

セラミックスと建築材料

第三部

「応用セラミックス研究所教員総説論文」

ペロブスカイト型酸化物の化学設計

—現象論を越えて—

Chemical Design for Novel Perovskite-type Oxides —Beyond the Phenomological Theory—

伊藤 満¹, 京免 徹²
Mitsuru Itoh¹ and Tôru Kyômen²

¹セラミックス機能部門教授, ²同助手

Last a decade, new materials of the perovskite-type oxides have been found out by the members of our group. Super ionic conductors, ferroelectric materials, and magnetic and electronic conducting materials have been found and their properties and structure relationships were reported.

Key Words : perovskite, ferroelectrics, ferromagnetism, electronic conductor, lithium ion conductor

1. はじめに

天然鉱物灰チタン石CaTiO₃はロシアのPerovskiiによって発見されたが、ペロブスカイトという名前が世の中に華々しくデビューしたのは人工鉱物BaTiO₃における強誘電性の発現以降である。以来70余年の科学者の努力により、ペロブスカイトは世の中の多彩な分野で電子部品として用いられるようになり、特にナノテクノロジーを形成するキーマテリアルとしていくつかの化合物が知られている。

いわゆる強誘電体の発見は、主に軍事関係でレーダーの小型化を可能にし、その後、強誘電体を中心とする材料開発が急速に進められた。これから容易に推定されるように、1950年頃までの酸化物に関する研究は主に絶縁体に関するものであり、酸化物で金属的な物質が一般的に認識されるようになったのは1950年半ばに到ってからである。ペロブスカイトの研究もこの時代に急速に進み、1953年の反強誘電体の発見をきっかけとして全世界に強誘電体、圧電体の研究が波及した。これと前後して、ペロブスカイトの強磁性体、電子伝導体、超伝導体(ただし低温)の研究が始まっている。つまり、ペロブスカイトの研究の初期はいかに電気を流さないものを作るかが中心的課題であり、電気を流す物質はいわゆる出来損ないとして構造のみが報告されるという時代がその後約20年間続いた。

東工大では1950年代、反強誘電体PbZrO₃、PbZrO₃-PbTiO₃ (PZT)系固溶体を物理のグループが報告して以来、物質開発を行いながら物性を測定するというスタイルが伝統として引き継がれてきている(残念乍ら圧電性の研究はJaffeらにより先を越されたが)。その一部は理学部化学出

身の中村哲朗名誉教授が故野村昭一郎工学部教授の指導のもと継承した手法を工学材料研究所に持ち込まれている。中村哲朗名誉教授のオリジナルな研究は、1971年のBaBiO₃の研究、BaPb_{1-x}Bi_xO₃の電気伝導性の研究に端を発し、その後多くの物質を報告している。ここで日本物理学会誌欧文誌に掲載されたBaBiO₃に関する論文¹⁾に書かれた中村哲朗先生の言葉を引用する。「5d¹6s²6p³の最外殻電子配置を持つBiが4個電子を捨てればAuと同じ電子配置5d¹6s¹となる。つまり、BaBi⁴⁺O₃なる状態が実現されれば金色に輝く金属伝導体が得られるはずである。……事実得られたBaBiO₃は暗黒色ながら金色の輝きをもつ粉末である。……ただしこの物質は電子伝導性が低く絶縁体である。……粉末X線回析による格子の歪みの測定から、この物質中でBiは4価ではなく3+と5+が1:1に規則配列していることがわかった。……(いわゆるCDW)」30年前の古き良き時代を彷彿とさせる論文である。蛇足ながら、BaPb_{1-x}Bi_xO₃の電気伝導度²⁾は液体窒素温度まで測定されているが、超伝導(T_c = 13 K)となる組成付近では、電気抵抗率の温度係数が異常であったそうである。応用セラミックス研究所で液体ヘリウムを自由に使いこなせるようになった現在とは隔世の感がある。情報過多の状況で現在では多くの研究グループが他で発見された物質について研究を行う場合が多いが、物質研究の醍醐味は、自分で考え出した物質がイメージ通りの物性を示すかということ自分で試すことにある。この分野の人口が増えて、ペロブスカイト型酸化物で新物質を発見することは難しくなっているが、それでも新物質合成なしに既知物質の物性発現のメカニズムを解き明かすこと

は困難である。個々の物質が発現する物性は化学結合(電子構造)と結晶構造に依存しているものであり、普遍化された概念を構築するには他の類似化合物の性質を調べて比較する研究が不可欠である。最近の世の中のトレンドは、研究の中心が薄膜に移行しつつあるが、我々は敢えて新化合物の合成にこだわり、物性研究を進めてきた。現象論は既知の事実を説明するのに非常に有効な手法であるが、新物質に対する予測性はない。副題に敢えて「現象論を越えて」とつけたのは、この分野には、「はったりで始めて実証で終わる」式の指導原理が必要であり、既成事実を引きずり回されて戦略を見失うということのないよう自戒するためである。

著者らのペロブスカイト型酸化物に関する結果について、以下、順を追って説明する。

2. 各論

(1) 電子伝導体

表-1に新たに見出されたペロブスカイト型電子伝導性酸化物を示す。この表からわかるように、3d, 4d, 5dの遷移金属, s電子系のSn, Tl, Pb, Biを含むものも同様に良好な伝導性を示すことがわかる。これらの化合物のうち、 Sr_2RuO_4 は京大グループにより $T_c = 1.6$ Kの超伝導性が報告された化合物³⁾であるが、我々のグループでは超伝導性を見出すことができなかった。同様に他の化合物でも液体ヘリウム温度以上の超伝導性を見つけることができなかった。

(2) 磁性体・磁性伝導体

表-2に我々のグループが研究を行った新化合物を示している。我々の観点は、まずBサイト規則ペロブスカイトの特殊性を普遍化することにあつた。 K_2NiF_4 型の2次元に着目して、 Mn^{4+} の相手イオンの Zn^{2+} と Mg^{2+} の酸素との共有結合性の差に起因する結晶場強度を制御してスピン制御を意図する一連の研究の一つであるが、この研究はその後、六方晶系、ペロブスカイト型酸化物の規則構造の研究へと発展した。一連の研究で1:1規則型ペロブスカイトの過去の研究を見直した Sr_2FeMoO_6 の研究はその後粒界磁気抵抗の研究でマイルストーン的作用を果たしている。図-1は $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ の電気抵抗、磁性、比熱の変化を示している。本研究の結果は、 Co^{3+} スピン転移が金属-非金属転移を誘起することを明らかにしている。

表-1 過去に研究した新化合物の一部

化合物	特徴	文献
$CaTiO_{3-\delta}$ $Ca_3Ti_2O_{3-\delta}$ $Ca_4Ti_3O_{10-\delta}$	金属的伝導体	4
$La_{2/3+x}TiO_{3-\delta}$ ($x < 0.2$)	金属的伝導体	5
$SrVO_3$ Sr_2VO_4 $Sr_3V_2O_7$ $Sr_4V_3O_7$	金属的伝導体 半導体 金属的伝導体 金属的伝導体	6,7
$Sr_{n+1}Ru_nO_{3n+1}$ ($n=1,2,\infty$)	金属伝導体	8
$La_{1-x}A_xRhO_3$ ($A=Ca,Sr,Ba$)	半導体	9
Sr_2RhO_4 $Sr_{2-x}La_xRhO_4$	金属的伝導体 金属的伝導体	10,11 12
$Ba_{1-x}Sr_xPbO_{3-\delta}$	金属的伝導体	13
$A(Pb_{1-x}B_x)O_{3-\delta}$ ($A=Ba,Sr,B=Sb,Bi$)	金属的伝導体	14
$BaSn_{1-x}Sb_xO_3$ $Ba_{1-x}La_xSnO_3$	半導体	15
$BaTl_{1-x}Pb_xO_{3-\delta}$	金属的伝導体	16
$Ba_{1+x}Bi_{1-x}O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5,$ $3.0 \geq y \geq 2.75$)	半導体	17

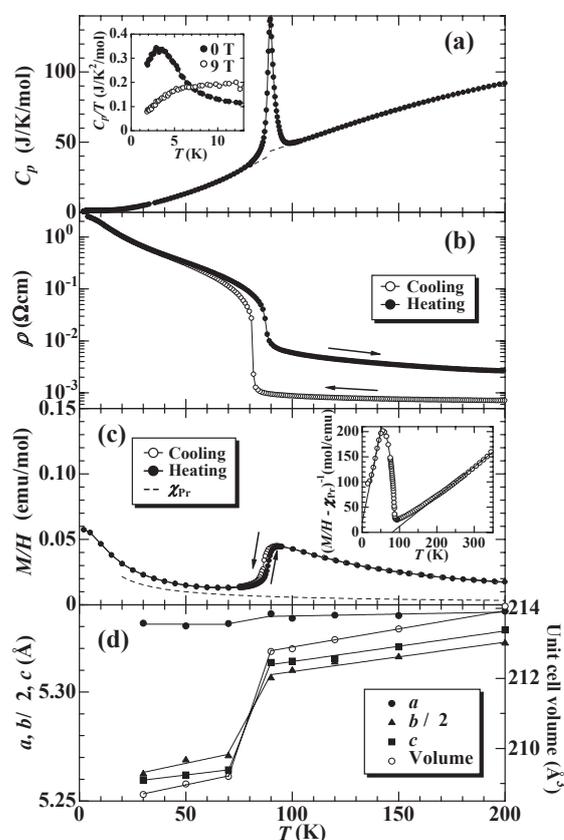


図-1 コバルト酸化物のスピン転移とMI転移
(a)比熱 (b)抵抗 (c)磁化 (d)格子定数

表-2 過去に研究した新化合物の一部

化合物	特徴	文献
SrLaZn _{0.5} Mn _{0.5} O ₄ SrLaMg _{0.5} Mn _{0.5} O ₄	K ₂ NiF ₄ 型 1:1規則配置	18
Sr ₂ FeBiO ₆	反強磁性体	19
Pr _{0.5} Ca _{0.5} CoO ₃	スピン転移, 金属-非金属 転移	20
A ₂ (FeMo)O _{6-δ} (Ca, Sr, Ba)	フェリ磁性体	21
Sr(Li _{1/4} Ru _{3/4})O ₃ Sr(Na _{1/4} Ru _{3/4})O ₃ (Sr _{1/2} La _{1/2})(Mg _{1/4} Ru _{3/4})O ₃ (Sr _{7/8} La _{1/8})(Mg _{1/4} Ru _{3/4})O ₃	常磁性体	22
Ba(Na _{1/4} Ru _{3/4})O ₃	8Hタイプ, 反強磁性体	23
Ba ₃ Cr ₂ MO ₉ (M=Mo, W)	6Hタイプ, 2副格子(Mo) 6Hタイプ, ダイマー(W)	24
Sr _{2-x} A _x IrO ₄ (A=Ca and Ba)	半導体, 反強磁性体	25

表-3 過去に研究した新化合物の一部

化合物	特徴	文献
NaLnTiO ₄	Na イオン伝導体	26
Ln _{1/2} Li _{1/2} TiO ₃ (Ln=La~Sm)	Li イオン伝導体	27,28
La _{0.55} Li _{0.35-x} K _x TiO ₃ La _{0.55} Li _{0.35} TiO ₃ - KMO ₃ (M=Nb, Ta)	Li イオン伝導体	29
LiTaO ₃ -SrTiO ₃	Li イオン伝導体	30

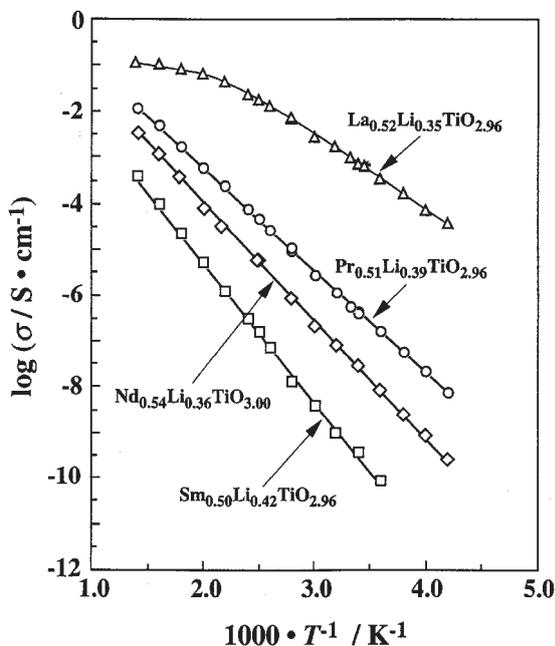


図-2 (Ln, Li)TiO₃ のイオン伝導度の温度依存性

(3) イオン伝導体

表-3にこれまで行ったイオン伝導体に関する研究を示す。このうちLa_{1/2}Li_{1/2}TiO₃は、現在酸化物の中で最も高いLi⁺イオン伝導度を示す物質であり、精力的に研究が行われて

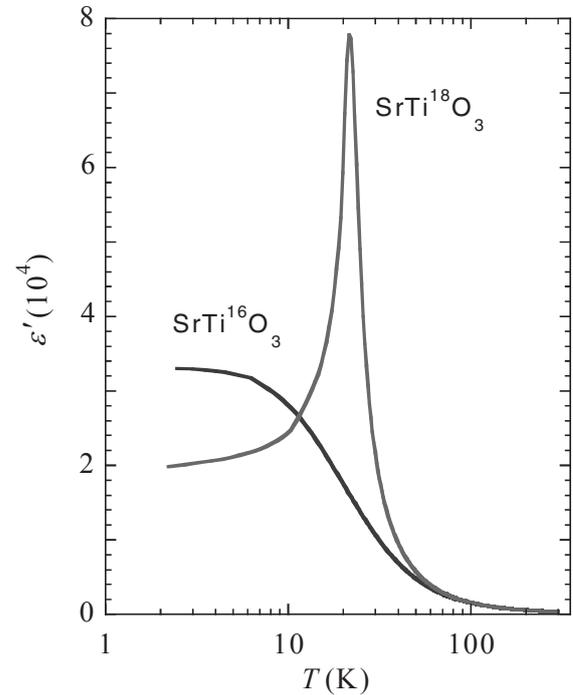


図-3 SrTi¹⁶O₃とSrTi¹⁸O₃の誘電率の温度依存性

いる。ペロブスカイト型という比較的対称性が高い物質における各種パラメータを変化させる実験から、Li⁺イオン伝導体では次のパラメータが支配的であることが明らかになっている。(1)ボトルネックサイズ, (2)サイトパーコレーション, (3)キャリアー濃度, (4)空孔濃度, (5)イオン分極率。図-2は各種ペロブスカイト型Li⁺イオン伝導体のイオン伝導度を比較した結果を示す。

(4) 強誘電体

表-4にこれまで行った誘電体, 強誘電体の研究を示す。マイクロ波帯域用誘電体として有用なLaAlO₃-SrTiO₃系固溶体は共振周波数の温度係数ゼロとなる組成, 周波数9 GHzでロスファクターQ = 6900, 誘電率34が得られている。

これは作製プロセスの最適化されていない状態での値であり、かなり良好な値であるといえる。潜在的な強誘電体において低温で量子ゆらぎが双極子相互作用に打ち勝って、

おける電子構造制御、あるいはナノオーダーでのサイズ効果を採用することにより、新しい酸化物に対する物質観を構築してゆきたい。

表-4 過去に研究した新化合物の一部

化合物	特徴	文献
SrLaScO ₄ SrLa ₂ Sc ₂ O ₇	常誘電体	32
(1-x)La _{2/3} TiO ₃ - xCaTiO ₃	マイクロ波誘電体	33
Ln _{1/2} Na _{1/2} TiO ₃ (Ln=La~Lu)	量子常誘電体	34,35, 36
(1-x)LaAlO ₃ -xSrTiO ₃	マイクロ波誘電体	37
A(Sr _{1/2} M _{1/2})O ₃ (A=Ca,Sr,M=Nb,Ta)	常誘電体	38
SrTi ¹⁸ O ₃	強誘電体	39

双極子の整列が抑制されるため、誘電率が発散せず一定となる量子誘電体は古くからSrTiO₃とKTaO₃で知られている。同じような誘電性の挙動は(Ln, Na)TiO₃系で見出された。この研究はその後、量子ゆらぎを制御することにより、本来の強誘電性を発現させる目的でSrTi¹⁸O₃の作製へと発展した。図-3はこの結果を示している。本稿作製段階で、この現象に対する理論的解明は完了していないが、最近のYamadaの論文³¹⁾によれば、酸素同位体置換は、励起状態であるダブルミニマムポテンシャル間での電子のホッピングを抑制することで説明され、いわゆる質量効果は、ホッピング振動数を減少させることで説明される。

蛇足ではあるが、天然鉱物として何故強誘電体を産しないのかという命題に対する答えは、未だ得られていない。

4. まとめ

過去10年間にペロブスカイト型酸化物の新物質合成を通して、酸化物設計法に関する普遍化された概念の構築を試みた。その結果は、個々の物質の性質はその物質固有のものであり、電子配置の違いや、微妙な構造変化によって化学結合すなわち電子構造がドラスティックに変化するため、帰納はある程度可能であるが、演繹は不可能であるということである。これはとりも直さず、個々の物質が発現する性質は電子構造と1:1に対応していることを意味し、新物質や新機能を探索するには、経験に基づいた直観が唯一の方法であることを意味する。つまり、セラミストの常法である元素置換ではブレークスルーに到達することができないのである。今後の10年間は薄膜プロセスによる次元の制御、厚さの制御によるコヒーレンス長の制御、人工異相界面に

謝辞

本報告で引用した論文は伊藤研究室あるいは中村・伊藤研究室時代に在籍された多くの方々との共同研究の成果によるものです。この場をお借りして感謝の意を表するとともに、関係者の皆様方の今後の益々の発展を祈念致します。

参考文献

- 1) Nakamura, T.: Paramagnetic and semiconductivity in a triclinic perovskite BaBiO₃, *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol.31, p. 1284, 1971.
- 2) 中村哲朗 未発表.
- 3) Maeno, Y., Hashimoto, H., Yoshida, K., Nishizaki, S., Fujita, T., Bednorz, J. G. and Lichtenberg, F.: Superconductivity in a layered perovskite without copper, *Nature*, vol.372, No. 6506, pp. 532-534, 1994.
- 4) Kim, I-S., Itoh, M. and Nakamura, T.: Electrical Conductivity and Metal-Nonmetal Transition in Perovskite-Related Layered System Ca_{n+1}Ti_nO_{3n+1-δ} (n=2,3 and ∞), *J. Solid State Chem.*, vol.101, No.1, pp. 77-86, 1992.
- 5) Kim, I-S., Nakamura, T., Inaguma, Y. and Itoh, M.: Electronic Transport Phenomena of La_{2/3+x}TiO_{3-δ} (x<0.2): Metal-Nonmetal Transition by Electron Doping, *J. Solid State Chem.*, vol.113, pp. 281-288, 1994.
- 6) Itoh, M., Shikano, M., Liang, R., Kawaji, H. and Nakamura, T.: Synthesis and Properties of a New d^f Compound Sr₄V₃O_{9.8} with Layered Structure, *J. Solid State Chem.*, vol.88, No.2, pp. 597-600, 1990.
- 7) Itoh, M., Shikano, M., Kawaji, H. and Nakamura, T.: Structural Aspects on the Variations of Electric and Magnetic Properties of the Layered Compound System Sr_{n+1}V_nO_{3n+1-δ} (n=1,2,3,∞), *Solid State Commun.*, vol.80, No.8, pp. 545-548, 1991.
- 8) Itoh, M., Shikano, M. and Shimura, T.: High- and Low-spin Transition in Perovskite-related Layered System Sr_{n+1}Ru_nO_{3n+1} (n=1,2,∞) with the Change in n, *Phys. Rev. B*, vol.51, No.22, pp. 16432-16435, 1995.
- 9) Nakamura, T., Shimura, T., Itoh, M. and Takeda, Y.: Magnetic and Electric Properties of La_{1-x}M_xRhO₃ (M=Ca,Sr, and Ba): Hole Doping in 4d ε Orbitals of Rh³⁺ With Low Spin Configuration, *J.Solid State Chem.*, vol.103, No.2, pp. 523-527, 1993.
- 10) Shimura, T., Itoh, M. and Nakamura, T.: Novel Two-Dimensional Conductor Sr₂RhO₄, *J. Solid State Chem.*, vol.98, No.2, pp. 198-200, 1992.
- 11) Itoh, M., Shimura, T. and Morii, Y.: Structure of Two-dimensional Conductor Sr₂RhO₄, *J. Solid State Chem.*, vol.118, pp. 206-209, 1995.
- 12) Shimura, T., Itoh, M., Inaguma, Y. and Nakamura, T.: Preparation and Electric Properties of Sr_{2-x}La_xRhO₄, *Phys. Rev. B*, vol.49, No.8, pp. 5591-5598, 1994.
- 13) Itoh, M., Sawada, T., Kim, I-S., Inaguma, Y. and Nakamura, T.: Composition Dependence of Carrier

- Concentration and Conductivity in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{PbO}_{3-\delta}$ System, *Solid State Commun.*, vol.83, No.1, pp. 33-36, 1992.
- 14) Itoh, M., Sawada, T., Kim, I-S., Inaguma, Y. and Nakamura, T.: Electrical Properties of $A(\text{Pb}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_{3-\delta}$ ($A=\text{Ba}, \text{Sr}$, $B=\text{Sb}, \text{Bi}$) System, *Physica C*, vol.204, pp. 194-202, 1992.
 - 15) Huang, T., Nakamura, T., Itoh, M., Inaguma, Y. and Ishiyama, O.: Electrical Properties of BaSnO_3 in Substitution of Antimony for Tin and Lanthanum for Barium, *J. Mater. Sci.*, vol.30, pp. 1556-1560, 1995.
 - 16) Itoh, M. and Nakamura, T.: Synthesis and Properties of $\text{Ba}(\text{Tl}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_{3-\delta}$ ($M=\text{Bi}, \text{Pb}$) with Perovskite Structure, *Report of Research Laboratory of Engineering Materials, T.I.T.*, No.17, pp. 117-125, 1992.
 - 17) Itoh, M., Sawada, T., Liang, R., Kawaji, H. and Nakamura, T.: Oxygen-Deficient and Ordered Perovskite-Type Solid-Solution System $\text{Ba}_{1+x}\text{Bi}_{1-x}\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $3.00 \geq y \geq 2.75$), *J. Solid State Chem.*, vol.87, No.2, pp. 245-249, 1990.
 - 18) Byeon, S-H., Kim, I-S., Itoh, M. and Nakamura, T.: Structural Study on New Ordered K_2NiF_4 -type Oxides, $\text{SrLaMg}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ and $\text{SrLaZn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$, *Mater. Res. Bull.*, vol.28, No.6, pp. 597-603, 1993.
 - 19) Byeon, S-H., Nakamura, T., Itoh, M. and Matsuo, M.: A New Fe(III) Perovskite Antiferromagnetically Ordered via Superexchange Interaction at Fairly High Temperature ($T_N=91\text{K}$), *Mater. Res. Bull.*, vol.27, No.9, pp. 1065-1072, 1992.
 - 20) Tsubouchi, S., Kyomen, T., Itoh, M., Ganguly, P., Oguni, M., Shimojo, Y., Morii, Y. and Ishii, Y.: Simultaneous Metal-Insulator and Spin-State Transitions in $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$, *Phys. Rev. B*, vol.66, pp. 052418 1-4, 2002.
 - 21) Itoh, M., Ohta, I. and Inaguma, Y.: Valency Pair and Properties of 1:1 Ordered Perovskite-type Compounds Sr_2MMoO_6 ($M=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$), *Mat. Sci. & Eng. B*, vol.41, pp. 55-58, 1996.
 - 22) Kim, I-S., Nakamura, T., Itoh, M. and Inaguma, Y.: Preparation and Characterization of New Ruthenium Perovskite Compounds, *Mater. Res. Bull.*, vol.28, No.10, pp. 1029-1039, 1993.
 - 23) Kim, I-S., Nakamura, T. and Itoh, M.: Magnetic Properties of 8H-type Hexagonal $\text{Ba}(\text{Na}_{1/4}\text{Ru}_{3/4})\text{O}_3$, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol.71, No.9, pp. 2247-2251, 1998.
 - 24) Shikano, M., Ishiyama, O., Inaguma, Y., Nakamura, T. and Itoh, M.: Structure and Magnetic Properties of 6-Layered Hexagonal Oxides $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{MO}_9$ ($M=\text{Mo}$, and W), *J. Solid State Chem.*, vol.120, No.2, pp. 238-243, 1995.
 - 25) Shimura, T., Inaguma, Y., Nakamura, T., Itoh, M. and Morii, Y.: Structure and Magnetic Properties of $\text{Sr}_{2-x}\text{A}_x\text{IrO}_4$ ($A=\text{Ca}$ and Ba), *Phys. Rev. B*, vol.52, pp. 9143-9146, 1995.
 - 26) Byeon, S-H., Park, K. and Itoh, M.: Structure and Ionic Conductivity of NaLnTiO_4 ; Comparison with those of $\text{Na}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Nd , Sm , and Gd), *J. Solid State Chem.*, vol.121, No.2, pp. 430-436, 1996.
 - 27) Inaguma, Y., Liqun, C., Itoh, M., Nakamura, T., Uchida, T., Ikuta, H. and Wakihara, M.: High Ionic Conductivity in Lithium Lanthanum Titanate, *Solid State Commun.*, vol.86, No.10, pp. 689-693, 1993.
 - 28) Itoh, M., Inaguma, Y., Jung, W-H., Chen, L. and Nakamura, T.: High Lithium Ion Conductivity in $(\text{Ln}_{1/2}\text{Li}_{1/2})\text{TiO}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$), *Solid State Ionics*, vol.70/71, pp. 203-207, 1994.
 - 29) Katsumata, T., Matsui, Y., Inaguma, Y. and Itoh, M.: Influence of Site Percolation and Local Distortion on Lithium Ion Conductivity in Perovskite-type Oxides $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ and $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3\text{-KMO}_3$ ($M=\text{Nb}$ and Ta), *Solid State Ionics*, vol.86-88, pp. 165-169, 1996.
 - 30) Inaguma, Y., Matsui, Y., Shan, Y-J., Itoh, M. and Nakamura, T.: Lithium Ion Conductivity in Perovskite-type $\text{LiTaO}_3\text{-SrTiO}_3$ Solid Solution System, *Solid State Ionics*, vol.79, pp. 91-97, 1995.
 - 31) Yamada, Y., Todoroki, N. and Miyashita, S.: Theory of ferroelectric phase transition in SrTiO_3 induced by isotope replacement, *Phys. Rev. B*, vol.69, No.2, pp. 024103 1-8, 2004.
 - 32) Kim, I-S., Kawaji, H., Itoh, M. and Nakamura, T.: Structural and Dielectric Studies of the New Series of Layered Compounds of SrLaScO_4 and $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$, *Mater. Res. Bull.*, vol.27, No.10, pp. 1193-1203, 1992.
 - 33) Kim, I-S., Jung, W-H., Inaguma, Y., Nakamura, T. and Itoh, M.: Dielectric Properties of A-Site Deficient Perovskite-Type Lanthanum-Calcium-Titanium Oxide Solid Solution System $[(1-x)\text{La}_{3/2}\text{TiO}_3\text{-}x\text{CaTiO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.96$)], *Mater. Res. Bull.*, vol.30, No.3, pp. 307-316, 1995.
 - 34) Inaguma, Y., Sohn, J-H., Kim, I-S., Itoh, M. and Nakamura, T.: Quantum Paraelectricity in a Perovskite $\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol.61, No.10, pp. 3831-3832, 1992.
 - 35) Sun, P-H., Nakamura, T., Shan, Y-J., Inaguma, Y. and Itoh, M.: High Temperature Quantum Paraelectricity in Perovskite-type Titanates $\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$, Sm , Eu , Gd and Tb), *Ferroelectrics*, vol.200, pp. 93-107, 1997.
 - 36) Shan, Y-J., Nakamura, T., Inaguma, Y. and Itoh, M.: Preparation and Dielectric Characterizations of the Novel Perovskite-type Oxides $(\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$), *Solid State Ionics*, vol.108, No.1-4, pp. 123-128, 1998.
 - 37) Sun, P-H., Nakamura, T., Shan, Y-J., Inaguma, Y., Itoh, M. and Kitamura, T.: Dielectric Behavior of $(1-x)\text{LaAlO}_3\text{-}x\text{SrTiO}_3$ Solid Solution System at Microwave Frequencies, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.37, No.10, pp. 5625-5629, 1998.
 - 38) Shan, Y-J., Ozeki, A., Nakamura, T. and Itoh, M.: Crystal Structures and Dielectric Properties of Novel Ordered Perovskite Oxides $\text{A}(\text{Sc}_{1/2}\text{M}_{1/2})\text{O}_3$ ($A=\text{Ca}$, Sr , $\text{N}=\text{Nb}$, Ta), *Ferroelectrics*, vol.264, pp. 175-180, 2001.
 - 39) Itoh, M., Wang, R., Inaguma, Y., Yamaguchi, T., Shan, Y-J. and Nakamura, T.: Ferroelectricity Induced by Oxygen Isotope Exchange in Strontium Titanate Perovskite, *Phys. Rev. Lett.*, vol.82, No.17, pp. 3540-3543, 1999.

コンビナトリアルテクノロジー 明日を開く“もの作り”の新世界

Combinatorial Technology - A Key to Open the New World of Material Research -

鯉沼秀臣¹, 伊高健治², 松本祐司³, 知京豊裕⁴
Hideomi Koinuma, Kenji Itaka, Yuji Matsumoto, Toyohiro Chikyow

¹セラミックス機能部門 教授, ²セラミックス機能部門 特別研究員; 科学技術振興機構 研究員,

³フロンティア創造共同研究センター 講師; 応用セラミックス研究所兼任,

⁴客員教授; 物質・材料研究機構ナノマテリアル研究所 ディレクター

Throughout history, scientists and engineers have relied on the slow and serendipitous trial-and-error process for discovering and developing new materials. In contrast, an emerging theme in modern materials science is the notion of intelligent design of materials. Pioneered by the pharmaceutical industry and adapted for the purposes of materials science and engineering, the combinatorial approach represents a watershed in the process of accelerated discovery, development and optimization of materials. To survey large compositional landscapes rapidly, thousands of compositionally varying samples may be synthesized, processed and screened in a single experiment. Recent developments have been aided by innovative rapid characterization tools, and by advanced materials synthesis techniques such as laser molecular beam epitaxy which can be used to perform parallel-processed design and control of materials down to the atomic scale. Here we review the fast-growing field of combinatorial materials science, with an emphasis on inorganic functional materials.

Key Words: *Combinatorial technology, Materials Science, Pulsed laser deposition*

1. はじめに

日本の産業構造は最近の40~50年の間に急速に変化し、エレクトロニクスや自動車を始めとするハイテク製造業が中心になっている。資源に乏しく若年人口の減少による国力の衰退が懸念される日本が、経済成長を維持しつつ地球環境問題や文明の発展に寄与していくには、科学技術研究において世界をリードしその成果を産業に生かしていく必要がある。すでに、科学技術創造立国というテーマに基づく政策が施行され、特に環境・エネルギー、バイオ、情報通信、ナノテクノロジー・材料の4分野に重点的な研究投資が行われている。いずれの分野においても、新物質・デバイスの開発、プロセスの改良、機能の解析と制御が中心研究テーマになり、もの作りがその基本にある。最近の経済の地盤沈下を回復し、国際的な優位性を確保するには、素材の高規格化、新機能材料・デバイスの開発を高速かつ低コストに進める必要がある。この要求を従来の研究開発手法のまま人とエネルギーを集中して満たすことは困難であり、もの作りを革新する進化したシステムを構築する時がきている。

20世紀になって人類は電子の振る舞いを理解し制御する量子力学を手にした。これによって半導体をベースにする固体エレクトロニクスの世界が開け、コンピューターの急速な進歩とともに、製造装置の自動化、分析評価の高感度・高速化、データ処理システムの開発を通して、バイオを含む

科学技術、産業の急速な発展をもたらした。ところで、エレクトロニクスにブレークスルーをもたらしたのは、第1に真空管からトランジスタ(固体素子)へのダウンサイジングと信頼性の向上、第2に固体素子の集積化による動作の高速化である。1970年の江崎らによる提案に端を発する半導体量子効果のコンセプトは、ようやく最近になってナノテクノロジーとして一般化し、エレクトロニクスのみならず、金属、セラミックス、ポリマーなどの各種材料からバイオに至る広汎な分野に人とお金が集まり、世界各国で現在活発な研究が展開している。ナノをダウンサイジングの極限と見れば、ナノテクノロジーは物作りにおける第1のブレークスルーに相当する。それでは第2のブレークスルーはあるのだろうか？そしてそれは何時来るのであろうか？

実は第2のブレークスルーはすでに静かに始まっていて、ようやく最近になって世間の注目を集め始めている。約10年前に日米でほぼ同時にスタートしたコンビナトリアルテクノロジーがそれである。勘と熟練を磨いた名人芸と文献調査に基づき一つ一つ作ってはテストする従来の研究スタイルを一刷新し、エレクトロニクスの先進技術を取り込んだ自動合成・評価を可能とする集積化システム(もの作りのマシンガン)が提案・開発され、それをういた新材料、新デバイスの発見、プロセスの高速最適化に威力を発揮し始めている。コンビナトリアルテクノロジーは基礎研究ばかりでなく、産業

応用につながる電子、光、磁気、熱、力学機能を有する有機、無機材料、デバイス、触媒(化学機能)の開発における競争力を高めるものである。

2. 物作りの基本的スキーム

‘もの作り’は‘お料理’に似ている。おいしい料理を作るには、1) 素材を吟味し、2) 煮たり焼いたり揚げたりという調理法とそれにあった道具を選んで温度や時間を調整し、3) 余計なものを取り除き、4) 適時味見をする必要がある。もの作りの一般的なスキームは、図1(a)に示す様に4つのステップ:原料(および溶媒、触媒等)の選択、反応、精製、評価から構成され、それぞれ1)、2)、3)、4)の手順に対応させることができる。このプロセスにしたがって、一つ一つ作っては良い悪いを判断し、満足できるものができるまで繰り返しパラメーターを最適化していくのが従来法によるもの作りの基本である。旧来の反応、分離精製、評価装置に頼れば、スケールダウンや自動化もしにくく、時間とエネルギー、資源の浪費も多い。

従来法の問題点を改善し、効率の良いもの(有機物質)作りを進めるためにすでに1960年代に提案されたのが Merrifield の方法である。溶媒中の均一系反応を用いる有機合成では、エントロピーを減少させなければならない分離精製の過程(3)に特に多くの時間とエネルギーを必要とする。後にノーベル化学賞を受賞した Merrifield は、架橋して不溶化したポリマービーズ上に反応場を設定し、たとえばあるアミノ酸を反応させ未反応物を洗い流した後、次のアミノ酸を反応させて洗浄分離・精製するという操作を繰り返してタンパク質を合成する方法を開発した(図1(b))。すなわち、反応を均一溶液中から不均一の固体ビーズ上に空間分離す

ることにより、生成物の分離・精製をダウンサイジングし高効率化したのである。

3. 集積化によるもの作り技術革新

Try and Error を繰り返す図1(a)の従来法によるもの作りは、勘と経験と知識にもとづく名人芸が発揮できる手法ではあるが、基本的に人海戦術に頼らざるをえない。人件費が高く化学物質に対する環境規制も厳しい日本の状況には新たな発想に基づく革新技術が求められる。

反応サイトを固液界面に設定し分離精製の効率を画期的に向上させた Merrifield 法のもう一つのキーポイントは原料供給から反応、分離精製までのプロセスを流れ作業化したことにある。すなわち、図1(a)のステップ1~3)の直列集積を可能にしている。

新たなもの作りのキーワードは集積化である。これには図2に示すような直列集積と並列集積の流れがある。直列集積の代表はマイクロケミストリーである。図2(b)に示すように、ガラスやシリコンなどの基板(チップ)に微細な反応経路をパターンニングし、溶媒に反応系を乗せて原料1)から評価4)までを連続して実行して、反応の高速化、使用する化学物質の微量化を達成している。エッチングなどの半導体微細加工技術を駆使した MEMS (Micro Electro Mechanical System) の化学応用と、微量物質の定量分析技術の進歩を背景にしている。なお、反応物質として血液などの生体物質を想定すれば、バイオメディカル応用の世界が開ける。新たなヘルスケアチップ技術として発展が期待される。

もう一つの基本技術としての並列集積(図2(c))は以下の原理による。図1に示したもの作りの各ステップには、それを支配するいくつかの因子がある。すなわち、目的とする生成

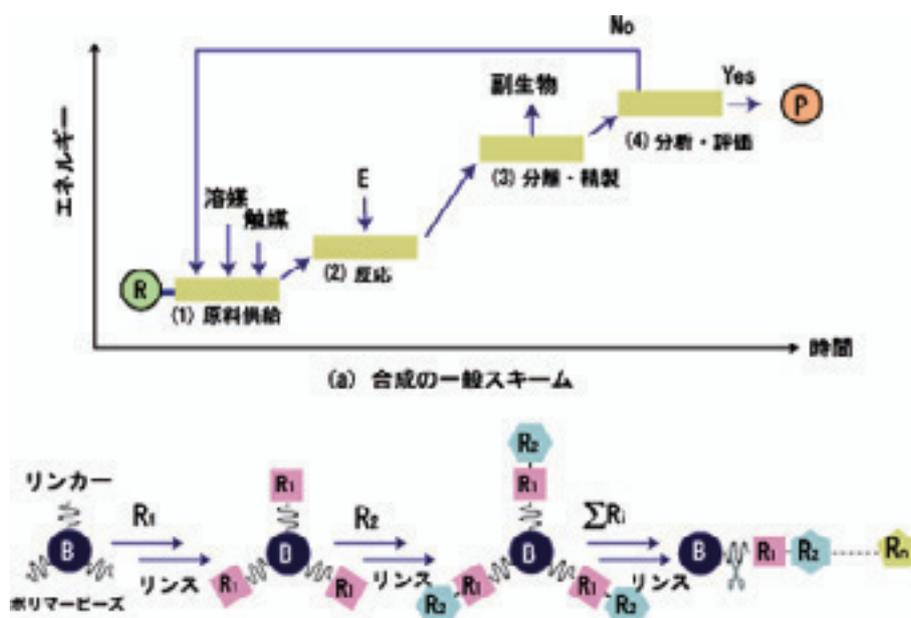


図1 もの作りの基礎過程とメリフィールド法
(a) 合成の一般スキーム (b) メリフィールド合成: 上記ステップ(1)~(3)の直列集積

物Pは、これらのパラメーター (R: 試薬、t: 時間、T: 温度、p: 圧力、E: 活性化エネルギー供給、M: 溶媒、等々) の関数である。

$$P = f(R, t, T, p, E, M, \text{etc}\dots)$$

従来のもの作りの最適化、新機能物質の探索には、これらのパラメーターを変えた実験を一つ一つ行い、評価する操作を繰り返す。作るべき物質の構造が複雑化し機能が高度化するに従い、目的物に至るまでの時間と労力は幾何級数的に上昇する。このような問題が最初に顕在化したのが、微妙な化学構造の違いが生理活性に大きく影響する製薬の世界であった。

医薬品開発の常法となってきたコンビナトリアルケミストリーとは、メリフィールド法に用いるビーズのようなマイクロな反応場を多数用意し、x 軸、y 軸に系統的に原料や反応条件を振り、1クールの実験で良い物を効率よく見つけようという方法である。

一方、液体 (溶媒) や気体によって反応系を輸送できる液相や気相の反応と異なり、固体の反応ではそれぞれのステップが固定され、反応の直列集積は困難になる。それと同時に、図2(d)に示した有機化合物系のコンビナトリアルケミストリーによる並列集積も、溶解性や反応温度など多くの物性が異なる無機物質を主体とする固体材料系には適用できない。固体材料とその延長にある機能デバイスの集積合成・評価には、既存の有機系コンビナトリアルケミストリーとは異なる新たなシステム、技術を構築する必要がある。

4. 固体材料のコンビナトリアルテクノロジー

固体材料の並列集積合成によりマテリアルチップを作る研究開発の歴史は、3つの世代に分離できる。1965 年以降の第1世代では、空間的に分離している複数の原料を同時に気化させ、2次元面 (基板) 上に膜を凝縮する多元の蒸着、スパッタリング、CVDが採用されている。原料供給源からの距離の差により基板面上の膜の組成が変化することを利用する。2元、3元相図が1回の実験で得られるが、各成分の組成を0~100%までカバーすることは困難であり、各点での組成を別途 (EPMA等により) 決めなければならない。一定の成果は得られたが大きな発展に至らなかったのは、微小領域の構造・物性の解析と計算機によるプロセスの自動制御技術が未成熟であったことによるところが大きい。

有機物質のコンビナトリアルケミストリー (コンビケム) の発展に伴い、“コンビナトリアル” という新語を使った第2世代の固体材料集積開発技術は、1995 年に始まった。無機固体反応のマイクロ化に薄膜技術を、集積化 (空間分離) にマスクを用いる方法を中心に急速に発展した。第2世代技術の概略を図3(a)に示す。コンビケムに用いるビーズを並べる変わ

りに、固体基板上を仕切って、多数の組成や反応条件の異なる薄膜や焼結体を乗せれば良い。たとえば、マスクングによって複数の蒸着源からの薄膜堆積の場所を、時間によって厚み (組成) を制御し、1枚の基板上に数十から数万の異なる膜を作製する。その後、適当な温度と雰囲気下で熱処理 (焼結) する。超伝導酸化物、磁気抵抗、各種発光材料などの探索が報告されてきたが、プロセスの最後で焼結を行なうために、最終的に得られる物質群は基本的には熱力学的安定相に限られる。一方、反応場のマイクロ分離と組成制御にインクジェットなどの湿式を含む他の方式を採用して一般化することもできる。

先端材料の分野では、熱反応による安定相ばかりでなく、高真空系の分子線やプラズマ、レーザー光励起による化学反応を用いて、原子レベルの層状格子 (超格子)、細線、ドットなどの量子構造、熱力学的に非平衡なアモルファス薄膜を作る。ここでは、高速電子線回折 (RHEED) のような in-situ 反応診断と組み合わせた微妙な反応条件の制御が、重要な構造形成因子となる。反応条件をも座標に取り込んだ高次のコンビナトリアルテクノロジーは、より先進的な物質・材料合成の世界を開くことができる。

高温超伝導薄膜研究の中から、我々は高真空下に固体原料をパルスレーザー光で気化 (アブレーション) し、原子レベルで制御されたセラミックス薄膜を成長させるレーザー

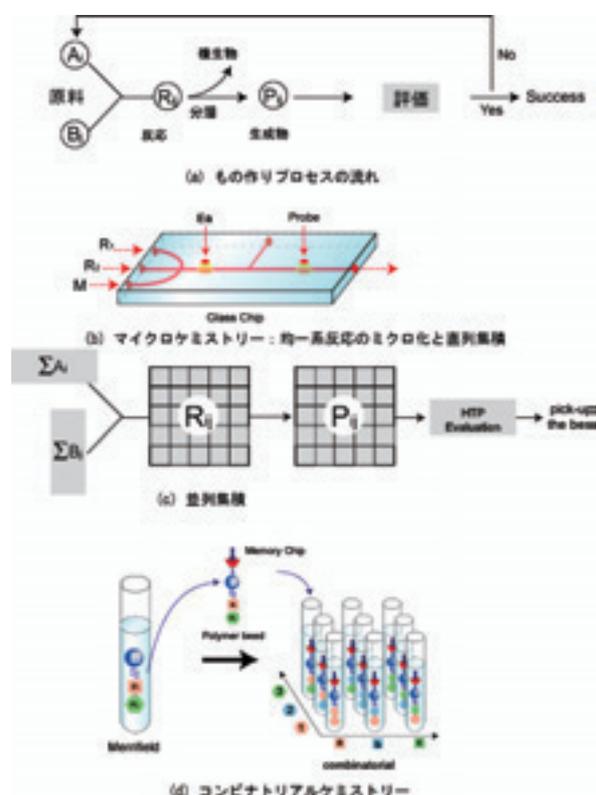


図2 (a)もの作りプロセスの流れ。(b-d)もの作りの集積化 (b, c)と有機合成・医薬分野 (b, d)への応用

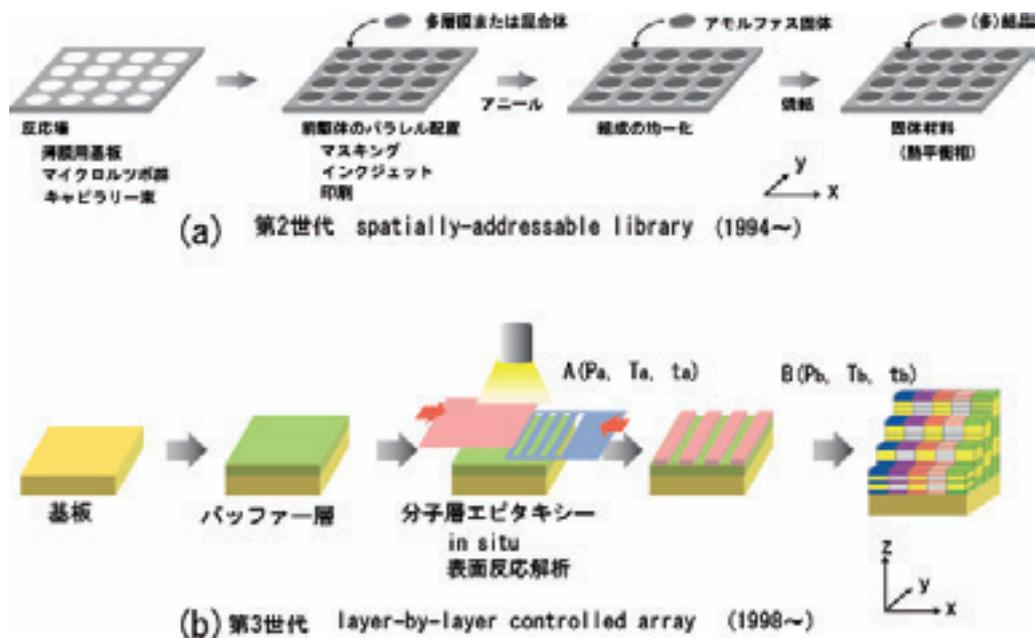


図3 固体材料の並列集積合成の進歩

MBE 法を開発した。このプロセスを並列化すれば、Merrifield 法を2次元化し、3次元の結晶格子やナノレベルの薄膜を積層したデバイス構造を、1枚の基板上に集積した高度のコンビナトリアル格子工学およびナノデバイス工学を実現できる(図3(b))。熱力学的に準安定な組成・構造をもった材料(人工超格子、量子ドット、細線など)のライブラリーを系統的に作製し、物性のスクリーニングを可能にする。多数の酸化物人工格子や、高温超伝導ジョセフソン接合、酸化物ベース新磁性体、光触媒、ナノドット膜、 π 共有有機半導体積層膜を平行合成し、デバイスの開発効率を飛躍的に高める研究に威力を発揮し始めている。

5. コンビナトリアル材料開発研究の実例

5.1 コンビナトリアル合成装置の開発

酸化物薄膜の原子レベル成長を可能とするレーザーMBE 手法と高速材料探索に有効なコンビナトリアルケミストリーの概念とを組み合わせた種々のコンビナトリアルレーザーMBE 装置を開発した。マスクングによって1枚の基板上をいくつかの堆積領域に一度に(平行型)もしくは連続的に(シーケンシャル型)堆積することを基本原理とする。マスクングの手法には、一次元マスク、二次元マスクやカラーセルマスクなどのタイプがあり、これらのマスクング機構とレーザー照射するターゲットの種類の変更、およびレーザーパルス数による堆積量のデジタル制御により、1枚の基板上に種々の組成、構造、堆積条件の異なる薄膜を1回の実験で作製することができる。図4に本研究で設計・試作されたサイズやマスク機構の異なる3つのタイプのコンビナトリアルレーザーMBE(CLMBE)装置をラインアップした。特許を

取得し、(株)パスカにライセンスして生産した装置が国内外に普及し始めている。また、LabVIEW™ プログラムによる種々のコンビナトリアルシステムの自動化制御装置ソフトも併せて開発した。

“Gianbt CLMBE 装置”では、基板表面の超平坦性から、二次元マスクを用いた1枚の基板上への多数の薄膜試料の一括合成、ポストアニールに至る一貫した処理を実施できる。“Super CLMBE 装置”では、その場診断技術である走査型RHEED と組み合わせ、原子レベルで膜厚を制御しながら、平行に10個以上の超格子を作製できる。YAGレーザーによる基板加熱システムを併用すれば、1枚の基板で最大300℃程度の温度差を付ける“温度傾斜法”により、堆積温度の高速最適化も可能である。さらに基板回転機構と組み合わせることで、3元組成傾斜膜を一括合成することも可能となる。(図5)。第3世代の“Mobile CLMBE 装置”は、放射光施設のビームラインに設置して高速合成と高速評価の相乗効果を生み始めている(東大・尾嶋研、藤森研との共同研究)。このほか、有機薄膜用コンビナトリアルPLD/蒸着装置、プラズマCVD プロセスにコンビナトリアル手法を適用したコンビナトリアルPCVD デバイス作製装置やコンビナトリアルスパッタ装置など、種々のコンビナトリアル作製装置を開発している。

5.2 コンビナトリアル高速評価装置

構造解析を高速に行うためのX線回折装置として、一括X線回折装置を(株)理学電機と共同で開発した。この装置では、特殊なミラーによりラインフォーカスしたX線をコンビナトリアル薄膜試料に照射して、細線領域のX線回折をリニアスキャ

ンして測定する(図6a)。イメージングフィルター上への約5秒の露光で一枚の基板に集積された薄膜超格子の主ピークとサテライトピークを一度に解析できることを実証した(図6b)。さらにコンポジションスプレッド法による組成変調に依存した格子定数の変化、ストレスの緩和などの現象を高速にかつ詳細に調べることができた。市販品ではあるが、従来主として超伝導体のボルテックス観察に用いられてきた走査型SQUID顕微鏡が遷移金属ドーブ希薄磁性半導体のコンビナトリアル探索に有効であることも明らかにした。複合酸化物の磁気相図の高速解析によって、新たな磁気現象(下記)の発見をもたらした。

5.3 新材料・新現象の発見

コンビナトリアルテクノロジーの高速性を利用して、表1に示す多くの材料、デバイス開発が同時に進行している。2,3の例を以下に述べる。

(1) 酸化物室温透明磁石の発見

コンビナトリアルレーザーMBE装置を用いて、バンドギャップ制御や強磁性発現、触媒効果の向上を目的として、種々の金属を系統的にドーブした酸化物薄膜ライブラリーを作製した。これら一連の薄膜ライブラリーの磁気特性を走査型SQUID、およびMCD測定によって高速に評価した。その結果、Coをドーブした酸化亜鉛が、低温で吸収端付近の紫外光で、大きなファラデー回転を示すことを見いだした。さらにTiO₂薄膜にCoをドーブした膜にヒステリシスを伴う磁化曲線(図7(a))と走査型SQUID顕微鏡の明瞭な磁区構造(図7(b))を観察した(東工大・東大長谷川研との共同研究)。室温で透明かつ強磁性を示す初めての材料の発見である。コンビ手法が思いがけない発見につながった例であり、新たな物理現象として、多くの基礎および応用研究を誘起している。



図4 開発した3種のコンビナトリアルレーザーMBE (CLMBE) 装置

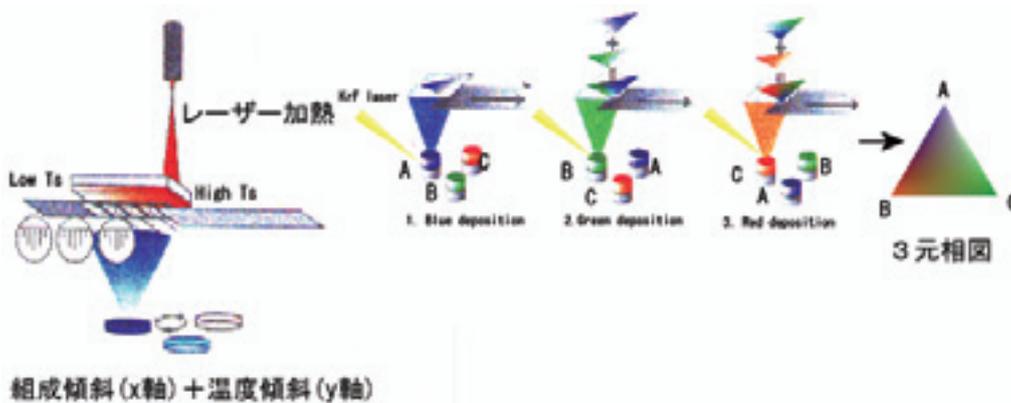


図5 マスキングとレーザー加熱による様々なコンビナトリアル合成

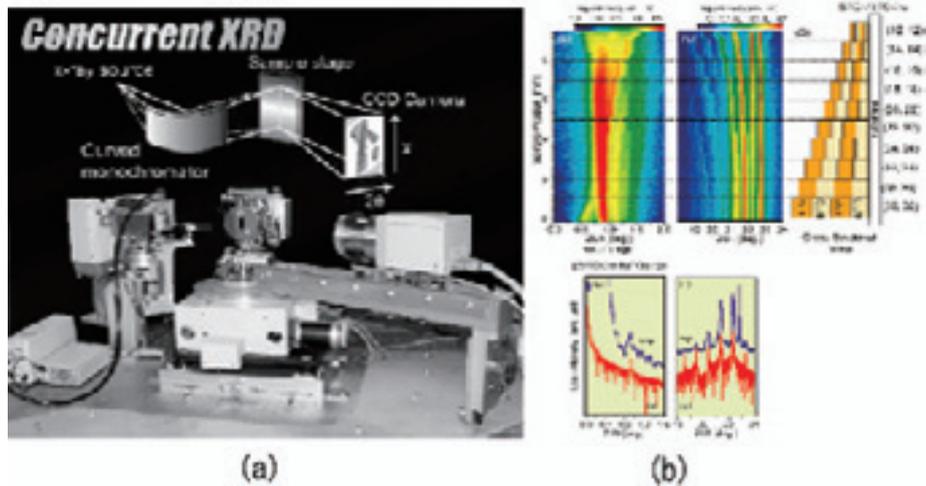


図6 コンビナトリアル一括 X 線構造回折装置 (a)と
周期の異なる10種の[(SrTiO₃)₁/(BaTiO₃)_m]_n超格子薄膜の回折パターン(b)

表1. コンビナトリアルテクノロジーによる固体材料・デバイスの研究開発例

材料	合成・評価システム	研究成果
TiO ₂	コンビナトリアルレーザー-MBE/PLD <ul style="list-style-type: none"> in-situ STM 光触媒 (酸化・還元反応) ファラデー、カー効果測定 ホール効果測定, SQUID 	<ul style="list-style-type: none"> ●単結晶表面の超平坦化 ●遷移金属ドーブ膜の光触媒 ●Co ドーブ膜における室温強磁性 ●Co ドーブ膜のキャリア誘起異常ホール効果
ZnO	コンビナトリアルレーザー-MBE/PLD <ul style="list-style-type: none"> I-V 特性 ホール効果 吸光、発光分光 磁化測定 	<ul style="list-style-type: none"> ●薄膜成長の電界効果 ●透明トランジスター ●紫外発光 (光励起) ●紫外発光 (電流注入) ●遷移金属ドーブ膜の磁気抵抗・磁気光学効果 ●RGB 3色蛍光体
ABO ₃ (ペロブスカイト)	コンビナトリアルレーザー-MBE/PLD <ul style="list-style-type: none"> マイクロ波顕微鏡 一括 X 線 AFM, STM 赤外反射 走査型 RHEED ρ-T 測定 	<ul style="list-style-type: none"> ●High-k 誘電体 (Si 上) ●ナノドット、ナノワイヤ構造 ●ペロブスカイト超格子 ●組成傾斜膜の金属。絶縁体転移と磁性 (強相関係の物性) ●SrTiO₃ トランジスター ●高温超伝導単結晶薄膜の育成 (トライフェイズエピタキシー)
a-Si 薄膜トランジスタ	コンビプラズマ CVD /PLD タンデムチャンバー	●シアン処理による特性向上
a-Si 電界効果太陽電池	I-V 測定	●電界効果による効率向上
有機半導体薄膜	コンビ蒸着器 コンビ PLD/蒸着器タンデムチャンバ ー	<ul style="list-style-type: none"> ●EL 材料探索 ●有機太陽電池 ●ペンタセン FET ●C₆₀ FET

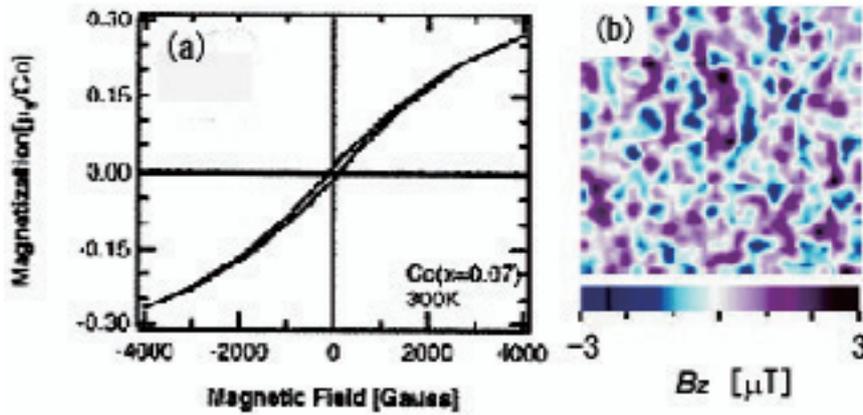


図7 Co:TiO₂ 薄膜の室温透明強磁性 (a)通常の SQUID による磁化曲線 (b)走査型 SQUID 顕微鏡による磁気ドメイン(無磁場での測定)

(2)高周波用高透磁率材料マグネトブランバイトの薄膜化

電子デバイスの集積化には、磁性材料を含む素子の小型化が必要不可欠である。その一つにインダクターがあり、携帯電話などの通信応用には、GHz 帯での高いデバイスパフォーマンスが要求される。そのための磁性薄膜インダクター用材料として、Y型マグネトブランバイト(化学式: Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂:Co₂Y)が注目されている。しかし、この物質は超巨大ユニットセル(c軸長 = 43.5Å)を持った4元複合酸化物であるため、薄膜合成は困難であった。YAG レーザー加熱による温度傾斜とバッファー層の最適化にコンビ技術を用いることで、Co₂Y 系エピタキシャル薄膜の作製に成功した。

(3)希土類カルシウムオキシボレート系薄膜の非線形光学特性と蛍光体への応用

Gd_xY_{1-x}Ca₄O(BO₃)₃ (GdYCOB)は、Nd:YAGの3次高調波(355nm)が発生できる非線形光学結晶の一つで、Gdサイトを他の希土類元素で置換することで、非臨界位相整合する光の波長を系統的に制御できる可能性を有する新しい

光学材料である。化学的にも安定であり、この材料を薄膜化して集積化できれば、One-tip の半導体レーザー励起による波長可変紫外レーザーの開発が可能となる。この結晶は、複雑な組成と構造を有するので、エピタキシャル薄膜を得るための基板材料の探索および温度とレーザー条件をコンビナトリアル的に最適化し、GdYCOB 薄膜からの SHG を世界で初めて観測した。

(4)デバイス開発

ナノレベルで膜厚を制御した積層構造を並列集積して作ることでできるコンビナトリアルレーザーMBE は、デバイス開発の高速化にもきわめて有効である。アモルファス Si トランジスターおよび電界効果太陽電池、有機半導体トランジスターや EL、ZnO トランジスターや発光素子などにコンビ手法の有用性を実証している。図8に ZnO 透明トランジスターの写真と動作特性 (On-off 比>10⁶, 室温移動度> 4 cm²/V s) を示す。(東北大 金研・川崎研究室との共同研究)

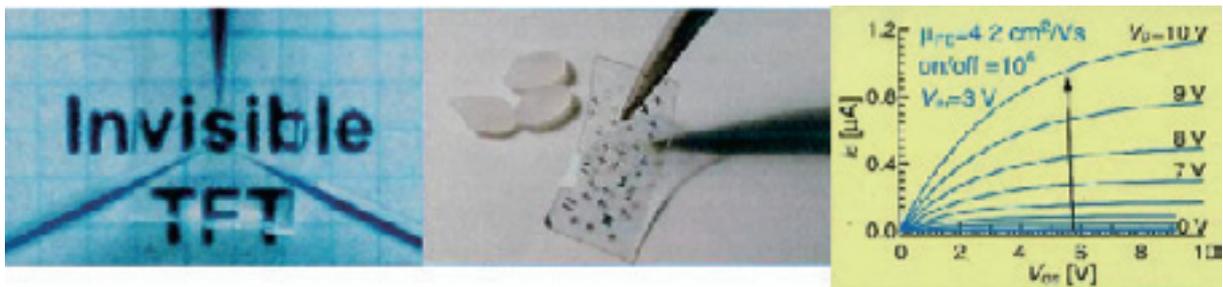


図8 ZnO 透明トランジスターの実物写真とその動作特性

6. コンビナトリアル材料科学技術の展望

反応の微小化・空間分離・集積化というコンビナトリアル材料技術を電子デバイス開発に例えれば、真空管や個別半導体から IC への変換に相当し、量的変化が質的变化を伴う画期的技術革新につながる可能性がある。酸化物に限らず、合金、半導体、セラミックス、ポリマーを含めた各種材料はもとより、固体触媒、燃料電池、太陽電池や薄膜トランジスター、熱電変換素子、発光素子などのデバイス開発にも展開が始まっている。コンビナトリアルテクノロジーは、大学や研究機関における基礎研究を加速するばかりでなく、企業においても研究開発のスピードアップと費用削減による国際競争力の強化につながる。また、物質設計、合成装置の製造、物質・材料開発の委託、高速物性評価などをビジネスとする新産業の育成にも役立つはずである。産官学の連携はこの動きを加速する触媒となるであろう。

コンビナトリアルの概念は柔軟で、各種材料の探索からデバイス設計まで幅広く適応できる。しかしながら、マシンガンプロセスといっても、やみくもに数を撃つてもうまくいくわけではない。コンビナトリアル合成ばかりでなく、ハイスループット評価、およびマテリアルインフォマティクスの3段階をいかにマッチさせるかが、実際の研究開発の効率を決めることになる。マテリアルインフォマティクスとは、計算機を駆使した材料開発の高速化技術である。広義には量子計算等による材料設計から合成・評価プロセス自動化のソフトウェア開発、コンビにより得られる膨大なデータの高速度解析・データベース化をカバーする新しい分野である。

コンビナトリアル技術は物性物理の世界でも注目されつつある。日本では応用物理学会、米国では Mat. Res. Soc. (材料学会)、APS (物理学会)、ACS (化学会)、SPIE (光工学会)、ゴードン会議などで 1997 年頃から相次いでシンポジウムが企画され、この分野への関心は急速に高まってきている。2000 年 10 月にはハワイで第1回日米コンビナトリアル材料科学技術ワークショップが開催され、以後隔年に行なわれ、日米が協力、競争し合ってこの分野の発展にリーダーシップをとっていく動きが明らかになってきている。

謝辞

以上の研究は、戦略的基礎および創造研究 (CREST)、NIMS のプロジェクト COMET の助成を受け、東北大金研の川崎研究室、東大物性研の Lippmaa 研究室、東大理学研究科長谷川研究室の協力のもとに推進してきた。大学院学生を含む多くの共同研究者との成果である。関係各位に感謝する。

参考文献

<成書>

- 1) 日本化学会 編, 先端化学シリーズV「海洋天然物/錯体/コンビナトリアル/全合成」, 丸善 (2003)
- 2) I. Takeuchi, J. M. Newsam, L. C. Wille, H. Koinuma, E. J. Aims, ed., “Combinatorial and artificial intelligence methods in materials science”, *MRS Symp. Proc.*, **700** (2002)
- 3) H. Koinuma, X.-D. Xiang, M. Kawasaki, T. Chikyow, “Combinatorial Materials Science and Technology”, North-Holland (2002)
- 4) 鯉沼秀臣, 川崎雅司 監修, 「コンビナトリアルテクノロジー」丸善 (2004).

<総説・解説・雑誌特集号>

- 1) 鯉沼秀臣 編, 特集「コンビナトリアルケミストリーの新展開」, 現代化学, 1998年11月号
- 2) 鯉沼秀臣 編, 特集「新世紀のマテリアルハイウェイ」, 機能材料, 2001年1月号
- 3) 川崎雅司, 牧野哲征, 瀬川勇三郎, 鯉沼秀臣, 「コンビナトリアル酸化亜鉛超格子研究」, 応用物理, **70** [5], 523 (2001)
- 4) 松本祐司, 長谷川哲也, 鯉沼秀臣, 「透明磁性酸化物のコンビナトリアル開発」, セラミックス, **36** [8], 591 (2001)
- 5) 知京豊裕, 鯉沼秀臣, 「コンビナトリアルケミストリーと新物質」, 日経先端技術, **10**, 11 (2002)
- 6) H. Koinuma, “Quantum functional oxides and combinatorial chemistry”, *Solid State Ionics*, **108**, 1 (1998)
- 7) H. Koinuma, N. H. Aiyer, Y. Matsumoto, “Combinatorial solid state materials science and technology”, *Science and Technology of Advanced Materials*, **1**, 1 (2000)
- 8) I. Takeuchi, R. B. van Dover, and H. Koinuma, “Combinatorial synthesis and evaluation of functional inorganic materials using thin-film techniques”, *MRS Bull.*, **27** [4], 301 (2002)
- 9) H. Koinuma, “Combinatorial materials research projects in Japan”, *Appl. Surf. Sci.*, **189**, 179 (2002)
- 10) M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, “Parallel synthesis of artificially designed lattices and devices”, Chapter 5 in X.-D. Xiang and I. Takeuchi ed. “Combinatorial Materials Synthesis”, Marcel Dekker (2003), ISBN:0-8247-4119-6
- 11) H. Fukumoto, Y. Muramatsu, T. Yamamoto, J. Yamaguchi, K. Itaka, H. Koinuma, “Combinatorial Physical Vapor Deposition of π -Conjugated Organic Thin Film Libraries”, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 196 (2004)
- 12) H. Koinuma, I. Takeuchi, “Combinatorial solid-state chemistry of inorganic materials”, *Nature Materials*, **3**, 429 (2004)

ナノ構造を利用した透明酸化物の高機能化 -ユビキタス元素を使って新機能に迫る-

Creation of New Functions by Controlling and Utilizing Nanostructures in Transparent Oxides of Abundant Components

細野秀雄¹, 神谷利夫²,
Hideo Hosono¹, Toshio Kamiya²

¹セラミックス機能部門教授, ²同助教授

We have concentrated in creating new functions in transparent oxide-based materials by forming or utilizing nanostructures embedded in the materials. For example, nanostructures naturally formed in semiconductors are examined in relation to their crystal / microstructures, electronic structures and properties. Four different materials are discussed, (i) layered oxychalcogenides LnCuOCh ($\text{Ln}=\text{lanthanide}$, $\text{Ch}=\text{chalcogen}$), (ii) homologous series layered oxides $\text{RMO}_3(\text{ZnO})_m$ ($\text{R}=\text{In, Lu etc.}$, $\text{M}=\text{In, Ga etc.}$, $m=\text{integer}$), (iii) nano-porous crystal $12\text{CaO}_7\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7), and (iv) nanocrystalline silicon. Coexistence of moderately large mobility, intense photoluminescence arising from room-temperature exciton and high-density hole are explained by a natural modulation doping structure in LnCuOCh . Efficient electron field-emission was observed on C12A7:e⁻. Their applications to field-effect transistors, resonant-tunneling diodes, field-emission displays, and single-electron tunneling transistors are shown. Fabrication of DFB laser solely by laser pulses and a salt is also demonstrated. Further it is shown that nanostructural modification in amorphous network lets intrinsic fundamental optical gap appear, leading to realization of vacuum UV transmitting modified silica glass and deep UV fibers for power delivery of excimer laser.

Key Words : *Natural nanostructure, electronic device, field-effect transistor, field-emission display, single-electron transistor, oxide semiconductor*

1. はじめに

20世紀終盤からの光・電子技術の急速な進展により、つい10年前と比べても、私たちの生活は大きく変化した。一昔前のスーパーコンピュータ並みの性能を持つコンピュータを個人で所有できるようになり、また、通信技術も多重化・高速化により、大量のデータを、世界中のどこでもリアルタイムにやりとりすることが可能になった。既に携帯電話は先進国のみならず中進国でも、誰もが持っている当たり前の機器となっている。

しかしながら一方で、アジアの超大国の経済発展もあり、エネルギー・環境・資源問題は、危急の課題として顕在化してきている。20世紀が半導体の世紀であり、GaAsやInPなど、これらの問題を特に気にせず高機能・新機能デバイスの開発によって文明を発達させてきたのとは対照的に、21世紀は、現在の文明を地球環境を維持したまま、継続的に発展させていくという点で、研究開発のパラダイムシフトが求められている。我々のグループは、これらの課題に対し、酸化物という身の回りにありふれた環境親和性の高い材料だけを用いて、既存の光・電子技術に相当する、あるいは凌駕する技術を開発することを目的として、いくつかの研究プロジェクトを推進している。もちろん、一足飛びに、環境問題と技術革新を満足するような都合の良い技術が

できるわけではない。実際、メインテーマの一つである酸化物半導体研究では、未だにIn, Gaなどの希少金属や、Cdのような環境問題に直結する金属を含む材料を扱わざるを得ず、いかにしてこれらを、クラーク数の大きい環境調和性の高い元素(ユビキタス元素)に置き換えて同等の機能を実現するかが、21世紀の材料開発の課題である。

われわれは、材料の機能を、構成元素ではなく、むしろナノ構造を制御・設計することにより創成することで、前述の課題に応えられるのではないかと考えた。本稿では、このようなアプローチのうち、我々グループで推進している、(a) Ca, Al, Oだけを含む酸化物結晶の特異なナノ構造を利用した機能開発、(b) 酸化物結晶内に形成される自然ナノ構造を利用したデバイス開発、(c) 透明材料中に光でナノ構造を形成することによる機能・デバイス開発、(d) ネットワーク構造制御による酸化物ガラスの深紫外領域への展開、について紹介したい。¹⁾

2. サブナノスケールと包接アニオンの制御による機能発現

環境、資源問題を考慮すれば、クラーク数の大きい軽元素だけで機能材料を合成することが望まれる。しかしながら酸化物半導体の多くでは、InやCuなどの重金属や遷移金

属の軌道が電子や正孔の伝導パスを形成している。重金属イオンを含まない酸化物で電子伝導性を実現できていなかった理由がここにある。これに対し私たちは、材料が自然に持つナノ構造を利用することで、軽元素だけからなる化合物に多彩な機能を付与するアプローチを開拓してきた。

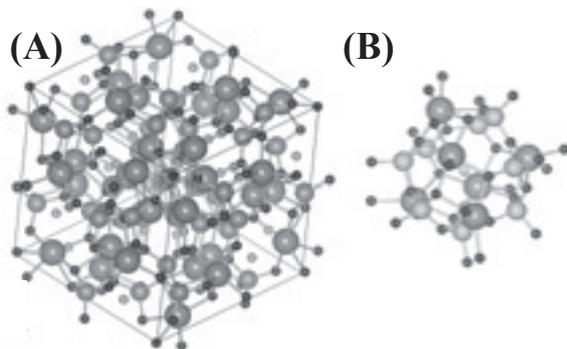


図-1 (A) C12A7の結晶構造と(B)ケージ構造

$12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7)は立方晶に属する結晶で、古くからアルミナセメントの構成成分として知られている。その結晶構造は、内径約0.4nmのサブナノケージ(籠)構造が3次元的につながって最密充填されているという、興味深い構造を持っている(図-1)。このケージによって形成される骨格構造は、単位格子あたり $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ と表され、正に帯電している。そのため、電荷の中性条件を満足するように、単位格子あたり12個あるケージのうち2つには、 O^{2-} イオン(自由酸素イオン)が包接されている。



図-2 C12A7:O⁻によるPtの酸化。(左) O⁻が高濃度に含有されている試料。(右) Ptが酸化され褐色に着色している。

最近、この自由酸素イオンを他のアニオンに置換することで、さまざまな機能が発現することがわかってきた。例えば、O⁻イオンに置換したC12A7:O⁻は、白金ですら酸化させる超酸化力を発現し(図-2)²⁾、あるいは、O⁻イオン線源として使うことができる(図-3)³⁾。

H⁻イオンを包接したC12A7:H⁻では、紫外(UV)光照射によって着色化、電子伝導体化する(図-4,5)ため⁴⁾、光による回路の書き込みや光メモリーへの応用が期待できる。

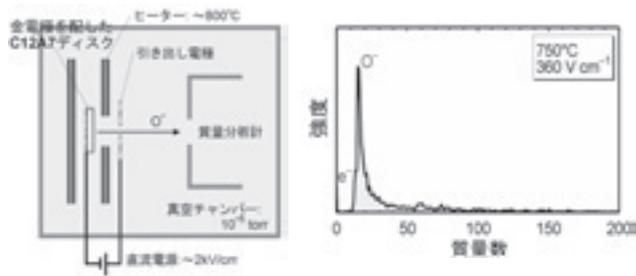


図-3 C12A7:O⁻からのO⁻イオン電界放出。(左)実験装置の概略。(右)得られた質量スペクトル。

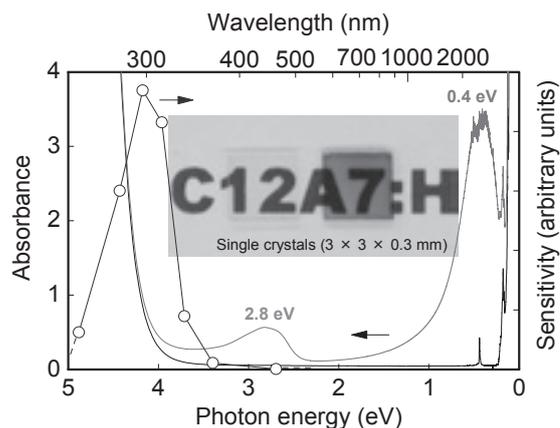


図-4 C12A7:H⁻のUV光照射による光吸収帯の発現と着色(挿入写真)

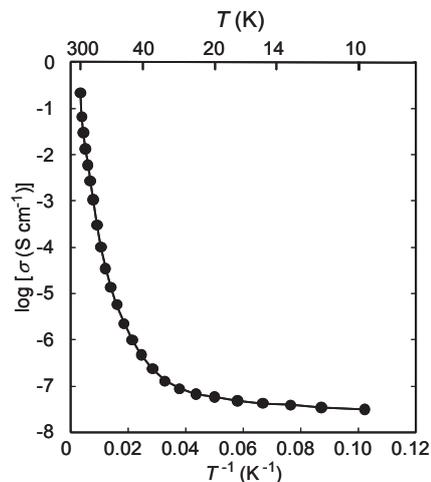


図-5 C12A7:H⁻のUV光照射による伝導体化

さらに、自由酸素イオンを全て電子に置き換えることができた。この物質は電子がアニオンとして働くエレクトライド(electride)に相当し、その発見以来、20年来の課題であった室温・空气中で安定なエレクトライドをはじめて開発した例となった⁵⁾。この物質の電子伝導性と光吸収の起源が第一原理埋め込みクラスター法で明らかにされており⁶⁾、また、包接アニオンの電子構造がDV-Xα法によって検討されている⁷⁾。

3. 自然ナノ構造を利用したデバイス開発

最新の超高集積回路技術では、量産レベルでデザイン

ルールが100nmを切り、近い将来には20-30nmまで小さくなると予測されている。この領域のデバイスでは、量子閉じ込め効果やクーロン遮蔽効果などのメソスコピック効果が無視できなくなり、むしろ、これらの新現象を積極的に利用した新しいデバイスの開発が進められている。

例えばクーロン遮蔽効果を利用した単一電子デバイスでは、室温で実用的な特性を得るためには、3nm以下の帯電島と1nm以下の厚さのトンネル障壁を精確に、また、再現性良く形成する必要がある。このような微小の構造をどのように作るかが、これらデバイスを実用化する上でのもっとも大きな課題である。電子線ビームリソグラフィを用いることにより、5nm程度までの加工が可能であることが報告されている⁸⁾が、実際に再現性よくデバイスを作製するには、20nm程度の加工サイズが妥当なところであり、上述した3nm程度の構造をリソグラフィだけで形成するのは容易ではない。

このような課題に対し、自己組織化的に材料中に形成される「自然ナノ構造」を利用することが期待される。このようなアプローチとして、イオン結晶に見られる複雑なナノスケールの結晶構造を利用する可能性と、ナノ結晶材料のように材料の微構造を利用する可能性が考えられる。

本章では、現在われわれグループで進めている、イオン性ワイドギャップ半導体の自然ナノ構造と、それに関連した電子構造、および、それを利用したデバイスについて報告する。また、微構造を利用したナノデバイスの一例として、室温動作する単一電子トランジスタをナノ結晶シリコン中に形成する試みについても紹介したい。

(a)イオン性結晶が内包するナノ構造

以上のような視点で酸化物材料が興味深いのは、結晶構造中に自然に形成される周期的なナノ構造を持つものが少なくないということにある。イオン結合性と共有結合性が共存していること、価数やイオン半径の異なる数種のイオンが共存しているため、サブnmから100nmの大きさのナノ構造が周期的に繰り返された結晶構造を持つ物質が多いのである。

このような材料として、層状構造を示すオキシカルコゲナイドやホモロガスシリーズ酸化物に、低次元電子構造に起因する新しい機能が期待される。また、ゼロ次元量子ドットとみなすこともできるナノケージ構造が結晶構造を構成しているゼオライトや、前述のC12A7もその候補として挙げられる⁹⁾。

(b) 層状オキシカルコゲナイドに見られる2次元電子構造

LnCuOCh (Ln=希土類、Ch=カルコゲン)の組成を持つ層状オキシカルコゲナイドは、LnO層とCuCh層が交互に積層した2次元層状構造を持ち(図-6)、電子構造にも強い2次元性が期待される。

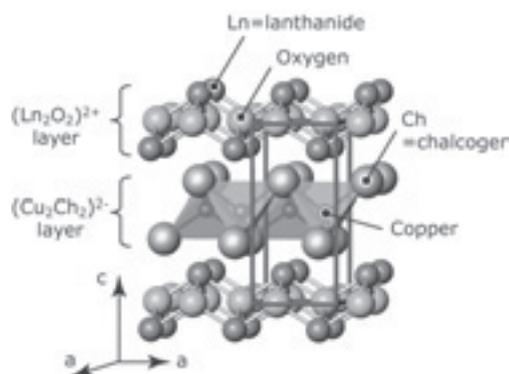


図-6 LnCuOChの結晶構造

実際にLaCuOChにおいて、2次元電子構造に関連すると考えられる興味深い物性が観察されている。例えば、励起子の結合エネルギーが40meV以上と大きく室温でも安定であり¹⁰⁾、高効率発光素子や低閾値レーザーに有望であると考えている。また、MgドープLaCuOSeでは、GaNでも実現できていない、 10^{20}cm^{-3} 以上の正孔ドープと縮退p型伝導を示す¹¹⁾。正孔移動度も、非ドープ膜で得られた $8\text{cm}^2/\text{Vs}$ に対し、 $4\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度までしか減少せず、また、励起子発光強度も50%程度にしか低下しない。通常の高濃度ドープ半導体では、不純物散乱やオージェ過程によりこれらの物性は劇的に悪くなることは対照的である。

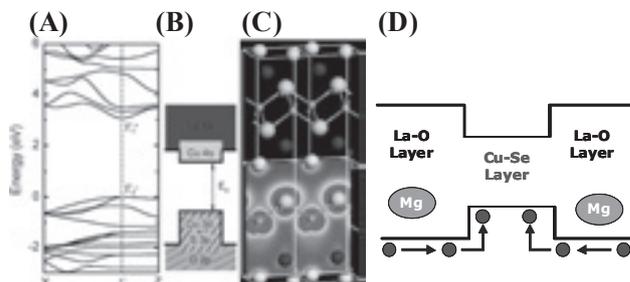


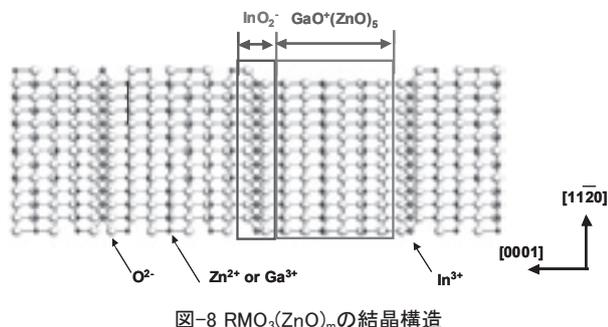
図-7 LnCuOChの2次元電子構造。(A)バンド構造、(B) バンドギャップ付近の電子構造の模式図、(C) 正孔濃度マップ、(D)自然変調ドーピングの模式図

これらは、正孔がCuCh層に閉じ込められていることと関係していると考えている。第一原理計算による検討の結果、LnCuOChでは、2次元的なバンド構造を持ち(図-7(A))、バンドギャップがCuCh層で形成され(図-7(B))、正孔が閉じ込められる(図-7(C))ことがわかった¹²⁾。LnO層へMgをドーピングすると、生成した正孔はCuCh層に移送されるため、「変調ドーピング」が結晶構造中で実現されている(図-7(D))と考えられ、これが高濃度ドープ試料中で高い正孔移動度と強い励起子発光が実現されている原因と考えている。

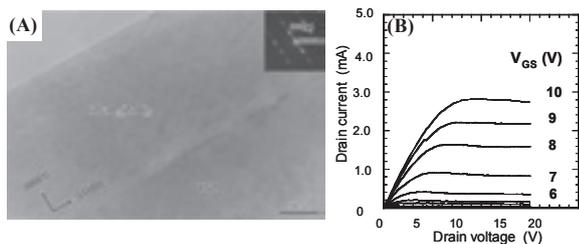
(c) ホモロガスシリーズ化合物

$\text{RMO}_3(\text{ZnO})_m$ (R=In, Luなど、M= In, Ga, Feなど、m=整数)で表されるホモロガスシリーズ化合物は、図-8にあらわ

されるように、RO層とMO(ZnO)_m層が交互に積層した層状構造を持つ¹³⁾。このうち、MO(ZnO)_m層の厚さを組成mで変化させることができ、RO層とMO(ZnO)_m層の電子構造をR,Mの選択によって変化させることができるという、興味深い結晶構造を持つ。



従来、このような複雑な組成を持つ高品質エピタキシャル薄膜の作製は困難であったが、反応性固相エピタキシャル成長(R-SPE)法を用いることで、簡単に図-9(A)のようなほぼ単結晶の薄膜が得られるようになった¹⁴⁾。この方法ではまず、2nm厚のZnOエピタキシャル膜をYSZ基板上に製膜する。その上に室温でRMO₃(ZnO)_m膜を形成し、1400°C程度で空気中で熱処理するだけで、このような膜が得られる。



一般的に酸化物半導体は、ITO, SnO₂, ZnOなどで見られるように、意図的な不純物ドーピングをしなくても10¹⁸cm⁻³以上の高濃度キャリアを持っており、これが、デバイス特性を制御できない主要因となっている。粒界、欠陥を極限まで減らすことで、キャリア濃度の低い膜を得られることがわかってきているが、実際、R-SPE法で作製したInGaO₃(ZnO)₅膜では、10¹⁶cm⁻³以下で再現性よくキャリア濃度を制御した膜が得られる。このような膜を用いることで、図-9(B)に見られるような、ノーマリーオフ特性や6桁以上のオン-オフ比を示す高性能透明電界効果型トランジスタを作製できた¹⁵⁾。

また、Rとして電子親和力の小さい元素を選ぶことで、RO層とMO(ZnO)_m層に局所的なポテンシャル障壁を形成できると期待される。例えばLuGaO₃(ZnO)_mでは、バルクのLu₂O₃とZnOから期待されるバンドギャップから、RO層が~2.7 eV程度の高さを持つトンネル障壁として機能する可能性がある。このような構造は、これら層状化合物の結晶構

造中で離散的なエネルギー準位を形成し、多重量子井戸と同様な機能を示すことを期待させる。しかしながら、ホログラスシリーズ化合物では、トンネル障壁に相当するRO層の厚さが0.1nm程度しかなく、現実には量子化準位を形成するかどうかは明白ではない。

そこで、有効質量近似を用いて共鳴トンネル効果の計算を行った⁷⁾。もともと、有効質量近似は原子に近い大きさではその妥当性を失うが、モデル計算が単純で、結果を直観的に理解しやすい。そのため、結果の解釈には注意が必要であるが、メソスコピック現象観測の可能性について重要な知見を与えてくれるものと考えられる。

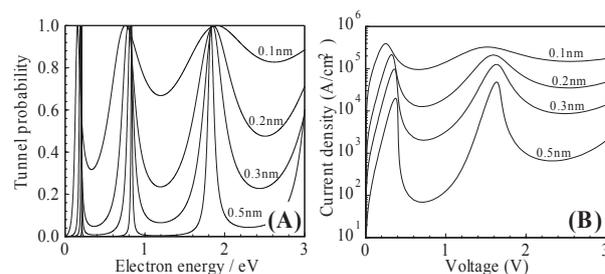


図-10 (A) 透過率と電子エネルギー、トンネル障壁幅の関係、(B) I-V特性の計算結果

RMO₃(ZnO)_mの電子構造を量子井戸型ポテンシャルに単純化した。RO²⁻層間の距離はm=5, 6ではそれぞれ1.9 nm, 2.2 nmであるため、ここでは井戸幅を2 nmとした。図-10(A)に透過率(トンネル確率)の結果を示すが、~0.4 eVで透過率は最低を示し、障壁厚さが>0.3 nmでは、ほぼゼロになるが、それ以下ではトンネル障壁によるキャリア閉じ込めが十分でなく、最低透過率は無視できない大きさを持ち、漏れが大きくなる。しかしながらそれでも、電流-電圧(I-V)特性の計算結果(図-10(B))は、十分に観測可能な共鳴トンネル効果が発現することを示唆している。以上の結果から、トンネル障壁であるRO²⁻層は、厚さは十分ではないものの、離散的なエネルギー準意に起因する現象が観測可能であることが示された。

(d) ナノポーラス結晶 C12A7:e⁻の冷電子源への応用

上述のように無機エレクトライドC12A7:e⁻は、最大100 S·cm⁻¹に達する高い電子伝導度を示す⁵⁾。この材料は、包接された電子が緩くケージ内に閉じ込められてFermi準位を形成しているという、興味深い電子構造を持つ。このようなことから、電界電子放出源として有望であると考え、その特性を調べた¹⁶⁾。

図-11(A)は、1000V以下の低電圧下で測定したI-V特性である。温度が上がるにつれて、加速度的に放出電流量も増大していることがわかる。一定温度で測定すると、印加電圧の増大に伴い、指数的に電流が増大する。更に電圧を上げて測定する(図-11(B))と、I-V特性に温度依存性

は認められなくなった。電流は1600V付近から急激に立ち上がり、2000V印加時には $22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の放出電流密度が得られた。これらの結果から、低電圧では熱電子放出、高電圧になるとFowler-Nordheimトンネルによる電界電子放出機構による、一般的な電子放出モデルに従うことを確認できた。

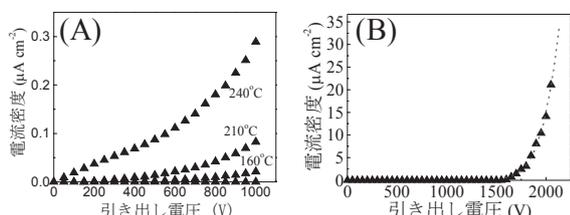


図-11 (A) 低電圧での I - V 特性、(B)高電圧での I - V 特性



図-12 C12A7:e⁻を用いた電界電子放射デバイスが動作している様子

高密度の電子線が得られることが確認できたので、次に電界放射型ディスプレイ(FED)への応用を念頭に、発光デバイスを試作した。ここでは、収集電極に蛍光体を塗布した構造を作製した。この結果、図-12に見られるように、普通の蛍光灯照射下でも明確に緑色発光するFEDデバイスが動作していることが確認できた。

C12A7:e⁻の電子構造を紫外光電子分光(UPS)測定と第一原理計算によって調べた結果から、最高被占有準位(HOMO)はフェルミ準位 E_F より 5.4eV 深い位置にあることがわかった。また、 E_F より $\sim 0.4\text{eV}$ 深い位置に弱いピークが認められる。図-13(A),(B)は第一原理計算で得られたC12A7:e⁻、C12A7:H⁺の電子密度である。図-13(A)の電子密度分布は、UPSの弱いピークに相当する準位にある電子の密度分布を示しているが、この電子はケージ内に閉じ込められており、ケージ内ではほぼ一様に広がった自由電子に近い波動関数を持っていることがわかる。つまり、フェルミ準位を構成している電子は、ケージ中にゆるく束縛された包接電子アニオンであることを示している。ケージ内にHなどの原子が包接されると、これらの電子は包接原子に局在化し、電子伝導性に寄与しなくなる(図-13(B))。

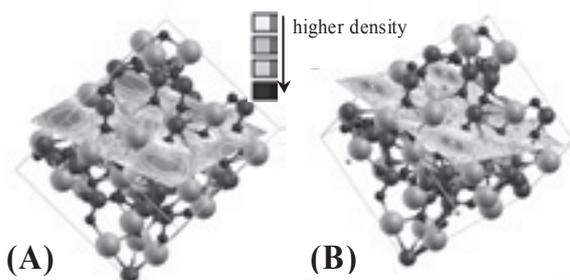


図-13 (A)C12A7:e⁻、(B)C12A7:H⁺の包接電子密度マップ

(e) ナノ結晶シリコンを利用した単一電子トランジスタ

ここまでは、結晶構造中の自然ナノ構造を利用した特異な材料物性、デバイス応用について述べた。異なるアプローチとして、多結晶材料などの微構造を利用することで、同様にメソスコピック現象を観測できると考えられる。

非平衡プロセスであるプラズマCVD法を利用して、反応ガスおよびプラズマ生成条件を適切に選択することで、通常は得られない微構造をもつ半導体薄膜を作製できる。ここでは、100MHz VHF PECVD法とフッ化物原料($\text{SiF}_4/\text{H}_2/\text{SiH}_4$ 混合ガス)を用いることで、 300°C という低温で、粒径をナノメートルサイズで制御した超薄膜を作製した¹⁷⁾。膜厚は20nmで、ナノ結晶粒径は4~8nmであった。

この膜中に、電子線リソグラフィを用いることで、単一電子トランジスタ(SET)構造を作製した。作製したSETは、面内に2つのサイドゲート電極と、ナノワイヤをチャンネルとして持つトランジスタ構造であり、ナノワイヤ幅は約20nmである(図-14)。ナノワイヤ部分は 650°C の酸化と 1000°C のAr中アニール処理により、粒界を選択酸化してトンネル障壁として働くように構造改質を行った¹⁸⁾。

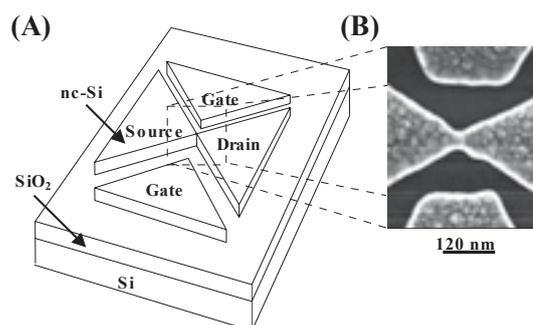


図-14 (A) SETの構造、(B)作製したナノ結晶シリコン SETの走査電子顕微鏡写真

図-15にデバイスの動作特性の温度依存性を示す。 I_{ds} - V_{ds} 特性(出力特性)に強い非線形性が認められる。ゲート電圧 V_{gs} をスキャンした I_{ds} - V_{gs} 特性では、周期的な振動構造が見られる。これはクーロン振動として知られるSET特有の現象であり、クーロン遮蔽効果が発現していることを示している。これらの構造が300Kでも観察され、室温で単電子トラン

ジスタ動作をしていることが確認できた。

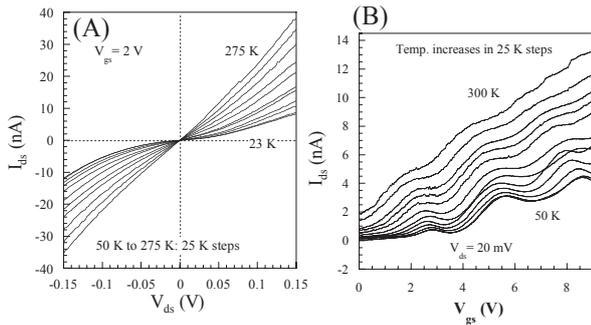


図-15 作製した SET の動作特性。(A) I_{ds} - V_{ds} 特性、(B) I_{ds} - V_{gs} 特性の温度依存性

4. 超高光エネルギーと超高可干渉性を利用した光加工
 フェムト秒(fs)レーザは、パルスの幅が ~ 100 fsと極めて短く、そのため、パルスエネルギーが空間的にも時間的にも圧縮され、極端に高いエネルギー尖頭値($>TW/cm^2$)を持つ。この超高エネルギーに加えて、パルス自体がフーリエ限界にちかいたため、極めて高い可干渉性を有する。この高可干渉性を利用することで、地球上のあらゆる物質—ダイヤモンド、サファイヤ、ガラスなど—の内部に、たった一発のパルスで回折格子や2次元ナノアレイ(図-16)などを書き込む方法「フェムト秒シングルパルス干渉露光法」を考案し、パルスの衝突のタイミング調整技術などを含め装置化した。¹⁹⁾

さらに、この方法によって、導波路なども透明物質内部に書き込むことに成功した。これによって、透明物質の内部に3次元の光集積回路を形成する要素技術が揃ったことになる。そこで、応用としてLiF単結晶中にレーザ活性化色中心を生成したアクティブ導波路とそれに微小な回折格子(ミラーとして働く)を書き込むことで分布帰還型(DBF)レーザを作製した。²⁰⁾ 図-17は書き込んだデバイスが室温でレーザ発振している様子を示す。

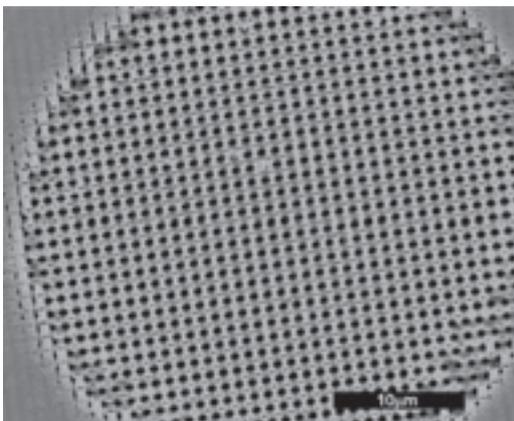


図-16 2発の干渉レーザパルスでシリカガラスに書き込んだ2次元フォトニック結晶

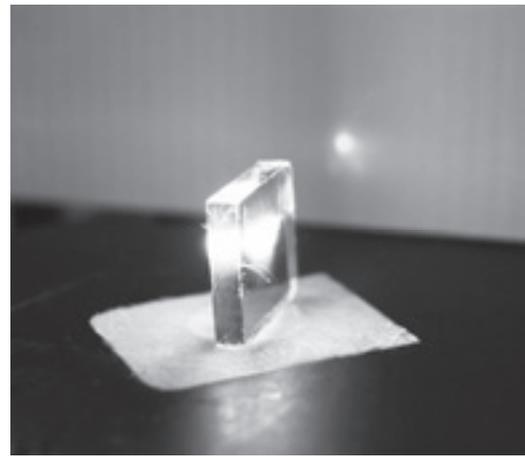


図-17 レーザパルスだけを使ってLiF結晶内に作製したDFBレーザが発振している様子

5. 真空紫外透過ガラス・深紫外用ファイバ

現在量産されている超高集積回路では、ArFエキシマレーザを用いたリソグラフィ技術により、デザインルールは90nmまで小さくなっている。次世代プロセスには液浸プロセスを採用されることが決定的になったが、その先は、従前通り、波長が157nmという、極短波長のフッ素分子レーザを光源とする微細加工が必要と考えられている。

ところが、通常のシリカガラスは、157nmの光を透過しないことが問題になっていた。これに対し、1999年に、フッ素ドープしたシリカガラスがこの仕様に耐えることを見出した。²¹⁾ これは、アモルファス構造中に存在する歪みの大きな局所結合構造が基礎吸収端直下に無視できない裾状態を作っているのに対し、これをフッ素のドーピングによって消失させることによって裾準位を減らすことで実現したものである。²²⁾

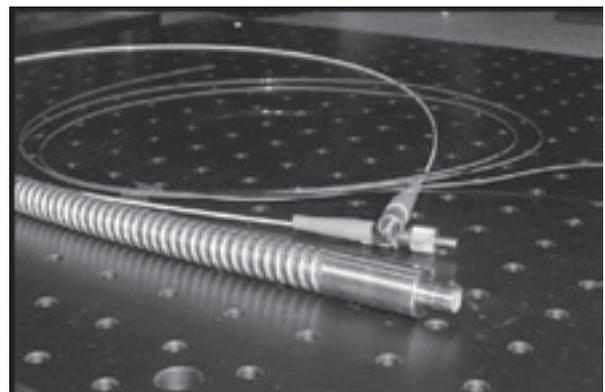


図-18 ArFレーザのパワー伝送が可能な深紫外用ファイババンドル

この材料は現在では“modified SiO₂”の名前で呼ばれており、フォトリソグラフィ用マスクとして実用化されている。さらに最近では、modified SiO₂を母材とする光ファイバーを作製し、波長193nmのArFエキシマレーザのパワー伝送にも耐えられるDUV光ファイバーとして実用化した(図-18)。²³⁾

謝辞

本研究の遂行には科学技術振興機構 創造科学技術推進事業(ERATO)ならびに科学研究費(学術創成研究, 基盤研究(C))の支援を受けた。また、これらの結果は多くの共同研究者の方々との協力によるものであり、ここに厚く感謝する。

参考文献

- 1) 最近の総説: (a) Hosono, H.: Built-in Nanostructures in Transparent Oxides for Novel Photonic and Electronic Functions Materials, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* Vol.1, pp.106-18, 2004; (b) Ohta, H., and Hosono, H.: Transparent Oxide Optoelectronics, *Materials Today*, Vol. 6, pp. 42-52, 2004; (c) オプトロニクス 2004年10月号 機能性透明酸化物とオプトエレクトロニクス- ERATO 細野透明電子活性プロジェクト成果—特集; (d) 神谷利夫, 戸田喜丈, 細野秀雄: 自然ナノ構造を利用した新機能開拓, *フラインケミカル*, Vol.33, pp.22-35, 2004.
- 2) Hayashi, K., Hirano, M., Matsuishi, S., and Hosono, H.: Microporous crystal $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ encaging abundant O- radicals, *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol.124, pp.738-9,2002.
- 3) Li, Q., Hayashi, K., Nishioka, M., Kashiwagi, H., Hirano, M., Hosono, H., and Sadakata, M.: Absolute emission current density of O- from $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ crystal, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.80, pp.4259-61,2002.
- 4) Hayashi, K., Matsuishi, S., Kamiya, T., Hirano, M., and Hosono, H.: Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor, *Nature* Vol.419, pp.462-465, 2002.
- 5) Matsuishi, S., Toda, Y., Miyakawa, M., Hayashi, K., Kamiya, T., Hirano, M., Tanaka, I., and Hosono, H.: High Density Electron Anion in a Nano-porous Single Crystal: $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]_{4+}(4e^-)$, *Science* Vol.301, pp.626-629, 2003.
- 6) Sushko, P., Shluger, L., Hayashi, K., Hirano, M., and Hosono, H.: Electron Localization and a Confined Electron Gas in Nanoporous Inorganic Electrides; *Phys. Rev. Lett.*, Vol.91, pp.126401-1-4, 2003.
- 7) Kamiya, T., Ohta, H., Hiramatsu, H., Hayashi, K., Nomura, K., Matsuishi, S., Ueda, K., Hirano, M., and Hosono, H.: Natural nanostructures in ionic semiconductors, *Microelectr. Eng.* Vol.73-74, pp.620-626, 2004.
- 8) Yasin, S., Hasko, D.G., and Ahmed, H.: Fabrication of <5 nm width lines in poly(methylmethacrylate) resist using a water:isopropyl alcohol developer and ultrasonically-assisted development, *Appl. Phys. Lett.* Vol.78, pp.2760-2762, 2001.
- 9) Kodaira, T., Nozue, Y., Ohwashi, S., Goto, T., and Terasaki, O.: Optical properties of potassium clusters incorporated into zeolite LTA, *Phys. Rev. B* Vol.48, pp.12245-12252, 1993.
- 10) Hiramatsu, H., Ueda, K., Takafuji, K., Ohta, H., Hirano, M., Kamiya, T., and Hosono, H.: Intrinsic excitonic photoluminescence and band-gap engineering of wide-gap p-type oxychalcogenide epitaxial films of LnCuOCh (Ln = La, Pr, and Nd; Ch = S or Se) semiconductor alloys, *J. Appl. Phys.* Vol.94, pp.5805-5808, 2003.
- 11) Hiramatsu, H., Ueda, K., Ohta, H., Hirano, M., Kamiya, T., and Hosono, H.: Degenerate p-type conductivity in wide-gap $\text{LaCuOS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0 - 1$) epitaxial films, *Appl. Phys. Lett.* Vol.82, pp.1048-1050, 2003.
- 12) Ueda, K., Hiramatsu, H., Ohta, H., Hirano, M., Kamiya, T., and Hosono, H.: Single-atomic-layered quantum wells built in wide-gap semiconductors, LnCuOCh (Ln=lanthanide, Ch=chalcogen), *Phys. Rev. B* Vol.69, pp.155305-1-4, 2004.
- 13) Li, C., Bando, Y., Nakamura, M., and Kimizuka, N.: Relation between In ion ordering and crystal structure variation in homologous compounds $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ (M = Al and In; m = integer), *Micron* Vol.31, pp.543-550, 2000.
- 14) Ohta, H., Nomura, K., Orita, M., Hirano, M., Ueda, K., Suzuki, T., Ikuhara, Y., and Hosono, H.: Single-crystalline films of the homologous series $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ grown by reactive solid-phase epitaxy, *Adv. Funct. Mater.* Vol.13, pp.139-144, 2003.
- 15) Nomura, K., Ohta, H., Ueda, K., Kamiya, T., Hirano, M., and Hosono, H.: Thin film transistor fabricated in single-crystalline transparent oxide semiconductor, *Science* Vol.300, pp.1269-1272, 2003.
- 16) Toda, Y., Matsuishi, S., Hayashi, K., Ueda, K., Kamiya, T., Hirano, M., and Hosono, H.: Field emission of electron anions clathrated in subnanometer-sized cages of $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]_{4+}(4e^-)$, *Adv. Mater.* Vol.16, pp.685-689, 2004.
- 17) Kamiya, T., Nakahata, K., Tan, Y.T., Durrani, Z.A.K., and Shimizu, I.: Growth, structure and transport properties of thin (>10 nm) n-type microcrystalline silicon prepared on silicon oxide and its application to single electron transistor, *J. Appl. Phys.* Vol.89, pp.6265-6271, 2001.
- 18) Tan, Y.T., Kamiya, T., Durrani, Z.A.K., and Ahmed, H.: Room temperature nanocrystalline silicon single-electron transistors, *J. Appl. Phys.* Vol.94, pp.633-637, 2003.
- 19) Kawamura, K., Ito, N., Sarukura, N., Hirano, M., and Hosono, H.: New adjustment technique for time coincidence of femtosecond laser pulses using third harmonic generation in air and its application to holograph encoding system, *Rev. Sci. Instr.* Vol.73, pp.1711-4, 2002; (b) Idem, Holographic Encoding of Permanent Gratings Embedded in Diamond by Two Beam Interference of a Single Femtosecond Near-infrared Laser Pulse, *Jpn. J. Appl. Phys. (express letter)* Vol.39, pp.L767-769, 2000.
- 20) Kawamura, K., Hirano, M., Kurobori, T., Takamizu, T., Kamiya, T., and Hosono, H.: Femtosecond-laser-encoded distributed-feedback color center laser in lithium fluoride single crystals, *App. Phys. Lett.* Vol.84, pp.331-313, 2004.
- 21) Hosono, H., Mizoguchi, M., and Kawazoe, H.: Effects of F2 Excimer laser Irradiation on the Optical Transmission and Defect Formation of various Types of Synthetic SiO_2 Glasses, *Appl. Phys. Lett.* Vol.74, pp.2755, 1999.
- 22) Hosono, H., Ikuta, Y., Kinoshita, T., Kajihara, K., and Hirano, M.: Physical disorder and optical properties in the vacuum ultraviolet region of amorphous SiO_2 , *Phys. Rev. Lett.* Vol.87, pp.175501-3, 2001.
- 23) Oto, M., Kikugawa, S., Sarukura, N., Hirano, M., and Hosono, H.: Optical fiber for deep ultraviolet light, *IEEE Photon. Technol. Letter* Vol.13, pp.978-980, 2001.

