・鉱物学のN. R. O'Brien博士がカオリン粘土の凝集構造の直接観察のために研究室に半年程滞在した。一応粉体の仲間ということで一緒に研究することにした。カオリナイトのような薄い板状粒子は平面と側面の結晶構造が異なるため、水中で水素イオン濃度が変わるとそれぞれの電荷が違って、平面と側面が附着するカードハウス構造となり沈降体積が大きくなったり、平面同志で重なり合う密なカードパック構造となって密な堆積構造となったりすることが知られている。それを直接観察するわけである。粒子群の凝集構造を壊さないで原形を保ったまま、脱水することができかどうかは鍵であった。その頃、医学・生物学の分野では生体細胞の構造を傷つけずに組織中の水を脱くことが行われていた。それが凍結脱水である。食品などでよく用いられているが、これは集合構造が多少壊れても構わない。しかし生物学や私達の試料では水を伴った構造を知ることが重要なのである。水を含んだ微量の試料

図31 カーボンブラックの凝集粒子

図32 ゴムの超薄切片

図33 ゴム断面レプリカ法手順

図34 ゴム中粒子の分散を示すレプリカ像

図35 カオリン粒子のカードハウス形凝集粒子

を液体チッ素などで急速冷凍すると水は無定形の細かい氷になり、組織をあまり傷つけない。しかし熱の伝導が十分に速くないと氷の結晶が成長し、電子顕微鏡的なオーダーの組織は傷つき変形するのである。たとえば微量の試料を直接に液体チッ素に投入しても、試料周囲ではチッ素が直ちに気化して熱伝導が悪くなるから希望するようなアモルファスに近い氷にはならず結晶して集合構造を壊す。液体チッ素を手にかけても凍傷しない理由である。これを避けるために、たとえばアルコールのような低融点液体を液体チッ素で冷却し、 -150°C 以下の液体にしておき、その中にアルミニウムのような熱伝導のよい金属の箔に包んだ微量の試料を入れると、すぐに凍ってアモルファス状の氷となり構造を傷けない。これを真空装置に入れて氷を昇華、除去するのである。こうしてつくった検鏡試料を借りもの、走査形電子顕微鏡で観察⁷⁾した。集合構造が大きいので透過形ではよく観察できないのである。その一例を図35にあげておく。この方法で液中の凝集構造を観察するのはずっと後になって、京都工芸繊維大学に移ってからセラミックの鋳込成形の研究をするときにも役立った。

ミクロトームで試料を薄片にして内部の状態を見るという技術は顆粒の内部構造をしらべるのに役立った。ANFO爆薬というものがあつた。今でもあるかどうか知らないが硝酸アンモニウム・燃料油（燈油）の略である。硝酸アンモニウムの3mm位の球形顆粒を容器に入れて、その間隙に灯油を満たし、点火するとダイナマイト

図36 造粒粒子の切片試料作成法

図37 造粒粒子の切片像

以上の威力をもつ爆薬になる。しかし両者を別々に運べば全く危険がない。取扱いが安全なので土木工事などによく使われたようである。この硝酸アンモニウムの球状造粒物はどのようにして製造するのか詳しいことは知らないが、これを船に積んで熱帯地方へ運ぶ途中で、米国製のものは問題がないのに日本製のものは外観は全く同じなのに顆粒が崩壊して粉になる。同じ大きさの球形粒子だから容器に流し込んだときに略々一定のつまり方をし、その隙間を満たすだけの灯油を加えると適量の爆薬になるのだから碎けて細かい粉になったら使いものにならない。硝酸アンモニウムは42℃位で結晶転移がおこるのでそのために気温の上昇した船倉中で崩壊すると思われるが、では何故米国製は安定なのか、それを調べて欲しいという訳である。そこでとにかく二つの顆粒をくらべて見たが外観では見分けがつかないので内部構造を観察することにした。割合に硬くて脆いのでナイフで輪切りにしようとしても碎けてしまう。そこで図36のようにスライドガラス上でパラフィンを溶融させてそれに浸し、粒子に十分浸透させて固定してからカミソリ刃で薄く削って輪切り試料を作成した。これを顕微鏡で比較すると図37のように米国製は小さく粒の揃った粒子がほぼ均一に集合しているのに国産のものははるかに大きな塊を含む不揃いな粒子群の集合である。物質は同じだから42℃で結晶転移がおこり粒子体積が変わるが、大きさが揃って細かい粒子群では粒子が膨張しても粒子間で応力が緩和されて全体の破壊には到らない。しかし粗粒を含む場合は、その体積変化は全体の崩壊につながる。外観が全く同様に見えても、その強さが異なることが納得できた。このように造粒物の集合構造の検討には有効であることがわかる。

10. あとがき

以上、私の粉体研究における顕微鏡技術のかゝわりを述べた。こうして改めてふり返ると、私なりに粉を扱った過程で創生期の電子顕微鏡を通して教えられたことがずいぶんと大きい影響を与えてくれたと思う。丁度、粉体工学会のはじまりと同じように、電子顕微鏡の理論、製造技術、利用する医学、生物学、理工学関係者の大先輩から若僧まで集って夜遅くまでいろいろなことを語りあった集まりは本当に楽しく、有益であった。この集まりはやがて日本電子顕微鏡学会に発展し、日本の電子顕微鏡が世界中で使われる現在の基礎をつくった。私ははじめからかゝわった粉体の面白さにひかれて顕微鏡屋にはならなかったけれども、手にした粉の試料はまず顕微鏡で姿、形を見ることから始めた。それが、粉体の示すいろいろの挙動と関わりがあるに違いない思っていたし、今もそう信じている。顕微鏡は、白秋のうたったような“ケレンの器”ではなく、きわめて高度で精密な器械装置である。これをどう使いこなすかは粉体研究のキポイントの一つであるに違いない。

文 献

- 1) 荒川正文：“落穂ひろい”粉体工学誌，**23**，362, 750 (1986), **24**, 331 (1987)
- 2) 荒川正文：“顕微鏡法による粒度測定を検討”第13回粉体に関する討論会講演要旨集 p. 29 (1975)
- 3) KONA, *Powder Sci. & Tech. Japan* No. 1 (1983) p. 58
- 4) Suito, E., M. Arakawa, and T. Kobayashi, “The Phase Transformation of Copper Oxinate Crystal Observed by Electron Microscope”. *Kolloid-Z*, **312**, 155, **313**, 135 (1966),
- 5) 水渡, 荒川, 長谷川,：“電子顕微鏡によるゴム充填剤の研究”日本ゴム協会誌, **26**, 216, 453 (1953)
- 6) Suito, E. and M. Arakawa,：“Electron Microscopic Studies of Filler in Rubber”, *Rubber Chem. & Tech.*, **29**, 1003 (1956)
- 7) O'Brien, N. R., M. Arakawa and E. Suito, “Freeze Drying Technique in the Study of the Fabric of Moist Clay Sediment” *J. Electron Microscopy*, **19**, (1970)