電子相関機能性酸化物 –次世代エレクトロニクス材料–

Strongly-Correlated Electron Functional Oxides for Electronics of the Next Generation

山内尚雄¹, カルピネン マーリット², 本橋輝樹³
Hisao Yamauchi¹, Maarit Karppinen² and Teruki Motohashi³

¹セラミックス機能部門教授、²同助教授、³同助手

Oxides of the 3d transition metals are considered to be indispensable for electronics of the next generation, e.g. “spintronics”. In such oxides, strongly-correlated electrons play the main role to originate unconventional electromagnetic properties. They sometimes cause “superfunctions” such as high- T_c superconductivity and colossal magnetoresistance (CMR), which surpass the common sense of conventional physics. Here, together with our representative results we overview three categories of strongly-correlated-electron functional materials that we have been studying since 1995 at Tokyo Tech, i.e. (1) high- T_c superconductive copper oxides, (2) halfmetallic iron oxides, and (3) thermoelectric or superconductive cobalt oxides.

Key Words : transition metal oxides, electron correlation, high- T_c superconductors, halfmetals, thermoelectrics, oxygen engineering

1. はじめに

1986年に銅酸化物において高温超伝導が発見されて以来¹⁾, 「強相関電子系」における機能性セラミックス材料が注目を集めている。強相関電子系とは、固体を構成する電子が互いに強いクーロン斥力を及ぼし合いながら動き回っている物質を指す。このような系では電子の運動を記述する際に他の全ての電子の影響を「平均場」としてみなすことが不可能であり、「平均場」を基礎とする一電子近似(=バンド理論)が破綻する。従って、(一電子近似に基づく)従来の固体物理の常識を超えた「超」機能が発現することがある。

遷移金属酸化物, すなわちセラミックス材料では, この強い電子相関が物性に対し重要な役割を果たしていることが多い。これは, 遷移金属の価電子が形成するd軌道が空間的に局在する傾向にあり, 電子が狭い空間に押し込められていることに関連している。特に3d遷移金属酸化物では, 3d電子(の一部)が電子相関を伴いながら固体中を遍歴し, 電気伝導を担うので多様な特異物性が発現する。図-1に「超」機能を有する3d遷移金属酸化物の代表例を示す。すなわち, (a) 銅酸化物高温超伝導体, (b) 鉄酸化物ハーフメタル, (c) コバルト酸化物高効率熱電変換材料である。いずれの物質も, 層状ブロック (layered blocks) などから成り立っている複数の副系 (subsystems) を持つのが特徴である。元来これらの物質は, 強相関効果によって3d電子が局在し, 絶縁体的性質(モット絶縁体と呼ばれている)を示すが, 遷移金属元素を含む副系とそれに隣接する別の副系の間で電荷の移動を起こさせることにより金属伝導を付

与することができる。従って, このナノスケールの複合結晶構造が「超」機能発現のためのキープポイントであると言える。

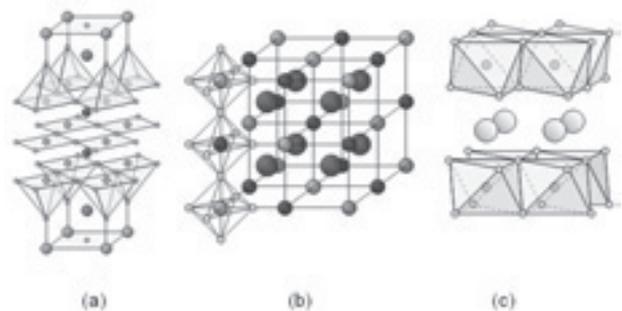


図-1 「超」機能を有する3d遷移金属酸化物の結晶構造。(a) 銅酸化物高温超伝導体 ($\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$), (b) 鉄酸化物ハーフメタル ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$), (c) コバルト酸化物高効率熱電変換材料 (Na_xCoO_2)。

1995年の発足以来, 山内(現:山内・カルピネン)研究室では, これら電子相関機能性セラミックスについて, 化学的手法を駆使した物質創製と機能テーラリングに関する研究を行ってきた。本稿では, 上述した3種の「超」機能を発現する酸化物の概要及び本研究室の主な研究成果について紹介する。なお, 固体物理学の立場で活発に議論されてきた強相関電子系やキャリアドーピングされた系における多彩で興味が尽きない物性の詳細については他の専門書^{2, 3)}を参照されたい。

2. 銅酸化物高温超伝導体

(1) 基本構造と化学組成

BednorzとMüllerにより発見されたLa-Ba-Cu-O系物質¹⁾が示した超伝導転移温度(T_c)がBCS理論に基づく上限値に近い ~ 30 Kであったため、高温超伝導体(正しくは「高 T_c 超伝導体」と呼ばれるようになった。その翌年にはY-Ba-Cu-O系において T_c が液体窒素温度(77 K)を超え、「超伝導フィーバー」が巻き起こった。爾来、実に数多くの高温超伝導体が合成されてきたが、これら全ては以下に述べる共通点を有しており、「反例」となるものは今のところ存在しない。

第一の共通点は、 CuO_2 平面を基本とする層状構造を有することである。図-2に代表的な高温超伝導体である (a) $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$, (b) $\text{CuBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$, (c) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, (d) $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ の結晶構造を示す。これら全てはCuとOの2次元ネットワークからなる CuO_2 面を有しており、このブロックが超伝導発現の場であることは間違いない。 CuO_2 面を含むブロック同士はもう一つのブロック(「電荷調整層」と呼ぶ)によって隔てられており、両者が互いに積層して層状構造を形成している。図-2のように電荷調整層には様々な元素や局所構造が見られ、高温超伝導体と呼ばれる物質の主な個性は、電荷調整層によって特徴付けられている。実際、高温超伝導体は CuO_2 面を共通に含みながら T_c の値は0 \sim 135 Kと幅広い分布を持っており、新規高温超伝導体の開発には新しい電荷調整層の創製がキーポイントである。

(2) キャリアドーピング

第二の共通点は、 CuO_2 面に電荷(ホール/電子)を移動させることで超伝導状態が発現することである。前述した通り、高温超伝導体の母物質は電子相関効果による絶縁体(=モット絶縁体)であり、高温超伝導を誘起するには CuO_2 面(Cuの形式価数: II)に電荷を移動させる/ドーピングする必要がある。図-2(a)の $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ を例にして、電荷ドーピングのメカニズムを考える。母物質である La_2CuO_4 においてCuの形式価数は+2であるが、ここで La^{III} の一部(x)を Sr^{II} で置換すると、電気的中性条件の要請から CuO_2 面内のCu $3d - \text{O} 2p$ 混成軌道($d_{x^2-y^2}$ 軌道)にホールが導入されCuの平均(形式)価数が $+(2+2x)$ となる。このドーピングされたホールが CuO_2 面内を自由に動き回る(キャリアになる)ので金属伝導性、ひいては超伝導が発現すると考えられている。

CuO_2 面へのホールあるいは電子ドーピングは、主に元素置換(LaサイトへのSr置換など)や酸素ドーピング(過剰酸素量 δ の増大)などによって実行することができる。ここで強調すべきは、キャリアドーピングは、超伝導を担う CuO_2 面に手を加えることなく、元素置換や酸素量の変化は電荷調整層を含むブロックで行われる点である。「電荷調整層」という名の由来はここにあり、高温超伝導体では超伝導 CuO_2 面に欠陥を導入することなくキャリアが生み出される。ところで、高温超伝導体は大きな酸素不定比性を持つものが多く、しばしば酸素添加反応のみによりキャリアドーピングが可能である。従って、酸素量の精密制御とその高精度評価—すなわち「酸素エンジニアリング」⁴⁾—が非常に重要になる。この「酸素エンジニアリング」の詳細については第5章で述べる。

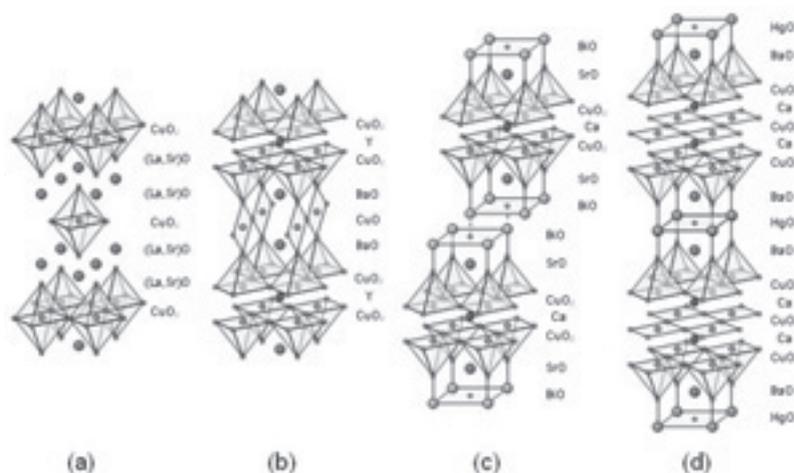
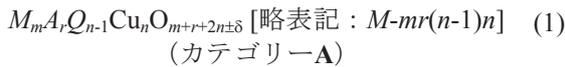


図-2 代表的な高温超伝導体の結晶構造. (a) $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ ($T_c = 38$ K), (b) $\text{CuBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ($T_c = 93$ K), (c) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($T_c = 93$ K), (d) $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($T_c = 135$ K).

(3) 「ホモロガス・シリーズ」の概念

構成元素の多彩さにより、高温超伝導体の種類は100を超えるが、これらを効率良く系統的に分類する方法がある。すなわち、「ホモロガス・シリーズ」の概念である^{5, 6)}。図-2を見ると、本物質では超伝導ブロック中におけるCuO₂の枚数(n)にも自由度があることが分かる。そこで、同一の電荷調整層を持ち n ($= 1, 2, 3, \dots$) が異なる物質群を「ホモロガス (homologous, 同族)・シリーズ」として一まとめにすると理解し易い。この概念のもとに高温超伝導体の化学式は一般に以下の式(1)のように表現することができる:

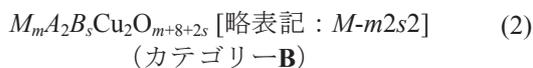


ここで、 M = 重金属または遷移金属元素 (Hg, Tl, Pb, Bi, Cu, Co, Fe, Ru, C, Al, ...) あるいは 0 (nothing), A = イオン半径の大きな金属元素 (Ba, Sr, La, ...)、 Q = 中間サイズの金属元素 [$n = 2$ のときはCa, RE (= 希土類); $n \geq 3$ のときはCaのみ]。この分類法の略表記を用いて、図-2にある化合物の相は、(a) 0201, (b) Cu-1212, (c) Bi-2212, (d) Hg-1223と呼ぶ。1993年に02($n-1$) n ホモロガス・シリーズ⁷⁾が高圧下合成法により創製されて以来、十種を超えるホモロガス・シリーズが高圧下合成法により新しく合成されたことは特記すべきである⁸⁾。

先に述べた通り、高温超伝導体の T_c は化学組成とともに大きく変化し、HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+ δ} (Hg-1223)における135 Kが現在の最高値である。電荷調整層の種類が T_c の大きな決定要因になっているのは明らかであるが、それに加えて T_c は単位構造当たりのCuO₂面の枚数にも影響を受けることが知られており、一つのホモロガス・シリーズのメンバー中では $n = 3$ の物質が最高の T_c を持つ。また各メンバーに注目すると、 T_c 値がキャリア濃度に強く依存することは重要で興味深い事実である。一般に高温超伝導体では、キャリア濃度を増加させると T_c が一旦上昇して最大値をとった後、減少に転じる振舞いが観測される(図-3)。この振舞いはいまだに高温超伝導現象における謎の一つであり、超伝導発現メカニズムと関連していると信じられている。

(4) カテゴリーB 超伝導体

高温超伝導体の中には、上記式(1)の「カテゴリーA」とは異なる積層様式を持つものが存在し、それらの物質群は「カテゴリーB超伝導体」と呼ばれている式(2)で表記される^{5, 6)}。



ここで、 B = (Ce, RE) である。カテゴリーB超伝導体の構造的特徴は、2枚のCuO₂面の間に蛍石型ブロック (BO₂) を含

み、 B 原子面の枚数 s ($= 1, 2, 3, \dots$) が変化してホモロガス・シリーズを形成する点である。カテゴリーB超伝導体において、超伝導特性に対する蛍石型ブロックの枚数 s の影響を調べることは、結晶構造と特性の相関関係や高温超伝導発現機構を解明する上で非常に重要である。しかしながら、カテゴリーB超伝導体はその報告例が少ないばかりか、 $s = 3$ の物質ではバルク超伝導の発現は報告されていなかった。

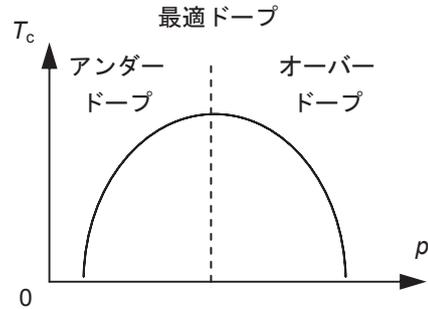


図-3 高温超伝導体の T_c と CuO₂ 面のキャリア濃度 (ρ) の関係。

本研究室ではごく最近、高圧下合成法と高圧下酸素添加反応法を駆使して2種類の $s = 3$ 新規超伝導体: (Hg,W)Sr₂(Ce,RE)₃Cu₂O_z [(Hg,W)-1232]⁹⁾ 及び (Cu,Mo)Sr₂(Ce,RE)₃Cu₂O_z [(Cu,Mo)-1232]¹⁰⁾ の創製に成功した。図-4に (Hg,W)-1232 の高分解能TEM像を示すが、蛍石型ブロックが3枚積層した特徴的な構造を持っていることが確認できる。(Hg,W)-1232, (Cu,Mo)-1232の T_c 値はそれぞれ ~33 K, ~53 Kであり、これらの物質は $s = 3$ 化合物における初のバルク超伝導体である。本物質の分厚い三重蛍石型ブロックが超伝導特性にどのような影響を与えるかなど、現在検討中である。

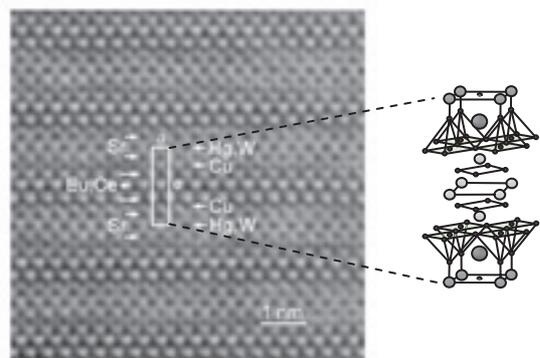


図-4 (Hg,W)-1232 の高分解能TEM像⁹⁾。右は1232構造の概念図。

(5) 臨界電流特性・不可逆磁場特性

高温超伝導体の応用を考える場合、 T_c 以外の超伝導パラメータも併せて考慮しなければならない。何故なら、「抵抗のない超伝導電流をどれくらいの電流密度や磁場強度下まで維持できるか？」ということが実用上重要となるから

である。そこで、通常次の二つのパラメータを用いて材料の工学的超伝導特性を評価する。すなわち、(1) 臨界電流密度 J_c : 零抵抗が得られる最大の電流密度と、(2) 不可逆磁場 H_{irr} : ある温度で有限の J_c が得られる最大磁場強度、である。

これらのパラメータも T_c と同様に電荷調整層の性質に深く関連することが明らかになってきた。具体的には、超伝導 CuO_2 面だけでなく電荷調整層にも電荷キャリア(ホール)が存在することがあり、キャリア密度分布が積層方向に沿ってより均一である場合に優れた J_c , H_{irr} 特性を示す⁶⁾。高温超伝導体では、積層方向に貫く磁束線が(超伝導性の弱い)電荷調整層により寸断され、パンケーキを積み重ねたような形(パンケーキ磁束線と呼ばれる)になることが知られており(図-5)、このような2次元性の強い磁束線の状態が磁束ピンニング性を低下させる。ここで電荷調整層のホールキャリア密度が高くなるとプロキシミティ効果により、電荷調整層を隔てたパンケーキ磁束線同士の結合が強くなるため、磁束線がより強くピンニングされるようになり優れた J_c , H_{irr} 特性をもたらす。

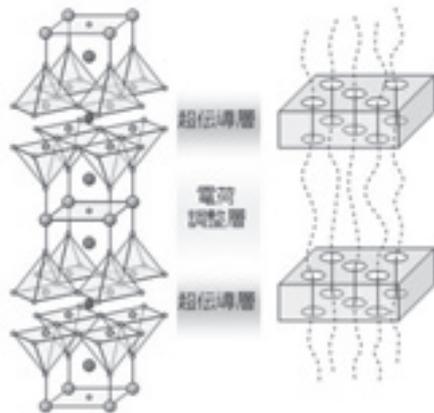


図-5 高温超伝導体における量子化磁束線:パンケーキ磁束線概念図。

このように、電荷調整層の組成/構造制御は、高温超伝導材料の特性向上を図り、実用化に寄与する上で重要なカギである。本研究室では、これまでに、カテゴリーA超伝導体における H_{irr} 特性向上を目指し研究を進めてきた。代表的な研究成果は以下の通りである。

- 超伝導 CuO_2 面へのホールドーピング・ルートの概念を提唱し¹¹⁾、高 H_{irr} 特性のための材料テラリング法を確立した¹²⁾。
- $\text{CuBa}_2\text{RECu}_2\text{O}_{7-8}$ (Cu-1212) の H_{irr} 特性に対する RE サイトの同価数元素置換効果を調べ、本系での最高 H_{irr} 特性を達成した(図-6)¹³⁾。
- 様々な組成を持つ $(\text{Hg,Pb})(\text{Ba,Sr})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+6}$ [(Hg,Pb)-1223] 単結晶試料を育成し、本物質における Pb, Sr 置換効果を明らかにした¹⁴⁾。

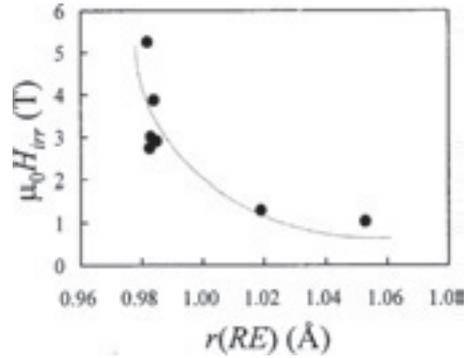


図-6 $\text{CuBa}_2\text{RECu}_2\text{O}_{7-8}$ (Cu-1212) 試料の $T = 0.92 T_c$ での H_{irr} 値¹³⁾。横軸は RE 元素の平均イオン半径 $r(\text{RE})$ 。 $r(\text{RE})$ が小さくなるに従い、 H_{irr} 特性が急激に向上することが明らかになった。

3. 鉄酸化物ハーフメタル材料

(1) ハーフメタルとは？

近年、電子の持つ「電荷」と並列する自由度である「スピン」を積極的に利用した電子デバイスの開発が着手され始めている。このような研究分野をスピン・エレクトロニクス(スピントロニクスあるいはスピニクス)と言うが、この分野で「ハーフメタル」と呼ばれるカテゴリーの材料が注目を集めている。ハーフメタルは強磁性体の一種であり、伝導電子が全て同じ方向を向く、言い換えるとスピン偏極度が100%という特筆すべき特徴を持っている。その電子構造の概念図を図-7に示す。

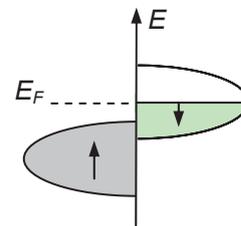


図-7 ハーフメタルの状態密度(概念図)。ハーフメタル電子状態では、フェルミ準位がマイノリティ・バンドのみを横切り、100%スピン偏極度が実現している。

鉄やコバルトなど通常の強磁性金属ではスピン偏極度は高々40%程度であり、ハーフメタルの持つ高いスピン偏極度(100%偏極)は大変魅力的である。例えば、スピン偏極を用いて整流を行う「スピントランジスタ」では、エミッタ・コレクタ材料に用いる強磁性金属のスピン偏極率の上昇とともにゲインが向上することが予言されており、ハーフメタル材料を用いた高性能スピントランジスタなどの開発が期待される¹⁵⁾。

「ハーフメタル」は1980年代にホイスラー合金で初めて予言され、酸化物では僅か4種の物質でしか確認されていない。すなわち、(1) マグネタイト (Fe_3O_4)、(2) CrO_2 、(3) ペロプスカイト型マンガン酸化物、そして (4) ダブルペロプスカ

イト型鉄酸化物 (A_2FeTO_6 ; $A = Ba, Sr, Ca$; $T = Mo, Re$)である。このように、4種のハーフメタル酸化物のうち2種を鉄酸化物が占めることから、鉄酸化物の電子構造がハーフメタル性発現機構の解明に重要である。

(2) ハーフメタルにおける混合原子価状態

本研究室では、化学組成の制御自由度が高いダブルペロブスカイト型鉄酸化物(結晶構造は図-1(b)を参照)に注目し、研究を進めてきた。Sr₂FeMoO₆試料における⁵⁷Feメスバウアー分光の結果¹⁶⁾を図-8に示す。全ての温度でのスペクトルにおいて1つの成分が支配的であり、この成分はFe^{II}とFe^{III}の中間のキャラクターを持つことがスペクトルの微細構造パラメータより明らかになった。この結果は、Sr₂FeMoO₆中のFeが混合原子価状態(Fe^{II/III})を持ち、電気的中性条件によりMoも同様に混合原子価状態(Mo^{V/VI})にあることを示唆している。興味深いことに、他のハーフメタル酸化物においても遷移金属イオンが混合原子価状態(Mn^{III/IV}, Fe^{II/Fe^{III}}など)を持つことが明らかになっており、この混合原子価状態こそハーフメタル状態発現の背景であると考えられる。

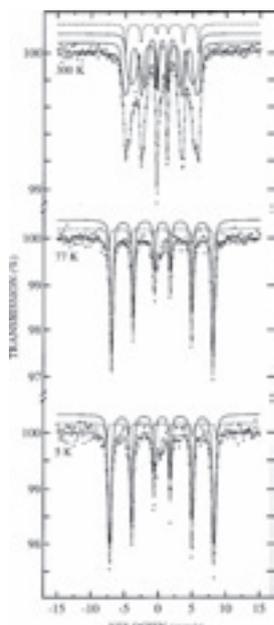


図-8 Sr₂FeMoO₆ 試料の 5, 77, 300 K でのメスバウアー分光¹⁶⁾。実線及び破線はフィッティングカーブを表す。全ての温度において、実線で示した 1 つの成分が支配的である。

(3) トンネル型磁気抵抗効果

ハーフメタル物質は、マンガン酸化物に見られるCMR (Colossal Magnetoresistance) 効果とは異なるメカニズムにより優れた磁気抵抗 (MR) 特性を示す。伝導電子が磁区や粒界の間をホッピングする際、散乱確率がスピンの向きに依存して変化する場合を考へてみる。ハーフメタルでは100%スピン偏極度が実現しているため、磁場を印加することにより磁区や粒界のスピンを揃えれば移動度の大幅な向上による巨大な負のMR効果が得られる。このようなMRをト

ンネル型MR (TMR) 効果と呼んでいる¹⁷⁾。TMR効果はCMR効果と異なり、(1) 磁気転移点だけでなく全ての温度領域で大きなMR値を示すこと、(2) 巨大MR効果を得るのに高い磁場が必要なく、比較的低磁場での応答が顕著であることが特徴である。ダブルペロブスカイト型A₂FeTO₆は400 Kを超える高いキュリー温度を持っており¹⁸⁾、室温・低磁場動作型のTMR材料として注目されている。

本研究室では、Sr₂FeMoO₆のMR特性向上を目指し本物質への様々な元素置換を試みた¹⁹⁾。その結果、MoサイトへのW及びTa置換により低温領域のMR値が増大することが判明した。W置換によりSr₂FeMoO₆の磁気秩序が大きく変化し、W置換量60%以上の試料において反強磁性秩序が低温領域で発現し、磁気転移温度T_N(~ 50 K) 以下でSr₂FeMoO₆本来のTMR効果に反強磁性的磁気揺らぎ由来のMR効果が重畳し、より大きな負のMR効果が発現することが分かった。また、同様な効果がTa置換試料でも確認され、Ta50%置換試料において本系最大のMR値: 207% (5 K, 7 T) が得られた²⁰⁾(図-9)。

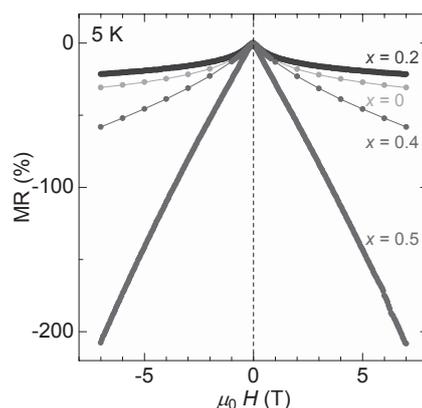


図-9 Sr₂Fe(Mo_{1-x}Ta_x)O₆ 試料の 5 K での MR 特性²⁰⁾。Ta 置換量 $x = 0.5$ の試料において、本系最大の MR 値: 207% (7 T) が得られた。

4. コバルト酸化物熱電変換材料

(1) 層状コバルト酸化物における巨大熱起電力

熱電変換材料とは、熱流と電流を直接相互に変換できる物質のことである。このような材料は、工場や車のエンジンからの廃熱を用いた「廃熱発電」や、コンプレッサーの要らない「熱電冷蔵庫」などを可能にし、21世紀のクリーンエネルギー技術として期待されている。熱電変換材料の性能は、式(3)に示す熱電変換出力因子 P 、または性能指数 Z により評価される:

$$P \equiv \frac{S^2}{\rho}, \quad Z \equiv \frac{S^2}{\rho\kappa} = P/\kappa \quad (3)$$

ここで、 S , ρ , κ は、それぞれ熱起電力、電気抵抗率、熱伝導度を表す。これらの3つのパラメータはそれぞれ独立に制御するのが困難であり、特に従来のバンド半導体では

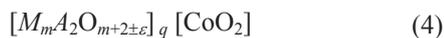
出力因子 P の最大値は特定のキャリア濃度 $n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ で得られることがわかっている²¹⁾。一般に、熱電変換材料の実用化の目安は、 $ZT \geq 1$ (T は絶対温度)と考えられている。

1997年に寺崎ら²²⁾は、層状コバルト酸化物 Na_xCoO_2 (彼らは NaCo_2O_4 , $x \approx 0.5$ と呼んでいた)が異常に高い熱起電力 ($S \sim 100 \mu\text{V} / \text{K}$, 300 K) と金属的電気伝導 ($\rho \sim 200 \mu\Omega \text{ cm}$, 300 K) を併せ持ち、優れた熱電変換材料となり得ることを報告した。本物質のキャリア濃度は $n \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ と通常の熱電変換半導体に比べ2桁ほど高く、巨大熱起電力は一電子近似を基本とする従来の物性論では理解することが困難である。

コバルト酸化物の巨大熱起電力について、小椎八重ら²³⁾は強い相関電子効果を基礎とした理論的考察を行い、Coイオンのスピン・軌道縮退が重要な役割を演じている可能性を指摘した。彼らの理論では、巨大熱起電力の起源は定性的には次のように説明される。本物質では Co^{III} ($3d^6$) と Co^{IV} ($3d^5$) が共存しており、 Co^{IV} のホールが Co^{III} にホッピングすることで電荷が運ばれる。この際、 Co^{III} と Co^{IV} のスピン・軌道縮退度をそれぞれ1と6(いずれも低スピン状態)と仮定すると、キャリアホッピングと同時に $k_B \ln 6$ のエントロピーが流れることになる。この大きな「エントロピー流」が巨大な熱起電力となって観測されると考えるのである。

(2) 層状コバルト酸化物の種類とその結晶構造

Na_xCoO_2 における良好な熱電変換効率の報告に続いて、他の層状コバルト酸化物においても優れた熱電変換特性が見出された。これらの化合物は全て図-10に示すような「ミスフィット (misfit) 層状構造」と呼ばれる特有の結晶構造を持っている。本物質はCoイオンの三角格子を含む CoO_2 層と金属と酸素からなる岩塩型 (RS) 層が相互に積層した結晶構造を持つ。注目すべきは、 CoO_2 層とRS層がそれぞれ三角格子と四角格子と異なる対称性を持ち、両者が不整合に積層することによりナノ複合材料的な結晶を形成する点である。 CoO_2 層とRS層はどちらも単斜晶系に属するが、互いに異なる b 軸長を持っており (a , c 軸長と β 角は共通)、一般的に化学組成式は次のように表すことができる：



ここで、 M は重金属または遷移金属 (Co, Hg, Tl, Pb, Bi...), A はアルカリ土類金属 (Ba, Sr, Ca), q は CoO_2 層・RS層の b 軸を用いて $q \equiv b_{\text{CoO}_2} / b_{\text{RS}}$ と定義される。この b 軸に沿った不整合性こそ「ミスフィット」という名前の由来である。

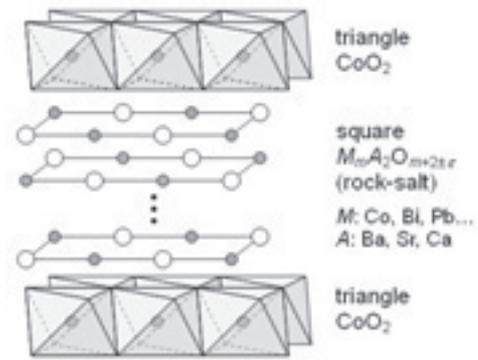


図-10 ミスフィット層状コバルト酸化物の結晶構造^{26, 27)}。

Na_xCoO_2 とミスフィット層状コバルト酸化物は全て CoO_2 層を共通部分構造として含んでおり、 CoO_2 層が巨大熱起電力と金属伝導を担っていると考えられている。一方、Na原子層とRS層は多くの欠損や歪を持っているため理想結晶から程遠く、フォノンを効率よく散乱することにより低い熱伝導度 κ を与える。すなわち、これらの熱電変換層状コバルト酸化物では、二つの異なる性質を持ったナノサイズ層が複合化し、互いに機能を分担することで優れた熱電変換特性が実現している²⁴⁾。

ミスフィット層状コバルト酸化物と高温超伝導体には数多くの共通点が見られる。ミスフィット層状コバルト酸化物では、高温超伝導体の CuO_2 面に対応する CoO_2 層が伝導を支配し、もう一つの部分構造であるRS層 (Na_xCoO_2 ではNa原子層)が電荷調整層として機能している。これまでに表-1に記載したミスフィット層状コバルト酸化物が発見されており、電荷調整層の違いにより電気抵抗率や熱起電力、熱伝導度の大きさ(つまり熱電変換特性)が異なる。尚、 Na_xCoO_2 はミスフィット構造を持たないものの、 $M = 0$ (or nothing), $A = x \cdot \text{Na}$, $m = 0$, $\epsilon = -2$ と考えればこの物質群に加えることができる。ところで、高温超伝導体からの類推により単位構造に複数の CoO_2 層を含有するホモログ(つまり $n \geq 2$)が想像し得るが、現在のところそのような物質は発見されていない。

表-1 既知のミスフィット層状コバルト酸化物, $[M_m A_2 O_{m+2\pm\epsilon}]_q [\text{CoO}_2]$

	系	M	A	m
(1)	CaO - CoO - CaO	Co	Ca	1
(2)	SrO - (Tl,Co)O - SrO	(Tl,Co)	Sr	1
(3)	SrO - (Pb,Co)O - SrO	(Pb,Co)	Sr	1
(4)	SrO - (Hg,Co)O - SrO	(Hg,Co)	Sr	1
(5)	SrO - BiO - BiO - SrO	Bi	Sr	2
(6)	{CaO - (Cu,Co)O - (Cu,Co)O - CaO	(Cu,Co)	Ca	2

(3) コバルトの価数状態と熱電変換特性

前述した通り、本物質群ではCoイオン間をホッピングするキャリアのエントロピーの流れが巨大熱起電力を生み出していると考えられているが、この考察によれば熱起電力の大きさがCoイオンの平均価数状態と深い相関を持つことが予想される。理論的には、熱起電力 S の高温極限は式(5)で表されると報告している²³⁾：

$$S = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{g_3}{g_4} \frac{c}{1-c} \right) \quad (5)$$

ここで、 c は Co^{IV} の濃度、 g_3 、 g_4 はそれぞれ Co^{III} 、 Co^{IV} の縮退度を示す。 Na_xCoO_2 は大きなNa不定比性を持っており、酸素不定比性が無視できると仮定するとNa量制御により c の値を変化させることが可能である ($c = 1 - x$)。実際、本研究室ではNa量を精密制御した試料において、Na量増大に伴う熱起電力の劇的な上昇を確認した(図-11)²⁵⁾。

一方、様々なミスフィット層状酸化物について酸化還元滴定法(次節「酸素エンジニアリング」を参照)を用いてCoイオンの平均価数を決定したところ、全ての物質で $c = 0.00 \sim 0.20$ 程度であることが明らかになった^{26, 27)}。この値は Na_xCoO_2 における $c > 0.25$ より小さく、ミスフィット層状コバルト酸化物が Na_xCoO_2 に比べ大きな熱起電力(及び高い電気抵抗率)を持つ事実に対応する。

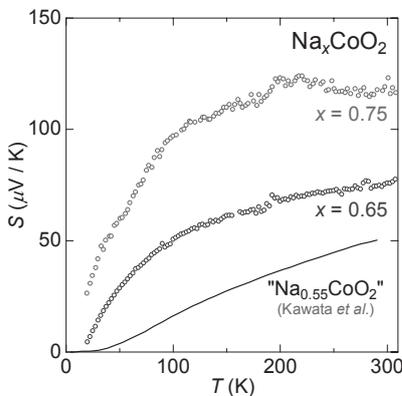


図-11 Na_xCoO_2 ($x = 0.65, 0.75$) における熱起電力 S の温度依存性²⁵⁾。実線は Kawata ら (Phys. Rev. B **60**, 10584 (1999)) による $x = 0.55$ 試料の結果。

Na_xCoO_2 では主にNa量 (x) がキャリア濃度を支配しているので、熱電変換特性以外の物性に対するNa不定比性の影響も興味深い。2003年に高田ら²⁸⁾は、固相反応法で得られる $x = 0.7$ の試料を臭素溶液中で還元し更に水分子をインターカレートすることにより、化学組成 $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ の試料が $T_c = 4.5 \text{ K}$ の超伝導体となることを発見した。本研究室では「酸素エンジニアリング」を駆使し、世界に先がけてCoの価数を決定し、上記化学式から想定されるCoの価数とは異なり ~ 3.48 と(予想値より)低く、ホール・

ドーブ系であることを実証した²⁹⁾。

5. 酸素エンジニアリング⁴⁾

(1) 「酸素エンジニアリング」の重要性

機能性材料として現在最も期待される物質は、ほとんど全て酸素不定比性を持った遷移金属酸化物であり、これら酸化物では酸素含有量/不定比性/遷移金属の酸化状態が、電気・イオン伝導、MR効果、熱電変換、光学特性、更に触媒活性などの物性を支配している。特に強相関系化合物では、キャリア濃度の変化が巨大な物性応答を引き起こすことがあるが、キャリア濃度決定には酸素量の精密計測が必須である。従って「酸素エンジニアリング」(酸化物における酸素不定比性を決定し制御する技法)は、近未来の優れた機能性を有する酸化物の理解と、オン・デマンドな材料創製/調製には必要不可欠な科学技法である。以下に「酸素エンジニアリング」に含まれる技法を解説する。

(2) 合成時その場 (*in situ*) 制御: 酸素分圧制御合成法

酸素源や酸素ゲッタの共存下、すなわち広範囲の酸素分圧下で試料作製を行い、通常酸素分圧条件では得られない物質合成を行う。具体的には、Tiなど酸素に対する活性の高い金属を試料とともに石英管中に封じ切り、この金属を酸素ゲッタとして用いる。図-12に「酸素ゲッタ同時封管法」の概略図を示す。石英管中の酸素分圧は酸素ゲッタと酸素ガス間の熱力学的平衡により決定され、 10^{-10} 気圧以下という極めて低い酸素分圧雰囲気が容易に得られる。この手法により、合成時の雰囲気制御が困難なハーフメタル酸化物 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ³⁰⁾や、電荷秩序転移を示す $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ ³¹⁾などを比較的容易に且つ再現性よく合成することができる。

もう一つの方法は、超高压法における仕込酸素量制御である⁸⁾。超高压法では、高压プレス機を用いて数万気圧下で 1000°C 以上の条件のもとに密封した金や白金カプセルの中で試料焼成を行う。この際、「外部酸素源」として KClO_3 や Ag_2O_2 を試料に添加すれば、これらが高温で分解し高い酸素分圧を得ることができる。なお、 SrO_2 などの酸素含有量が高く且つその金属イオンが合成しようとする化合物の金属イオンの一つとして含まれる原料粉末を「内部酸素源」として用いることも可能である。

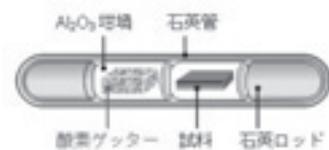


図-12 酸素ゲッタ同時封管法の概略図

(3) 後処理による酸素量制御: TCO法^{6, 32)}

高温熱処理によって目的物質(相)を得た後、低温でポストアニールを施すことにより酸素含有量を制御するには、試料の酸素量をできるだけ高くした後に一定温度での還元雰囲気下アニールにより酸素量を減少させて精密制御する方法、すなわちTCOD (= temperature-controlled oxygen depletion) 法が有効である。このプロセスは精密な熱天秤(TG)で行うことにより、(1) 所望する酸素量を得るための温度条件をTG曲線から直接読むことができる、(2) 酸素量変化をその場 (*in situ*) で制御し、決定することが可能である、(3) 試料重量の経時変化より、熱力学的平衡状態の達成を容易に判定できる、などの特長がある。

具体例として、第4節のミスフィット層状コバルト酸化物の一種: $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.95}\text{O}_{9+\delta}$ [= $(\text{CoCa}_2\text{O}_{3\pm\epsilon})_{0.62}\text{CoO}_2$] のTCODアニールの結果²⁶⁾を図-13に示す。この実験では、空气中で合成した試料を400, 500, 600, 750°C, N_2 気流中でアニールした。アニール温度の上昇とともに酸素脱離に対応する重量減少幅 (Δw) が大きくなっている。なお、 Δw から見積もられる酸素量 δ は、酸化還元滴定法で決定した値と極めてよい一致を示している。

(4) 酸素量の決定

試料の遷移金属の酸化状態 (=酸素含有量) は、酸化還元滴定法(溶液法)により精密に決定することができる。表-2に遷移金属酸化物における酸素量決定のための滴定法についてまとめた。いずれの滴定法においても、試料を酸性溶液に溶解する際に還元剤を用いて物質中の高価数金属イオンを瞬時に還元し、反応に消費した還元剤の量を後で化学滴定やクーロメトリにより測定して高価数金属の濃度及び全酸素量を決定する。滴定可能な物質の種類については、含まれる高価数金属種と用いる還元剤の酸化還元電位の関係で決まるため、物質ごとに最適な滴定法を選択する必要がある。(詳しくは参考文献6を参照。)なお酸化還元滴定法は、熱分解重量分析や中性子回折による構造精密化など他の酸素量決定法に比べ精度が格段に高いのが特長である。

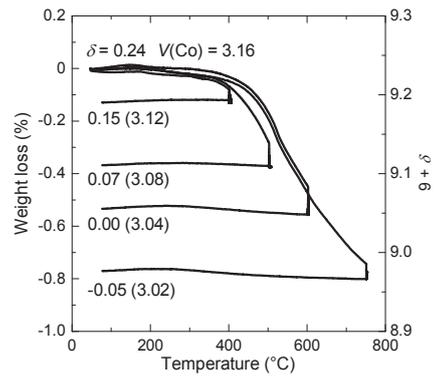


図-13 ミスフィット層状コバルト酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.95}\text{O}_{9+\delta}$ における酸素量制御のための TCOD アニール²⁶⁾。縦軸(右)は重量減少幅より見積もられた酸素量 $9+\delta$ の値。図中の δ 及びコバルトの平均価数 $V(\text{Co})$ は酸化還元滴定法により決定された値を表す。

酸化還元滴定法による最も成功した研究例の一つとして、高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ におけるブロック間電荷密度分布の解析³³⁾が挙げられる。本研究では、 Cu^+ と Fe^{2+} という2つの還元剤を2段階に用いたクーロメトリ滴定法(図-14)を駆使して超伝導 CuO_2 面と電荷調整層($\text{Bi}_2\text{O}_{2+\delta}$ 層)のホール濃度を個別に決定し、本物質における CuO_2 面の超伝導発現閾値ホール濃度($p_{th} \sim 0.06$)と最高Tcを与える最適ホール濃度($p_{opt} \sim 0.12$)を初めて明らかにした。特筆すべきは、今まで+3だと信じられていたBiの平均価数が最大+3.13まで上昇することが判明した点であり、本物質における超伝導キャリア濃度の既存の見積値の見直しが必要である。

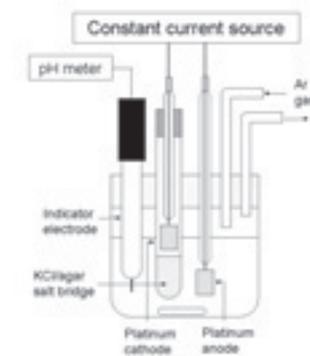


図-14 クーロメトリ滴定法の実験装置

表-2 遷移金属酸化物における酸素量決定のための酸化還元滴定法

方法	還元剤	分析反応	終点の判定法
ヨードメトリ (iodometry)	I ⁻	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ による生成した I_2 の還元	色の变化
セリメトリ (cerimetry)	Fe^{2+}	Ce^{4+} による過剰 Fe^{2+} の酸化	色の变化
クーロメトリ [Fe(II)/Fe(III) coulometry]	Fe^{2+}	過剰 Fe^{2+} の陽極酸化	電位測定
クーロメトリ [Cu(I)/Cu(II) coulometry]	Cu^+	過剰 Cu^+ の陽極酸化	電位測定
定電位電気分解 [Cu(I)/Cu(II) electrolysis]	Cu^+	過剰 Cu^+ の陽極酸化	電位測定

高温超伝導体の場合、酸化還元滴定法の他にX線吸収分光を用いたホール濃度の決定法が確立されている。Cu L -edge や、O K -edge のX線吸収端近傍構造 (X-ray absorption near-edge structure; XANES) 分光スペクトルにおいて、メインピークの傍にドープされたホールに対応するピークが出現する(図-15)³³⁾。このピークの面積強度はドープ量に比例し、この手法で決定されるホール濃度は酸化還元滴定の結果と良い一致が得られている。

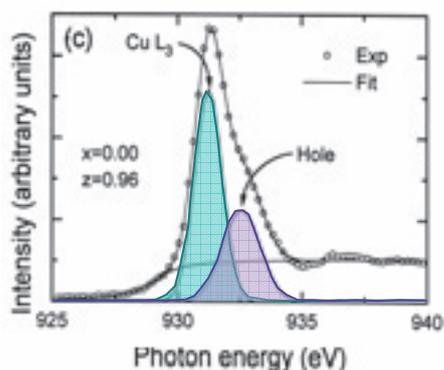


図-15 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ における Cu $L_{2,3}$ -edge XANES スペクトル³³⁾。 $E \sim 932$ eVのピーク及び $E \sim 933$ eVのショルダーは実効的に Cu^{II} と Cu^{III} に対応する。

6. まとめ

以上のように、 $3d$ 遷移金属酸化物では他の物質群には見られない魅力的な特異物性が発現する。以上に紹介した3つの機能性酸化物群はいずれもモット絶縁体にキャリアドープした物質であり、遷移金属元素の多彩なスピンや軌道状態を背景に電子(またはホール)が遍歴し「超」機能を発現する。電子相関機能はキャリア濃度に依存するため、遷移金属酸化物中でキャリア量 (= 金属元素の原子価状態) を決定する酸素含有量の精密計測と制御、すなわち「酸素エンジニアリング」の重要性は明らかである。

「超」機能は従来の物性論を超えた存在であるため、理論的に予言することは現時点では不可能に近い。したがって、想像を絶する機能も期待でき、遷移金属酸化物は近未来エレクトロニクス新材料開発のボナンザであるといえる。強い電子相関が局所的な効果であることを考慮すれば、元素置換などの化学的手法により結晶内の原子配列を僅かに変化させるだけで巨大な応答が得られる可能性がある。今後はナノレベルのマテリアル・テーラリング法を駆使した新材料開発が望まれ、特にこれまで報告のない新たな「巨大交叉機能 (= 温度差と電場が絡む焦電効果など)」を持つ多彩な材料の創製が期待される。

謝辞

1995年の本研究室発足以来、2000年3月まで助手を務めてくださった末松久幸博士(現:長岡技科大助教授)には研究上の苦勞を共にして頂いたこと心より感謝致します。また、発足以来の大学院生諸君や、内外からの研究生、研究員、客員教授の方々の貢献に御礼申し上げます。最後に、東工大応セラ研という基地を得て、内外の優れた研究者との高度な共同(利用)研究を遂行し、幾ばくかの成果を得ることが出来たことを幸甚至極に存じています。共同研究者諸氏に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189-193 (1986).
- 2) 津田惟雄, 那須奎一郎, 藤森淳, 白鳥紀一, 「電気伝導性酸化物(改訂版)」(裳華房, 東京, 1993)。
- 3) 日本物理学会編, 「電子と物性 — 量子力学的粒子のふるまい」(丸善, 東京, 1998)。
- 4) M. Karppinen and H. Yamauchi, in *International Book Series: Studies of High Temperature Superconductors*, Vol 37, A.V. Narlikar (Ed.) (Nova Science Publishers, New York, 2001) pp. 109-143.
- 5) 山内尚雄, *ニューセラミックス* **3**, 47-56 (1990).
- 6) M. Karppinen and H. Yamauchi, *Mater. Sci. Eng.* **R26**, 51-96 (1999).
- 7) S. Adachi, H. Yamauchi, S. Tanaka, and N. Mōri, *Physica C* **206**, 226-230 (1993).
- 8) H. Yamauchi and M. Karppinen, *Supercond. Sci. Technol.* **13**, R33-R52 (2000).
- 9) T. Watanabe, M. Karppinen, T. Motohashi, T. Nagai, Y. Matsui, and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B* (2004) in press.
- 10) Y. Morita, T. Nagai, Y. Matsui, H. Yamauchi, and M. Karppinen, *Phys. Rev. B* (2004) in press.
- 11) M. Karppinen and H. Yamauchi, *Phil. Mag. B* **79**, 343-366 (1999).
- 12) M. Karppinen and H. Yamauchi, *J. Inorg. Mater.* **2**, 589-599 (2000).
- 13) Y. Yasukawa, T. Nakane, H. Yamauchi, and M. Karppinen, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2917-2919 (2001).
- 14) M. Karppinen, N. Kiryakov, Y. Yasukawa, T. Nakane, and H. Yamauchi, *Physica C* **382**, 66-71 (2002).
- 15) M. Johnson, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, 21-24 (1995).
- 16) J. Lindén, T. Yamamoto, M. Karppinen, H. Yamauchi, and T. Pietari, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2925-2927 (2000).
- 17) 木村剛, 十倉好紀, *固体物理* **32**, 298-308 (1997).
- 18) K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Nature (London)* **395**, 677-680 (1998).
- 19) J. Lindén, T. Yamamoto, J. Nakamura, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2736-2738 (2001).

- 20) J. Lindén, T. Yamamoto, J. Nakamura, H. Yamauchi, and M. Karppinen, *Phys. Rev. B* **66**, 184408-184414 (2002).
- 21) G. Mahan, B. Sales, and J. Sharp, *Phys. Today* **50**, 42-47 (1997).
- 22) I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, R12685-R12687 (1997).
- 23) W. Koshibae, K. Tsutsui, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **62**, 6869-6872 (2000).
- 24) I. Terasaki, in *Proceedings of the 18th International Conference on Thermoelectrics (ICT'99)*, Baltimore, MD, Aug. 29-Sep. 2, 1999 (IEEE, Piscataway, 2000) pp. 569-576.
- 25) T. Motohashi, E. Naujalis, R. Ueda, K. Isawa, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1480-1482 (2001).
- 26) Y. Morita, J. Poulsen, K. Sakai, T. Motohashi, T. Fujii, I. Terasaki, H. Yamauchi, and M. Karppinen, *J. Solid State Chem.* **177**, 3150-3156 (2004).
- 27) M. Karppinen, H. Fjellvag, T. Konno, Y. Morita, T. Motohashi and H. Yamauchi, *Chem. Mater.* **16**, 2790-2793 (2004).
- 28) K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R.A. Dilanian, and T. Sasaki, *Nature (London)* **422**, 53-55 (2003).
- 29) M. Karppinen, I. Asako, T. Motohashi and H. Yamauchi, *Chem. Mater.* **16**, 1693-1696 (2004).
- 30) T. Yamamoto, J. Liimatainen, J. Lindén, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *J. Mater. Chem.* **10**, 2342-2345 (2000).
- 31) M. Karppinen, H. Okamoto, H. Fjellvåg, T. Motohashi, and H. Yamauchi, *J. Solid State Chem.* **177**, 2122-2128 (2004).
- 32) M. Karppinen, *Annales Academiae Scientiarum Fennicae*, **249** (Finnish Science Academy, Helsinki, 1993) 51 p.
- 33) M. Karppinen, K. Kotiranta, T. Nakane, S.C. Chang, J.M. Chen, R.S. Liu, and H. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **67**, 134522-1-6 (2003).

ワンダーマテリアルの創製をめざした セラミックスにおけるナノエンジニアリング

Ceramics Nano-engineering for Creation of Wonder Materials

吉本 護^{1*},

佐々木 敦², 舘田典浩³, 原 和香奈³, 松田晃史³, 岡田 崇志³, 北村 理史³, 大高 盛⁴, 秋葉周作²
Mamoru Yoshimoto¹, Atsushi Sasaki², Norihiro Tateda³, Wakana Hara³, Akifumi Matsuda³,
Takashi Okada³, Masashi Kitamura³, Sei Otaka⁴ and Shusaku Akiba²

¹セラミックス機能部門・助教授, ²総理工・博士後期課程, ³総理工・博士前期課程, ⁴工・無機材料工学科
*e-mail: m.yoshimoto@msl.titech.ac.jp

The fabrication of “wonder materials” was investigated by using the advanced oxide heteroepitaxy technique based on the nanoscale surface engineering as well as the atomic layer control via laser molecular beam epitaxy (laser-MBE). Atomic-scale analysis of the terminating layer of perovskite oxide films was also performed by *in-situ* coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy (CAICISS). The novel heteroepitaxies that could be attained were: (1) the molecular layer-by-layer epitaxy of oxide thin films, (2) the atomic step-decoration epitaxy resulting in the nanowire or nanodots of oxides, (3) room-temperature selective sapphire growth induced by electron beam irradiation, and (4) room-temperature epitaxy of ITO thin films on Si substrate resulting in the room-temperature solar cell.

Key Words : *nanoscale control, epitaxial growth, oxide films, laser molecular beam epitaxy, wonder material, room-temperature process*

1. はじめに

半導体をベースとした電子デバイス分野でのナノスケール集積化技術は素子の超小型化を実現し、原子レベルでの構造制御により性能は飛躍的に向上してきた。一方、酸化物を含むセラミックス電子材料分野では、近年原子レベルオーダーのナノ構造制御の重要性はますます高まってきた。

元来、セラミックスは「機能の宝庫」とも言われ、多様な構造にもとづいて、高温超伝導、強誘電性、強磁性、巨大磁気抵抗、など様々な特性を示すので、従来の半導体では実現できない光・電子・スピン複合型デバイスのキーマテリアルと期待されている。これら酸化物エレクトロニクス材料開発におけるキーテクノロジーとして挙げられるのが、表面・界面のナノスケール制御と結晶成長の原子レベル制御である。複数の金属元素を有する複酸化物では、結晶最表面に顔を出す元素のバリエーションも広く、Si, GaAsなどの半導体とは違ったより複雑な表面・界面制御技術が要求される。

これまで我々は、セラミックス、特に酸化物の結晶成長を原子レベルで制御することをめざして、レーザーアブレーション成膜プロセスをベースとしたレーザー分子線エピタキシー(レーザーMBE)法を開発してきた¹⁾。レーザーMBE法

とセラミックスのナノエンジニアリングを駆使して、既存機能の延長上にあるのではなく、驚異的な機能を有する材料という意味で“ワンダーマテリアル(Wonder-material)”の概念を提唱して、その創製をめざした材料研究を先導的に行ってきた。

例えば、特異な伝導特性を示す酸化物超格子の作製²⁾、酸化物や窒化物などのセラミックス単結晶薄膜の室温での合成^{3,4)}、酸素雰囲気中でのサファイア基板上ダイヤモンド単結晶薄膜の低温合成⁵⁾、酸化物最表面ナノ構造の制御^{6,7)}、などネオ酸化物エレクトロニクス構築のためのワンダーマテリアルやワンダープロセスの確立をめざした研究成果を報告している。

本稿では、セラミックスのナノエンジニアリングを駆使したワンダーマテリアル創製の例として、(1) 単結晶基板の超平坦化と原子ステップ形成、(2) 単結晶薄膜成長の原子レベル制御と酸化物ナノ結晶(ナノワイヤー、ナノドット)の構築、(3) Si基板上への透明導電性酸化物単結晶薄膜の室温合成とそれを使った太陽電池の室温合成、さらに(4) 電子照射を利用したサファイア薄膜の室温合成と室温微細パターン形成、などについて我々のグループが中心になって行ってきた研究成果を主に紹介する。

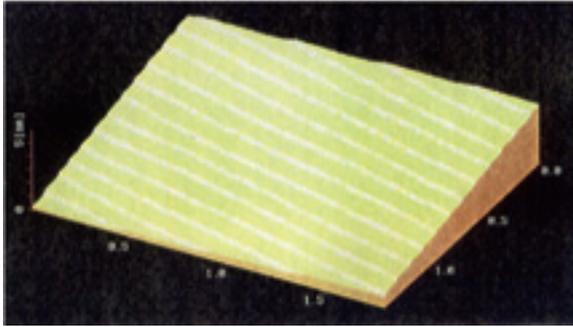


図-1 0.2nm高さの原子ステップを有する超平坦
サファイア(α - Al_2O_3 単結晶)基板の表面
AFM像(1800x1500nm²)

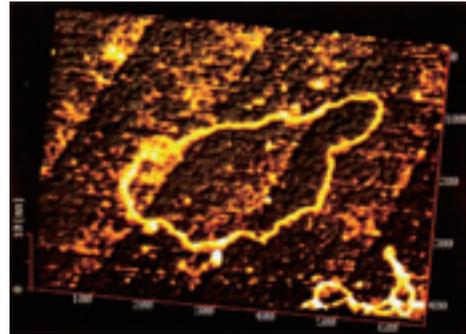


図-2 大気中での環状DNA(プラスミド)の
AFM像(650x430nm²)

2. 酸化物基板における原子ステップの形成と超平坦最表面層のナノスケール解析

薄膜を成長させる時の土台となる基板の表面性状は薄膜成長に大きな影響を及ぼす。一見平坦に思える市販の鏡面研磨酸化物単結晶基板でも、その表面にはナノスケールオーダーの凹凸があり、最表面構造は原子レベルで見ると不均一で、色々な終端原子層が混在したものといえる。この上では不均一核形成が起き易くなり、そのために面内配向性は劣化し、エピタキシャル成長は抑制されると考えられる。これに対し、表面研磨ダメージ層の除去と表面原子のマイグレーションによる自己組織化をねらった酸化物基板の表面平坦化プロセスとして、我々は電気炉を使った大気中での高温熱処理という簡便な方法を検討した。その結果、終端原子層が均一な超平坦テラス面と直線的な原子ステップを有する種々の酸化物単結晶基板を得ることに成功している。

酸化物単結晶基板の超平坦化のための熱処理条件は、一般に1000~1400℃付近での約1~5時間程度の大気中アニールである。一例として、青色レーザー発振材料であるGaN薄膜の成膜用基板として広く用いられているサファイア(α - Al_2O_3 単結晶)基板を取り上げる。図-1にサファイア単結晶基板(0001)面の熱処理後の原子間力顕微鏡(AFM)像を示す。超平坦テラス面上(幅;約100nm)には0.2nm高さの均一な直線状原子ステップが形成されている⁸⁾。

基板表面の超平坦化の原因は、大気中1000℃付近の高温熱処理による研磨ダメージ層の除去と表面原子移動による自己再配列化に関連していると考えられる。ステップ形成は基板面切断時のジャスト面からのずれに由来しているが、最小のステップ高さは基板面により異なる⁹⁾。原子テラス幅はオフ角によって制御でき、オフ角が大きいほどテラス幅は小さくなり、ステップ密度は上昇する。さらに、高温で長時間アニールすると、原子ステップ同志の融合(ステップバンチング)が起きて、最小ステップの整数倍の高さのマルチ原始ステップが形成される。これにより酸化物基板において、原始ステップ高さをナノスケールで自由に制御できる

ようになった¹⁰⁾。

0.2nm高さの原子ステップを持つ場合の超平坦サファイア基板(0001)面の表面原子配列を分子動力学計算によりシミュレートした結果、隣接する原子テラス面の原子配列は、60°回転した鏡面对称性を有していることがわかった。このことは、後述する低速イオン散乱分光装置を用いた超平坦サファイア(0001)最表面に対する解析からも明らかになっている。

同様な熱処理により、我々はこれまでに SrTiO_3 、 LaAlO_3 、 NdGaO_3 などのペロブスカイト型酸化物単結晶基板^{6),7),11)}や ZnO 単結晶基板¹²⁾、およびフェライト単結晶基板¹⁾などにおいて、図-1のような原子ステップを有する超平坦表面を得ている。それぞれの最適な熱処理条件は若干異なるが、概ね1000℃付近であるので、何らかの酸化物単結晶基板が入手出来た場合には、鏡面研磨後大気中1000℃付近で熱処理すると原子ステップ表面が得られる可能性が高いと思われる。

一方、超平坦酸化物基板は、成膜応用以外に原子レベルで平坦かつ耐水性の高いAFM観察用試料ステージとして最適であることがわかった。実際、超平坦サファイア基板の原子ステップ形状は、大気中はもちろん水中でも極めて安定である。図-2は大腸菌に含まれる「プラスミド」と呼ばれる環状DNA分子(直径約2nm)を大気中観察したAFM像である¹³⁾。サファイアステージの0.2nm高さの直線状原子ステップも明瞭に観察されており、ステップ自体が一種の内部スケールの役目をしてくれる。また、超平坦サファイア基板を用いて、 $[-\text{Si}-\text{Si}-\text{Si}-]$ のような直鎖状Si結合からなるポリシラン分子において、1つ1つの高分子のチェーン構造の観察にも成功している¹⁴⁾。一方、有機化学分野におけるナノケミストリーでの反応評価にも有用である¹⁵⁾。

次に、超平坦化処理した酸化物単結晶基板の最表面原子層の原子レベル解析について述べる。最表面(または終端面ともいう)原子構造は、同軸型直衝突イオン散乱分光法(Coaxial Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy: CAICISS)を用いて調べた。図-3は酸化

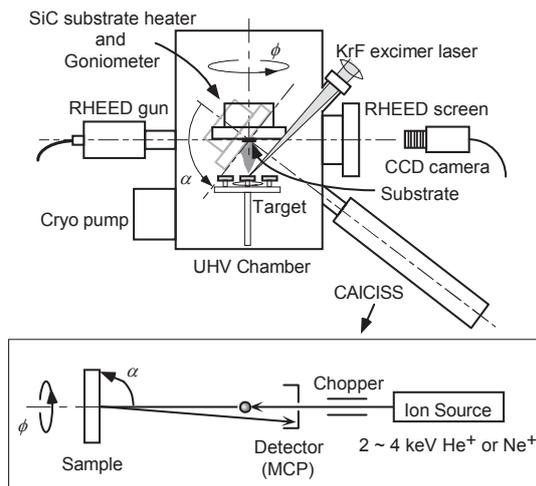


図-3 レーザー-MBE装置図(上)とCAICISSシステム図(下)

物薄膜の原子レベル制御のためのレーザー-MBE装置図とCAICISSシステム図である。散乱角が 90° 近辺である一般の低速イオン散乱分光法と違い、CAICISSでは実空間解釈による構造解析の単純化、リアルタイムでのその場観測を可能にする目的で、散乱角をほぼ 180° にとっている点が大きな特徴である¹⁶⁾。試料表面原子によって散乱されたイオンビームのうち、ほぼ 180° 散乱角で跳ね返ってきた(後方散乱)粒子のみが、中央付近にあるマイクロチャネルプレート(MCP)によって検出される。衝突相手の原子が重いほど後方散乱粒子は速く戻ってくるので、散乱粒子のエネルギースペクトルを飛行時間(TOF)法によって測定することにより元素同定できる。

また、図-3 中の入射角 α および方位角 ϕ を変化させて、表面原子種によるシャドーイング(遮蔽)効果とフォーカシング(集光)効果を利用することにより、(1)特定方位の入射イオンビームによるTOFスペクトルからの最表面原子種の同定と、(2)TOFシグナル強度のビーム入射角度依存性からの最表面原子構造の同定、を行うことができる。

例えば、 ABO_3 ($A = \text{Sr, Ba}$ など、 $B = \text{Ti}$ など)組成を有するペロブスカイト型の複酸化物単結晶基板の多くは、格子整合の良さから高温超伝導酸化物、強誘電性酸化物、巨大磁気抵抗酸化物などを薄膜化する際に広く用いられている。立方晶構造($a = 0.391 \text{ nm}$)を有する $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板の最表面原子層としては、 SrO 層と TiO_2 層の2通りある。図-1で示した超平坦サファイア基板と同じように、市販基板を大気中 1000°C 付近で熱処理することにより、原子レベルで超平坦なテラス面と a 軸長に相当する分子層ステップのみからなる表面を得ることができる^{6),17)}。得られた超平坦テラス面は、 $[111]$ 方位からのCAICISS測定により、 TiO_2 層つまりB-サイト面であることがわかっている。これに対し、歪

んだペロブスカイトともみなせる GaFeO_3 型構造を有する $\text{NdGaO}_3(001)$ 基板の場合にはA-サイト面である NdO 層が最表面原子層となっている。

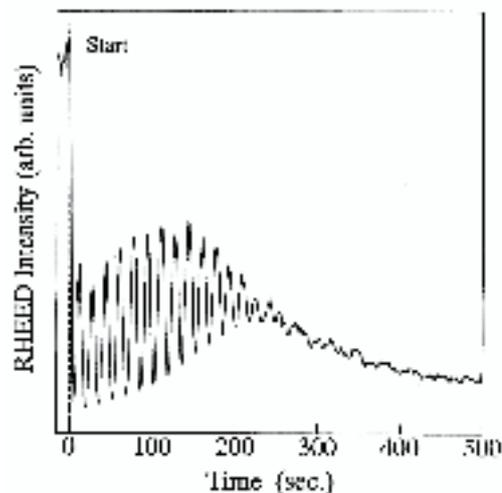
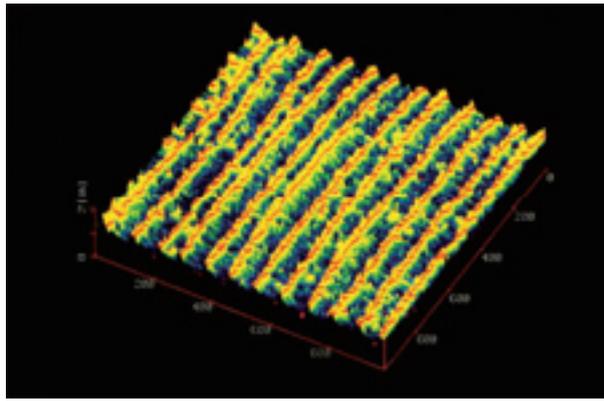


図-4 チタン酸バリウム(BaTiO_3)薄膜のエピタキシャル成長時に観測された2次元層状成長にもとづくRHEED強度振動

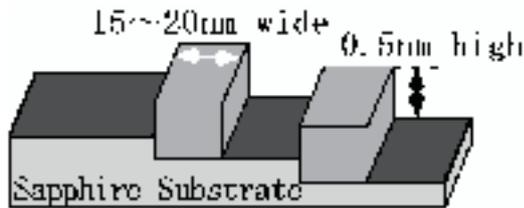
3. レーザー-MBE法による酸化物薄膜成長の原子レベル制御

図-3 に示したレーザー-MBE装置の主な構成は、(1)ゴニオ付き基板ホルダーとアブレーション用ターゲット内蔵の成膜室(到達真空度; 10^{-10} Torr)、(2)KrFエキシマレーザー(波長; 248 nm , 30 ns パルス、 $1 \sim 10 \text{ Hz}$)、(3)反射高速電子線回折(RHEED)観察システム、(4)CAICISS自動測定システム、となっている。さらにLEED・AESその場観察装置も超高真空ラインで接続されている。レーザー-MBE法では、高真空中で酸化物ターゲットにパルスレーザービーム($1 \sim 3 \text{ J/cm}^2$)を照射して、レーザーアブレーション反応により基板上に膜を堆積させる。さらに、成膜中にRHEEDパターンやその強度をCCDカメラを通してコンピュータに取り入れ、結晶成長過程を原子レベルで調べることができる。

これまでレーザー-MBE法による種々の酸化物薄膜の成膜中に、基板表面の超平坦化および成膜条件(酸素ガス圧、基板温度、成膜速度など)の最適化を行うことによって、1分子層厚みを成長単位層とするlayer-by-layer的な2次元成長に特有なRHEED強度振動の観察に成功している。一例として、 1×10^{-6} Torr圧の酸素ガス雰囲気下、 700°C で超平坦 $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板上に、強誘電体 $\text{BaTiO}_3(001)$ エピタキシャル薄膜をレーザー-MBE成膜したRHEED強度振動例を図-4 に示す¹⁸⁾。ここでは2次元成長した結晶膜の被覆率がほぼ 100% となる山の部分とそれがほぼ 50% となる谷の部分からなるRHEED振動が明瞭に観察されている。振動1周期は約 0.4 nm 厚みの層成長に対応し、これは $[\text{BaO}/\text{TiO}_2]$ という分子層が成長単位層であることを示して



(a)



(b)

図-5 (a) Mn-ZnフェライトナノワイヤーのAFM像(1x1 μm²).
(b) 酸化物ナノワイヤーの成長モデル: 超平坦基板の原子ステップ端成長

いる。また、振動はほぼ15周期付近で急激に減衰している。この膜厚は基板と膜との格子ミスマッチから推測される臨界膜厚にほぼ対応しており、この付近で成長様式が層状から島状へ急激に変化したことを示唆している。

4. 原子ステップを利用した酸化物ナノ結晶の作製

図-1のような原子ステップを有する超平坦基板は薄膜合成において、1) (基板/薄膜)界面特性の向上、2) 2次元エピタキシャル成長の促進、などの効果だけでなく、3) 原子ステップ端での優先成長を積極的に利用したナノワイヤーやナドットなどの低次元構造の構築、などにも有用である。

スピネル型構造 ($a=0.85\text{nm}$) を有する ($\text{Mn}_{0.55}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{0.1}$) Fe_2O_4 組成の Mn-Zn フェライト (MZF) は、高い透磁率と飽和磁束密度を持つ軟磁性 (フェリ磁性) 材料であり、磁気ヘッドなどに広く用いられている。

レーザー-MBE法により、Mn-Znフェライト単結晶をターゲットにして、 670°C 、 $1 \times 10^{-5}\text{Torr}$ の酸素雰囲気下で、超平坦サファイア (0001) 基板上に成膜すると、(111) 配向したエピタキシャル薄膜が成長する。約100nm厚みの MZF(111) 薄膜は2次元層状成長ではなく、6回対称性を有したスパイラルの島状成長を示していることがわかった。

次に、上記と同様な方法で超平坦サファイア(0001)基板

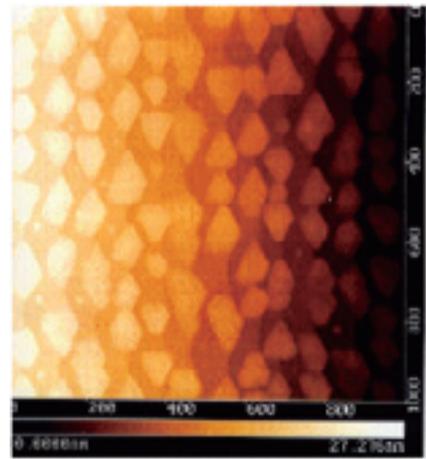


図-6 マグネタイト(Fe_3O_4)のナドット
(直径約80nm, 高さ約3nm)のAFM像(1x1 μm²)

上にMZF薄膜の1モノレイヤー (0.5nm厚み) 以下の極薄膜を成長させてみた。極薄膜の場合にはサファイア基板上の0.2nm高さの原子ステップ端でのみ核形成が起こり、図-5(a) のAFM像に示すような1次元なフェライトナノワイヤーの配列構造を得ることができた⁷⁾。フェライトナノワイヤーの幅は約20nmで、高さはフェライト(111)面間距離に相当する約0.5nmであった。

また、図-5(b) の成長モデル図に示すように、ナノワイヤーは原子ステップの下側(ダウンステップ)に成長していることがAFM観察からわかった。これは、原子ステップ側壁での未結合手による核形成促進を示唆指定のものと思われる。フェライトナノワイヤーの室温での磁気特性をSQUIDを用いて調べたところ、M-H曲線において磁気ヒステリシスが観測され、さらにワイヤー方向に対して磁気異方性もわずかに観測された。

この他にも同様なプロセスで、0.2nm高さの原子ステップを有するサファイア基板上にマグネタイト (Fe_3O_4) のナノワイヤーや反強磁性体であるNiOのナノワイヤーの作製にも成功している¹⁹⁾。これら酸化物のナノワイヤー配列を、収束イオンビーム(FIB)を使って、適当な間隔で切っていけば、超高密度なナドット配列ができることも確認している。また、これらナノワイヤー配列をナノテンプレートとして使えば、結晶の選択成長によるナノパターンニング形成が可能となり、ナノテクノロジーへの幅広い応用が期待される。

図-6 には、約2nm高さのマルチ原子ステップを有する超平坦サファイア(0001)基板上に作製したマグネタイト (Fe_3O_4) のナドット(直径約80nm, 高さ約3nm)のAFM像を示す²⁰⁾。これらナドットはマルチ原子ステップでのみ成長することから、超平坦基板の原子ステップ高さの制御により、その上に堆積する酸化物のナノ結晶の形状を制御できることがわかった。

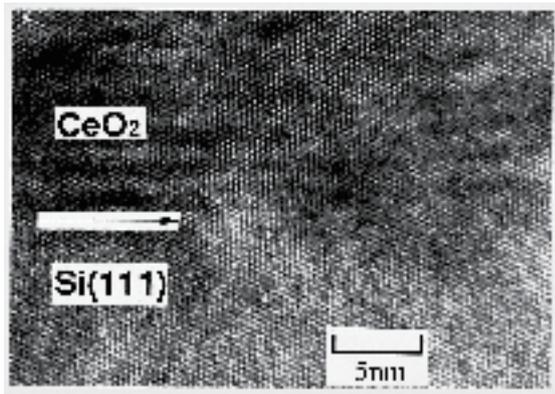


図-7 室温で作製したSi基板上酸化セリウム単結晶薄膜の界面付近での高分解能透過型電子顕微鏡(TEM)格子像

5. Si基板上への酸化物単結晶薄膜の室温合成

酸化セリウム(CeO_2)は高融点ホタル石型酸化物(m.p.= 2600°C)であり、高誘電率(~ 20)、光透過性(ワイドギャップ)を有しており、しかもSiとの結晶格子マッチング(ミスフィット因子=0.35%)が極めて良い。これまで、高速・低消費電力のSOI(Silicon-On-Insulator)電子デバイスやSi基板上への機能性酸化物薄膜合成時の緩衝(バッファー)層の形成を目的として、スパッター法などによって基板温度 500°C 以上での CeO_2 単結晶薄膜の合成が数多く報告されてきた²¹⁾。しかし、高温成膜による熱拡散によって、 CeO_2 とSi基板界面には、5nm程度の非晶質(アモルファス)SiO₂層が形成されるという問題があった²²⁾。ここでは、2段階成膜を経るレーザー-MBE法により、基板加熱無しで室温(約 20°C)でSi(111)基板上に CeO_2 単結晶薄膜を作製することに成功した³⁾。

CeO_2 焼結体をターゲットにしてSi(111)基板上に室温で CeO_2 単結晶薄膜を成膜する際の2段階成膜は次のように行われた。(1)フッ酸緩衝溶液を用いて水素終端処理したSi(111)基板上に約5nmの CeO_2 極薄膜を超高真空中(5×10^{-9} Torr)で堆積する。(2)その後 5×10^{-5} Torrの酸素ガスを導入して、続けて CeO_2 を成膜する。これにより CeO_2 膜の単結晶薄膜成長が室温でも達成された。得られた膜(膜厚:270nm)は、単結晶薄膜特有のストリーク状のRHEEDパターンを示しており、X線回折測定から、 CeO_2 薄膜はSi(111)基板上に(111)配向成長していることがわかった。図-7は得られた膜の界面を示す高分解能透過型電子顕微鏡(TEM)格子像である。アモルファスSiO₂層などの形成は見られず、完全に格子整合した界面であることがわかる。このように、レーザー-MBE法では、酸化物薄膜の原子層制御のみならず、室温程度の低温成膜が可能となることがわかった。これはレーザーアブレーション反応における光と固体表面での光化学相互作用にもとづく数eV以上という高い運動エネルギーを持った薄膜原料種の生成に起因している

と考えられる¹⁾。

また、Si(111)上に堆積される数nm厚以下の CeO_2 極薄膜の結晶性を原子レベルで調べるために、低速イオン散乱分光(CAICISS)測定を行い、Ceシグナル強度の入射イオンの方位角依存性を測定した²³⁾。その結果、1nm厚み以下の極薄膜に対する入射方位角依存性でも、 CeO_2 (111)配向の結晶構造に起因する3回対称性が観察され、1nm厚み程度の極薄膜でも十分に単結晶化していることが明らかになった。室温成長 CeO_2 /Si界面を利用したMOS構造(金属-酸化物-半導体)における電流-電圧特性を調べると、絶縁破壊電圧は1MV/cm以上を示し、電氣的にも高品質な酸化物/Si界面が形成されていることがわかった²⁴⁾。

6. 透明導電性単結晶薄膜の室温成長と太陽電池セルの室温合成

室温で合成されたSi基板上の絶縁性 CeO_2 単結晶薄膜のエレクトロニクス応用の一つとして、MIS型[Metal(金属)/Insulator(絶縁体)/Semiconductor(半導体)]積層構造を有する太陽電池セルの作製を試みた。スズ添加酸化インジウム(スズ(tin)ドーブした In_2O_3 : Indium Tin Oxide: ITOと略される)、ZnO、および SnO_2 などの透明導電性酸化物(TCO; Transparent Conducting Oxide)は、金属並みの低抵抗を利用して液晶表示素子やアモルファスシリコン太陽電池などさまざまな光機能電子デバイスの電極に用いられている。これまで、単結晶あるいは多結晶シリコン基板上に熱酸化により極薄(1~2nm厚み)のアモルファスSiO₂膜を形成し、この上にTCO多結晶膜を堆積させ、ショットキー障壁を利用したMIS型太陽電池セルを作製する研究が報告されてきた。Si上の絶縁膜としてはアモルファスSiO₂層が、その優れた界面特性と熱酸化というシンプルなプロセスから、これまでシリコンデバイスに広く用いられてきている。

今回、我々は従来の[多結晶性TCO/アモルファスSiO₂層/Si]構造の太陽電池セルとは違い、 CeO_2 極薄膜を堆積したSi基板上にITO透明導電膜を室温で単結晶薄膜として成長させ、[ITO単結晶薄膜/ CeO_2 単結晶薄膜/Si]構造という単結晶薄膜多層構造からなる太陽電池セルの室温形成の可能性について検討した²⁵⁾。

まず、水素終端処理したp型Si(111)基板上に CeO_2 (111)単結晶極薄膜(3nm厚)を堆積させた。その表面を原子間力顕微鏡(AFM)により調べたところ、Si基板に起因すると考えられるステップ高さ約0.3nm(Siの(111)面間距離:0.31nmに対応)を有する原子ステップ&テラス構造が観察された。この超平坦な CeO_2 極薄膜絶縁層の上に、5 wt%-Snドーブ In_2O_3 (ITO)焼結体(純度:99.99%)をターゲットとするレーザー-MBE法により、室温でITO薄膜を100nm堆積させた。図-8は成膜後のITO薄膜のX線回折パターン(a)とRHEEDパターン(b)を示している。図よりITO薄膜は(111)配向の単結晶薄膜であることが分かった。

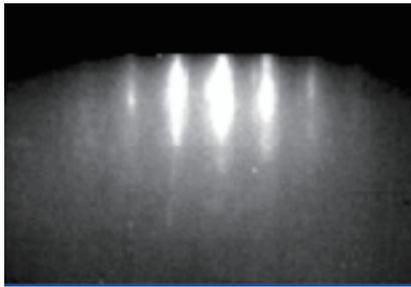
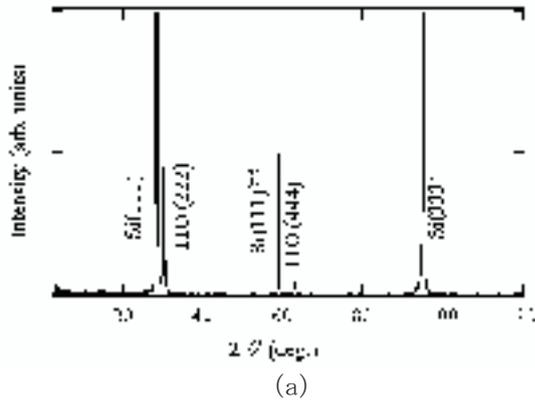


図-8 Si(111)基板上CeO₂極薄膜(3nm)の上に室温成膜したITO透明導電膜の(a) X線回折パターン、および(b) RHEEDパターン

またITO{222}ピークでのX線回折極点図形の測定において、ITO(111)配向膜の結晶構造に起因する3回対称のシグナルが現れており、ITO薄膜がSi基板上に単一ドメインで単結晶(エピタキシャル)成長していることが確認された。これに対しSi基板上にCeO₂極薄膜層なしでITO薄膜を室温成膜した時にはリング状のRHEEDパターンを示し、多結晶になっていることがわかった。このようにSi基板上にITO単結晶薄膜を室温成長させるには、CeO₂薄膜という緩衝(バッファー)層が必須であることがわかった。

室温成膜で得られた[ITO(111):100nm/CeO₂(111):3nm/p-Si(111)]積層構造を持つ太陽電池セルの光電特性を、通常の上下2端子法を使って擬似太陽光照射下(AM1.5)で調べた。その時の電流-電圧特性を図-9に示す。本セルでは、開放端電圧:0.2V、変換効率:4%を得ることができた²⁵⁾。今回の室温形成太陽電池の変換効率は、市販のSi系太陽電池の変換効率(10%程度)に比べると低い、酸化物単結晶薄膜の室温形成という究極的な環境下でのプロセスが、次世代エレクトロニクスのキーテクノロジーとして有用であることが立証された。今後は室温プロセスの特徴を活かし、微小機械素子やバイオセンサーの微小エネルギー供給源としての応用も視野に入れた研究展開が期待される。

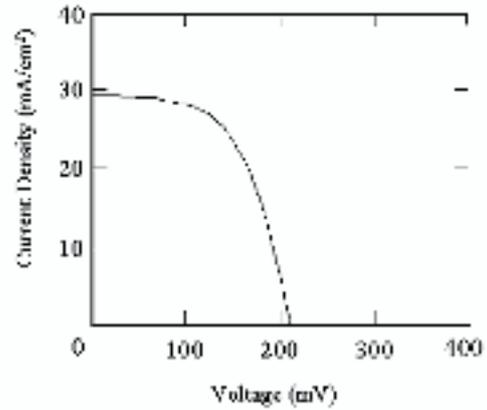


図-9 [ITO(111):100nm/CeO₂(111):3nm/p-Si(111)]太陽電池セルの光照射時の電流-電圧特性

7. 電子線照射を利用した酸化アルミニウム単結晶薄膜の室温成長と微細パターン形成

電子線照射を薄膜のパターン形成に利用する研究は報告されているが、電子線を酸化物薄膜の低温成長に積極的に利用しようとする研究はこれまでほとんどなかった。本研究では、レーザーMBE法に電子線励起プロセスを新たに加え、酸化アルミニウム単結晶(サファイア)薄膜の選択成長とサファイア基板上での微細パターン形成に室温で成功した²⁶⁾。

サファイア基板は現在、窒化ガリウム(GaN)青色発光素子の成長基板として広く用いられているが、透明絶縁性と高い化学的耐久性から電子工業のみならず化学・バイオ工業での汎用性も高い材料である。ここで使用したサファイア基板は市販の鏡面研磨基板ではなく、原子レベルで平坦なテラス面と原子ステップ構造を有する超平坦基板である^{8, 10)}。市販の鏡面研磨基板の表面にはナノスケールオーダーの凹凸があり、色々な終端原子面が混在したものである。これに対し、図-1に示すような超平坦サファイア基板は終端原子面が均一なテラス面と直線的な原子ステップ(高さ:0.34nm)を有しており、均一な結晶核形成・成長が期待される⁸⁾。

サファイア薄膜成長は、アルミナ(Al₂O₃)をターゲットとするレーザーMBE法により、結晶面方位(10-12)の超平坦サファイア基板(R面)上に室温(20°C:無加熱)で行った。成膜中に反射高速電子線回折(RHEED)用の電子線を基板上に照射した。電子線の直径は約150mmで、加速電圧は25kVとし、基板表面への電子線注入量は5mA/cm²とした。

サファイア基板上で電子線照射部に選択的に単結晶成長したAl₂O₃薄膜を微細パターンの形成に利用するために、薄膜堆積後に濃度40%のリン酸水溶液を用いて単結晶薄膜以外の部分(アモルファス)を室温で選択的にエッチング除去した。

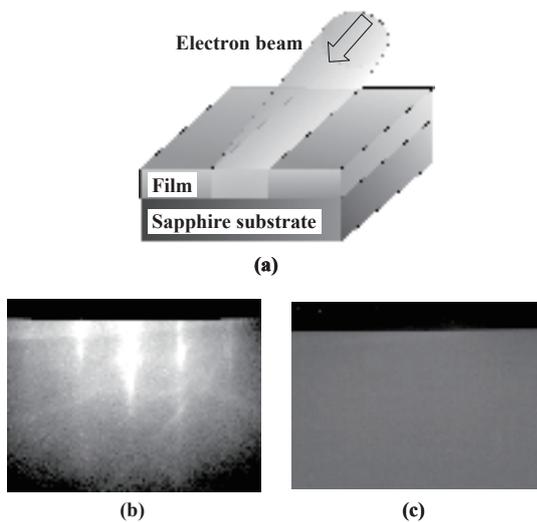


図-10 (a) 電子線照射時の Al_2O_3 薄膜堆積の模式図と(b) 電子線照射部、および(c) 非照射部のRHEEDパターン

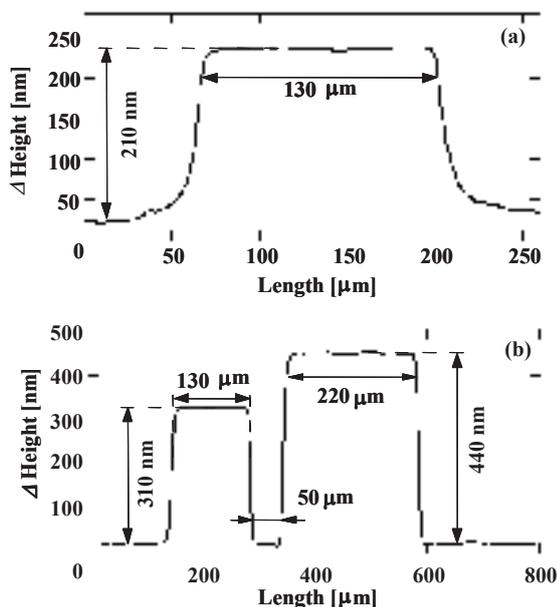


図-11 サファイア基板上の(a) 単一壁、および(b) 2つの壁に囲まれたマイクログループ(溝)の断面高さプロファイル

図-10 は電子線照射時の Al_2O_3 薄膜堆積の模式図と照射部(b)および非照射部(c)のRHEEDパターンをそれぞれ示している。超平坦サファイア基板の上に堆積した薄膜(膜厚240nm)の電子線照射部分のRHEEDパターンはサファイア基板と同様であり、電子線非照射部分ではアモルファスのアルミナが成長する一方で、電子線照射部分のみが単結晶的に成長していることがわかった。このようにして電子線照射を使った室温プロセスを通して、結晶部分と非晶質(アモルファス)部分からなる面内構造を有するサファイア表面の室温作製に成功した。電子線照射効果としては、薄膜成分の基板上マイグレーション(移動)を促進するような酸素欠陥の生成や局所加熱などが考えられるが、詳細な機構解明は今後の課題である。

一方、原子ステップを有していない市販の鏡面研磨サファイア基板では、室温での電子線誘起単結晶薄膜成長は達成されなかった。このことは超平坦基板上の0.34nm高さの原子ステップが、低温での単結晶薄膜の核形成や成長を促進していることを示唆している。また、注目すべきことに電子線照射によって単結晶的に成長した薄膜部分の表面には超平坦サファイア基板と同様な原子ステップとテラス構造が観察された。これは原子ステップ構造を維持しながら成長したことを示している。

次にサファイア基板上の微細パターン形成の結果について述べる。基板面上の一部を電子線照射しながら酸化アルミニウム薄膜を1回あるいは2回堆積後、リン酸水溶液で室温エッチングした後の試料表面の断面高さプロファイルを図-11 (a), (b)にそれぞれ示す。高さが約300~400nmのマイクロウォール(壁)が形成されているが、これはアモルファス領域の選択エッチングによって得られたものである。壁の高さは成長薄膜の膜厚に対応するので、ナノスケールで制御できる点の特徴である。2つの壁により囲まれた溝幅約50nmのマイクログループ(溝)は室温プロセスのみで形成可能である。このような室温成膜と室温エッチングというオール室温プロセスにより形成されたサファイア基板のナノスケール微細パターンは、電子工学分野だけでなくマイクロ化学反応チップやバイオセンサーステージなどとして生化学の様々な分野への応用展開が期待される。

8. まとめ

ここでは、酸化物基板表面の超平坦化と原子ステップ形成、およびレーザー-MBE法を用いた酸化物薄膜成長の原子レベル制御と酸化物ナノ結晶の作製、酸化物単結晶薄膜の室温合成とその太陽電池応用などについて、我々の研究成果を中心に述べてきた。酸化物をはじめとするセラミックスの成形・加工技術は高温を必要とするのが常識であったが、レーザー・電子線・ナノテクノロジーを巧みに組み合わせることにより、新たなセラミックス要素技術としてのワンダープロセスを確立することができた。

酸化物をはじめとする種々の機能性セラミックス薄膜の多層化をベースとした酸化物エレクトロニクスをさらに発展させるためには、現在の半導体分野における原子レベルでの評価と制御を越えるようなナノテクノロジーの展開が今後より一層重要になると思われる。酸化物は既存の半導体に比べ組成・構造のバリエーションが広く、原子レベル構造制御を駆使した種々の機能調和により、多彩な特性を有するワンダーマテリアルの創製が期待される。また、21世紀の環境適応型先端材料として大きな注目を集める酸化物に対して、室温結晶成長という環境低負荷型のプロセスが可能になったことで、これまで考えられなかったような材料との組み合わせが大いに期待される。

一方、文科省推進で大学活性化をねらった21世紀COE(世界的研究教育拠点形成)プログラムが2002年から全国で始まった。我々は、その一つとして採択された東工大材料系21世紀COE「産業化を目指したナノ材料開拓と人材育成」の事業推進担当員の一人として選ばれ、無機材料のナノプロセスと新機能開拓の研究および人材育成を担うことになった。異分野との協創と産学連携をはかりながら、「only one」のものの創りをめざした日本発振型のワンダーマテリアル創製の研究を積極的に展開中である。

(参考:ホームページ; <http://www.dream.msl.titech.ac.jp>)

参考文献

- 1) 吉本 護; 電気学会編: 「レーザーブレイションとその応用」, pp.263-273 (コロナ社, 1999) .
- 2) Koinuma, H, Yoshimoto, M, Nagata, H and Tsukahara, T: Fabrication and Anomalous Conducting Behavior of Atomically Regulated (SrVO_{3-x}/(SrTiO_{3-y})) Superlattices, *Solid State Commun.*, vol. 80(1), pp. 9-13, 1991.
- 3) Yoshimoto, M, Shimozone, K, Maeda, T, Ohnishi, T, Kumagai, T, Chikyow, T, Ishiyama, O, Shinohara, M, and Koinuma, H : Room-Temperature Epitaxial Growth of CeO₂ Thin Films on Si(111) Substrates for Fabrication of Sharp Oxide/Silicon Interface, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, pp. L688-690, 1995.
- 4) Ohnishi, T, Yoshimoto, M, G-H. Lee, Maeda, T, and Koinuma, H: Unit-cell Layer-by-layer Epitaxial Growth of BaO Thin Films from 20 C to 600 C, *J. Vacuum Science and Technology A*, vol.209, pp. 2469-2473, 1997.
- 5) Yoshimoto, M, Yoshida, K, Maruta, H, Hishitani, Y, Koinuma, H, Nishio, S, Kakihana, M, Tachibana, T : Epitaxial Diamond Growth on Sapphire in an Oxidizing Environment, *Nature*, vol. 399, pp. 340 – 342, 1999.
- 6) Yoshimoto, M, Maeda, T, Shimozone, K, Koinuma, H, Shinohara, M, Ishiyama, O and Ohtani, F: Topmost Surface Analysis of SrTiO₃(001) by Coaxial Impact-collision Ion Scattering Spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65[25], pp. 3197-3199, 1994.
- 7) Yoshimoto, M, Mizuno, K and Miyahara, T: Atomic-scale Control of Oxide Substrate Surface/Termination and Novel Heteroepitaxial Growth, *Mat. Res. Soc. Proc. of Symp. "Substrate Engineering- Paving the way to Epitaxy"* ('99 Fall Meeting, Boston) vol. 587, pp. O3.1.1- 1.12., 2000.
- 8) Yoshimoto, M, Maeda, T, Ohnishi, T, Koinuma, H, Ishiyama, O, Shinohara, M, Kubo, M, Miura, R, and Miyamoto, A: Atomic Scale Formation of Ultra-Smooth Surfaces on Sapphire Substrates for High-Quality Thin Film Fabrication, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, pp.2615- 2617, 1995.
- 9) Maeda, T, Yoshimoto, M, Ohnishi, T, G-H. Lee, and Koinuma, H: Orientation Defined Molecular Layer Epitaxy of α -Al₂O₃ Thin Films, *J. Cryst. Growth*, vol. 177, pp. 95 –101, 1997.
- 10) 特許第 3015261 「面特性を改善するサファイア単結晶基板の熱処理方法」 (平成 11 年 12 月) .
- 11) Ohnishi, T, Takahashi, K, Nakayama, J, Kawasaki, M, Yoshimoto, M and Koinuma, H: A-site Layer Terminated Perovskite Substrate: NdGaO₃, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, pp.2531 – 2533, 1999 .
- 12) Ohnishi, T, Ohtomo, A, Kawasaki, M, Takahashi, K, Yoshimoto, M, and Koinuma, H: Determination of Surface Polarity of c-Axis Oriented ZnO Films by Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, pp.824-826, 1998.
- 13) Yoshida, K, Yoshimoto, M, Sasaki, K, Ohnishi, T, Ushiki, T, Hitomi, J, Yamamoto, S, and Shigeno, M: Fabrication of a New Substrate for Atomic Force Microscopic Observation of DNA Molecules from an Ultrasoother Sapphire Plate, *Biophysical Journal*, vol. 74, pp.1654-1657, 1998.
- 14) Ebihara, K, Koshihara, S, Yoshimoto, M, Maeda, T, Ohnishi, T, Koinuma, H, and Fujiki, M: Direct Observation of Helical Polysilane Nano-structures, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, pp.L1211-L1213, 1997.
- 15) Hashimoto, Y, Mizuno, U, Matsuoka, H, Miyahara, T, Takakura, M, Yoshimoto, M, K. Oshima, K, K. Uchimoto, K, and Matsubara, S: Structural Studies of the Low-Valent Titanium "Solution" in Pinacol Coupling Reaction ?, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123(7), pp.1503 – 1504, 2001.
- 16) Aono, M, Oshima, C, Zaima, S, Ohtani, S and Ishizawa, Y: Quantitative Surface Atomic Geometry and Two-Dimensional Surface Electron Distribution Analysis by a New Technique in Low-Energy Ion Scattering, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 20, pp.L829L-832, 1981.
- 17) Iwahori, K, Watanabe, S, Kawai, M, Mizuno, K, Sasaki, K, and Yoshimoto, M: Nanoscale Compositon Analysis of Atomically Flat SrTiO₃(001) by Friction Force Microscope, *J. Appl. Phys.*, vol.88, pp.7099-7103, 2000.
- 18) Yoshimoto, M, Ohnishi, T, G-H. Lee, Sasaki, K, Maruta, H, and Koinuma, H : Atomic-scale Analysis of Laser MBE Growth of Oxide Thin Films by In situ RHEED and CAICISS, *Mat. Res. Soc.Proc.*, vol. 502, pp. 227-236, 1998.
- 19) Sakata, O, Takata, M, Suematsu, H, Matsuda, A, Akiba, S, Sasaki, A, Yoshimoto, M: High-energy x-ray scattering in grazing incidence from nanometer-scale oxide wires, *Appl. Phys. Lett.* vol. 84(21), pp. 4239-4241, 2004.
- 20) Takakura, M, Miyahara, T, Tashiro, J, Sasaki, A, Furusawa, M and Yoshimoto, M: Nano-Scale Heteroepitaxy Control of Magnetic Oxide Thin Films on Ultra-Smooth Sapphire Substrates, *Mat. Res. Soc. Proc. ('00 Fall Meeting, Boston)*, vol.648, pp. P6.5.1- P6.5.6., 2001 .
- 21) Tian, Y. J, Linzen, S, Schmidl, F, Matthes. A, Schneidewind, H, and Seidel, P: On ageing and critical thickness of YBa₂Cu₃O₇ films on Si with CeO₂/YSZ buffer layers, *Thin Solid Films*, vol. 338, pp.224-230, 1999.
- 22) Chikyow, T, Tye, L, El-Marsy, N.A and Bedair, S.M: Reaction and regrowth control of CeO₂ on Si(111) surface for the silicon-on-insulator structure, *Appl. Phys. Lett.*, vol.65, pp.1030-1032, 1994.
- 23) Furusawa, M, Tashiro, J, Sasaki, A, Nakajima, K, Takakura, M, Chikyow, T, Ahmet, P, and Yoshimoto, M, In situ analysis of Room-temperature Epitaxial Growth of CeO₂ Ultrathin Films on Si(111) by CAICISS, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, pp.1838 – 1840, 2001.
- 24) Moon, B. K, Ishiwara, H, Tokumitsu, E and Yoshimoto, M: Characteristics of Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ Films Epitaxially Grown on CeO₂(111)/Si(111) Substrates, *Thin Solid Films*, vol. 385, pp. 307 – 310, 2001.
- 25) Tashiro, J, Sasaki, A, Akiba, Satoh, S, Watanabe, T, Funakubo, H, and Yoshimoto, M: Room-temperature epitaxial growth of indium tin oxide thin films on Si substrates with an epitaxial CeO₂ ultrathin buffer, *Thin Solid Films*, vol. 415, pp. 272-275, 2002.
- 26) Sasaki, A, Isa, H, Liu, J and Yoshimoto, M: Fabrication of Micro-patterns on Sapphire Substrates via Room-Temperature Selective Homoepitaxial Growth Induced by Electron Beam Irradiation, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41 pp.6534-6535, 2002.

フラックスエピタキシー：気相成長における 酸化物薄膜の相制御と高品質化

Flux-mediated epitaxy: new approach in vapor phase epitaxy to single crystal quality of complex oxide films

松本祐司¹, 鯉沼秀臣²

Yuji Matsumoto and Hideomi Koinuma

¹ フロンティア創造共同研究センター・講師, ² 応用セラミックス研究所・教授

We propose a new approach, flux-mediated epitaxy (FME) to single crystal quality of complex oxide thin films in vapor phase epitaxy. The key is a flux, which is frequently used in bulk process for lowering a process temperature and suppressing incongruent melt. The successful application of the flux to the bulk single crystal growth allows us to expect a similar benefit even in the case of vapor phase epitaxy. In this paper, We discuss on the capability of this new concept 'FME' for controlling phases and crystallinity of the complex oxide films, showing some examples such as optical, ferromagnetic and ferroelectric oxide and high-Tc superconductor, together with the future scope of its combinatorial application.

Key Words: Oxide thin film, Pulsed laser deposition, flux, combinatorial technology, single crystal

1. はじめに

シリコンを始めとする半導体・金属薄膜の気相エピタキシーでは、一般に、基板との格子整合条件がそれほど問題とならない場合、高品質な薄膜を得るためには、layer-by-layer やステップフローといった理想的な薄膜成長が進行する十分に高い成長温度が必要であるとされている。石坂により提唱された準融点の経験則[1]は、この考えを半定量的に裏付けるものとしてよく知られている。表面の原子・分子は、バルク内のそれらと比べ、最近接原子・分子との結合数が半分程度であるために、バルクの融点の半分の温度では、表面拡散が著しく活性化され、結果として薄膜成長がよりよく進行すると考えられている。この融点の半分の温度は、準融点と呼ばれ、これまで多くの薄膜研究者にとって“十分に高い成長温度”の目安であった。この経験則は、いわば、バルクプロセスの焼結温度に関するタンマンの法則の薄膜・表面現象への拡張版とも言える。この法則は、金属単結晶表面の清浄化プロセスにも適用され、例えば、スパッタで荒れたPt単結晶(融点:2047K)表面を平坦化するのに必要な加熱温度は、融点の半分の1100-1400K程度とされている[2]。

しかし、このような経験則による薄膜の成長温度の考え方は、バルクの単結晶合成を見れば、必ずしも適当ではないことが分かる。物質には、一般に融点を持つ一致溶解型と融点を持たない、したがって、ある温度で不可逆に分解してしまう分解溶解型に大別される。準融点の法則は、融点を持つ一致溶解型の物質の薄膜成長に限られ、した

がって融点を持たない分解溶解型の物質には適用が困難である可能性が指摘される。

実際、筆者は、酸化物では薄膜成長においても、高温では、バルクで見られる分解溶解に類した現象が生じることを見いだした。酸化物材料は、従来の半導体には見られない高温超伝導などの特異な物性を示し、近年それらをエレクトロニクスに活用しようとする「酸化物エレクトロニクス」の研究分野が活発化している。そのため、組成と構造がシリコン等の半導体に比べ、はるかに複雑な酸化物薄膜の高品質化は現在最も重要な研究課題の1つとなっている。

本稿では、筆者がこれまでに取り組んできた様々な酸化物材料のエピタキシーについて概観しながら、より組成と構造が複雑な酸化物薄膜の相制御と高品質化には、バルク単結晶育成に用いられるフラックスが薄膜の気相エピタキシーにおいても有効であることを示し、コンビナトリアル薄膜技術との融合など、今後の応用展開についても言及する。

2. 酸化物薄膜の高温成長で何が起る？

高温超伝導を始めとする酸化物の多くは、複雑な構造と組成を有する。にもかかわらず、例えば、パルスレーザー堆積法を用いることで、そのような酸化物薄膜の作製に関する数多くの報告例をみることができる。例えば、希土類カルシウム・オキシボレート(化学式 $RECa_2O(BO_3)_3$; RECOB)と呼ばれる酸化物光学結晶の薄膜化もその一つである。RECOBの中でも $GdxY_{1-x}COB$ は、化学的に安定で、非線形光学効果が大きく、かつ非臨界

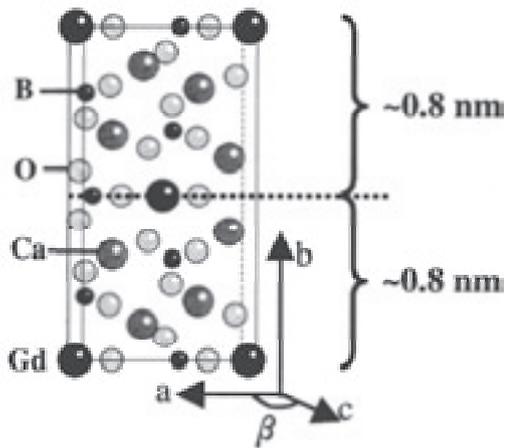


図1: GdYCOBの結晶構造モデル

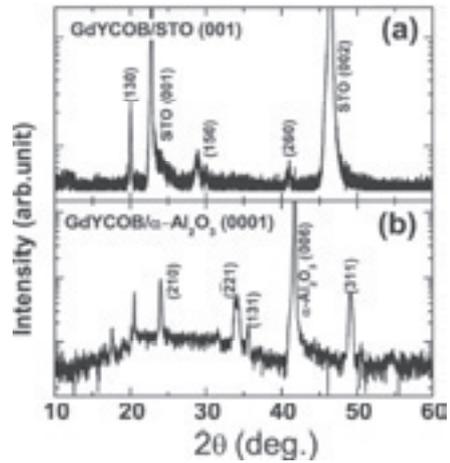


図2: GdYCOB薄膜のXRDパターン
(a) SrTiO₃(001)基板上, (b) サファイア(0001)基板上

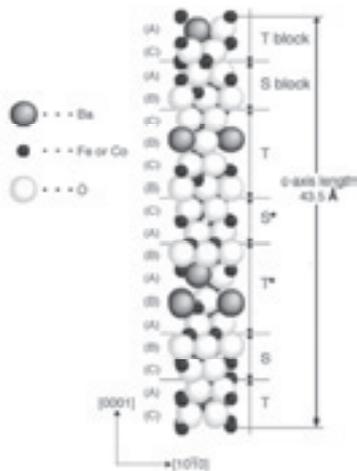


図3: Co₂Yの結晶構造モデル

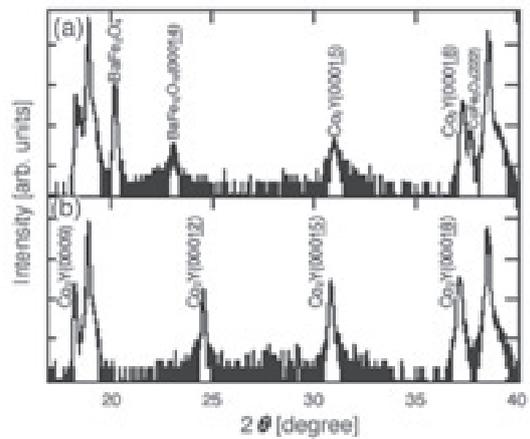


図4: Co₂Y薄膜のXRDパターン. (a) CoO フラックスなし
(b) CoOフラックス添加した場合

位相整合条件を満たすため、最近、波長変換光学結晶として商品化された[3]。図1に見るように、RECOBは、構成元素として、希土類元素やカルシウム、酸素、ホウ素を含み、空間群 Cm の対称性をもった単位格子の大きい(b軸が1.6nm)複雑な構造をしている。幸いに、組成については、パルスレーザー堆積(PLD)法を用いれば、容易に組成を制御することができるが、結晶の対称性が特殊なため、“鑄型”となる適当な単結晶基板がないことから、この材料の薄膜化は、一見、極めて困難に思える。図2は、全く結晶の対称性も格子定数も異なるSrTiO₃(001)とサファイアAl₂O₃(0001)基板上に500～800℃の範囲で作製したRECOB(RE=Gd, Y)薄膜のx線回折(XRD)パターンである。驚くべきことに、どちらも多結晶体ではあるが、きちんとRECOBの薄膜結晶が生成していることがわかる[4]。

一方、同じように組成と構造が複雑な酸化物として、Y型マグネトプラムバイト(化学式Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂:Co₂Y)と呼ばれる高周波透磁率材料がある。図3に見るように、基本はスピネルのブロック層を積み重ねた天然の超格子構造であるが、その周期長は、～4.4nmにも及ぶ。PLD法により、MgAl₂O₄(111)基板上にCo₂Y薄膜を堆積した。1000℃以

下の成長温度では、Co₂Yの生成は確認されず、BaFe₂O₄やCoFe₂O₄などの不純物相が主な生成物であった。図4(a)のXRDパターンに示すように、薄膜の成長温度が1140℃以上で、Co₂Y相が形成され始めるが、依然としてBaFe₂O₄の不純物相が混在してしまう[5]。しかし、不純物相を含むCo₂Y薄膜の全組成を分析したところ、その組成は、Co₂Yの組成にほぼ一致した。このことから分かることは、この不純物の生成は、決して薄膜の組成ずれ(Co組成の不足)によるものではない、ということである。

組成と構造が共に複雑なRECOBとCo₂Yとで、何が違うのだろうか？実は、RECOBは、大きな光学結晶を育成可能な一致溶解型(融点1480℃)の化合物であるが、Co₂Yは、1305℃でCo₂YとBaFe₂O₄に分解する分解溶解型の化合物であることがわかっている。したがって、一致溶解型のRECOBでは、組成さえきちんと制御できればRECOB薄膜が形成されるが、分解溶解型のCo₂Yでは、薄膜の成長温度(1140℃)が分解温度(1305℃)に十分に接近しているため、バルクで生じる分解溶解に類似した現象が薄膜の成長でも起ったものと理解される。

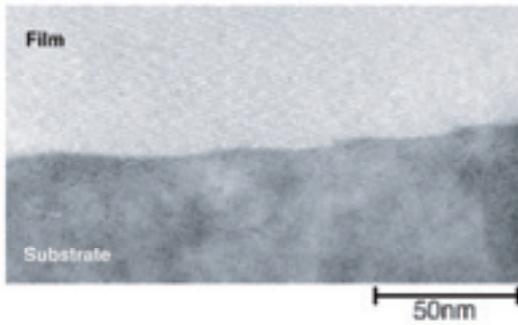


図5: CoOフラックスを用いて作製したCo₂Y薄膜の断面TEM像。

3. フラックスを用いた薄膜の相制御

高品質の薄膜を得るためには、表面での原子拡散の観点から、十分な高い成長温度が望ましいが、Co₂Yのように分解溶解型の薄膜形成では、その成長温度は、分解溶解を生じさせない温度範囲に限られてしまう。一方、バルクプロセスでも、高温超伝導体のような分解溶解型の単結晶育成では、同様の問題が発生する。そのため、成長プロセスの低温化や相制御のためにフラックスを添加しながら結晶を育成するフラックス法がしばしば用いられている。

そこで、バルクのフラックス法にならって、気相薄膜成長においても、フラックスを添加することで、より高い成長温度でも分解溶解を抑制できるのではないかと考えた。実際、図4(b)のXRDパターンに示すように、フラックスとして、CoOを前もって添加することで、Co₂Yの単相エピタキシャル薄膜の形成が可能であることを見いだした。ここで添加したCoOフラックスは、決して組成ずれを補償するものでもなく、また、目的の薄膜を堆積する前に、堆積するバッファ層でもない。断面TEM観察から、生成したCo₂Y薄膜と基板との間には、一切のCoO層は観察されず、基板上に直接Co₂Y薄膜が成長している様子が確認された(図5)。したがって、CoOは、初期成長においてCoO過剰の反応場を形成することで、分解溶解を抑制しながらCo₂Yの核生成を進行させる初晶領域を形成するフラックスとして機能しているものと考えられる[5]。

4. フラックス法による完全単結晶薄膜の実現

薄膜の気相成長における類似の添加物効果は、

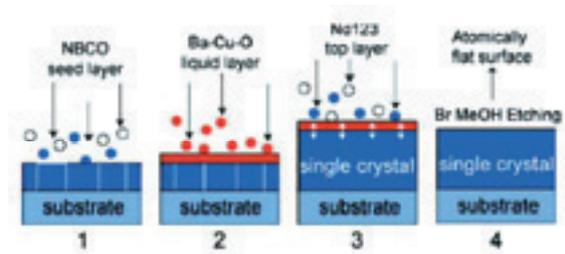
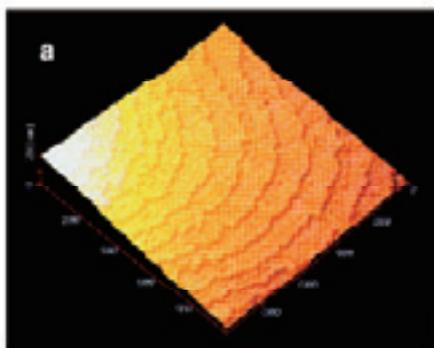


図6: 高温超伝導 Nd123 薄膜のフラックスエピタキシー

Vapor-Liquid-Solid(VLS)エピタキシー[6]やサーファクタントエピタキシー(SME)[7]としてこれまでも報告されている。しかし、Co₂Y薄膜の成長時にCoOを添加することで、BaFe₂O₄の不純物相の発生を抑制する効果は、VLSやSMEという既存の概念では、十分に理解できない。むしろ、VLSやSMEで用いられる“触媒”や“サーファクタント”と称されるものの多くは、バルクのフラックス成長からの類推であることを考慮すると、VLS法やSME法も取り込んだ“フラックスエピタキシー”という包括的な概念で、この種の現象を統一的に理解できると考える[8]。

元来、フラックスと成長させようとする結晶の間には、相平衡が成立するとともに、バルクプロセスで結晶がフラックスに溶解するだけの強い化学的相互作用が存在する。したがって、フラックスは、薄膜の成長を促進する添加剤として、薄膜とのある程度の相互作用を持ちながら、薄膜中には取り込まれにくい、という好条件を満たしている。もし、フラックスと薄膜結晶との間の強い化学的相互作用により、薄膜成長中においても結晶がフラックスに“溶ける”，もしくはそれに類した状況を達成できれば、バルク単結晶プロセスと同様の熱平衡に近い条件下での高品質な単結晶薄膜の成長が期待できる。実際、図6に示すようにバルクプロセスと同様Ba-Cu-Oを自己フラックスとして用いたプロセスにより得られた高温超伝導体NdBa₂Cu₃O_{7-d}(Nd123)薄膜は、バルク単結晶に匹敵する高い結晶性を示す[9]。図7(a)は、得られた単結晶薄膜の表面AFM像である。表面は、広範囲に渡ってステップ&テラス構造を有する原子レベルで平坦である。また、そのステップ高さは、Nd123のc軸長に相当する。さらに、断面TEM観察から(図7(b))、最大12 μmの範囲で一切の粒塊・転位・欠陥等が観察されない真に単結晶と呼べる超高品質な薄膜であることが示された。

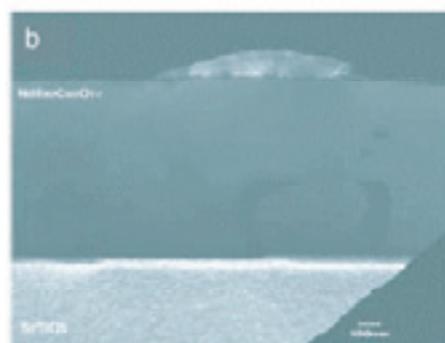


図7: フラックスエピタキシーによる Nd123 単結晶薄膜の AFM 像 (a) と断面 TEM 像 (b)

5. コンビナトリアル手法によるフラックスの高速探索

フラックスエピタキシーで、高品質な単結晶薄膜を実現するためのキーポイントは、バルクプロセスのフラックス法と同様に、適切なフラックス材料の選択にある。バルクプロセスでこれまでに報告されているフラックスの多くは、多大な時間と労力をかけて見いだされたものである。Nd123単結晶薄膜の例にみるように、すでに報告されているバルク相図を参考に、フラックス材料を選定できれば話は簡単である。しかし、厳密にはバルクプロセスと気相薄膜プロセスとは、圧力や成長温度等の条件も異なり、バルクで最も有効なフラックスが必ずしも気相薄膜プロセスで有効であるとは限らない。さらに、関連する相図が見当たらない場合は、それこそ、一からフラックスの探索をしなければならない。このフラックスエピタキシー法を積極的に活用するのであれば、そのためのフラックス探索を高効率に行う方法が必要となる。そこで、コンビナトリアル手法を用いたフラックスの高速探索の例について、最後に紹介する。

強誘電体として知られる $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) の単結晶育成では、バルク相図から BiOx が良いフラックス材料であることが知られている。しかし、 BiOx は蒸気圧が高く、PLD法による真空下での高温薄膜プロセスでは、安定に存在できない問題がある。そこで、フラックス材料の候補として Bi-Ti-Ox に不純物を添加した3成分系について、図8(a)のように、3元組成傾斜膜法 [10]と呼ばれるマスクを用いた薄膜堆積手法により、1枚の基板にそれぞれ組成の異なるフラックスの薄膜を前もって堆積後、BIT薄膜を成長させることを行った。各フラックス組成上で得られたBIT薄膜の結晶性について調べれば、不純物フラックスの候補材料に当たりを付けるこ

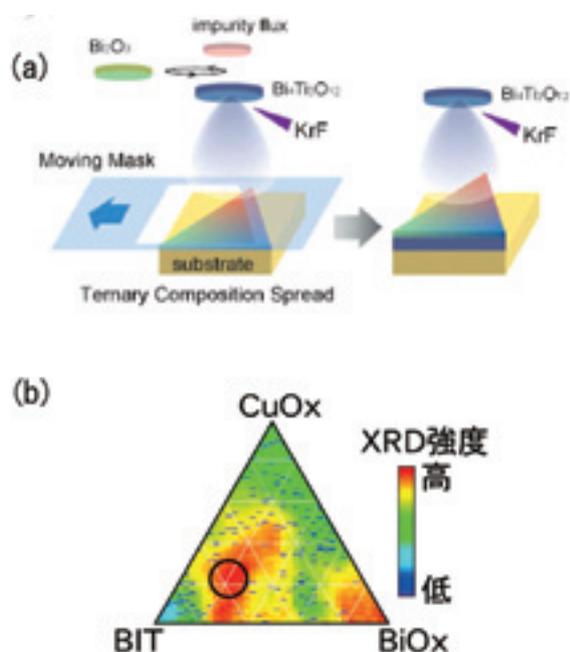


図8: (a)コンビナトリアル手法によるフラックス探索プロセス、(b)BIT-BiOx-CuOx 3元フラックスを用いたBIT薄膜のXRD強度マッピング

とができる。例えば、図8(b)は、不純物として CuOx を添加した場合の各フラックス領域でのBIT薄膜のx線ピークの強度をマッピングしたものである。 CuOx を加えることで、ある組成領域でBIT薄膜の結晶性が向上していることがわかる。すなわち、この結果からBIT単結晶薄膜の作製には、 CuOx フラックスが有効であることが示唆された [11]。実際、温度、圧力の諸条件を最適化することで、 Bi-Cu-Ox 混合フラックスにより、高温超伝導単結晶薄膜と同様のBIT単結晶薄膜を得ることに成功した。

6. おわりに

以上の実験結果は、フラックスが結晶成長に与える化学的作用は、バルクプロセスと気相薄膜プロセスとの間で何らかの平行な関係にあることを示唆する。これまで、バルクプロセスで、多大な時間と労力をかけて探索されていたフラックスを、コンビナトリアル薄膜法で探索し、逆輸入するのも本研究の応用としての1つの出口である。一方で、高真空下の薄膜成長でフラックスがどのような挙動をしているのか、現段階ではあまり明らかではない。フラックスと薄膜の表面・界面反応をより良く理解し、いかに制御するか、基礎研究としてもたいへん興味深い。

最後に、本研究成果は、川崎雅司教授(東北大金研)、知京豊裕博士(NIMS)を始め、研究室の大学院生の方々との共同によるものです。心から感謝します。

参考文献

- 1) A. Ishizaka, *Advances in Colloid and Interface Science*, 71-72 (1997) 165-182
- 2) P. S. Cremer, and Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 2942-2949
- 3) M. Yoshimura, H. Furuya, T. Kobayashi, K. Murase, Y. Mori and T. Sasaki, *Opt. Lett.* 24 (1999) 193
- 4) T.-W. Kim, N. Arai, Y. Matsumoto, M. Yoshimura, H. Furuya, Y. Mori, T. Sasaki and H. Koinuma, *J. Cryst. Growth* 229 (2001) 208-211
- 5) I. Ohkubo, Y. Matsumoto, K. Ueno, T. Chikyow, M. Kawasaki and H. Koinuma, *J. Cryst. Growth.* 247 (2003) 105-109
- 6) R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* 4 (1964) 89
- 7) M. Copel, and R. M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989) 632
- 8) Y. Matsumoto, R. Takahashi and H. Koinuma, *J. Cryst. Growth.* Submitted.
- 9) K. S. Yun, B. D. Choi, Y. Matsumoto, J. H. Song, N. Kand, T. Itoh, M. Kawasaki and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2001) 61
- 10) R. Takahashi, H. Kubota, M. Murakami, Y. Yamamoto, Y. Matsumoto and H. Koinuma, *J. Combi. Chem.* 6 (2004) 50-53
- 11) R. Takahashi, T. Tanigawa, Y. Yamamoto, Y. Yonezawa, Y. Matsumoto, H. Koinuma, *MRS Fall meeting proceedings* 804 (2004) J9.21.1-6

巨大粒度効果 -誘電体結晶における不思議な現象-

Giant Particle Size Effect -Peculiar Phenomena in Dielectric Crystals-

阿竹 徹¹, 山下 勲², 川路 均³, 東條壯男⁴
Tooru Atake¹, Isao Yamashita², Hitoshi Kawaji³, Takeo Tojo⁴

¹セラミックス解析部門教授, ²総理工・博士後期課程, ³セラミックス解析部門助教授, ⁴同助手

Extremely large particle-size effect was found in several dielectric crystals. In the case of III-IV phase transition of CsZnPO₄ (CZP), it was not observed for single crystals smaller than 0.1 mm, while the larger crystals than 0.25 mm showed the structural phase transition at 220 K. The thermodynamic studies were made by high-precision adiabatic calorimetry, and by high-energy synchrotron-radiation X-ray diffractometry at SPring-8. The anomaly due to the phase transition could be seen in the the heat capacity curve, and the structural change was detected in the diffracton data. The mechanism of the phase transition was discussed.

Key Words : Giant particle size effect, Dielectric crystals, Phase transition, Heat capacity, X-ray diffraction by synchrotron radiation

1. はじめに

粒径が小さくなると、微視的構造や物性が劇的に変化することはよく知られてきた。その典型例として、チタン酸バリウム(BaTiO₃)の微粒子効果が挙げられよう。強誘電体材料として最もよく使われてきたことから、機能性向上への要求が強く、とりわけ精力的な研究が行われてきたものと考えられる。この結晶は、高温では立方晶で常誘電性を示すが、398.5 Kに強誘電相転移があり、これより低温側では正方晶の強誘電相となる。ここで誘電率の値が粒度に大きく依存することから、その機構解明のための研究が広範に行われてきた。一つの考えとして、この結晶の表面構造が立方晶であり、たとえ相転移して正方晶になっても表面層は立方晶構造のままであることが考えられる。そのモデルに基づき、種々の粒径の試料について放射光X線回折実験¹⁾を行い解析した結果、表面層の厚さとして約8 nmなる値が得られた。これは従来から臨界粒径といわれてきた約0.1 μmに近く、妥当な値であると考えられる。また断熱型熱量計を用いて精密比熱(熱容量)測定²⁾を行ったところ、図-1、-2に示すような結果が得られた。これは出発試料として0.1 μm以下の微粒子を用い、種々の温度で熱処理を行うことにより粒径を増大させて相転移による比熱異常を定量的に測定したものである。ここに示した相転移は正方晶-斜方晶-菱面体晶によるものであるが、高温での立方晶-正方晶相転移による比熱異常にはほぼ比例している³⁾。

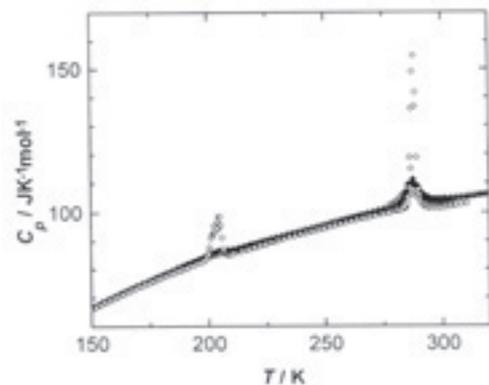


図-1 BaTiO₃の比熱(熱処理により粒径が増大)

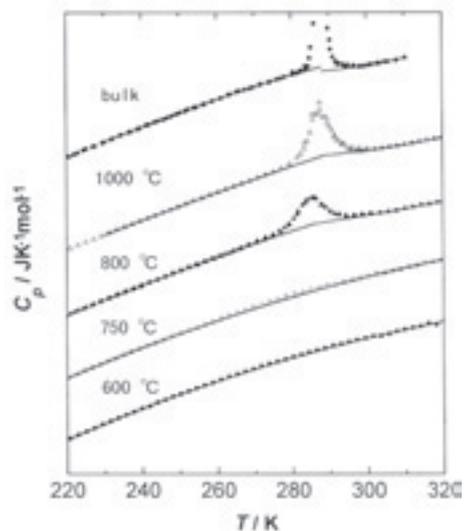


図-2 BaTiO₃の比熱(熱処理により粒径が増大)

以上のようにBaTiO₃結晶については、0.1 μmの微粒子から出発し、熱処理により粒成長する過程が相転移による比熱異常の増大として明瞭に観測され、また立方晶から正方晶への変化も捉えられ、さらにSPring-8における放射光X線回折実験によっても構造変化を定量的に観測することができた。逆に大きな単結晶試料から出発し、粉砕することにより、微粒子効果が現れてくることも実証できた³。つまり室温で正方晶であった結晶が、粉砕が進むにつれて一部立方晶に変わるのである。ところが、さらに詳細な解析を進めたところ、結晶構造解析から得られる構造の異なる成分と比熱測定から得られる転移熱の大きさは比例しないことがわかった。この機構を解明するためには更なる研究が必要であると言わねばならない。しかしながら、このような微粒子効果は従来型の科学で解明できる期待が持てるのではないだろうか。

これに対し、本報で紹介する巨大粒度効果は、従来のものとは全くスケールが異なり、nmではなく、実にmmのサイズで結晶に相転移が起こるか起こらないかがわかるのであり、従来型の例えば表面エネルギーの効果などでは説明できない。

2. BZGにおける特異な粒度効果

BaZnGeO₄(BZG)結晶に強誘電性とインコメンシュレート構造の存在が報告されたとき、我々はその逐次相転移に興味を持ち、精密比熱測定を試みた結果、図-3に示すような極めて興味深い現象を見出した⁴。

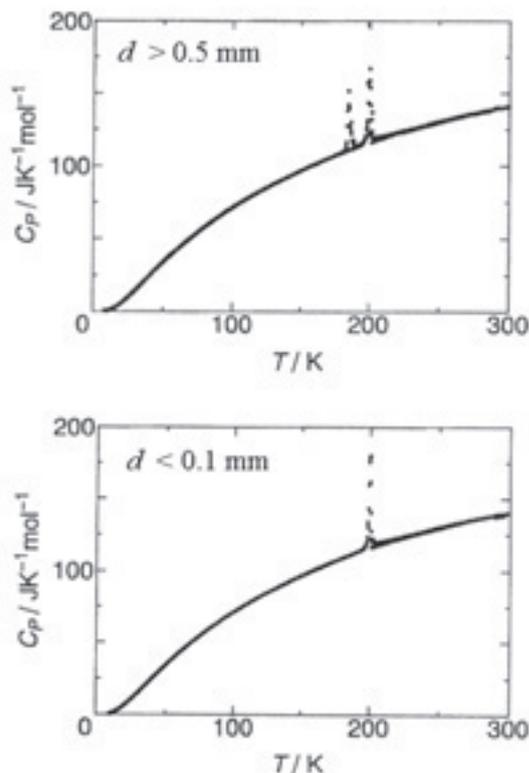


図-3 BaZnGeO₄の比熱(粒度で相転移が異なる)

この結晶ではそれまで199.8 Kの相転移が知られていたが、高温側のIV相はインコメンシュレート構造であることから興味深い振舞いが観測された⁵。我々の実験では融解凝固法で合成した試料を砕いて測定していると相転移が分裂して見えることがあり、それが実に0.2 mmのメッシュで篩い分けられた2つの試料で相転移による比熱異常の有無として明瞭に判別され、186.1 Kより低温側に新たにVI相の存在が明らかとなったのである。これを確認するため、砕いたことによるひずみの残留の除去など、あらゆる可能性について徹底的に調査し、検討した。その結果、このあまりにも大きな臨界粒径は事実として認めざるを得ないこと、従って従来の粒度効果とは本質的に異なる機構によるものと考えねばならないという結論に達した。そこでさらに単結晶構造解析を進めた結果、このVI相の空間群はP6₁22あるいはP6₅22であることがわかり、この構造相転移が長時間を要すること、その緩和時定数が粒径に大きく依存することなどがわかった。その過程で粒径0.2 mm以上の結晶を100-160 Kの温度領域で1ヶ月間アニールすると最安定のVII相が出現することもわかった⁶。粒径のみでなく時間依存する現象として捉えなければならないことが明らかとなったのである。

3. CZP群結晶における巨大粒度効果

その後BZGと類似の結晶構造を持つトリジマイト型化合物群AZnPO₄に研究を進め、同様の巨大粒度効果が現れることを発見した⁷⁻⁹。

まず最初に全く同じ合成過程を経て、その後アニールして歪みを除き、単にメッシュで篩い分けただけのCsZnPO₄結晶について行った比熱測定の結果を図-4に示す。明らかに0.1 mmのサイズより大きい粒子では相転移が観測されるのに対し、それより小さい粒子では相転移が観測されないことがわかる。

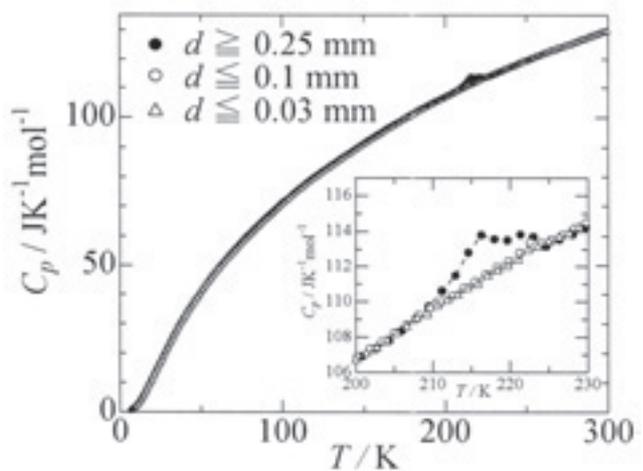


図-4 CsZnPO₄の比熱(<0.1 mmでは相転移しない)

この様子は、X線回折実験によっても極めて明瞭に観測された。大きな結晶粒を用いて得られた格子パラメーターを図-5に示す。a軸とb軸については変化は小さいが、c軸と角度 β には相転移点で明瞭にジャンプが見られる。さらに高温相が相転移温度以下まで過冷却ことが確認されたことから、この相転移がエーレンフェストの定義による1次相転移であることがわかる。

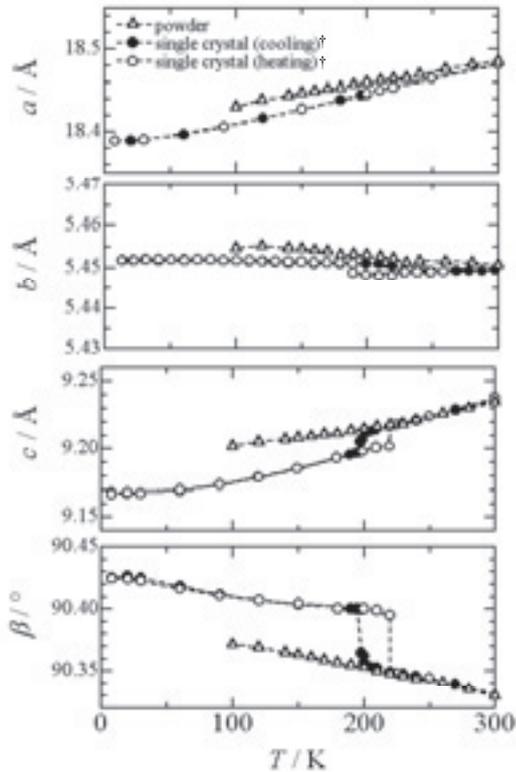


図-5 CsZnPO₄の結晶格子パラメーター

もう一つの大きな特徴として相転移におけるヒステリシスと緩和現象が挙げられる。図-6に示したように試料をどこまで冷却したかによって相転移による熱異常の大きさが変わることが見出された。結晶が過去の熱履歴を記憶し、それが相転移に反映されていると言える。但し何度も実験を繰り返した結果、この記憶は結晶を250 K以上の温度まで加熱すると消滅することがわかった。図-6のデータはそのような実験を繰り返し行って得られたものである。最も大きな熱異常は液体ヘリウム温度まで試料を冷却したあとで昇温方向の測定で得られた。

さらに興味深い現象として、緩和現象が見出された。結晶を相転移温度以下に長時間保持することにより過冷却した高温相から低温相へ徐々に相転移が進行するのである。相転移点より低温側の一定温度で保持した後、昇温方向で比熱測定を行った結果を図-7に示す。相転移の進行が比熱異常の大きさとして明瞭に見られる、それが保持温度によって異なるのである。この速度論を、核発生/成長の機

構でAvrami modelに従って解析すると図-8が得られる。同様の実験をX線回折強度についても行っているが、両者はよく一致し、著しい不均一核発生/成長過程を示唆している。

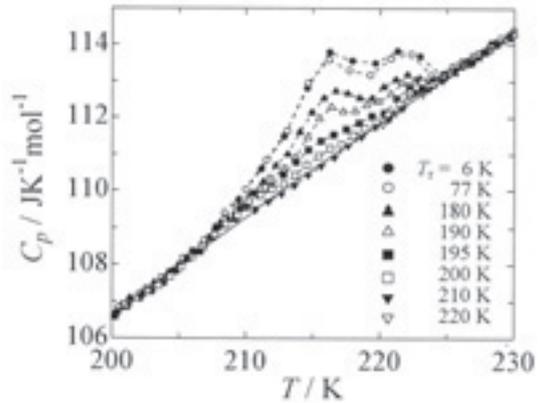


図-6 CsZnPO₄の相転移における比熱異常(冷却温度が低いほど比熱異常が大きい)

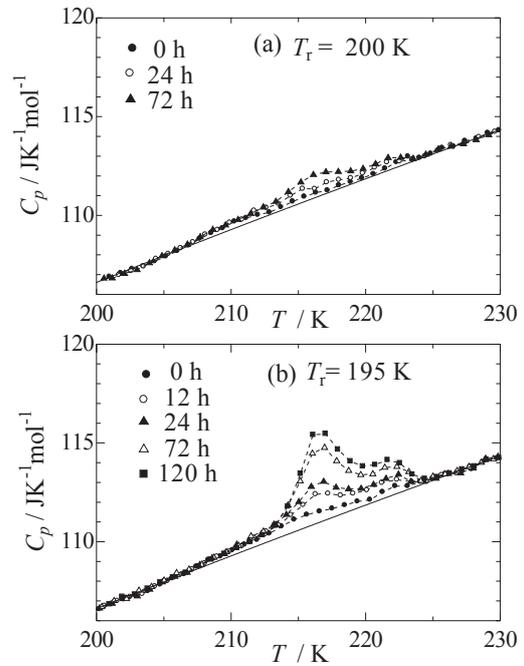


図-7 CsZnPO₄の相転移のアニーリング効果

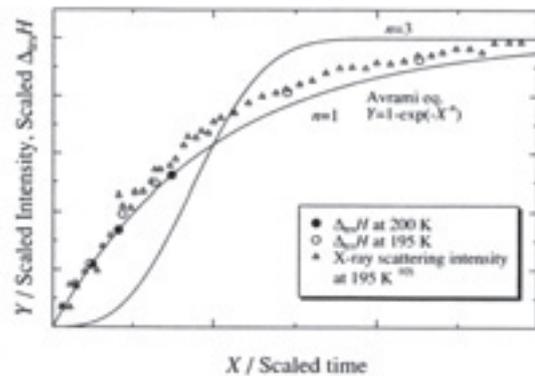


図-8 CsZnPO₄の相転移のAvrami model

以上述べてきたCsZnPO₄結晶の比熱の図を見て比熱異常の形状がシンプルな鋭いピークを示していないことに気が付かれた方もおられるのではないだろうか。一般に相転移による比熱異常の形状が複雑で美しくないときは純度が低いことが多い。今の場合もその可能性がまず疑われた。しかしながら、実は図-9のような測定結果も得られているのである。

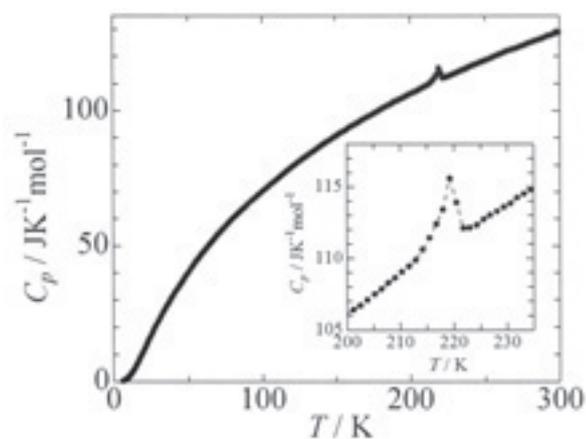


図-9 CsZnPO₄の比熱

さらに興味深いことに、相転移付近でのアニール、あるいは昇温、冷却の熱履歴で比熱異常の形状が変化することが見出された。その一例を図-10に示す。この比熱異常の形状変化は可逆的なのである。これは巨大粒度効果に関連したドメイン構造の変化とその熱履歴に密接に関係していることを示唆するものであろう。

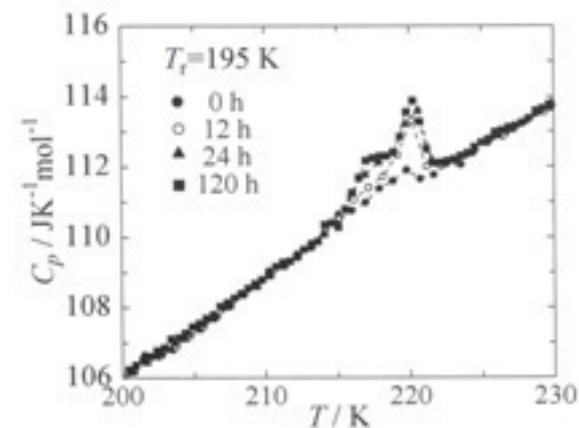


図-10 CsZnPO₄の相転移による比熱異常

4. おわりに

CsZnPO₄結晶のIII, IV相はいずれも強弾性相である。強弾性ドメイン構造は、ドメイン壁の弾性エネルギーを最小にする条件から導かれ、強弾性相とそのプロトタイプ相との対

称性変化によって一義的に決まる。偏光顕微鏡下で観察したところ、ドメイン壁の存在と、それが温度変化で移動すること、さらに手で加えた程度の応力で容易に動くことが確かめられた。結局相転移が巨大粒度効果を示す条件としては、まずそれが1次相転移であることが必要である。そのポテンシャル障壁が相転移温度での熱エネルギーより高いことも必要である。そしてポテンシャル障壁を下げる部位が結晶中に存在することが重要であるが、それは粒径が小さくなると存在しなくなることが考えられる。CsZnPO₄結晶のIII-IV相転移におけるマルテンサイトの挙動及び巨大サイズ効果は微視的構造ばかりでなく、マクロスコピックなドメイン構造を考慮することにより初めて理解できる。その基本メカニズムはリラクサー強誘電体、巨大磁気抵抗物質等に通じるものである。熱力学的研究¹⁰⁾の重要性を示している。

参考文献

- 1) S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, A. Sawada, I. Yamashita and T. Atake: Composite Structure of BaTiO₃ Nanoparticle Investigated by SR X-ray Diffraction, *J. Phys. Soc. Jpn.* Vol. 71, pp. 1218-1221 (2002).
- 2) Y. Fukui, S. Izumisawa, T. Atake, A. Hamano, T. Shirakami and H. Ikawa: Effects of Heat Treatment on the Phase Transitions in BaTiO₃ Fine Particles, *Ferroelectrics* Vol. 203, pp. 227-239 (1997).
- 3) N. Inoue, H. Abe, I. Yamashita, H. Kawaji and T. Atake (unpublished).
- 4) A. Hamano, T. Atake and Y. Saito: Thermodynamic Studies of Successive Phase Transitions in BaZnGeO₄ and a New Solid Phase below 186.1 K, *Appl. Phys. A* Vol. 49, pp.91-94 (1989).
- 5) N. Yamamoto, M. Kikuchi, T. Atake, A. Hamano and Y. Saito: Incommensurate-Commensurate Phase Transition of BaGeZnO₄ Studied by Electron Microscopy and Diffraction, *J. Phys. Soc. Jpn.* Vol. 61, pp. 3178-3188 (1992).
- 6) S. Takai, A. Hamano, T. Atake, N. Ishizawa and F. Marumo: X-ray Diffraction Study on Phase Relation of BaZnGeO₄, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 32, pp. 4635-4640 (1993).
- 7) I. Yamashita, T. Tojo, H. Kawaji and T. Atake: Thermal Studies of the IV-III Phase Transition in CsZnPO₄, *Phys. Rev. B* Vol. 65, 212104 pp. 1-4 (2002).
- 8) I. Yamashita, H. Kawaji, T. Atake, Y. Kuroiwa and A. Sawada: Order-disorder Mechanism of the I-II Phase Transition in CsZnPO₄, *Phys. Rev. B* Vol. 67, 014104 pp. 1-6 (2003).
- 9) I. Yamashita, H. Kawaji, T. Atake, Y. Kuroiwa and A. Sawada: Particle-size Effects on the III-IV Phase Transition in CsZnPO₄, *Phys. Rev. B* Vol. 68, 092104 pp. 1-4 (2003).
- 10) I. Yamashita, H. Kawaji and T. Atake (unpublished).

なぜ、物質ダイナミクスか？

Why is the materials dynamics required?

近藤 建一

Ken-ichi Kondo

セラミックス解析部門 教授

The materials dynamics is required and currently becomes important for the basic science and nanotechnology. From the point of view of a shock-wave researcher, this review describes the reason and the background on the basis of the comparison between static and shock high-pressure experimental data, especially related to elastic properties and heat-transport phenomena. The fundamental aspect, research tools, and the future of the materials dynamics are also described.

Key Words : *Materials dynamics, shock wave, high pressure, shock compression, elasticity, heat transport, laser shock, gas gun*

1. はじめに

筆者は、大学院総合理工学研究科では物質科学創造専攻で物質ダイナミクス講座を担当している。直訳すると、物質力学となつて、なんとも据わりが悪い。学術的というよりも、情緒的なタイトルではあるが、「物質科学の新たな分野を切り開いていくぞ！」というダイナミズムに溢れていて、結構気に入っている。しかし、その内容をタイトルから理解してもらうには、幾ばくかの説明を要するだろう。

本稿では、研究所創立70周年記念出版ということであるから、その歴史の半分近くも長く研究所にいたものとして、弁解を含めて、「物質ダイナミクス」の意義とそこに行き着いた経緯、今後の展開の見通しを述べてみたい。

2. 超高温・超高压力から衝撃波へ

筆者が師事した齊藤進六教授(故人)は、当研究所超高温材料部門に所属して、プラズマジェットなどの超高温発生技術を開発しながら、ホウ化物、炭化物、窒化物などの合成やサーメット、コーティングの研究をされていた。しかし、超高温環境条件のみでは、物質は熔融、分解、蒸発、プラズマ化などの変化を起こすので、物質の本質を見極めるために、あるいは材料プロセスの制御性を向上するために、超高压力技術を導入したと聞いている。

卒業研究当時、「ダイヤモンドを作ってみよう」という素朴な夢を抱いて研究室に所属したが、同合成条件を実現する装置は稼動していなかった。むしろ、「圧力とは何だ？」、「圧力場や圧力異方性が物性や相転移に及ぼす影響は？」、といったサイエンスの本質的な議論が院生の

間でされていて、感激したものである。応力・歪テンソルを熱力学に持ち込んで高次弾性定数を定義する話は理解できても、温度をテンソルにするという理論などには、？の連続であった。

結局、卒業論文は、流体圧力媒体であっても圧力上昇に伴って粘性を増加させるために、繊細な金属線の電気抵抗などが一軸圧縮の影響を受け、見かけ上静水圧性から乖離する現象を見出したものであった。熱力学変数としての圧力が、実験で拓く超高压力の世界では極めて怪しいものに思われた。後で述べるように、院生との議論やここでなされた経験が現在まで尾を引いて影響していることは事実である。

その後、研究室では高压相窒化ホウ素の衝撃合成などの実験が始まり、二段式軽ガス衝撃銃が導入された。純粋な静水圧力を追求し、その下での高次弾性の研究をしていた筆者にとって、「衝撃圧縮が純粋な一軸圧縮でありながら、固体であっても静水圧力としての振る舞いを示す」という話に興味を持ち、本当かどうか調べてみようという気分から、衝撃波の分野に踏み込むことになった。それが博士課程2年になったときで、瞬間X線回折装置を自作し、衝撃波の伝播にタイミングを合わせてパルスX線を照射して、衝撃圧縮中のLiF結晶の微視的な格子歪を検出することに成功した。数十ナノ秒の時間分解能ではあったが、試料結晶表面から内部へX線が浸透する深さ領域からの平均的な情報が凍結された形で得られ、一軸応力を支えられないために、単結晶の結晶方位を大幅に変えること無くモザイク状ドメインを形成して塑性変形していることや、一軸性圧縮成分が残っていることなどが分かった。前者については、

衝撃後の回収試料でも確認され、今風に言えば、ナノ変形機構とでもいえる現象である。後者については、ごく最近に米国の研究者が否定する結果を示している。当時のデータ数は僅かで、再現性や測定精度などに不安もあるが、実験条件が異なるので、まだ決着がつかないと思っている。

3. 静的と動的、どちらが異常物性？

衝撃圧縮分野に踏み込んでみると、さまざまところで衝撃誘起の異常現象という言葉に出くわした。熱起電力が異常に高い値を示したり、常誘電体が起電力を生じたり、強いルミネッセンスを発したり、説明が困難な衝撃圧縮に伴う物性や反応が報告されていた。現在では、それらの多くが不均一変形と熱局在と呼ぶ現象で説明が可能となり、高速での物質移動を伴っている衝撃圧縮特有であっても、異常とは言えないものが多くなっている。筆者もそれらの解明やその現象を利用した応用研究に多少なりとも貢献したことを喜びとしている。

しかしながら、未だに多くの異常現象が十分科学的に説明されないのも事実である。特に、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) や油圧プレスを用いて長時間圧縮する静的な高圧実験データとの比較において、しばしば不一致・不整合が見られ、衝撃実験データは異常現象として片付けられるケースが多々見られる。

果たして、そうであろうか？ 静的圧縮実験に関わる研究者が圧倒的に多いこともあって、単に良く分からないことや知らないことを異常と呼んでいるのではないだろうか。サイエンスとしての客観性を忘れていないのだろうか？ 以下では、高圧力下の弾性について比較してコメントを試みてみよう。

(1) ウゴニオ弾性限界

衝撃圧縮曲線 (圧力と体積の関係) を実験で求めると、一軸的な圧縮であるから、通常の静的な実験では低い応力で破壊や塑性変形を起こしてしまうが、衝撃圧縮では、はるかに高い応力まで弾性的に振舞う現象が見られる。その弾性域の限界をウゴニオ弾性限界 (HEL) と呼ぶ。例えば、石英ガラスでは、一軸圧縮にもかかわらず、8.8GPaまで弾性的であって、破壊しない。アルミナでは12-15GPaまで破壊しない。これは異常現象だろうか？

金属を含む多くの物質で同様の現象が見られ、結晶の化学結合に対応する理想強度に近い値を示すこともある。塑性変形を支配する転位が運動するよりも、衝撃波の伝播の方が速い現象だからであり、転位の運動は時間緩和現象として弾性限界に影響を及ぼす。見方を変えれば、通常材料強度の試験は、材料・物質の弾性や強度を調べているというよりも、欠陥や転位の振る舞いを調べているので

あって、その物質の本質を調べているとはいえないのである。グリフィス理論やウイスカーを持ち出すこともなく、物質・材料の理想値や、強度改善のための目標値を知りたいければ、ウゴニオ弾性限界を調べることで、その極限值を知ることができる。脆弱と見られている物質・材料が意外にも高い値を示すもので、材料が本来持っている特性の目標値を知るためにも、データ取得を試みる価値はある。また、弾性の歪依存性のような非線形性を調べるためにも、強度限界まで弾性を示す実験手法は他にないといえよう。

(2) 弾性と非弾性

図-1は、筆者の古い論文¹⁾からの引用であるが、石英ガラスの弾性定数の圧力依存性を静水圧力下の超音波測定によって調べ、当時の衝撃圧縮実験で得られた弾性域のデータを解析したものと比較したものである。通常物質の弾性定数は圧力に対して正の依存性を示すが、石英ガラスは特異な負の依存性を示す。すなわち、結合をばねに例えるなら、原子間距離が縮まると柔らかくなることになる。

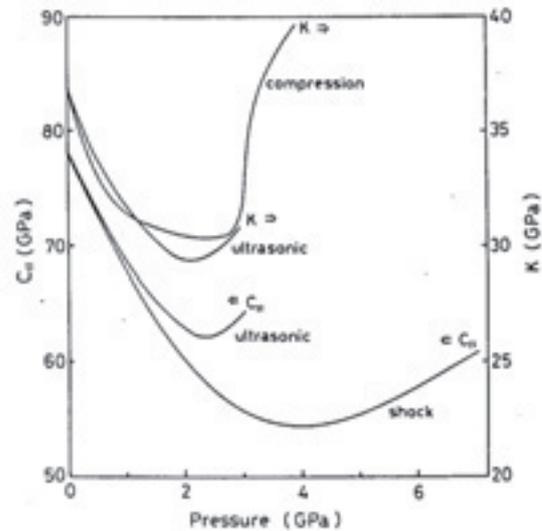


図-1 石英ガラスの弾性定数の圧力依存性¹⁾

圧力に対する直線的な変化が三次の弾性定数に対応し、曲率を持った成分が四次の弾性定数に対応している。三次とか四次というのはフックの法則 (線形) からのズレに対応し、物質の結合ポテンシャルの形の二次微分を直接的に表しているものである。静的な実験と動的な実験との一致は極めて良いように見える。しかし、極小を示す圧力値が異なっているし、高圧での値が異なっているのはなぜだろうか？ 衝撃データが異常なのであろうか？ どちらも可逆的な弾性域での振る舞いである。より高圧下で起こることが知られている石英ガラスの永久密度増加の現象ではない。

そこで、図-2のように、体積変化に対してプロットしてみた。極小の位置は一致したが、同じ体積で比べると、同

じ縦波弾性定数が2種類存在することになる。縦波音波が二つの速度に分かれて伝播してしまうことにもなる。これは異常だ。どちらかが怪しい。

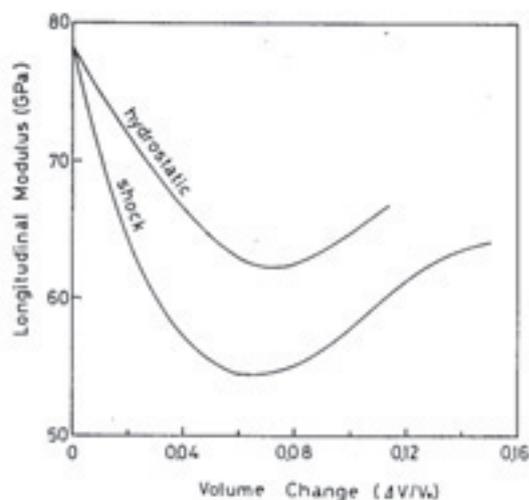


図-2 石英ガラスの弾性定数の体積依存性¹⁾

石英ガラスは、 SiO_4 四面体が頂点で酸素原子を共有してネットワークを形成している構造と見ることができる。圧縮に対して、 SiO_4 四面体が剛体で、共有する酸素の結合角が変化して体積収縮すると近似的に見ることができる。石英の結晶では、 α 型と β 型があって、それぞれの結合角は一義的に決定されるが、石英ガラスでは結合角が 120° から 180° にわたって分布しており、その平均が 144° といわれている。石英ガラスの平均結合角を結晶の α 型と β 型の混合とみて、それぞれの角度で極小安定となる2ポテンシャルモデルも提案されている。つまり、加圧に伴って、二つの安定点にある原子の比率が変化すると解釈するのである。

現実にもそのようなことが起こっているとすると、これは弾性ではなく、非弾性と呼ばれる現象であって、ヒステリシスを生じたり、弾性エネルギー以外のエネルギーをやり取りする現象である。静的な圧縮下での超音波測定では、十分な平衡時間をもって既に結合角が変化した状態で微小振幅の音波が伝播するのに対し、衝撃圧縮実験では、大振幅の音波が結合角度を大きく変化させながら伝播しているのだとみることができる。静的実験では、極小点付近での超音波の減衰が著しく、測定が困難となるほどであり、明らかに非弾性に伴う音波吸収の増加がみられていた。さて、どちらが石英ガラスの弾性的振る舞いとして、あるいは断熱弾性定数として正しいといえるだろうか？

(3) 閉鎖系と開放系

衝撃実験が静的実験と比べて最も特徴的といえるのは、ほぼ完全な閉鎖系・孤立系での実験が可能であることだろう。静的な高圧実験では、外界と熱のやり取りをする開放系

として熱力学的に位置づけられるが、厳密な開放平衡系が達成されているか、十分注意を払った実験かどうか、疑わしい局面も散見される。特に、ダイヤモンドアンビルによる実験のように、微小部分で大きな圧力と温度の勾配が存在する場合には、少なくとも変形や熱流の定常性を確認しなければならない。

衝撃実験が閉鎖系となるのは、伝熱によるエネルギーの散逸よりも、音速をベースとする圧縮過程の方がはるかに速いからである。系外から圧縮を受けながらも、圧力は物質自身の慣性で閉じ込められている。したがって、科学の最も基本的な法則である、質量保存則、運動量保存則、エネルギー保存則が適用され、これらの保存則のみから圧力値、比体積、比内部エネルギーの絶対値を決定することができるのである。圧力の一次基準(圧力スケール)を検証しているのは、この特長を生かした衝撃圧縮データであり、ウゴニオ状態方程式と呼ばれる。静的な高圧技術で達成できない未踏領域を含めて、圧力値と熱力学量の絶対値を決定し得る点で、他に代替することができない重要性があるといえよう。

(4) 一様性と定常性

しかしながら、ウゴニオ状態方程式には別の重要な仮定が含まれている。それは、衝撃波面背後における試料内の一様性と定常性である。衝撃圧縮では、パルスの圧縮であるから、系全体を見れば当然非一様・非定常である。視点を微視的にして、一次元平面衝撃波の中心部分を対象として計測する場合には、衝撃波面背後の媒質としての一様性や定常性は、一軸圧縮ではあるが、かなりの程度確保されている。これを流体力学的視点でのマクロな一様性・定常性と呼ぼう。

衝撃圧縮における一様性と定常性の問題は、よりミクロな視点では注意が必要である。一般の固体物質はマクロな変形に際して一定の強度を持っている。そのため、脆性な物質では、ミクロには不均一に分布する変形バンドに沿ってドメインを形成しながら変形し、延性な物質では転位の運動と変形速度の競争関係下で変形するので、いずれの場合もフラクタル的あるいはガウス型のドメインサイズ分布をもった不均一構造が出現する。その不均一性に伴って、消費されるエネルギーが物質内部の場所によって異なるため、転位・格子歪みのエネルギーや熱(格子振動)が局在化し、その後伝熱による緩和を誘起するので、ミクロな不均一性と非定常性が存在することになる。この現象は、圧縮や歪みの伝播速度に比べて、熱伝達速度が遅いことによるもので、衝撃誘起の異常物性の原因となったり、衝撃圧縮のユニークな特徴として材料合成に利用されたりしている²⁾。

高温となった変形バンドからの伝熱による熱緩和の特性時間は、一次元熱拡散方程式の解から、次のようにに見積

もることができる。

$$\tau_i = \delta^2 / 4Ds \quad (12)$$

ここで、 δ は注目している変形バンドの幅もしくはドメインサイズで、 D は熱拡散率である。

一方、応力や歪みの擾乱の機械的な伝播に関係する特性時間 τ_m は、音速もしくは衝撃波速度 U_s を用いて、次のように見積もることができる。

$$\tau_m = \delta \cdot / U_s \quad (2)$$

したがって、この両者の特性時間が等しくなる臨界サイズ δ_c は次の式で表される。

$$\delta_c \cdot = 4D \cdot / U_s \quad (3)$$

ダイヤモンドを例にとると、臨界サイズは約20 nmであり、臨界特性時間は約1 psである。一般の物質では、臨界サイズはこれより小さな値となる。また、臨界サイズより大きいドメインを形成する塑性変形の場合には、必ず熱局在による不均一・非定常状態を経由して、一様・定常に至ることになる。

臨界サイズや臨界特性時間は、テラパスカル領域のような超高温・超高压の下では常温・常圧の物性値から推定されるものと大きく異なり、マイクロにも一様性が達成される可能性が高い。しかし、圧力スケールの検証のような、衝撃圧力として比較的低圧の領域では、注意を要するだろう。結局、静的圧縮などの一般的な現象では、熱伝導や物質拡散のような比較的遅い過程だけが問題になるのに対して、音速が関係する動的現象においては、速度過程の位相分離が顕在化するといえよう。

4. 時間的現象は広がり(空間)と関係する

静的圧縮であるか衝撃圧縮であるかにかかわらず、外部環境に応じて物質あるいは物性がどのように変わるかを研究するのが高圧力科学あるいは物質科学の主要な目的の一つである。そして、「どのような時間で、どのような経路を通して、その構造変化が進行するのか？」という疑問は、多くの研究者が抱いた筈である。そうであるならば、たとえマクロな力学的・熱的平衡状態もしくは定常状態が保証されても、物質内部に起こる変化、たとえば相転移や化学反応によって引き起こされる状態の時間変化に注目しなければならないであろう。

これらの変化は、物質全体に亘って一様に生じるわけではなく、マイクロな視点でみると、核生成と粒成長といった空間的不均一反応と速度過程を伴う。したがって、体積変化に伴う応力変化や化学結合変化に伴う熱あるいは温度変化が局所的に生じ、それらの擾乱が試料端まで伝わって初めて平衡へ向かうので、結晶核あるいは粒子サイズとそれらの擾乱の伝播速度とがマイクロな定常性を律することになる。核生成のエネルギー障壁を越えるため、過剰圧の伝播あるいは潜熱の供給にも、速度過程が含まれる。結局、動的な現象に注意しなければ、正しい平衡状態図を得ること

はできないことになり、動的な現象は空間的の広がりと関係するのである。

具体的な実験をイメージしてみると、二つの立場がある。それは、温度場・圧力場あるいは化学反応場など、環境場の変化速度と構造や物性の変化速度との競合関係によって異なってくる。後者が前者に追従している準平衡過程を追う立場か、あるいは急速なインパルスの環境変化に対して物質が平衡に向かう緩和過程を追う立場か、である。これらによって、研究の手段や考え方は大きく分かれてくる。しかも、それらの競合関係があらかじめ明確に予想される場合はともかく、実験して初めて分かる場合も多い。

いずれの場合においても、環境場を高速で自在に変化させる技術と物性や構造の高速変化を検出する技術が必要であり、研究対象とする現象を実験技術レベルが律することになる。これまでは、分子動力学法などのシミュレーション以外には、その疑問に答える実験手段がなく、諦めていたのが実態ではなかろうか。

従来の衝撃圧縮の基礎理論は流体力学にあり、その一方で、材料力学や破壊力学など、固体の連続体力学からのアプローチもある。両者を粘性係数で統一的に見たり、多くのパラメーターを含む構成方程式で接続したりする現象論的アプローチがなされてきた。一方、現実の物質は原子分子から構成されたディスクリートなものであり、様々な素励起のエネルギー量子との相互作用によって、その物性が説明される立場もある。

上記の連続体力学から予想される不均一状態・非定常状態の臨界サイズが丁度メソスコピックドメインと呼ばれるサイズであり、この臨界サイズ領域において変調を来たすことが予測される。すなわち、ピコ秒付近を境にして、熱的・機械的現象が大きく変わることになる。また、ナノ材料の安定性とも関係が深いことが分かる。そうであれば、この臨界サイズ付近は現象論的アプローチと原子論的アプローチを繋ぐ、極めて重要な領域ということができ、メソスコピックドメインのひとつの定義法として位置づけることができる。しかも、マクロにもマイクロにも応力と歪みの擾乱が伝播する速度、すなわち音速もしくは衝撃波速度(非線型音速)が物質に固有の値であることから、あらゆる物質に音速が律する現象が存在し、ドメインサイズは普遍的・根幹的パラメータといえる。

図-3は、その階層構造を示したもので、注目する現象の空間的の広がり現象を診断するために必要な時間分解能の関係がわかる。すなわち、メソスコピックドメイン構造に関係した現象を追跡するためには、ピコ秒の時間分解能を有する診断装置が必要であり、特に結晶の構造や応力と歪みに関係した高圧力の世界では、ピコ秒の時間分解能を有する原子位置の検出システム、すなわちX線回折装置が重要な意味を持つことが予想されるだろう。また、ラマン散乱などの振動分光法も極めて有用である。

5. 研究のツールと今後の展開

パルス刺激に対して定常状態に至る過程や緩和過程を高速度・極短時間で診断することは、さまざまな分野で研究が進められている。しかし、衝撃圧縮のような不可逆な過程を追跡するには新しい技術開発が必要であった³⁾。必要な技術は、近年のパルスレーザー技術や光計測技術の進展とリンクすることによって達成されてきた。詳細は本誌で

時間 空間	ms	μs	ns	ps	fs	as
m	パルス 非定常 (衝撃圧縮)					
mm	一様・定常・準平衡 不均一・熱局在					
μm	音速 (機械的平衡)					
nm	波面内緩和構造 メソスコピックドメイン					
pm	光子・電子・格子相互作用 素励起					

図-3 音速と熱伝導が支配する現象のヒエラルキー

の中村の記載を参照されたい。これらは、ダイヤモンドアンビルセルの登場によって、静的な高圧力の世界が大型のプレスに依存した特殊な世界から脱皮したのと同様に、高圧力の科学技術史に重要な意義をもつであろう。

また、このようにして構築される周辺技術や物性診断技術は、衝撃波の分野に留まらず、光や電場、磁場などのパルス外部場・内部場に対する物質応答の研究にそのまま応用され、化学反応機構の解明や物質の安定性の検討、新しい物性発現の探索、新機能性材料の探索などに威力を発揮するものと考えている。すなわち、これまでの物質科学や材料科学が静的な現象を対象にしていたのに対し、格子点の移動を含む動的な現象を扱うツールが得られたからとも言えよう。

筆者たちは、このような広がりを持つ分野を「物質ダイナミクス」と呼ぶことにしたのである。レーザーの短パルス化とそれに同期したハイパワー化の進展は著しく、物質内のクーロン電場よりも遥かに大きな電磁場を与えることができ、高強度場科学や強光子場科学といった新しい学問分野を形成しつつある。「物質ダイナミクス」はこれらの分野とリンクしながら進展するであろう。

もちろん、従来の概念に基づく衝撃圧縮分野の進展も著しく、テラパスカル領域も実現されるようになっており³⁾、両者の連携プレーが重要であることは言うまでもない。しかも、そこで開発される技術、たとえば、図-4に示した超高速発射器の試みは、宇宙開発におけるスペースデブリ対策とも強く関係し、マクロな破壊現象を材料学的に扱う研究領域が未だ実験的に検証されていない領域であることが問題となっており、実験領域を大幅に拡大するものである。マク



図-4 世界最高速を窺う三段式軽ガス衝撃銃の試作

ロな破壊現象は原子論的な「物質ダイナミクス」からのボトムアップで記述されるものと信じているが、ニーズが先行する分野では、現象論によって現実問題に対処する姿勢も重要であろう。「物質ダイナミクス」として、これらの高速衝突破壊や物質合成反応も含めておきたいと考えている。

6. おわりに

筆者は、物質が置かれた環境を急激に変化させた場合に生じる不可逆過程を含む物質応答、すなわち「物質ダイナミクス」が、物質科学の分野に新しい軸足を与えると信じている。また、時間分解能がピコ秒からフェムト秒の領域に達しているため、第一原理的分子動力学計算などのバーチャルな世界とリアルな観測の世界が融合した学問領域が構築され、展開されるに違いない。

参考文献

- 1) K. Kondo, S. Iio and A. Sawaoka: Nonlinear pressure dependence of the elastic moduli of fused quartz up to 3 GPa, J. Appl. Phys., 52 (1981)2826.
- 2) K. Kondo and S. Sawai: Fabricating nanocrystalline diamond ceramics by a shock compaction method, J. Am. Ceram. Soc., 73 (1990)1983.
- 3) 近藤建一: 戦略的基礎研究推進事業(CREST) 平成7年度採択研究課題「衝撃波面形成過程と新化学反応プロセス」終了報告書、科学技術振興事業団(2001).

ソフト・フォノンモードの観測 - 1T-TaS₂ のX線熱散漫散乱 -

Soft Phonon Mode - X-Ray Thermal Diffuse Scattering for 1T-TaS₂ -

町田洋¹, 佐々木聡²
Yo Machida¹ and Satoshi Sasaki²

¹総理工材料物理科学専攻・修士課程, ²応セラ研セラミックス解析部門・教授

We have studied the dispersion curves of phonons by means of synchrotron x-ray thermal diffuse scattering (TDS), which relates quantitatively to the frequency and wavelength of traveling elastic waves in a crystal and gives the phonon dispersion curves. The TDS intensity of the incommensurate phase was measured at the BL-10A station of Photon Factory. A single crystal of 1T-TaS₂ synthesized by the chemical vapor-transport method was mounted with a small furnace in a vertical-type four-circle diffractometer. A satellite reflection was observed at $q = 0.28a^* + c^*/3$. The TDS intensity around the 1 -1 0 reciprocal lattice point was measured within the temperature range between 300 and 460 K. The thermal vibration of the lattice can be described by a linear superposition of elastic waves. Least-squares analyses in terms of lattice dynamics yielded the dispersion curves of phonons, which revealed the Kohn anomaly both in the longitudinal acoustic (LA) and transverse acoustic (TA_{//}) modes. It is suggested that the rotation of the ordering vector in the nearly commensurate phase at low temperature is triggered by the softened (TA_{//}) modes.

Key Words : 1T-TaS₂, charge density wave, x-ray thermal diffuse scattering, soft phonon mode

1. はじめに

フォノンとは様々な物理現象において重要な役割を担っており、そのエネルギー依存性を調べることは意味深い。例えば、電荷密度波状態へ転移する低次元電気伝導体において、フォノンのソフト化を観測できれば、フォノン構造を決定することができる。フォノンの持つエネルギーは数meVであり、同程度のエネルギーの中性子を用いた非弾性散乱からフォノンを計測することが一般的であるが、中性子実験では測定試料の大きさなど制約条件も多く、長年、相補的な測定手法の開発が求められてきた。近年の放射光高輝度光源の発達と共に、X線熱散漫散乱法によるフォノン分散の決定が再び注目を浴びている。

格子の熱振動は、結晶中を伝播する弾性波の線形的な重ね合わせで表される。その弾性波の基準振動の考察から、フォノンの分散曲線は格子内原子の熱振動に起因するX線の熱散漫散乱(TDS)と定量的に結び付けられる¹⁻³⁾。このX線法でのフォノン分散曲線の決定例が、Cu, Al, NaClで報告されている⁴⁻⁶⁾。しかし、X線熱散漫散乱法では数keVのX線を用いているため、X線と比較して非常に低エネルギーのフォノンの挙動を捕らえるには、精度上の問題が存在していた。この困難は、(1) 大強度できれいな線源である放射光X線を用いて微弱な信号を高精度で測定する

こと、(2) そのようにして得られた熱散漫散乱強度に対し、格子振動モデルに基づく力定数を最小二乗法で最適化することにより克服できると考えられている。実際に、ChiangらのグループはAdvanced Photon Source (APS) を用いることで、Si, Nb, TiSe₂のフォノン構造を決定している⁷⁻⁹⁾。

本報告では、対象物質として1T-TaS₂をとりあげる。1T-TaS₂は、電荷密度波(CDW)を特徴づける変調ベクトルの回転を伴う相転移をもち、多様なCDW状態を有する物質として知られている。CDW現象は電子系と格子系が強く結合して起こる現象である。電子系のもつフェルミ面不安定性に由来するPeierls不安定性が引き起こす格子系の不安定性が、ソフトフォノンとして現れている。

2. 1T-TaS₂

遷移金属ダイカルコゲナイドは、IV, V, VI族に属する遷移金属MとカルコゲンXの化合物MX₂で表され、三角格子を作るM層とそれを上下からはさむX層とがサンドイッチ状の単位となる層状構造を形成している(図1)。ポリタイプ間で半導体、半金属、金属、絶縁体などと異なった性質を示すことに加え、CDWが発見されている¹⁰⁾。

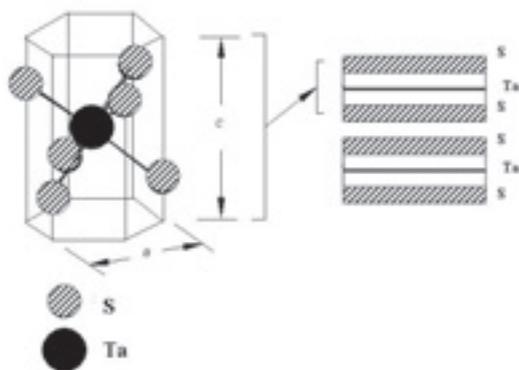


図-1 1T-TaS₂の結晶構造

1T-TaS₂は、遷移金属カルコゲナイドで最初にCDWが発見された物質である¹⁰⁾。図2にそのフェルミ面を示すが、単純な柱状でかなり二次元性が強い。フェルミ面の形状が柱状であるためネスティングが起これ、電荷密度と関係づけられる応答関数 $\chi(q)$ が $q = 2k_F$ で特異点となりCDW転移の原因になっている。この物質では、APW法によるバンド計算の結果が報告されている¹¹⁾。

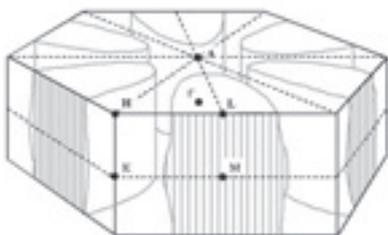


図-2 1T-TaS₂のフェルミ面とブリリアンゾーン

CDWの波数はフェルミ面の形だけで決まるために、格子の周期とは無関係である。1T-TaS₂では、高温側から温度を下げてくると、Normal相は $T = 540$ Kで Incommensurate CDW状態に、 $T = 350$ Kで Nearly commensurate CDW状態に、 $T = 190$ Kで Commensurate CDW状態へと逐次相転移する。Incommensurate CDW相は、元の格子の周期ポテンシャルに対し、エネルギー的に不利な変形を強いられるため、元の格子と整合するような形で Commensurate CDW となって安定化する。

1T-TaS₂の Commensurate CDW への転移の仕方は、他の遷移金属カルコゲナイドと異なり、その相転移の前に、図3に示すような波数ベクトルが約12° 回転した構造 (Nearly commensurate CDW) をとる。この前駆現象は、CDWの基本波と高調波との関係に帰結できる。また、約12° という回転角は、温度低下とともに大きくなり、 $T = 190$ Kで Commensurate CDW へと転移する。

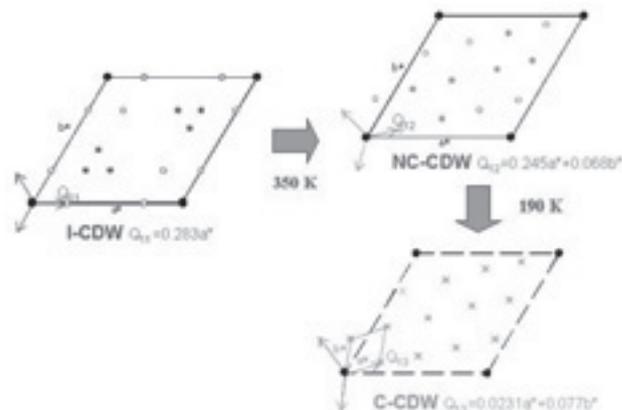


図-3 CDW相における逆格子と変調ベクトル

1T-TaS₂は六方格子のため、その対称性がフェルミ面にも反映し、互いに120° をなす対称的な3方向にCDWの波数ベクトルが走っている。Incommensurate相では、3つの波数ベクトルのうちの1つは $q = 0.28a^*$ となり、その衛星反射は、 $hk0$ と $h k \pm 1/3$ とに現れる。電子線回折では、この衛星反射とともにその周りに半径が $0.28a^*$ の円状の熱散漫散乱が観測されている (図4)¹²⁾。Nearly commensurate CDW相では、波数ベクトルが $q = 0.245a^* + 0.068b^*$ となるとともに、円状の熱散漫散乱が消失する。このように Commensurate CDW相では、 $(a^* + b^*)/\sqrt{13}$ の新しい格子を形成する。

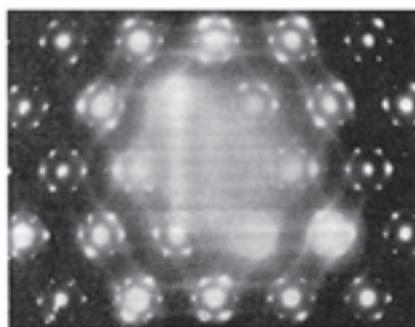


図-4 Incommensurate 相の電子線回折パターン¹²⁾

3. 実験と解析

実験には化学気相成長法で合成された $5 \times 5 \times 0.2$ mm³ の 1T-TaS₂ 単結晶を用いた (東大理・長谷川研究室提供)¹³⁾。あらかじめ、理学電機製4軸回折計AFC-7Rにより結晶構造を決定した。格子定数: $a = 3.36$ Å, $c = 5.89$ Å, 三方晶系, 空間群: $P-3m1$ (No. 164)であった。

高エネルギーPhoton FactoryのビームラインBL-10Aにて、Si(111)分光器で単色化した波長1.39 ÅのX線を用い、垂直型4軸回折計で放射光X線実験を行った。試料を石英キャピラリーに接着し、温度を電気炉で制御した。

Incommensurate相からNearly commensurate相への転移温度を含む、440 Kから300 Kの温度領域で、 $0.12 \times 0.12 \text{ mm}^2$ の大きさのビームを用いて、TDS強度をシンチレーション検出器で測定した。空気からの散乱を減らすためにHeパスをういた結果、バックグラウンド強度は1 cps以下にまで減少させることができた。

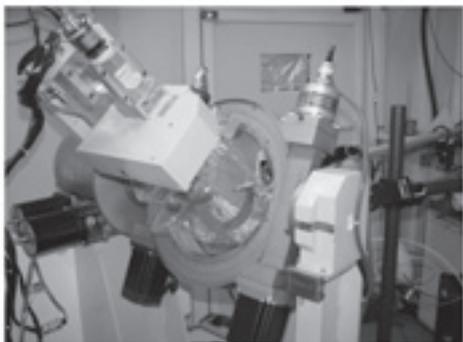


図-5 PF-BL-10A 垂直型4軸回折計

Γ 点に対応する1 -1 0 逆格子点の周りで強度測定を行った。Incommensurate相の衛星反射が、

$$\mathbf{K} = [1 -1 0] + \mathbf{q}$$

$$\mathbf{q} = 0.28 \mathbf{a}^* + \mathbf{c}^*/3 \quad (1)$$

で明瞭に観測された。ただし、 \mathbf{K} は散乱ベクトル、 \mathbf{q} はmomentum transferである。衛星反射とBragg反射との間で、積分強度が異なった温度依存性をもって変化することを利用して、衛星反射中のTDS強度をきれいに分離することができた。図6に、 Γ -M'方向でのTDS強度を示す。

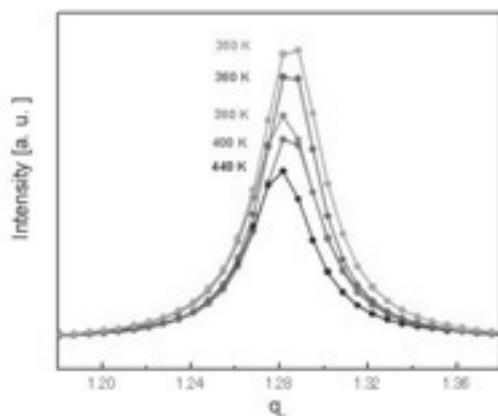


図-6 Γ -M'方向での TDS 強度

図7に示すように、衛星反射の強度は低温になるにつれて増加し、転移温度350 Kで最大になり、転移点以下で急

速に減少した。このことは、Incommensurate 相からNearly commensurate 相に転移するとき波数ベクトルが約 12° 回転することに対応している。

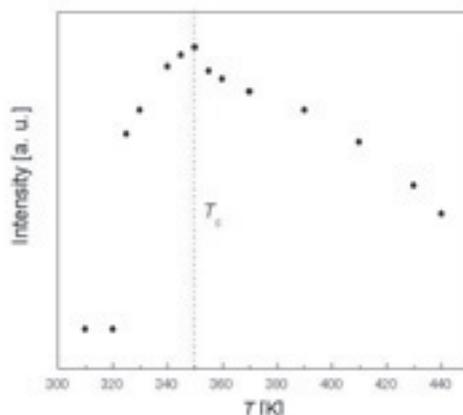


図-7 衛星反射の温度依存性

ここではBorn and von Karmanの格子力学に基づきTDS観測強度を温度とmomentum transferの変化と捉え解析する。力定数を伴ったX線散乱強度 $I_{\text{TDS}}(\mathbf{q})$ およびフォノンの結晶構造因子 $F_j(\mathbf{q})$ は

$$I_{\text{TDS}}(\mathbf{q}) \propto \sum_{j=1}^9 \frac{|F_j(\mathbf{q})|^2}{\omega_j(\mathbf{q})} \coth \left(\frac{\hbar \omega_j(\mathbf{q})}{2 k_B T} \right)$$

$$F_j(\mathbf{q}) = \sum_{n=1}^2 f_n(\mathbf{q}) \exp \left[-M_n(\mathbf{q}) - i \mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\tau}_n \right] \frac{\mathbf{q} \cdot \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{n,j}(\mathbf{q})}{\sqrt{\mu_n}} \quad (2)$$

f : atomic scattering factor
 M : Debye-Waller factor
 ω : phonon frequency
 \mathbf{q} : momentum transfer
 $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$: polarization vector of the phonon mode
 $\boldsymbol{\tau}$: atomic coordinates
 μ : atomic mass
 j : index of the phonon branches

で与えられる。(2)式において、 n は単位胞中の1個のTa原子と2個のS原子を示し、 j はフォノンモードの数で、ここでは9個のモードを考慮した。格子振動モデルとしては、第7隣接の原子までを含めた。

得られたTDS強度を用いて原子間の力定数を最小二乗法で最適化することによりフォノンの分散関係を得た。その結果を図8に示す。 $q_x = 0.28$ において、音響分枝の縦波(LAモード)と b^* 軸に平行な横波(TA_{||}モード)がソフト化し、コーン異常に対応することが分かった。また、LAモードの分散曲線が $q_x = 0.28$ で温度の低下とともに深くなっており、衛星反射の温度変化がLAモードのソフト化と関連づけられる。

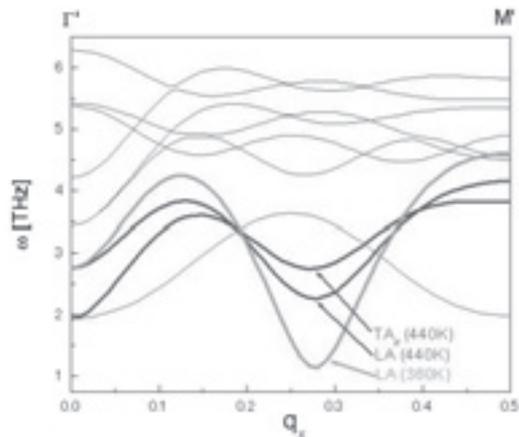


図-8 Γ-M方向のフォノンの分散関係

3. 相転移の前駆現象とTDS

電子線回折の結果から、Incommensurate相の衛星反射と円状の熱散漫散乱は、転移点以下の温度領域で消失するとされていた。しかしながら、 $T = 300$ Kでの放射光X線測定によれば、Nearly commensurate 相の衛星反射とともに、円状の熱散漫散乱とIncommensurate相の衛星反射ピークが同時に観測された。このことは、Nearly commensurate相が安定な300 Kの温度においても、依然として、LAモードと $TA_{//}$ モードがソフト化していることを示している。また、 $q_x = 0.28$ においてLAモードがソフト化していることが中性子非弾性散乱実験からわかっている¹⁴⁾。LAモードのフォノン周波数の温度依存性を求めてみると、LAモードはIncommensurate相において温度の低下とともにソフト化し、転移点をはさんで逆にハード化することがわかった(図9)。一方、 $TA_{//}$ モードは $T = 200$ K以下のCommensurate相に至るまでソフト化しており、逐次相転移の波数ベクトルの回転を担っている。

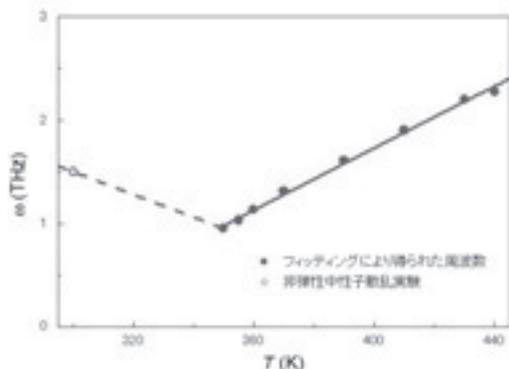


図-9 LAモードのフォノン周波数の温度依存性。
●:本研究, ○:中性子散乱実験¹⁴⁾

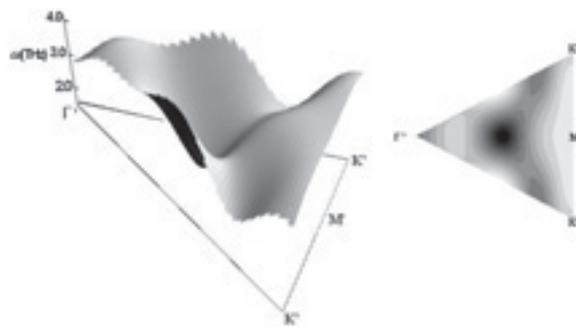


図-10 Γ'-K'-K'内のLAモードのフォノン分散関係

4. ソフトフォノンモードの3次元構造

TDS強度のフィッティング から求まる力定数は、Ta-Ta, S-S, Ta-Sの各原子間の相互作用を一義的に決める値であって、例えば、 Γ' - K' -(M')- K' 逆空間内のフォノンの分散関係をも求めることができる。

まず、Incommensurate相が安定である $T = 360$ Kで、フォノンの分散関係を求めた。図10に Γ' - K' - K' 内のLAモードのフォノン分散関係を示す。LAモードは $q_x = 0.28$ を中心にソフト化が集中しており、Incommensurate相における衛星反射の形成と深く関係している。また、 $q_x = 0.28$ の点以外にも K' 方向に弱くソフト化していることがわかった。同様に、 Γ' - K' - K' 内の $TA_{//}$ モードのフォノン分散関係の結果を図11に示す。 $TA_{//}$ モードは、 Γ' を中心とした半径 $0.28a^*$ の円周上においてソフト化が見られ、これはIncommensurate相で観測される環状のストリークの形成に関っていると考えられる。

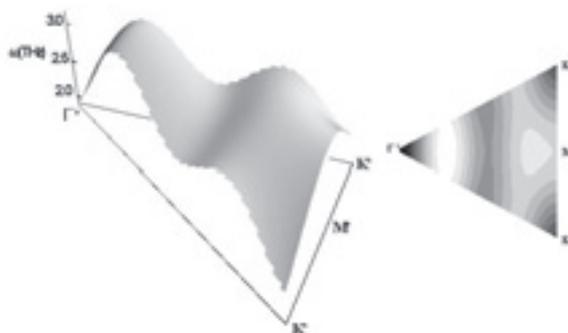


図-11 Γ'-K'-K'内の $TA_{//}$ モードのフォノン分散関係

以上の結果を基に、(2)式を用いて熱散漫散乱の3次元構造を求めた。その結果を図12に示す。 $q_x = 0.28$ を中心にLAモードのソフト化による熱散漫散乱強度と、 $TA_{//}$ モードのソフト化による円状の熱散漫散乱強度を得た。力定数から計算されたTDS強度分布は、放射光X線を用いて計測された散乱強度分布を良く再現した(図13)。

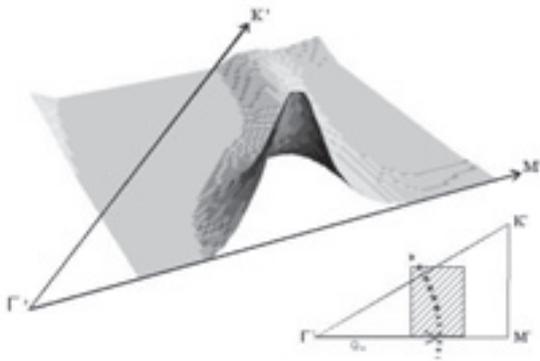


図-12 力定数から計算されたTDS強度分布
($T = 440 \text{ K}$)

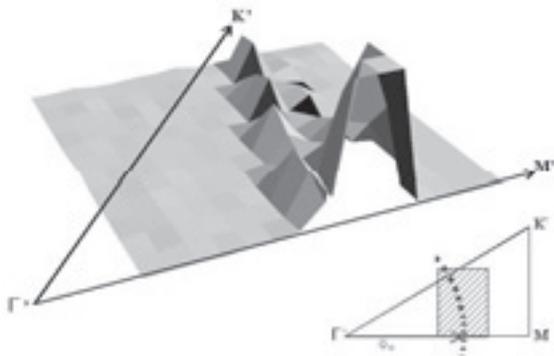


図-13 $T = 440 \text{ K}$ で観測されたTDS強度分布

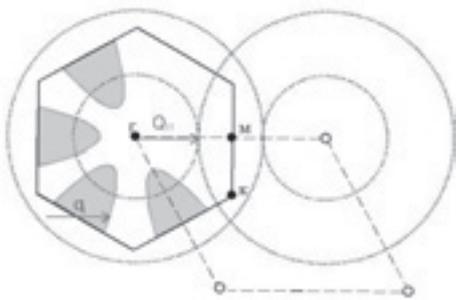


図-14 Incommensurate相の第一ブリリアンゾーン
 q : ネスティングベクトル, Q_{11} : 変調ベクトル

5. 考察

ここでは、 $1T\text{-TaS}_2$ 結晶の逐次相転移の起源、特に Incommensurate 相から Nearly commensurate 相への相転移の起源を考える。この相転移を電子構造と関係づけて考えるため、 $1T\text{-TaS}_2$ のフェルミ面のトポロジーの特徴について考察する。

六方格子を基本としたフェルミ面の形状は楕円柱状であり、このときネスティングベクトルのうちの1つは、 $\Gamma\text{-M}$ 方向を向いている(図14)¹¹⁾。これに対し、Scrabyらは、Mattheissの理論と電子線回折の結果から、図15に示すような楕円形の中央部分がくびれたフェルミ面を提唱した¹⁵⁾。この場合、フェルミ面の形状から2つのネスティングベクトルが定義できる。1つは、フェルミ面が楕円形の際に定義できるベクトル q_{\min} であり、もう1つは、くびれによるベクトル q である。このベクトル q の存在が、Incommensurate 相から Nearly commensurate 相への転移に伴う変調ベクトルの回転に重要な役割を果たしている。

すなわち、最初にCDW状態に転移するときには最もネスティング条件のよい q_{\min} の方向にCDWを発生する。その後、温度の低下とともに元の格子の周期に近い格子に組み換えようと、 q 方向に回転し安定化する。

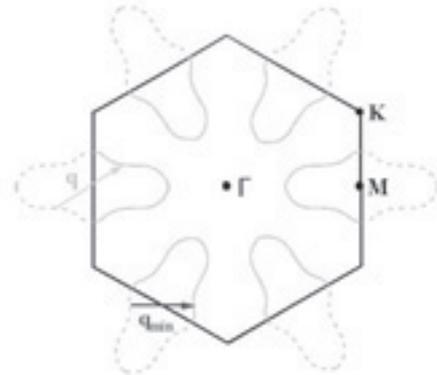


図-15 $1T\text{-TaS}_2$ のフェルミ面と2つのネスティングベクトル

図16は、図15から得られた第一ブリリアンゾーン内における $q = 2k_F$ を満たすフォノンの波数ベクトルを示す。図16の $\Gamma\text{-M-K}$ 内において、コーン条件を満たす線が互いに交差している(図16のベクトル q_{\min} と q が太線と交わる2つの交点)。交点の波数は、2つのネスティング条件を同時に満足する特異点であり、その波数でコーン異常が強く起こっている。したがって、これらの交点が、Incommensurate 相および Nearly commensurate 相で出現する衛星反射の形成に深く関わっていると予測される。

ブリリアンゾーンの $\Gamma\text{-M-K}$ 内に $q = 2k_F$ を満たす線が交わる交点が、Incommensurate 相と Nearly commensurate 相の衛星反射の形成に関り、かつ、LAモードも TA_{ij} モードもソフト化していると考えられることから、 $\Gamma\text{-M-K}$ 内における両モードのエネルギー分布を等高線図で描いてみた(図17)。

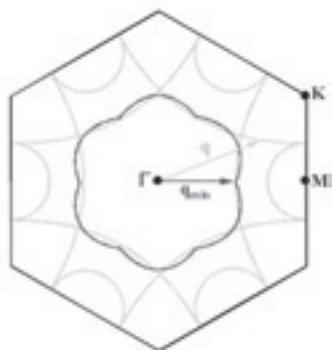


図-16 $q = 2k_F$ を満たすフォノンの波数ベクトル

図17から明らかのように、LAモードとTA_{//}モードの実線が交わる点Cが存在する。この交点を精密に測定することで、Incommensurate相では、相転移の前駆現象を示す熱散漫散乱が観測され、Nearly commensurate相では、その散漫散乱が衛星反射ピークに成長する過程を観察できるはずである。

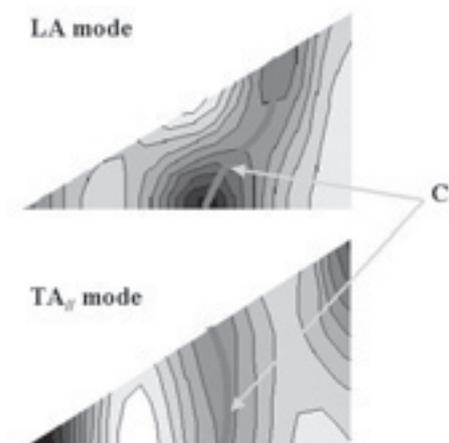


図-17 Γ -K'-M'内のLAモードとTA_{//}モードのエネルギーの等高線図

6. 結論

本研究では、 $T = 350$ K以上で安定なIncommensurate相で観測される環状に分布する熱散漫散乱の起源について調べた。熱散漫散乱は、すべてのフォノンモードがもつエネルギーの総和として表されるため、TDS散乱強度を観測値として格子振動モデルにおける力定数を最適化する最小二乗法により、各フォノンモードの分散曲線を得ることができた。

その結果、熱散漫散乱が観測された逆格子点 $q_x = 0.28$ において、LAモードもTA_{//}モードもソフト化していることが分

かった。これら2つのフォノンモードはTa原子の面内変位により出現している。LAモードのソフトフォンは顕著な温度変化を示しIncommensurate CDW相を誘起する。一方で、TA_{//}モードのソフトフォンは環状に分布する熱散漫散乱を形成している。このためCDWが変調ベクトルを回転することで、低温でのCommensurate CDW相へと逐次相転移を起こすことができる。以上の2つのソフトフォノンモードの出現は、Mattheissにより構築されたバンドモデルから導出されるフェルミ面のネスティングの存在を支持する。

謝辞

1T-TaS₂の単結晶試料は長谷川哲也氏からいただいた。ここに深謝する。実験および解析に対し、研究室の久保浩一氏ならびに花島隆泰氏から助力をいただいた。また、Photon Factory (PAC番号:2001G048)での放射光実験のサポートに対し、田中雅彦氏に感謝する。

参考文献

- 1) Waller, I., *Z. Physik*, **51**, 213 (1928).
- 2) Laval, J., *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **207**, 169 (1938).
- 3) Born, M. and Begbic, G.H., *Proc. Rpy. Soc. (London)*, **A188**, 179 (1946).
- 4) Jacobsn, E.H., *Phys. Rev.*, **97**, 654 (1955).
- 5) Walker, C.B., *Phys. Rev.*, **103**, 547 (1956).
- 6) Buyers, W.J.L. and Smith, T., *Phys. Rev.*, **150**, 758 (1966).
- 7) Holt, M., Wu, Z., Hong, H., Zschack, P., Jemian, P., Tischler, J., Chen, H., and Chiang, T.-C., *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 3317 (1999).
- 8) Holt, M., Czoschke, P., Hong, H., Zschack, P., Birnbaum, H.K. and Chiang, T.-C., *Phys. Rev. B*, **66**, 064303 (2002).
- 9) Holt, M., Zschack, P., Hong, H., Chou, M.Y. and Chiang, T.-C., *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 3799 (2001).
- 10) Wilson, J.A., DiSalvo and Mahjan S., *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 882 (1974).
- 11) Mattheiss, L.F., *Phys. Rev. B*, **8**, 3719 (1973).
- 12) Scruby, C.B., Williams, P.M. and Parry, G.S., *Phil. Mag.*, **31**, 255 (1975).
- 13) Endo, T., Nakao, S., Yamaguchi, W. Hasegawa, T. and Kitazawa, K., *Solid State Commun.*, **116**, 47 (2000).
- 14) Ziebeck, K.R.A., Dorner, B., Stirling, W.G. and Schollhorn, R., *J. Phys. F*, **7**, 1139 (1977).
- 15) Williams, P.M., Parry G.S. and Scruby, C.B., *Phil. Mag.*, **29**, 695 (1974).

リラクサーにおける強誘電ナノ領域形成の熱力学研究

Thermodynamic Study of the Formation and Growth of Ferroelectric Nanoregion in Relaxor Ferroelectrics

川路 均¹, 守屋映祐², 東條壮男³, 阿竹 徹⁴

Hitoshi Kawaji¹, Yosuke Moriya², Takeo Tojo³ and Tooru Atake⁴

¹セラミックス解析部門助教授, ²カリフォルニア大学博士研究員, ³セラミックス解析部門助手, ⁴同教授

The mechanism of the characteristic dielectric response in lead-based complex perovskite relaxors is investigated from a thermodynamic point of view. The heat capacity anomaly of typical lead-based complex perovskite relaxors $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ found in a very wide temperature range around room temperature was discussed in terms of the formation and growth of ferroelectric nanoregions in a paraelectric matrix. The changes in the ferroelectric phase transition behavior of $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ were also systematically studied with respect to changes in the degree of B-site cation ordering.

Key Words : Relaxor, Ferroelectric nanoregion, Perovskite, Heat capacity, Phase transition

1. はじめに

ペロブスカイト化合物は従来から、誘電体材料への応用へ向けて、その高機能化が研究されてきている。中でも鉛含有複合ペロブスカイト酸化物は巨大圧電効果などの特徴ある物性を示す $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ などが実用面でも注目され、古くから精力的に研究されてきた。一方、このような鉛含有複合ペロブスカイト酸化物 $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ の中には、巨大誘電率とともにガラスに類似の顕著な誘電分散を示すものが存在することが知られてきた。これらは通常の誘電体には見られないいくつかの興味深い性質を示し、その誘電緩和挙動からリラクサーと呼ばれている¹⁾。リラクサーは緩和型強誘電体とも呼ばれているが、極低温まで立方対称性を有したままで、巨視的な自発分極を示さない場合もあり、通常の強誘電体の定義には当てはまらない。また、非常に高い誘電率を示し、電気機械結合係数が非常に大きいなどの通常の強誘電体を凌駕する機能性を有しているものもあり、近年急激に研究が行われるようになっていく。

鉛含有複合ペロブスカイト酸化物 $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ には数多くのタイプが考えられるが、このうち B' , B'' が1:2でサイトを占有する $\text{Pb}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ 型の誘電体は、一般にBサイトイオンが2価と5価のイオンで構成される場合に実現される。これに該当する化合物の中には、低温でもBサイトの配列に長距離秩序を持たず、強誘電相転移も示さない典型的なリラクサーである $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN)や $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (PMT)が知られている²⁾。一方、Bサイトイオンが2価と6価のイオンからなる場合や、3価と5価のイオンの場合には、 B' , B'' が1:1でサイトを占有する $\text{Pb}(\text{B}'_{1/2}$

$\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$ 型のペロブスカイト酸化物が構成される。この場合には、Bサイト配列が長距離秩序配列することで誘電的な挙動が変化するものも知られている。このような場合、一般にBサイト配列が高秩序度の試料は通常の強誘電的挙動を示すのに対して低秩序度のものはリラクサー的性質を示し、なおかつ、Bサイト配列を熱処理により変化させることで誘電的性質を強誘電的からリラクサー的なものまで物性制御することが可能である³⁾。

リラクサーは通常の強誘電体では観測されない数多くの興味深い挙動を示すため、基礎研究の観点からも注目され、多方面からの数多くの研究がなされてきた。種々の微視的モデルも提案されてきているが、その機構は必ずしも明らかになっているわけではない。また、この現象に関係するエネルギー的観点からの研究も不可欠であると考えられるが、これまでに詳細な熱力学的研究はなされていないのが現状であった。そこで我々はリラクサー挙動の説明のために提案された種々の微視的モデル⁴⁻¹⁰⁾の妥当性を検証し、その構造と物性との相関を解明することを目的として、熱容量測定を中心とした熱力学的研究を行っている。

2. $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ や $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ における強誘電ナノ領域の成長

PMNは最も初期に発見されたリラクサーであり、特に研究が進んでいる物質である。X線、中性子回折による構造解析により、室温では図1に示すようにPbイオンは理想的なペロブスカイト構造のAサイト位置から約0.3 Å変位したオフ

センター位置にあり、Oイオンも{100}平面内にリング状に分布していることが分かっている¹¹⁾。さらに、高温から極低温に至るまでPMNの平均構造は立方晶($Pm\bar{3}m$)のままであり、巨視的な構造変化は起きていないことが明らかになっている^{12,13)}。その一方でナノメートルサイズの菱面体晶($R\bar{3}m$)の微小領域が発達していることも見出されており¹⁴⁾、SHG測定からこの微小領域は極性を有していることが確認され¹⁵⁾、極性微小領域(PMR; Polar micro region)あるいは強誘電ナノ領域(FNR; Ferroelectric NanoRegion)と呼ばれている。個々のFNRの分極の向きは等価な8つの $\langle 111 \rangle$ 方向に等確率でランダムに配向するため全体としての巨視的な分極は形成されず、結晶対称性も立方晶が保たれている。FNRの結晶全体に対する割合は室温付近以下で温度の低下とともに急激に増加し200 K付近で飽和するが、極低温でも全体の2割程度に留まっており、最大サイズは10 nm程度と考えられている^{11,14)}。Burnsら¹⁶⁾は屈折率の温度依存性の測定からこのようなFNRが立方晶マトリクス中に600 K付近以下から形成されることを指摘し、この温度は一般にBurns温度と呼ばれている。

また、Bサイトを2種類のイオンが1:2で占有するPMNは低温でもBサイトの配列に長距離秩序を持たないが、TEM観察によると室温で超格子反射が観測され、局所的にBサイトイオン配列が1:1型と同様の秩序化した化学的秩序化領域(COD)が存在することが示唆されている¹⁷⁻²³⁾。CODの詳細な構造については未だ議論があるが²⁴⁾、このような領域は約2 nmのサイズを持ち、かつランダムに分布していると考えられている²³⁾。このナノメートルサイズのCODがランダム電場を生じさせ、それにより完全な強誘電相転移が阻害され強誘電ナノドメイン状態に凍結させられたとするモデルも提案されている¹⁰⁾。上記のようなFNRの形成あるいは強誘電相転移の阻害による強誘電ナノドメイン状態への凍結が起きているならばそれに対応する熱的寄与が現れると考えられる。このため、PMNおよび同様のリラクサー挙動が少し低温で生じるPMTについてフラックス法を用いて単結晶合成を行い、断熱型熱量計を用いた精密熱容量測定を行った²⁵⁾。図2に誘電率の温度変化の様子を示す。PMNは室温付近の広い温度範囲にわたって誘電率の実数部にブロードなピークを示し、ピーク値は15000程度に達している。測定周波数の増加とともにピークは高温側に移動し、その値は減少する。また、虚数部にも実数部の周波数分散に対応した挙動が観測される。一方、PMTの場合にもピークは100 K程度低温側に現れており、ピーク値も全体に低いものの基本的にはPMNと同様な挙動を示していることが分かる。これらについて10 g程度の試料を用いて行った断熱型熱量計による熱容量測定の結果を図3に示す。誘電率にリラクサー挙動の観測された温度領域には顕著な熱容量ピークは観測されず、顕著な熱異常は無い。しかし、注意深

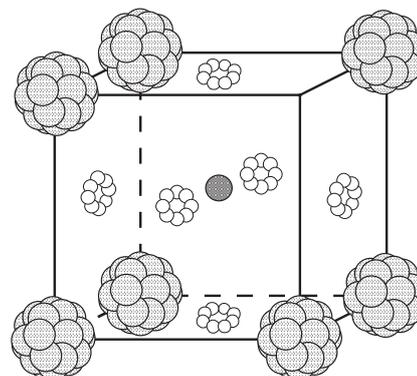


図 1. PMN の結晶構造⁴⁾

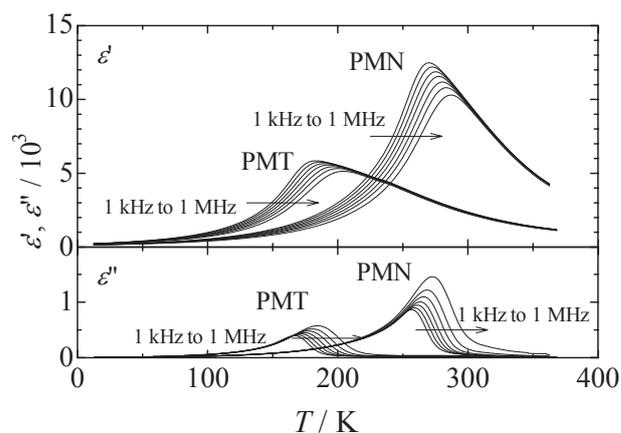


図 2. PMN および PMT の誘電率

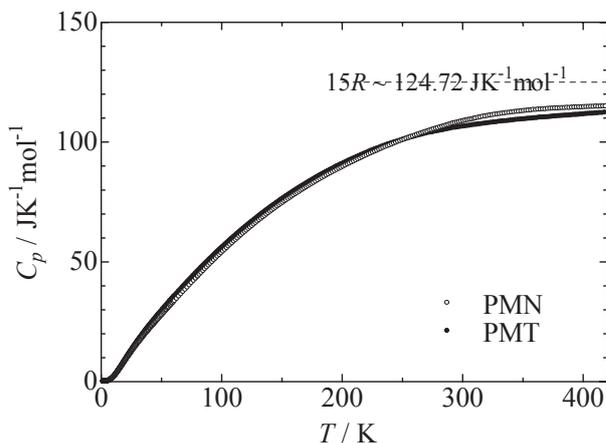


図 3. PMN および PMT の熱容量

く調べると、250 K以下ではPMNの熱容量がPMTよりも小さいのに対してそれ以上の温度では逆転し、PMNの方が大きくなっていることがわかる。通常の場合、このような逆転現象は起こらないので何らかの過剰熱容量が250 K以上のPMNに存在する可能性を示唆している。そのため、デバイ

モデルに基づいて解析を行いより詳細な熱容量の温度依存性を検討した. その結果を図4に示す. デバイモデルでは各温度の熱容量はデバイ温度 θ_D を用いて

$$C_v = 3nR \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

と表される. 元来, デバイモデルは熱容量の温度変化を物質固有の定数(デバイ温度 θ_D) で表そうとするものであるが, 上式を θ_D と熱容量とを結びつける関係式とみなして実測の熱容量から各温度での θ_D を計算することができる. 完全にデバイモデルに従う物質では計算された θ_D は温度変化しないが, 実際の物質では θ_D は温度変化し, 図4

のBa(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃(BMT)のような依存性を示すことが多い. 極低温では音速が一定とみなされる音響フォノンの低振動部分の寄与が支配的であり, デバイモデルは精度の高い近似である. デバイ温度の1/20程度の温度ではブリルアンゾーン境界付近の音響フォノンの寄与のために一旦 θ_D は低下するが, それよりも高温側では再び上昇してほぼ一定の値に落ち着く傾向を示す. しかし, PMNとPMTのデバイ温度は一般的なBMTとは異なり, PMNの場合には約350 Kに, PMTの場合には250 K付近に凹みが観測された. θ_D の凹みは熱容量では凸であり, PMNとPMTにはそれぞれ350 K, 250 K付近に過剰熱容量が存在していることが確認される. 過剰熱容量を分離すると図5のようになり, 誘電率において1kHzから1 MHzに観測される誘電分散が起こる温度よりも高温側にピークを持つことが明らかになった. PMNの場合には過剰熱容量は500 K以上の高温側から存在しており, Burnsら¹⁶⁾が屈折率の温度依存性からFNRが形成され始めるとしたBurns温度(600 K付近)にほぼ対応していると考えられる. 一方, PMTの過剰熱容量はPMNよりも約100 K低温側に現れており, この傾向は誘電率測定の結果と対応している. 両物質とも過剰熱容量の絶対値はそれほど大きく無いが, 非常に広い温度範囲にわたっており, この過剰熱容量に対応する過剰エントロピーはPMNとPMTでそれぞれ, 3.3および2.9 JK⁻¹mol⁻¹と計算された. この値は変位型強誘電体の相転移エントロピーと比較すると非常に大きく, 秩序無秩序型相転移の相転移エントロピーに近い. このため, この化合物のリラクサー挙動は, ソフトフォノンではなく, 構造解析からも指摘されているような秩序無秩序型の機構が関係していると考えするのが妥当である. 秩序無秩序型の機構でこの現象が支配されているとし, FNRの分極の向きが8つの<111>方向に配向しているとする, 完全に秩序化した強誘電体と完全な常誘電体間のエントロピー差は1 molあたり $\Delta S = R \ln 8 = 17.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となる. PMNについての実測値はこの値の約20%である. さらに過剰熱容量によるエントロピー寄与がFNRの量に対応していると考えて, 温度を低下させたときのFNR量をプロットすると図6のように

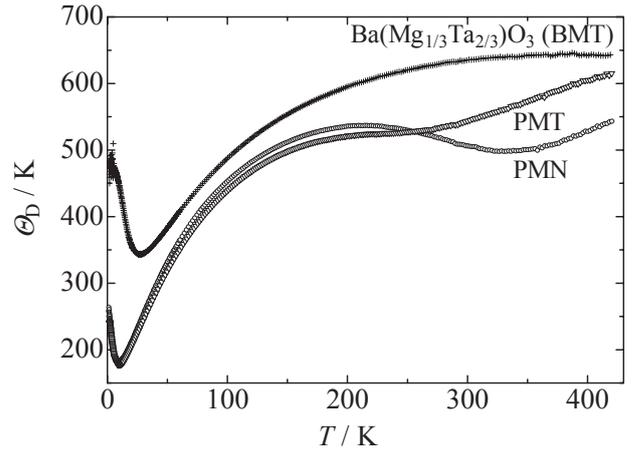


図4. PMN および PMT のデバイ温度

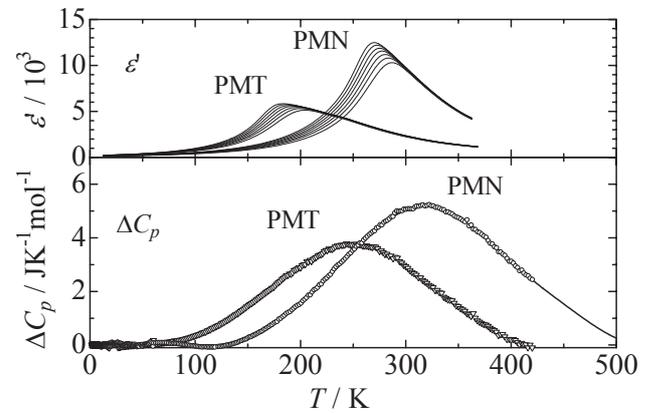


図5. PMN および PMT の過剰熱容量と誘電率

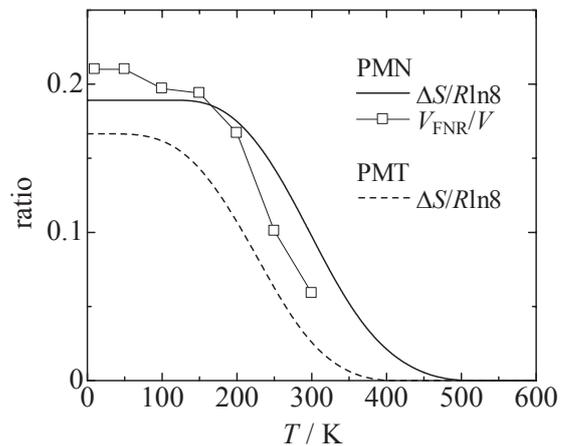


図6. PMN および PMT における FNR の体積分率. PMN の V_{FNR}/V は Uesu ら¹¹⁾による構造解析の結果

なった. PMNについてのUesuら¹¹⁾による構造解析の結果ともほぼ一致しており, 極低温においても秩序化はこの程度までしか進行しておらず, 残りの0.8Rln8程度の無秩序性が残ったままガラス的に凍結していることを示唆している²⁵⁾.

3. $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ における化学的秩序化領域の制御と強誘電ナノ領域の成長

$\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (PST) は、Bサイト配列が長距離的に秩序配列することで誘電的な挙動が変化することが知られている³⁾。Bサイト配列が高秩序度の試料は通常の強誘電的挙動を示すのに対して低秩序度のはリラクサーの性質を示し、Bサイト配列を熱処理により変化させることで誘電的性質を強誘電的からリラクサー的なものまで制御することが可能である²⁶⁻³⁰⁾。図7および図8に単結晶作成直後の高秩序度PSTおよび1830 Kから急冷した低秩序度PSTの熱容量および誘電率を示す³¹⁾。高秩序度PSTには室温付近に強誘電相転移に起因する明確な比熱異常が観測されており、誘電率もその温度で急激に変化しているが、秩序度が減少すると比熱異常のピークは低温側へシフトするとともにピークそのものも強誘電相転移が阻害されて小さくなっているように見える。また、同時に低秩序度PSTでは誘電率には周波数分散が観測されるようになり、リラクサー的挙動を示している。両試料の熱容量の実測値をデバイ温度に変換して図9に示した。熱容量の鋭いピークは Θ_D に鋭いディップとして現れるが、低秩序度のリラクサーPSTでは相転移に伴う異常が減少する代わりに高温側からPMNやPMTの場合と同様に数100 Kの幅広い温度範囲にわたる過剰熱容量が出現していることが分かる。このことから広温度範囲でのFNRの成長がリラクサー挙動の本質であると考えられる。また、相転移が起きるよりもはるかに高温側にも過剰熱容量が存在することはFNRの成長機構を考えるうえで非常に興味深い。一方、過剰熱容量に対応する過剰エントロピーを計算すると高秩序度PSTと低秩序度PSTでそれぞれ、4.1および3.3 $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であり、高秩序度PSTでは顕著な相転移が起こっているにもかかわらず、低秩序度PSTの値と同程度であった。また、低秩序度PSTの過剰エントロピー値は、PMNとほぼ同じであり、これらの系においても秩序無秩序型相転移が凍結していると考えるのが妥当であることを示している。しかし、リラクサー挙動を示す低秩序度PSTの過剰熱容量が、顕著な相転移を示す高秩序度PSTよりも高温から生じることや、過剰エントロピーが高秩序度PSTと低秩序度PSTでほぼ同程度であることなどから考えると、リラクサー挙動の発現が相転移による長距離秩序形成が何らかの要因で阻害されてFNRが凍結したためであると単純に言い切れないことを示しており、より詳細な研究が必要となっている。一方、これまで高秩序度PSTの強誘電相転移は立方晶から菱面体晶への構造相転移であると考えられてきたが、熱容量からは明瞭な2つの熱異常が観測され、相転移が2段階で起こっていることを示しており、逐次相転移現象に伴った何らかの中間相が存在する可能性も示唆される。

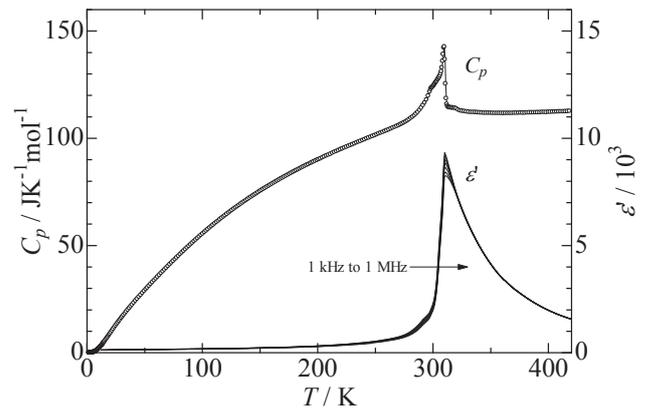


図7. 高秩序化 PST の熱容量と誘電率

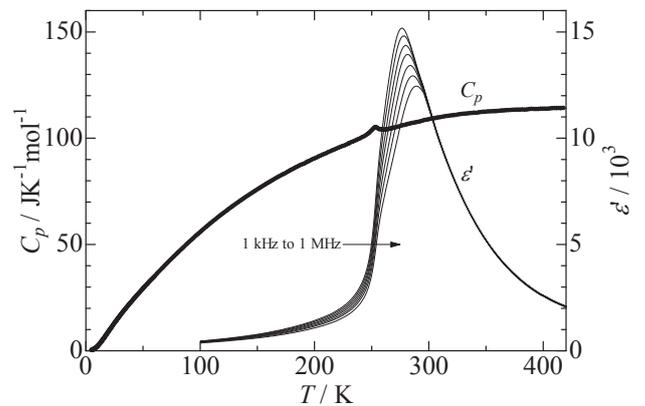


図8. 低秩序化 PST の熱容量と誘電率

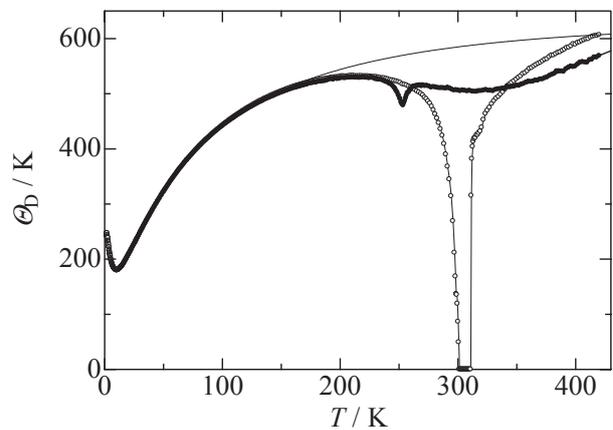


図9. 高秩序化 PST および低秩序化 PST のデバイ温度

4. まとめ

PMN,PMTおよびPSTにおいてリラクサー挙動に関係した巨大な過剰熱容量が観測されたことから、リラクサー挙動を支配するFNRの生成が秩序無秩序機構によることが明らかになった。また、過剰熱容量は広範囲にわたっているもののエントロピー寄与は完全秩序で予想される値の1/5程度にとどまっており、極低温では無秩序性がガラス的に凍結していることが示唆された^{25,31)}。Bサイトイオン配置の秩序度を変えたPSTでのFNRの生成に関する興味深い挙動が見出されてきているものの、FNRの生成機構解明およびリラクサー挙動発現機能の解明にはさらなる研究が必要であることが明らかになっている。

参考文献

- 1) Cross, L. E.: *Ferroelectrics* **76**, 241, 1987.
- 2) Smolenskii, G. A., Isupov, V. A., Agranovskaya, A. I. and Popov, S. N.: *Sov. Phys. –Solid State* **2**, 2584, 1961.
- 3) Randall, C. A. and Bhalla, A. S.: *J. Appl. Phys.* **29**, 327 (1990).
- 4) Cross, L. E.: *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987); *ibid* **151**, 305 (1987)
- 5) Viehland, D., Jang, S. J., Cross, L. E. and Wuttig, M.: *J. Appl. Phys.* **68**, 2946, 1990.
- 6) Viehland, D., Li, J. F., Jang, S. J., Cross, L. E. and Wuttig, M.: *Phys. Rev.* **B43**, 8316, 1991.
- 7) Viehland, D., Wuttig, M., Cross, L. E.: *Ferroelectrics*, **120**, 71, 1991.
- 8) Blinc, R., Dolinšek, J., Gregorovic, A., Zalar, B., Filipic, C., Kutnjak, Z., Levstik, A. and Pirc, R.: *Phys. Rev. Lett.* **83**, 424, 1999; *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 177, 2000.
- 9) Pirc R. and Blinc, R.: *Phys. Rev.* **B60**, 13470, 1999.
- 10) Westphal, V., Kleemann, W. and Glinchuk, M. D.: *Phys. Rev. Lett.* **68**, 847, 1992.
- 11) Uesu, Y., Tazawa, H., Fujishiro, K. and Yamada, Y.: *J. Korean. Phys. Soc.* **29**, S703, 1996.
- 12) Bonneau, P., Garnier, P., Husson, E. and Morell, A.: *Mater. Res. Bull.* **24**, 201, 1989.
- 13) Bonneau, P., Garnier, P., Calvarin, G., Husson, E., Gavarrri, J., Hewat, A.W. and Morell, A.: *J. Solid State Chem.* **91**, 350, 1991.
- 14) Mathan, N., usson, E., Calvarin, G., avarri, J. R., Hewat, A.W. and Morell, A.: *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 8159 (1991).
- 15) Fujishiro, K., Uesu, Y., Yamada, Y., Dkhil, B., Kiat, J. M. and Yamashita, Y.: *J. Korean. Phys. Soc.* **32**, S964, 1998.
- 16) Burns G. and Dacol, F. H.: *Solid State Commun.* **48**, 853, 1983; *Phys. Rev.* **B28**, 2527, 1983; *Ferroelectrics* **104**, 25, 1990.
- 17) Hilton, A. D., Barber, D. J., Randall, C. A. and Shrou, T. R.: *J. Mater. Sci.* **25**, 3461, 1990.
- 18) Bursill, L. A., Qian, H., Peng, J. L. and Fan, X. D.: *Physica* **B216**, 1, 1995.
- 19) Yoshida, M., Mori, S., Yamamoto, N., Uesu, Y. and Kiat, J. M.: *Ferroelectrics* **217**, 327 (1998); *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S993, 1998.
- 20) Husson, E., Abello, L. and Morell, A.: *Mat. Res. Bull.* **23**, 357, 1988.
- 21) Chen, J. Chan, H. M. and Harmer, P.: *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 593, 1989.
- 22) Schrou, T. R., Huebner, W. and Randall, C. A.: *J. Mat. Sci.* **25**, 3461, 1990.
- 23) Boulesteix, C., Varnier, F., Llebaria, A. and Husson, E.: *J. Solid State Chem.* **108**, 141, 1994.
- 24) Newnham, R. E.: *NIST Spec. Publ. 804, Chem. of Electronic Ceram. Materials, Proc. Inter. Conf.* 39, 1991.
- 25) Moriya, Y., Kawaji, H., Tojo, T. and Atake, T.: *Phys. Rev. Lett.* 90(20), 205901(1-4), 2003.
- 26) Setter, N. and Cross, L. E.: *J. Appl. Phys.* **51**, 4356, 1980.
- 27) Setter, N. and Cross, L. E.: *J. Mater. Sci.* **15**, 2478, 1980.
- 28) Setter, N. and Cross, L. E.: *Ferroelectrics* **37**, 551, 1981.
- 29) Stenger, C. G. F., Scholten, F. L. and Burggraaf, A. J.: *Solid State Commun.* **32**, 989, 1979.
- 30) Stenger, C. G. F. and Burggraaf, A. J.: *Physica Stat. Sol.* **A61**, 275, 1980; *ibid.* **A61**, 653, 1980.
- 31) 31) Moriya, Y., Kawaji, H., Tojo, T. and Atake, T.: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 27[1], 287, 2002.

レーザー衝撃波による相転移ダイナミクス解析

Phase transition dynamics by laser shock wave

中村一隆

Kazutaka G. Nakamura

セラミックス解析部門助教授

Dynamics of materials under high pressures has been studied by using laser-induced shock wave. Shock wave is generated by focusing pulsed laser beam onto the sample. Shock wave generates high pressure over 1GPa at laser intensity of 10 GW/cm². Phase transition of polytetrafluoroethylene and benzene under laser shock compression is studied using nanosecond time-resolved Raman spectroscopy. Shock wave propagation inside the silicon crystal is directly monitored by picosecond time-resolved X-ray diffraction using laser-plasma X-ray sources.

Key Words : shock wave, femtosecond laser, X-ray diffraction, Raman scattering

1. はじめに

固体の衝撃圧縮は固体内部に瞬間的に高圧・高温状態を作り出す方法で、高圧力下における物質の状態方程式の決定や超高压下での相転移の研究に用いられている。衝撃圧縮では瞬間的に非平衡状態を作り出すことから、高圧力下の凝縮系物質の相転移や化学反応のダイナミクスを研究するのに適した方法である。しかしながら、従来の衝撃圧縮法では爆薬や衝撃銃を用いるために、分光法などの詳細な計測方法との組み合わせが困難なため、衝撃圧縮下の分子状態を調べることは非常に難しかった。近年、高強度パルスレーザーを用いることで凝縮系物質内部に超高压力状態を発生する方法が開発され、レーザーを用いた検出方法との組み合わせが容易になった。われわれのグループでは、パルスレーザーを用いた衝撃圧縮法により凝縮系物質に非平衡の超高压・高温状態を瞬間的に発生させ、衝撃圧縮下の凝縮系物質の分子状態・結晶状態の変化を時間分解ラマン分光や時間分解X線回折により観測することで、凝縮系物質の圧力誘起相転移・化学反応の原子・分子レベルでのダイナミクスを解明することを目的として研究を行なっている。

2. レーザー衝撃圧縮

パルスレーザー光を高強度で物質に集光照射すると物質表面でアブレーションが起こる。このとき、アブレーション過程では原子・イオンなどの粒子が表面から飛び出すために、運動量保存則から物質内部にむかう力が発生する。レーザー光の直接照射の場合には10GW/cm²の強度のレーザー照射で約1GPaの衝撃圧縮が発生する。このとき衝撃

圧力の発生している時間はレーザーパルスの時間幅と同じ程度である。通常の10nsパルス幅のレーザーパルスを用いた場合には、衝撃高圧力の保持時間は数十ナノ秒程度であり、従来の衝撃銃を用いた場合の数十マイクロ秒に比べて1000分の1程度の短時間であることが特徴的である。レーザー誘起衝撃圧力の圧力値とその時間プロファイルについては、物質の自由表面速度をレーザー速度干渉計 (ORVIS: Optical Recording of Velocity Interferometer System) で測定することで実験的に求めることができる。また、物質表面へのレーザーの直接照射による衝撃圧縮以外にも、レーザーで金属箔を飛翔体として加速し、これを衝突させることにより衝撃波を発生することもできる。例えばMnF₂ (ルチル構造) に加速したAl飛翔体を衝突させ10GPaの圧力で衝撃圧縮回収を行った実験では、高圧準安定相 (α PbO₂構造) が回収された。このことから、10ナノ秒程度の短時間に高圧相転移がおこることから、マルテンスティクな変位による速い相転移が起こっているものと考えられ、相転移の経路として高圧では中間状態にホタル石構造に転移しているものと推察された。

3. 衝撃圧縮下のナノ秒間分解ラマン分光

衝撃圧縮下における物質の振る舞いを解明するためには、回収物の解析からその過程を推察するだけではなく、衝撃圧縮下の状態を直接測定することが必要である。ここでは、ナノ秒の時間分解ラマン分光法を用いた衝撃圧縮下の分光測定について示す。

(1) テフロンTMの構造相転移¹⁾

衝撃圧縮に用いるレーザー光はYAGレーザー（パルス幅10ns）の基本波で、ラマン分光測定にはYAGレーザーの2

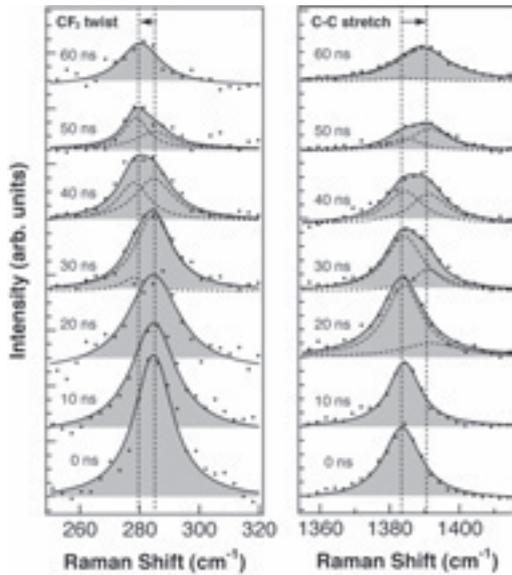


図1 衝撃圧縮下のテフロンTMの時間分解ラマンスペクトル

倍波を用いた。衝撃圧縮のためのターゲットにはプラズマ閉じ込め型構成を用いた。

図1にはレーザー衝撃圧縮下(1GPa)におけるテフロンTM (polytetrafluoroethylene) の時間分解ラマンスペクトルを示す。骨格のC-C振動モードは衝撃圧縮下において 8cm^{-1} の高波数シフトすることがわかる。これに対して CF_2 ツイスティングモードの振動は衝撃圧縮下で 8cm^{-1} 低波数シフトを示す。これらのことはテフロンTMの構造が低圧相のらせん構造から高圧力相の平面ジグザグ構造に構造相転移したことに対応する。また時間分解能の10ns以下の時間で構造相転移が起こっていることが分る。

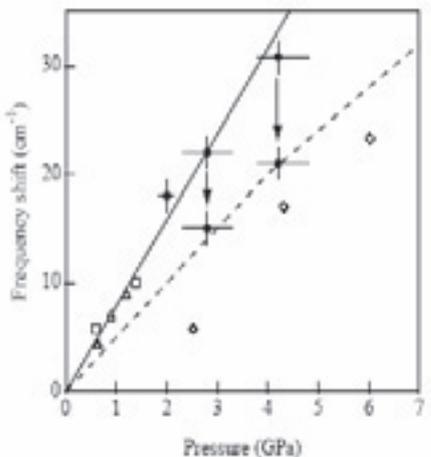


図2 衝撃圧縮下のベンゼンの振動数シフト

(2) ベンゼンの液相-固相転移

衝撃圧縮下の液体ベンゼンの時間分解ラマン分光測定では、衝撃圧力1GPa-4.2GPaの範囲で測定を行った。衝撃圧縮下ではベンゼンのリングブリーディングモードに高波数シフトが観測された²⁾。高波数シフト成分の強度は衝撃波伝播に伴い増加する。2GPa以下の圧力では波数シフト量は遅延時間に対して一定であるのに対して、3GPa以上では時間とともに減少することが観測された。これは液体ベンゼンが高圧力下で液体-固体相転移を起しているものとして説明でき、相転移の特性時間が約5nsと見積もることができた。

4. ピコ秒時間分解X線回折測定

時間分解ラマン分光により、分子および格子振動に関する情報を得ることが出来る。しかしながら、分光測定では、直接的に観測されるのは分極率の変化等の電子状態変化であり、より直接的な構造情報を得るためにはX線回折を用いた構造決定が必要となる。但し、高速の構造変化を時間分解でとらえるためには、超短パルスのX線源を開発する必要がある。われわれは高強度フェムト秒レーザーで作られだされる強光子場を用いて超短パルスX線を発生し、これをもちいることでピコ秒時間分解X線回折測定を行うことを可能とし、研究を進めている。

(1) 強光子場による量子放出とパルスX線発生

$10^{17}\text{W}/\text{cm}^2$ 以上の強度で、フェムト秒レーザー光を金属ターゲットに照射することで、高エネルギー電子・イオンおよびX線の発生を行うことが出来る。以下に発生する高速電子・イオンとX線の特性について述べる。

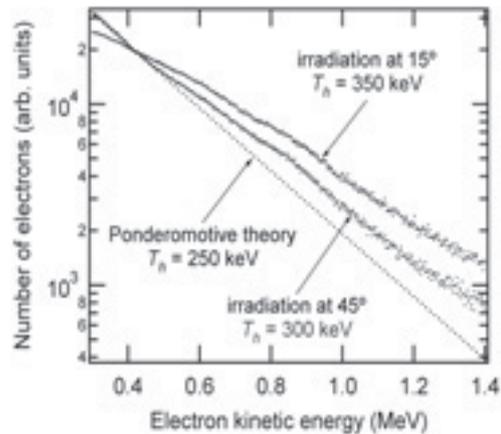


図3 高速電子のエネルギースペクトル

薄膜固体ターゲットに高強度フェムト秒レーザー光を集光照射すると、レーザーの進行方向、即ち薄膜の照射裏面方向に1MeV以上にまで加速された高速電子の放出が観測される。図3はパルス幅43fs、中心波長780nmのレーザー光を厚さ $30\mu\text{m}$ の銅テープターゲットに $2.7 \times 10^{18}\text{W}/\text{cm}^2$ の

レーザー強度で集光照射した際に発生する電子線のエネルギースペクトルを表したものである³⁾。

測定した電子線の方向は薄膜のレーザー照射裏面垂直方向で、エネルギー測定には磁場分離型スペクトロメータを用いている。但し、薄膜に対するレーザー照射は表面垂直方向に15度あるいは45度傾けて照射している。エネルギースペクトルに示されるように1.4MeVまでのエネルギーを持つ高速電子が発生していることが解る。また高速電子の電子温度は15度照射の時に350keV、45度照射の時に300keVと見積もられる。

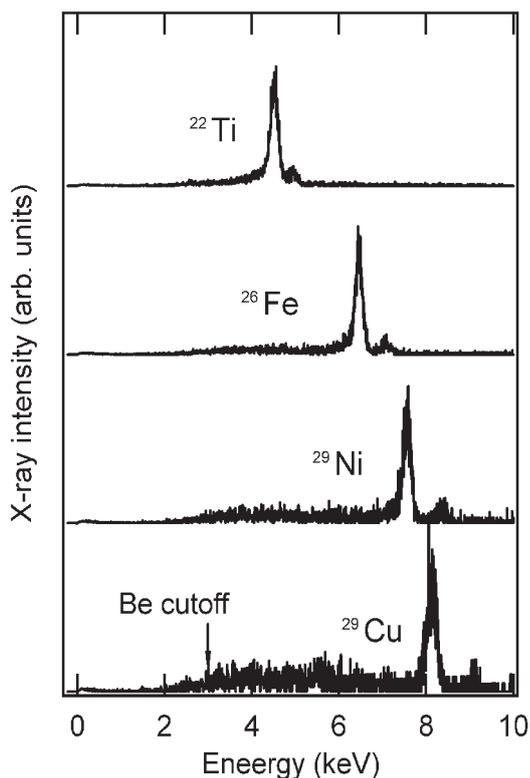


図4 金属ターゲットから発生するX線のエネルギースペクトル

この温度は照射レーザーのポンデラモーティブポテンシャルエネルギーとほぼ等しく、電子加速の基本的なメカニズムはポンデラモーティブ力によるものと考えられる。

ターゲット裏面に磁場分離型スペクトロメータの代わりにトムソンパラボラおよびCR39を設置することで、100keV以上の高エネルギーイオンを検出することが出来る。5 μ mの銅テープに6.8 $\times 10^{18}$ W/cm²のレーザー強度で集光照射した際に、その裏面方向に1.2MeVに達するプロトンの発生が確認された⁴⁾。これは、強光子場により加速された高速電子が銅テープを通過して裏面から放出させることにより形成される電荷分離場により、テープ表面に付着した不純物からプロトンが発生し高エネルギーまで加速されるものとして理解されている。

図4に金属ディスクターゲット上にパワー密度約10¹⁷W/cm²でレーザーを集光照射した際に発生するX線の

エネルギー(2~10keV領域)を直接検出型X線CCDで測定したスペクトルを示す[3-5]。銅ターゲットでは強度の強いCuK α (8.048keV)線とCuK β (8.907keV)線の特徴X線と3keV~7keVに渡る連続成分から構成されている。

連続X線に対して特性X線の強度比は高く、単色化を行わなくてもX線回折に利用できることが解る。同様のことは図4に示したTi,Fe,Ni,Cu,Znに対して共通であり、金属ターゲットを選ぶことによりそれぞれの金属のK殻特性X線に対応したエネルギーのX線を発生することが出来る⁶⁾。またK殻特性X線は等方的に放射されており、レーザー集光点から100mm離れた位置においてX線フォトダイオード(XPD)によって求められるCuK α 線の光子数は5.2 $\times 10^5$ photons/pulse/mm²(バンド幅0.3%以下)であった。

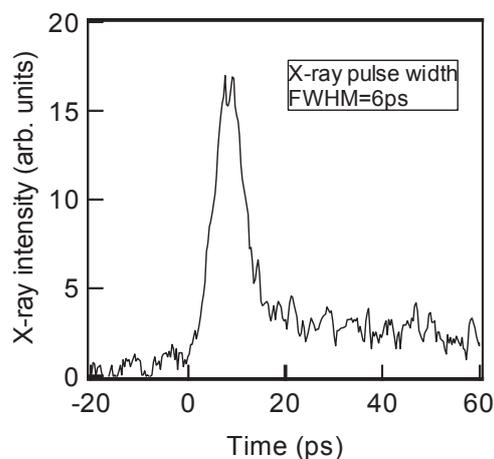


図5 銅から発生したX線のパルス幅測定

この銅ターゲットから発生したX線のパルス幅をX線ストリークカメラで測定した結果(図5)からパルス幅は約6psであることが示された。以上のことから発生する硬X線パルスは、現在の大型放射光施設で得られるX線パルス(100ps程度のパルス幅)と比べて、短パルスでありしかもパルス当たりの光子数が100倍程度多い高輝度の短パルスX線を発生出来る。

(2) 衝撃圧縮下のシリコン結晶のピコ秒時間分解X線回折

強光子場により発生したパルスX線を用いることで、超高速の時間分解X線回折測定を行うことが出来る。我々のグループではレーザー照射により誘起されるシリコン結晶中の衝撃波伝播過程をピコ秒時間分解X線回折により直接観測した。[6-8]時間分解にはポンプ・プローブ法を用いた。これはレーザー分光法では一般的に用いられる方法で、ひとつのレーザー光をビームスプリッターにより二つに分け、一方のレーザー光を現象(分子の光解離など)の励起光として試料に照射し、もう一方をプローブ光として任意の時間だけ遅らせて試料に照射し現象をスナップショットとして観測する方法である。このときの遅延時間を少しずつ変えて

測定したスナップショットを時系列に並べることで現象の時間変化を測定することが出来る。

遅延時間は、試料までのポンプ光とプローブ光との光路の長さを変えることにより制御できる。光速は $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ であるから、光路長が $300 \mu\text{m}$ 違うと光の到達時間は1ピコ秒違うこととなる。1 μm の距離を制御できれば約3fsの時間分解が出来ることになり、ストリークカメラ等の電氣的な遅延に比べ遙かに高い時間分解能を実現できる。時間分解は光路長の調整で行うため検出器に時間分解能は要求されない。また、ポンプ光とプローブ光はもともと同一レーザー光であるから完全に同期しているという特徴を持つ。時間分解X線回折の場合はプローブ光はレーザープラズマによる超短パルス硬X線を用いる。

この実験では鉄ターゲットを用い、パルス幅が10ps以下のFeK α 線をプローブに用いた。ポンプ光はT³レーザーシステムにおいてパルス圧縮前の300psパルス幅のレーザー光を用いた。パルスX線はBe窓を通して真空チャンバーの外に取りだしている。ポンプ光はレンズを用いてSi(111)サンプル上に直径約4mmに集光される、パルスX線をその中央部に照射しX線回折を行う。回折されたX線はX線リアイメージセンサを用いて検出した。X線光源からSi(111)サンプルまでの距離は約220mm、サンプルからX線検出器までの距離は約170mmである。

図6に1.4J/cm²の強度で300psのレーザー光を照射したSi(111)からのX線回折を60psの時間ステップで測定した結果を示した。照射前のサンプルSi(111)では36度近傍に2本の回折ラインが観測され、FeK α_1 , K α_2 の特性X線の回折が分離良く測定されている。X線回折像は600ショットの積算で取得したものである。パルスX線は10Hzで発生されているので測定時間は60秒である⁷⁾。レーザー照射を行うと、元のピーク強度が減少し高角度側にシフトした成分が現れてくる。このシフト量は180psのところまで最大であり、レーザー照射終了後に対応する300ps以降ではシフト量が徐々に減少している。その後約1nsでは元のピークに対して低角度側に回折が現れる。X線回折は対称ブラッグ反射の条件で行っているため、ピークの高角度シフトは結晶格子が縮んでいることに対応し、レーザー照射によりシリコン結晶内部に衝撃圧縮状態が発生していることが解る。また、レーザー照射後によるピークシフトの回復は発生した衝撃波が内部に伝播し、表面近傍の圧縮状態が緩和されていくことに対応している。最大格子圧縮はレーザー照射後約180psでその圧縮率は1.05%であり、発生している圧力は約2.15Gpaに対応し衝撃圧力は弾性領域にあることが解る。結晶内部において格子圧縮率の変化が急峻に変化していることからレーザー照射誘起による衝撃圧縮が起こっていることが解った。

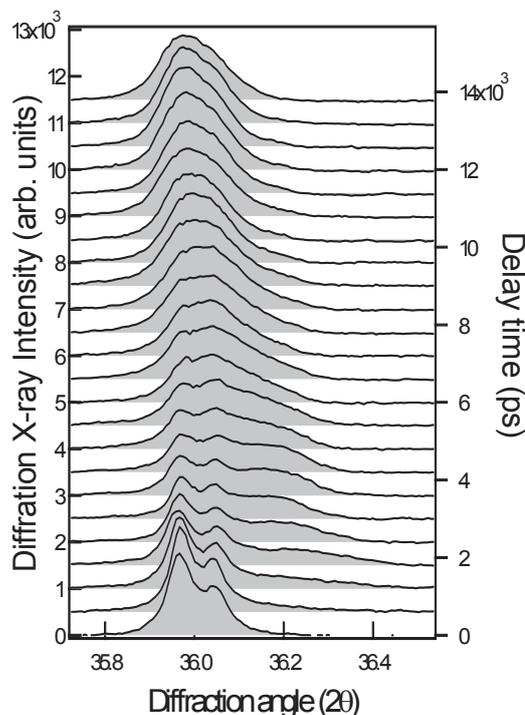


図6 レーザー衝撃圧縮下におけるSi(111)のピコ秒時間分解X線回折

Ge(111)を試料としても同様の実験を行った。この場合には1J/cm²のエネルギーで単発で300psのレーザー光を集光照射することで、Si同様のレーザー衝撃圧縮による格子圧縮を観測することができた⁸⁾。このとき格子圧縮率は約4%であり圧力にした7.2GPaに対応した。この値は弾塑性転移圧力を超えたものであるが、X線回折の結果からは弾性的な振る舞いが観測された。このことは、弾塑性転移に必要な時間は300psのレーザー照射で発生する衝撃圧縮保持時間(約30ps)よりも長いことを示している。

5. おわりに

高強度パルスレーザーを集光照射することで数GPaの衝撃超高压力を発生することができ、衝撃回収を行うことが出来るようになった。また、時間分解ラマン分光測定と時間分解X線回折を用いることにより、衝撃圧縮下の振動状態および結晶構造を直接的に計測できるようになった。現時点では、高压相転移に関する速度論的な情報が得られている。今後この方法を用いた研究を進めることにより相転移の中間状態の直接計測によるダイナミクスの解明を目指して研究を進めていく。

謝辞

ここに示した結果は、セラミックス解析部門近藤建一教授、弘中陽一郎助手との共同研究の結果である。本研究の一部は戦略的基礎研究推進事業(CREST)および科学研究費補助金(A、特定領域研究)の援助を受けて行われた。

参考文献

- 1) H. Nagao, A. Matsuda, K.G. Nakamura, and K. Kondo: Nanosecond time-resolved Raman spectroscopy on phase transition of polytetrafluoroethylene under laser-driven shock compression, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 249 (2003).
- 2) A. Matsuda, K.G. Nakamura, and K. Kondo: Time-resolved Raman spectroscopy of benzene and cyclohexane under laser-driven shock compression, *Phys. Rev. B* **65**, 174116 (2002).
- 3) Y. Oishi, T. Nayuki, K. Nemoto, Y. Okano, Y. Hironaka, K.G. Nakamura, and K. Kondo: Production of relativistic electrons by irradiation of 43-fs laser pulses on copper film, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1234 (2001).
- 4) T. Fujii, Y. Oishi, T. Nayuki, Y. Takizawa, K. Nemoto, T. Kayoiji, K. Horioka, Y. Okano, Y. Hironaka, K. G. Nakamura, and K. Kondo: MeV-order Proton and carbon ion acceleration by irradiation of 60-fs-TW-laser pulses on thin copper tape, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1524 (2003).
- 5) Y. Fujimoto, Y. Hironaka, K.G. Nakamura, M. Yoshida, M. Ohtani, H. Tsunemi, and K. Kondo: Spectroscopy of hard x-rays (2-15 keV) generated by focusing femtosecond laser on metal targets, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 6754 (1999).
- 6) M. Yoshida, Y. Fujimoto, Y. Hironaka, K.G. Nakamura, K. Kondo, M. Ohtani, and H. Tunemi: Generation of picosecond x-rays by tera-watt laser focusing on a copper target, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2393 (1998).
- 7) Y. Hironaka, A. Yazaki, F. Saito, K.G. Nakamura, H. Takenaka, M. Yoshida, and K. Kondo: Evolving shock-wave profiles measured in a silicon crystal by picosecond time-resolved x-ray diffraction, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1967 (2000).
- 8) K. G. Nakamura, Y. Okano, H. Kishimura, Y. Hironaka, and K. Kondo: Picosecond time-resolved X-ray diffraction of laser shocked germanium crystal over Hugoniot elastic limit, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 5477 (2004)

パッシブ制振構造の包括的設計法

Comprehensive Methodology for Passive Control Design

笠井和彦
Kazuhiko Kasai

建築物理研究センター・教授

Passive control scheme has established its status as a viable means to enhance seismic performance of buildings. In this scheme, the damper connected to the structural frame dissipates the seismic input energy, thereby reducing the kinetic energy and vibration of the building. This paper briefly explains mechanisms of dampers and frames, as well as comprehensive design methodology for various types of passively controlled buildings.

Key Words : *Passive Control, Dampers, Frames, Energy Dissipation, Vibration Damping*

1. はじめに

建物や内容物の損傷制御を可能にするパッシブ制振構造¹⁾⁻⁴⁾への社会的な期待が高まり、実施例が急速に増えている。我国におけるパッシブ制振の適用は、高層建築はもとより、最近では戸建住宅も含む中低層建築、大空間構造⁵⁾にまで広がり、その建設実績は米国をはるかに凌ぐ世界最大の規模である。

制振部材と構造形式の種別の組み合わせは既に数多く^{3), 4)}、今後も性能面、経済面、意匠面における改良をめざし、多種多様な制振構造が創出されていくであろう。このような状況において、異種の制振部材・構造の効果をできるだけ共通な概念で包括的に理解・評価することが、今後の制振技術の発展にとって重要と思われる。

そこで本論では、筆者がこれまで行ってきた制振の研究の中から、特に実用に供されているオイル・粘性・粘弾性・鋼材ダンパーの4種の異なる制振部材⁶⁾⁻⁹⁾の機構、力学的特性に関して述べるとともに、建物に剛性と粘性を付加して応答制御を行う面では同じであるという観点から、それらの制振効果を共通に「性能曲線」¹⁰⁾⁻¹³⁾で表して説明する。

2. 建物制振の原理

ダンパーの設置による応答低減効果は、ダンパーが付加する剛性によるシステムの短周期化、そして粘性によるエネルギー吸収つまり減衰の増加によると言うことができる

¹⁰⁾⁻¹³⁾。これらは、いずれも地震応答スペクトルを用いて、図1で表される。ただし、 S_d 、 S_{pv} 、 S_{pa} = 変位、擬似速度、擬似加速度スペクトルであり、各スペクトルは、任意の固有周期 T と減衰定数 h において、 $S_{pv} = (2\pi/T)S_d$ 、 $S_{pa} = (2\pi/T)^2 S_d$ の関係をもつ。

ここで、 T はダンパー接続前の主架構(フレーム)のみの状態(非制振構造)の固有周期 T から、接続後の制振構造の等価周期 T_{eq} へと変わり、 h も初期減衰定数 h_0 から等価減衰定数 h_{eq} まで変化する。

図1は中周期以上の構造物で設計時によく仮定される擬似速度スペクトル S_{pv} が一定の場合を示しており、短周期化により変位は減少、加速度は上昇し(効果①)、さらに減衰の増加により変位、速度、加速度が減少するため(効果②)、変位・加速度ともに低減される¹⁰⁾⁻¹³⁾。勿論、固有周期と減衰定数がどれだけ変化するかで、効果①、②それぞれの割合は様々である。

このように、制振部材が付加する剛性・粘性から制振構造の等価周期・等価減衰定数を評価すれば、上記のスペクトル曲線を用いて最大応答の予測が行える。ちなみに、初期減衰定数 h_0 から等価減衰定数 h_{eq} まで変化した場合のスペクトル曲線の低下する(図1)割合は、以下の減衰効果係数 D_h で予測できる¹⁰⁾⁻¹⁴⁾。

$$D_h = \sqrt{\frac{1+25h_0}{1+25h_{eq}}} \quad (\text{実地震 31 波平均}) \quad (1)$$

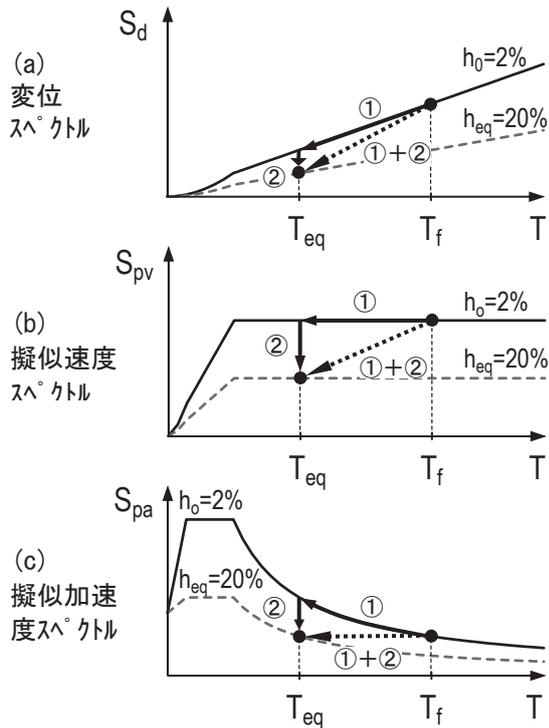


図1 等価周期 T_{eq} 、等価減衰定数 h_{eq} による変位・擬似速度・擬似加速度応答の制御 (T_f =ダンパー無しの場合の固有周期, h_0 =初期減衰定数)

式(1)は、実地震波の平均的な低減率を高精度で表す¹⁴⁾。図1は $h_0=0.02$, $h_{eq}=0.20$ の場合であり、低減の割合 D_h がちょうど0.5となる。

一方、模擬地震波の場合、式(1)よりも低減が著しく、例えば日本建築センター模擬地震波¹⁵⁾ BCJ-L2は、上記の場合で約0.4となる。式(1)の25を75に代えれば、BCJ-L2波の減衰効果は精度良く予測できる¹⁴⁾。

一般に、模擬地震波を用いた時刻歴・スペクトル解析では、上述のように減衰による応答低減が実地震波に比べ顕著な場合が多い¹⁴⁾。模擬地震波を作成・使用する際には、この点に十分な注意を払うべきである。

3. 制振部材と主架構

現状における制振部材は、図2のように粘性、オイル、粘弾性、鋼材ダンパーの4種に大別できる^{3), 4)}。

粘性ダンパー^{4), 6)}は、高分子化合物のもつせん断抵抗力を利用する面型あるいは箱型、流動抵抗を利用する筒型の形状をもつ。オイルダンパー^{4), 7)}は、オイルの管路流れの絞り抵抗で生じる内圧を減衰力に利用するものであり、筒型の形状をもつ。粘弾性ダンパー^{4), 8)}は、高分子化合物を積層ゴムのように鋼板の間に挟み込み、そのせん断抵抗力を利用する。形状は、面型、筒型が典型であるが、他も作成できる自由度がある。鋼材ダンパー^{4), 9)}は、十字、矩形、円筒型、H型などの断面をもつ長い鋼材の軸方向塑性引

つ張り・圧縮抵抗力を利用する筒型形状、またはパネルのせん断塑性抵抗力を利用する面型形状をもつ。また、金属どうしや金属とブレイキ材¹⁶⁾の接触による摩擦抵抗力を利用したものも似た荷重・変形関係をもつため、同種として考慮する。

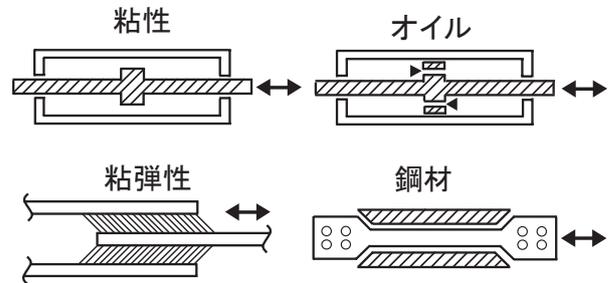


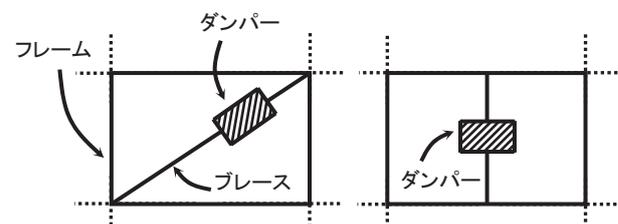
図2 四種の制振部材

制振部材は主架構(フレーム)と一体となって機能することでその効果が発揮される。地震や風が注入する運動エネルギーを、主架構から制振部材へと効率良く伝えること、そして制振部材が早期破壊せず大量のエネルギーを吸収することが要求される。

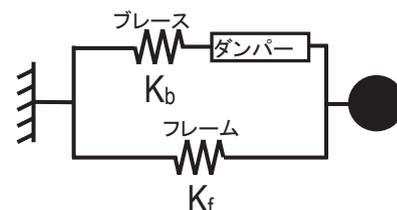
主架構の例として図3(a)左にブレース型⁴⁾を示す。これは、主架構の上層と下層を制振部材で直結するため、建物の層間変形を制振部材にほぼそのまま伝えることができ、エネルギー吸収効率の面で優れる。

図3(a)右に間柱型^{4), 17), 18)}を示す。層間変形を梁・柱などの曲げを通じて制振部材に伝えるため、これらの変形により制振部材の変形が比較的少なくなる。よって効率面では劣るが、建築計画で開口部を確保できる利点から、よく好まれている。

これら2種の主架構形式と同様な性状を示すものは既に



(a) 制振構造の例



(b) 一質点系による表現

図3 制振のメカニズムと一質点系モデル

数多くあり、総じて直接接合型、間接接合型と呼ぶ。また、図3(b)に示すように、これら異なる形式に対し、共通に一質点系モデルを用いて制振のメカニズムを簡潔に表すことができる。このモデルは、多質点制振構造の挙動の推測や制振部材・取付け部材・主架構のバランスを決める設計に有用であり、制振部材と取付け部材の直列体、およびそれに並列に繋がる主架構における内部力や変形の伝達を表している^{4), 10)-13)}。

なお、モデルの「ブレース」は、取付け部材を総称している。直接接合型(図3(a)左)に対してはブレースそのものの水平変形を表すが、間接接合型(図3(a)右)に対しては、モーメントとせん断力によりダンパー力を伝達する間柱・梁・柱部材全ての曲げ・せん断変形^{17), 18)}を表す。これ以後、取付け部材の剛性を K_b 、主架構の剛性を K_r とする(図3(b))。

4. ダンパー・取付け部材の直列体

図3(b)から分かるように、制振効果は主架構に並列につながる「付加系 (added component)」の特性に影響される。付加系はダンパーと取付け部材の直列体である。図4に、鋼材、オイル、粘弾性、粘性ダンパーそれぞれを用いた場合の付加系の特徴を示す。

鋼材ダンパー^{4), 9)}では、履歴がほぼ変形に依存することが、他のダンパーと異なる。歪硬化を無視すれば、ダンパーは剛塑性バネと弾性バネで表されるが(図4)、歪硬化が顕著な鋼材もある。また、低降伏点鋼は速度にも依存し、高歪速度で履歴が丸みをおび、反力も上昇する⁴⁾。

粘弾性ダンパー^{4), 8)}は、粘性 C_d のダッシュポットと剛性 K_d のバネの並列 (Kelvin体) で表され(図4)、上記2ダンパーと異なり、取付け部材の剛性 K_b のみで直列バネを定義する。 C_d と K_d が振動数 ω や温度に依存し¹⁹⁾⁻²¹⁾、力が変形にほぼ比例するという線形型であるが、材料によっては変形増加と共に軟化するダンパーもある^{4), 22)}。

オイルダンパー^{4), 7)}は、粘性係数 C_d のダッシュポット、剛性 K_d の弾性バネの直列 (Maxwell体) で表される(図4)。また、取付け部材バネ K_b がさらに直列につながるので、2つの弾性バネ K_d 、 K_b をまとめて等価支持材 K_b^* とする(図4)。ダッシュポットは力が速度に比例する線形型である、 C_d が二段階に変化し、ある速度以上でリリーフ機構が作動し、 C_d が非常に小となる。

粘性ダンパー^{4), 6)}で、特に流動抵抗を利用する筒型もMaxwell体で表されるため、2種弾性バネをまとめて等価支持材 K_b^* とする(図4)。ダッシュポットは力が速度指数乗に比例する非線形型であるところがオイルダンパーと異なり、 C_d は力を速度指数乗で割った単位をもつ²³⁾。

以上の4種ダンパー共通に、エネルギー吸収部の変形を u_d 、付加系の変形を u_a とする。図4より u_d はシステムの変位 u と等しい。

5. 履歴特性および貯蔵剛性と損失剛性

図5は、一質点系モデル(図3(b))に様々な振幅の正弦波変形を与えた場合のエネルギー吸収部、付加系、制振構造(システム)の履歴曲線を表す。ここで、全履歴曲線に共通に、最大変形時・ゼロ変形時の点をそれぞれ黒丸と白

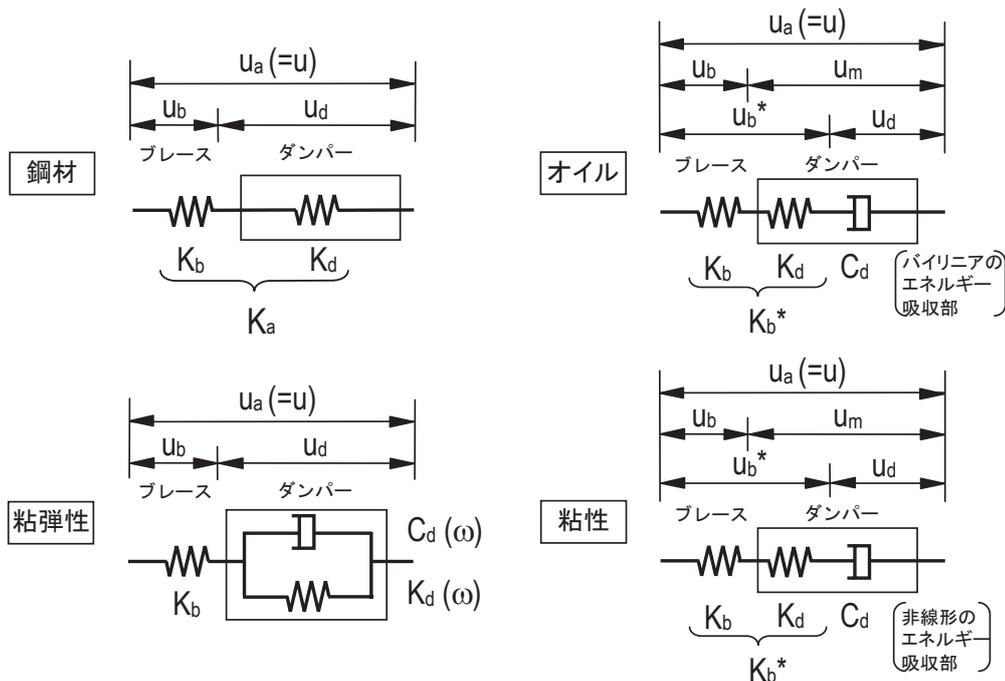


図4 ダンパーと取付け部材の直列体(付加系)

丸で示す。グラフ上でそれぞれの位置が高いほど、等価な剛性が大きいこと、そしてエネルギー吸収量が大きいことを意味する。

図5上段は、4種ダンパーのエネルギー吸収部の履歴曲線を示す。粘性ダンパーでは、指数0.4のダッシュポット(4章)の履歴を示しており、線形ダッシュポットに比べ、低速度でも反力が高いが、高速度で反力増大が抑えられる。オイルダンパーでも、ある速度(変形)以上ではリリーフ機構により反力が抑えられている。粘弾性ダンパーの場合、エネルギー吸収部すなわちKelvin体の履歴は楕円であり、前述の2ダンパーと対比して、傾きつまり等価な剛性をもち(図中黒丸)、その度合いが振幅に関わらず一定という線形挙動を示す。鋼材ダンパーでは、降伏後に反力増加が抑えられる。降伏前でエネルギー吸収量がゼロである(図中白丸)ことが、他のダンパーと異なる。

図5中段は、付加系における履歴曲線を示している。4種制振部材に共通し、柔らかい等価支持材(4章)または等価支持材の場合その変形が大きいため、エネルギー吸収部の変形量が減り、履歴が細めとなる。また、等価支持材は力が大きくなるに従い変形するため、エネルギー吸収部に剛性をもたない粘性・オイルダンパーでも、直列結合した付加系としてみれば、等価な剛性(図中黒丸)が生じることになる。逆に、粘弾性・鋼材ダンパーの場合は、エネルギー吸収部に比べ付加系の等価な剛性が低くなる(図中黒丸)。

図5下段は、付加系の力に主架構弾性剛性 K_r による力を足して求めたシステム全体の履歴曲線である。システム

全体としての1サイクルあたりのエネルギー吸収量は、付加系、ダンパーと同一で、履歴が囲む面積で表される。また、システムの等価な剛性は、付加系の等価な剛性と主架構の弾性剛性 K_r との和となる(図中黒丸)。

なお、図5で示した黒丸と白丸は、エネルギー吸収部、付加系、システムの動的特性を簡易に評価するために重要である。与えられた最大変形に対し、これらの高さつまり荷重が分かれば、等価な剛性やエネルギー吸収量を簡易に評価することができる。

その算定を行うために有効な貯蔵剛性と損失剛性を以下に定義する^{10), 11), 19), 23)}。

$$\text{貯蔵剛性} = \text{最大変形時の力} / \text{最大変形} \quad (2a)$$

$$\text{損失剛性} = \text{ゼロ変形時の力} / \text{最大変形} \quad (2b)$$

式(2)と図5上段から、オイルダンパー・粘性ダンパーのエネルギー吸収部では、貯蔵剛性はゼロであり、損失剛性のみでその動的特性が表される。一方において、粘弾性ダンパー・鋼材ダンパーのエネルギー吸収部では両剛性が存在する。また、粘弾性ダンパー以外、これらの剛性が最大変形に依存することも図から理解できる。このように、エネルギー吸収部の貯蔵・損失剛性は、ダンパーの種別により異なる表現となる。

以上、各エネルギー吸収部の特徴をふまえながら、様々なダンパーを用いた制振構造それぞれにつき、エネルギー吸収部、付加系、システムの貯蔵・損失剛性および最大変形を表現できれば、それらの値を求めた後、図5に示した黒

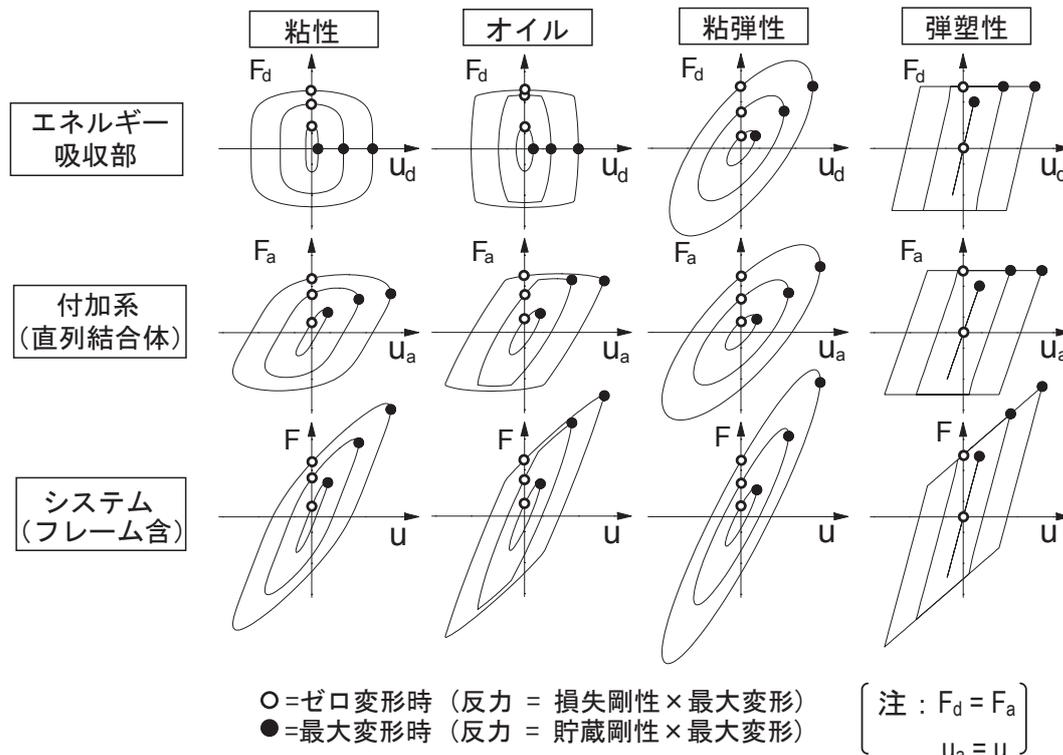


図5 各種ダンパーを用いた制振構造におけるエネルギー吸収部、直列体、システムの定常応答

丸と白丸に対応する力の値が式(2)から求められ、さらに、履歴曲線の形状をふまえ、制振評価・設計に必要なパラメータ値全てを求めることができる。

6. 制振性能曲線

上述のごとく制振部材のエネルギー吸収のメカニズムや履歴形状はそれぞれ異なるが、建物に剛性と粘性を付加する点では共通であり、その程度を貯蔵・損失剛性で表すことができる。5章に述べたように、ダンパーの貯蔵・損失剛性が評価されれば、結局システムの貯蔵・損失剛性が求まり、ひいては等価な固有周期と減衰定数が得られる。さらに、この結果と地震応答スペクトル(2章)を併用すれば、地震入力に対する最大応答が、時刻歴解析無しで簡便に予測できる。

また、よく設計で仮定するように、例えばスペクトルが周期に対し陽な関数で与えられる(2章)と、制振構造の最大応答がダンパーの貯蔵・損失剛性の連続関数で表す

ことができ、それをプロットすることで、様々なダンパーの大きさと制振構造の応答低減効果の関係が明らかになる。

この例として、擬似速度応答スペクトルが周期に対し一定の場合(2章)の1質点制振構造(図3(b))の応答低減効果を図6に示す^{4), 10-13), 24)-27)}。横軸に変位の低減率、縦軸にせん断力の低減率をとり、制振部材無し弾性主架構(減衰定数2%)の応答を基準値(1, 1)とした「性能曲線」を表している。これらは、制振構造の最大応答を構成要素のパラメータ数種類の連続関数で表した結果であり、例として各制振部材につき1または2パラメータを固定している。

粘性、オイルダンパーの場合、損失剛性比 K_d''/K_f と取付部材剛性比 K_b/K_f (または K_b^*/K_f)の2特性値が与えられると、性能曲線から応答低減率が簡便に求まる(オイルダンパーではリリース前の損失剛性比 K_{d1}''/K_f を用いている)。なお、2パラメータの選択肢はこの他にも幾つかある。鋼材ダンパーにも同じ2パラメータを用いてよいが、代わりにシス

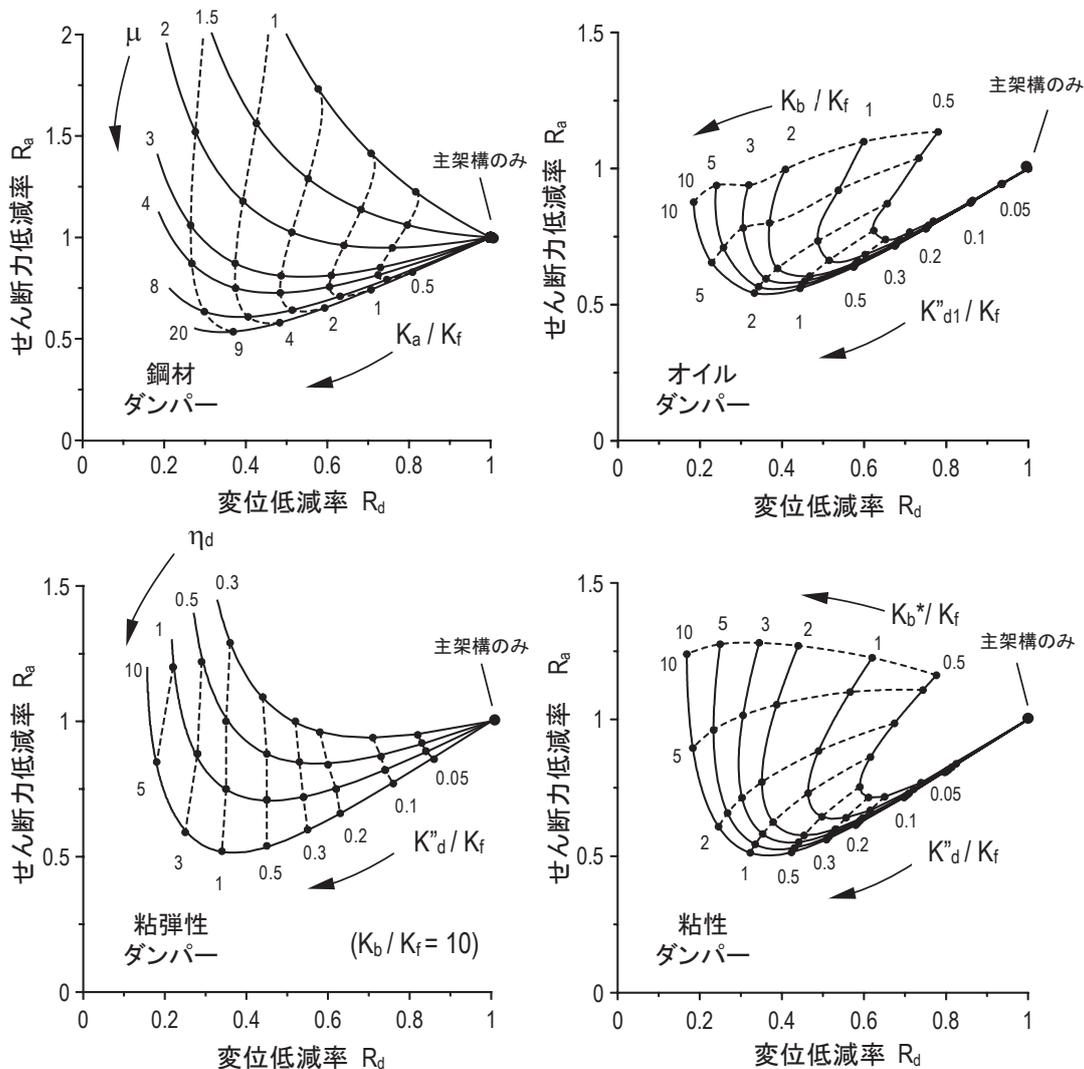


図6 各種ダンパーを用いた制振構造における応答低減率(実地震波における減衰効果係数の式(1)を用いた場合)

テム全体の塑性率 μ と付加系弾性剛性比 K_d/K_f (図4) という、馴染みのものを用いている (図6)。粘弾性ダンパーの場合は、 K_d/K_f 以外にもダンパー損失係数 η_d の変化も考慮する必要があるため、これら2パラメータを用い、 K_d/K_f を固定している。

図6により応答低減について注釈する。ダンパー量を多くする、つまり K_d/K_f (または K_a/K_f) を増すと、制振構造のせん断力と変位が低減する。しかし、以後は変位があまり減少せず、せん断力が急上昇することに注意する。また、取付部材剛性比 K_b/K_f (または K_b^*/K_f) の増加に伴い確実に応答が低減するが、10以上だとあまり変化しない。また、3以下では、ダンパー量を増しても制振性能はあまり向上しない。

さらに、主架構剛性 K_f が大だと、制振部材無しでも変位は小だが、より低減したい場合は大容量の制振部材が必要となり、よってこれが不可能なこともある。一方、主架構が柔らかいと変位が増すが、それを著しく低減するための制振部材量はさほど多くない。取付け部材においても同様な傾向となる。

以上と各制振部材・構造における制約条件^{4), 12), 13), 20)-22), 27)} や経済性を図6に加味し、現実的な制振性能の幅が把握できるようになる。また、制振構造が従来構造よりも耐震性に優れることを図6が明確に示しており、このような情報に基づき、今後制振への社会的期待が増すことや、性能改良や新制振部材の創製など制振技術のさらなる進展が予想される。

7. おわりに

実用に供されている制振ダンパーを四種に大別し、それぞれの特性を述べるとともに、建物に用いた場合の応答制御効果を制振性能曲線に基づき説明した。制振性能は一質点系モデルにより評価したが、さらに多質点系の評価・設計にも展開できる。詳細は、文献4、10-13、24-27を参照のこと。

ここで示した理論や図表により、構成要素、外乱、応答のつながりを明らかにして制振構造のしくみの理解を促し、かつ簡易な応答予測や設計の手助けをすることができる。また、様々な基本設計の解の一覧を提示することで、性能と経済性の幅広い選択肢を設計者に与えることができるため、近年考慮され始めた性能設計法などにも有用であると考えられる。

本内容は、筆者らによる様々な装置・架構形式をもつ制振構造を包括的に捉える一連の研究 (文献例参照) や、建築物物理研究センター主催による「パッシブ制振構造シンポジウム2000, 2001, 2002」¹⁾ で公開された知見、そして社団法人日本免震構造協会の応答制御部会による制振構造マニュアル^{3), 4)} 作成の努力に基づいている。

参考文献

- 1) パッシブ制振構造シンポジウム論文集 2000~2003: 東京工業大学建築物物理研究センター, 2000. 3, 2001. 12, 2002. 12
- 2) 応答制御設計法: 日本建築構造技術者協会 (JSCA), 彰国社, 2000. 11
- 3) 笠井和彦, 木林長仁: 制振構造マニュアルの作成方針と現状報告; 2001 東京工業大学パッシブ制振構造シンポジウム論文集, 23-32, 2001. 12
- 4) パッシブ制振構造設計・施工マニュアル: (社) 日本免震構造協会, 2003. 10
- 5) 笠井和彦, 元結正次郎, 大木洋司: 水平地震動を受ける空間構造への粘弾性ダンパーの適用と応答性状に関する一考察; 日本建築学会構造系論文集, [561], 125-135, 2002
- 6) 川口澄夫ほか6名: 粘性ダンパーの性能及び品質管理, 2001 東京工業大学パッシブ制振構造シンポジウム論文集, 2001. 12
- 7) 露木保男ほか3名: オイルダンパーの性能および品質管理, 2001 東京工業大学パッシブ制振構造シンポジウム論文集, 2001. 12
- 8) 石川和久ほか5名: 粘弾性ダンパーの性能および品質管理, 2001 東京工業大学パッシブ制振構造シンポジウム論文集, 2001. 12
- 9) 中田安洋ほか3名: 鋼材ダンパーの性能と品質管理, 2001 東京工業大学パッシブ制振構造シンポジウム論文集, 2001. 12
- 10) Kasai, K., Fu, Y. M., Watanabe, A., "Passive Control Systems for Seismic Damage Mitigation", *J. of Structural Engineering*, ASCE, Vol. 124, No. 5, pp. 501-512, 1998.
- 11) Fu, Y. and Kasai, K.: Comparative Study of Frames Using Supplemental Viscoelastic and Viscous Dampers, *Journal of Structural Engineering*, ASCE 122 [10], 513-522 (1998)
- 12) 笠井和彦, 渡辺厚: 制振構造の性能, 日本建築学会大会パネルディスカッション資料「耐震設計における性能評価—耐震・免震・制震(振)構造の比較」, pp. 19-37, 1997. 9
- 13) 笠井和彦, “シンポジウム主旨及び制振性能に関する私見”, 2000 東京工業大学パッシブ制振構造シンポジウム論文集, pp. 61-76. 2000. 3
- 14) 笠井和彦, 伊藤浩資, 渡辺厚: 等価線形手法による一質点弾塑性構造の最大応答予測法; 日本建築学会構造系論文集, 第 571 号, pp. 53-62, 2003. 9
- 15) 日本建築センター: 評定評価をふまえた高層建築物の構造設計実務; 2002. 7
- 16) 笠井和彦, 寺本道彦, 渡邊祐一: 粘弾性体と弾塑性体の直列結合からなるパッシブ制振制振部材の挙動に関する研究; 日本建築学会構造系論文集, [556], 51-58, 2002

- 17) 笠井和彦, 城台顕 : 間柱型粘弾性ダンパーをもつ制振構造の動的特性と挙動およびそれらの簡易評価法に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, 第 558 号, pp. 125-132, 2002. 8
- 18) 笠井和彦, 城台顕, 佐藤大樹: 速度依存型ダンパーをもつ制振構造のせん断棒モデル化について; 2002 東京工業大学パッシブ制振構造シンポジウム論文集, 221-236, 2002. 12
- 19) 笠井和彦, 大熊潔: Kelvin 体による線形粘弾性ダンパー簡易モデル化と精度に関する考察 (その 1), 日本建築学会構造系論文集, 550 号, pp. 71-78, 2001. 12
- 20) 笠井和彦, 寺本道彦, 大熊潔, 所健: 粘弾性体の温度・振動数・振幅依存を考慮した構成則 (その 1), 日本建築学会構造系論文集, 543 号, pp. 77-86, 2001. 5
- 21) 笠井和彦, 所健: 粘弾性体の温度・振動数・振幅依存を考慮した構成則 (その 2), 日本建築学会構造系論文集, 第 561 号, pp. 55-63, 2002. 11
- 22) 笠井和彦, 大木洋司, 雨宮健吾, 木村勝彦: イソブチレン・スチレン系のブロック共重合体からなる粘弾性材料の構成則 (その 1) 日本建築学会構造系論文集, 第 569 号, pp. 47-54, 2003. 7
- 23) 笠井和彦, 鈴木陽, 大原和之: 減衰力が速度の指数乗に比例する粘性ダンパーをもつ制振構造の等価線形化手法, 日本建築学会構造系論文集, 第 574 号, pp. 77-84, 2003. 12
- 24) 笠井和彦: 剛性調節法による粘弾性ダンパー制振構造の設計について; 2002 東京工業大学パッシブ制振構造シンポジウム論文集, 261-272, 2002. 12
- 25) 笠井和彦, 伊藤浩資: 剛性調節法による弾塑性ダンパー制振構造の設計法について; 2002 東京工業大学パッシブ制振構造シンポジウム論文集, 273-282, 2002. 12
- 26) 笠井和彦, 大原和之, 鈴木陽: 非線形粘性ダンパーをもつ制振構造の設計法について; 2002 東京工業大学パッシブ制振構造シンポジウム論文集, 283-290, 2002. 12
- 27) 笠井和彦, 西村忠宗, 大原和之: オイルダンパーをもつ制振構造の等価線形化について; 2002 東京工業大学パッシブ制振構造シンポジウム論文集, 291-300, 2002. 12
- 28) 笠井和彦, 大熊潔: 振動数に依存する制振構造の等価周期・等価減衰定数の評価法とその精度, 日本建築学会構造系論文集, 580 号, pp. 51-59, 2004. 6
- 29) 笠井和彦, 西村忠宗: 減衰力が速度にバイリニア的に比例するオイルダンパーをもつ制振構造の等価線形化手法, 日本建築学会構造系論文集, 583 号, 2004. 9

セメント硬化体の空隙構造の新しい3次元測定手法

New Three-dimensional Observation Technique for Pore Structure in Hardened Cement Paste

田中享二¹、宮内博之²、胡桃澤清文³

Kyoji Tanaka¹, Hiroyuki Miyauchi², Kiyofumi Kurumisawa³

¹建築物理研究センター教授、²同助手、

³元東京工業大学大学院博士課程学生、現北海道大学大学院工学研究科・ポストドクター

Mercury intrusion porosimetry is a widely used technique to determine the pore size distribution in porous materials. However, the technique does not provide information about the shapes and locations of pores. Then, a new technique is developed, in which gallium(Ga) is used as an alternative intrusion liquid because of its property of phase transformation at normal room temperature (melting point:29.8°C). This permits the examination of pores using image analysis. This technique is applied to hardened cement paste. The distribution of solid Ga is observed through an electron probe microanalyzer (EPMA). The developed technique is furthermore improved to obtain a three-dimensional image of pores by stacking up two-dimensional images, and shapes and location of pores in various cement paste are discussed.

Key Words : Pore structure, Three-dimensional pore image, Hardened cement paste, Gallium, Electron Probe Micro Analyzer

1. はじめに

コンクリート内部の空隙構造は、コンクリートの物性、特に透気や透水といった耐久性に係わる物性理解には不可欠の情報である。空隙が連続しているのか、どのようなサイズのものかどのように位置しているかということは、コンクリート内部への気体や液体の、浸透や透過を支配する重要な要因だからである。

一般に空隙量に関しては、水銀圧入法や気体吸着法によって量的な評価が行われている。しかしこれらの測定法では、空隙がどのように分布、存在しているかまでは知ることが出来ない。コンクリート中の物質の透過性を評価するためには、空隙の3次元的情報が必要である。

この測定には3次元観測手法が必要である。現在この方法としてX線CT法があり、セメント硬化体や鉱物に広く適用されているが^{1)~4)}、分解能が低くマイクロレベルの空隙構造を調べることが全くできていない。そのため、セメント硬化体を対象として、そのマイクロレベルでの空隙構造を3次元的に測定するための新たな手法を開発した。

2. 測定方法

(1) 測定原理

常温程度以上の温度で溶融し、それ以下では固体となる物質を、水銀圧入法の原理を利用し、溶融状態で空隙内部に押し込み、その後冷却固化させ、直接EPMA（電子

表1 ガリウムと水銀の性質の比較

物質名	物性	融点 (°C)	表面張力 (dyne/cm)	接触角	比重
ガリウム		29.8	484	130°	6.1
水銀		-38.9	358.2	140°	13.5

線マイクロアナライザー)による面分析により空隙の形態と位置を調べるものである。

(2) 空隙内固定材料としてのガリウムの適用

常温付近での変態の期待できる物質として、ガリウムの適用を検討した。ガリウムは融点が29.8°Cであり、常温領域で固体と液体の相互の変態が可能だからである。また圧力だけの作用でガリウムを空隙内部に押し込むためには、濡れにくいことも必要である。この点も、その性質を表1に示すように、接触角、表面張力ともに大きく非常に濡れにくく、水銀と似た性質をもつことが、この金属を選定した大きな理由のひとつである。

この時予想される液体の圧入される細孔直径と加圧力との関係は、一般に次式で表される。

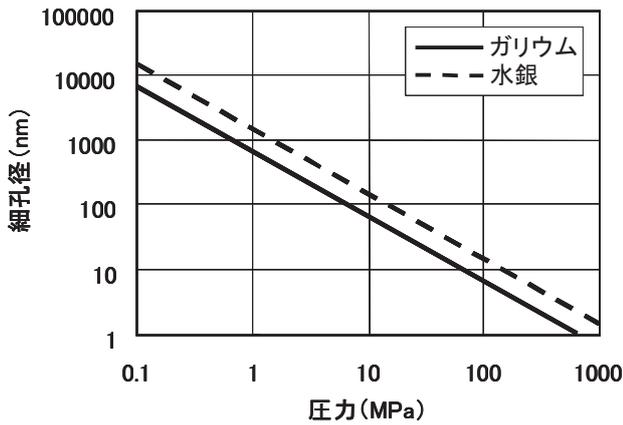


図1 加圧力と圧入できる細孔径の関係

$$D = -4 \gamma \cos \theta / P \quad (1)$$

ここに D : 細孔直径 (nm)
 γ : 液体の表面張力 (dyne/cm)
 θ : 接触角
 P : 圧力 (MPa)

(1)式によりガリウムと水銀について計算し、圧力と圧入される細孔直径との関係を図1に示す。ガリウムでも小さい空隙まで入り込むことが期待される。同じ圧力でガリウムの方が理論上、水銀より小さい細孔まで入り込むのはガリウムの接触角が小さいこと、すなわち水銀より濡れやすい性質のためと考えられる。

(3) 測定方法

ここで開発した方法の特徴は、真空状態にある試料に熔融状態のガリウムを空隙内に圧入して、冷却固化させ、固化状態下のままで試料を取り出す点にある。これをひとつの装置による連続したプロセスで行うことは難しいため、2工程に分けて行った。すなわち最初に真空状態で試料をガリウムで包み込む工程と、それを再度融解させガリウムを空隙内部に圧入して固化させる工程とに分離した。

a) 試料をガリウムで包み込む工程

まず細孔内を完全に空にするために、試料を真空中に置く必要がある。さらにその状態で試料をガリウムで包む必要がある。そのため図2に示す装置を試作した。装置は鋼製の容器であり、下部のヒーターにより容器全体を加熱することができるようになっている。写真1に装置類のセットアップを示す。

作業の手順は次のとおりである。まず5mm角程度の試料を容器内に入れる。この時試料が熔融したガリウムの中央に位置するように直径2mm φ、長さ3mmの棒を立てた。その上に試料を接着剤で仮固定した。その上に1cm³程度のガリウム塊を置き(図3-①)、容器全体を真空度、13Pa程度

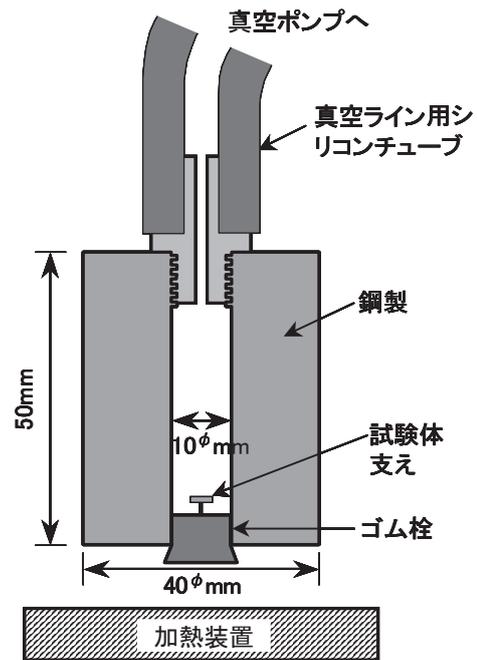


図2 ガリウムによる試料封入装置図

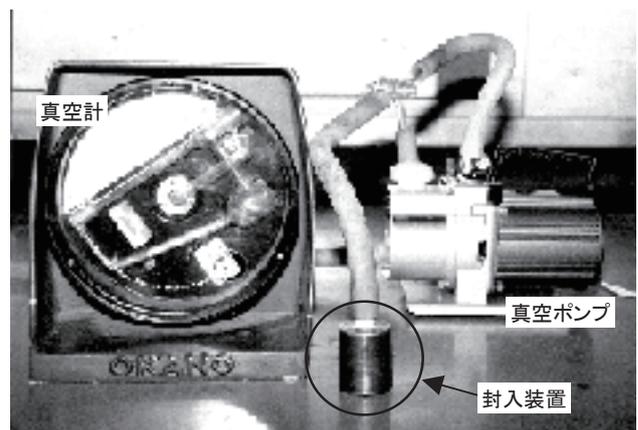


写真1 ガリウムによる封入装置

にまで減圧する。ちなみに通常の水銀圧入法では6.6Paであり、それに比べると真空度は少し弱めである。

次にこれを50℃程度までに加熱し、ガリウム塊を溶解させ試料をガリウムで包み込む(図3-②)。最後にこれを冷却し固化した。(図3-③)。この状態で取り出された試料(図3-④)は、ガリウム内に封入されているため、内部は真空状態が保持された状態にある。

b) 試料にガリウムを圧入する工程

次の工程として、ガリウムで包みこまれた試料をラバークレプス法により、空隙内部にさらにガリウムを圧入した。そのため試作した装置を図4に示す。肉厚約55mmの耐圧容器であり、ステンレス製である。これには加圧するためのピストンが押し込まれるようになっており、300MPaまでの加圧に耐える設計としてある。ガリウム圧入作業の状況を写真2に示す。

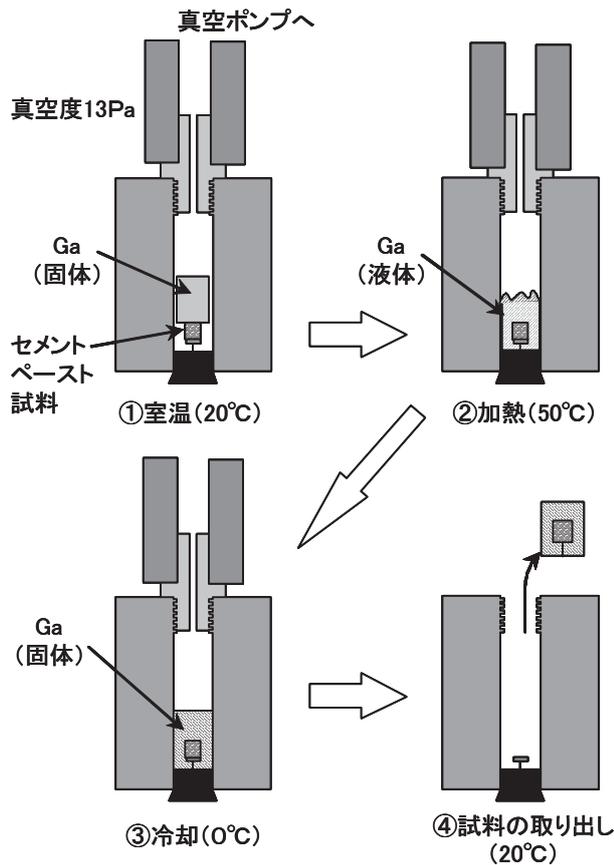


図3 試料をガリウムで包み込む工程の手順

この工程の手順は次のとおりである。ガリウムで包み込んだ試料を、さらに空気を排出した状態でゴム袋(写真3に示す)に入れる。圧力容器内には圧力媒体としてグリセリンが入れられている。(図4-①)。この中に袋ごとの試料を入れ容器全体を加熱する。これにより試料周りのガリウムを再度溶融する。次にラバープレス装置のピストンにより加圧し(図4-②)、周りから溶融ガリウムを試料中の細孔に圧入する。所定の圧力に到達した時点で、試験装置全体を液体窒素で冷却し、装置内のガリウムを再度固化させる。その後減圧し、試料を取り出す。この状態で細孔内に圧入されたガリウムが固相状態で固定されたことになる。

3. セメント硬化体の空隙構造の3次元的測定

(1) 試料

実際のコンクリートの空隙構造を把握するためには、コンクリートを直接測定することが原則であるが、ここでは基本的なセメント硬化体の空隙構造の把握を目的として、試料としてセメントペーストを使用した。セメントは普通ポルトランドセメントを用いた。試験体の作製はセメントに水を加えてから30秒間ミキサーで練り混ぜ、その後へらにより練り返し、さらに3分間ミキサーで練り混ぜた。

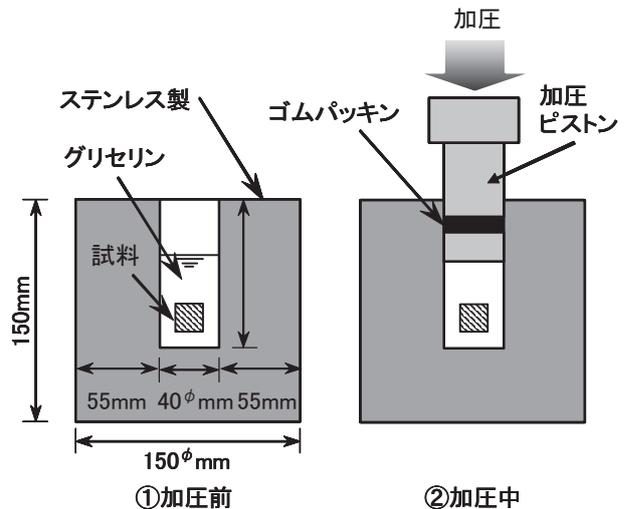


図4 圧入装置(ラバープレス)断面図

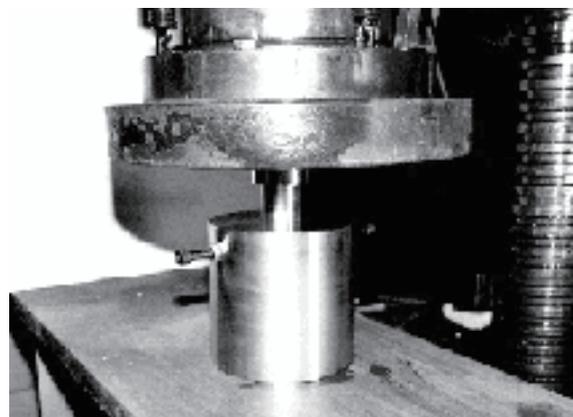
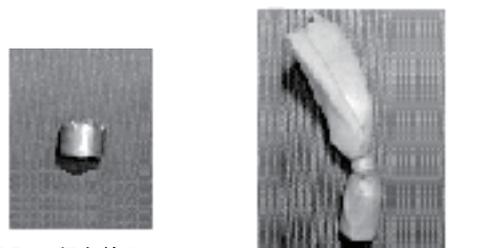


写真2 ラバープレス法によるガリウム圧入工程



封入工程を終えGaで包み込まれた試料
ゴム袋に入れられた試料

写真3 ガリウムで包み込まれた圧入工程前の試料

(2) 位置決め目標としての銅線の埋め込み

試料を研磨しつつ深さ方向に、同じ位置でのEPMA測定を行うためには、そのための目標物が必要である。そこで打ち込みの際に目標物として扁平に加工した銅線をセメントペースト内に埋め込んだ。ペーストは所定の型枠に打ち込んだ後、水分が蒸発しないように24時間静置した。脱型後はさらに所定の材令に達するまで水中で養生を行った。

所定の材令に達した試料はダイヤモンドカッターにより目標物となる銅線を含む約5mm角の立方体を切り出し、アセ

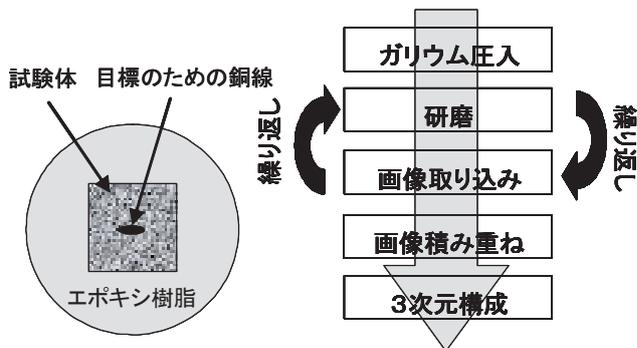


図5 測定箇所

図6 実験の手順

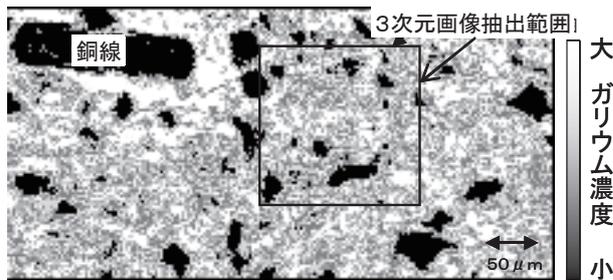


図7 測定範囲と3次元画像抽出範囲

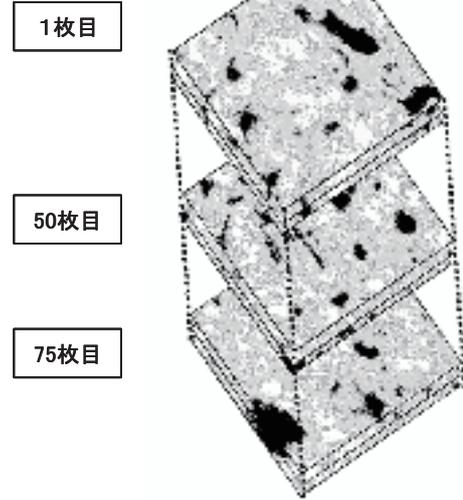


図8 画像の並べ方

トンによって洗浄を行い、試料中の水分を乾燥させるために48時間D-dry法により乾燥を行った。

(3) ガリウム圧入固定過程

前節で述べた一連の方法によりガリウムをセメントペースト内部に圧入して、空隙内部に固定した試料を作成した。

(4) EPMA測定による空隙の2次元観察

EPMA装置で観察するために、試料をエポキシ樹脂に埋め込み、観察面の研磨を行った。研磨は粗い研磨紙から順に細かい研磨紙を使用して行った。測定は目標物である銅線が常に同じ位置に入るように、顕微鏡の位置を調節して行った。今回測定したのは横 $512\mu\text{m}$ 、縦 $256\mu\text{m}$ の範囲である。図5にエポキシ樹脂に埋め込んだ試料の概念図と測定箇所を示す。

(5) 3次元画像の作成方法

3次元画像を作成する手順を図6に示す。ガリウム圧入を行った試料に対して、測定は毎回同程度ずつ研磨を行い、その都度蒸着、測定を繰り返し行った。この時研磨する厚さは $2\mu\text{m}$ 程度を目標とし、EPMA測定前と測定後に試験体の高さ測定を行い、ほぼ同様の厚さになるように研磨を行った。

EPMA測定によって得られた画像は、銅線が同じ位置になるように微調整を行い、厚さ方向に画像を積み重ねた。この時、銅線周囲は空隙が多く存在すると考えられるため、目標銅線から約 $100\mu\text{m}$ 離れた位置からの画像を3次元構成に用いた。

4. 空隙の3次元測定結果

(1) 測定結果

図7に水セメント比60%、材令7日、水中養生の試験体の測定結果を示す。細長く黒い大きな長方形に見える部分が、今回目標物として埋め込んだ銅線である。この画像から3次元化する画像の抽出を行った。

この画像では1つのピクセルの大きさが $1\mu\text{m}$ 角で表されている。この図中ではガリウム濃度が高い画素ほど白に近い値となり、濃度が低い画素ほど黒に近い色を持つ。ガリウム濃度が高い画素ほどそのなかに多くの空隙を持つと考えられる。図8に3次元化するための1枚目から75枚目までの断面画像を積層し全体画像を作成するための概念図を示す。

得られた3次元画像を図9に示す。これは1辺が $150\mu\text{m}$ の2次元断面画像を75枚、高さ方向(1枚の厚さが $2\mu\text{m}$ のため、全体で $150\mu\text{m}$ となる)に合成した図である。ここでは濃度の高い部分は赤で示され、逆に濃度の低い部分は青で示されている。赤い部分には空隙が存在し、青い部分には空隙が存在していない。緑色等の中間色は1画素内にわずかに空隙が含まれていることを示す。

この画像を見ると、ある程度立体的に空隙構造が作り上げられていることが示されている。図10は図9の試料を、斜めに切断した内部断面を示している。赤く示される空隙部分がつながっており、2次元断面と同様な画像が得られており、これらの画像から3次元的な空隙の形態や分布、連続性の検討ができると考えられる。

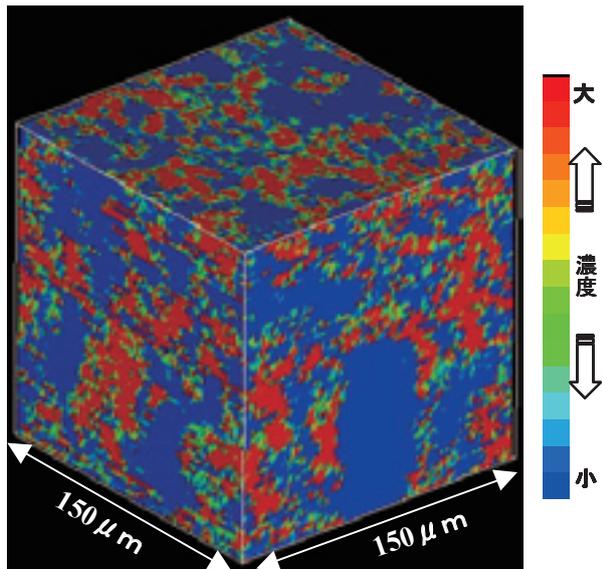


図9 3次元構成画像(水セメント比60%、材令7日)

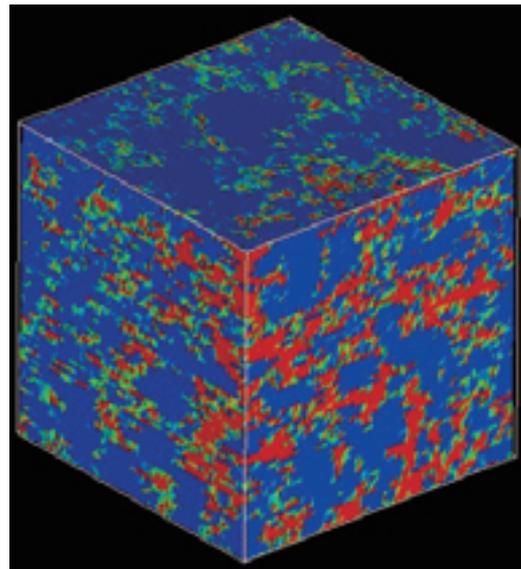


図11 3次元構成画像(水セメント比45%、材令7日)

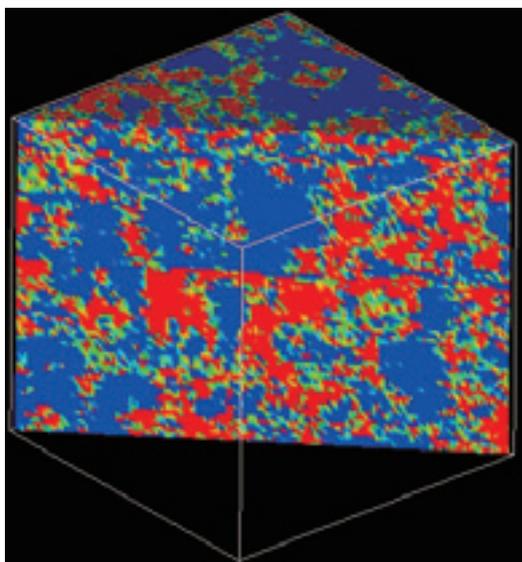


図10 内部画像(水セメント比60%、材令7日)

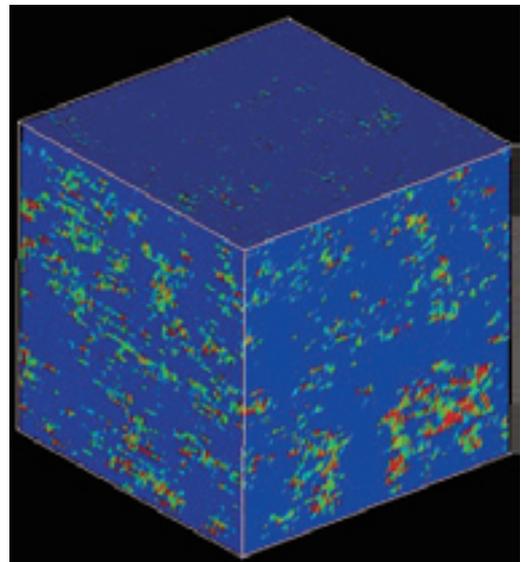


図12 3次元構成画像(水セメント比45%、材令28日)

(2) 各種セメントペーストの空隙の形態と分布

次に水セメント比を45%と低くしたセメントペーストの3次元形状測定を行った。図11は材令7日の結果である。この画像では、水セメント比60%の時に見られた大きな空隙があまり見られなくなっている。しかし小さい空隙は相変わらず試験体の全体に存在している。このことから水セメント比を低下させたため、空隙が小さくなるものの、材令7日程度ではまだ多くの空隙が存在し、セメントペーストとの構造は粗な状態にあると考えられる。

さらに水セメント比45%、材令28日の画像を図12に示す。材令7日の結果と比較すると赤い空隙を示す部分が、かなり減少している。さらにそれらはまばらに分散し、逆に空隙ではない青部分が大きな塊となっており、全体としてかなり密な構造に変化していることが伺える。

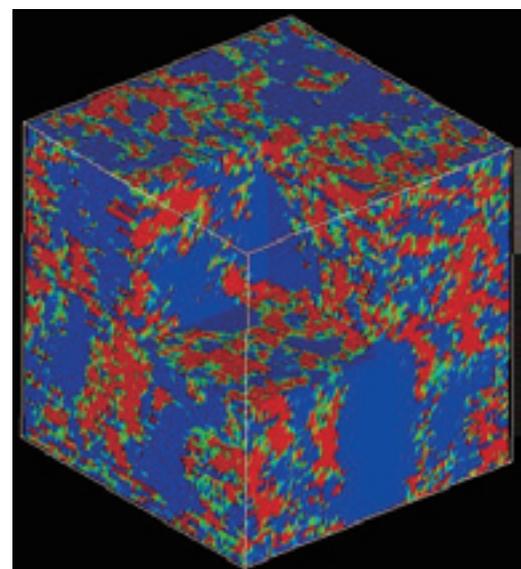


図13 立方体切り出し画像(水セメント比60%、材令7日)

さらに図9の水セメント比60%、材令7日の試験体から一部立方体を切り出した内部分布を図13に示す。これからは試験体内部の空隙のつながって状態や、水和物もしくは未水和のセメントが大きな塊を形成している様子が見られる。

5. まとめ

- [1] セメントペーストのマイクロレベルでの空隙の3次元構造を測定するための新たな手法を開発した。
- [2] 水セメント比および材令により空隙構造が変化している状況、すなわち水セメント比の低下および材令の進行とともに空隙が急速に減少し、セメント硬化体組織が緻密化する状態を初めて3次元画像により明らかにした。

参考文献

- 1) F.M.Auzerais, J.Dusmuir, et al.: Transport in sandstone, A study based on three dimensional microtomography, GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS, Vo.23, No.7, pp.705-708, 1996
- 2) E.N.Landis, A.L.Petrell, S.Lu and E.N.Nagy: Examination of pore structure using three-dimensional image analysis of microtomographic data, Concrete Science and Engineering, Vol.2, pp.162-169, 2000
- 3) D.P.Bentz, D.A.Quenard, et al.: Microstructure and transport properties of porous building materials. II ; Three-dimensional X-ray tomographic studies, Material and structures, Vol.33, pp.147-153, 2000
- 4) 中野司、西沢修等他 3 名 : X線 CT による岩石内部構造の 3 次元観察、月刊地球、Vo.14, No. 10, pp.616-620, 1992

鉄筋コンクリート梁の開口周りのひび割れ抑制と補強を目的としたローカルプレストレスの利用

Damage Control for Reinforced Concrete Beams Using Prestressed Tensile Force

林 静雄¹, 香取 慶一²
Shizuo Hayashi¹, Keiichi Katori²

¹工博 建築物理研究センター教授, ²博士(工学) 建築物理研究センター助手

In order to use a building for a long time, it is necessary to keep the durability after the building suffers a smaller damage caused by moderate earthquake motions. A building meets repeatedly moderate earthquake motions throughout its life. To evaluate the damages caused by moderate earthquake motions and to control them are very important.

We carried out several experiments concerned with the damage control methods for reinforced concrete members by partially prestressed concrete. Through these experiments, we can show the effect of introducing precompression to concrete on the crack width control in order to keep the durability of column after moderate earthquake motions.

Key Words : Partially prestressed concrete, Beam with opening, Crack width control

1. はじめに

日本における耐震設計は、図-1に示すように2段階で行われている。大地震動に対しての安全性の検証は、建物の終局状態に対して検証する。大地震動に対しては、地震に遭遇しても大丈夫なほど強い建物(強度型)を建てるか、部分的に破壊が生じるが、大変形になっても倒壊が生じない建物(靱性型)を建てるかの2通りの設計法が行われている。図-2に網掛けで示した部分は建物が倒壊するまでに要するエネルギーであり、これらが等しければ、これら2つの建物は、耐震安全性が等しいと考えている。しかし、強度型の建物は地震力が建物の強度を超えると急激に崩壊に至るのに対し、靱性型の建物の倒壊は徐々に進行する。地震動の大きさは予測が難しいのと、建物の剛性と強さによって受ける地震動が異なるので、想定しないほどの大地震動に遭遇した場合も考えて、靱性型の建物になるように設計するのが良いと考えられていた。

阪神・淡路大震災のとき、強度型の建物は残留変形が小さく補修や補強によって再使用が可能であったのに対し、靱性型の建物は損傷が著しく使用不能もしくは再使用に際しての補修と補強に多大な費用を要することになった。

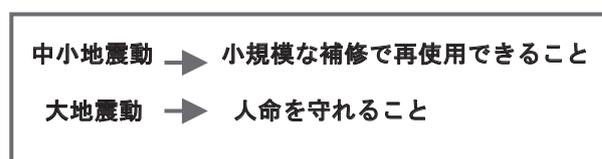


図-1 耐震設計の目標

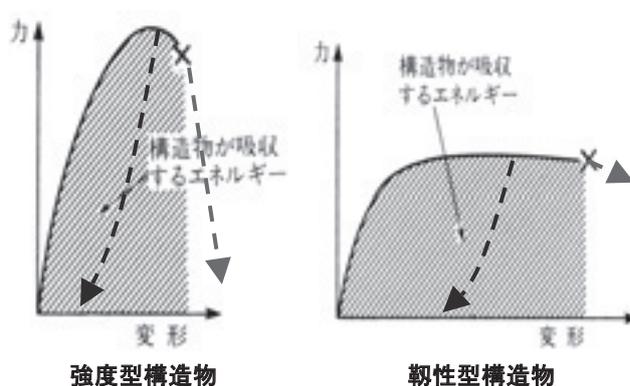


図-2 強度型構造物と靱性型構造物

大地震動に遭遇しても倒壊に至らなかった場合の建物の再使用の観点から考えると、強度型の建物は靱性型の建物より優れた性能を有しているといえる。

一方、環境保全と省資源の要求はますます高まり、建設材料の再使用も重要な課題である。エコセメントや再生骨材の構造物への応用も大事な研究課題となっているが、まず、建物を長く使うことが省資源と環境保護の第1歩である。

大地震動の発生の可能性は非常に小さいので、建物の寿命を長くしても、建物が耐用年数中に大地震動に遭遇する可能性はほとんど変わらない。しかし、中小地震動はかなりの頻度で発生しているため、耐用年数を長くするとそれだけ中小地震動に遭遇する可能性も高くなっていく。耐用年数を長くする場合、図-3に示すように、中小地震動に対する耐震安全性に対する配慮が特に重要である。

鉄筋コンクリート造建物が中地震動に遭遇した後の再使用性を考える場合、残余耐力の評価とともに、残余耐久性の評価が重要であるが、いずれに対してもひび割れ幅が重要な評価項目となる。建物の再使用性を高めるためには、ひび割れ損傷を低く抑えることが重要である。

プレストレストコンクリート構造は、一般的に、床スラブや梁の全スパンにわたって用いられる工法で、あらかじめコンクリートを圧縮応力の状態にし、ひび割れの原因となる引張応力を発生させない、優れた工法である。しかし、場所打ちコンクリート造建物への利用は、設計や施工の手順が複雑で専門の業者によって行われている工法である。

筆者らは、ひび割れ損傷を低減する事を目的として、もっと手軽に、損傷の集中する部分にのみプレストレスを作用させるローカルプレストレス工法を提案している^{1), 2), 7)}。ここではその一例として、鉄筋コンクリート開口周辺にプレストレスを導入し、乾燥収縮や地震時のひび割れ損傷低減に対するローカルプレストレスの効果について報告している。

2. プレストレスの導入

鉄筋コンクリート梁には、設備配管のために貫通孔を設けることが多い。現状の設計において、この貫通孔に対しては、せん断破壊に対する安全性しか検討していない。しかし、梁貫通孔周りには、図-4に示すように地震時だけでなく乾燥収縮など通常の使用時にもひび割れが生じていることが多い。新築の建物を建てる場合には、いずれのひび割れに対しても損傷を低減できるようなローカルプレストレスの導入が必要であるが、既存建物の改修に際して、貫通孔を設ける場合には、乾燥収縮は終了しているので、地震時の応力のみ考えればよい。

貫通孔周りへのプレストレスの導入は、梁の中にプレストレス用緊張材(PC鋼棒)を通すインナーケーブル方式と梁の外側にPC鋼棒を配するアウターケーブル方式の2通りを提案している。

大地震動 再現期間が長い

供用中に大地震動に遭遇する回数：同じ
設計に対する配慮に影響は少ない

中地震動 再現期間が短い

供用中に大地震動に遭遇する回数：大幅増
設計に対する配慮に影響は大きい

図-3 構造物の供用年数の延長(建物の長寿命化)の問題点

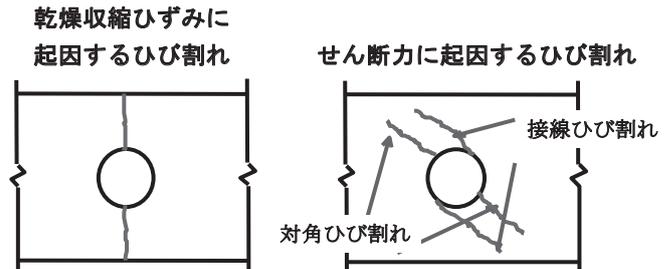


図-4 開口部周辺のひび割れ

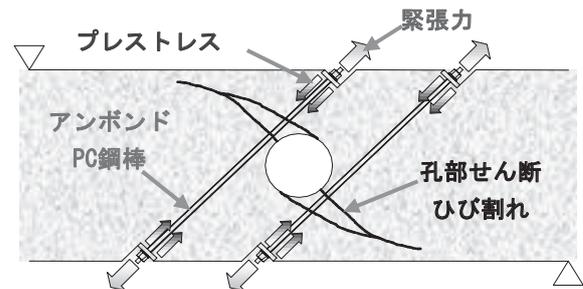


図-5 インナーケーブル方式 (IC工法)

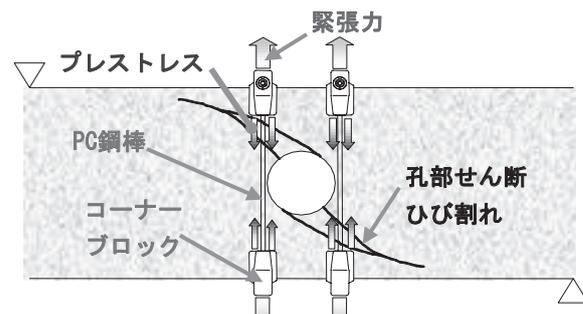


図-6 アウターケーブル方式(OC工法)

インナーケーブル方式は、図-5に示すように、乾燥収縮ひび割れと地震時ひび割れのいずれに対しても抑制させることを目的とした工法で、コンクリート打設前に、付着を切ったPC鋼棒を貫通孔周りに配しておきコンクリート硬化後にプレストレスを導入させる工法である。

アウトターケーブル方式は、図-6に示すように、コンクリート硬化後に梁の外からPC鋼棒を用いてプレストレスを導入させる工法である。コンクリート工事時に貫通孔周りには特別な配筋を必要としないので、コンクリート打設が容易であり、既存建物の改修の際にも適用できる工法であるが、乾燥収縮ひび割れに対しては抑制効果を持たず、PC鋼棒に対する腐食や火災に対する保護が必要である。

3. 試験体

試験体配筋図を図-7に、試験体の使用材料の力学的性質を表-1に示す。図-7は、IC工法試験体のものである。前述したとおり、コンクリート硬化後にプレストレスを導入するためにアンボンドPC鋼材を用いている。OC工法試験体は、図-7のアンボンドPC鋼棒がなくし、PC鋼材定着のための切り欠きもなくしている。

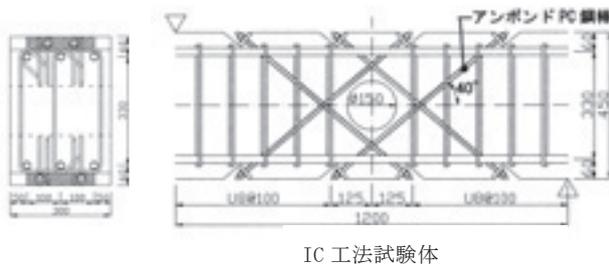


図-7 試験体配筋図

表-1 使用材料の力学的性質

鋼材 (径)	σ_y (MPa)	σ_t (MPa)	E_s (GPa)	A (mm ²)
梁主筋D22	※1152	1279	190	387
肋筋U8	※874	943	195	50
UB工法用PCφ7.1	1182	1192	185	40
UB工法用PCφ9.2	1244	1282	193	66
AC工法用PCφ9.2	1273	1312	196	66
UB工法用PCφ11	1220	1292	195	95
コンクリート (該当試験体)	σ_{th} (MPa)	σ_t (MPa)	E_c (GPa)	σ_y :降伏強度 σ_t :引張強度 E_c :弾性係数 A:断面積 σ_s :圧縮強度 σ_c :割裂強度 E_c :弾性係数 ※0.2% オフセット値
No.1~3	42	3.0	25	
No.4~6	39	2.8	24	
No.7~9	35	2.6	24	
No.10~11	66	3.8	29	

4. 純引張加力試験

乾燥収縮による貫通孔周りのひび割れ損傷低減効果を調べることを目的として引張実験を行った。

図-8は、現在最も良く用いられている、開口補強金物による補強工法の場合である。引張力によって、断面欠損のある開口部に、材軸と直交方向の大きなひび割れを生じ、その後開口のない位置にもひび割れが発生している。既

製開口補強金物には、乾燥収縮によるひび割れ抑制効果はほとんど見られない。

図-9と図-10は、開口周囲にIC工法によるプレストレスを導入した試験体である。図-9はPC鋼棒規格降伏強度の50%の緊張力を導入した場合で、図-10は80%の緊張力を導入した場合である。

緊張力が50%の場合でも、開口部を横断するひび割れはかなり抑制されるが、80%の緊張力を導入した場合には、開口部のひび割れは全く生じていない。

実際に梁を拘束して乾燥収縮させた実験ではないが、貫通孔周囲にプレストレスを導入することによってひび割れを分散させ、ひび割れ幅を抑制できる。

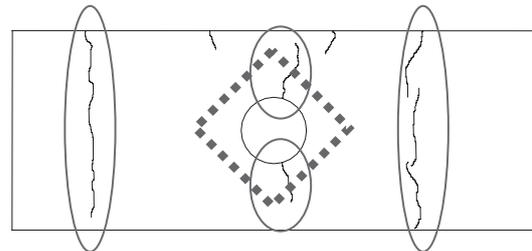


図-8 ひび割れ図(簡易補強金物)

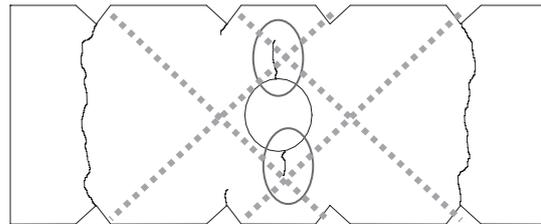


図-9 ひび割れ図(プレテンション50%)

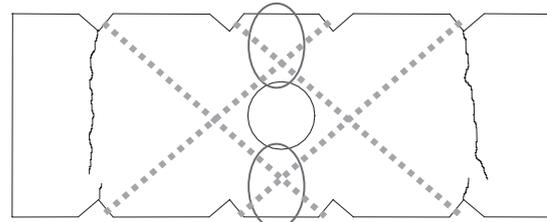


図-10 ひび割れ図(プレテンション80%)

5. 曲げせん断加力実験

(1) 試験体および加力方法

自重や積載荷重、ならびに地震時のひび割れの抑制効果を調べることを目的として曲げせん断実験を行っている。実験変数は、PC鋼棒の太さと緊張力の導入量である。ひび割れ抑制効果は、コンクリートのプレストレス量に関係するので、図-11に緊張力とコンクリートのプレストレス量の関係を示す。開口中心を通る45°の断面におけるコンクリート全断面積で、緊張力を除いたものを平均プレストレスと定義している。

試験体は、IC工法試験体12体とOC工法試験体1体および既製開口補強金物を使用した試験体1体の合計14体

である。図-12に試験体の平均プレストレスとPC鋼棒の量、およびコンクリート設計規準強度の関係を示す。

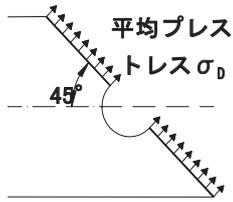


図-11 平均プレストレスの定義

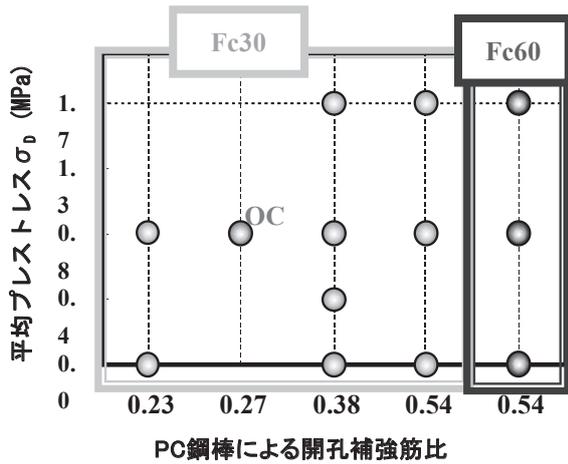


図-12 試験体一覧

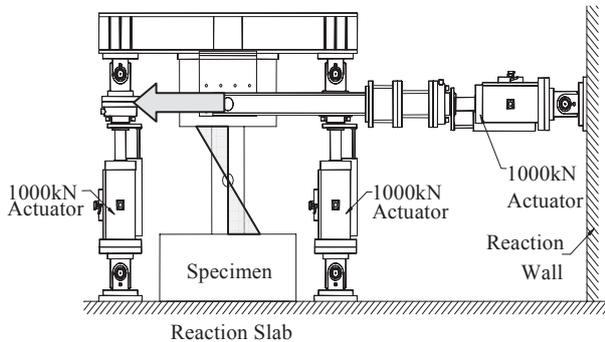


図-13 加力装置

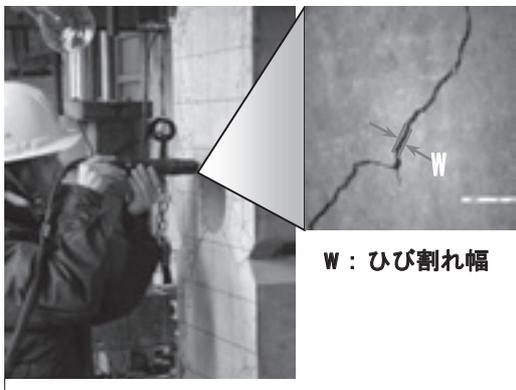


写真-1 ひび割れ幅の測定

加力方法を図13に示す。鉛直の2台のアクチュエータで上下のスタブを平行に保ちながら、水平に配置したアクチュエータでせん断力を载荷する、逆対称変形载荷を行っている。

ひび割れ幅の測定方法を写真-1に示す。ひび割れはデジタルマイクروسコープを用いて最小目盛り0.01mmで測定している。

(2) せん断力変形関係およびひび割れ状況

せん断力と部材角の関係を図-14～図-19に示し、最終ひび割れ状況を図-20に示す。

全試験体とも、最大耐力まで梁主筋、せん断補強筋とも降伏していない。

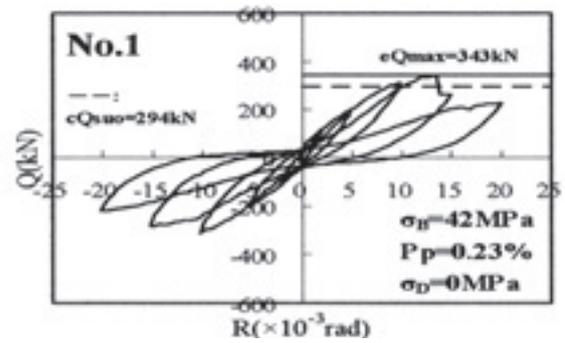


図-14 せん断力と部材角の関係(No.1)

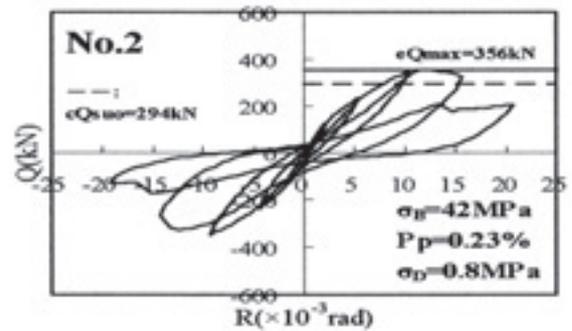


図-15 せん断力と部材角の関係(No.2)

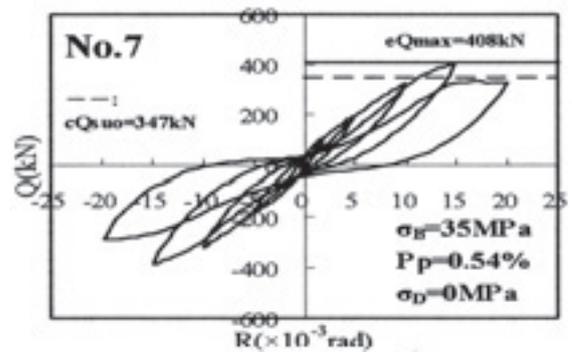


図-16 せん断力と部材角の関係(No.7)

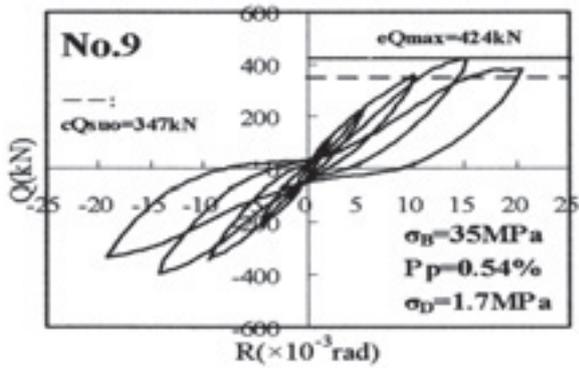


図-17 せん断力と部材角の関係 (No.9)

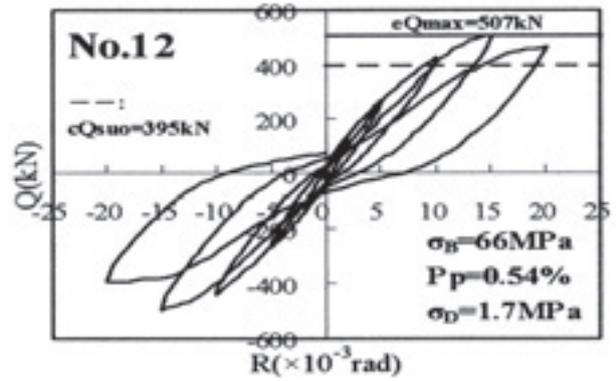


図-18 せん断力と部材角の関係 (No.12)

IC工法試験体はいずれも孔周囲に生じたせん断ひび割れが卓越しせん断破壊を起こしている。孔周囲のせん断補強量の少ないNo.1とNo.2試験体は、部材角1/67に至る前にPC鋼棒が降伏して最大耐力に至っている。他の試験体は部材角1/67で最大耐力となっている。

OC工法試験体 (No.3) は、正側の部材角1/50まで耐力低下は生じないが、負側の部材角1/50に至る前に、孔上下部分のコンクリートがせん断破壊して耐力低下に至っている。

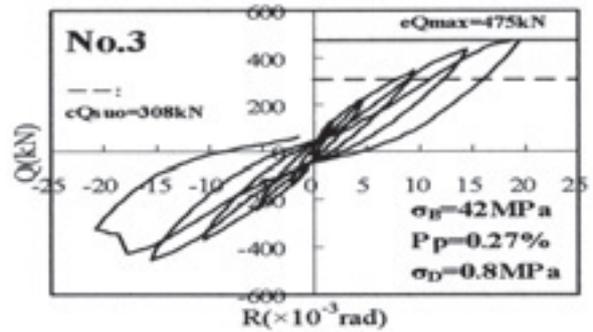


図-19 せん断力と部材角の関係 (No.3)

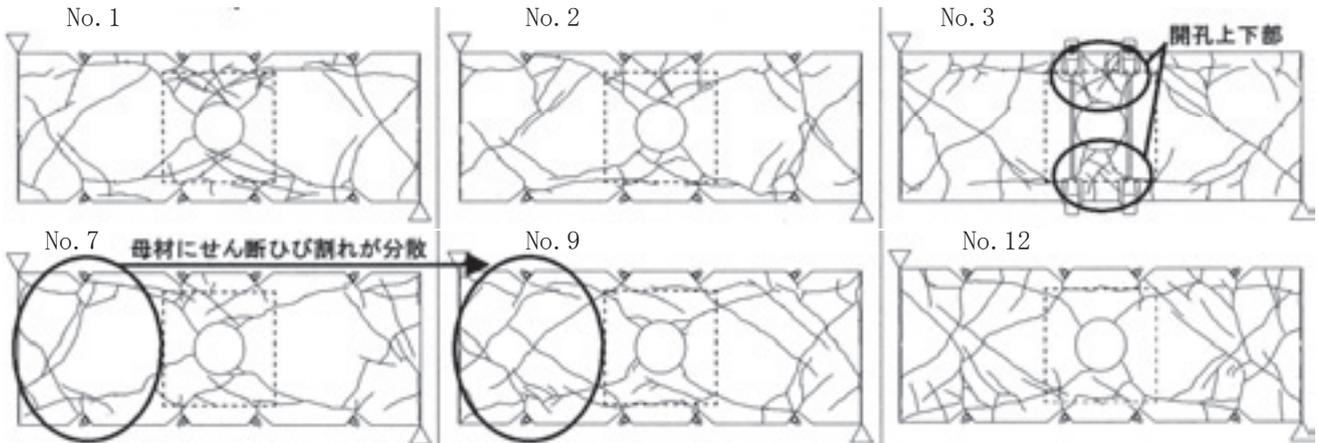


図-20 最終ひび割れ図

(3) 孔部のせん断ひび割れ

孔部対角ひび割れ (図-4) 発生後、平均プレストレスの大きい試験体 (No.9) は孔部のせん断ひび割れの進展が抑制され、梁側面全体にせん断ひび割れが分散している。IC工法試験体では、孔部対角ひび割れが材軸となす角度は、34度~49度であり、平均プレストレスの大きいものはひび割れ角度も大きくなった。OC工法試験体では、孔から接線方向に進展したせん断ひび割れがコーナーブロックまで達している。ひび割れと材軸となす角度は約70度である。

せん断ひび割れ発生時応力と平均プレストレスの関係を図-21に示す。平均プレストレスを増加させるとせん断ひび割れ

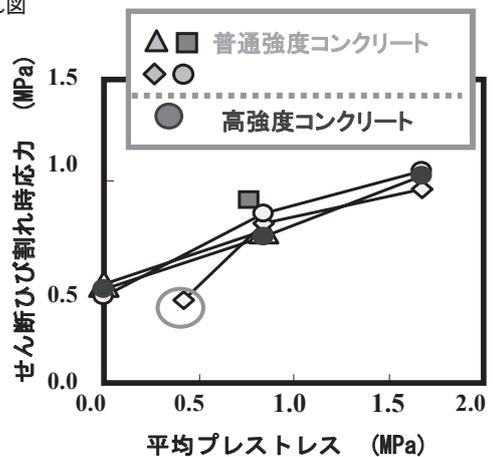


図-21 せん断ひび割れ発生時応力と平均プレストレスとの関係

び割れ時荷重も増加するが、平均プレストレスが、0.5MPa以下の場合には、効果が見られず、ひび割れ発生を抑制するためには、ある程度以上のプレストレスを導入しておく必要がある。平均プレストレスが同じであれば、PC鋼材量には関係がなく、さらに、同じ平均プレストレスであれば、OC工法の効果が高いことがわかる。

(4) 孔部最大せん断ひび割れ幅

平均せん断応力と孔周囲で測定した最大せん断ひび割れ幅との履歴曲線を正加力側について図-22に示す。図中のALとASはRC規準による無孔梁の長期と短期の許容せん断応力計算値である。

ひび割れ幅の測定は部材角 $\pm 1/67$ まで行っている。

図-22a), b)は平均プレストレスと開口補強筋量の影響を示したものである。荷重の増加に伴うひび割れ幅と除荷時のひび割れ幅は平均プレストレスが大きいほど、また、開口補強筋比が大きいほど小さく抑えられ、1.7MPa程度の軽微な平均プレストレスでもAL時に0MPaの平均プレストレスの試験体よりひび割れ幅を約1/20に抑える効果を示している。

図-22c)はコンクリート強度の影響を示したものである。約2倍のコンクリート強度差としても平均プレストレスが同じであれば、荷重の増加に伴うひび割れ幅と除荷時のひび割れ幅にはほとんど違いはなかった。

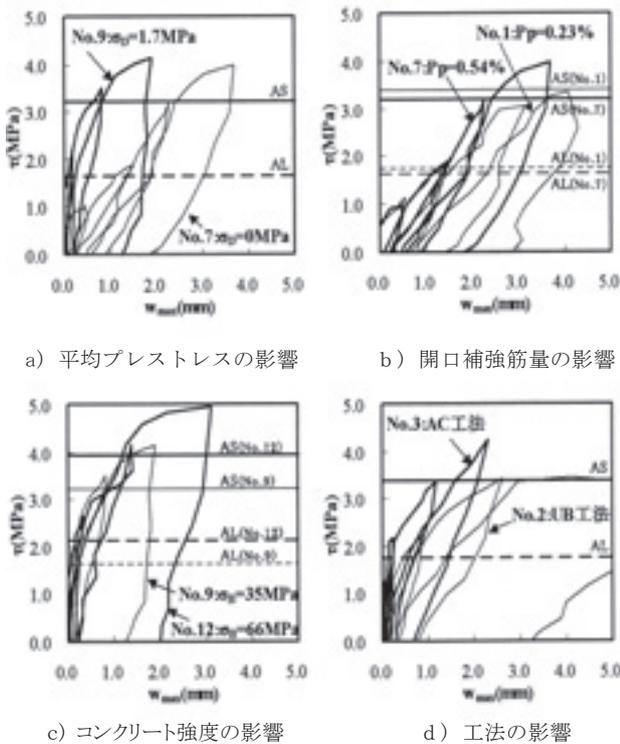


図-22 ひび割れ幅の履歴

図-22d)は工法の違いによる影響を示したものである。同程度の開口補強筋比と平均プレストレスの場合、IC工法試験体とOC工法試験体では孔部対角ひび割れ強度はほぼ同じであるが、OC工法試験体は、IC工法試験体よりPC鋼棒の断面積が大きく長さが短いのでPC鋼棒によるひび割れ拘束剛性が高くなり、より高いひび割れ幅の抑制効果を示している。

日本建築学会「鉄筋コンクリート構造計算規準」で規定されている長期許容応力時のせん断ひび割れ幅^{3), 4), 6)}とプレストレス導入量の関係を図-23に示す。プレストレス量が大きくなれば、せん断ひび割れ幅は小さくなる。

プレストレス量を1.7MPaとした場合には、鋼材量に関係なくひび割れ幅が、0.2mm以下に収まっている。プレストレス量が0.8MPaとした場合には、鋼材量によってひび割れ幅が異なる。ひび割れ幅を0.2mm以下に抑えるためにはある程度の鋼材量が必要である。プレストレスを導入しない場合には、長期荷重応力状態で、梁の許容ひび割れ幅とされる0.2mmの5倍以上のひび割れ幅となっていることが分かる。

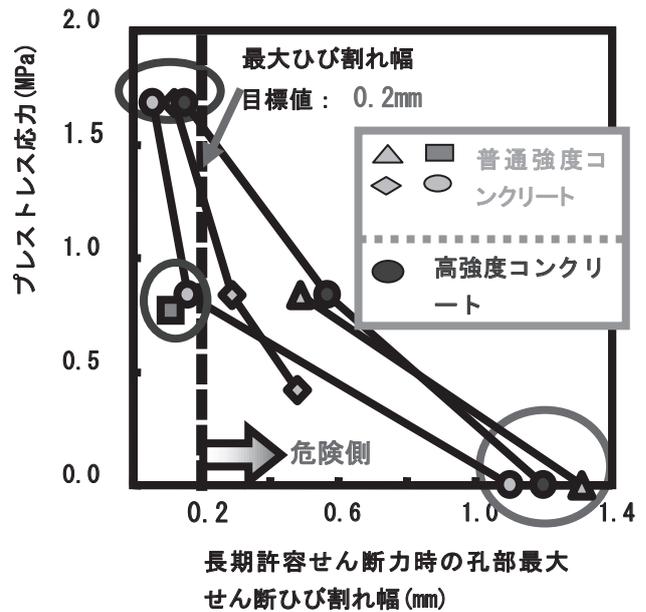


図-23 せん断ひび割れ幅とプレストレス量の関係

(5) 開口補強筋負担せん断力

孔部対角ひび割れ面において、最大耐力までの作用せん断力に対するPC鋼棒鉛直負担せん断力 V_p および孔際筋筋鉛直負担せん断力 V_s の計算方法を図-24に示す。これらと部材角 R との最大耐力時までの関係を図25～30に示す。

ただし降伏後の歪み硬化は考えないものとする。

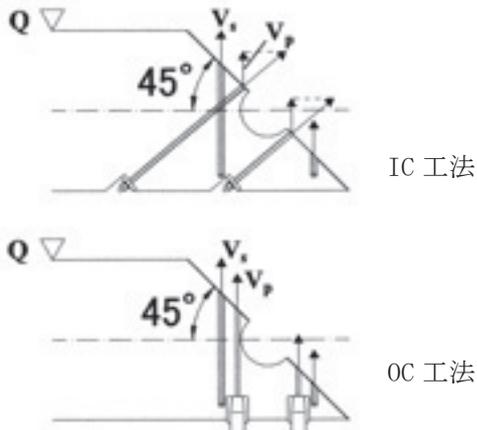


図-24 開口補強筋の負担せん断力の計算

平均プレストレス量が多いほど孔部対角ひび割れを抑制する為、孔際筋筋の負担せん断力が増加し始めるのが遅くなっている。最大耐力時には孔際筋筋の負担せん断力は一定となり、PC鋼棒負担せん断力の差が耐力差になっている(図-25, 図-26)。コンクリート強度を変数とする試験体間では、プレストレスを導入しなければPC鋼棒・孔際筋筋とも同じ挙動を示すが、高強度コンクリート試験体にプレストレスを導入した場合、PC鋼棒・孔際筋筋とも負担せん断力が増加し、作用せん断力に対して有効である(図-27, 図-28)。

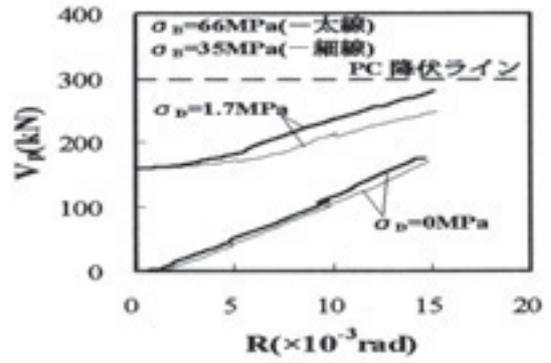


図-27 PC 鋼棒負担せん断力

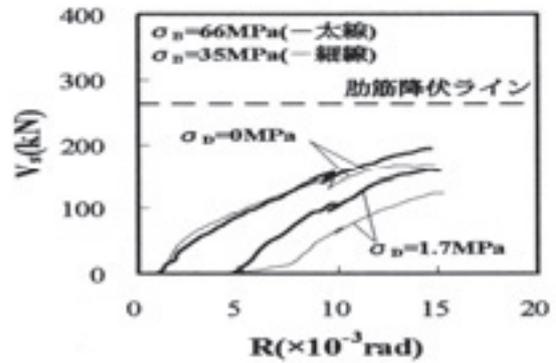


図-28 せん断補強筋負担せん断力

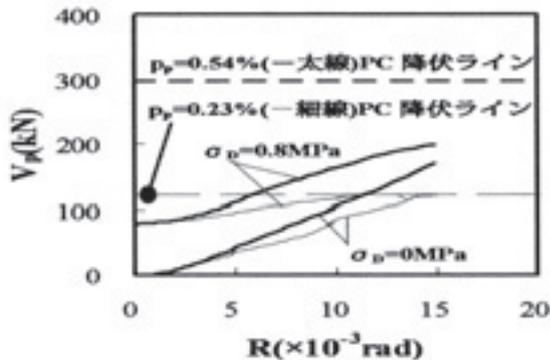


図-25 PC 鋼棒負担せん断力

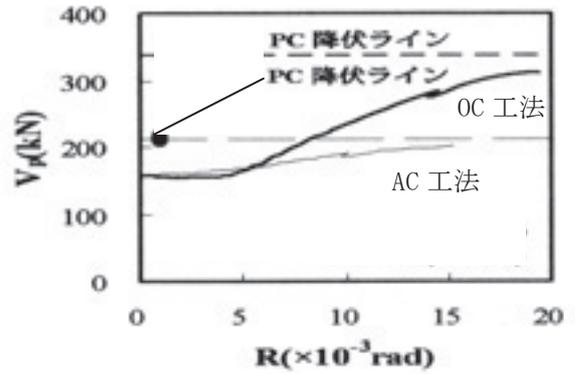


図-29 PC 鋼棒負担せん断力

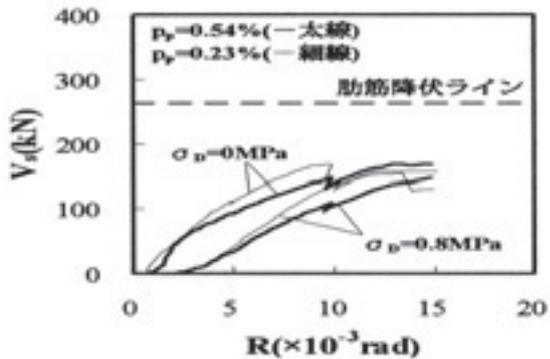


図-26 せん断補強筋負担せん断力

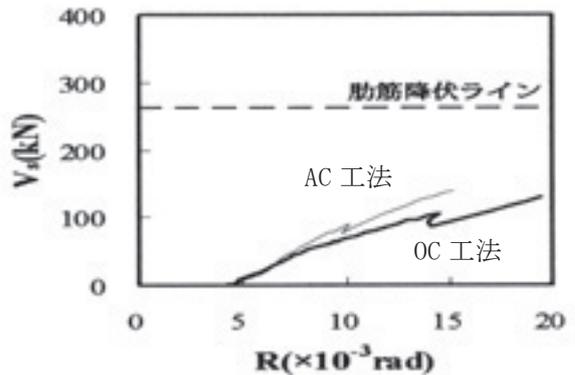


図-30 せん断補強筋負担せん断力

同じPC鋼棒径を用い、初期緊張力の鉛直方向成分の大きさが同じで、工法の異なる試験体間では、作用せん断力に対して平行してPC鋼棒を配置しているOC工法の方がIC工法よりPC鋼棒の負担せん断力が大きく有効に作用する(図-29, 図-30)。

(6) せん断終局強度

通常、貫通孔を有する梁のせん断終局強度は、1式で示されている^{3), 5)}。

$$Q_{su} = \left\{ \frac{0.092k_u k_p (F_c + 18)}{M/(Qd) + 0.12} \left(1 - \frac{1.61H}{D}\right) + 0.85 \sqrt{p_w \sigma_{wy} + p_p \sigma_{py}} \right\} bj \quad \dots (1)$$

- k_u : 断面寸法による係数
- k_p : 引張鉄筋比による係数
- F_c : コンクリート設計基準強度
- M : 作用曲げモーメント
- D : 梁全せい
- d : 梁有効せい
- H : 孔径
- p_w : 開口周辺のせん断補強筋比
- σ_{wy} : せん断補強筋の降伏強度
- p_p : 開口補強筋比
- σ_{py} : 開口補強筋の降伏強度
- j : 応力中心間距離
- b : 梁幅

PC鋼棒を開口補強筋とみなして、1式に代入した計算値と実験値との比較を図-31に示す。全試験体とも実験値は計算値を上回り、また、PC鋼材を使用した試験体は簡易補強金物を使用した試験体より安全余裕度が高い。

OC工法試験体は、IC工法試験体より安全余裕度が高い。

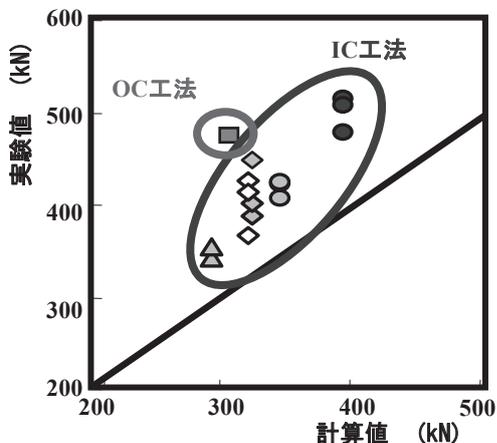


図-31 終局強度計算値の検証

6. まとめ

現在広く利用されている既製開口補強金物は、大地震動時の安全性は確保できているが、中地震動時に発生するひび割れ幅は、耐久性状許容されるひび割れ幅を大きく超えている。また、乾燥収縮や自己収縮による発生するひび割れに対する抑制効果も少ない。

PC鋼材を使用して開口周辺にプレストレスを導入することは、開口を有する梁のひび割れを抑制するとともに、終局強度を高め有効である。OC工法は、地震動に対するひび割れの抑制と終局強度向上の観点からはIC工法より効果が大いだが、収縮によるひび割れに対する抑制効果は少ない。IC工法は、乾燥収縮ひび割れに対しても有効であり、耐火上の配慮もなされている。

建物の耐用年数の向上を目的として、鉄筋コンクリート造建物の損傷を抑制するためにローカルプレストレスの利用について1例を紹介した。ローカルプレストレスは、いわゆるプレストレス工法と異なり、大掛かりな設備を必要とせずに工事が可能であり、ひび割れの抑制に大きな効果を有することが明らかとなった。ひび割れ幅は、断面の寸法の影響を大きく受けるので、大断面の場合には、許容ひび割れ幅に抑制することが特に難しい。建物が大型化するほどローカルプレストレスは有効となろう。

参考文献

- 1) 高崎雄太, 香取慶一, 林静雄: ひび割れの抑制を考慮した鉄筋コンクリート造有孔梁のせん断補強, コンクリート工学年次論文報告集, 24-2, 295-300, 2002
- 2) 赤木大介, 柳瀬高仁, 香取慶一, 林静雄: プレストレスを導入して開孔補強したRC造有孔梁のせん断性状, コンクリート工学年次論文報告集, 25-2, 409-414, 2003
- 3) 日本建築学会鉄筋コンクリート構造計算規準・同解説, 1999
- 4) 日本建築学会プレストレス鉄筋コンクリート(Ⅲ種PC)構造設計・施工指針・同解説, 1986
- 5) 広沢雅也ほか: 鉄筋コンクリート造有孔梁の設計方法に関する総合的な検討, 財団法人日本建築センター, 1994
- 6) 大野義照ほか: 鉄筋コンクリート梁のせん断ひび割れ幅, 24-2, 343-348, 2002
- 7) 渡部洋, 峯村守央, 香取慶一, 林静雄: 横方向プレストレスによるRC柱の能動的拘束機構と曲げ圧縮性状に及ぼす影響, 日本建築学会構造系論文報告集, 561, 177-184, 2003

材料の進歩と建築構造

Building Structures and Progress of Materials

和田 章
Akira Wada

建築物物理研究センター 教授

In the long human history, we have used many kinds of materials for constructing architectures and buildings. Soil, stone, timber, iron, concrete, steel and rubber have been used for and strengths of these materials were improved in recent two hundred years and many changes of structural engineering have been attained. Not only strength but also deformability of materials is important for the good performance of structures. Structures have to have strength and deformability for the structural design and the seismic design also. Structural engineering using materials of timber, concrete, steel and composite materials are discussed.

Key Words : material, timber, concrete, steel, building structure, strength, deformability, stress, strain

1. 建築構造材料

建築物に使われる構造材料は、歴史をさかのぼれば土、木材、石材などの自然材料から始まり、現在の主な構造材料は木質材料、コンクリートおよび鋼になる。これらの材料が圧縮力、引張力を受ける場合の応力-歪み関係を図1に示す。材料によって強度や剛性は大きく異なるが、比較しやすくするため同じ座標軸の中に重ねて示している。コンクリートと木材はほぼ同じ圧縮強度を持ち、コンクリートは引張に弱いことが分かる。軟鋼はこれらの材料に比べ、強度だけでなく歪み能力においても、繰り返し荷重を受けた場合にも、圧倒的にすぐれた性能を持っていることが分かる。鋳鉄は圧縮力に対しては軟鋼より強い。

図2には石材、レンガ、コンクリート、木材、鋳鉄、錬鉄、鋼、アルミニウム金属について、剛性(ヤング係数)、比重、圧縮強度および引張強度などを比較して示す。強度は、産業革命の頃(1800年)、ニューヨークにエンパイアステートビルなどが建設されていた頃(1930年)および現代(1990年)の3段階に分けて示している。引張強度の面において鋼が非常に勝っていることが分かる。剛性(ヤング係数)においても鋼は非常に大きい。ただし、比重については、鋼は他の構造材料に比べて大きく、木材は非常に小さい。強度を比重で除して求めた比強度を求めると、鋼が最も優位に立ち、コンクリートは劣ることになる。それにもかかわらず、コンクリートは建築構造に多用されている。その理由は、第一に材料が安価であることがあるが、比強度が低いためコンクリートには大きな断面やある程度の厚さが必要であり、人間の活動を囲う構造物として適度な重量を持つことにな

り高い居住性が自動的に確保されること、および完成後の建築構造物が隙間なく一体となるため遮音性において、他の材料よりまさるからである。さらに言い加えるとすれば、建築構造物の各部材には圧縮力、曲げモーメントおよびせん断力が作用するが、基本的に地球上に建設される建築構造物には圧縮力の作用する部分が多く、圧縮に強く引張に弱い材料の使える部分が多いことがある。

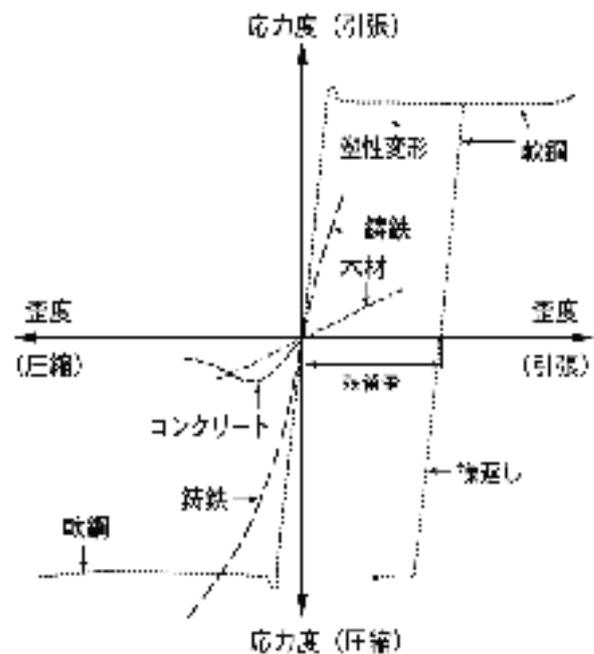


図1. 建築構造に使われる材料の代表的な応力度と歪度の関係

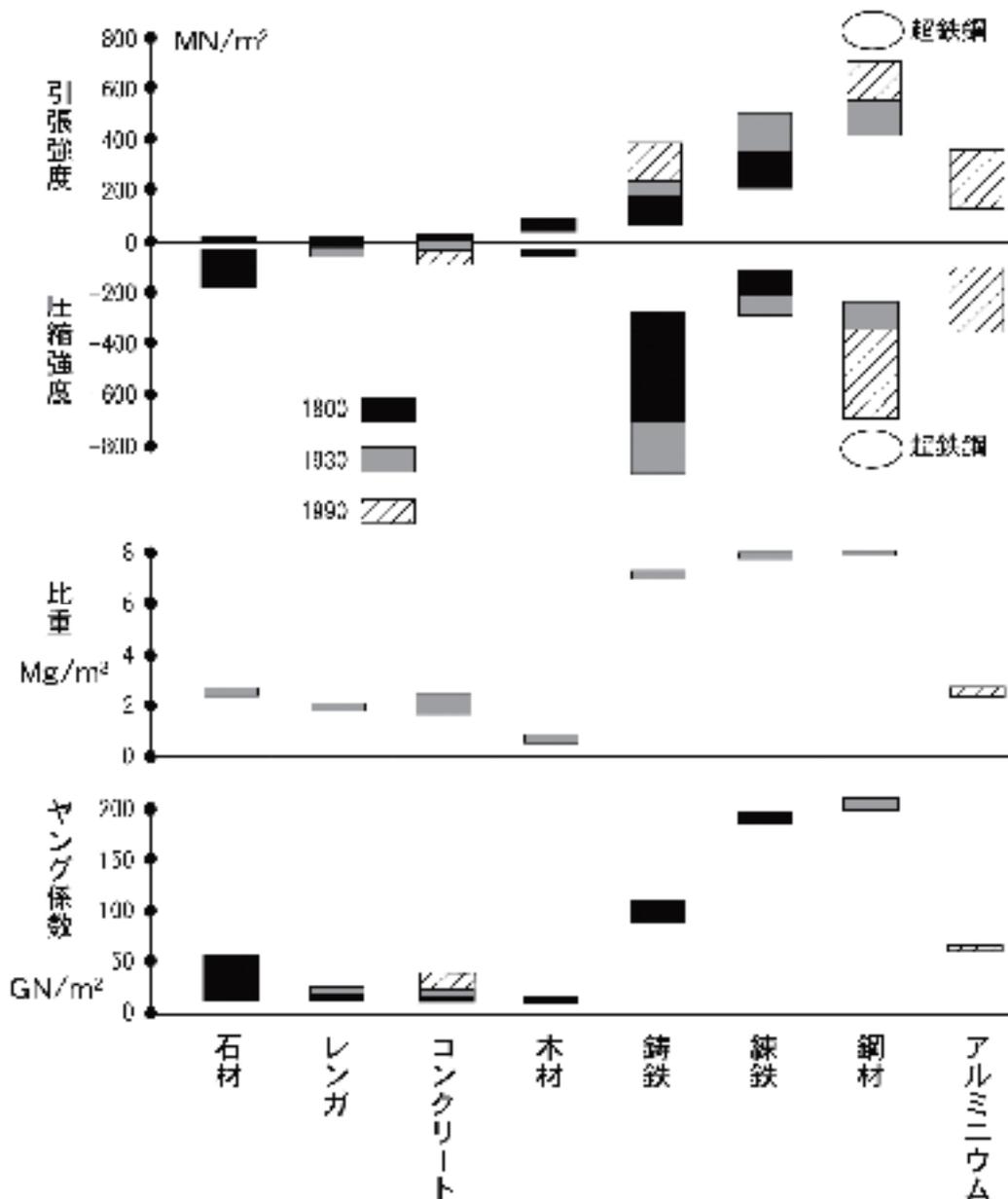


図2 1800年頃、1930年頃そして1990年ごろの構造材料の強度、比重とヤング係数

2. 木質材料を用いた建築構造

木材は奈良・東大寺の大仏殿、法隆寺の金堂、五重塔などの我が国の伝統的な建築物に用いられ、非常に美しく、かつ大きな規模の建築が可能であり、数百年から千年以上の長い時間に耐えて建ち続けた実績があり、素晴らしい構造材料である。これらの伝統木造建築は建てられた時代の高い技術に支えられた特別な建築であり、材料の調達の高難しさ、施工期間等の問題があり、現在の一般的な建築に用いることはできない。一方で、木質材料が使われる身近な建築物としては戸建て住宅があり、我が国に建てられる建築物の数としては最も多い。木材を層状に張合わせて作った集成木材を利用した構造として、出雲ドームなどの大スパン構造が既にあり、最近では数階建ての学校建築、集合住宅への応用が考えられている。学

校や集合住宅への応用開発において、最も問題となるのは力学上の問題ではなく、耐火性の問題である。

木材はコンクリートや鋼に比べて弱い材料のように思われるが、桧の強度は普通コンクリートの圧縮強度とはほぼ同じであり、比重はコンクリートの1/5程度である。大きな空間を必要とする体育館、コンサートホール、レストランなどの建築へ応用範囲の広い構造材料であるといえる。

木材は材軸と平行に繊維が通っており、この繊維と平行な方向の力には堅くて強いが、繊維に直行する方向に押しつぶすような力、引きはがすような力には柔らかくて弱い。実際の木質構造では、繊維に直交する方向に力が作用する部分がどうしてもできてしまうが、構造物全体に生じる変形を求めるときには、この方向に生じる局所的な変形を考慮しなければならない。

乾燥した木材は変形しにくい、水分を多く含む木材は変形しやすい。木質構造物が荷重を受けたままの状態、構成部材の木材が湿潤状態と乾燥状態を繰り返すと、湿潤状態のときに変形が進み、乾燥状態になってもその変形が元に戻らない現象が生じる。その結果、変形は累積して増加してしまう。これはメカソープティブと呼ばれる現象であり、大スパン構造物を作る場合には注意が必要である。

木質構造に限らず、わが国の建築構造物はその建設地に数十年に一度に起こる規模の中小地震から、数百年に一度起こるような大地震を考慮して設計されている。現在の標準的な耐震設計の考え方では、中小地震に対しては構造物をほぼ弾性範囲におさめ地震後もそのまま使えることを目指し、大地震に対しては構造物が大きな変形を受け場合によっては傾き、再利用できなくなることを覚悟するが、建物のなかにいる人々が怪我をしたり亡くなったりしないことを目標としている。次に述べる鉄筋コンクリート構造、鋼構造についても、この耐震設計の基本的考え方は同じである。大地震を受けたときに構造物に大きな変形が生じることを覚悟しているため、その場合にも破壊や倒壊が起きないように、構造物には塑性変形能力が必要である。

木質構造はいうまでもなく自然の木を製材して部材を作り、建設地で組み立てることによって作られる。柱と梁の接合部ではどちらかの部材に穴をあけることが多い。そのため柱や梁などの部材そのものより、接合部の方が弱くなるため、大きな地震を受けるとこれらの接合部に塑性変形が集中する。木材のめり込み、釘の変形、抜け出しなどによってこれらの変形は生じるが、これらを考慮して設計し施工する必要がある。このとき、過大な変形を起こさせないためには、部材の強さ、接合部の強さの総合力として発揮される構造物全体の強さを高めることがいうまでもなく効果的である。

別の方法として接合部に鉄材を用いて木質構造を組み立てることも多い。もし接合部を柱や梁そのものより強く作った場合、接合部が変形しにくくなり部材そのものが変形しなくてはならなくなる。この変形が過大になると木材の中間部分が折れるが、これは割り箸を折ったように脆性的な折れ方になる。木質構造では、部材そのものより接合部を若干弱く作り、塑性変形は接合部に生じさせる工法が合理的であり、力学的性質の上でも望ましいといわれている。

3. コンクリート材料および鉄筋コンクリート構造

コンクリートと鋼の熱膨張率はほぼ同じであり、部材全体が熱によって伸縮する時にコンクリートと鉄筋は同時に伸縮することになり、互いに無理な力を受けない。これが鉄筋コンクリート構造の第一の特長である。

コンクリートは圧縮力に強く引張力に弱い構造材料である。面内力としてせん断力のみを受ける場合、主応力は45度方向に引張応力、その90度方向に圧縮応力が生じることになる。これらの引張応力度、圧縮応力度の値はモールの

応力円を描いて分かるように面内力のせん断応力度の値と同じになる。このような場合は、斜め45度方向に働く引張応力によりひび割れが生じて破壊するから、そのせん断強度は引張強度と同じ値になる。

コンクリートの圧縮強度は12Mpa程度の弱いものから100Mpaを超える非常に強いものまで色々な段階があるが、引張強度およびせん断強度は圧縮強度の1/10程度であり、高強度コンクリートではこの割合はさらに小さくなる。建築構造物に用いる場合、コンクリートの引張強度およびせん断強度が小さいための弱点を補うため、鉄筋が用いられる。柱や梁などの部材軸に平行に配置する鉄筋を主筋と呼ぶ。柱の軸に直交する方向に柱断面を囲むように配する鉄筋を帯筋またはフープといい、梁の軸に直交し梁断面を囲むように配する鉄筋をあばら筋またはスターラップと呼ぶ。

鉄筋コンクリート構造物が力を受けるとき、各部に生じる応力度が小さなうちは構造物全体がソリッドな弾性体として挙動するが、大きな力を受けるとコンクリートにひび割れが入り、その部分に作用する引張り力は鉄筋が受持つ。鉄筋の量が少ない鉄筋コンクリート構造の場合、ひび割れが生じる直前までにコンクリートが受持っていた引張力をその断面に配された鉄筋の引張り強度で負担できないことがある。このようなときは、ひび割れは一気に断面に広がり、部材は脆性的に破壊する。

適度に鉄筋が入っている場合は、コンクリートの持っていた引張力をひび割れが生じたのち鉄筋が受持つ。鉄筋の引張抵抗力に余裕がある場合には、ここでひび割れ幅の拡がり止まる。さらに外力を増すと、他の部分に新しいひび割れが生じて行く。この場合に重要なことはコンクリートと鉄筋のあいだで力を授受するための付着力である。この付着力が無いと、コンクリートにひび割れが生じたあと、その一ヶ所のひび割れ位置に長さ方向の鉄筋が次々に抜け出してきてしまい、部材強度は増加せず、始めに起きたひび割れの幅だけが增大してしまう。付着力がある場合は、ひび割れた部分をよぎる鉄筋の短い部分に局部的な伸びが生じ、鉄筋の応力が増加する。その結果、別の部分に新しいひび割れが生まれる。

この現象が次々に生じ、細かいひび割れが部材の軸方向に分散して生じる。梁に配された主筋は柱のなかにも通して配筋されるが、この鉄筋は付着力によって柱のコンクリートと一体化されることにより、梁と柱のあいだで曲げモーメントの伝達が行われる。鉄筋とコンクリートのあいだに付着力を生じさせるために鉄筋にはでこぼこがついている。このような鉄筋を異形鉄筋と呼び、現在では世界中の鉄筋コンクリート構造に使われている。

繰り返し荷重を与えると、コンクリートは圧縮には抵抗し、引張りには抵抗しないため、構造物に正方向の荷重を与えても、負方向の荷重を与えても、鉄筋には常に引張りし

か生じないことがある。たとえば、柱や梁の材軸に直交して配筋される帯筋やあばら筋の応力は、部材に作用する力の向きが反対になっても常に引張りが働く。これらの引張力により鉄筋に塑性変形が生じると、部材中に生じたひび割れが元の位置に閉じないまま累積することになる。コンクリート材料そのものが膨らんでいる分けてないにもかかわらず、鉄筋コンクリート部材は見かけ上膨張する。例えば、柱部材に注目し、その柱の幅に比べ高さが2〜3倍ほどしかない太短い柱が圧縮力を受けた状態で、繰り返しせん断力を受けるとする。この柱に帯筋が十分に入っていない場合の実験を行うと、繰り返しせん断力を受けるに従い、柱には多くの斜めひび割れが生じ柱断面は幅方向に膨らんでいく。大きな軸圧縮力を受けていることも影響し、この広がり拘束していた帯筋が降伏すると、斜めひび割れは一気に広がりせん断破壊を起こし、軸力支持能力も同時に消えう。

鉄筋コンクリート構造の柱の設計において重要な問題がもう一つある。柱は建築物の重量を支えるために生じる圧縮力と、地震時に生じる曲げモーメントとせん断力を受け持つ。設計の段階で、作用する軸力と曲げモーメントに比較して柱の断面の大きさが不足している場合には、断面内に多くの縦方向の主筋を多く配置することになる。鉄筋の強度はコンクリートに比べ10倍以上あるから、計算の上では主筋を多く配する程、柱の圧縮力と曲げモーメントに対する強度は大きくなる。鉄筋はその太さに比べ長さが非常に長いから、圧縮力を受けるとき、鉄筋はその周囲にあるコンクリートがなければ簡単に座屈してしまう。断面積の不足した柱のコンクリートはせん断力を受けて多くのひび割れが入る。その結果、コンクリートの不足分を補うはずの鉄筋はコンクリートの拘束を失い、圧縮力を支持できなくなる。このようにして、断面が小さく、無理して多くの主筋を配した鉄筋コンクリート柱は、大地震時にコンクリートの瓦礫と曲がりくねった鉄筋になってしまい、構造物は崩壊してしまう。

我が国では1968年に北海道、東北地方の小中学校の校舎に多くの被害を与えた十勝沖地震の際に、これらの建物を支えていた柱に多くのせん断破壊が起こった。当時の鉄筋コンクリート構造の研究者は協力してこの問題に取り組み、1970年には日本建築学会の設計法を改良し、帯筋を多く配置することになり、1981年には新耐震設計法として全国に普及した。1995年に起きた兵庫県南部地震の被害統計にも、柱への帯筋を多く配筋した1970年以降、さらに1981年以降の鉄筋コンクリート構造の地震被害はそれ以前のものに比べ圧倒的に少なかったことが示されている。

4. 鋼材料と鋼構造

イギリスの産業革命の時代から、鉄は橋梁や建築構造に使われ始めた。ロンドンの万国博(1851)のときに作られた水晶宮、パリの万国博(1889)に作られたエッフェル塔など

が有名である。ニューヨークの自由の女神も鋼構造でありエッフェルが設計している。現在では、超高層建築、屋内野球場やサッカースタジアムの屋根構造、製鉄所などの大きな工場、学校の体育館、スーパーマーケット、大型倉庫など多くの建築構造に使われている。我が国の建築着工床面積の統計によると、鋼構造建築は木造建築を若干上回り、最もよく使われている構造である。鋼構造の利点はコンクリートを用いた構造に比べ軽量であり基礎工事が軽減できること、工場で加工してきた鋼材を現場に搬入し、高力ボルトや溶接によって組み立てるため工期が短い、自由な形状の構造物を作ることができるなどの特長がある。力学的にはいうまでもなく圧縮力、引張り力、曲げモーメントなどを伝達する能力が高いこと、力が小さいうちには完全な弾性体として働き、大きな力を受けたときには粘り強く大きな塑性変形に耐えうるなど多くの特長を持っている。弾性限界時の軸歪みは0.1〜0.2%であるが、最終破断時の軸歪みは20%を越えるから、鋼素材は弾性限界歪みの100倍以上の塑性変形能力を有している。さらに、建築構造物に使われる軟鋼は破断強度の60%から80%の強さで降伏応力度に達し、2%程度の塑性伸びを起こす。そののち再度破断強度に至るまで強度が増加する歪み硬化という特長を持っている。この極めて優れた性質によって、塑性変形は部材の長さ方向に分布することができ、部材間で応力再配分が行われ、鋼構造物全体の塑性変形能力が高められる。

大雪によって崩壊した体育館や倉庫の被害から得た教訓、鋼構造ビル建築の地震災害から得られる教訓などをもとに、鋼構造物の力学的性質のうち重要な問題について述べる。体育館や倉庫の屋根の構造は40mほどのスパンを8m程の間隔で平行に架け渡された山形ラーメンまたは山形トラスによって基本的に成立している。次ぎに、いくつも平行に架けられたこの山形の骨組をつなぐ梁がこれに架け渡される。さらにこれらの梁の上に小規模の梁が架け渡される。このような方法が繰り返され、最終的に屋根の仕上げ材が載せられる。始めにスパン方向に作られた山形骨組が最も重要な1次的構造であるが、この主骨組がねじれ座屈などを生じないために次に架け渡された2次的部材が協力する。このことは、次ぎに2次的部材が3次的部材に助けられ、3次的部材は4次的部材によりと続いていく。2次的部材は1次的部材がなければ空間中に存在し得ないから、それぞれの部材は互いに他の部材に助けられて成立し、全体の構造が構成されていることになる。このような構造に大雪が積もり、どこかの部材が限界に達して破壊するような場合、この破壊によって部材間の持ちつ持たれつの関係が崩れ、全体の崩壊にまで進んでしまうことがある。特に、大きな構造物の設計にあたり、軽量化を求め、合理性を追求した場合、一部の破壊は一気に全体に進みやすいといえる。21世紀の始まりの年2001年9月11日に世界を震わせた

同時多発テロが起き、世界貿易センターの超高層ビルが約1時間の炎上のおと崩壊した。この崩壊の基本的原因はここに述べた持ちつ持たれつの関係が崩れたことによると考えている。この建物の平面形状は正方形であり、各辺上にある4構面の骨組は面内方向には高い剛性と強度を有しているが、面外方向にはほとんど剛性も強度も持っていない。これを一体化しているのが102枚の床構造であり、全体として非常に合理的な構造システムである。しかし、航空機の衝突と長時間の炎上により床構造が部分的に崩落したため、この建物の一体性が失われ、最終的に全体崩壊が生じてしまった。

鋼構造ビル建築の地震による被害が多く見られたのは、1994年の米国ノースリッジ地震、その1年後の兵庫県南部地震である。柱と梁を剛に接合して鋼構造骨組はつくられ、この骨組が地震時の力を受持つ。大地震時にはこの梁の端部に塑性ヒンジが生じることにより、骨組が安定した繰り返し塑性変形を生じ、地震時の入力エネルギーを吸収すると考えられていた。しかし、両地震では、梁の端部に破断現象が多く発生し、中には柱にこのひび割れが伝播したのもあり、設計者、研究者に大きな衝撃を与えた。破断した



米国メリーランド州ゲイザーズバーグにある国立基準研究所のヤードに保存されている世界貿易センタービルの鉄骨の残骸

上段：上層部の外周柱、4本の軸ボルトで接合されていた。
下段：下層部の外周柱と床トラスの接合部、横たわっているのが柱、右側が上、左側が下で、トラス梁の下弦材との間につけられていた粘弾性ダンパーがみえる。

のは梁と柱を溶接した部分であり、部材のなかで最も曲げモーメントが大きな場所でもある。最近の研究により、破壊の原因は解明されてきたが、これらの破壊を防ぐために推奨されている方法は柱と梁の溶接部分において梁のフランジ幅を広げるようにテーパを設け、梁に生じる塑性ヒンジを柱との溶接部分から離す方法である。このほか、柱と梁からなる骨組構造に、鉄骨筋違、鉄板耐震壁などを設置し、地震時のエネルギー吸収をこれらに任せ、柱や梁には大きな塑性変形を期待しない方法も使われている。

鋼構造物が大きな荷重を受けて破壊する要因には、部材の座屈、部材を構成している鉄板の局部座屈、上に述べた溶接部の破断、ボルト穴による断面欠損により、部材全体に塑性変形が生じる前に欠損部が早期に破断する場合などである。このほか、鋼構造物が大規模な火災を受ける場合などでは、骨組全体の不安定現象なども起きている。

特に耐震設計において部材や骨組の塑性変形能力が重要であることは木質構造および鉄筋コンクリート構造のところでも述べたが、鋼構造建築においても同様に重要である。木質構造では、部材そのものではなく接合部に塑性変形を起こさせる方が望ましいが、鋼構造では、接合部の最大強度を部材の降伏強さより大きくすることにより、接合部の破断を防ぎ、塑性変形は部材そのものに生じるようにした方が骨組全体の塑性変形能力を高めるのに有効である。塑性変形は塑性化している部分に生じた塑性歪みに塑性化部分の長さに乗じて求まるから、接合部などの局部的な部分を塑性化させるとその部分の塑性歪みが過大になり、骨組全体の塑性変形能力も低下してしまう。これに対し、部材そのものを降伏させる場合は、塑性化部分の長さが十分であるため部材そのものに生じる塑性歪みは過大でなくなり、部材の塑性変形能力を大きくすることができ、結果として構造物全体の塑性変形能力を大きくできる。

5. 鉄骨鉄筋コンクリート構造

米国では、ヨーロッパの伝統的な組石構造の様式を持ち込み、初期の高層建築を建設していったが、組石構造では建物重量を支えることは難しく、外見上は組石造であっても、柱や梁などの部材の中心に鋼材を入れる方法が用いられた。1930年代にニューヨークやシカゴに建てられた高層建築はほとんどの力を鋼材に負担させ、レンガやコンクリートは補助的に建物の剛性を高めるため、および耐火性を高めるために用いられた。我が国でも東京に建てられた初期のビル建築には同様の方法が用いられたが、鋼構造の柱梁を鉄筋コンクリート構造によって包む鉄骨鉄筋コンクリート構造が考えられ、1923年5月に竣工した日本興業銀行に始めて用いられた。この建物が1923年9月に起きた関東大震災において、ほとんど無被害であったことから、我が国では高さ60mまでのビル建築の構造として多く使われるようになった。

この構造法は、鉄筋コンクリート構造と鋼構造がそれぞれ持っている欠点を補い合っていることに特徴がある。鋼構造の持つ欠点は圧縮力を受け座屈すること、薄い鋼板は局部座屈を生じ耐力を失うことにあり、耐火性に乏しいことがある。これらは鉄筋コンクリートに囲まれることにより克服できる。鉄筋コンクリート構造の欠点は大きな軸力を受ける柱がせん断変形を受けるとき非常に脆性的な破壊を生じることにあり、この中心に鋼材を入れることにより大きな圧縮抵抗力を持たせることができ、脆性的な破壊を防止することもできる。鉄筋コンクリート構造は部材の重量に比べ耐力力が相対的に小さいため、梁のスパンを大きくすることが難しい。梁の中に鋼材を入れることにより大きなスパンの建築物を作ることができるようになる。

超高層建築を建設するときにはその下部に地下構造が同時に作られるが、高層部分が鋼構造で作られる場合にも、地中部分の構造を剛強にするため、地下部分には鉄骨鉄筋コンクリート構造が使われる。

具体的な部材の設計法は日本建築学会から発行されている規準書などに詳しく書かれているが、上に述べたように鉄筋コンクリート構造と鋼構造の弱点を補い、利点を重ねた性質を持っているため、累加強度設計法が用いられている。部材に生じる軸力、曲げモーメント、せん断力に対し、鉄筋コンクリート部材と鋼部材の持つ強度をそれぞれの性質を考慮しつつ、場合によっては若干低減率を乗じつつ累加することによって、鉄骨鉄筋コンクリート構造の部材強度を求めることができる。

1990年頃から実用化されてきた鉄骨鉄筋コンクリート構造技術として、円形鋼管または角形鋼管の内部に高強度コンクリートを充填することにより大きな鉛直荷重に抵抗できるようにした部材がある。これはCFT(concrete filled tube)と呼ばれ、最近の超高層建築の柱に多く使われている。断面の大きさは普通の場合角形鋼管では80cm x 80cm程度であるが、円形鋼管を用いた例では直径2m程度までが用いられ、米国では直径3mのものも用いられている。

6. 超鉄鋼への期待

木質構造、鉄筋コンクリート構造、鋼構造、鉄骨鉄筋コンクリート構造についてその特徴を述べてきた。我が国だけでなく、米国西海岸、中国、台湾、フィリピンなどの東南アジア、イタリア、トルコ、アルジェリアなどの地中海沿岸、イラン、インドなど、世界には大きな地震を受ける国が多く、構造物の設計には耐震問題が避けられない。これを解決するためには構造物に塑性変形能力を持たせなくてはならないことも述べた。21世紀に入り、人類の歴史、文明の発展を振り返ると、これらには構造材料の発展が支えて進歩してきたことが多いことに気付く。図2には超鉄鋼の引張り、圧縮の強度を重ねて示す。超鉄鋼には強度だけではなくリサイクル性の高さ、耐久性の高さなど、他にも多くの特徴を

有する。構造材料の強度が増すことは、これを用いて構築される建築構造の可能性を大きく高めることが期待できる。

材料の強度が増すと、同じ規模の建築を作るためには少ない鋼材量で骨組が構成できる。その結果、構造物の重量が軽量化されるために構造部材はさらに軽快なもので良くなり、最終的に、全体の構造は材料の強度が増した効果以上に軽量化される。従来と同じ程度の部材断面を用いた場合には、規模の大きな構造物が可能になる。

鋼材のヤング係数は材料強度が増しても大きくならないため、鋼材に高い応力度の領域を用いる設計を行うと、材料に生じる歪みが大きくなる。これを積分して求められる構造物の変形は大きくなる。超鉄鋼を用いた建築構造の可能性を考えるとときに重要ことは変形の問題、さらには変形にともなう生じる構造物の安定問題である。

超鉄鋼の技術開発で期待されている新しい技術に非常に高い強度の超高力ボルト(2000MPa)がある。従来から使われている高力ボルト(1000MPa)に比べ、2倍の強さである。これにより従来の半分の本数のボルトで同じ接合強度が期待できる大きな特徴を持つ。高い強度のボルトには、高い応力度レベルを用いているため、締め付けた後にボルトには大きな軸歪みが生じている。2枚または3枚の鋼板をボルトで接合し接合部を介して鋼板を引張ると、鋼板はポアソン比の影響で薄くなる。高力ボルトに存在していた締め付け軸力は、鋼板厚の減少により小さくなる。超高力ボルトには従来の高力ボルトの2倍の初期軸歪みが生じているため、挟まれている鋼板の板厚の減少の影響は従来のボルトより少ない利点があり、滑りにくい接合部を作ることができる。

7. 塑性変形能力と構造物の強さ

木質構造から鉄骨鉄筋コンクリート構造の4種類の構造および超鉄鋼の応用について述べてきたが、どの構造材料についても強度だけでなく塑性変形能力が重要であることを説明した。多くの耐震設計に関わる書物に地震時のエネルギー吸収のために構造物の塑性変形能力が大きな役割を示すことが書かれている。これについては明らかなことであるので、ここでは重ねて説明しない。ここでは建築構造物の成立ちにとって塑性変形能力が重要な働きを持っていることを、直列システムと並列システムの考えを用いて説明する。

建築構造物は多くの部材を組み合わせて構築される。このシステムを分析すると構造部材が直列に繋ぎ合われたと見える部分と、並列に組合わされたように見える部分があり、さらに直列システムと並列システムが複雑に組合わされたシステムと考えた方がよいものも多い。いうまでもなく、直列システムの場合は構成するどれかの部材が限界に達したときにシステム全体が限界を迎える。並列システムの場合はどれか一つの部材が限界に達したからといって、システム

全体が限界に達することはないことがその利点である。

この並列システムの構成部材が塑性変形能力を有している場合と、これを有せず脆性的な破壊を示す場合について、比較して考える。塑性変形能力を有する部材は、粘り強い部材ともいわれ、部材が変形を受けて強度の限界に達したのちにもその強度を保持したまま変形できる能力を持っている。このような能力を持つ部材が並列に組み立てられたシステムの総合的な最終強さは、簡単な考察から各部材の限界強度の和になることがわかる。別の言葉でいえば、すべての部材の協力によって外力に抵抗する望ましい構造といえる。

脆性的な破壊をする部材が並列に組まれたシステムでは、上記のような総合力は発揮されない。全体システムが外力を受け変形していくとき、個々の構成部材は異なった変形の時点で最大強度を発揮し、その後脆性破壊を生じて強度を失う。そのため、システム全体の限界強度は各部材の限界強度の和にはなりえない。この現象は将棋倒し効果、ジッパーフェイル、各個撃破、進行性破壊などといわれ、建築構造物の崩壊の原因になることの多い重要な力学的問題である。

設計時点で考えていなかったような大きな外力を受けたときの崩壊を防止し、構造物の安全性を確保するために、塑性変形能力は大きな効果を発揮する。このような性質を持つ構造物を冗長性の高い構造、リダンダンシーのある構造と呼ぶ。

8. 建築の耐震から都市の耐震へ

耐震構造として、免震構造、パッシブ制振構造、強度抵抗型構造、骨組の靱性に期待する構造など多くの方法が研究され、これらの方法により多くの建築物が建設されている。最も高い耐震性を期待できるのが免震構造であり、あとは上に示した順に続くといえる。技術への驕りは避けるべきであるが、設計用地震動の性質と大きさを決めれば、上記の4種の構造法それぞれの可能な範囲で、望む性能を発揮する耐震構造の設計が可能な段階になったといえる。しかし、兵庫県南部地震(1995)以前まで最も信頼されていた骨組の靱性に期待する構造は、建築の総合的な耐震性として疑問があることがはっきりした。構造体は大きく変形するが、倒壊はしないという状態は社会の望む耐震建築ではない。

地震の発生は自然現象であり、建築構造物の耐震設計上最も大きな問題は、その敷地に将来起こる地震動はどのような大きさでいつ起こるか、我々には知りようがないことである。発生確率は非常に小さいが起こりうる大地震動を設計上無視することは経済性を前提にした工学的判断としてありうる。しかし、この行動は社会としての賭けである。一つ一つの建物の寿命は60年であっても、都市の寿命は数百年、千年を超えるからである。個々の建築は都市の構成要素であり、一つの建築の寿命と地震の発生の関係だけから個々の建築物の耐震レベルを決めたのでは、都市の耐震問題は解決しない。

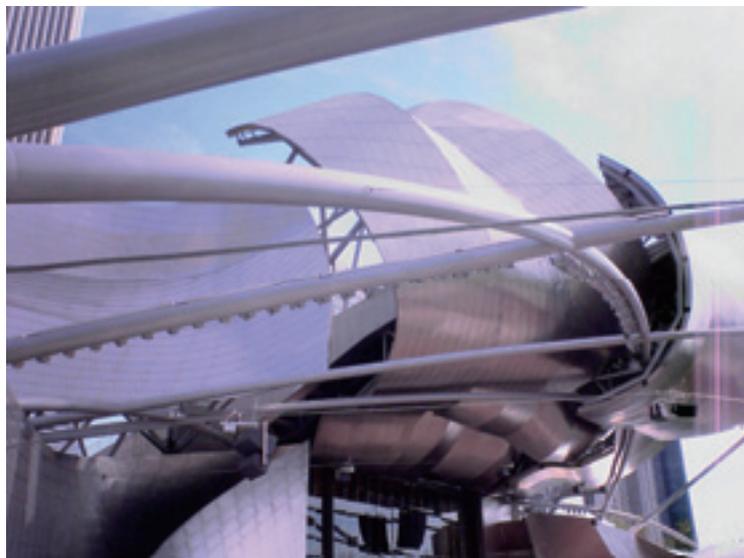
だからといって、起こり得る最大級の地震動に対して個々の建築物を設計し、その建築物が数十年後に取り壊されるまで一度も大きな地震を受けなかった場合、無駄な構造を作ってしまったと社会から言われる。非常に難しい問題である。

新しい技術開発を進め、従来からの建築構造に費やしていたものとはほぼ同じ費用で、飛躍的に高い耐震性を持たせる構造方法の開発が必要である。特別に余計な費用を要しないならば、極めて稀にしか起こらない大地震動に対しても、建築構造物を無損傷にすることの合理性が生まれてくる。社会はこの支出を無駄とはいわなくなるはずである。結果として社会の賭けの安全性も非常に高まる。都市の寿命を1000年、2000年とすれば、これらに見合った再現期間の地震動を設計に用いることができるようになる。

我々の研究の焦点はこの飛躍的に高い耐震性の追及にある。明治維新以降、ヨーロッパから日本に導入された鉄筋コンクリート構造、鋼構造の建築物は、この100年間に多くの地震被害に遭い、21世紀になってようやくその対応策と限界が分かってきたように思う。免震構造、パッシブ制振構造などの新しい技術を進歩させ普及させ、都市の耐震性の向上に努めなくてはならない。

9. 建築の意味

人間の生きる意味は何であろうか？それを支える建築はどうあるべきか？建築は衣食住の一つに入り、普段の生活に困らない剛性と強さを持ったある広さの空間を確保し、雨風を防ぎ、地震にも壊れないことが最低の条件である。しかし、人は最低レベルの衣食住を満たすだけのために生きているのではない。建築についても同様で、建築は歴史の中に位置付けられ、文化を育むことに意味がある。建築は人間の活動のための器でもあるから、人々の文化的活動を支える意味も持つ。ここに示す写真は2004年にシカゴの中心に完成した屋外音楽ホールである。オーケストラの演奏する音楽が舞台から爆発のように発せられる様子を示したといわれ、クリスマスプレゼントのリボンを大きくしたようにも見える。ここで発せられた音は芝生の観客に届くが、その音の波紋を示すようにパイプのフレームが曲線状に芝生の上に組まれる。パイプのフレームには沢山のスピーカーが吊るされている。これらの建築にはもちろん構造があり、重力を支え、シカゴの強風にも耐えられるようになっている。軽快な構造を作るためには新しい材料が必要であり、設計、製作および施工には最新技術が用いられる。「何か、つぎに新しいものをという力」を持ち続けなくてはならないと思う瞬間である。



ミレニアムパーク・ミュージック・パビリオン
建築家:フランク・ゲーリー

上段:正面からの写真

下段:横からの写真

参考文献

- 1) 耐震建築問答 耐風・耐火・防空, 田邊平学, 丸善株式会社, 1933
- 2) 耐震建築問答 家屋耐震・耐風構造, 佐野利器, 武藤清, 常磐書房, 1935
- 3) 耐震構造への道, 梅村 魁, 技報堂出版, 1989,
- 4) 構造物の崩壊解析 基礎編, 日本建築学会, 1997
- 5) 建築物の損傷制御設計, 和田 章, 岩田 衛, 清水敬三, 安部重孝, 川合廣樹, 丸善株式会社, 1998
- 6) Developments in Structural Form, Rowland J. Mainstone, Architectural Press, 1998
- 7) 構造物の崩壊解析 応用編, 日本建築学会, 1999
- 8) 構造物の技術史 構造物の資料集成・事典, 藤本盛久, 市ヶ谷出版社, 2001
- 9) Safety in Tall Buildings and other Buildings with Large Occupancy, International Working Group Convened by The Institution of Structural Engineers, 2002
- 10) 世界貿易センタービル崩壊特別調査委員会報告書 WTC崩壊・ペンタゴンの被害・教訓, 日本建築学会 WTC崩壊特別調査委員会, 日本建築学会, 2003
- 11) Earthquake Engineering from Engineering Seismology to Performance-Based Engineering, Yousef Bozorgnia, Vitelmo V. Bertero, CRC Press, 2004

高温における高強度コンクリートの 力学的特性に関する研究

Mechanical Properties of High Strength Concrete at High Temperatures

宮本圭一¹, 安部武雄²
Keiichi Miyamoto¹, Takeo Abe²

¹工修 鹿島 技術研究所 上席研究員, ²工博 建築物理研究センター

The mechanical properties of high strength concrete at high temperature have been studied experimentally. The compressive tests were carried out with specified design strength of 60, 80 and 100 N/mm².

For high strength concrete under heating conditions below 400°C, the initial slope is steeper, and the limit of linear response shows a higher percentage of the compressive strength. Also, the compressive strength decreases at 100°C during heating, increases up to at 200°C and gradually decreases with further increase of temperature.

The formulation for stress-strain curves of high strength concrete were proposed in consideration of high temperature. Also, the formulations for compressive strength, strain at maximum compressive strength and elastic modulus were proposed in the same way.

Key Words : *high temperature, high strength concrete, stress-strain relation, compressive strength, elastic modulus*

1. はじめに

近年、設計基準強度が60 N/mm²を超える高強度コンクリートを使用した鉄筋コンクリート造の高層住宅などが建設されるようになってきた。高層住宅の居住性を高める(例えば、遮音性の確保や床振動の低減など)ためには、鉄筋コンクリート造が有利である。しかし、普通強度コンクリートを使用した場合柱の断面寸法が大きくなり、有効床面積が小さくなってしまったため、高強度コンクリートが使用されるようになってきている。

火災が発生した場合、内部組織が緻密になった高強度コンクリートは、火災加熱による爆裂現象が激しくなることは公知となっている^{1)~2)}。しかし、火災時における高強度コンクリートの力学的特性に関する基礎データはまだ少なく^{3)~8)}、耐火構造として認知されている鉄筋コンクリート造は、構造物としての安全性についても十分に解明されていないのが現状である。

そこで、本研究は、高強度コンクリートを使用した鉄筋コンクリート構造建築物の耐火設計法の開発に必要な基礎データを得ることを目的とし、常温(20°C)から800°Cの温度

範囲において一定温度条件下で実施した高強度コンクリートの熱間圧縮試験で得られた結果について、応力ひずみ関係・圧縮強度・弾性係数などを検討したものである。

2. 供試体

供試体寸法は、加熱時間が長くなり、かつ加熱中の熱応力による破壊を生じにくくするために、φ50 mm×100 mmとした。

(1) セメント

セメントは、参考文献4)と同じ普通ポルトランドセメントを用いた。

(2) 骨材

細骨材は、八王子産砕砂を40%、上野原産川砂を30%、香取郡産山砂を30%使用した。粗骨材は、供試体寸法を考慮して最大寸法10 mmの上野原産豆砂利を使用した。

(3) 供試体製作

供試体コンクリートの調合を表1に示す。コンクリートの調

合は、材齢28日の圧縮強度が60, 80, 100 N/mm²となるように、水結合材比(W/B)を設定した。水結合材比は、圧縮強度が60 N/mm²用を2水準(34, 36%), 80 N/mm²用を2水準(26, 28%), 100 N/mm²用を1水準(22%)の合計5水準とした。圧縮強度60N/mm²用及び80 N/mm²用を2水準の調合としたのは、材齢28日の圧縮強度のバラツキを考慮したためである。混和材はシリカフェームで、単位セメント量の内割10%を使用した。混和剤は高性能AE減水剤で、その添加量は結合材の1.1~2.4%とした。供試体は、材齢12カ月まで20℃封緘養生としたあと、載荷面を研磨成形し、20℃恒温室内に保管した。供試体の材齢7日と28日における圧縮強度試験結果を、φ100 mm×200 mm(標準水中養生及び20℃封緘養生)のそれと合わせて表2に示す。φ100 mm とφ50 mmではほとんど差がなく、φ50 mm供試体で一般的な供試体強度を説明できると考えられる。

3. 実験装置

実験装置を図1に示す。

(1) 加熱装置

供試体への加熱には円筒形の電気炉を使用した。電気炉の寸法は内径100 mm, 高さ400 mmである。電気炉のヒーターは上・中・下の3段に分割されて、電圧フィードバック型サイリスタレギュレーターによりそれぞれ独立に温度調節ができる。

(2) 温度測定・記録及び調節装置

供試体の上・下・中央の表面温度は熱電対(タイプK, 素線径0.65mm)を用いて2秒間隔で測定し、その記録には打点式記録計を使用した。加熱温度調整にはデジタルプログラム調節計を使用した。

(3) 加力装置

供試体の載荷には、東京工業大学の荷重容量245 kNのインストロン型試験機を使用した。供試体へ荷重を伝達するための加力治具は、耐熱鋼で製作されている。球座は、図1に示すように供試体の直上に設置した。

(4) 高温ひずみ計

供試体のひずみは、高温加熱用の特殊な高温ひずみ計を用いて測定した。本ひずみ計は、供試体のひずみを耐熱鋼でできた4本の測定棒で電気炉の外に取り出し、レバーを用いて拡大し、差動トランス(LVDT)に連動させて電氣的に検出し、X-Yレコーダー上に記録した。

表1 コンクリートの調合

供試体種類	W/B [%]	細骨材率 [%]	粗骨材最大寸法 [mm]	質量 [kg/m ³]						
				セメント C	水 W	細骨材		粗骨材	混和剤	混和材 SF
						砕砂	砂			
Fc100	22.0	34.8	10	737	180	194	290	925	18.919	82.000
Fc80-1	26.0	39.5	10	624	180	237	356	925	13.167	69.000
Fc80-2	28.0	40.4	10	643	180	252	380	951	7.716	—
Fc60-1	34.0	43.6	10	530	180	289	434	951	5.830	—
Fc60-2	36.0	44.5	10	500	180	299	450	951	7.500	—

表2 コンクリートの圧縮強度試験結果

供試体種類	圧縮強度 [N/mm ²]					
	φ50mm×100mm		φ100mm×200mm		標準水中養生	
	20℃封緘養生		20℃封緘養生		標準水中養生	
	材齢7日	材齢28日	材齢7日	材齢28日	材齢7日	材齢28日
Fc100	83.5	101.0	82.8	102.7	88.6	109.3
Fc80-1	79.0	97.6	77.6	98.8	78.2	107.2
Fc80-2	77.3	85.4	73.0	86.4	76.0	91.1
Fc60-1	60.4	69.3	59.4	71.2	62.1	75.6
Fc60-2	46.0	63.5	43.1	56.9	56.4	69.4

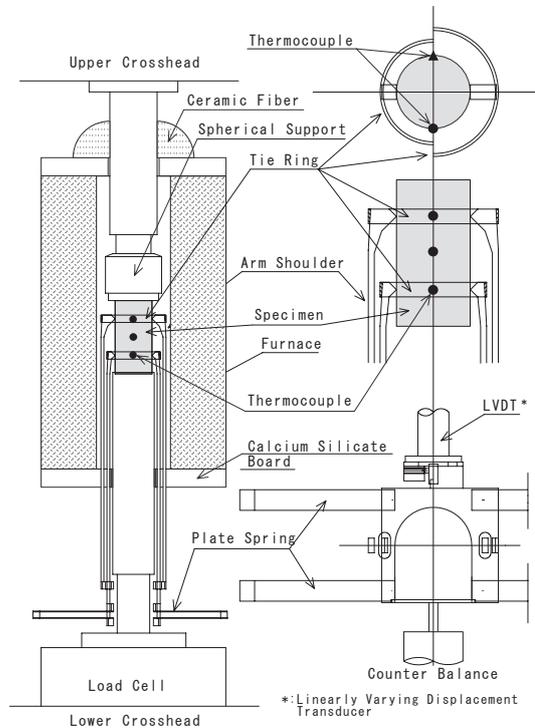


図1 実験装置

4. 実験方法

実験条件を表3に示す。表中、●は単調載荷実験を、○は繰り返し載荷実験を示す。

表3 実験条件

供試体種類	常温 (20℃)	100℃	200℃	300℃	400℃	500℃	600℃	700℃	800℃
Fc100	●●●	●●○	●●○	●●○	●●○	●●○	●●○	●●○	●●○
Fc80-1	●●●	●●○	●●○	●●○	●●○	●●○	●●○	●●○	●●○
Fc80-2	●●●	●●○	●●○	●●○	●●○	●●○	●●○	●●○	●●○
Fc60-1	●●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●	●●
Fc60-2	●●●	●○	●○	●○	●○	●○	●○	●○	●○

(注) ●: 単調載荷, ○: 繰り返し載荷

実験温度は、常温(20℃)、100、200、300、400、500、600、700、800℃の9種類である。常温(20℃)を除く高温時実験では、Fc60-1を除き、1体を繰り返し载荷実験とし、残りを単調载荷実験とした。

加熱速度は、100℃までは0.8℃/min、目標温度より20℃低い温度までは1.0℃/min、そのあと目標温度までは0.5℃/minとした。この加熱速度は、昇温時における供試体内部温度の不均一を極力小さくし、かつ効率的に実験が行えるよう、差分法による2次元非定常熱伝導解析^(注1)を行い決定した。目標温度到達後、1時間～1.5時間程度その温度を一定に保持してから圧縮試験を行った。供試体の温度は、供試体中央1カ所及び上下の前後4カ所について、測定記録した。緩やかな加熱速度は、供試体内部の不均一な温度分布によって生じる熱応力に起因する供試体の損傷を極力さけるためである。また、供試体の内部温度を均一にするため及び耐熱鋼製ひずみ測定棒の熱膨張の影響を取り除くため一定時間目標温度に保持した。

電気炉上下部分はケイ酸カルシウム板及びセラミックファイバーにより断熱し、上下のクロスヘッドは扇風機で冷却した。ロードセルへの熱影響を防ぐため、下部加力装置を水道水で冷却した。

载荷速度は、高温時の応力-ひずみ曲線を得るために1 mm/minの変位制御で行った。

実験時の供試体の材齢は、約36カ月から約50カ月である。

5. 実験結果及び考察

温度測定結果の図は省略するが、図1に示す供試体中央部の表面温度は表3に示す設定目標温度に対して約±0.2℃以内、供試体上下の表面温度は同じく約±2.0℃以内の差であった。

(1) 応力-ひずみ関係

表3に示す全ての実験条件に関する応力-ひずみ関係を図2～図4に示す。供試体Fc100については図2に、供試体Fc80-1とFc80-2については図3に、供試体Fc60-1とFc60-2については図4にそれぞれ示す。なお、図3及び図4は、供試体の材齢28日の圧縮強度が同じ設定で調合したものであるため、比較できるように左右または上下にシフトさせて表示した。

高強度コンクリートは、300℃～400℃までの温度範囲において、最大応力近くまで直線的な初期勾配を持って変形していることがわかる。500℃以上の高温領域では、比較的応力レベル時に直線的な変形形状はなくなっている。この温度領域では、かなり低い応力レベルから供試体内部に多数の微細亀裂が発生しているものと考えられる。水分や結合水の逸散による微細空隙の増加に加え、熱間にお

けるセメントペースト及び骨材の熱膨張ひずみに起因する供試体内部の熱応力などが複雑に作用し、供試体に微細亀裂が発生しやすい状態にあるものと考えられる。400℃以下の温度では大きな破壊音を伴って供試体は崩壊したが、500℃以上の温度では破壊音は発生しなかった。

繰り返し载荷の応力-ひずみ関係は、最大応力までは単調载荷のそれとほぼ同じであるが、最大応力以降は下回っている。これは、繰り返し荷重の除荷時においても供試体内部の損傷が拡大するものと推定される。

(2) 圧縮強度

各供試体の圧縮強度の平均値と加熱温度の関係を図5に示す。

圧縮強度は、各供試体ともに100℃で低下し、供試体Fc80-2を除いて200℃で上昇している。300℃の圧縮強度は、200℃を少し下回る程度である。その後、温度上昇とともに圧縮強度は低下し、600℃では各供試体ともにほぼ同じ強度となっている。700℃以上の温度領域における供試体Fc100とFc80-1の圧縮強度は、これらを除く供試体の圧縮強度と比べ低下が少なく、800℃では700℃より多少増加している。

セメント水和物と骨材から成る複合材料であるコンクリートは、加熱を受けると、骨材は膨張し、セメント水和物は100℃近傍から収縮する。このことにより、自己ひずみ応力が発生し、コンクリート内部に微細亀裂が増加し、強度を低下させる要因になっているものと考えられる。また、加熱温度の上昇により、100℃～200℃において、遊離水の蒸発及びセメント水和物の乾燥が促進され、自己ひずみ応力が増大し、強度を低下させる方向にあるが、一方、発生した高温蒸気がコンクリート中の未水和セメント粒子の水和を促進し、強度発現に寄与するものと考えられる。すなわち、コンクリートを構成する各組成の熱膨張ひずみの違い及び未水和セメント粒子の水和促進などが100℃～200℃において複雑に強度特性へ影響を与えているものと推測される。

(3) 最大圧縮ひずみ

圧縮強度時のひずみを最大圧縮ひずみとした各供試体の平均値と加熱温度との関係を図6に示す。

全体の傾向として、最大圧縮ひずみは温度上昇とともに増加し、600℃以後、供試体Fc100とFc80-1は急激に増加するが、これらを除く供試体では勾配は緩やかになる。

(4) 弾性係数

最大応力の1/3での弾性係数($E_{1/3}$)の平均値と加熱温度の関係を図7に示す。

弾性係数は100℃で急激に低下し、供試体Fc100とFc80-1を除く供試体では100℃～200℃で低下が緩やかになり、

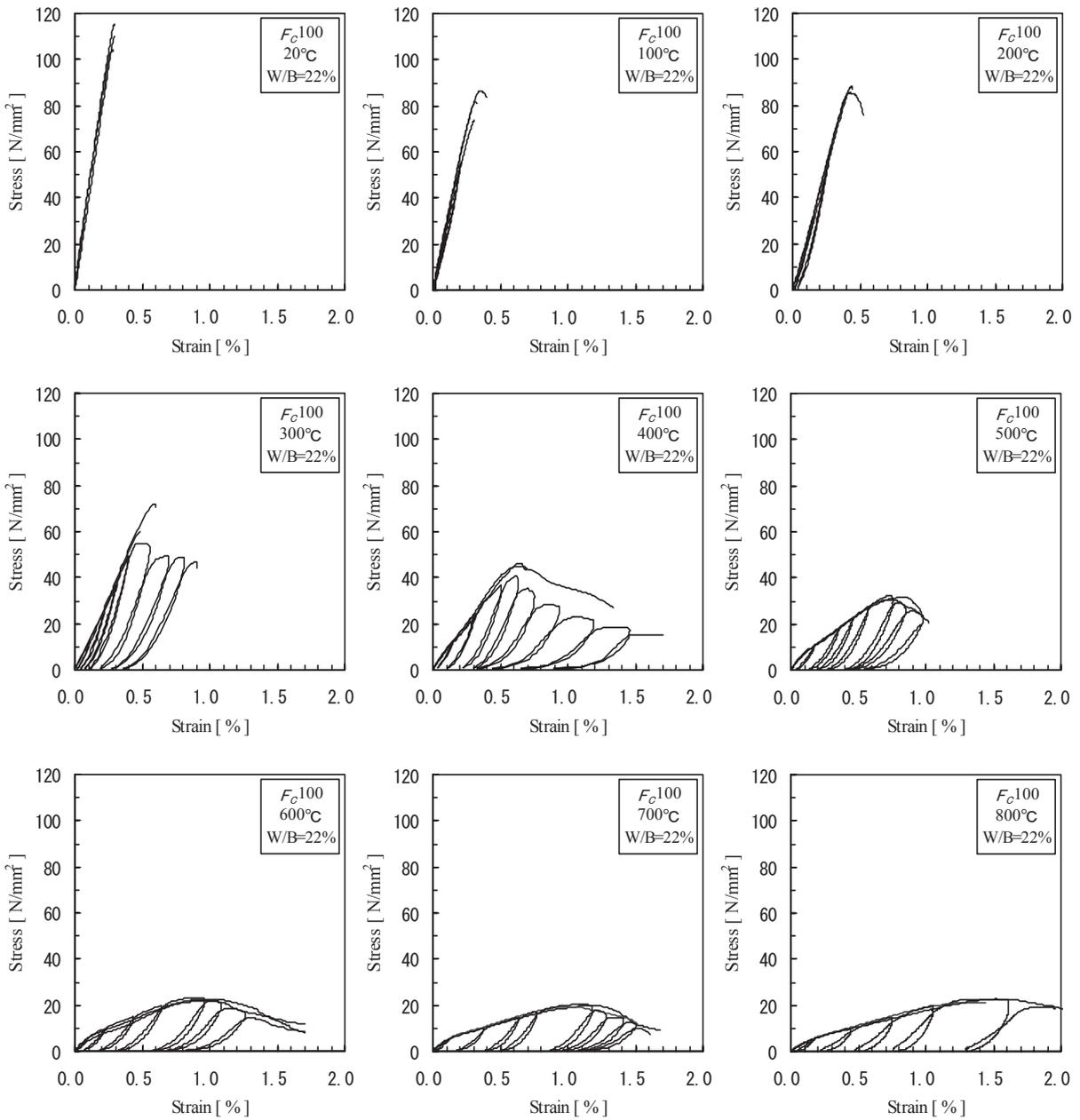


図2 応力-ひずみ曲線($F_c 100$)

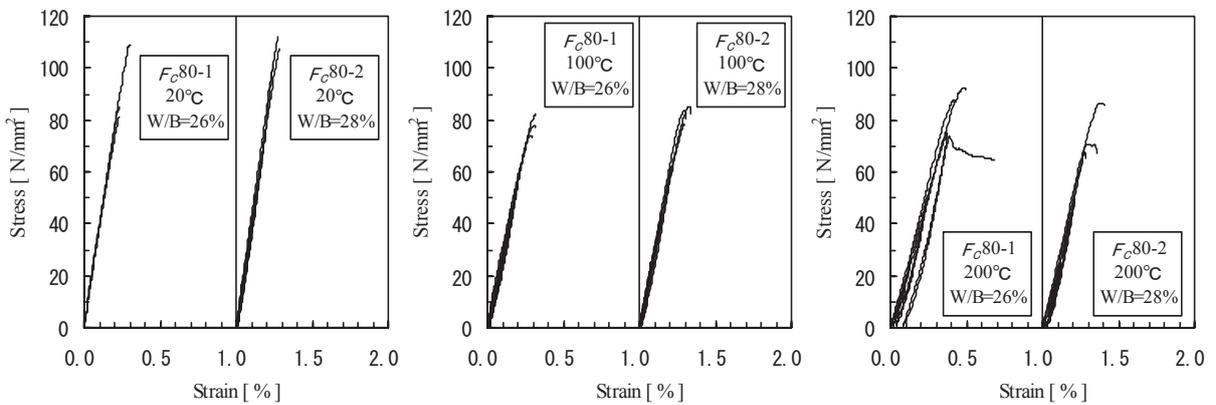


図3 応力-ひずみ曲線($F_c 80-1$ 、 $F_c 80-2$) (つづく)

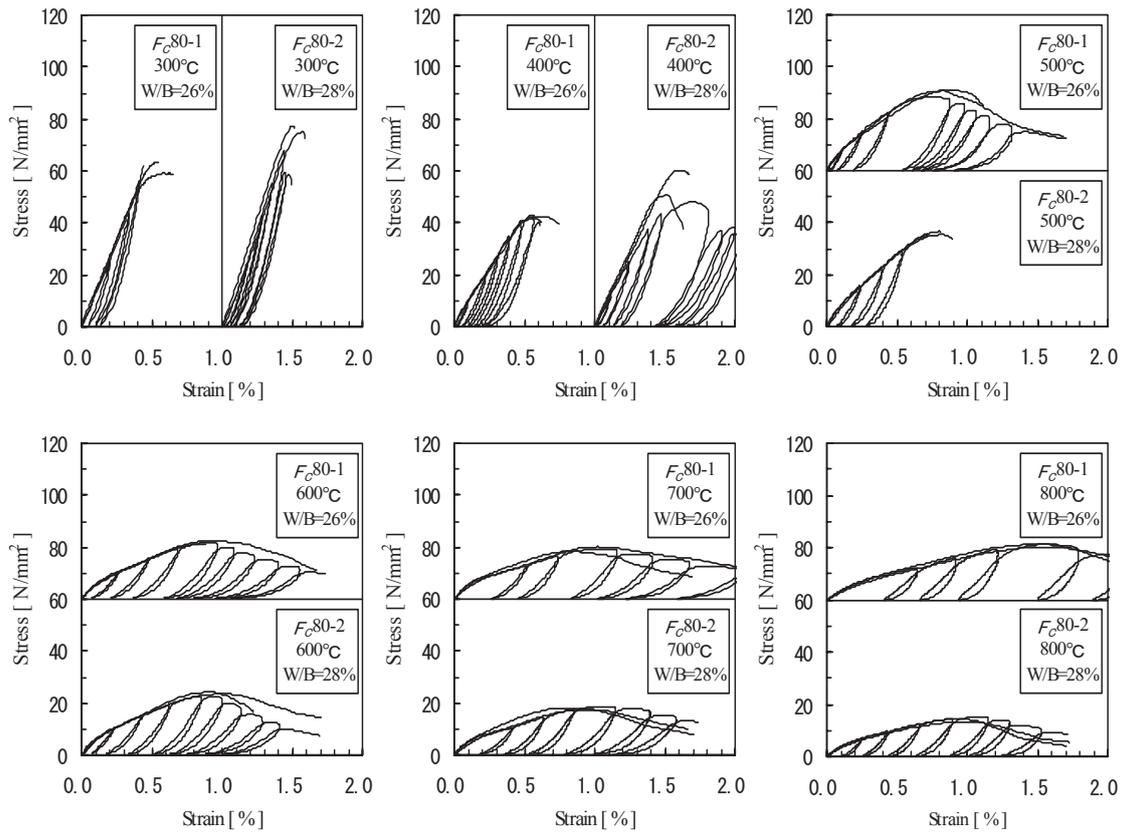


図3 応力-ひずみ曲線(F_c80-1 、 F_c80-2) (つづき)

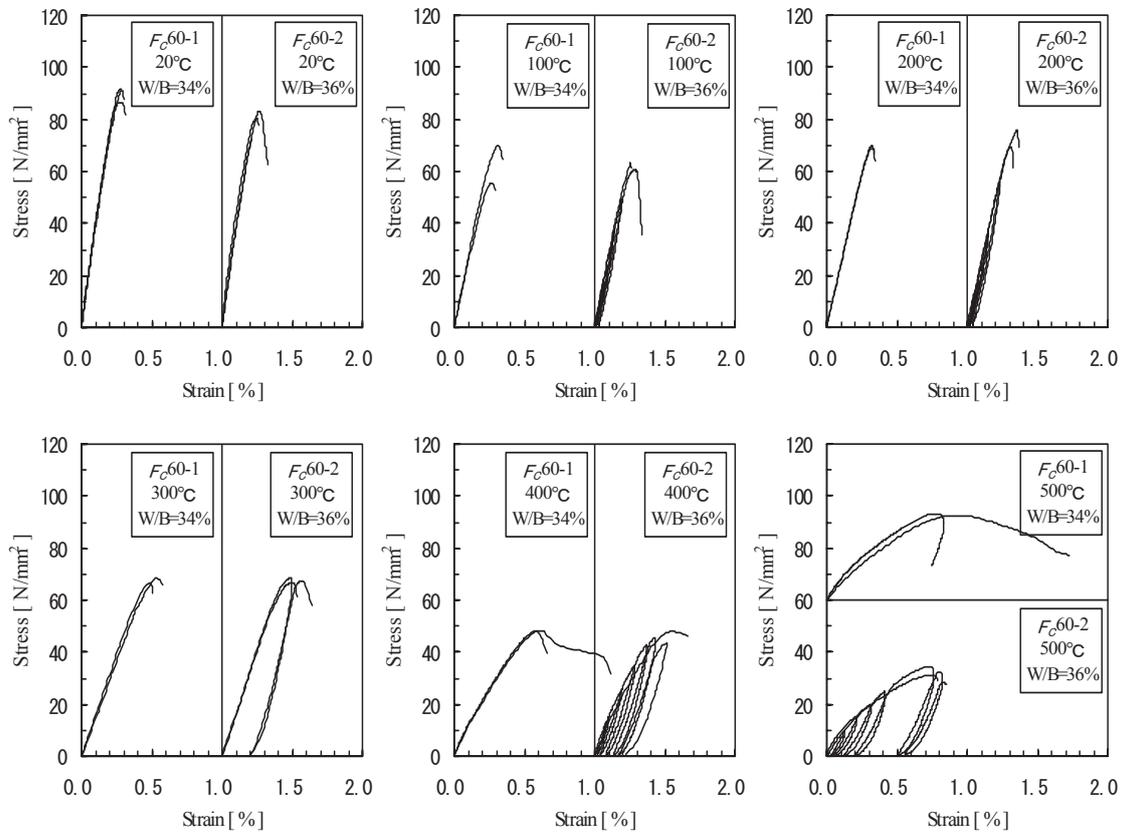


図4 応力-ひずみ曲線(F_c60-1 、 F_c60-2) (つづく)

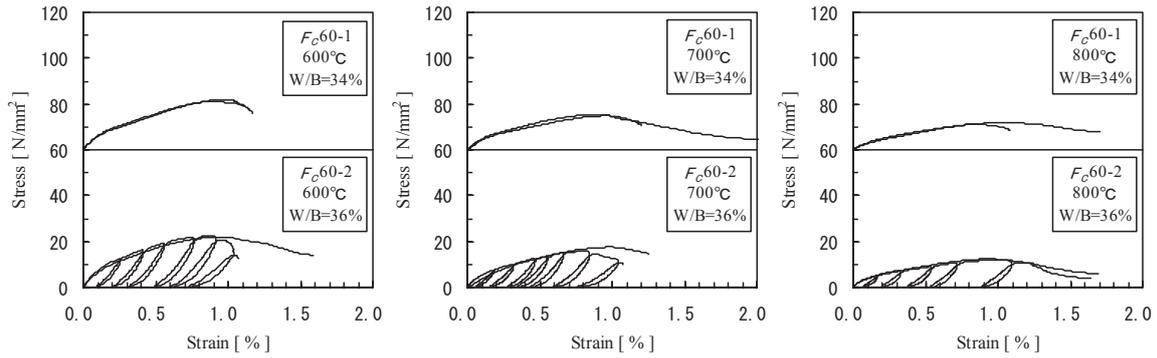


図4 応力-ひずみ曲線(F_c60-1 、 F_c60-2)(つづき)

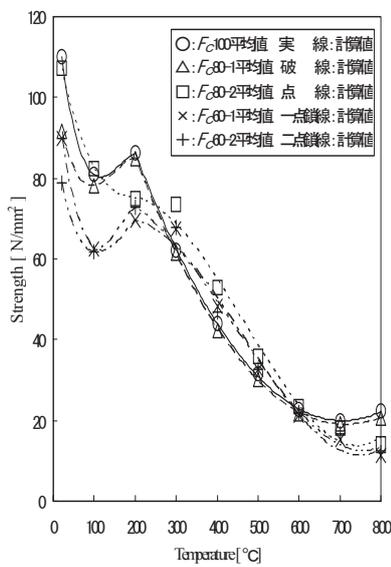


図5 圧縮強度と加熱温度の関係

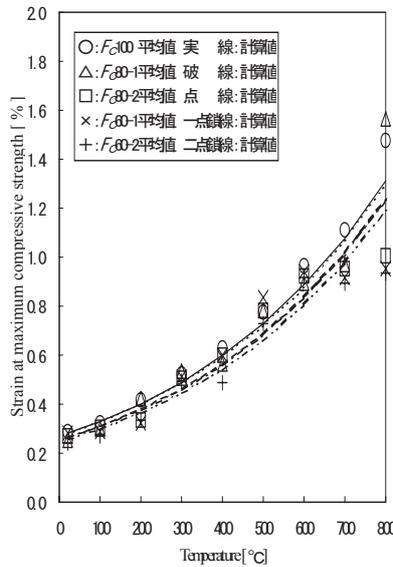


図6 最大圧縮ひずみと加熱温度の関係

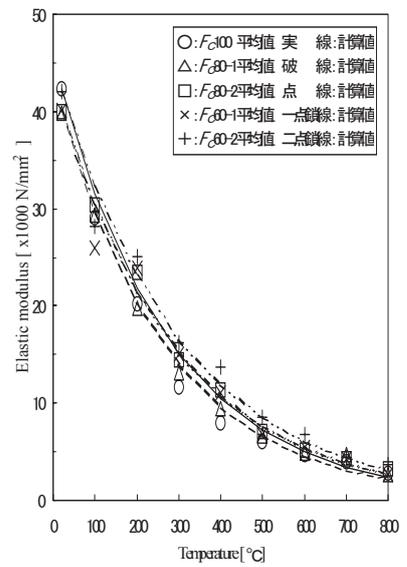


図7 弾性係数($E/3$)と加熱温度の関係

その後再び低下が激しくなる。弾性係数の強度による差は、 $20^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ の温度領域で大きい、 $500^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度領域ではほぼ等しくなっている。高温領域($500^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$)における弾性係数がほぼ等しい値を示す原因は、強度が高いコンクリートほど強度低下が著しいことが影響している。

6. 力学的特性の数式化

熱間圧縮試験で得られた結果に基づいて、弾塑性熱応力変形解析のために、圧縮強度・最大圧縮ひずみ・応力-ひずみ関係・弾性係数の数式化を試みた。

(1) 圧縮強度の数式化

熱間圧縮試験で得られた結果から、高温時における圧縮強度を式(1)を用いて数式化する。係数 a 、 b 、 c 、 d は、各温度における圧縮強度の平均値を近似するように、 200°C を境にして求めた。この際、 200°C において式(1)から求まる圧

縮強度が不連続にならようにした。供試体種類ごとの係数を表4に示す。

$$\sigma_{\theta} = (a\theta^3 + b\theta^2 + c\theta + d) \cdot \sigma_{B,20} \quad (1)$$

ここで、 σ_{θ} : 温度 $\theta^{\circ}\text{C}$ における圧縮強度

[N/mm^2]

θ : 温度[$^{\circ}\text{C}$] ($20 \leq \theta \leq 800$)

a 、 b 、 c 、 d : 温度 $\theta^{\circ}\text{C}$ における係数(表4参照)

$\sigma_{B,20}$: 20°C における圧縮強度 [N/mm^2]

$$(78 \leq \sigma_{B,20} \leq 110)$$

式(1)に表4の係数を用いて得られた圧縮強度の計算値を図5に線で示す。式(1)による圧縮強度の計算値は実験値を精度良く再現している。

(2) 最大圧縮ひずみの数式化

圧縮強度時のひずみである最大圧縮ひずみを式(2)を用いて数式化する。

表4 式(1)の係数一覧

供試体種類	a	b	c	d
Fc100	-1.24×10^{-7}	6.08×10^{-5}	-9.08×10^{-3}	1.16
	-8.03×10^{-11}	2.48×10^{-6}	-3.38×10^{-3}	1.36
Fc80-1	-1.12×10^{-7}	5.03×10^{-5}	-6.50×10^{-3}	1.11
	-5.00×10^{-10}	3.55×10^{-6}	-4.30×10^{-3}	1.65
Fc80-2	-3.37×10^{-8}	2.29×10^{-5}	-5.21×10^{-3}	1.10
	6.71×10^{-9}	-9.35×10^{-6}	2.79×10^{-3}	0.46
Fc60-1	-1.07×10^{-7}	5.96×10^{-5}	-9.60×10^{-3}	1.17
	7.03×10^{-9}	-9.80×10^{-6}	2.84×10^{-3}	0.54
Fc60-2	-1.17×10^{-7}	6.00×10^{-5}	-8.42×10^{-3}	1.15
	5.90×10^{-9}	-7.68×10^{-6}	1.46×10^{-3}	0.89

(注) 上段：20℃ ≤ θ ≤ 200℃，下段：200℃ < θ ≤ 800℃

$$\varepsilon_{\theta} = k \cdot e^{2.0 \times 10^{-3} \theta} \quad (2)$$

ここで、 ε_{θ} ：温度 θ °Cにおける最大圧縮ひずみ[-]

k：式(3)の20°Cにおける圧縮強度 $\sigma_{B,20}$ で決まる係数

$$k = 8.06 \times 10^{-6} \cdot \sigma_{B,20} + 1.83 \times 10^{-3} \quad (3)$$

式(2)と式(3)より得られた供試体ごとの最大圧縮ひずみの計算値を図6に線で示す。いずれの供試体においても、計算値と平均値は全体的によく一致しているが、500°C以上の高温領域で計算値と実験値に差がみられる。

(3) 応力-ひずみ関係の数式化

数式化にあたっては、Popovics博士によって提案された常温時におけるコンクリートの応力-ひずみ曲線のモデル式⁹⁾を高温時に発展させた式(4)を用いることとした。

$$\sigma_c = \sigma_{\theta} \cdot \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\theta}} \cdot \frac{n_{\theta}}{n_{\theta} - 1 + \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\theta}}\right)^{n_{\theta}}} \quad (4)$$

ここに、 σ_c ：圧縮応力度[N/mm²]

σ_{θ} ：式(1)の温度 θ °Cにおける圧縮強度[N/mm²]

ε ：ひずみ[-]

ε_{θ} ：式(2)の温度 θ °Cにおける最大圧縮ひずみ[-]

n_{θ} ：式(4)で表される曲線を実験で得られた温度 θ °Cにおける応力-ひずみ関係にフィットさせるための係数(式(5)参照)

$$n_{\theta} = 10.7e^{-1.5 \times 10^{-3} \theta} \quad (5)$$

式(4)で得られた応力-ひずみ関係の計算値(実線)と実験値(波線)とを比較した例を図8に示す。600°C以上の高温領域において、計算値と実験値の間に初期勾配に若干の差が見られる。圧縮強度時までの全体的な応力-ひず

み関係は概ねよく一致していた。しかし、供試体Fc80-2及び供試体Fc60シリーズにおいて、応力-ひずみ関係の計算値と実験値に差が見られた。これは、圧縮強度及び最大圧縮ひずみの計算値と実験値との差によるものである。

(4) 弾性係数の数式化

弾性係数を式(6)を用いて数式化する。

$$E_{\theta} = l \cdot e^{m \theta} \quad (6)$$

ここに、 E_{θ} ：温度 θ °Cにおける弾性係数

[N/mm²]

l, m ：係数(表5参照。)

図7に式(6)で得られた弾性係数の計算値を線で示す。100°C~400°Cの温度領域では計算値と実験値の間に若干の差が見られるが、高温になるほど温度間の弾性係数の低下率が小さくなっていく傾向は十分再現されている。供試体ごとの計算値にはほとんど差が見られないので、参考として実験全体の平均値から求めた係数 l, m の値を表5に示す。

表5 式(6)の係数 l, m の一覧

供試体種類	l	m
Fc100	45.5	-0.00368
Fc80-1	43.0	-0.00375
Fc80-2	42.8	-0.00348
Fc60-1	42.9	-0.00344
Fc60-2	45.0	-0.00333
全体平均	43.8	-0.00346

7. おわりに

本研究では、高強度コンクリートを使用した鉄筋コンクリート構造建築物の耐火設計法の開発に必要な基礎データを得るために、高強度コンクリートの応力-ひずみ関係・圧縮強度・最大圧縮ひずみ・弾性係数について、高温時におけるその性状を明らかにした。さらに、弾塑性熱応力変形解析のために、応力-ひずみ関係・圧縮強度・最大圧縮ひずみ・弾性係数を数式化した。

しかしながら、本研究は、高温度における高強度コンクリートの応力-ひずみ関係に関する一部に限られており、全ての力学的特性を明らかにしたものではない。したがって、加熱冷却後試験やクリープひずみに関するより多くの基礎的研究が必要である。

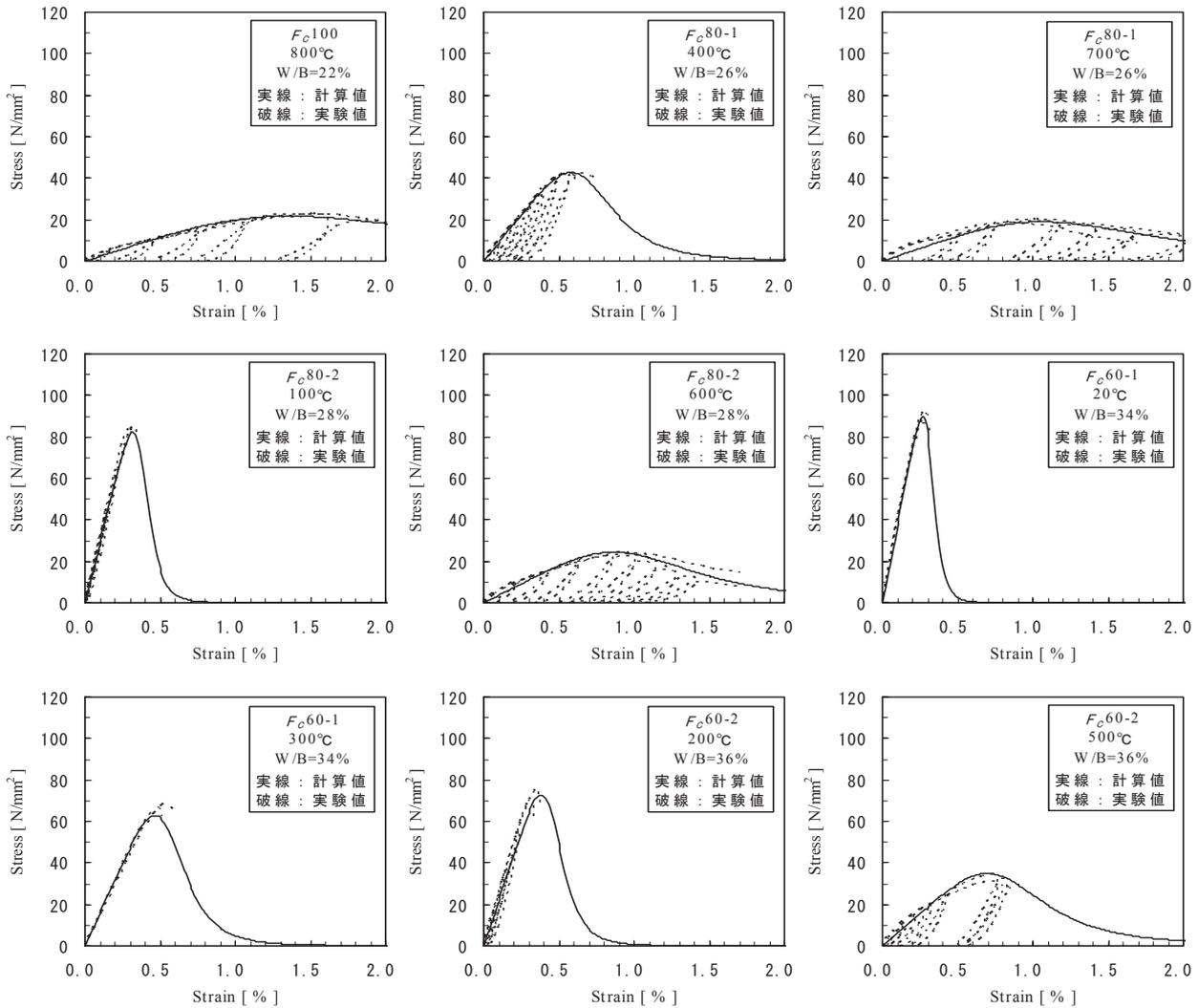


図8 応力-ひずみ曲線の計算値と実験値の比較

参考文献

- 1) 齋藤 光:高強度鉄筋コンクリート構造についての危惧, 建材試験情報, Vol.30, pp.5, 1994.11
- 2) 日本建築学会:建築工事標準仕様書・同解説5 鉄筋コンクリート工事, 第12版, 2003.2
- 3) 安部武雄, 古村福次郎, 篠原保二:高温度における高強度コンクリートの力学的性質に関する実験的研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集A, pp.1157~1158, 1991.9
- 4) 安部武雄, 古村福次郎, 戸祭邦之, 黒羽健嗣, 小久保勲:高温度における高強度コンクリートの力学的特性に関する基礎的研究, 日本建築学会構造系論文集, 第515号, pp.163~168, 1999.1
- 5) 丹羽博則, 長尾覚博, 江戸宏彰, 上杉英樹, 齋藤 光: 20°C~600°Cまでの高温載荷加熱を受けるコンクリートのひずみ挙動, 日本建築学会大会学術講演梗概集A-2, pp.249~250, 1999.9
- 6) 豊田康二, 山下平祐, 石田良平, 近藤悟, 菊田繁美, 高橋孝二, 井上 超, 松戸正士, 中込 昭, 吉田正友, 平島岳夫, 上杉英樹:火災加熱を受ける超高強度コンクリートの力学的特性に関する実験的研究(その1. 定常温度下における高温圧縮試験), 日本建築学会 構造工学論文集 Vol.49B, pp.367~374, 2003.3
- 7) 宮本圭一, 大内富夫, 安部武雄, 上杉英樹:高温度における高強度コンクリートの力学的特性, 日本建築学会大会学術講演梗概集A-2, pp.79~80, 2000.9
- 8) 宮本圭一, 大内富夫, 安部武雄, 上杉英樹:高温度における高強度コンクリートの力学的特性 その2, 日本建築学会大会学術講演梗概集A-2, pp.21~22, 2001.9
- 9) Sandor Popovics: A NUMERICAL APPROACH TO THE COMPLETE STRESS-STRAIN CURVE OF CONCRETE, CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol.3, pp.583~599, 1973

コンクリート構造物における損傷制御

Damage Control in Concrete Structures

坂田 弘安

Hiroyasu Sakata

建築物理研究センター助教授

This paper presents author's experimental studies on mechanical behavior of concrete structures under seismic loading. Three topics are presented. The first one is the study on influence of beam elongation to structural behavior of the frame under seismic loading. The second one is the study on degree of cracking damage of RC columns under seismic loading. Last one is the study on mechanical behavior of PC Mild-Press-Joint under seismic loading which have been carried out these days. Author refers to the direction of design concept of concrete structures from now on through presentation of three topics.

Key Words : concrete structures, damage control, PC Mild-Press-Joint, residual drift, crack width

1. はじめに

我国における建築構造物の耐震性は、地震を経験するたびに向上してきている。鉄筋コンクリート(以下RC)構造物においては、十勝沖地震(1968年)で柱のせん断破壊が多数みられ、柱の帯筋のピッチを細かくして靱性を確保する必要性がいわれるようになった。その後、構造物の固有周期により設計用地震力を変化させる概念や構造物の強度だけではなく、靱性も計算規定に導入したいわゆる新耐震設計法の開発が行われた。宮城県沖地震(1978年)では、ピロティ形式の構造物、偏心の著しい構造物に被害が目立った。これにより、新耐震設計法の必要性が実証され、1981年に施行された。靱性を確保することにより、エネルギー吸収能力の大きな構造物を作ることができるようになった。兵庫県南部地震(1995年)では、新耐震設計法の妥当性が実証され、極めて稀に起こる地震に対して、構造物の倒壊を防ぐという目的は達成できた。しかし、RC構造物において靱性を確保してエネルギー吸収をさせることは、コンクリートがひび割れ、鉄筋が塑性化し、大きな残留変形を伴うことを意味している。たとえ、構造物の倒壊を防いでも、建物の財産価値は失われ、経済活動の継続も困難となる。兵庫県南部地震で倒壊にいたらなくても、その後に取り壊されたRC構造物は多い。このことは、コンクリート構造物においても、損傷制御の必要性を示唆している。

本論では、筆者がこれまで行ってきたコンクリート構造物の耐震性に関する研究の中から3つのテーマを紹介し、それぞれの目的と成果を示し最近行っているPC圧着接合により、コンクリート構造における損傷制御の可能性に関して言及する。

2. RC平面骨組の地震荷重下での挙動

建築構造物の地震荷重下における力学的挙動を調べる実験や解析においては、部材あるいは部分骨組を取り出しで行うことが多い。この際に、境界条件を忠実に再現しないと構造物全体の実挙動を見失ってしまう可能性がある。

和田、林、黒正の先生方とともに行った研究の一つに、曲げ降伏した梁の軸方向伸びが骨組全体に与える影響を調べた研究^{1)~3)}がある。これは、部材や部分骨組だけを取り出して扱ったのでは、構造物全体の挙動を正確に捉えることが難しいことを示した一例である。実験および解析を行ったがここでは、実験に関して示す。

(1) 試験体

実存するRC骨組構造物を参考に1/20スケールの平面骨組を作成した。4層で1スパン、3スパン、7スパンの試験体を作成したが、図-1に一方向および正負繰返し載荷を行った4層3スパンの試験体を示し、以降の結果に関してもこの試験体に関して述べる。

(2) 加力装置

境界条件を実構造物に近づけるために、加力装置には様々な工夫を凝らした。加力装置を写真-1, 2および図-2, 3, 4, 5に示す。

＜柱軸力＞

図-2,3に柱軸力Nの導入装置を示す. 柱頭に取り付けたプレートと反力フレーム下に取り付けたバネケースの中にあるバネを両端ピンの丸棒でつないだ. バネ下のナットを締め付けることにより13.7kNの一定軸力を柱に与えた. 用いたバネは, 低剛性のもので, 軸力導入時に約10cmと大きく縮んでいるので, 柱に鉛直変位が生じても軸力変動が小さく抑えられる. 反力フレームとバネケースの間には, リニアウエイを取り付けてあり, バネケースは柱頭の動きに合わせて人為的に水平移動させた. このため, 柱の最上部には常に鉛直方向の力を作用させることができた.

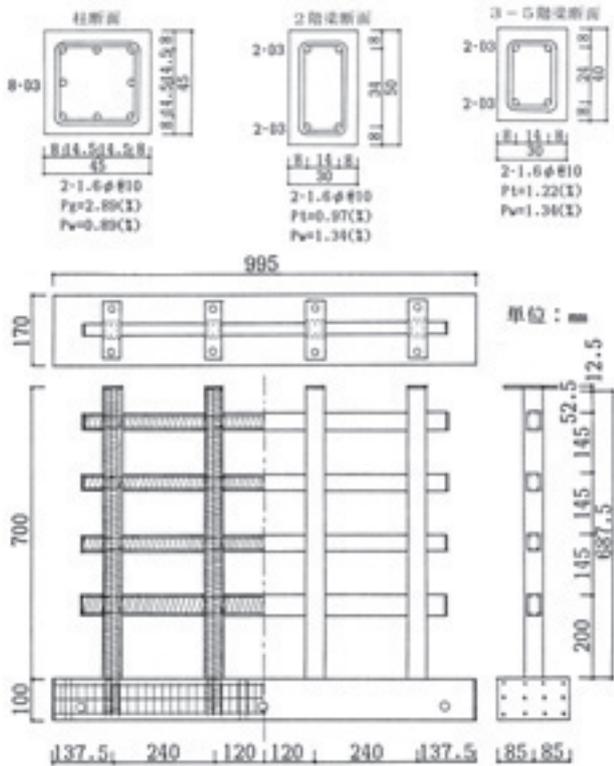


図-1 試験体(4層3スパン:1/20スケール)

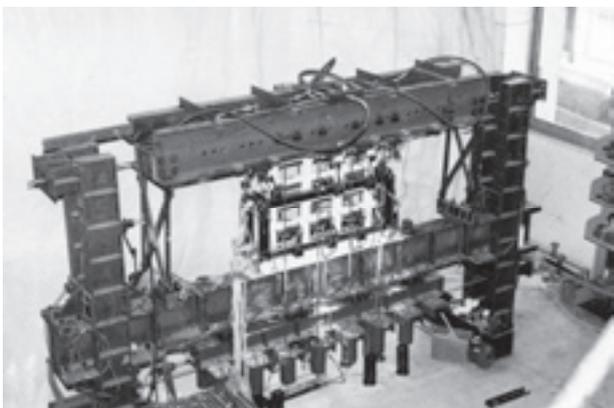


写真-1 加力装置

＜正負交番水平力＞

図-3,4に水平力加力装置を示す. 一方向载荷の場合は図-3のように载荷し, 図-4に示す加力フレームを, 左右に設けたPC鋼棒で交互に引張ることにより繰返し水平载荷した. 各柱に変形拘束を与えず, 均等に力を作用させる

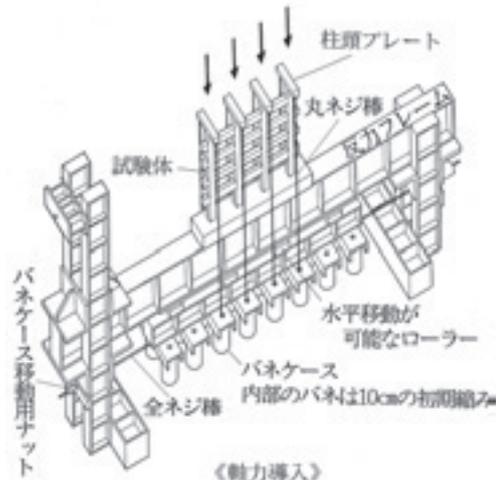


図-2 加力装置(軸力導入)

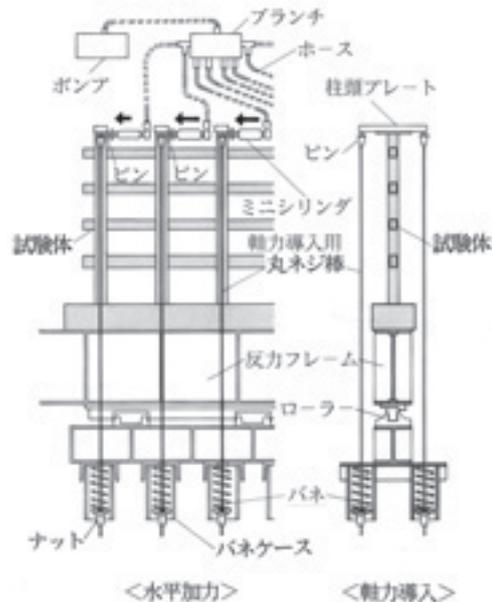


図-3 加力装置概念

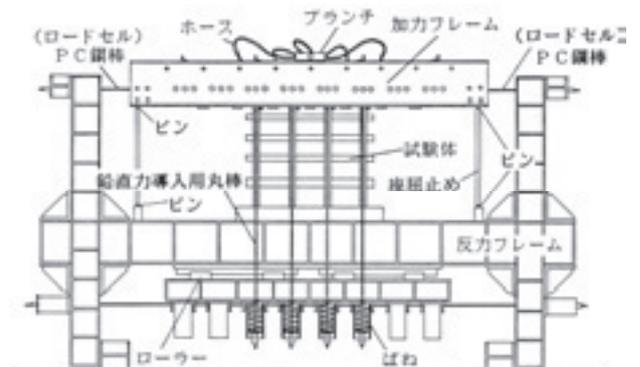


図-4 加力装置立面

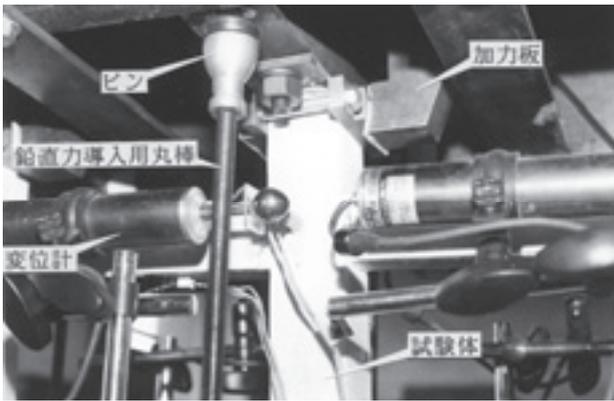


写真-2 加力点近傍

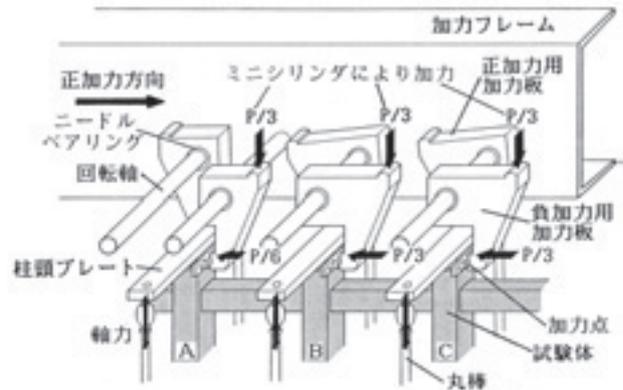


図-5 加力点近傍

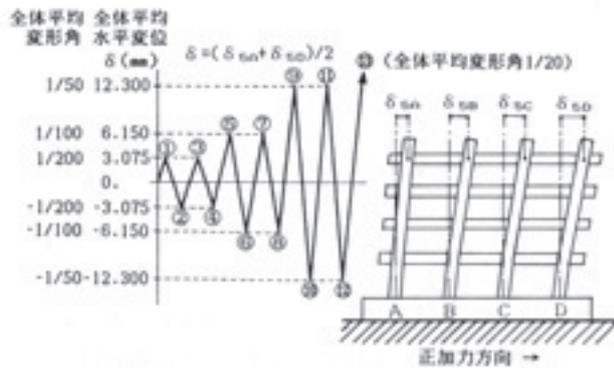


図-6 載荷履歴

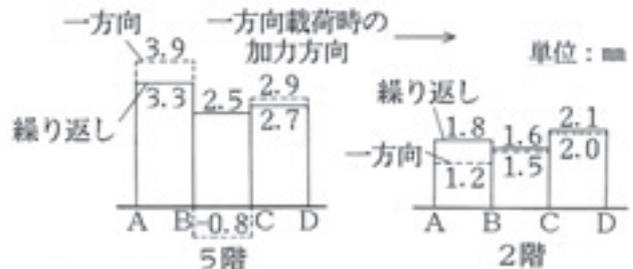


図-7 梁の軸方向伸び

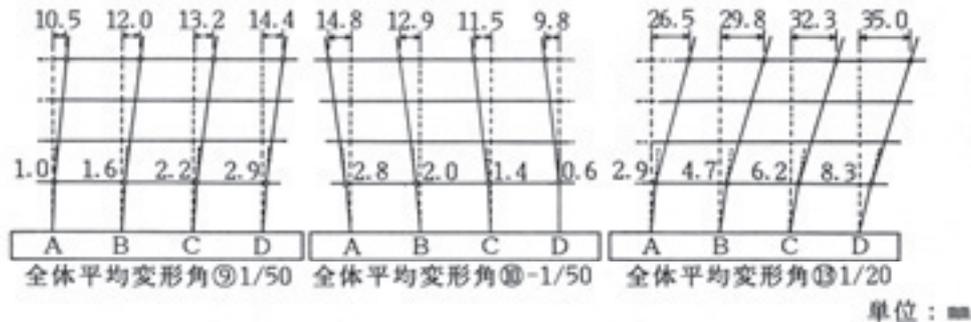


図-8 変形状態

ために、図-5に示すように1つのポンプを油圧源とするミニシリンダを加力フレームに下向きに取り付け、ミニシリンダから加力板、加力点へと、てこ作用により力が伝わるようにした。

加力板は、回転軸との間にニードルベアリングを取り付けてあり滑らかに回転することができるようにした。繰返し載荷を行うため逆方向に水平加力するときは、加力板を逆方向の板に取り替え加力フレームを逆方向に引張った。ただし、両端の柱(図-5の柱A)には、作用する水平力が他の柱(図-5の柱B,C)の1/2となるような加力板を用いた。鉛直力を作用させるための柱頭プレートは、テフロンを介して加力フレームと接しており、加力フレームは試験体の面外座屈止めも兼ねさせた。図-6に示すような履歴を作用させた。

(3)得られた結果

<梁の軸方向伸び>

図-7に全体平均変形角が1/20のときの一方方向載荷および繰返し載荷した場合の梁の軸方向伸びをそれぞれ破線および実線で示す。5階では一方方向載荷の梁B-Cの端部が圧壊したため負の値を示しており、一方方向載荷と繰返し載荷の比較は難しい。2階をみると一方方向載荷では梁A-B、梁B-C、梁C-Dの順で伸びが大きくなっているのに対して、繰返し載荷では梁A-Bの伸びの方が梁B-Cの伸びよりも大きい。これは繰返し載荷を行ったため両端の柱A、柱Dが柱B、柱Cに比べ外側に開いたためである。

<変形状態>

図-8に平均変形角1/50、-1/50、1/20における変形状態を示す。正方向に載荷したとき一方方向載荷と同様に柱A

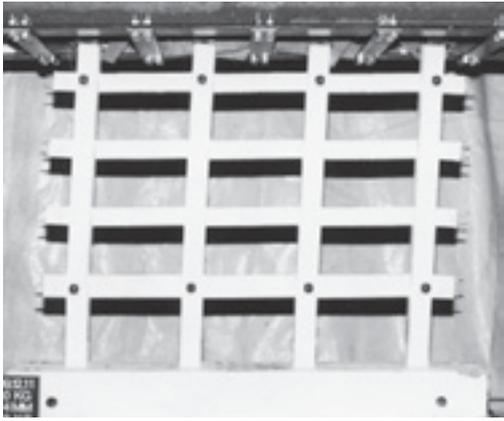


写真-3 最終状態

では、大きく「くの字」に折れ曲がるのに対し、柱Dではほぼ直線に近い変形モードを示している。負方向に载荷したときは、反対に柱Dは「逆くの字」に折れ曲がるのに対し、柱Aは直線的な変形モードを示している。2階の梁B-Cに比べ、梁C-Dのほうが伸びやすいことはこの変形モードからも説明できる。最終状態を写真-3に示すが、写真からも上述した変形モードがみてとれる。

実験の結果から以下のようなことがわかった。

1. 梁降伏型RC平面骨組において、繰返し変形の増大とともに、曲げ降伏した梁の軸方向伸びにより各柱の水平変位の差が大きくなり、柱のせん断力分担の差も大きくなる。
2. 柱に余剰耐力がある梁降伏型RC平面骨組が繰返し水平力を受ける場合、その耐力は梁に軸力が生じないとして求めた水平耐力より大きい。
3. 柱に余剰耐力がない場合は、耐力上昇はほとんどないと考えられるが、2階梁の軸方向伸びにより、梁から1階柱へ付加強制変形が生じる。実現象をより忠実に追跡するためには、解析モデルなどにおいて部材の軸方向伸びを考慮する必要がある。

(4)まとめ

平面骨組実験を行うことにより、部材実験や部分架構実験では、観察できないような現象を捉えることができた。本テーマを通して、加力装置をきちんと設計することの大切さ、おもしろさを知り、部材実験を行うときの境界条件設定の重要性と部材が構造物全体の中でどのように挙動しているのかを常に意識することの必要性を感じた。

3. RC柱の地震荷重下でのひび割れ損傷

建築構造物の性能を明示することの重要性が増している中で、RC柱が地震荷重を受けてどのような損傷を受けるかを検討した。特に、使用限界時に対するデータが不足していることも考え、ひび割れ損傷に着目して実験を行った⁴⁾。

(1) 試験体

試験体配筋図を図-9に示す。試験体は1/2スケールで、

表-1 ピーク時ひび割れ幅に対する残留ひび割れ幅の比

試験体(破壊モード)	鉛直	斜め	水平
No. 1(曲げ破壊型)	1/2.2	1/2.1	1/1.8
No. 2(曲げ破壊型+軸力)	1/3.9	2/1.7	1/1.4
No. 3(曲げ破壊型)	1/2.2	1/1.8	1/1.6
No. 4(せん断破壊型+軸力)	1/3.7	1/2.0	1/1.4
No. 5(せん断破壊型)	1/2.0	1/1.4	1/1.3
No. 6(せん断破壊型)	1/2.3	1/1.7	1/1.8

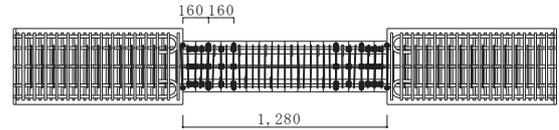


図-9 試験体配筋図(単位:mm)

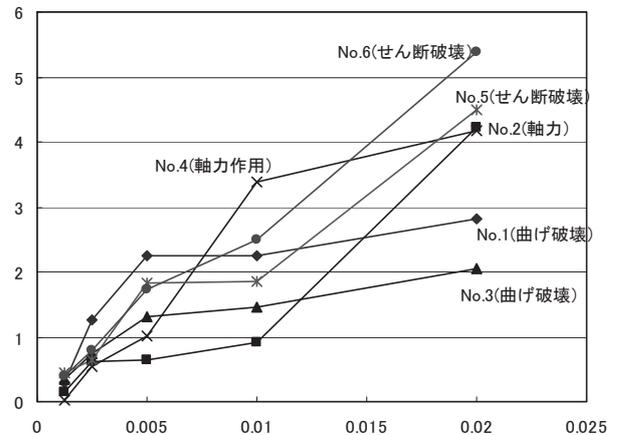


図-10 総ひび割れ長さ/対角長さ-部材角関係

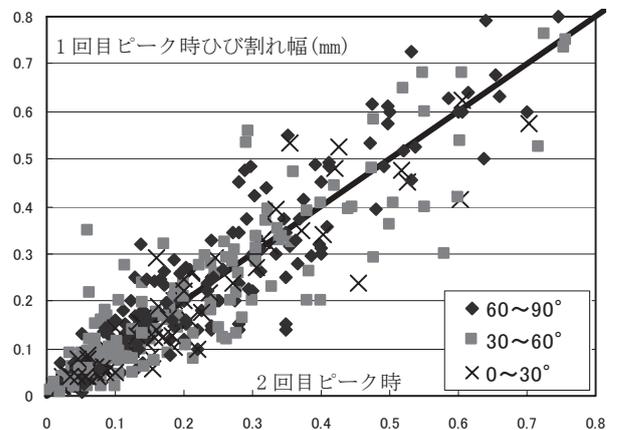


図-11 繰返し加力がひび割れ幅に与える影響

シアスパン比、主筋強度、せん断補強筋強度および間隔、軸力の有無をパラメータとした6体を作成した。加力方法は、大野式により加力点を随時入れ替えることにより交番繰返し载荷を行った。

(2) ひび割れ幅の測定

ひび割れ幅は、ひび割れ観測面に生じた各サイクルのピーク時および除荷時にデジタルマイクロSCOPE(精度

1/1000mm)を用い、せん断補強筋位置を横切ったひび割れ幅を測定した。せん断補強筋を横切らなかったひび割れ幅については、最大ひび割れ幅を測定した。

(3)得られた結果

<総ひび割れ長さ>

図-10に総ひび割れ長さ/対角長さ-部材角関係を示す。軸力ゼロで曲げ破壊型の試験体No.1,3では、変形の進行にかかわらず、総ひび割れ長さの進展は緩やかであったが、せん断破壊型および軸力が作用している試験体No.2,4,5,6では、変形能の低い順に総ひび割れ長さが大きくなった。

<繰返し載荷がひび割れ幅に与える影響>

図-11に部材角1/100までに生じた全試験体のひび割れを、材軸との成す角度が0~30°(付着ひび割れを除く)、30~60°、60~90°の3種(以降、水平、斜め、鉛直ひび割れと呼ぶ)に分類した。各サイクルで2回ずつ繰返したが、繰返し加力、ひび割れ角度による有意差は認められなかった。

<ピーク時と残留ひび割れ幅の関係>

ピーク時ひび割れ幅に対する残留ひび割れ幅の比(r_w/w)を最小二乗法により回帰して求めた値を表-1に示す。せん断破壊型試験体では、水平および斜めひび割れの(r_w/w)は、曲げ破壊型のそれより大きく、軸力が作用する試験体では鉛直ひび割れの(r_w/w)が小さくなり、閉じやすいことを示している。材軸と成す角度が小さいひび割れの(r_w/w)は大きく、閉じにくいことを示している。

<ひび割れ面積率の算定>

鉛直ひび割れによるひび割れ面積 D_{af} は、曲げ変形の関数で表せると考え、実験結果を回帰して次式を求めた。

$$D_{af} = 110\delta_f \quad (1)$$

次に水平および斜めひび割れによるひび割れ面積 D_{as} は、せん断補強筋を横切る複数本のひび割れ幅の総和 Σw と複数本のひび割れ長さの総和 l_s との積により算定する。ここでは、簡単のため、 l_s をひび割れ損傷領域の対角長さとした。

$$D_{as} = \Sigma(\Sigma w \cdot l_s) \quad (2)$$

$$\Sigma w = \alpha(1.4 \times 10^3 \cdot \varepsilon_s - 0.2)$$

ε_s :せん断補強筋の歪

(1),(2)式より鉛直および水平、斜めひび割れによるひび割れ面積の総和($D_{af} + D_{as}$)をひび割れ測定面の全面積 A で割った値をひび割れ面積率と定義した。

$$r_{Da} = \frac{D_{af} + D_{as}}{A} \quad (3)$$

(3)式により求めた、ピーク時のひび割れ面積率と実験結果から直接求めたひび割れ面積率の関係を図-12に示す。損傷が大きくなると計算値が大きくなっているが、概ね安全

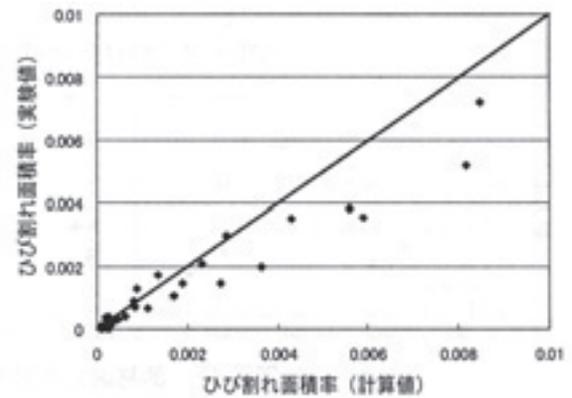


図-12 ひび割れ面積率(計算値と実験値の比較)

側に評価できている。

何らかの方法でせん断補強筋の歪が評価できれば、そこからピーク時のひび割れ面積率が評価でき、ここに残留ひび割れ幅とピーク時ひび割れ幅の関係を適用すると、残留ひび割れ面積率も評価できることになる。逆にいうと、震災後に残留ひび割れから面積率を求めると最大経験ひび割れ幅、せん断補強筋の歪、層間変位なども予測できることを示している。

(4)まとめ

上述したように、わずか6体の試験体に対しては、ひび割れ面積率なるものを定義してその損傷を評価できる可能性を示した。しかし、これを様々な形状、鉄筋比、コンクリート強度などを有し、異なった境界条件のもとにある部材に適用してゆくには、まだまだデータの蓄積が必要である。データが蓄積されたとしても、その評価には大変な労力を要する。

4. PC圧着関節工法によるコンクリート構造の損傷制御

構造物・部材の損傷を評価するには、大変な労力が必要となるし、その評価の精度が十分であるとは言い難い。ならば、極力損傷をさせないようにして、しかも損傷する箇所は狭い範囲に集中させてしまえば、損傷評価も補修も簡単になる。このような考えを実現可能としてくれるコンクリート構造物の工法にPC圧着関節工法がある。本テーマは、中野、松崎、和田の先生方と供に現在進行させている研究である^{5),6)}。本節では、文献6)の成果を中心に紹介する。

(1)PC圧着関節工法

図-13にPC圧着の概要を示す。本工法は主要構造部材(柱、梁)を高品質($F_c \geq 50 \text{ N/mm}^2$)のプレキャスト・プレストレスト(以下PCaPC)部材として工場生産し、現場において、PC鋼材(PC鋼より線)を用いて柱・梁部材を圧着接合し一体化させる工法である。ここで、本工法に用いられるPC鋼材は1次PC鋼材、2次PC鋼材(圧着接合用PC鋼より線)の2種類を使用する。1次PC鋼材は柱・梁接合部を貫通することなくそれぞれの部材端で定着させる。この時、1次PC

鋼材の緊張力はPC鋼材規格値降伏強度の85%とする。2次PC鋼材は柱・梁部材を貫通させて圧着接合する際に使用する。その緊張力はPC鋼材規格値降伏強度の50%程度とする。これにより、圧着関節部における柱・梁部材の離間を許容し、柱・梁関節部で弾性回転を生じさせて損傷部を圧着面近傍に集中させ部材の損傷を制御でき、2次PC鋼材の降伏領域をコントロールし弾性付着により回転変形を生じさせることができる。また、柱・梁は2次PC鋼材で連結されているため、地震終了後は材間圧縮力が残った状態に戻り、残留変形が極めて小さくなる。

(2)試験体

梁のPC鋼より線を上下段3本配線したPC試験体(PC33-902))及びこの試験体の梁曲げ降伏耐力と同等の耐力を有し、梁曲げ降伏先行型のRC試験体(RC33-50)をシリーズ I とし、PC鋼より線をシリーズ I の上下段3本配線に対して上下段5本配線とすることによって接合部せん断力を大きくしたPC試験体2体(PC55-90及びPC55-50)及びこれらPC試験体の梁曲げ降伏耐力と同等の耐力を有するRC試験体(RC55-50)をシリーズ II とした。(1)で述べた1次ケーブルは用いないで、2次ケーブルのみで実験を行った。シリーズ II 試験体PC55-50及びRC55-50は接合部せん断破壊(接合部せん断信頼強度が終局限界状態設計用せん断力を下回る)が先行するよう、梁曲げ降伏時に接合部に入力されるせん断力に対して0.8倍となるように設計した。図-14にPC55-90及びPC55-50試験体を示す。図-14に示す△は反力点位置を示し、▲は加力点位置を示す。試験体はPCaPC造5階建て流通建物の1, 2階部分の柱・梁接合部を含む十字形部分架構を柱階高、梁スパンそれぞれの中央で切り出した1/3スケールモデルであり、梁せん断スパン比を3.0、柱せん断スパン比を2.2に設定し全試験体共通である。すべての試験体で柱曲げ強度は梁曲げ強度の1.4倍程度とし、梁・柱のせん断余裕度は1.7程度としている。なお、RC試験体は一般的であると思われる配筋を施しており、接合部を特別に補強したりするような方法は用いていない。

試験体パラメータはシリーズ I では①架構の構造(PC圧着関節架構 or RC架構)とし、シリーズ II では①架構の構造、②柱コンクリート強度($F_c=90$ or 50 [N/mm²])である。PC圧着関節架構の梁コンクリート強度は $F_c=90$ [N/mm²]とし、RC架構は梁・柱ともに $F_c=50$ [N/mm²]とした。すべての試験体において、柱部材に埋め込んだアンボンドPC鋼棒を用いて約745kN(軸力比=0.08, [$F_c=90$ N/mm²], 0.15 [$F_c=50$ N/mm²])の軸力を与えた。

(3)加力方法

加力装置を図-15に示す。試験体の柱頭柱脚にピン機構のある反力治具を取り付け、四方からPC鋼棒により所定の位置に固定した。反力治具は水平力のみ抵抗する支

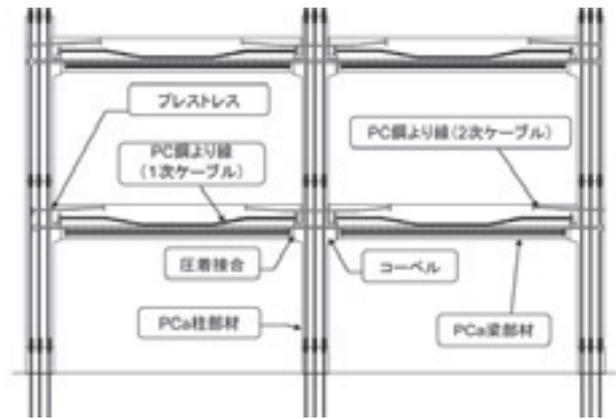


図-13 PC圧着工法

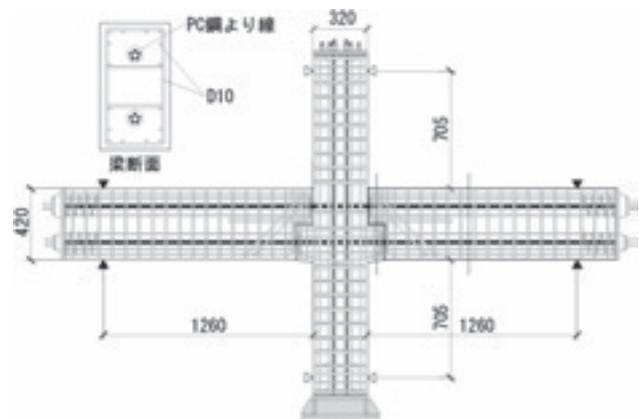
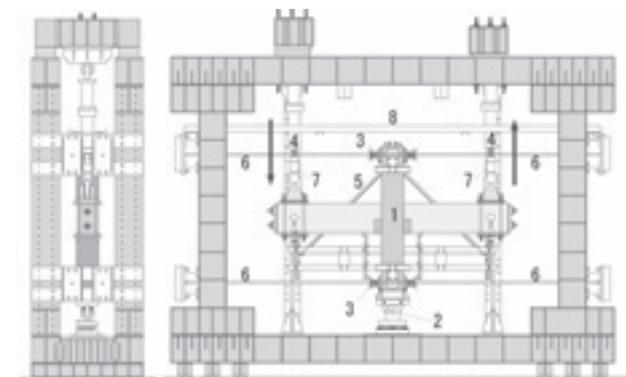


図-14 試験体の一例



1: 試験体, 2: ピンローラー, 3: 柱支点治具, 4: 490kN油圧ジャッキ, 5: 変位測定用ホルダー, 6: PC鋼棒, 7: ロードセル, 8: 圓外拘束チャンネル

図-15 加力装置

持機構となる。反力点で局所的な破壊を防ぐためプレートを紹介してPC鋼棒に水平力を伝達させるようにした。柱脚にはピンローラーを設置し、左右の梁端に490kN油圧ジャッキを取り付け、左右の梁にせん断力を与えた。この時、左右の梁加力点変位が向きが反対で大きさが等しくなるように制御し、 $R=\pm 1/400$ radを1回繰り返した後に $\pm 1/200$ rad, $\pm 1/100$ rad, $\pm 1/66$ rad, $\pm 1/50$ rad, $\pm 1/100$ rad, を2回繰り返し、 $R=\pm 1/33$ radを1回繰り返した後に $R=+1/25$ radまで載荷した。

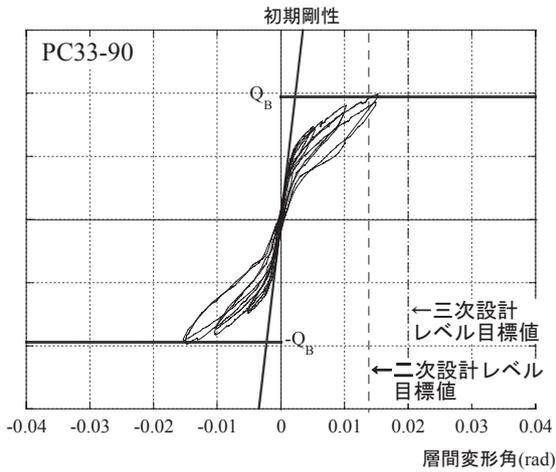


図-16(a) 層せん断力-層間変形角関係

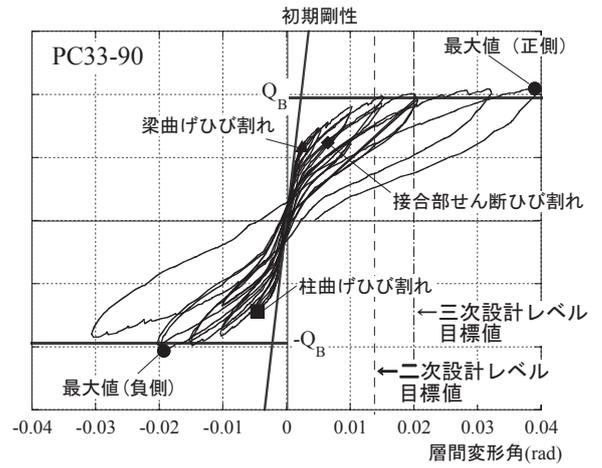


図-16(b) 層せん断力-層間変形角関係

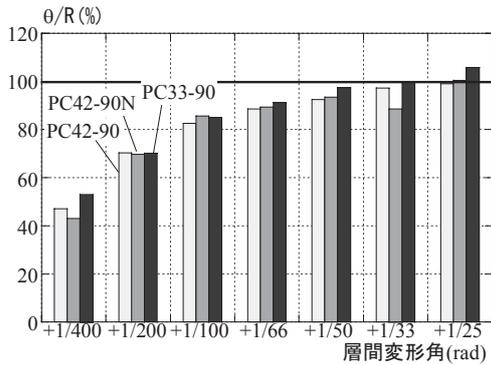


図-17 残留層間変形角-層間変形角関係

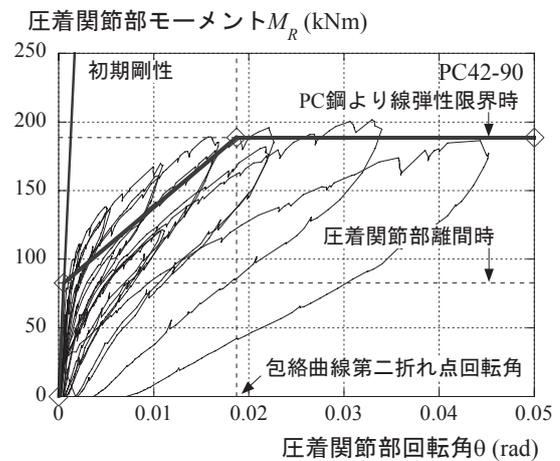


図-18 M-θ関係の包絡線

(4)得られた結果

- 1) 層せん断力-層間変形角関係において、残留変形が極めて小さく、部材一般部への損傷を生じさせずに、損傷は圧着部付近のみに損傷を留めることができる。層せん断力-層間変形角関係の1例としてPC33-90を図-16(a),(b)に示す。
- 2) 柱にコーベルがあることによる弾性回転への影響はなく、回転中心位置は圧縮縁付近である。
- 3) 圧着関節部離間を許容することによって、 $R=1/66$ rad以降は圧着部回転角の層間変形角に占める割合が大きく、圧着関節部の回転を把握することにより層間変形角を予測することができる(図-17)。図中のPC42は、PC試験体において上側ストランド4本、下側ストランド2本で、最後にNがついているものは、コーベルのない試験体である。
- 4) 圧着面を対称面として、ストランドが左右対称に直線的なひずみ分布を有しているとして求めた変形の推定法により、本工法骨組の層せん断力-層間変形角の包絡線を作ることができる(図-18)。
- 5) 本工法を用いたフレーム自身のエネルギー吸収量は等価粘性減衰定数は10%以下であり、制振部材などのエネルギー吸収装置と併用して構造体を形成することが望ましいと考えられる。
- 6) PC圧着関節架結構柱・梁接合部せん断ひび割れ強度は柱・梁プレストレスを考慮することによって評価することができる(図-19)。

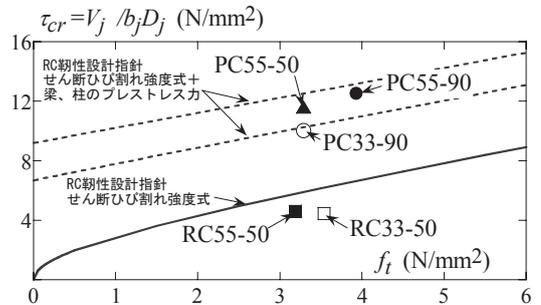


図-19 接合部せん断ひび割れ強度

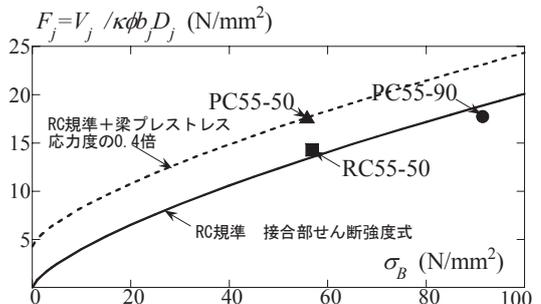
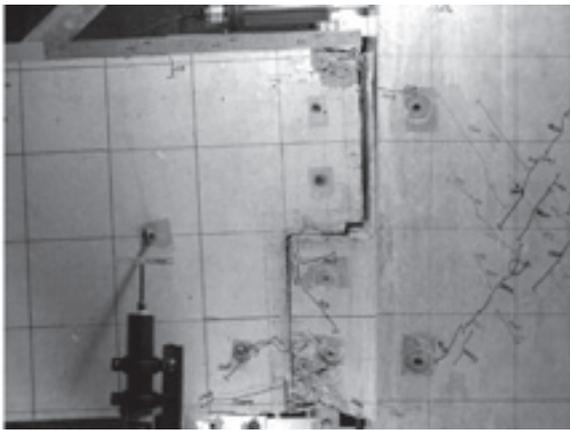
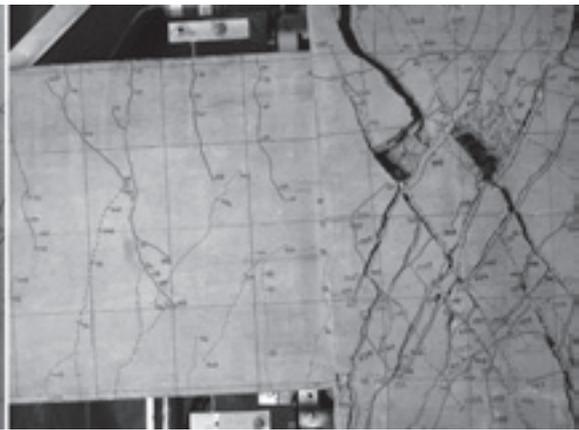


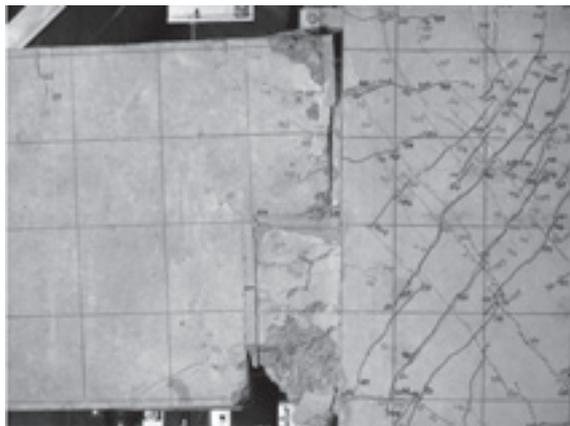
図-20 層せん断力-層間変形角関係



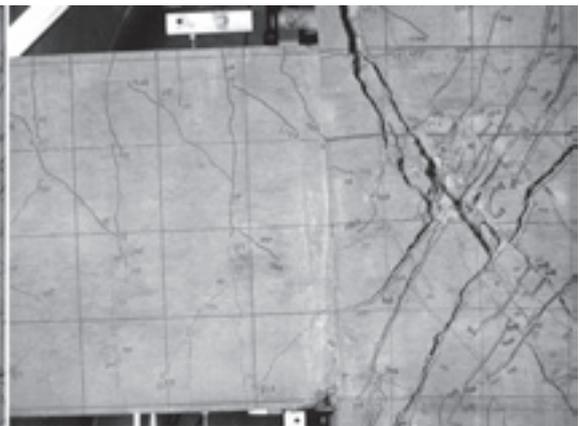
PC33-90



RC33-50



PC55-50



RC55-50

写真-4 PC試験体とRC試験体の最終破壊状況

- 7) PC圧着関節架構柱・梁接合部せん断強度は梁導入プレストレス力の4割程度の耐力上昇を見込むことができる(図-20)。
- 8) PC圧着関節架構の損傷はRC架構と比較して極めて小さい(写真-4)。

(5) まとめ

PC圧着関節工法がコンクリート構造物において、損傷制御を可能とする工法の一つであることを示した。制振デバイスなどエネルギー吸収機構との組み合わせにより実構造物への適用が加速される。

5. おわりに

筆者がこれまで行ってきた地震荷重下におけるコンクリート構造物の研究から3テーマを紹介した。RC構造の力学的挙動を研究し、損傷評価を行い、そして損傷を制御するという研究の流れを示した。地震を経験するたびに構造物の耐震性が向上してきたように、研究により損傷制御設計が加速されればと願っている。

参考文献

- 1) 坂田弘安, 林静雄, 和田章, 黒正清治: 軸方向変形の拘束効果を考慮した鉄筋コンクリートはりの弾塑性性状に関する実験研究, 日本建築学会構造系論文報告集, 第380

号, pp. 45-55, 1987.10.

- 2) 坂田弘安, 和田章: 多層多スパン鉄筋コンクリート平面骨組模型の実験 - 曲げ降伏する梁の軸方向伸びを考慮した鉄筋コンクリート平面骨組の弾塑性性状に関する研究(第1報), 日本建築学会構造系論文報告集, 第403号, pp. 45-55, 1989.9.
- 3) 和田章, 林静雄, 坂田弘安, 大谷晃弘: 繰返し水平力を受ける鉄筋コンクリート平面骨組模型の実験研究 - 曲げ降伏する梁の軸方向伸びを考慮した鉄筋コンクリート平面骨組の弾塑性性状に関する研究(第3報), 日本建築学会構造系論文報告集, 第417号, pp. 21-29, 1990.11.
- 4) 金本清臣, 曾根大貴, 坂田弘安, 和田章: 地震荷重を受ける鉄筋コンクリート柱のひび割れ損傷に関する実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.2, pp. 265-270, 2002.
- 5) 中野清司, 田邊恵三, 松崎育弘, 和田章, 坂田弘安他: PC圧着関節工法による損失制御架構の力学的性状に関する実験研究, 日本建築学会構造系論文報告集, 第576号, pp.125-132, 2004.2.
- 6) K Nakano, K Tanabe, Y Matsuzaki, A Wada, H Sakata et.al.: Experimental Study on Mechanical Behavior of Damage Controlled Precast-Prestressed Concrete Structure with P/C Mild-Press-Joint, 13th World Conference on Earthquake Engineering, CD-ROM, 2004.8.

横方向プレストレスを導入した鉄筋コンクリート柱の 能動的拘束効果とせん断ひび割れ性状

Active Confining Effect and Shear Crack Behavior for R/C Columns Prestressed Laterally

篠原 保二¹, 宮野 覚也², 渡部 洋³

Yasuji Shinohara, Kakuya Miyano and Hiroshi Watanabe

¹建築物理研究センター助教授, ²鹿島, ³長崎総合科学大学講師

Experiments and 3-D FE analyses were performed on reinforced concrete columns laterally prestressed by the shear reinforcements to study the influence of the active confinement upon shear strength and crack behaviors. The relation between the width of shear crack and the strain of reinforcement has been proven by measuring every crack over reinforcements and gluing three strain gauges on reinforcements. With increasing the lateral pressure, shear crack strength and ultimate shear strength have increased proportionally, shear crack patterns have changed appreciably, and the widths of cracks have decreased drastically. The FE analyses using smeared crack model cannot evaluate a localized crack accurately but can provide valuable information about the total damage.

Key Words : Lateral prestress, Active confinement, Shear crack behavior, Smeared crack model, 3-D finite element analysis, Shear damage evaluation

1. はじめに

プレストレスコンクリート構造では、材軸方向に緊張材を配し、曲げひび割れの防止あるいはひび割れ幅の制御を目的とするのが一般的である。それに対し、筆者らは曲げひび割れではなく、せん断ひび割れの発生を防止、またはひび割れ幅を制御するため、柱に高強度横補強筋を使用し、その補強筋に緊張力を加えて横方向のプレストレスを導入した試験体の曲げせん断実験および解析^{1), 2)}を行ってきた。それらの研究から、横方向プレストレスは能動的拘束効果により、せん断ひび割れ耐力を上昇させると共に、せん断ひび割れ幅を低減できるため、せん断ひび割れ発生後のせん断抵抗力が増大し、鉄筋コンクリート柱の耐久性ばかりでなく、耐震性も向上することが明らかになってきた。

本報では、主にせん断ひび割れ性状に及ぼす横方向プレストレスの影響を明らかにすることを目的として、横補強筋に複数枚のひずみゲージを貼付し、横補強筋上の全てのせん断ひび割れ幅をデジタルマイクロスコープで計測する曲げせん断実験を行った。これらの実験結果に基づいて、せん断ひび割れ幅とこれに密接に関わってくる横補強筋のひずみ分布の関係を明らかにする。また、三次元有限要素法解析によって、横方向プレストレスの導入による拘束効果を積分点レベルの内部応力状態に基づいて明らかにし、せん断強度およびひび割れ挙動に及ぼす影響を考察

する。さらに、分散ひび割れモデルを用いた解析によって、実験における横方向プレストレスによるせん断ひび割れ性状の相違を、どの程度評価できるかについて検討することを目的としている。

2. 実験・解析概要

(1) 対象試験体・要素分割

図-1に試験体詳細およびその解析要素分割を、表-1に試験体諸元を示す。今回採用した試験体は、横方向プレストレスを導入しないRC試験体と導入したLPRC試験体の2体である。試験体形状は前報¹⁾と同じであり、RC試験体をせん断破壊先行型の破壊モードとなるよう靱性指針³⁾を参考に計画した。両試験体とも補強筋として、高強度の溶接閉鎖角型せん断補強筋(U6.4, 便宜上横補強筋と呼称する)を使用し、さらに普通強度の付着割裂防止筋

表-1 試験体諸元

試験体 名称	$b=D$ (mm)	M/QD	p_w (%)	σ_0/σ_B	σ_{wp} (N/mm ²)	σ_L (N/mm ²)
RC	340	1.3	0.29	0.30	0	0.0
LPRC					536	1.6

b , D =柱の幅とせい, M/QD =せん断スパン比, p_w =横補強筋比, σ_0 =柱の軸方向応力度, σ_B =コンクリートの圧縮強度, σ_{wp} =横補強筋の緊張応力, σ_L =横方向プレストレス (= $p_w \sigma_{wp}$)

(D13)を横補強筋と同じ間隔で配している。
 プレストレスは横補強筋に鋼製型枠を利用して降伏強度の約40%(37%~45%)のプレテンションを与え、コンクリート硬化後に型枠を取り外すことで、コンクリートに導入した。横方向プレストレス量の指標として、プレストレスを導入した横補強筋比と、軸力を付加する直前の横補強筋応力度の積を平均的な横方向プレストレス $\sigma_L (=p_w \sigma_{wp})$ として定義する。使用したコンクリートおよび鉄筋の材料特性を図-2および図-3に、解析におけるモデル化と合わせて示す。

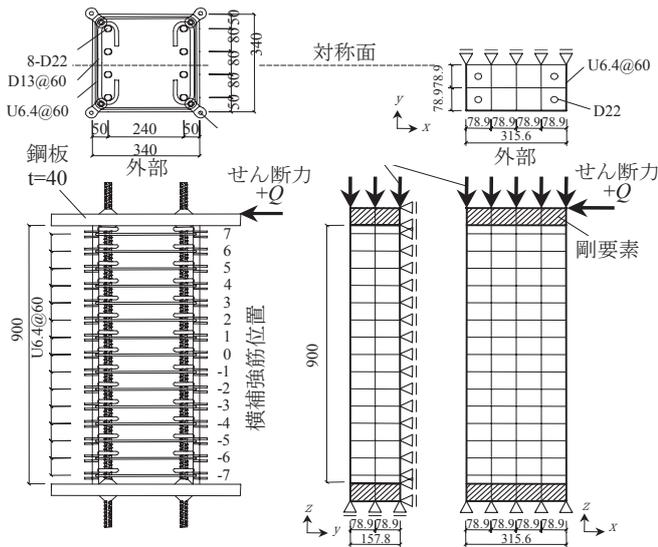
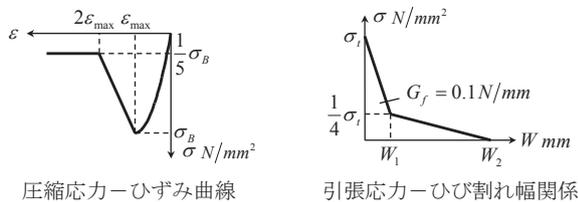


図-1 試験体詳細図と解析要素分割図 (単位: mm)



試験体名称	σ_B N/mm ²	ϵ_{max}	E_c N/mm ²	σ_t N/mm ²	W_1 mm	W_2 mm	ν
RC	50.8	-0.002	3.51E+4	2.9	0.031	0.15	0.2
LPRC	46.5	-0.002	3.45E+4	2.9	0.031	0.15	0.2

ν : ポアソン比

図-2 コンクリートの力学特性と解析モデル

種別	σ_y (N/mm ²)	σ_{max} (N/mm ²)	E_s (N/mm ²)
D22	1196	1281	1.92E+5
U6.4	1459	1499	2.04E+5
D13	344	488	1.92E+5

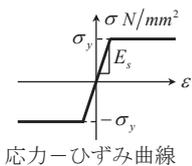


図-3 補強筋の力学特性と解析モデル

(2) 実験における加力および測定方法

加力装置を図-4に示す。鉛直方向の加力は軸力比0.3で荷重一定制御とした。水平方向の加力は変位制御によ

る逆対称正負交番荷重とし、柱の部材角, $R = \pm 1/400, \pm 1/200, \pm 1/100, \pm 1/67, \text{および} \pm 1/50$ で繰返し、耐力低下が認められた時点で終了した。

せん断ひび割れ幅の測定は、横補強筋を横切るひび割れが発生した時点から最大耐力まで、試験体のせい面の表裏2面とも、分解能0.01mmのデジタルマイクロスコープを用いて測定した。各サイクルピークまでは除荷時、目標変位の1/2時、目標変位時の3回、ピーク後はピーク時耐力の1/2時と除荷時に、全てのひび割れ幅を測定した。なお、ひび割れ幅とはひび割れ長さ方向に対して直交方向の距離 w とし、横補強筋上の水平ひび割れ幅を求める際のひび割れ角度は横補強筋とひび割れのなす角度 θ とした(図-5)。ひずみゲージは一本の横補強筋に3枚×2(表裏のせい面)の計6枚貼付しており、試験体表側から見て左が ϵ^- 、中央が ϵ^0 、右が ϵ^+ とする。ひび割れ幅の定義とひずみゲージの位置を図-5に示す。

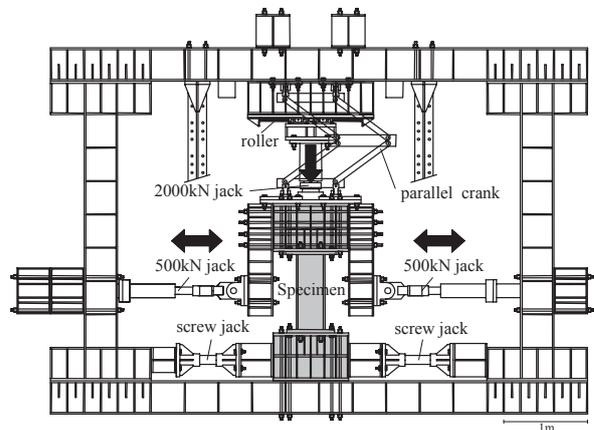


図-4 実験加力装置

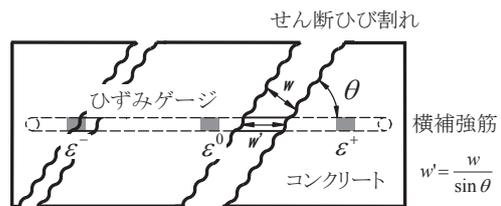


図-5 ひび割れ幅の定義とひずみゲージ位置

(3) 解析におけるモデル化

解析におけるモデル化、境界条件、使用した要素種別および加力方法に関しては前報²⁾と同様である。ただし前報²⁾では、横補強筋に曲げを考慮することのできる梁要素を使用したが、本実験で用いた6.4mm径の場合、曲げの影響は無視できる程度であったので、より簡便に扱えるトラス要素を使用した。また、Drucker-Prager破壊基準で使用する内部摩擦角はRichartらの一様横拘束圧縮実験に基づき前報²⁾では 37.5° としたが、渡邊ら⁴⁾は横補強筋間隔とコンクリート強度をパラメータとした横拘束円柱コンクリートの圧

縮実験より、横補強筋間隔またはコンクリート強度が大きくなると、横拘束に対する比例係数(拘束効果)は小さくなることを明らかにした。本解析では、横補強筋間隔60mm、コンクリート強度 $\sigma_B=50\text{N/mm}^2$ であることから、Richartの一樣拘束圧に対する比例係数4.1を渡邊ら⁴⁾の実験に基づいて2.0として、下記のように内部摩擦角を求める。Drucker-Prager破壊基準は次式で与えられている⁵⁾。

$$f(I_1, J_2) = \alpha I_1 + \sqrt{J_2} - k = 0 \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{2 \sin \phi}{\sqrt{3}(3 - \sin \phi)} \quad (2)$$

$$k = \frac{6 \cos \phi}{\sqrt{3}(3 - \sin \phi)} c \quad (3)$$

$$I_1 = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 \quad (4)$$

$$J_2 = [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2] / 6 \quad (5)$$

ここで ϕ は内部摩擦角、 c は粘着力、 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ は主応力である。横拘束 σ を有するコンクリートの圧縮強度 σ_c を、 $\sigma_c = \sigma_B + 2.0 \sigma$ (σ_B : 1軸圧縮強度)と仮定していることから、 $\sigma_1 = \sigma_2 = -\sigma$ 、 $\sigma_3 = -(\sigma_B + 2.0 \sigma)$ を(1)式に代入すると

$$f(I_1, J_2) = (1 - \sqrt{3}\alpha)\sigma_B + (1 - 4\sqrt{3}\alpha)\sigma - \sqrt{3}k = 0 \quad (6)$$

横拘束 σ に拘わらず(6)式が成立するためには α は

$$(1 - 4\sqrt{3}\alpha) = 0 \Rightarrow \alpha = \frac{1}{4\sqrt{3}} \quad (7)$$

となり、(2)式より内部摩擦角を 20° とした。

またひび割れモデルについては、前報²⁾で分散ひび割れモデルのストレスロッキングによる剛性の過大評価やひび割れの局所化が表現できないなどの問題点を指摘した。しかしながら、ひび割れ位置を特定する離散ひび割れモデルは汎用性に乏しいこと、また本解析では分散ひび割れモデルによって、実際のひび割れ性状をどの程度把握できるかを検討することも目的としているので、前報²⁾と同様、一般によく用いられている分散ひび割れモデルを使用した。

3. せん断耐力と横拘束効果の関係

(1) せん断力-部材角関係および各種耐力

図-6に実験結果と解析結果のせん断力 Q -部材角 R 関係を比較して示す。実験の破壊過程としては両試験体とも、せん断力の増大に伴い曲げひび割れ、曲げせん断ひび割れが生じた後、せん断ひび割れが発生し、部材端部の圧縮側コンクリートに鉛直方向のひび割れが入って剥落し、RC試験体は部材角1/100で、LPRC試験体は1/67で最大耐力に達した。前報²⁾で示したように分散ひび割れモデルを用いた解析におけるストレスロッキングや負側載荷時のひび割れの影響により変形を過小評価するが、耐力はほぼ評価できている。表-2にせん断ひび割れ耐力と終局耐力に対して、実験値($expQ$)、解析値($FEMQ$)および文献1)による計算値($calQ$)を比較して示す。なお、解析におけるせ

ん断ひび割れ耐力は、横補強筋のひずみが急増する時点、せん断終局耐力は、収斂計算が不安定となる最終段階では、部材端部の圧縮コンクリートが最大耐力後の軟化領域に入り(3章の2節)、実験における破壊性状とも一致したことから、荷重が減少し始める直前のステップとした。

実験より得られたせん断ひび割れ耐力 $expQ_{sc}$ を全断面で除した平均せん断ひび割れ応力 $exp\tau_{sc} (=expQ_{sc}/bD)$ と横方向プレストレス σ_L の関係、およびせん断終局耐力の実験値を全断面で除した平均最大せん断応力 $exp\tau_{su}$ と横方向プレストレス σ_L の関係を図-7に示す。なお、ひび割れ耐力は引張強度が支配的であることから $exp\tau_{sc}$ は $\sqrt{\sigma_B}$ で除し、せん断圧縮破壊モードによりせん断終局耐力に達したことから $exp\tau_{su}$ はコンクリート圧縮強度 σ_B で除して基準化した。文献1)で行われた試験体のうち本論文での試験体と同様のせん断補強筋量、軸力比で、プレストレスの導入量が $\sigma_L=0$ と $\sigma_L=2.6\text{N/mm}^2$ の試験体の結果も合わせて図に白抜きでプロットしている。この図より、横方向プレストレスの導入量

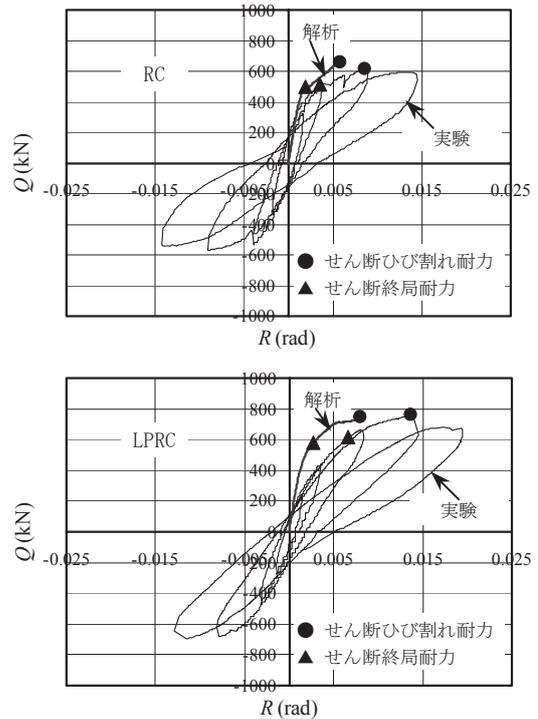


図-6 せん断力-部材角関係

表-2 試験体諸元

試験体名称	$expQ_{sc}$ (kN)	$expQ_{su}$ (kN)	$FEMQ_{sc}$ (kN)	$FEMQ_{su}$ (kN)	$calQ_{sc}$ (kN)	$calQ_{su}$ (kN)
RC	515	617	495	655	496	648
LPRC	611	762	577	747	606	725

$expQ_{sc}$ =せん断ひび割れ耐力(実験), $expQ_{su}$ =せん断終局耐力(実験)
 $FEMQ_{sc}$ =せん断ひび割れ耐力(FEM), $FEMQ_{su}$ =せん断終局耐力(FEM)
 $calQ_{sc}$ =せん断ひび割れ耐力(文献1), $calQ_{su}$ =せん断終局耐力(文献1)

に比例して、 $exp\tau_{sc}$ および、 $exp\tau_{su}$ は増加していることが分かる。続いて、図-8にせん断ひび割れ耐力とせん断終局耐力の実験値と解析値の比較を示した。実験と解析は全体的に良い対応を示しており、有限要素法解析によって、せん断耐力をほぼ評価することができている。

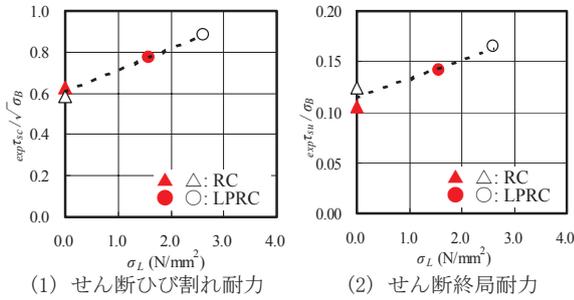


図-7 せん断力-部材角関係

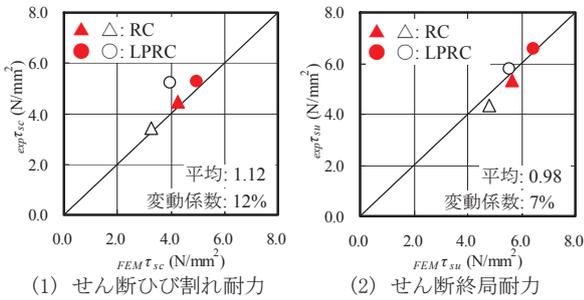


図-8 せん断力-部材角関係

(2) 解析による内部応力状態

本節では、横方向プレストレスがRC柱のせん断挙動に及ぼす効果を、内部コンクリートの三軸応力状態に基づいて考察する。図-9に試験体中央面における最小主応力分布を示す。RC試験体に関しては、せん断力 $Q=550$ kNで圧縮ストラットは顕在化しているが、その後ストラット幅は成長することはなく、若干減少して最大耐力に達するため、圧縮力の力線が部材対角方向へ集中する。一方LPRC試験体に関しては、RC試験体の最大耐力にほぼ等しい $Q=650$ kNで圧縮ストラットが形成し始めるが、RC試験体よりストラット幅が広いため、最小主応力の絶対値も小さくなっている。その後载荷を続けてもストラット幅は減少せず、最大耐力まで圧縮力が部材対角方向へ集中することはなかった。この相違は4章で述べるせん断ひび割れの局所化と分散による柱部材の一体性に関係しているが、実験の破壊モードがせん断圧縮破壊であったことを考慮すると、ひび割れが分散し一体性を保持したLPRC試験体の広いストラット幅が、前節で示したせん断耐力の増加の要因と考えられる。

図-10に図-9の最小主応力分布と同じせん断試験体表面の損傷度を示す。なお、ここで用いる損傷度とは、前報と同様に応力の不変量 $\xi-r$ 平面上における偏差応力成分 r

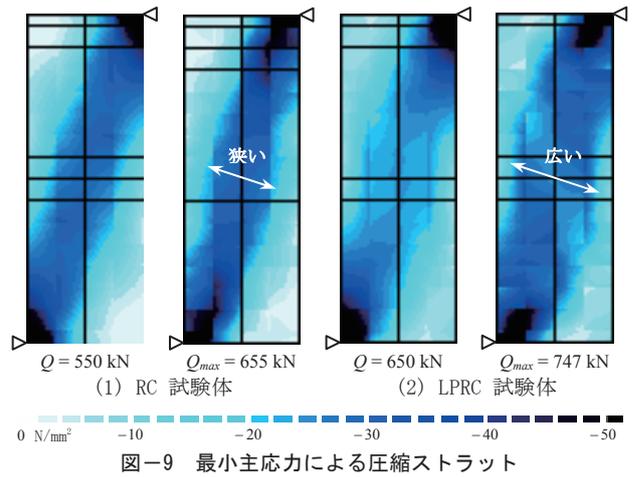


図-9 最小主応力による圧縮ストラット

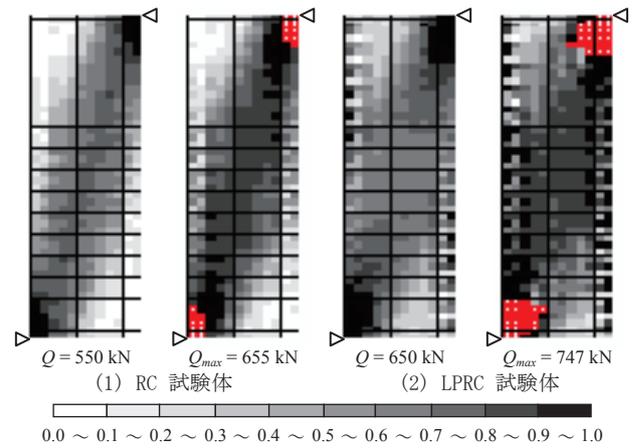


図-10 圧縮領域における損傷比較

によって、どの程度圧縮破壊曲面に近いかわを示す圧縮破壊危険度であり、静水圧 ξ 軸上で0、破壊曲面上で1と定義している²⁾。したがって損傷理論で用いる弾性剛性の損傷の尺度とは関係ない。図-10より損傷度においても、RC試験体では圧縮力が集中した対角線方向の損傷度が高くなっているのに対し、LPRC試験体では損傷が分散し、その程度も低く抑えられている。また、部材端部の圧縮領域における赤色部分は、コンクリートの応力状態が最大耐力後の軟化領域に達している箇所であり、RC試験体では、せん断力 $Q=600$ kNで軟化が始まり、その領域は極限られている。これに対しLPRC試験体では、軟化が始まるせん断力が $Q=700$ kNと高く、最大耐力時には大きな軟化領域が形成されていることがわかる。

横方向プレストレスによるコアコンクリートの拘束効果を比較するため、最大耐力時における等価拘束圧を図-11に示す。等価拘束圧は前報と同様に、ランダムな応力経路上の一般応力状態を側圧一定の三軸圧縮実験経路上の応力状態に換算した場合の側圧と定義しているが²⁾、側圧を1軸圧縮強度で除して基準化している。RC試験体に関しては、軸力を導入した時点における受動的な拘束効果はわずかであり²⁾、せん断力 $Q=400$ kNで等価拘束圧はほぼ消失し、その後载荷を続けると図-9の圧縮ストラットと同じ箇所に等価拘束圧の高い領域が形成され、局所化してい

く、一方LPRC試験体では、軸力導入時から高い拘束効果が得られ²⁾、最大耐力時までRC試験体より広範囲に拘束効果が現れている。

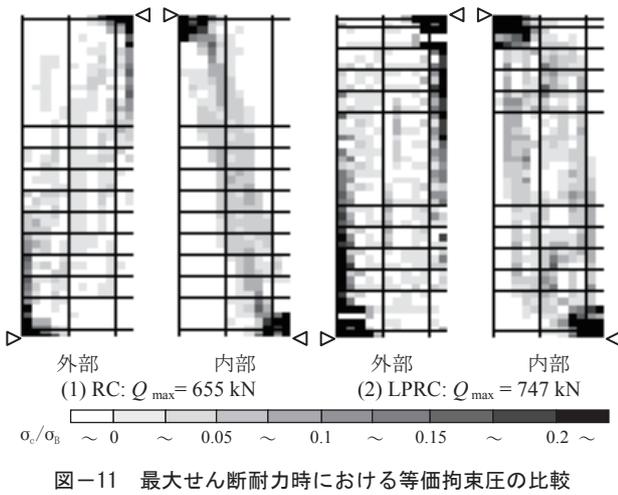


図-11 最大せん断耐力時における等価拘束圧の比較

4. せん断ひび割れおよび横補強筋の挙動

(1) せん断ひび割れ性状と横補強筋ひずみ

図-12に実験より得られたひび割れ図と解析より得られたひび割れひずみコンター図を比較して示す。RC試験体におけるせん断力 $Q=570 \text{ kN}$ と 655 kN 時のひび割れ図は、局所化したひび割れ幅は増加するが、ほぼ同じである。それ故、解析における各横補強筋位置の最大ひび割れひずみ発生箇所を点線で示し、各横補強筋の伸び量(横補強筋のひずみ増加はすべてひび割れに起因するものとして、以降解析による合計ひび割れ幅 $\Sigma_{FEM}w$ と呼ぶ)を記している。RC試験体では、腹部におけるせん断ひび割れが支配的となるが、横方向プレストレスを導入することによって、せん断ひび割れが抑制されると共に、部材中央より端部のひび割れが成長するという、実験におけるせん断ひび割れ性状を解析においてもよく捉えている。

次にせん断ひび割れ性状と密接な関係にある横補強筋ひずみについて検討する。図-13は、実験で横補強筋に貼付した3点(位置は図-5を参照)のひずみ分布と、ほぼ同じ積分点における解析のひずみ分布を最大耐力時点で比較している。RC試験体に関しては、実験ではせん断ひび割れが局所化し、その近辺の横補強筋のひずみが卓越したため、3点のひずみに最大で 2700μ の差が生じ、さらに図-12に見られるように、ひび割れが右側に偏ったため、対応する右側のひずみ ϵ^+ が卓越している。一方、分散ひび割れモデルを用いた解析では、ひび割れの局所化や偏りは的確に表現できないが、図-12に示した一般的な逆対称のひび割れ性状に対応して、部材腹部のひずみが大きく、左右のひずみが逆対称となっている。LPRC試験体に関しては、実験ではせん断ひび割れの急激な進展は見られず、また水平方向にひび割れが分散したことで(図-12

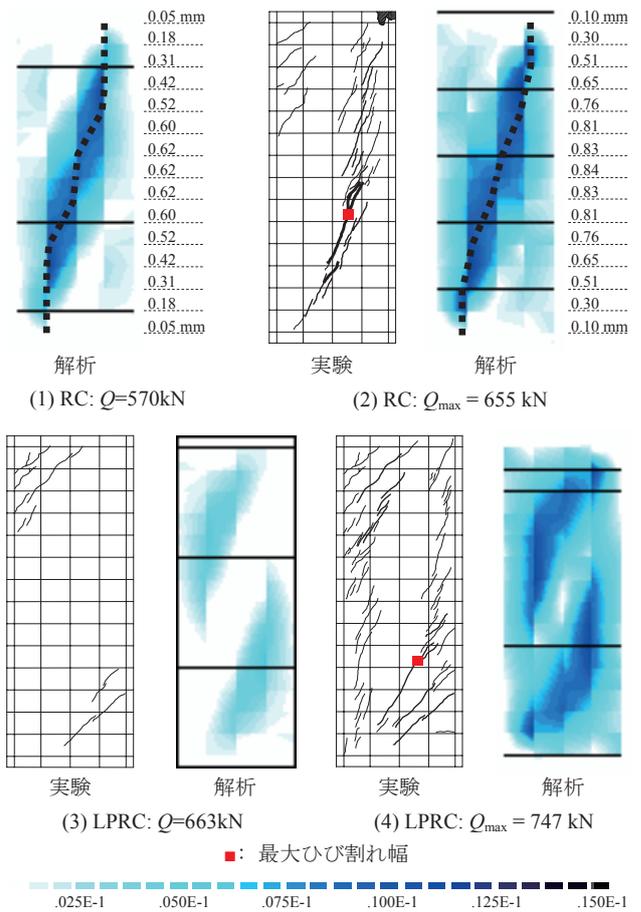


図-12 ひび割れ性状(実験)とひび割れひずみ(解析)

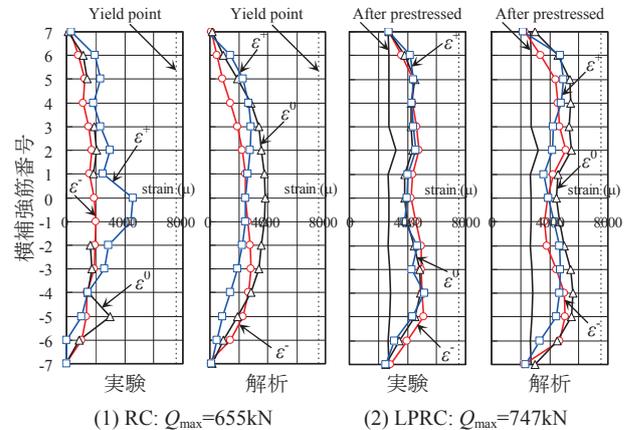


図-13 実験と解析による横補強筋のひずみ分布

参照)3点のひずみ差は最大でも 800μ 程度であった。それ故、分散ひび割れモデルを用いた解析においても、横方向プレストレスの拘束効果のため、部材中央ではなく横補強筋位置 ± 4 のひずみが大きくなる傾向やひずみの値も実験と良い対応を見せている。

実験で計測したひび割れ幅 $exp w$ を角度補正した値 $exp w'$ (図-5参照)の横補強筋上での合計値(以降実験による合計ひび割れ幅 $\Sigma_{exp} w'$ と呼ぶ)と、対応する横補強筋に貼付したひずみから算出した伸び量の合計値(以降ひずみによる合計ひび割れ幅 $\Sigma_{cal} w$ と呼ぶ)を比較して図-14に示す。この図は試験体表裏のひび割れ測定データを全て

プロットしており、(1)は、横補強筋のひずみ分布を付着が存在せず一定と想定し、中央のひずみによって $\Sigma_{cal}w$ を算出し、一方(2)は、横補強筋のひずみ分布を3点のひずみを用いて線形補間し、積分することによって $\Sigma_{cal}w$ を算出している。図-13に示したように実際には付着により横補強筋のひずみ分布は一様ではないため、3点のひずみからひび割れ幅を評価したほうが相関は良くなる。特にRC試験体では、ひび割れの局所化に伴い横補強筋のひずみ分布が大きく変動しているため、1点のひずみのみでひび割れ幅を評価することは難しいが、ひび割れが分散したLPRC試験体では、1点のひずみによる評価でも高い相関関係が得られている。なお、ひずみによる合計ひび割れ幅が、実測値より2割強大きくするのは、ひび割れ間の引張ひずみや感知できなかったマイクロクラックの影響と考えられる。

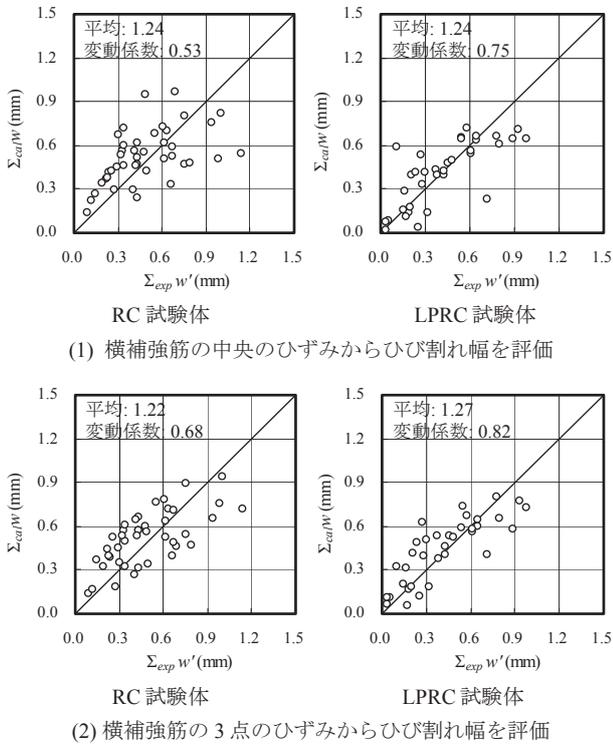


図-14 せん断ひび割れ幅と横補強筋ひずみの関係

(2) 実験によるせん断ひび割れ幅とひび割れ分布

図-15は、最大耐力時の合計ひび割れ幅が最大となる横補強筋(RC試験体は-3横補強筋で1.1 mm, LPRC試験体は-4横補強筋で0.9 mm)上における個々のひび割れ幅を、横軸のせい面の水平方向位置に対してプロットしたものである。合計ひび割れ幅については両試験体に大きな相違はないが、個々のひび割れ幅で比較すると、LPRC試験体は水平方向に分散しているため、RC試験体の半分以下となっている。せん断剛性はひび割れ幅の拡大に伴って指数関数的に減少⁶⁾することから、合計ひび割れ幅が同じ

場合、ひび割れは分散したほうがせん断剛性の低下は少なく、部材としての一体性を保持するのに有利といえる。このひび割れの分散は、横方向プレストレス導入による付着応力の上昇と引張応力の発生により、ひび割れ間隔が小さくなったためと考えられるが⁷⁾、定量的な考察は今後詳細な検討を要する。せん断荷重 Q と試験体のせい面(表, 裏)で計測された最大せん断ひび割れ幅(図-12の■印) $_{exp}W_{max}$ の関係を図-16に示す。RC試験体は、せん断ひび割れが発生すると同時にひび割れ幅は急増し、最大耐力時で1 mmを超えており、せん断ひび割れ発生後のせん断力の増加は100 kN程度である。一方、LPRC試験体ではせん断ひび割れ発生後のせん断力の増加は150 kN程度で、最大耐力時の最大せん断ひび割れ幅も小さく、残留せん断ひび割れ幅は制御目標値として一般に用いられている0.2 mmを下回っている。

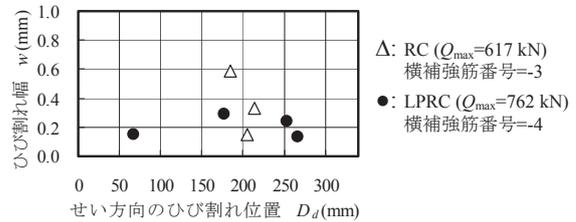


図-15 柱せい方向のひび割れ分布とひび割れ幅

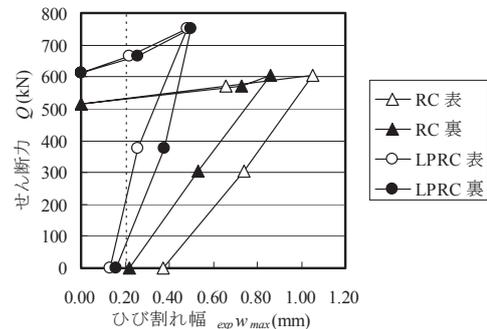


図-16 せん断力と最大ひび割れ幅の関係

(3) せん断ひび割れ幅の評価

各横補強筋上の合計ひび割れ幅を、マイクロスコープによる実測 $\Sigma_{exp}w'$ 、補強筋ひずみからの算出 $\Sigma_{cal}w$ およびFEM解析による横補強筋の伸び量 $\Sigma_{FEM}w$ から評価し、各横補強筋レベル毎に比較して図-17に示す。RC試験体のせん断耐力時と比較すると、横方向プレストレスはせん断ひび割れを抑制していること、また部材中央より端部のひび割れが成長するというせん断ひび割れ挙動の傾向については、三者ともよく現れている。ここで、 $\Sigma_{cal}w$ と $\Sigma_{FEM}w$ は各々実験と解析による横方向の膨張であり、ひび割れを含む見かけのポアソン比に関係するが、両試験体ともよく対応している。このことから分散ひび割れモデルは、個々のひび割れ、特に局所化したひび割れについては適切に評

価できないが、ひび割れが分散した場合、あるいは合計ひび割れ幅を評価する場合は有効であるといえる。

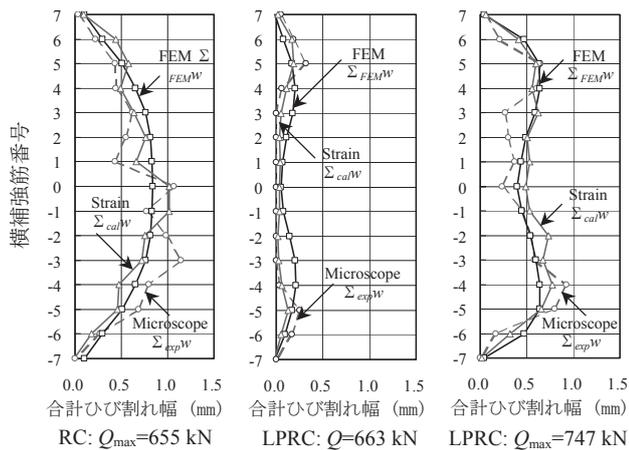


図-17 顕微鏡、ひずみゲージおよび解析による合計ひび割れ幅の比較

5. まとめ

横方向プレストレスがRC柱のせん断ひび割れ挙動に及ぼす影響を検討するため、曲げせん断実験および3次元有限要素解析を行い、以下の知見が得られた。

- 1) 横方向プレストレス量に比例して、せん断ひび割れ耐力および終局耐力が上昇する。
- 2) せん断ひび割れ性状と横補強筋ひずみ分布の相関関係を、実験および解析によって明らかにした。
- 3) 横方向プレストレスを導入すると、付着特性が向上するため、ひび割れが分散し、個々のひび割れ幅と間隔は減少する。
- 4) 分散ひび割れモデルを用いた解析では、ひび割れの局所化や偏りを適切に評価できないが、部材幅方向の合計ひび割れ幅を損傷度の尺度とする場合は、損傷評価が可能である。

謝辞

高周波熱錬(株)には鉄筋をご提供いただきました。また、本研究の一部は、平成15年度文部科学省科学研究費補助金(基盤研究C(2)・課題番号15560487・研究代表者:篠原保二)によりました。付記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 渡部洋, 香取慶一, 篠原保二, 林静雄:横方向プレストレスによる鉄筋コンクリート柱のせん断ひび割れ制御と終局耐力の評価, 日本建築学会構造系論文報告集, No.557, pp.109~116, 2004.3
- 2) 篠原保二, 宮野覚也, 渡部洋, 林静雄:横方向プレストレスRC柱の能動的拘束効果と破壊メカニズムに関する解析的研究, 日本建築学会構造系論文報告集, No.558, pp.115~121, 2004.4

- 3) 日本建築学会:鉄筋コンクリート造建物の靱性保証型耐震設計指針・同解説, 1999.8
- 4) 高森直樹, Benny Benni Assa, 西山峰広, 渡邊史夫:横拘束コンクリートの応力度-ひずみ度関係定式化に関する基礎的実験研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.18, No. 2, pp.395-400, 1996.7
- 5) Chen, W. F. : Plasticity in Reinforced Concrete, McGraw-Hill Book Company, 1982
- 6) 篠原保二, 金子葉:コンクリートの破壊進行領域における圧縮せん断挙動に関する実験的研究, 日本建築学会構造系論文報告集, No.525, pp.1~6, 1999.11
- 7) C. R. Braam:Control of Crack Width in Deep Reinforced Concrete Beams , HERON, Vol. 35, No. 4, 1990

バウシinger効果を考慮した構造用鋼材の履歴モデル

Hysteresis Model of Structural Steel Considering the Bauschinger Effect

山田 哲¹, 今枝知子², 岡田 健³
Satoshi Yamada¹, Tomoko IMAEDA², and Ken OKADA³

¹建築物理研究センター助教授, ²元大学院生, ³日本学術振興会特別研究員

The relationship between true stress and true strain of structural steel was simply modeled considering the Bauschinger effect. This hysteresis model is composed of skeleton curve based on the material test result, Bauschinger part modeled as a function of the cumulative strain in the skeleton curve and elasticity unloading part. The analytical result of the beam which applied this hysteresis model was compared with experimental result. The analytical result and the experimental result showed the good correspondence in not only load deformation relationship but also deformation of skeleton curve as an index to the plastic deformation capacity of member, moment-curvature relationship and hysteresis of strain. Though the hysteresis model is simple, it is enough effective in order to analyze the behavior of steel member in the plastic range.

Key Words : Structural Steel, True Stress - True Strain Relationship, Bauschinger Effect

1. 序

地震荷重のような繰り返し外力を受ける鋼部材の履歴挙動を予測し塑性変形能力の評価を行うためには、繰り返し応力を受ける鋼素材の履歴挙動を知っておくことが重要である。また、破断によって終局挙動が支配されるような部材の変形能力評価においては、素材レベルにおける変形能力評価との対応付けが重要な指標となろう。これまでも任意の載荷履歴を受ける鋼素材の履歴挙動に関する研究は数多く行われており^{1)~6)}など、これらの研究で構築された鋼素材の履歴則の数値モデルは、発達した数値解析手法に適用されることで、鋼部材及び鋼構造物の挙動を予測するための有力なツールとなっている。また、繰り返し応力を受ける鋼素材の変形能力についても、低サイクル疲労の観点などから評価がなされている^{7),8)}など。

これらの研究の中で、加藤・秋山・青木・山内らの研究^{4),5)}などでは、任意の載荷履歴における鋼素材の履歴曲線は骨格部、バウシinger部、及び弾性除荷部に分解できること、そして骨格部をつなぎ合わせて得られる骨格曲線は一方方向載荷試験の結果と良い一致を示すことが明らかにされ、骨格曲線とバウシinger部における履歴挙動の精緻な数式表現がなされている^{5)~7)}など。また、任意の載荷履歴を受ける鋼素材の変形能力についても、骨格曲線とバウシinger部のそれぞれにおける累積歪度の和で表現することができる¹⁰⁾が知られている。さらに、部材や骨組の荷重-変形関係に関しても同様の関係が成立することが知られており、

一定軸力下において繰り返し曲げを受ける場合のバウシinger部の履歴モデルとして、バイリニア型の簡潔なモデルが提案されている¹¹⁾。骨組や骨組を構成する部材について、弾塑性域にわたる履歴挙動を予測するにあたり、精緻な解析を行うためには解析で必要とする精度に応じた精緻な履歴モデルが必要であり、既往の研究成果^{5)~7)}などは精緻な解析を行う上での重要な基礎資料となっている。一方、大局的に物理現象を理解するためには、できるだけ簡単な表現であると同時に原理に忠実なモデルを使うことが有効である。部材レベルにおいてバウシinger部の履歴挙動をバイリニア型にモデル化した秋山・高橋の研究成果¹¹⁾は、ヒンジモデルによる平面骨組の弾塑性応答解析を行う上で、非常に有効なモデルとなっている。

本研究は、秋山・高橋による部材レベルでの履歴モデル¹¹⁾と対応する、素材レベルでのバウシinger効果を考慮した簡潔な履歴モデルの構築を目的とする。

2. 鋼材の軸方向繰り返し載荷実験と履歴挙動のモデル化

(1) 試験体

試験体は図-1に示す形状を有し、板厚16mmの鋼板から圧延方向と載荷方向が一致するように切り出したものである。試験区間は幅40mmの中央平行部200mmであり、試験区間両端の押さえ部側には、試験区間の軸方向長さの変化を計測するための変位計を接続するM12全ねじ棒が点

付け溶接されている。また、試験区間端部の仕上げはR=0.25mmとし、試験区間の平均応力度をできるだけ一定に保つようにした。

本研究では、建築用の基本的な構造用鋼材である400MPa級の鋼材を用い、それぞれ同一ロットであるSS400材およびSN400材から試験体を製作した。JIS-1A号試験片による使用鋼材の引張試験結果を図-2および表-1に示す。図中および表中の値は、公称応力度、公称歪度である。本実験では、SS400材について4体、SN400材について3体の計7体の試験体について、载荷履歴をパラメーターとした実験を行った。試験体一覧および各試験体に適用した载荷履歴を表-2に示す。载荷履歴は、規則的な漸増歪振幅と、地震時に受けるようなランダムな歪履歴をイメージして恣意的に作成したプログラム履歴である。SS_P1試験体とSN_P2試験体に適用したプログラム履歴を図-3に示す。载荷履歴の制御には、試験区間における平均公称歪度を用いた。

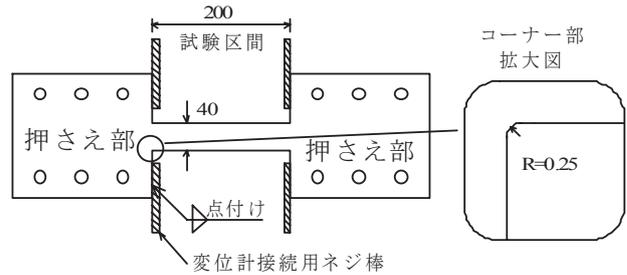


図-1 試験体形状

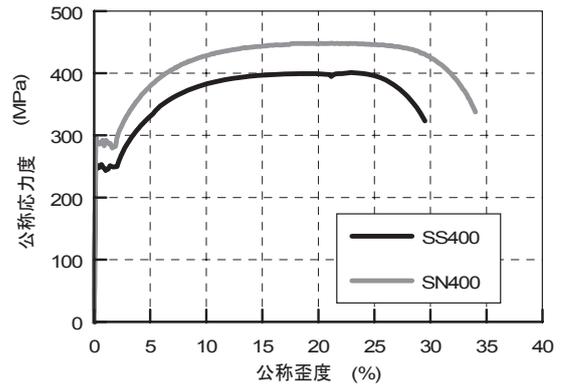


図-2 素材試験結果(公称応力度-公称歪度関係)

(2)実験方法

実験装置を図-4に示す。試験体の一端を反力ブロックに固定し、他端を平行移動装置を介して500kNアクチュエーターに接続して、アクチュエーターによる準静的(0.01%/sec)軸方向繰り返し载荷を行った。また、圧縮力下での試験区間における座屈を抑えるため、試験体周囲には図-5に示す面外変形拘束治具を設置した。この治具は、試験区間において強軸、弱軸ともに面外変形を拘束するものであり、試験体との間には摩擦力の発生を防ぐために一定の隙間を設け、隙間にはテフロンシートを挟んだ。圧縮力下における試験区間での体積増加についても、この隙間とテフロンシートの変形で対応させた。

試験体に作用する軸力は、アクチュエーターヘッドのロードセルで計測し、試験区間(200mm)に生じる長さの変化は、±20mm差動トランス型変位計によって計測した。

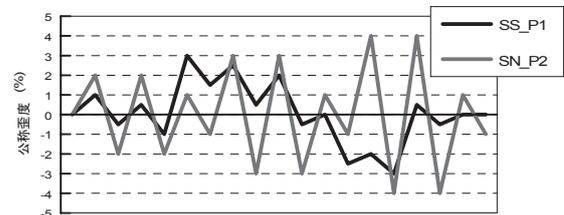


図-3 プログラム履歴
(SS_P1試験体およびSN_P2試験体)

表-1 素材試験結果一覧

鋼材	降伏点 (MPa)	引張強さ (MPa)	降伏比	破断伸び (%)
SS400	252	401	0.63	31
SN400	288	449	0.64	35

表-2 試験体および载荷履歴

試験体名	鋼材	歪履歴
SS_05	SS400	0.5%漸増歪振幅 各振幅で2回繰り返し载荷
SS_10	SS400	1.0%漸増歪振幅 各振幅で2回繰り返し载荷
SS_S5	SS400	0.5%漸増歪片振幅 各振幅で1回载荷
SS_P1	SS400	プログラム (図-3参照)
SN_05	SN400	0.5%漸増歪振幅 各振幅で2回繰り返し载荷
SN_10	SN400	1.0%漸増歪振幅 各振幅で3回繰り返し载荷
SN_P2	SN400	プログラム (図-3参照)

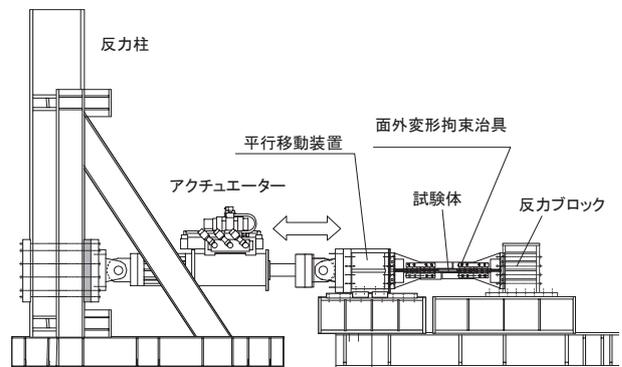


図-4 実験装置

(3)実験結果

a)応力度-歪度関係

試験体に作用する軸力を原断面積で、試験区間に生じる長さの変化を元長さで除すことで、公称応力度-公称歪度関係(${}_n\sigma - {}_n\varepsilon$ 関係)を得た。符号は引張側を正とした。これを、体積一定の仮定のもとで、式(1),(2)により真応力度-真歪度関係(${}_i\sigma - {}_i\varepsilon$ 関係)に置換した。

$${}_i\sigma = (1 + {}_n\varepsilon) {}_n\sigma \quad (1)$$

$${}_i\varepsilon = \ln(1 + {}_n\varepsilon) \quad (2)$$

b)応力度-歪度関係の分解

履歴モデルの構築を行うにあたり、まず真応力度-真歪度関係を、図-6に示すように骨格曲線、バウシinger部、弾性除荷部に分解した。骨格曲線は、圧縮・引張それぞれの領域において、初めて達する応力レベルにおける応力度-歪度関係の増分をつなぎ合わせたものである。図中、 $E = 205,940(kN/mm^2)$ は弾性剛性、 $\Delta_i\varepsilon_s$ は各サイクルでの骨格部における塑性歪の増分、 $\Delta_i\varepsilon_B$ は各サイクルでのバウシinger部における塑性歪の増分である。

(4)バウシinger部のモデル化

既往の研究^{5)~7)}において、骨格曲線は一方向载荷試験の結果と良い一致を示すことが知られている。本研究では骨格曲線は一方向载荷試験(素材試験)の結果で代表するものとし、バウシinger部のみをモデル化することにした。履歴曲線中に現れるバウシinger部の形状については、その段階までに鋼材が受けた履歴の影響を受けることが報告されている^{5)~7)}など。本研究では、鋼素材の真応力度-真歪度関係におけるバウシinger部を、文献11)における鋼部材の履歴モデル同様、バイリニア型の簡潔なモデルで表現することを試みた。バイリニア型の履歴モデルを規定する変数のうち、骨格復帰点における応力度 ${}_i\sigma_{BS}$ は引張側・圧縮側それぞれについての前サイクルまでに経験した最大応力度であり、立ち上がり剛性は弾性除荷部との連続性から弾性剛性とした。従って、実験結果に基づくバイリニア型のモデル化に必要な変数は、バウシinger部における塑性歪の進展 $\Delta_i\varepsilon_B$ と、剛性変化点における応力度の骨格復帰点における応力度 ${}_i\sigma_{BS}$ に対する比率 α_B である。

このうち、 $\Delta_i\varepsilon_B$ について、実験で得られた各サイクルでの $\Delta_i\varepsilon_B$ と、そこに至るまでの骨格部での累積歪 $\Sigma\Delta_i\varepsilon_s$ の関係で、図-7に示す。両者の間に式(3)で表される線形関係がほぼ成り立っていることがわかる。

$$\Delta_i\varepsilon_B = 0.33 \cdot \Sigma\Delta_i\varepsilon_s \quad (3)$$

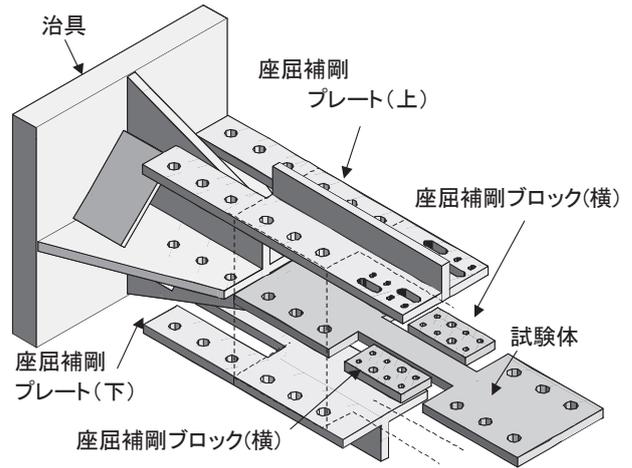


図-5 試験体の面外変形拘束

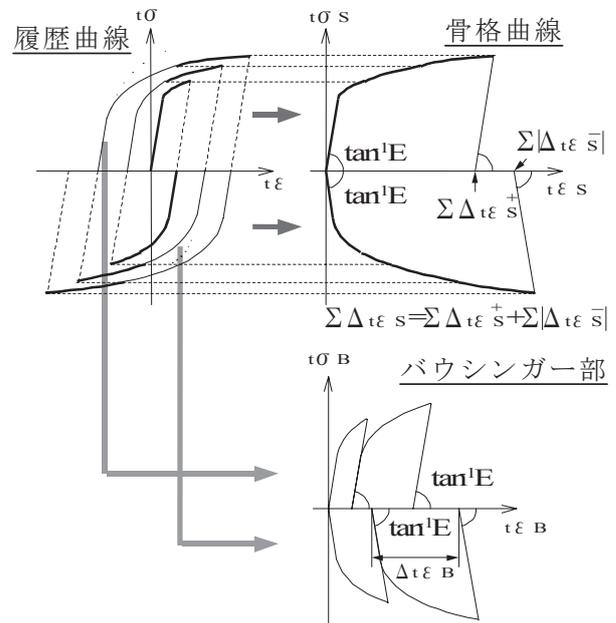


図-6 履歴曲線の分解

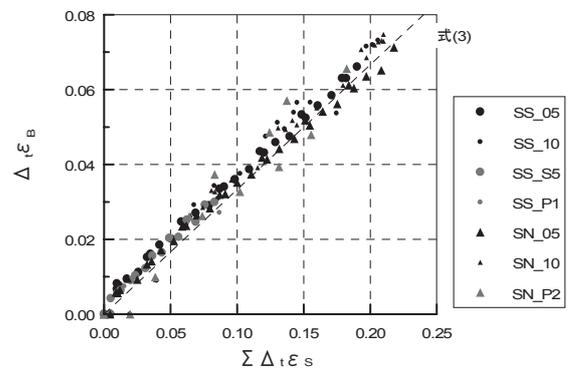


図-7 バウシinger部における塑性歪の進展と骨格部での累積歪の関係

また α_B については、図-8に示すように、骨格復帰点が一
致している場合にバイリニア型の履歴モデルで吸収するエ
ネルギーと、実験結果においてバウシंगाー部で吸収した
エネルギーが一致するように求めた。実験結果から求めた
 α_B の値を、 $\Delta_t \varepsilon_B$ との関係で図-9に示す。 α_B と $\Delta_t \varepsilon_B$ の関
係にはわずかに右肩上がり傾向が見られるが、概ね平均
的な値として式(4)で表した。

$$\alpha_B = 0.67 \quad (4)$$

(5)履歴挙動のモデル

以上のように簡潔にモデル化したバウシंगाー部の履歴
モデルを用いて、繰り返し軸応力を受ける構造用鋼材の履
歴挙動のモデル化を行った。この履歴モデルは既往のモ
デル^{5)~7)}と同様、骨格曲線、バウシंगाー部、弾性除荷部
により構成され、バウシंगाー部の形状を規定する係数で
あるとの値を除けば、文献10)で提案された鋼部材の履
歴モデルと基本的に同じものである。骨格曲線については、
履歴曲線から抽出された骨格曲線が単調載荷時の応力
度-歪度関係と良い対応を示す^{4),5)}などことから、真応力度-
真歪度関係に置換した素材引張試験結果を用い、弾性除
荷部については弾性剛性を、バウシंगाー部については
前節で構築したモデルを用いる。ただし、初期降伏以降最
初に逆側の応力領域に移る部分は、バウシंगाー効果に
より比例限が低下するバウシंगाー部としての挙動を示す
が、正負それぞれの領域において、初めて達する荷重レ
ベルにおける履歴曲線の増分をつなぎ合わせたものを骨
格曲線とする骨格曲線の定義^{4),11)}では骨格曲線に属す
ることと、この部分を骨格曲線として骨格曲線を作図した
場合に単調載荷時の応力度-歪度関係と良い対応を示す⁴⁾
などことから、骨格曲線と定義した上で、図-10に示すよ
うに、骨格復帰点に相当するの塑性歪が生じる点に至るま
での区間をバウシंगाー部のモデルで置換した。

本履歴モデルについて、実験と同じ歪履歴を与えた結果
を実験結果と比較し、図-11に示す。また、載荷終了時
における正負それぞれの骨格曲線の累積歪度の比較を図-
12に、載荷終了時に至るまでの履歴吸収性歪エネルギー
の比較を図-13に示す。実験結果と履歴モデルは、損傷
の指標となる骨格曲線の累積歪度や履歴吸収性歪エネル
ギーまで含め良い対応を示している。

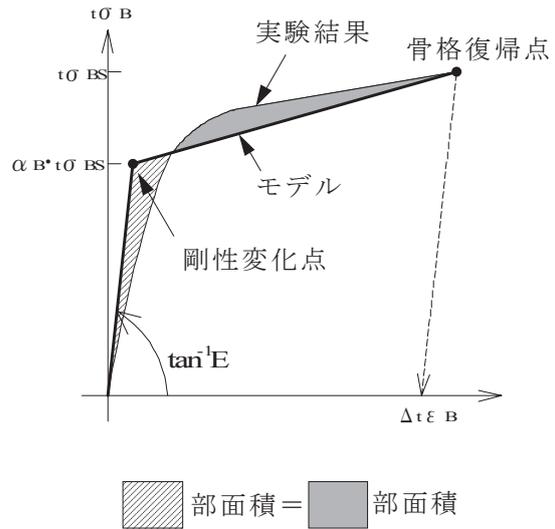


図-8 バウシंगाー部における剛性変化点

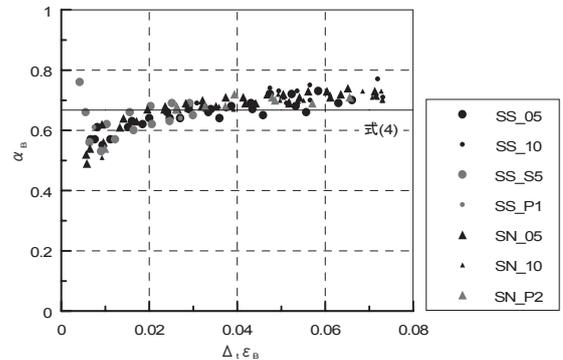


図-9 α_B と $\Delta_t \varepsilon_B$ の関係

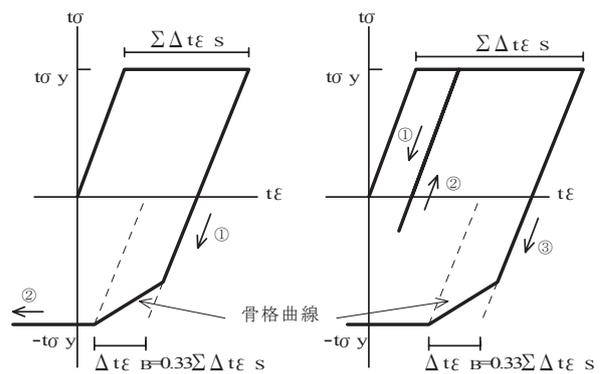
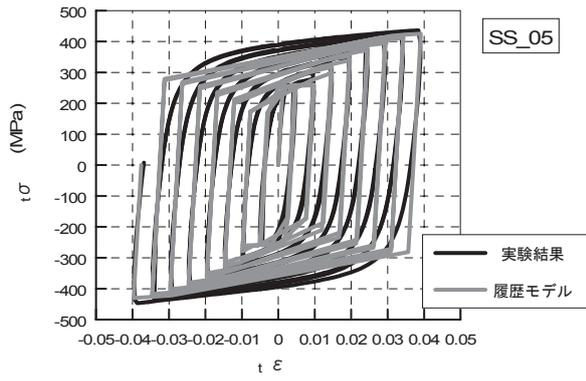
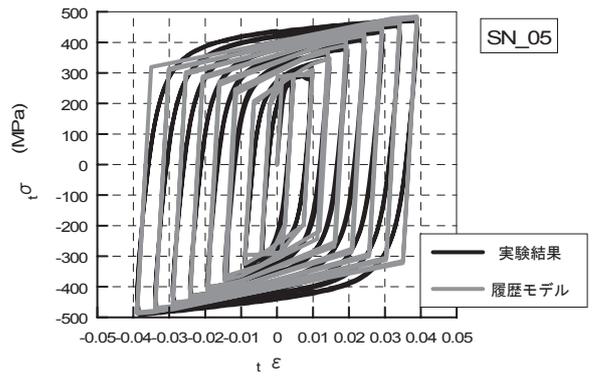


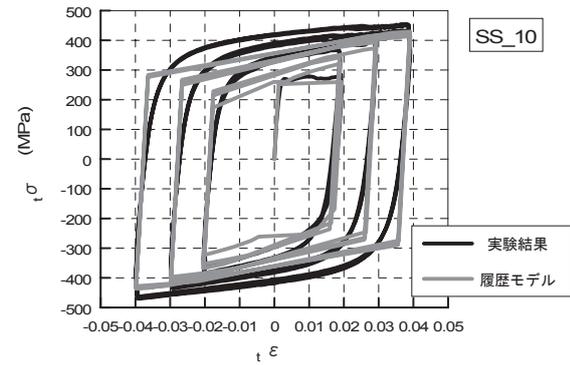
図-10 初期降伏後の挙動



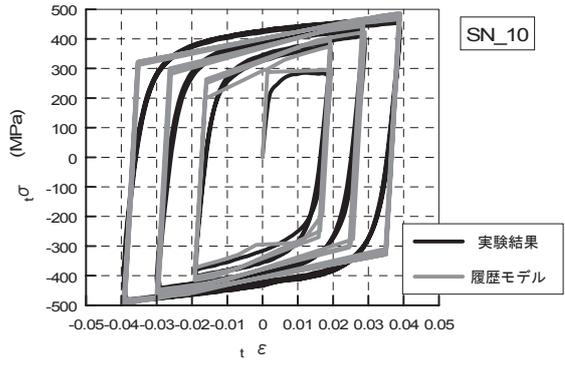
(1)SS_05



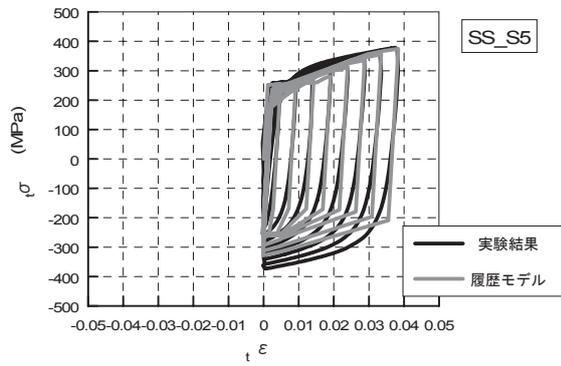
(5)SN_05



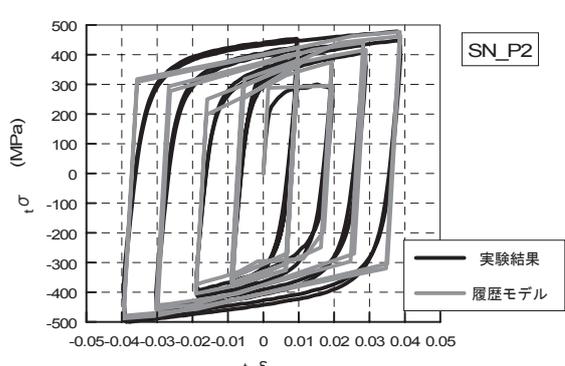
(2)SS_10



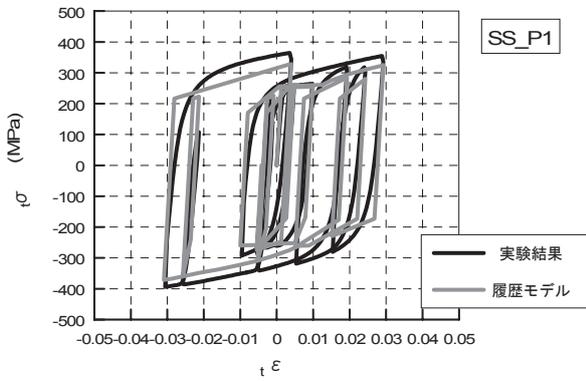
(6)SN_10



(3)SS_S5



(7)SN_P2



(4)SS_P1

図-11 履歴モデルと実験結果の比較

図-11 履歴モデルと実験結果の比較

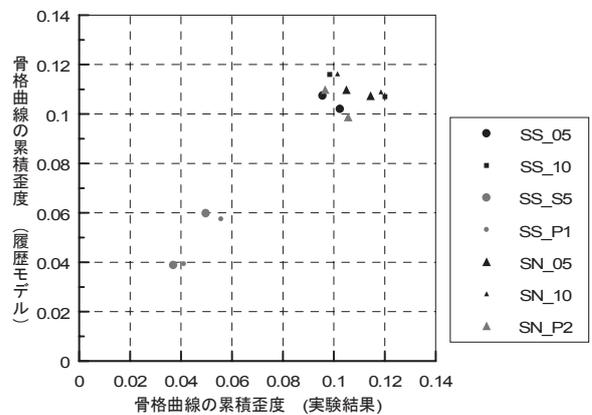


図-12 骨格曲線の累積歪度の比較

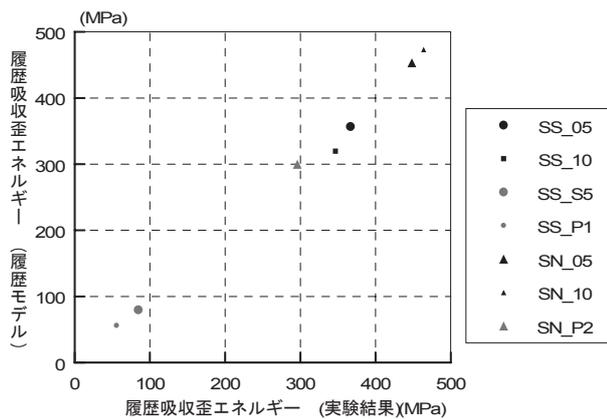


図-13 履歴吸収歪エネルギーの比較

3. 結論

構造用鋼材の軸方向繰返し载荷実験を行い、実験結果に基づき真応力度-真歪度関係について、バウシinger効果を考慮した簡潔な表現でモデル化した。この履歴モデルは、既往の研究11)で提案された部材レベルにおける簡潔な履歴モデルと対応するものである。文献11)の履歴モデルでは、バウシinger部における塑性変形の進展量がそれまでに経験した骨格曲線における累積変形と降伏軸力比の関数として与えられるのに対し、軸方向に繰返し応力を受ける鋼材の真応力度-真歪度関係においては、バウシinger部における塑性歪の進展量をそれまでに経験した骨格曲線における累積歪を係数倍して与えている点が相違点となっている。本研究では、バウシinger部をバイリニア型にモデル化するにあたり、履歴吸収エネルギーが実験結果と対応するようにした。モデル化した履歴モデルについて、実験と同じ歪履歴を与えた結果を実験結果と比較したところ、実験結果と履歴モデルは、損傷の指標となる骨格曲線の累積歪度や履歴吸収歪エネルギーまで含め良い対応を示した。

参考文献

- 1)中村恒善, 鎌形修一, 小坂郁夫: 非常履歴単軸構成法則とその部材解析への適用 その1 応力-歪経路のパターン分類と構成法則, 日本建築学会論文報告集, 第300号, pp.11-18, 1981年2月.
- 2)小野徹郎, 上之郷貴重, 吉田文久, 岩田 衛, 林 賢一: 金属系素材の素材特性及び履歴挙動に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, 第498号, pp.137-143, 1997年8月.
- 3)田中良仁, 水野英二, 瀧 赤, 宇佐見勉: 降伏棚を有する鋼材の繰返し弾塑性モデル - 二曲面塑性モデルの開発 -, 土木学会 構造工学論文集 A, Vol.37A, pp.1-14, 1991年.
- 4)加藤 勉, 青木博文, 山内泰之: 引張・圧縮繰返し荷重を受ける鋼素材の挙動に関する実験的研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.803-804, 1970年9月.
- 5)加藤 勉, 秋山 宏, 山内泰之: 鋼材の応力-ひずみ履歴曲線に関する実験則, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.937-938, 1973年10月.
- 6)小山田裕一, 青木博文: 鋼材の繰返し応力度~歪度関係式のバウシinger効果部に関する数式表現, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.191-192, 1995年8月.
- 7)青木博文: 鋼素材(SS41, SM50)の応力~ひずみ関係に対する数式表示, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.1027-1028, 1989年10月.
- 8)花井正実, 黒羽啓明, 吉村浩二, 藤田文雄: 鋼素材の低サイクル疲労挙動に関する実験的研究, 日本建築学会論文報告集, 第184号, pp.29-40, 1971年6月.
- 9)小野徹郎, 加古康也, 佐藤篤司, 岩田 衛: 金属系素材の低サイクル疲労特性に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, 第532号, pp.193-199, 2000年6月.
- 10)秋山 宏, 高橋 誠, 石 軍: 繰返し曲げを受ける円形断面鋼棒の終局エネルギー吸収能力, 日本建築学会構造系論文集, 第475号, pp.145-154, 1995年9月.
- 11)秋山 宏, 高橋 誠: 鋼構造剛接骨組の耐震性に及ぼすバウシinger効果の影響, 日本建築学会構造系論文報告集, 第418号, pp.49-57, 1990年12月.

ガラス状炭素の黒鉛化

Graphitization of Glass-like Carbon

安田榮一¹, 田邊靖博², 寺西義一³, 松井啓太郎³
Eiichi Yasuda¹, Yasuhiro Tanabe², Yoshikazu Teranishi³ and Keitaro Matsui³

¹構造デザイン研究センター教授, ²同助教授, ³同非常勤研究員

Glass-like carbon (GLC) is one of the homoatomic carbon alloys because it shows sp , sp^2 , sp^3 signals in Raman spectroscopy. Generally GLC is made by the carbonization of thermosetting resin as Furan resin, Polyimide resin etc. The stable phase of carbon in ambient pressure and high temperature is graphite, but GLC is very stable even if it is heat-treated at 3000°C. However GLC can be changed into graphite with molecura arrangement of aromatic carbons, specificity of surface and stress assistance. To make easy the rearrangement of graphite some kinds of decomposition at high temperature is effective, because the bonding in graphen sheet is covalent and it required high activation energy for rearrangement. This paper reviewed the graphitization of GLC in the above view point.

Key Words : carbon, glass like carbon, carbon alloys, graphite, carbonization, GLC

1. はじめに

炭素材料は、1種類の炭素原子(C)から構成される材料ではあるが、カルビン、黒鉛、並びにダイヤモンドといった三つの同素体がある。それらは、 sp , sp^2 , sp^3 の異なる混成軌道を有する炭素原子から構成されている。一般の炭素材料は、常圧安定相の黒鉛が主体ではあるが、これら三つの混成軌道の混ざったものと言われており、すなわち、合金と考えられる。この概念は、著者らが「カーボンアロイ」として提案したもので¹⁾、一般の炭素材料はその中のホモアトムミックカーボンアロイとして位置づけられている。

一般の結晶性物質は、熱処理により結晶性が良くなるが、炭素材料の1つであるガラス状炭素(GLC)は、3000°Cという高温で熱処理しても黒鉛に成らないという特異な物質である。GLCは、構造上でも、物性上でも高度に等方的な性質を有する炭素材料であり、その硬さは黒鉛に比べて極めて硬く、破面はガラスの破面のように貝殻状破面様を示す成形体で、気体に対する透過性は極めて低く、炭素微粒子の散逸が少ないことなどの特徴を有する。セルロース、フラン樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂等の熱硬化性樹脂を原料とし、成形硬化後極めて注意深く炭素化して得られる難黒鉛化性炭素である。商品名としてDevidro Carbon, Glassy Carbon, Cellulose Carbon, Vitrous Carbon, Vitro Carbon, Carbon Vitreux等がある^{2), 3)}。

歴史的には、1962年にGeneral Electric Co.Ltd.のDavidson⁴⁾がパルプを用いて遠心成形でパイプを作ったが、炭素化時の収縮が大きく、小さなパイプに限られたようである。同じ年に東海電極(現東海カーボン(株))の山田恵彦他がフルフリールアルコールを原料とし、多重塗布成形法により

任意形状のガラス状カーボンを作製し、Natureに報告した⁵⁾。

このように歴史的に古い材料であるが、未だにその形成機構は不明であり、構造も確定されておらず、どのようにしたら黒鉛になるのかも明確でない。本稿では、この難黒鉛化性炭素であるGLCが黒鉛に変成する因子を探索し、著者らのこれまでの研究を含めて纏めてみた。

2. GLCの炭素化・黒鉛化過程と特性変化

フラン樹脂の炭素化過程における重量変化(W)、体積変化(V)、大きさ(Σ)の異なる芳香環分子占有率、電気抵抗(R)、飽和水蒸気中に室温で7~10日放置したときの吸湿率(MA)は、図1に示すように山田らによって1962年に報告された³⁾。800°C付近で吸湿率が増大するが、これは、著者らによる酸化実験から数 μ mの試料表面での特異層であり、バルク体の窒素吸着測定から数10 m^2/g の多孔層の存在が確かめられている(図2)⁶⁾。この表面の多孔層は、炭素化過程での揮発成分の爆裂によると考えている。

図3に熱処理温度の異なるGLCの電子顕微鏡写真を示す。1500°Cまでは層状構造の発達は顕著ではないが、1800°Cから顕著となり熱処理温度の増加に伴って黒鉛のリボンで囲まれる領域が大きくなっていく様子がわかる⁷⁾。このような電子顕微鏡の観察結果から、図4に示すようなモデルが提案されている⁸⁾。Jenkins-Kawamuraモデルでは、ガス不透過性の説明が難しく、最近では籠形構造で示される白石モデルが妥当であろうと言われているが、これを裏付ける確実な証拠はまだ無い。

Fukuyama等はフラン樹脂炭の d_{002} とその半値幅を測定し図5に示すような結果を報告した⁹⁾。すなわち、 d_{002} は

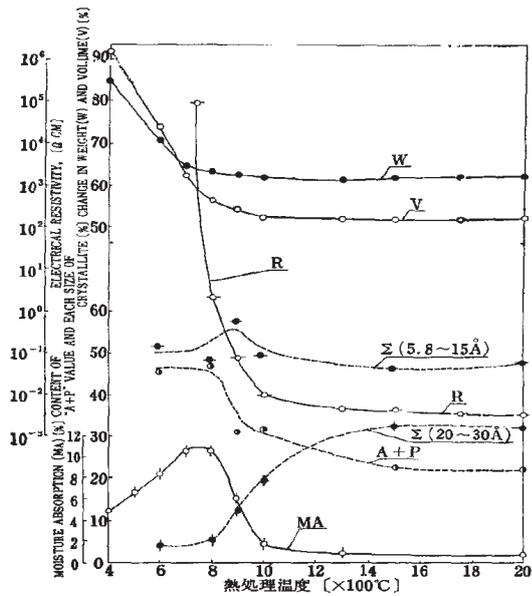


図1 フラン樹脂の炭素化過程における重量変化(W)、体積変化(V)、大きさ(Σ)の異なる芳香環分子占有率、電気抵抗(R)、飽和水蒸気中に室温で7~10日放置したときの吸湿率(MA)³⁾

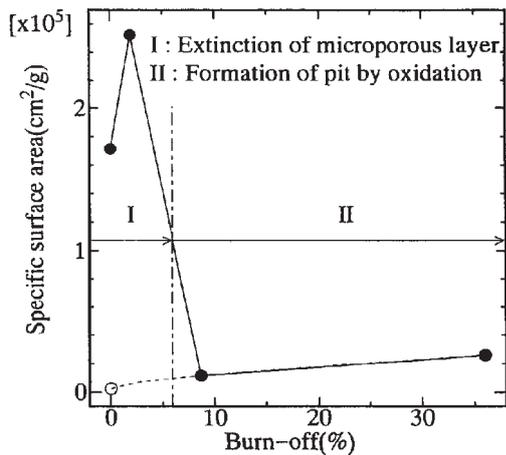


図2 1000°C処理フラン樹脂炭の比表面積分布⁶⁾

1200°Cで0.37nm, 2000°Cで0.352nm, 3000°Cで0.346nmで黒鉛の0.335nmにはならないこと, d_{002} の半値幅は熱処理温度の増加とともに広がること, また, 小角散乱により気孔径を測定したところピーク値は1.4nmから2.5nmと大きくなり, その分布も幅広くなることを報告している(図6). これらの値は, フェノール樹脂炭でも同じである. 尚, GLCの密度は, 1000°Cで1.65g/cm³, 1800°Cで1.47 g/cm³, 3000°Cで1.43 g/cm³と単調に低下し, 黒鉛の2.256 g/cm³から離れていくが, これは体積膨張に起因することがKawamura等によって報告されている¹⁰⁾. すなわち, GLCが白石モデルの籠型構造であるとすると, 高温処理で, 内圧が増加し気孔が発達したとも考えることができる.

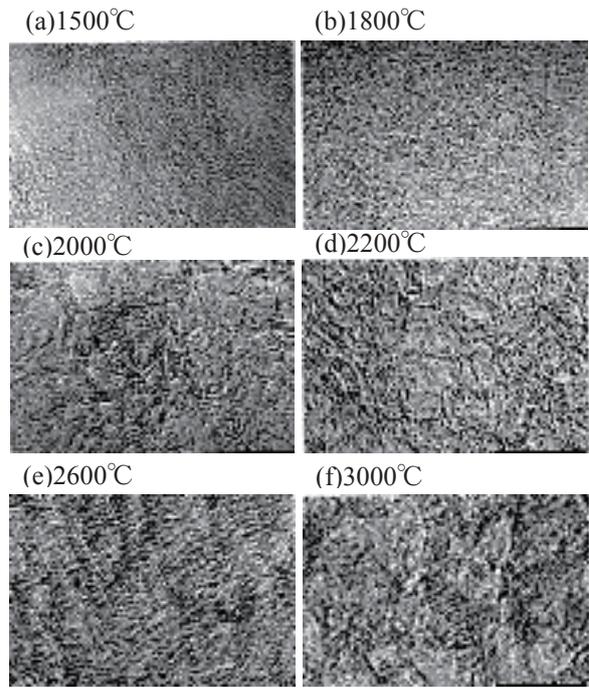


図3 熱処理温度の異なるGLCの電子顕微鏡写真⁷⁾

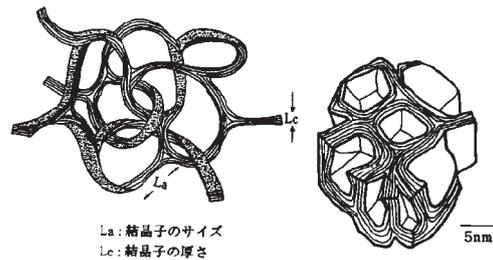


図4 GLCの構造モデル。左: Jenkins-Kawamuraモデル、右: 白石モデル⁸⁾

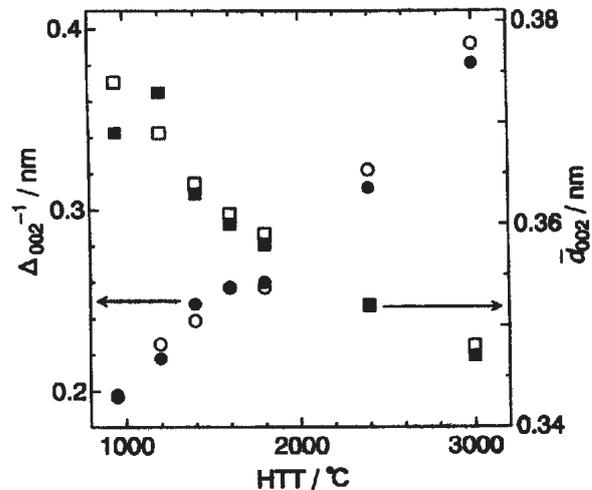


図5 フラン樹脂炭(●)とフェノール樹脂炭(○)の d_{002} とその半値幅⁹⁾。

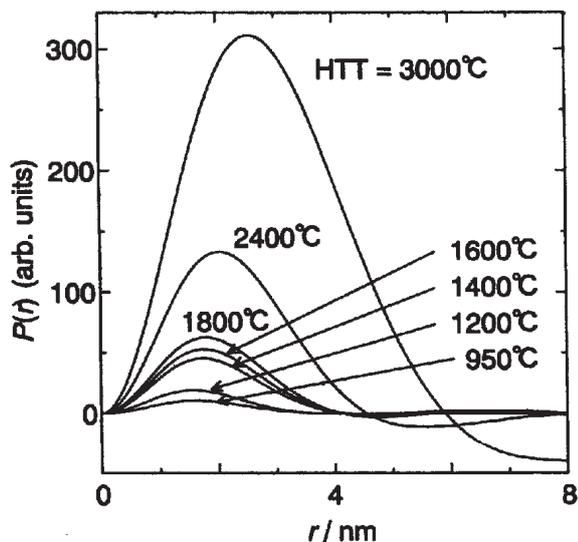


図6 フラン樹脂炭のX線小角散乱により求めた気孔径分布⁹⁾

GLCの構造に関連して、光来らはフラン樹脂炭の詳細なSEM観察から300°C処理の樹脂中にある14-30nmのMicro-Domain Units (MDU)が600°Cで14-18nmとなり、これが基となって2000°Cで60-105nmのMicro-Grain Unitsに展開され、2500°Cで27-40nmになることを報告している¹¹⁾。もし、MDUが籠形構造の起源であるとする、GLCを生成するフェノール等の熱硬化性樹脂にも見えるはずであるが、まだそのような報告はない。

3. ポリイミド樹脂炭の特異な黒鉛化

ポリイミド膜が高温処理で黒鉛化することがA. Burgerら¹²⁾によって報告され、またM. Murakami¹³⁾らによってPOD(Poly-p-Phenylene-1,3,4-oxadiazole)膜を積層することによって極めて配向性の高い黒鉛が得られることが報告され、X線のモノクロメーター等に利用されている。この過程を稲垣等は、詳細に検討し総説として纏めている¹⁴⁾。その中で、黒鉛化しないとされている熱硬化性樹脂が黒鉛化する要因には2つあることを述べている。

1: 前駆体分子が平面的で且つ剛直であること:

図7に黒鉛化が顕著に進むKaptonとあまり進まないUpilexの分子構造を示すが、平面性と剛直性に差があることが理解できる。このような分子構造の差により、炭素化時に d_{002} をある程度黒鉛に近づかせ、且つ黒鉛層面を膜面に平行に優先配向させることが可能となる。逆に、平面性に乏しいポリイミドの膜(Upilex)では表面の数百nmだけが優先配向した黒鉛となり、中心部はいわゆるGLCの構造である事も報告されている¹⁵⁾。

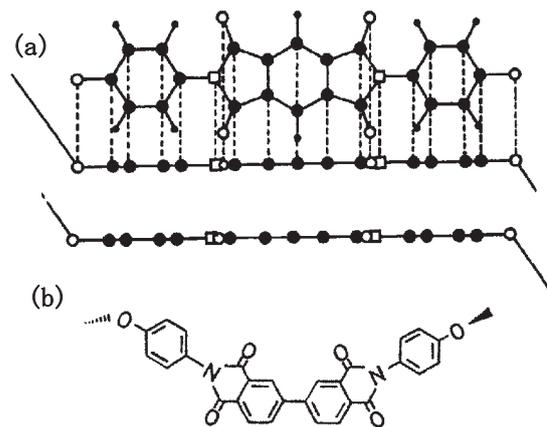


図7 ポリイミド樹脂の分子構造と配向
(a):Kapton、(b):Upilex¹⁴⁾

2: 2000°C以上の高温で窒素が分解して、これが原子の再配列を容易とすること:

図8にKaptonの1000°C迄の分解発生ガスの分析結果を示す¹⁶⁾。炭素化がある程度進んだ1000°C以上で N_2 の生成が顕著となっており、これが黒鉛結晶の再配列を推進していると考えられる。

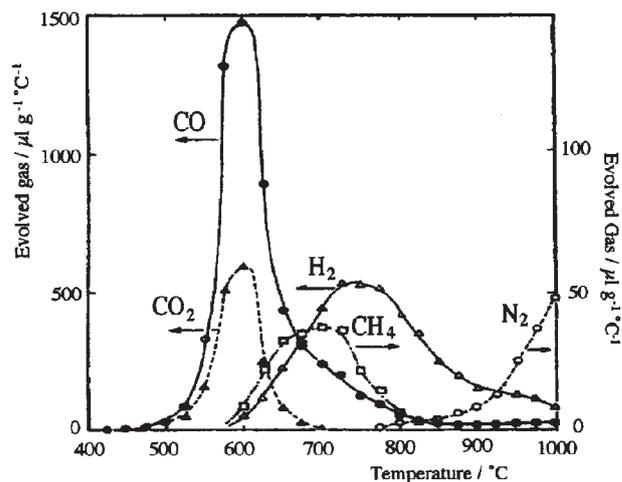


図8 Kaptonの加熱過程における分解生成ガス¹⁶⁾

4. 表面の特異性による黒鉛化

上述のポリイミドでKaptonの厚膜や、Upilexの25 μmの膜では数百nmの表面層が黒鉛化することが報告されている¹⁴⁾。著者等は、3000°C処理したフラン樹脂炭の表面をラマン散乱で調べると、高度に黒鉛化しており、内部は所謂ガラス状炭素の構造であることを報告した⁶⁾。熱処理のどの段階で内部との差が生ずるかを詳細に調べた結果を図9に示す¹⁷⁾。これによると、

- 1: 炭素化開始前の段階で表面に曝されていると図9aに示すように2600°Cで表面の黒鉛化は略完了する。
- 2: 図9bに示すように炭素化が略終了する1000°C~1500°Cで熱処理してから破断して内部を表面に曝し、これを3000°Cで熱処理すると、ある程度の黒鉛化が進行する。

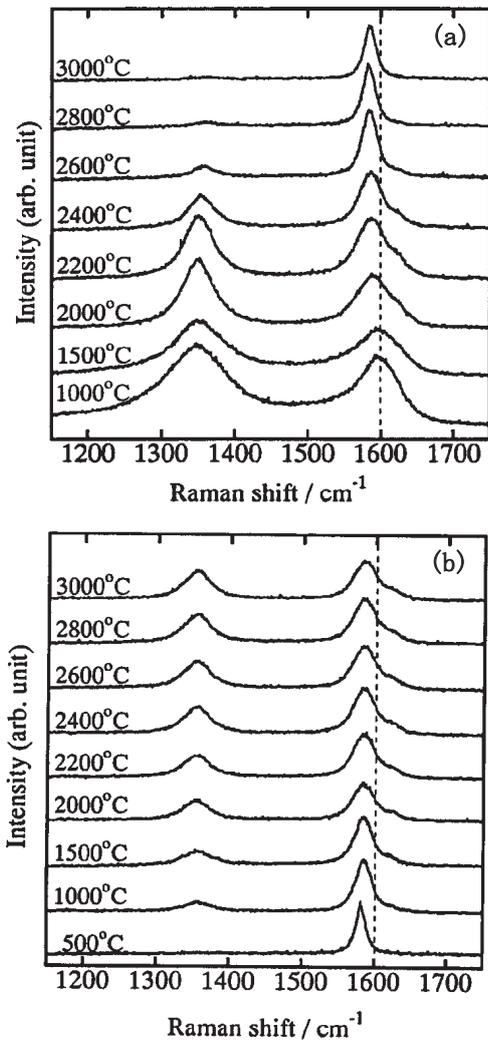


図9 フラン樹脂炭の表面のラマンスペクトル。(a) : 所定の温度で熱処理した樹脂炭の表面、(b) : 所定の温度で熱処理し中心で切断研磨後 3000°Cで再加熱した試料表面¹⁷⁾

3: 炭素化が完了した1500°C以上では、表面と言えども3000°Cで熱処理しても黒鉛化しない事が解る。

すなわち、ポリイミドの項でも述べたように、分解生成ガスの揮散が分子の再配列を容易とし、これに表面の特異性が寄与したものと考えられる。

5. 応力黒鉛化

稲垣は、GLC等の炭素化あるいは黒鉛化を施した粒子に対しパイロフィライトを圧力媒体としたピストンシリンダー型高压装置を用いて0.5GPa, 1300~2000°Cで加圧処理をした。その結果、1500~1800°Cで緻密化が起り、1700°Cで完全に黒鉛化することを発見し、これをStress Assisted Graphitization, すなわち応力黒鉛化として報告した^{18),19)}。

図10に示したように試料の予備処理温度が1500°C以上の場合、緻密化が顕著に進行する。これに対し、予備熱処理温度が1500°C以下の場合、試料中の残留揮発成

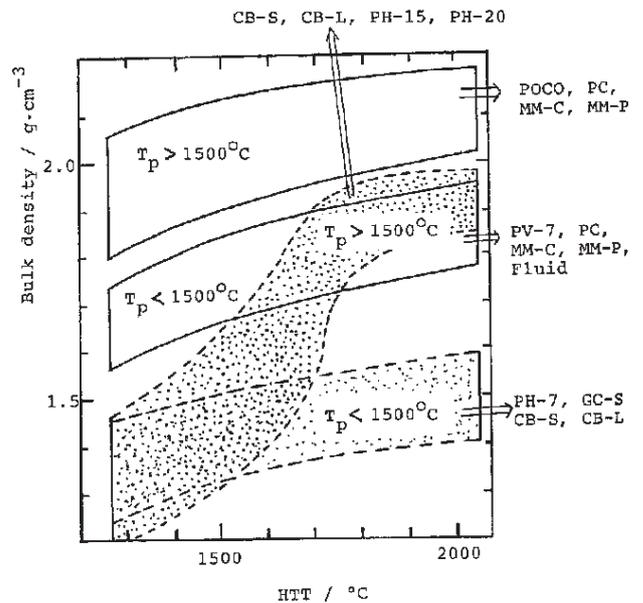


図10 0.5GPaの高压下で熱処理した焼結体の密度変化。Tpは試料の予備処理温度¹⁸⁾

分の影響で、粒子の接触点での局所応力が上がらない事が原因であると述べている。緻密化が起こった試料では、図11に示すように圧縮方向に対する垂直方向の黒鉛結晶の002面の回折強度比が極端に小さくなり、圧縮方向に垂直に002面が優先配向する。尚、予備処理段階で部分的に黒鉛化が起こっている試料では、加圧処理しても黒鉛化は進行しないという興味深い事実を報告している²⁰⁾。

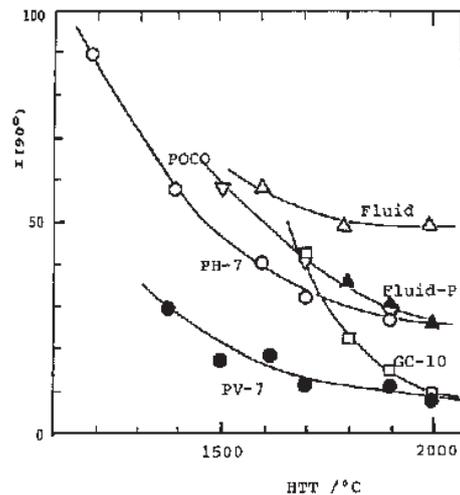


図11 0.5GPaの高压下で熱処理した焼結体の配向度の変化。縦軸はI(0°)に対するI(90°)¹⁹⁾

6. 炭素化時の一軸応力負荷による黒鉛化

Fitzer等は、炭素繊維強化炭素複合材料の作製においてマトリクス前駆体にフラン樹脂を用いると、マトリクスの黒鉛化が顕著に進む事を発見した²¹⁾。著者等は、これを炭

素化時のマトリクス50%にも及ぶ収縮を炭素繊維が拘束し、この応力が黒鉛化を推進していることを報告した²²⁾。そして、この黒鉛化機構が一軸応力負荷によるものであることを調べるためにフラン樹脂をホットプレス装置により、応力と負荷温度域を変えて実験し、黒鉛化挙動を検討した結果を図12に示す。負荷応力は、18MPaと82MPaの2水準、負荷温度域を室温から400℃、400～1000℃、1000～2100℃の3領域とし、いずれもホットプレス装置の中で2100℃まで真空中で加熱した。これらの試料をさらに常圧下で3000℃で熱処理して c_0 並びに L_c を測定した。その結果、400℃以下の応力では全く変化せず、炭素化過程での応力負荷が有効であり、18MPa以下の応力で十分であること、1000℃以上での負荷応力は、82MPa以上の高応力でなければ効果は全くないことを明らかにした。

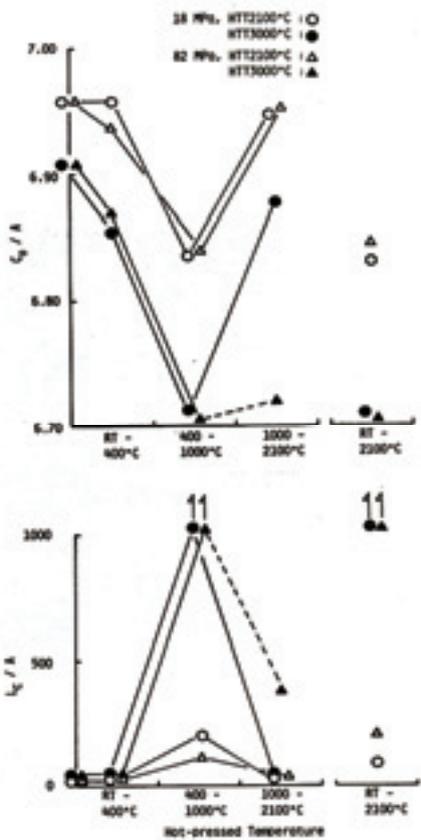


図12 所定の温度域で加圧熱処理後2100℃あるいは3000℃で熱処理したフラン樹脂炭のX線パラメータ²³⁾

これらの結果より、炭素化時に小さな応力をかけて黒鉛網面をある程度配向させれば、無荷重状態で高温処理すれば、黒鉛が発達する事が解った。尚、稲垣等は、これも応力黒鉛化の範疇であるとしている²³⁾。

7. 炭素化後の等方圧負荷による黒鉛化

著者等は、等方圧で黒鉛化が起こるかどうかを調べるために、150～200MPaのガス圧(HIP)をかけて実験を行った²⁴⁾。試料は、800～1500℃迄の所定の温度で予備熱処理したフ

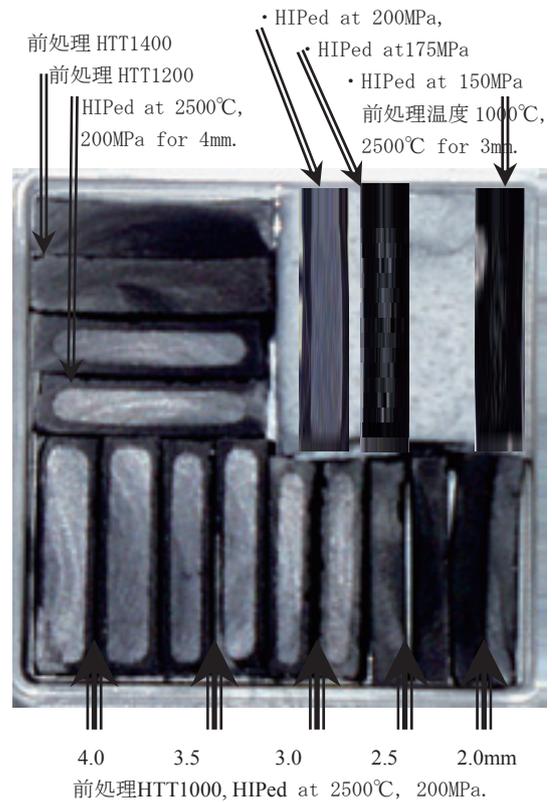


図 13 所定の温度で炭素化したフラン樹脂炭を HIP 処理した試料の内部構造。中心の色の変化している部分は黒鉛粒子の集合体²⁴⁾

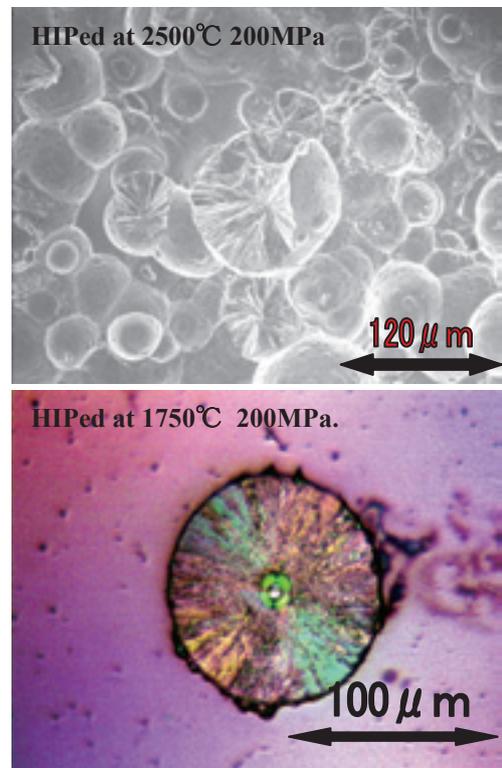


図 14 1000℃で炭素化したフラン樹脂炭を HIP 処理した試料の内部に生成した球状黒鉛粒子²⁴⁾

ラン樹脂炭で、10mm角 x 2~4mm厚の試料を用い、Arガスを所定圧にして、10℃/分で昇温し1750~2500℃で30分保持した結果を図13に示す。熱処理温度800℃未満の試料では、HIP装置の中で試料が爆裂してしまう。このような急速加熱では、分解ガスの圧力がHIP圧を越えていることを示唆している。これに対し、予備処理温度1000~1200℃処理試料では、試料中心に図14に示すような球状の黒鉛組織が発生する²⁴⁾。詳細は、検討中であるが、この球状の黒鉛組織は、熱処理したフラン樹脂炭中に残留している何らかのガス(H₂OやCH₄?)を介して気相成長したものと推察している。

尚、中心の球状黒鉛を取り囲んでいる殻の組織は、いわゆるGLCであるが、密度は1.75g/cm³と常圧で同じ温度で熱処理したGLCの1.45 g/cm³に比べてかなり高いものと成っている。しかし、d₀₀₂やLc、小角散乱による気孔径はほとんど変化しない事が報告されている²⁵⁾。

8. まとめ

黒鉛がsp²の共有結合による六員環平面層の積み重ねであり、炭素材料は熱処理によりこの安定層に向けて発達するはずであるが、共有結合の故に結晶の発達には大きな活性化エネルギーを必要とする。すなわち、簡単には結合を切って再配列しない。そのため、炭素化過程で残った水素、酸素、窒素等の離脱過程は、再配列の有効なチャンスとなる。ポリイミドにおける窒素の離脱過程が、高温における再結晶の駆動力となり、これが熱可塑性の原料から出発する炭素よりもよく黒鉛化する理由であろう。但し、原料中あるいは炭素化過程である程度の黒鉛網面の配向が無ければ、手近なランダムな方向の黒鉛網面と結合し、黒鉛結晶の発達は起こらない。これは、高温でのガス発生が少ないと考えられるフラン樹脂炭でも炭素化時に応力を負荷すれば六員環網面の配向の核が導入され、黒鉛化が進行することからも理解できよう。尚、GLCの構造として白石モデルが適当かどうかの検証はまだできていない。今後の研究が待たれる。

謝辞

本論文は、木村・安田研、安田・田邊研で行なわれた、高瀬進行、朴世敏、星和人、右田秀和、紺野尚史、各氏の研究成果を中心に議論を進めた。また、木村脩七先生、垣花真人先生、赤津隆先生、全国共同利用研究を分担して頂いている山中淳二先生、福山勝也先生、西澤節氏には、貴重なご意見、ご示唆、ご協力を頂いた。記して感謝申し上げる。

参考文献

- 1) E.Yasuda: Carbon Alloys, ed. by E.Yasuda, M.Inagaki, K.Kaneko, M.Endo, A.Oya and Y.Tanabe, Elsevier 2003.
- 2) カーボン用語辞典, 炭素材料学会編, アグネ承風社(2000).
- 3) 山田恵彦: ガラス状カーボン, 新しい工業材料の科学(炭素と黒鉛製品), 武井武, 河嶋千尋編, 265-303, 金原出版(株), (1967).
- 4) H.W.Davidson: The Properties of G.E.C., Impermeable

- Carbon, Nuclear Engineering. 159-161 (1962).
- 5) S.Yamada and H.Sato: Some Physical Properties of Glassy Carbon, Nature, 193, 261-2 (1962)
- 6) S.Park, E.yasuda, T.Akatsu, Y.Tanabe, M.Kakihana and K.Ozawa: Evolution of Microtexture in Furan resin-derived Carbon with Heat-treatment, Carbon, 33, 1377-1381 (1995).
- 7) 中山淳二, 安田榮一, C.George, 田邊靖博: 高分解能透過型電子顕微鏡法と電子エネルギー損失によるフラン樹脂炭素の微細組織, 山梨大学工学部研究報告, No.51, 89-94 (2002).
- 8) 白石稔: 炭素材料入門, 炭素材料学会編, (1980).
- 9) K.Fukuyama, T.Nishizawa and K.Nishikawa: Investigation of pore structure in Glass-like carbon prepared from furan resin, Carbon, 39, 2017-2021 (2001).
- 10) K.Kawamura, S.Ozawa and H.Endo: Volume expansion of glass-like Carbon upon high temperature heat treatment, Carbon, 41, 191-194 (2003).
- 11) Y.Korai, K.Skamoto, I.Mochida and O.Hirai: Structural correlation between micro-texture of furan resin and its derived glass-like carbon, Carbon, 42, 221-223 (2004).
- 12) Burger, E. Fitzer, M. Heym and B. Terwiesch: Polyimides as precursors for artificial carbon, Carbon, 13, 149-157 (1975).
- 13) M.Murakami and S.Yoshimura: Highly conductive Graphite Film Prepared from Pyrolysis of Poly (p-Phenylene Vinylene), Synth. Met. 14, 207-213 (1987).
- 14) M.Inagaki, T.Takeichi, Y.Hishiyama and A.Oberlin: High Quality Graphite Films Produced from Aromatic Polyimides, "Chemistry and Physics of Carbon: vol.26", Edt by P.A.Thrower and L.R.Radovic, 245-333 (2000).
- 15) Y. Hishiyama, A. Yoshida and Y. Kaburagi: Resistivity, hall coefficient, magnetoresistance, and microtexture of cellulose carbon films, Carbon, 31, 1265-1272 (1993).
- 16) 稲垣道夫, 石田隆臣, 矢部勝昌, 菱山幸宥: 黒鉛を与える有機前駆体フィルムの炭素化挙動と黒鉛化, 炭素 1992, 244-250 (1992).
- 17) Y.Tanabe, J.Yamanaka, K.Hoshi, H.Migita and E.Yasuda: Surface graphitization of Furan-resin-derived carbon, Carbon, 39, 2347-2353 (2001).
- 18) 稲垣道夫: 高圧下における難黒鉛化性炭素の黒鉛化と高密度化, 窯業協会誌, 89, 236-243 (1981)
- 19) 稲垣道夫: 高圧下で作った黒鉛成形体中での結晶子配向, 窯業協会誌, 90, 516-521 (1982)
- 20) M.Inagaki and R.Meyer: Stress Graphitization, in Chemistry and Physics of Carbon vol.26, Edt by P.A.Thrower and L.R.Radovic, 149-244, (2000).
- 21) E.Fitzer and B.Terwiesch: Carbon-Carbon Composites Unidirectionally reinforced with carbon and graphite Fiber, Carbon 10, 383-90 (1972).
- 22) 木村脩七, 田邊靖博, 高瀬進行, 安田榮一: 炭素繊維/ガラス状炭素複合材料におけるマトリクスの応力黒鉛化, 日化誌 1981, 1474-1480, (1981).
- 23) Y. Tanabe, E. Yasuda and S. Kimura: Microstructure development of furan resin derived carbon by hot-pressing, Ext. Abst. of The 18th Biennial Conference on Carbon, 241-242, Worcester, USA. (1987).
- 24) 前田亨, 安田榮一, 寺西義一, 田邊靖博, 西澤節: 熱間等方加圧法によるフラン樹脂炭の内部黒鉛化, 日本学術振興会第117委員会報告, 117-270-A4 (2004).
- 25) K.Fukuyama, T.Nishizawa and K.Nishikawa: Effect of hit isostatic pressing on nanopore in glass-like carbon prepared from phenol-formaldehyde resin, Carbon, 39, 1863-1867 (2001).

ソフト溶液プロセスの新展開： セラミックス膜およびパターンの直接作製

Recent Development in Soft Solution Processing： Direct Fabrication of Ceramics Films and Patterns

吉村昌弘¹, 渡辺友亮², 藤原 武³

Masahiro Yoshimura, Tomoaki Watanabe, and Takeshi Fujiwara

¹構造デザイン研究センター教授, ²同助手, ³同JST博士研究員

We are proposing Soft Solution Processing (SSP) where advanced ceramics can be preferably fabricated in solution(s) directly into desired composition, structure, shape, size, location, orientation, etc., in a closed system. We have succeeded to prepare films of BaTiO₃, SrTiO₃, CaWO₄, BaMoO₄, YVO₄, LiCoO₂, LiNiO₂, ZnFe₂O₄, etc., in solutions at low temperatures of RT-150°C. The fabrication of patterned films for LiCoO₂, PbS, CdS, BaTiO₃, SrTiO₃, etc., have also been succeeded in/from solutions at the low temperatures without post firing. The soft process will contribute to sustainable development of human society.

Key Words: soft process, ceramic, solution, film, pattern

1. はじめに

セラミックス(無機材料)は、有機材料および金属材料とならび、我々の生活を支える材料の重要な一部を成しており、その特有の機能が注目されている。セラミックスを研究あるいは開発しようとする場合には、有機材料や金属材料とどこが類似しているのか？あるいはどこが相違しているのか？を認識して、それぞれの特色を活用したり欠点を克服することが肝心である。

我々は、セラミックス材料の最大の問題点がセラミックス物質の合成よりもむしろ材料化するための形状付与の困難さにあることに着目し、従来から一般に行われてきたセラミックスの作製法：〔Ⅰ〕固相法：物質(粉体)合成 → 粉体成形 → 焼成(焼結)、あるいは〔Ⅱ〕気相法：気相(蒸気、反応性気体前駆体、分子、原子、イオン)からのセラミックス形成、に替わるべき方法として、〔Ⅲ〕溶液相に基づく、ソフト溶液プロセス、あるいはソフトプロセスを提唱してきた^{1)~4)}。ソフトという言葉は「環境負荷が小さい」と言うことを意味しており、多段階の焼成を用いる固相法や高エネルギー状態の反応種を用いる気相法がエネルギー消費の面でも物質収支の面でも決して環境負荷が小さくない(ソフトではない)ことに依っている。これからの材料開発では、単に性能や製造コストの面だけでなく、環境コストの面も考えなければならないからである。

2. 物質合成と材料作製の環境負荷^{1)~4)}

ソフト溶液プロセスあるいはソフトプロセスはソフトケミストリーから発展させた概念である。まずマテリアルプロセスを考えてみよう。

マテリアル(material)は物質、素材あるいは材料と訳されるが、物質と材料は同一視できない。「物質」はsubstanceとも訳され、これだと①特有の化学的組成、と②特定の物理状態(結晶構造を含む)を有するもの(matter)と規定され、その結果として③特有の物性を示すこと、が意味されている。しかしながらそれ以外の要素は含まれないようである。一方、「材料」は固体物質が何らかの用途や目的のために利用される場合を指すから、前述の①~③までの要素に加えて、④適当な形状、⑤適当な大きさ、を有することが必要であり、さらに場合によっては、⑥適当な位置や配向まで問題になってくる。すなわち「材料」では、「物質」の要素に加えて形状付与の容易さも重要な要素なのである。

プラスチックやポリマーなどの有機材料では、物質の合成と材料の作製(形状付与)は特に意識する必要はない。有機材料は容易に融解するので、成形が非常に容易であり、物質の合成さえできればそれが即材料となるからである。したがって有機材料では、物質そのものとその合成プロセスが環境にやさしいかどうかの問題で、グリーンケミストリー⁵⁾の考え方も主にそこを扱っているのである。

一方、セラミックスや半導体のような材料の場合、物質の合成そのものよりその形状付与の方がはるかに難しいこと

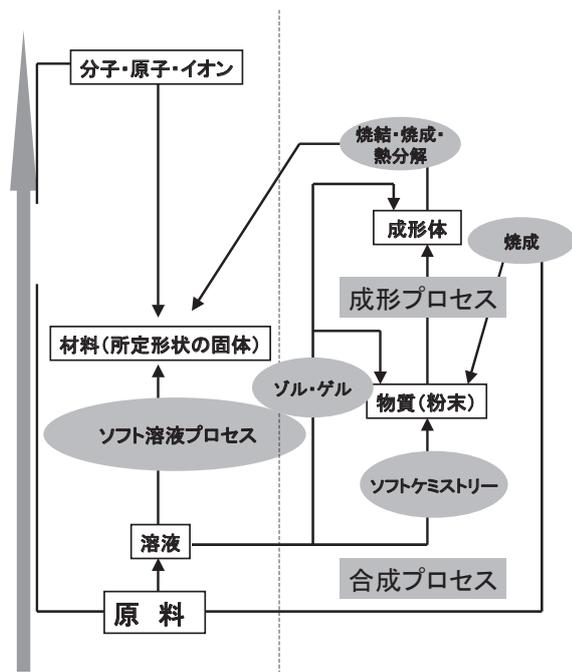


図1 各種セラミックス材料作製法の、一段および多段プロセスの比較：多段プロセスではたとえ低温で物質が合成できても、それを所定の形状を持つ材料に作製するのに多大のエネルギーを要する

が一般的である。したがって、物質の合成と材料の作製をできるだけ連続したプロセスとして考え、トータルな環境負荷を問題とする、ソフトプロセス、ソフト溶液プロセス、あるいはエコプロセスの概念と手法が特に重要となる。

図1に示すように、従来からセラミックス材料の作製には、固相反応法を利用した粉体の合成、それに続く粉体の成形、そしてそれを固定する焼結という多段階の焼成過程を経ることが多い。プラスチックや金属材料で多用される融解鋳造法は、セラミックスの場合、粒成長と熱ひずみによって割れることが多いのでガラスを除いてあまり使われない。

溶液からのセラミックス物質の合成はソフトケミストリー、化学溶液法、湿式法などと称され、1970年代にフランスで発祥した。日本でも、現在これを応用した物質あるいは粉体の化学合成法が特にナノ粒子の合成法として多数研究されている。しかしこれらの方法では、物質は合成できるが材料化するにはまた成形や焼結を行わなければならないので、材料作製のソフトプロセスと同じではないことに注意する必要がある¹⁾⁻³⁾。溶液を用いた成膜法でも、現在行われているものは、晶析法、電析法、電気泳動法やゾル・ゲル法が主流である。これらの方法による析出物は、一般には非晶質で結晶性混合物あるいは化合物になっていないことが多く、基板との付着力も弱い。したがって化合物の膜を得るためには、結晶化あるいは膜としても付着力の向上のために焼成や熱処理が必要となる。この熱処理により体積収縮が生

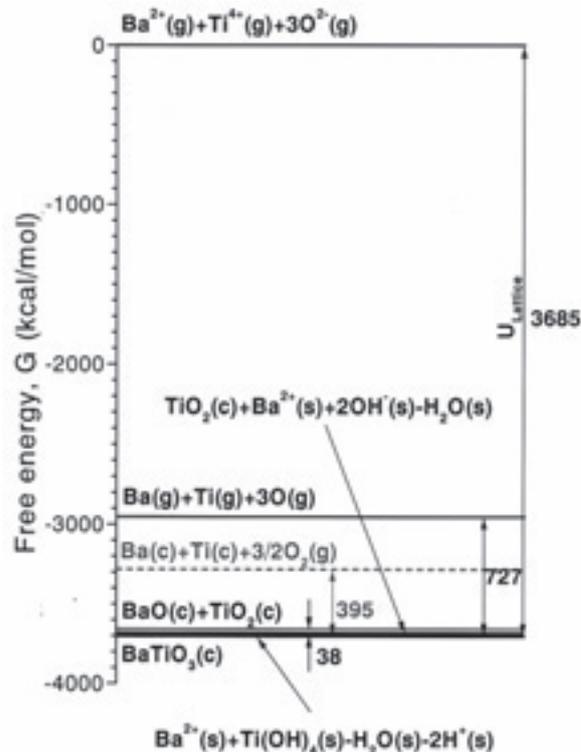


図2 BaTiO₃のエネルギーダイアグラム(25°C):g, s および c はそれぞれ気体、溶液および結晶状態に対応する。BaTiO₃を生成するのに固体反応で 38kcal/mol,気体反応で 727kcal/mol,プラズマ反応で 3685kcal/mol であるのに対し、溶液反応では十数 kcal/mol にすぎない。

じ、亀裂や剥離の発生、基板との反応などの問題が生じやすいし、副成生物として多量のCO₂やH₂Oなどの気体を放出する。この気体副成生物自体環境に負荷をかけるし、そのために要するエネルギーも環境コストとなる。

図1には1段階で製膜する気体・真空プロセスも記してある。これらのプロセスはCVDやPVD法として知られているが、固体の原料を高エネルギー状態の分子・原子あるいはイオンに励起してそれを反応させて固体に戻すので、種々の物質や材料が作製できることは間違いないがエネルギー消費は著しく高い。また非常に大がかりな装置や設備を必要とする。この分野は現在ハイテクノロジーとして最も進歩していると見られることが多いが、エネルギー、原材料の利用効率が著しく低いので、環境負荷を考えた場合には必ずしも適切とは言えない。特に真空系を用いるプロセスでは排気ガスまで含めれば、決して密閉系や循環系にできないことは致命的である。

図2はBaTiO₃生成のエネルギーダイアグラムであり、各状態の前駆体からBaTiO₃結晶を生成する反応の自由エネルギー差(反応の駆動力)を示している。固体反応では38 Kcal/mol, 気体反応では727 Kcal/mol, プラズマ反応では3685 Kcal/molであるのに対し、溶液反応ではTiO₂固体と

表1 溶液(湿式, ケミカル)プロセス概念図

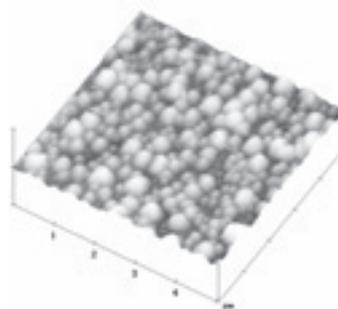
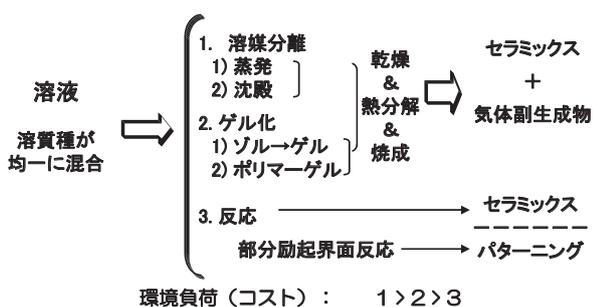


図3 フロー式反応装置を用いて作製した BaTiO₃ 膜の AFM 写真(150°C) ナノサイズの微結晶からなっている

の反応でも 14 Kcal/mol, Ti(OH)₄ 水和物とでは -17 Kcal/mol とはるかに駆動力が小さい。BaTiO₃ の出発原料は BaCO₃ や TiO₂ などの鉱石 (固体) であるから, 反応の途中で気体やイオンの状態にするためには大きな励起エネルギーが必要であり, このエネルギーは反応後は系外 (すなわち環境場) に放出されなければならない。この励起エネルギー (放出エネルギー) が根本的な熱力学的環境負荷を表すと考えられる¹⁾⁻⁴⁾。言い換えるならば, 現在のハイテクノロジー的手法 (気体や真空あるいは原子やプラズマを用いるいわゆるドライプロセス) は, 高い励起状態にある原料を反応させるので非常に贅沢な手法であり, 高性能製品ができて当然とも言えるのである。

一方, 水溶液中では各イオンや分子は裸ではなく, 周囲に OH⁻ や H₂O が配位した水和イオンや水和分子になって, エネルギー状態を下げている (他の溶媒中でも溶媒和している)。このため反応の駆動力は小さくなり, 一方, 脱溶媒和のエネルギー障壁を越える励起 (活性化エネルギー) を与える必要があるため, 溶液からの材料合成が困難なのである。したがって溶液から多成分のセラミックスを析出させるためには, 一般的に溶媒を蒸発, 熱分解などで取り去ってやるか, 沈殿剤などを加えて沈殿として溶媒と分離する方法がとられる。表1は従来型の溶液法によるセラミックスの作製をまとめたものである。従来から溶液法によるセラミックスの合成は行われていて, これらの手法は現在注目を集めそれなりに発展しつつあるが, 前者はもちろん後者においても脱溶媒ないしは溶媒との分離による析出であるから, 本質的には粉体を經由する方法に近い。これらの方法では溶液中では多成分が均一混合していても, 脱溶媒ないしは溶媒分離の過程で偏析が起こりやすい。またその析出物は一般に結晶質混合物ないし是非晶質であって, 図3に示すような結晶性化合物になっていないことが多く, また基板との付着力も弱い。したがって化合物膜を得るには, 結晶化あるいは反応さらには膜としての付着力向上のために, のちに加熱過程を必要とする (図1)。つまり, 従来の方法は溶液法とは言ってもそれはセラミックス物質あるいはその粉体を得る湿式合成であり, 析出・乾燥・反応, さらに結晶化

のために加熱は不可欠である。しかも粉体から成形体さらに焼結体を得るのに, また高温焼成が必要である。ゾル・ゲル法, コロイド・ゲル法, 錯体重合法などはゲルの段階で膜や繊維のように任意の形状を取ることができるが, そのゲルを分解しセラミックスにするために加熱が不可欠である。すなわちこれらの従来型溶液法も図1に示すように多段プロセスなのである。これに対して, ソフト溶液プロセスでは溶液中で反応させることにより所定形状の無機材料をできるだけ直接作製してしまおうとするものである。

3. 生物学的生産と人工的生産^{1)-4), 7)}

環境負荷が最も小さいと考えられる生産方法に生物の生産活動があげられる。したがって環境問題を考える場合には, 生物の生産活動を模倣したプロセスも重要であろう。しかし, ある物質や材料を作る場合, 生物系はその反応条件に大きな制限がある。すなわち反応媒体は水溶液のみ, 温度・圧力も常温・常圧付近, 反応容器も生体材料に限られるので, おのずと大きさ, 形, 強さなどにも制限がある。したがって, 生体系に含まれる原料および生産物も大きく限定される。たとえば, 生体内には多くの有機物質と限られた数十種の無機物質 (バイオミネラル) が生産・利用されているが, 金属や合金系の物質や材料はほとんど含まれないようである。すなわち生体内に各種の金属イオンは存在しうるが, これを還元して金属や合金として析出させることはできないようである。そうであるならば, 鉄, 銅, アルミニウムなどの各種の金属材料は, 最終的には熱, 電気, あるいは光などを用いた人工的還元法によってのみ生産できることになり, バイオテクノロジーには頼れないことになる。もちろん将来において金属イオンを金属に還元できるバクテリアが発見されれば (この可能性は否定できない, より還元性の環境にはいるかもしれない), バイオ的冶金法はむしろ有望である。通常の地表付近では水や酸素, 二酸化炭素が存在するので酸化側の雰囲気であり, 金属を金属イオンに酸化する, あるいは金属イオンを取り込むバクテリアが圧倒的に

表2 生物・生体が生産し利用している鉱物・無機材料 (バイオミネラル)

鉱物・物質	存在位置・用途
炭酸カルシウム類 (CaCO_3 など)	(貝)殻・(鳥類、は虫類)卵殻・ (ほ乳類)耳石・(三葉虫)目のレンズ
リン酸カルシウム類 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ など)	(貝)殻・(脊椎動物)歯、骨・(魚類)鱗
鉄酸化物類 (Fe_3O_4 など)	(細菌、銕、鮎)磁気センサー・(ヒザラ貝)歯
シリカ類 ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	(珪藻、放散虫)殻・(植物葉)刃・(穀物実)殻・ (カザ貝)歯
アルカリ土類硫酸塩類 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ など)	(クラゲ)重力調整器

* この他、バクテリアなどがつくる鉱物は数十種類知られているがそれらはほとんどが代謝生成物として生体外にでき、特に用途はみられない場合が多い。S. Mann(1996)による⁶⁾。最近、硫化鉄(FeS)を表皮に持つ巻き貝の一種が見出された。Science, 302, p.1007 (2003)

多い。これらを用いた金属イオンの抽出、溶解、変性、選別、運搬、濃縮、化合物沈殿などは、冶金や精錬あるいは廃棄物処理に現在も広く応用されており、将来的にも重要である。特にこのようなバクテリアを利用した溶液プロセスは金属イオンを多量に処理するのに適しており、環境負荷の観点からも望ましい面が多い。そもそも現存するオーストラリアやブラジルの大鉄鋼床をはじめ多くの鉱床や鉱山がバクテリア起源によるものであることは、この観点の有効性を裏付けていると言えよう。ただし金属への還元と合金化はバイオ反応だけではできないので、ここは人工(工業)的生産に頼らなければならないであろうし、それに要する熱、電気、あるいは光エネルギーが与える環境負荷は不可避と言えよう。

無機材料に関してみると生体が生産しうる無機化合物としては、表2⁶⁾、⁷⁾のように①アパタイトなどのリン酸カルシウム、②アラゴナイトなどの炭酸カルシウム、③マグネタイトなどの鉄酸化物あるいは含水鉄酸化物、④アモルファスシリカ、それにごく少数の二等動物が持つ、⑤アルカリ土類硫酸塩ぐらいなもので、これまで見だされている他の数十種類の鉱物は各種のバクテリアなどが作り出していることは確かでも、それらを材料として積極的に利用しているわけではなさそうである。

いずれにしてもこれらの限られたバイオミネラル以外の無機物質は、人工的生産によるしか他に方法がない。人工的生産では反応条件(温度・圧力・媒体など)をはじめ、系に含まれる原料や励起法にも絶対的な制限はないから、生産物にも特に制限はなく、多種多様な人工物質が生産可能なのである。しかも生産的生産と違って高エネルギー差の反応も利用できるから、反応条件を厳しくしたり大型の容器を用いれば、高速・大量生産も可能なのである。つまり高エネルギー差が生産が可能なのであるが、それに伴って投入するエ

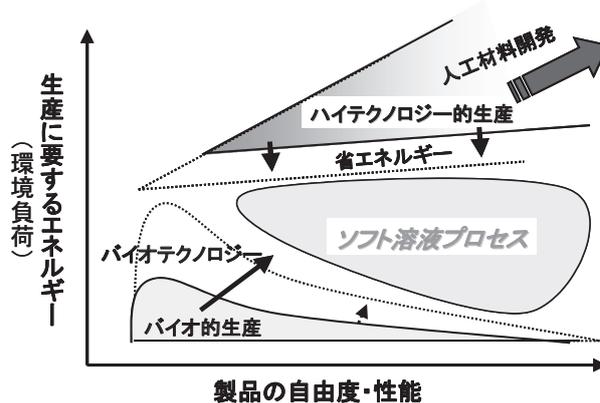


図4 人工材料および天然材料の生産性におけるエネルギー/性能マップ:ソフトプロセスは環境負荷の小さい高機能材料の生産を指向する

ネルギーや資源も、量、質ともに高い必要がある。逆の言い方をすれば、この人工的生産は、高い化学ポテンシャルを有する原料や高いエネルギー消費が許されるプロセス(のみ)に適していると言っている。ただし、投入されるエネルギーや資源のポテンシャルが高いことは必然的に副生する廃エネルギーや廃物も多くなりがちであるので、環境負荷は人工的生産の方が著しく大きく、高速化・大型化・任意化をすればするほどさらに増大する。

これに対して生体系のプロセスでは、プラズマ化や高温・高圧あるいは燃焼などの厳しい条件は全く使わず、もちろん図1の粉体を経由する多段プロセスも使わずに、ただ溶液中の加水分解や溶解・析出あるいはイオン交換と言った小さなエネルギー差のプロセスを積み重ねてカスケード状につなぎ、すこしずつ生産を行っている。この方が結果としては省エネルギーになるが、生産効率が悪いのは致し方ない。また熱効率ならばカルノー効率($1 - T_c/T_h$)で表されるから、高温を使えない生体系のプロセスそれぞれの熱効率は低いのも当然である。言い換えれば、生体系では容器と媒体の制限により温度や圧力差、濃度差、電位差などが大きくとれない、すなわち、人工系のような巨大なエネルギー差を1段階で励起することは不可能なのである。このことが、我々が大量に生産し使用している有機材料であるポリエチレンやナイロン、PETなどのポリマーやプラスチックを、生物が全く生産できない主な原因であろう。すなわち生体が生産する生体物質は多いが、生体材料となると、種類・形状・大きさ、あるいは作製速度にかなりの制限があるのである。

以上のような生物学的生産やバイオテクノロジーの限界を越え、といって高性能製品を生産できるが環境負荷も著しく大きい人工的ハイテクノロジー的生産には向かわない第三の研究領域としてソフトプロセスやソフト溶液プロセスは規定されよう(図4)。このような考え方は従来バイオミネティ

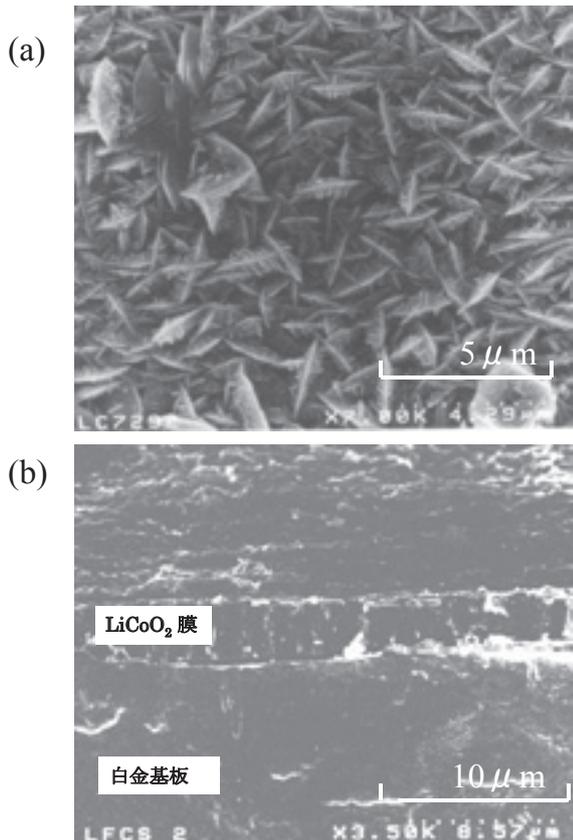


図5 フロー式反応装置を用いて150°Cで作製した LiCoO_2 膜のSEM写真: (a) 表面 (b) 断面

ック(生体模倣)プロセスといわれていたが、「模倣は決して本物を越えない」ことを考えるとバイオミメティックは適切な概念とは思えない。むしろバイオインスパイアード(適当な和訳がないが)の概念の方がソフトプロセスに近いと言えよう。ソフトプロセスはまたエコプロセスやグリーンプロセスとも類似した概念であるといえるが、主に米国が主張しているグリーンケミストリーは物質そのものやその合成を主としているのでソフトケミストリーに近いと考えられる。

4. ソフト溶液プロセスによるセラミックス膜の直接作製⁷⁾¹¹⁾

セラミックスは、昔から「焼き物」と呼ばれているように、原料の粉を練ったり固めたりして形を作り(成形し)、それを高温で焼いて(焼成して)形を固定している。いわゆるファインセラミックスやエレクトロニクスセラミックスなどの高性能セラミックスでも同様に、純度や形状・大きさを制御した原料粉体を合成し、それを精密に成形して焼結している。したがって、ソフト溶液プロセスの第1段階は組成・純度・結晶性・形状それに大きさを精密にコントロールした高性能粉体の合成であり、筆者らもジルコニア、アパタイトなどの微粉体(ナノ結晶)やアパタイトウイスキーの合成を行った¹⁰⁾。

これで組成や形状を制御した高性能微粉体の合成ができるようになったので、ついでセラミックス膜を溶液中で直接

作れないかに挑戦した。セラミックスを焼かずに溶液から直接作るために、我々は基材と溶液の成分を反応させることを考えた。そのためには適当な反応系を選び、界面を適当に励起するなどして、反応の駆動力と活性エネルギーを供給してやることである。水熱反応や電気化学反応などで基材表面を励起(活性化)して反応させれば2成分以上の複合酸化物でも合成できるし、基材に必要な形状と大きさをもたせておけば、その形と大きさをもつセラミックスが直接できてしまうことになる。この方法だと粉体合成をしてそれから成形や焼結をするという多段階や高温で焼く必然性がなくなり、複雑な形状物体や多孔体の内面にも化合物の膜が合成できるという利点がある。

我々がこの方法を用いて1989年に初めて作製したのは、チタン基板上的チタン酸バリウム(BaTiO_3)膜である¹¹⁾。これはオートクレーブに水酸化バリウム水溶液を入れ150°C程度に保ち、2枚のチタン基板をその中に浸してその間に電流を流すことにより作製した。膜厚が数百nm程度できれいな干渉色を示し、密着性の良い膜ができることが分かっている。そのほかに同様な方法を用いて水溶液と基板の種類を変えることにより、蛍光体である CaWO_4 膜、希土類ドーブ YVO_4 膜なども直接作製が可能であり、作製膜に紫外線を照射すると発光することも確認されている。リチウムイオン電池などに用いられているイオン導電体として LiCoO_2 、 LiNiO_2 などが有名であるが、これらも水酸化リチウム水溶液とコバルト・ニッケル基板を用いて作製可能である^{9), 10)}。

また筆者らは、SiC繊維を水熱処理することで繊維表面に緻密なカーボン膜が生成することを見だし、それ以降溶液プロセスの一環としてカーボン材料の作製にも注力してきた。現在はナノチューブやナノセルの液相からの作製や、その水熱条件下での安定性を検討している^{12), 13)}。

(1) フロー式反応装置の開発

上記のオートクレーブを用いた回分式の成膜方法では、実験室レベルの製法というのが実状で、連続大量生産を前提とした工業化を念頭におくと現実性に乏しい。また、回分式という性質上、反応における各種パラメーターである温度、溶液などの制御が反応開始後にできないという問題もある。そこで溶液フロー式水熱反応装置を設計・製作し、問題点を解消した。この装置を用いることにより反応途中でいつでも連続的に溶液流量・溶液の種類を変化させることが可能になり、誘電体である BaTiO_3 膜(図3)の作製およびその微構造制御、さらに溶液を切り替えることにより、 $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ の積層膜・傾斜機能膜の直接作製に成功している⁷⁾。また、溶液中の酸化剤濃度が重要であることがわかっている LiCoO_2 膜の作製には、常に新鮮な酸化剤を添加しながら溶液を送ることが可能となるため、オートクレーブ

では24時間かかったものが2時間まで短縮された。白金基板上に直接作製した LiCoO_2 膜の電子顕微鏡写真を示す¹⁴⁾(図5)。



図6 インクジェット反応法により、ろ紙上に室温で形成され PbS パターン

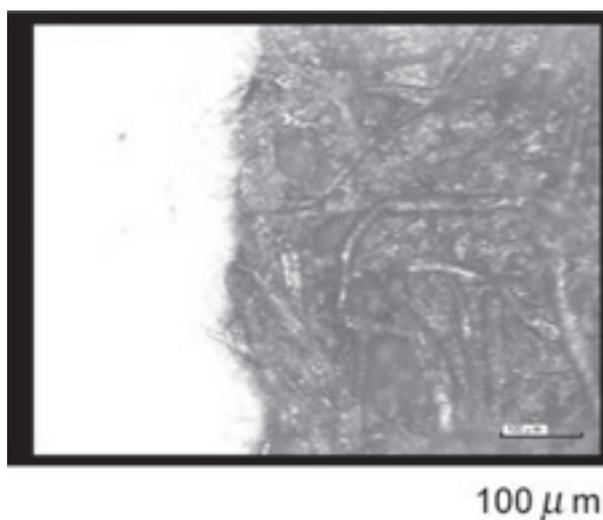


図7 図6の拡大図、黒色の PbS 結晶粒がろ紙の繊維上あるいは中に析出している。

(2) 対向基板法による製膜

前述したようなセラミックス膜を作製する場合、チタン酸バリウムの場合はチタン基板、コバルト酸リチウムの場合はコバルト基板といった原料基板上への成膜が主であった。しかし、ソフト溶液プロセスをより実用材料へ応用するためには、任意の基材上に成膜できることが望ましい。筆者らはこの目的のために、「デュアルアノードシステム(対向基板法)」という新たな方法を考案した。これは今までの方法が、金属基板から溶解する金属酸イオンと溶液中に存在する化学種が反応してもとの金属基板上に結晶成長するメカニズムを利用しているのに対し、溶解した金属酸イオンを向き合った他の基材上に移動させ、そこで起こる反応により結晶成長させるものである。この方法を用いて、 LiCoO_2 膜を白金・ニッケル・グラファイト基板上に直接作製することに成功している¹⁴⁾。

5. ソフト溶液プロセスによるセラミックス膜の直接パターンニング¹⁵⁾⁻¹⁹⁾

ソフト溶液プロセスでは①基材と溶液を界面で反応させる、および②焼成や焼結を必要としない、という特徴があるので、これを応用すると(a)任意のパターンを持つセラミックス膜を溶液から直接つくる、(b)紙や布あるいは生体など高温に耐えない材質の上にセラミックス膜をつくる、などということも可能となる。我々は最近CdS, CaWO_4 あるいは LiCoO_2 などの、溶液からの直接パターンニングに成功している。

一つの方法は、インクジェット反応法と名付けられる手法で、Aを含む前駆体溶液を紙などにしみ込ませておき、そこにBを含む前駆体溶液をインクジェットで吹き付けてパターンを描き反応させる。A+B=ABの反応自由エネルギーが駆動力になるので、常温常圧でも十分結晶化し、基材上に数十～百mmサイズの結晶のパターンができる¹⁶⁾。PbS(図6、

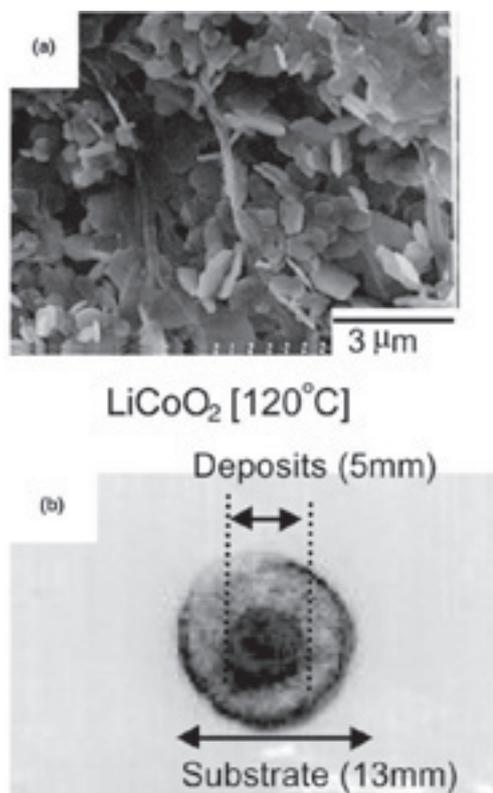


図8 電気化学励起溶液反応法により、0.1M CoSO_4 と LiOH から 120°Cでテフロン膜上に形成された LiCoO_2 板状結晶(a)および電極のパターン(b)

図7), CdS, ZnSあるいは CaWO_4 , BaWO_4 などのパターンが紙や布などの基材上に常温で形成できることは注目される¹⁷⁾。別の方法として、二つの前駆体溶液を多孔膜を介して反応させる方法も開発した。その際に両液中に電極を配し、電気化学的に励起を加えてやると電極のパターンを印刷

することができる. このようにして作製したLiCoO₂膜は, 図8のように約1μm径の六角板状結晶から成っている. 通常の固相反応では600~800°C以上の高温で焼成して初めて得られる六方晶のLiCoO₂が120°Cの溶液中で, しかも30分という短時間で生成し, しかもパターン化まで可能であることが見出されたことは大きな成果である^{18), 19)}. この他, 溶液と基材の界面をレーザーで励起する方法などによるセラミックスパターンの直接作製も実現されている.

セラミックスや半導体のパターンニングは現在最もホットなテーマであるが, マスクとエッチングを用いるCVDやPVDなどの気相法, あるいは粉体やその前駆体(溶液も含む)をパターン化し, それを焼き付けて固定化する方法が検討されている段階である. 焼かないで溶液から一段階でパターンを作る方法の開発は, 必要なところに必要な材料を必要だけ, 最小の資源とエネルギーで作ろうというソフト溶液プロセスの典型ともいえるもので, 将来のプロセスとして注目されよう.

6. おわりに

ソフト溶液プロセスはまだまだ初期の段階で, 作製できる材料もその特性も限られている. また溶液と基材との界面反応などを含むので非常に複雑であり, 観察や解析においても気相法や真空法に比べて困難な点が多い. しかしながら, 環境負荷や排出エネルギーの観点から現在のハイテクテクノロジー・高エネルギープロセスの見直しが迫られるとき, 溶液プロセスは必ず必要とされるであろう. 我々は環境調和型の材料プロセスが社会の持続性には不可欠であると考えて, このソフト溶液プロセスの提案と実現に励んでいる. 産学官の総力を結集すれば実用化は消して遠くないと考えている. 我が国発祥のこの研究を是非実現させて人類社会へも貢献したいものである.

付記:我々は最近, 溶液プロセスに加えて融液からのセラミックス直接作製にも挑戦している^{20), 21)}. この分野の見直しも必要であると思うからである.

謝辞

本研究を支援して頂いた日本学術振興会, JST, NEDO, および研究に協力して頂いたスタッフ, 博士研究員, 大学院生の諸氏に心から感謝致します.

参考文献

- 1) 吉村昌弘, 渡辺友亮: ソフト溶液プロセス「グリーンマテリアルテクノロジー (第2章 pp.14-30)」, 工藤徹一, 御園生誠編集, 講談社(2002)
- 2) 吉村昌弘: 環境低負荷型のセラミックス製造プロセ

- ス, セラミックス, **33** [2] 91-97 (1998)
- 3) 吉村昌弘: ソフト溶液プロセスによるマテリアルインテグレーションー材料開発への新しい指針ー, マテリアルインテグレーション, **13** [4] 3-9 (2000)
- 4) 吉村昌弘: ソフト溶液プロセスー地球の新陳代謝に合わせた高機能材料の作製法 (その概念と実現) ー, 資源と素材, **116** [8] 649-655 (2000)
- 5) 吉村忠与志: グリーン・ケミストリー〜ゼロ・エミッションの化学をめざして〜, 三協出版(2001)
- 6) S. Mann: Biomaterialization and Biomimetic Materials Chemistry, Biomimetic Materials Chemistry, p. 27 edited by S. Mann, VCH Publishers, Inc., New York, USA (1996)
- 7) M. Yoshimura, et al.: Soft Solution Processing for Advanced Inorganic Materials, MRS Bulletin, Special Issue, **25** [9] 12-13, 17-25 (2000)
- 8) 吉村研究室編: ソフト溶液プロセス研究会ニュースレター, No. 1~No. 25, 東京工業大学応用セラミックス研究所(1995-2004)
- 9) 吉村昌弘: ソフト溶液プロセスによる高機能無機材料創製 (平成8~12年度 日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業研究成果報告書) (2001)
- 10) M. Yoshimura, Key Engineering Materials (2001), 206-213, pp. VX-XX
- 11) M. Yoshimura, S-E. Yoo, M. Hayashi, and N. Ishizawa; Japan J. Appl. Phys., **28**, L2007-2009 (1989)
- 12) S. Swamy, Jose M. Calderon-Moreno, and M. Yoshimura: Stability of Single Wall Carbon Nanotubes under Hydrothermal Conditions, J. Mater. Res., **17** [4] 734-737 (2002)
- 13) Y. Gogotsi, J. A. Libera, and M. Yoshimura: Hydrothermal Synthesis of Carbon Nanotubes, Perspective of Fullerene Nanotechnology, edited by E. Osawa, Kluwer Acad. Pub. Co., pp. 253-264 (2001)
- 14) T. Watanabe, H. Uono, S-W. Song, K-S. Han, and M. Yoshimura: Direct Fabrication of Lithium Cobalt Oxide Films on Various Substrate in Flowing Aqueous Solutions at 150°C, J. Solid State Chem., **162**, pp. 364-370 (2001)
- 15) 吉村昌弘, 藤原 武, 渡辺友亮, 寺西 亮: ソフト溶液プロセスによるセラミックス膜の直接パターンニング, セラミックスデータブック 2001, 工業と製品, **29** [83] 137-141 (2001)
- 16) R. Teranishi, T. Fujiwara, T. Watanabe, and M. Yoshimura: Solid State Ionics, **151**, pp. 97-103 (2002)
- 17) 吉村昌弘, 藤原 武, 渡辺友亮, 寺西 亮: 特許: 登録番号 6448148 (USA) (Sept. 10, 2002)
- 18) T. Fujiwara, Y. Nakagawa, S-W. Song, T. Watanabe, R. Teranishi, and M. Yoshimura: Chem. Phys. Lett., **363**, pp. 369-373 (2002)
- 19) T. Fujiwara and M. Yoshimura: J. Electroanalytical Chem. **559**, pp. 63-68 (2003)
- 20) S. Araki and M. Yoshimura: J. Euro. Ceram. Soc. (印刷中)
- 21) S. Araki and M. Yoshimura: Int. J. Appl. Ceram. Tec., **1**, pp. 155-160 (2004)

セラミックス超塑性

Ceramics Superplasticity

若井史博
Fumihiko Wakai

構造デザイン研究センター教授

Ceramic materials can be deformed extensively in tension above approximately half the absolute melting point provided it has a fine ($< 1 \mu\text{m}$ diameter) equiaxed grain size that is stable during deformation. Since the discovery of superplasticity in ZrO_2 -based ceramics in 1986, studies on ceramics superplasticity have evolved during the past decades, because of potential applications for superplastic forming. Micrograins move past one another by grain boundary sliding during deformation. The analysis of grain boundary dynamics provides insight on the role of grain boundary in superplasticity and grain growth. Here, we review the current knowledge on ceramics superplasticity with a focus on how the grain boundary affects deformation behavior.

Key Words : superplasticity, deformation, zirconia, silicon nitride, silicon carbide, composites

1. はじめに

酸化物、窒化物、炭化物であるセラミックスは強く硬いという特長をもつが、脆く延性に乏しい。セラミックスは延性のある金属とは原子間結合の性質が異なり、転位がすべりにくいのである。超塑性とは、多結晶材料が高温で巨大な伸びを示す現象であり¹⁾、結晶粒の微細化により、数多くの金属、金属間化合物で実現されている。1986年にイットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶体(ZrO_2 , Y-TZP)²⁾(図1)およびその複合材料³⁾の超塑性が最初に発見されたことにより、原子間結合の性質の異なるセラミックスでも金属と類似した変形機構により超塑性伸びが可能となることが明らかとなった。超塑性を利用すれば、セラミックスを金属と同様に自由自在に変形して成形加工することが可能になる。セラミックス超塑性はジルコニア系材料だけでなく、窒化ケイ素(Si_3N_4)⁴⁾、炭化ケイ素(SiC)⁵⁻⁷⁾、バイオセラミックス⁸⁾へと展開しつつある。さらに、近年ではセラミックスでも 10^{-2} s^{-1} 以上のひずみ速度での高速超塑性も可能となり、超塑性を利用した成形加工技術は将来のセラミックス産業のあり方を一変させるかもしれないと期待されている。

ここでは、セラミックス超塑性の最近の進歩を紹介するとともに、粒界ダイナミクスという視点からセラミックス超塑性の現在を捉えてみる。



図1 イットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶体(Y-TZP)の超塑性の最初の発見²⁾

2. 結晶粒の運動と形の変化

高温で多結晶体に力が作用すると時間とともに変形する。クリープ変形は原子拡散や転位のすべり、上昇により起こる。クリープ変形では結晶粒は応力方向に伸長する。一方、超塑性では1000%以上の巨大変形後も結晶粒はほぼ等軸形状を保つ。Y-TZPや複合材料の超塑性は微細結晶粒の相互運動によって起こる。剛体粒の運動は並進運動と回転からなる。隣接結晶粒の相対運動は粒界に平行な成分と垂直な成分に分けられる。粒界すべりは粒界に平行な相対運動である。全ひずみにおよぼす粒界すべりの寄与は隣接粒の相対運動から測定でき、セラミックスでは金属と同様、約70%である。2つの隣接粒子の粒界に垂直な相互運動は、結晶格子に対する粒界の「非保存運動」と同等である。粒界の非保存運動は粒界への空孔の長距離拡散を伴う場合に起こる。拡散クリープや焼結は粒界の非保存運動の例であ

り、粒界は空孔の生成源、消失場所として働く。つまり、粒界で結晶格子サイトは生成されたり、破壊されたりする。このため、粒界の非保存運動により隣接する2つの粒子は相互に運動する。1次元粒子列の拡散クリープでは粒子は互いに離れる方向に変形する。2粒子焼結では粒子が互いに近づき緻密化する^{9,10}。超塑性変形は拡散に関連しており、焼結と同様に融点の1/2以上の高温でおこる。

剛体粒がすべるとキャビティやクラックが発生してしまう。多結晶体が破壊することなく伸び、超塑性が実現されるためには、キャビティ形成を抑制して粒界すべりを可能とする付随調節機構が必要である。粒界すべり、粒子回転、拡散、転位運動、粒界移動が超塑性に付随する主要なプロセスである。

粒界移動は粒界の「保存運動」であり、粒成長を引き起こす¹¹。保存運動は粒界への空孔の長距離拡散を伴わない。保存運動では界面をはさむ2つの結晶粒は静止したままである。粒界ネットワークのトポロジーは粒界の保存運動、非保存運動により変化する。ここでは、超塑性の力学的性質について議論する前に、まず粒成長と超塑性の3次元粒界ネットワーク構造のトポロジー変化についてまとめておく。

高温では全粒界エネルギーを最小とする方向に粒界移動が起こり、結晶粒の大きさや形が変化する。小さな結晶粒は収縮して消失し、残った結晶粒の平均粒径は増加する。結晶粒のトポロジー状態は結晶粒の粒界の数 f 、すなわち隣接結晶粒数により区別できる。粒成長プロセスに伴って、結晶粒の f は変化し、粒界の生成や消失が起こる。これを粒子スイッチングと呼ぶ。図2[(1)→(4)]は粒成長シミュレーションにおいて四角い粒界が消失し、新たな粒界が形成されるプロセスを示す。

四角い粒界は(2)で最も短い辺を失い、(3)で面形成スイッチングにより新たな三角の粒界が形成される。元の粒界は三角になり、面消失スイッチングにより(4)で消滅する¹²。

AshbyとVerral¹³は超塑性変形において結晶粒が等軸形状を維持するための必要条件が粒子スイッチングであることを指摘した。彼らのモデルは2次元であったが、3次元では超塑性変形においても粒成長の場合と同様に、面形成スイッチングと面消失スイッチングは独立に起こる。図3はクリープと超塑性における3次元での粒子形状の違いを示す¹⁴。拡散クリープや転位クリープでは粒子スイッチングがおこることなく、結晶粒が伸びるが、超塑性においては粒子スイッチングのために結晶粒はほぼ等軸形状を維持する。図3(a)において一つの結晶粒は隣接粒クラスターの中に閉じ込められている。面形成スイッチングの結果、閉じ込められていた灰色の結晶粒は外に出てくる(図3(e))。3次元における粒子再配列による粒子の出現は、結晶粒クラスタのケージ・ブレイクアップと表現できる。

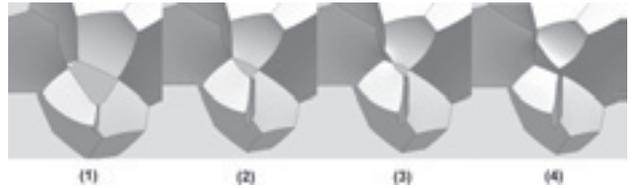


図2 粒成長シミュレーションにおける粒界消失と形成のプロセス¹⁰

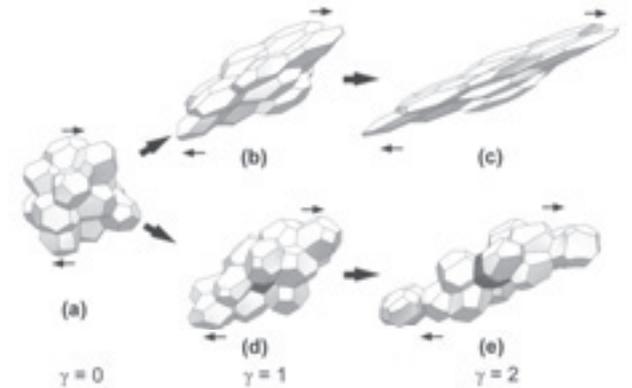


図3 せん断変形によるクリープと超塑性変形の違い¹⁴

熱処理中の粒成長よりも超塑性変形中の方が粒成長速度は速い。変形による粒成長の促進はひずみ誘起粒成長と呼ばれる。ひずみ誘起粒成長の原因はおそらく粒界移動が粒界すべり、粒子スイッチング、粒界拡散によって促進されることに関連しているのだろう。粒界エネルギーと粒界移動度が等方的であれば、粒成長に伴う粒子スイッチングも結晶粒を等軸形状に保つことに寄与する。

3. セラミックス超塑性の性質

超塑性変形機構として提案されているモデルの多くは、拡散、転位運動、粒界移動などの粒界すべりの付随調整機構を律速プロセスとしている。各々の調整機構の重要度は材料、温度、応力により異なる。

セラミックスや金属の超塑性のひずみ速度は次の半経験式で表される。

$$\dot{\epsilon} = \frac{AGb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^P \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{G}\right)^n D \quad (1)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}$:ひずみ速度、 b :バーガースベクトル、 G :剛性率、 σ :応力、 σ_0 :しきい値応力、 n :応力指数、 D :拡散係数、 Q :活性化エネルギー、 k :ボルツマン定数、 d :粒径、 P :粒径依存性指数である。格子拡散が律速する場合 P は2であり、粒界拡散律速の場合は3となる。しきい値応力は粒界の性質に依存し、多くの場合ゼロである。

イットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶体Y-TZPの結晶粒は、金属と同様、粒界で原子が直接結合している。セラミックスと金属の超塑性の類似性と差異を明らかにするために、不純物含有量の少ないY-TZPの変形が詳細に研究されてきた。高純度Y-TZPは高応力では応力指数 $n \approx 2$ となり、低応力では $n \geq 3$ となる。これらの応力指数の値はニュートン流動をもたらす拡散に律速された粒界すべりでは説明できない。この差異の原因として界面反応律速拡散クリープの仮説が提案された。変形挙動は反応律速Cobleクリープに一致するが、変形後も等軸形状が維持されるという特徴は拡散クリープと矛盾する。もし粒成長が顕著に起これば、拡散クリープであっても粒成長中の粒子スイッチングにより等軸形状が維持でき、この矛盾は解消できる。一方、構成方程式にしきい値応力 ($n = 2$, $p = 2$) を導入することによってY-TZPの変形挙動を説明することもできる。 $n = 2$ となる粒界すべりモデルは、元来、粒内転位が重要な調整機構となる超塑性合金に対して提案されたものである。Y-TZPの超塑性の流動応力は転位が活動する応力よりもずっと低い¹³⁾、粒界すべりに及ぼす粒内転位の役割は未だ明確ではない。

4. 結晶粒微細化と粒成長

より高速、より低温で超塑性を実現するための戦略は半経験的な構成方程式である(1)式から導き出せる。それは、結晶粒微細化と拡散の促進である。

超塑性の本質的な必要条件は結晶粒が微細なことである。ひずみ速度は粒径の減少とともに増加する。金属材料の結晶粒微細化はさまざまな加工熱処理によって行われるが、微細セラミックスは通常、超微粉末の焼結により製造される。焼結中の粒成長を避けるため、熱間静水圧成形(HIP)、ホットプレス、焼結鍛造など、加圧による低温焼結が行われる。また、プレカーサーからアモルファスを作成し、熱処理によりナノ結晶材料を製造することも試みられている。

超塑性の実現には高温で微細結晶粒が安定に保たれることが不可欠である。粒界移動度は溶質や不純物の粒界偏析によって影響される。溶質や不純物原子を引きずって粒界が移動する速度は、それらがいない場合の粒界移動速度よりも遅い。Y-TZPの粒成長速度が遅いのは Y^{3+} イオンが粒界に偏析しているためである。

粒界移動は第2相粒子の分散によっても阻害される。2相複合材料では、粒界移動による粒成長は原子の長距離拡散によるOstwald成長と連結している。この連結は両方の相の粒成長を阻害する。ZrO₂-Al₂O₃³⁾、ZrO₂-Al₂O₃-spinelなど多くの2相あるいは多相複合材料で超塑性が実現している。

第2相の導入は複合材料の超塑性とクリープに二通りの影響を及ぼす。第一に、連続体の変形挙動が変化する。

ひずみ速度に及ぼす第2相の体積分率の影響はレオロジーモデル、あるいは、複合材料理論で説明できる。第2に第2相の構成原子は粒界拡散など、粒界に関係する変形特性に影響する。次章で詳細を述べる。

5. 拡散の促進

不純物原子、溶質原子の添加は粒界拡散と格子拡散を促進あるいは阻害する。溶質原子は空孔濃度とジャンプ頻度を変化させる。点欠陥の原子論より、イオン半径と電荷の違いは拡散係数の違いに関係する。微量な不純物は焼結や拡散クリープに著しい影響を及ぼす。

Y-TZPの超塑性はAlやSi原子などの微量不純物の添加に影響される。不純物を添加したY-TZPの変形挙動は広い応力範囲にわたって $n = 2$, $p = 2$ で表される。高純度Y-TZPで見られる $n = 2$ から $n = 3$ への応力指数の遷移は消失し、みかけのしきい値応力はゼロになる。高純度Y-TZPでは溶質原子である Y^{3+} が粒界に偏析し、しきい値応力の原因になると推測されている。微量不純物を含むY-TZPではAl³⁺やSi⁴⁺が Y^{3+} とともに共偏析することにより、みかけのしきい値応力が消失した。一方、 Y^{3+} を含まない純粋なナノ結晶単斜晶ジルコニアの高温変形では広い応力範囲にわたって応力指数は $n = 2.5$ で一定となり、しきい値応力はなくなる^{16),17)}。このことは、しきい値応力の原因が Y^{3+} の粒界偏析にあることを明確に示した。

セラミックスの拡散係数は結晶構造、化学組成、化学量論比によって変化する。例えば、生体活性をもち、人工骨や人工歯根の材料であるハイドロキシアパタイト(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)は高い拡散係数のため、1000°Cという比較的低い温度で超塑性変形が可能である⁸⁾。一方、炭化ケイ素(SiC)中の拡散係数は極めて遅いが、SiCでも微量のホウ素を添加することにより超塑性が実現できる⁵⁻⁷⁾。添加したホウ素は粒界に偏析してSiを置換し、B₄C構造と類似した局所構造をとって結合する^{18),19)}。B₄C中のSiの拡散係数はSiC中よりもはるかに速いため、ホウ素の粒界偏析が粒界拡散を促進したものと考えられている。

液相の導入は多結晶固体の変形を著しく促進する。多結晶材料中の液相の分布は液相体積、粒界エネルギー γ_{gb} と液相-固相界面エネルギー γ_{sl} の比に依存する。 $\gamma_{gb}/\gamma_{sl} \geq 2$ であるとき、結晶粒は液相で覆われる。いくつかの先端セラミック材料の超塑性とクリープにおいて、液相粒界は粒界すべりの潤滑層、あるいは、溶解-析出による物質輸送経路の役割を果たす²⁰⁾。窒化ケイ素(Si₃N₄)は優れた強度と靱性をもつ構造材料である。液相焼結した窒化ケイ素には粒界にガラスポケットと2粒子界面に薄いアモルファス膜が残留している。ガラス相は高温では液体として振舞う。Si₃N₄の超塑性とクリープは粒界液相の粘性と液相中

への固相の溶解度に影響される。ガラスを含む Si_3N_4 の超塑性機構は、粒界で原子が直接結合した金属やY-TZPと全く異なる⁴⁾。古典的な超塑性の必要条件は微細な等軸形状粒から成る微構造をもつことであった。液相が粒界すべりを促進するため、窒化ケイ素では棒状の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粒子を含む材料も超塑性変形が可能となる。この非古典的な超塑性において棒状粒子はひずみの増加とともに引張り方向に整列する。棒状粒子の配向はファイバー強化複合材料と同様な効果をもたらすため、超塑性的圧縮変形によっての高強度化と高靱性化が実現できる²¹⁾。

6. 超塑性成形

セラミックスの超塑性成形(SPF)は薄いシート状部材の成形に有用である。超塑性成形と接合を同時に行うSPF/DB法は航空宇宙産業においてTi合金部材の製作に利用されている。超塑性セラミックスシートもまた、拡散接合により異種材料と接合することができる²²⁾。高い寸法精度をもつ複雑形状セラミック部品は、一般に粉体成形とその後の焼結によって製造される。将来、超塑性成形が実用化されるためには、焼結の場合と同様に、信頼性と効率性が重要な要因となる。

まず最初に、製品の信頼性を保証することが必要である。特に脆いセラミックスでは内部欠陥や傷が強度のばらつきの原因となる。引張り応力下で超塑性変形した試験片内部には多くのボイドやキャビティが形成される。引張り応力によるキャビティ成長は焼結の逆プロセスとみなされる。セラミックスの超塑性成形のためにはキャビティの抑制が最も重要である。速い粒界拡散、微細な粒径、粒界エネルギーと表面エネルギーの比が低いことがキャビティ生成の抑制に有用である。適切な変形条件を選定することにより、100%以上の変形後でも1GPaを越える強度が維持できる。

セラミックスの高速超塑性成形は効率的な部品成形技術として有望である。しかしながら、超塑性特性を最適化する微構造設計は必ずしも市場のニーズに一致するとは限らない。実用化のためには、高速超塑性は硬さ、靱性、耐摩耗性、強度などの特性と両立できなければならない。 Si_3N_4 など有用なセラミックスの高速超塑性化が将来の研究ターゲットとなるだろう。

7. おわりに

粒界ダイナミクスは、材料科学において微構造形成を理解し、制御するための鍵である。粒成長や焼結と同様、超塑性変形中に粒界ネットワークの構造はダイナミックに変化する。セラミックス超塑性の研究を通じて、結晶粒のトポロジー変化の基本原則や粒界化学組成の変形に及ぼす影響が明らかとなった。セラミックス超塑性の発見以来、約

20年間に材料開発と特性の改善は著しく進歩したが、原子レベルでの変形機構の理解は未だ限られたものでしかない。次の10年には、粒界ダイナミクスに対する新しい理解が、実験技術やコンピューター・シミュレーションの進歩によりもたらされるだろう。セラミックス超塑性の研究で得られた基礎的な知識は材料科学の他の多くの分野に応用できるだろう。

参考文献

- 1) Wakai, F., Kondo, N. and Shinoda, Y.: Ceramic superplasticity, *Curr. Opin. Solid State Mater.*, Vol.4, pp. 461-465, 1999.
- 2) Wakai, F., Sakaguchi, S. and Matsuno, Y.: Superplasticity of yttria-stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystals, *Adv. Ceram. Mater.*, Vol. 1, pp. 259-263, 1986.
- 3) Wakai, F. and Kato, H.: Superplasticity of TZP/ Al_2O_3 composite, *Adv. Ceram. Mater.*, Vol.3, pp. 71-76, 1988.
- 4) Wakai, F., et al.: A superplastic covalent crystal composite, *Nature*, Vol.344, pp. 421-423, 1990.
- 5) Shinoda, Y., Nagano, T., Gu, H. and Wakai, F.: Superplasticity of silicon carbide, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, pp. 2916-2918, 1999.
- 6) Shinoda, Y., Nagano, T. and Wakai, F.: Fabrication of nanograined silicon carbide by ultrahigh-pressure hot isostatic pressing, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, pp. 771-773, 1999.
- 7) Shinoda, Y., Yoshida, M., Akatsu, T. and Wakai, F.: Effect of amount of boron doping on compression deformation of fine-grained silicon carbide at elevated temperature, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 87, pp. 1525-1529, 2004.
- 8) Wakai, F., Kodama, Y. and Sakaguchi, S.: Superplasticity of hot-isostatically pressed hydroxyl apatite, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 73, pp. 457-460, 1990.
- 9) Wakai, F. and Aldinger, F.: Equilibrium configuration of particles in sintering under constraint, *Acta Mater.*, Vol. 51, pp. 641-652, 2003.
- 10) Wakai, F. and Aldinger, F.: Sintering through surface motion by the difference in mean curvature, *Acta Mater.*, Vol. 51, pp. 4013-4024, 2003.
- 11) Wakai, F., Enomoto, N. and Ogawa, H.: Three dimensional microstructural evolution in ideal grain growth – general statistics -, *Acta Mater.*, Vol. 48, pp. 1297-1311, 2000.
- 12) Wakai, F., Shinoda, Y., Ishihara, S. and Domínguez-Rodríguez, A.: Topological transformation of grains in three-dimensional normal grain growth, *J. Mater. Res.*, Vol. 16, pp. 2136-2142, 2001.
- 13) Ashby, M. F. and Verrall, R. A.: Diffusion accommodated flow and superplasticity, *Acta Metall.*, Vol. 21, pp. 149-163, 1973.
- 14) Wakai, F., Shinoda, Y., Ishihara, S. and Domínguez-Rodríguez, A.: Topological transformation of grains in superplasticity-like deformation, *Acta Mater.*, Vol. 50, pp. 1177-1186, 2002.
- 15) Muños, A., Gómez García, D., Domínguez-Rodríguez, A.

- and Wakai, F.: High temperature plastic anisotropy of YTZ-single crystals, *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol. 22, pp. 2609-2613, 2002.
- 16) Yoshida, M., Shinoda, Y., Akatsu, T. and Wakai, F.: Deformation of monoclinic ZrO₂ polycrystals and Y₂O₃-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals below the monoclinic-tetragonal transition temperature, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.85, pp.2834-2836, 2002.
 - 17) Yoshida, M., Shinoda, Y., Akatsu, T. and Wakai, F.: Superplasticity-like deformation of nanocrystalline monoclinic zirconia at elevated temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.87, pp.1122-1125, 2004.
 - 18) Gu, H., Shinoda, Y. and Wakai, F.: Detection of boron segregation to grain boundaries in silicon carbide by spatially resolved electron energy-loss spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, pp. 469-472, 1999.
 - 19) Gu, H., Nagano, T., Zhan, G-D., Mitomo, M. and Wakai, F.: Dynamic evolution of grain-boundary films in liquid-phase-sintered ultrafine silicon carbide material, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 86, pp. 1753-1760, 2003.
 - 20) Wakai, F.: Step model of solution-precipitation creep, *Acta Metall. Mater.*, Vol 42, pp. 1163-1172, 1994.
 - 21) Kondo, N., Ohji, T. and Wakai, F.: Strengthening and toughness of silicon nitride by superplastic deformation, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81, pp. 713-716, 1998.
 - 22) Nagano, T. and Wakai, F.: Superplastic diffusion bonding of ceramics, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol. 100, pp. 1279-1284, 1992.

炭素系複合材料への高速飛翔体衝突損傷

Damage behavior of carbon-related materials impacted by a high velocity projectile

田邊靖博
Yasuhiro Tanabe

構造デザイン研究センター助教授

Impact damage behavior of carbon-related materials has been investigated using ultra-high speed cameras, and/or high pressure and high strain-rate gauges. In this paper, the behavior observed/investigated in the author's laboratory is briefly reviewed.

Key Words: impact damage behavior, ultra-high speed photography, carbon-related materials

1. はじめに

材料の強さとは何か？こんな素朴な疑問にとりつかれて研究を続けてきた。研究の過程で、興味の対象となる強さの概念が変遷してきたことは確かである。初期のころは、ただ強い、つまり漠然と高い強度を示す材料を作製することを考えていた。それが、高い強度を示しかつ脆くない材料を求めるようになった。ここまでは、材料試験においてあくまで「ゆっくり」壊す条件、少し学術的な表現をすると、試験片全体にわたって力学的な平衡が成り立つ条件で材料の強さを調べることであった。試験片の寸法や試験治具を工夫し、理想的な破壊様式を示す様に壊すことが重要であった。

その後、衝撃発生装置と出会うことになった。衝撃条件下では、少なくとも試験片全体にわたる力学的平衡に注意する必要はない。力学的な応答は、その材料中の音速で伝わるため、試験片全体の力学的平衡を考慮する必要がない(考慮できない)のである。例えば、物質中の縦波音速はエポキシ樹脂で 2.6km/s ($=2.6\text{mm}/\mu\text{s}$)程度、鉄で 5.3km/s ($=5.3\text{mm}/\mu\text{s}$)、黒鉛材料で 3.5km/s ($=3.5\text{mm}/\mu\text{s}$)程度である¹⁾。つまり、長さ 100mm の試料の一端に力が加わっても、他端にその情報がもたらされるには、 $20\sim 30\mu\text{s}$ の時間が必要になる。波は試料内を往復する。これらが平衡になるのを待ったり、見極めたりすることが非常に困難なことは容易に想像できる。さらに、驚いたのは、材料が一度圧縮されると希薄波と呼ばれる別の波が到達するまで圧縮状態は開放されないと聞かされた時であった。筆者には、目から鱗の情報であった。その時の感動を今でも鮮明に覚えている。

衝撃発生装置を利用できる様になって、材料、言い換えると部材が力学的な平衡を成り立たせながら破壊することの方が少数事例であることに気がついた。材料の破壊は、材料に与えられる歪や応力の速度によってどの様に変化するのであるかと言うことが気になり始めた。一括りに衝撃発生

装置、あるいは衝撃試験と言っても負荷速度あるいは負荷様式によって色々な方法がある。材料分野では、衝撃速度として数 m/s 以下ではハンマーで試料を叩くシャルピー衝撃試験が一般的であろう。衝撃速度が上がり数十 m/s までなら、衝突物体を落下させる落下衝撃試験が有用である。これよりも衝撃速度を高めるためには、圧縮ガスを利用することが必要になる。数百 m/s での衝突実験を行うことができる。さらに高速を求めるためには火薬の力を利用するガンの出番となる。通常、火薬式あるいは1段ガンと呼ばれる銃では、 2000m/s 強の速度で飛翔体を打ち出すことができる。今回、主力として用いた2段式軽ガスガンは火薬と軽ガス(実験ではヘリウム)を利用して、最速数 km/s で飛翔体を打ち出すことができる。

材料が曝されるであろう実際の衝突・衝撃速度について考えてみる。例えば、時速 15km/s の自転車に小石があたる場合は 4m/s の衝撃速度となる。同様に、時速 60km/s で走行する自動車では 16m/s 、時速 300km で走行する新幹線では 83m/s 。また、時速 1000km で飛行するジェット機に飛来物が衝突する場合は 277m/s 、エネルギー生成に欠かせないガスタービンの羽根に異物があたる場合を考えると速いもので数百 m/s になる。次世代超音速機は、マッハ数で2から4を目指すことになろう。これは、 700m/s から 1400m/s の速度に相当する。スペースシャトルとなると 7km/s を超える速度で地球を周回している。したがって、シャトルにデブリと呼ばれる宇宙ゴミが衝突する速度は、 7km/s 以上になるであろう。衛星相互の衝突となると途轍もなく高速、おそらく 20km/s 以上を想定する必要があるであろう。固体微小球を秒速十数キロメートルで衝突させる地上実験が行われている²⁾が、よほど特別な条件下でもない限り、 20km/s を超える地上実験は、不可能に近いと言わざるを得ない。

どの様な応用を視野に入れるかで負荷様式と負荷速度が大きく変わってくる。筆者は、元来炭素系複合材料の研究を行ってきており、研究対象材料をタービン羽根あるいは次世代超音速機等の構造材へ応用することを念頭においていたため、異物が秒速数百メートルから2000メートル弱で衝突する現象に興味を持っている。破壊を視覚的に捕らえたいと考えていたこともあり、比較的クリーンな目視観察(実際は器機を用いた撮影です)環境を与えてくれる2段式軽ガスガンを用いた撮影装置として用いることにした。研究を開始して分かったことであるが、非常にやっかいな測度域を選んでしまった様である。つまり、力学的釣合いが仮定できるゆっくりした速度と、エネルギー・運動量・質量の3保存則が破壊や損傷特性を大きく支配する超高速との中間であり、時間や材料中の場所によって現象の支配者として両者が姿を現しては消える魔の速度域なのである。

複合材料では、材料中の強化繊維、マトリックス、界面が主要な3つの構成要素であり、これらが衝撃現象に果たす役割を解明したいと考えている。非常に複雑な現象であり、理論構築の基礎となる現象それ自身の詳細観察が不可欠と考え、研究を開始した。

本論文では、筆者がこれまでに応用セラミックス研究所(工業材料研究所を含む)で行ってきた炭素系材料の高速衝突現象に関する研究成果を概説する。

2. 実験装置と試料

(1) 2段式軽ガスガン(図-1)

火薬の燃焼を利用してヘリウムガスを圧縮し、圧縮されたヘリウムガスの膨張力で飛翔体を打ち出す装置である。飛翔体衝突時の対称性を考慮して、実験では一貫して球状飛翔体を用いている。円筒管内でガスを用いて球状物体を効率的に加速することは難しい。管の内壁を傷つけないように、高分子で作製したサボと呼ばれるガス受を介して効率的に飛翔体を打ち出している。試験片にサボがあたるのでは、意味がない。理想はサボが完全に途中で停止、あるいはトラップされることであるが、これは、速度が増すにつれて難しくなる。現実には、特に速度の速い領域では、観察あるいは解析に支障がないと考えられる程度に減速ならびに微小化させることで対応している。現在、飛翔体には直径



図-1 2段式軽ガスガンの外観

4mmのスチール球を用いている。

2段式軽ガスガンは、動作原理はいたってシンプルであるが、制御可能なパラメータの組み合わせが多く、さらに圧縮管および発射管内で起こっている事象の正確で詳細な解明が進んでいないこともあり、ガンの限界を引き出す設定を取得するとなると、まだまだ、多くの試行錯誤が求められる装置と理解している。

(2) 試料

黒鉛材料、炭素繊維強化炭素複合材料(C/C)、ならびに炭素繊維強化樹脂複合材料(CFRP)を試料として用いて研究を進めている。3種類の黒鉛材料は、MSG(G151A)、G347、G540の順に強度が高く、この順番に一般的な意味で力学特性に優れた材料となっている。2種類のC/C複合材料は、前述の炭素材料と比較すると非常に高い強度を示す。さらに、脆くさを表す破壊靱性値が高い。同じプレポリマー基材を用いて静的な力学特性の異なるエポキシ樹脂を作製し、これをマトリックスとしたCFRPも用いた。CFRPについては、樹脂と炭素繊維との密着性を変えるための処理を施した炭素繊維を用いて、密着性についての検討を行った。試料は直径あるいは一辺約60mm~70mmの円柱あるいは角柱である。

表-1に用いた黒鉛材料とC/Cの代表的な特性を示す。表-2にCFRPに用いた炭素繊維ならびに樹脂の特性を示す。

表-1 黒鉛材料とC/Cの特性

試料	強度 (MPa)	破壊靱性 (MPa m ^{1/2})
G151A/MSG	27	1.0
G347	49	1.2
G540	98	1.1
CX-21	206	11.4
CX-31	81	18.5

表-2 用いた炭素繊維と樹脂の特性

試料	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)	破断歪 (%)
XN05	1180	55	2.0
T700S	4900	230	2.0
YSH50A	3830	520	0.7
Altex	1800	210	0.8
T300	3530	230	1.5
Epoxy-A	50.5	3.07	11.6
Epoxy-B	26.1	1.14	142
Epoxy-C	74.4	2.77	6.2

3. 結果

(1) 衝突後計測

試験片の衝突にともなう損傷痕ならびに飛翔体の運動エネルギー吸収について述べる。

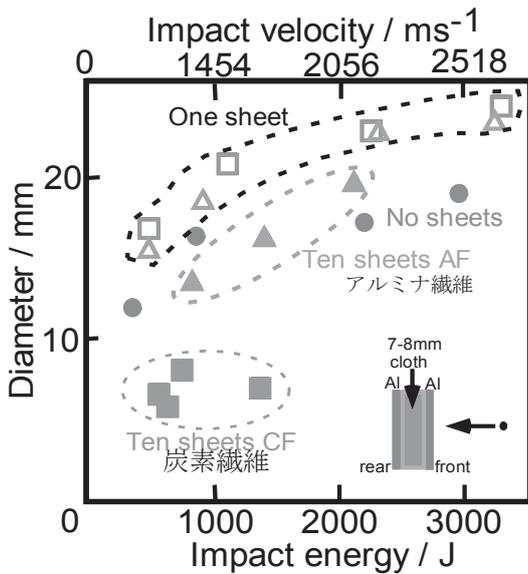


図-2 織物の裏面での損傷痕面積

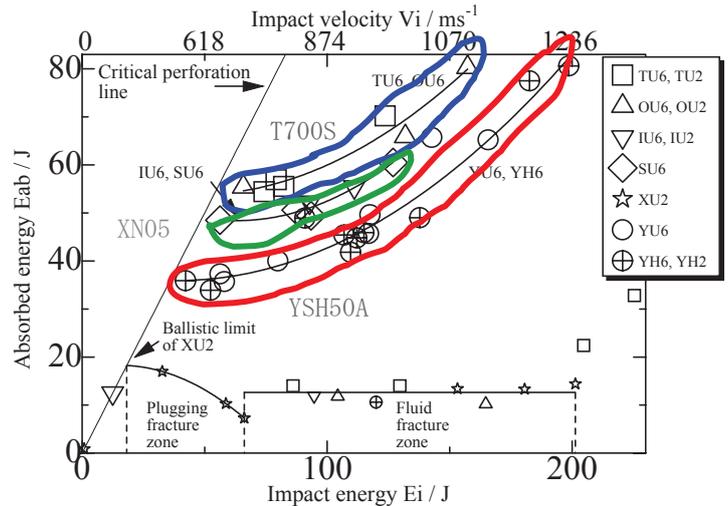


図-4 繊維配列と飛翔体の運動エネルギー吸収との関係

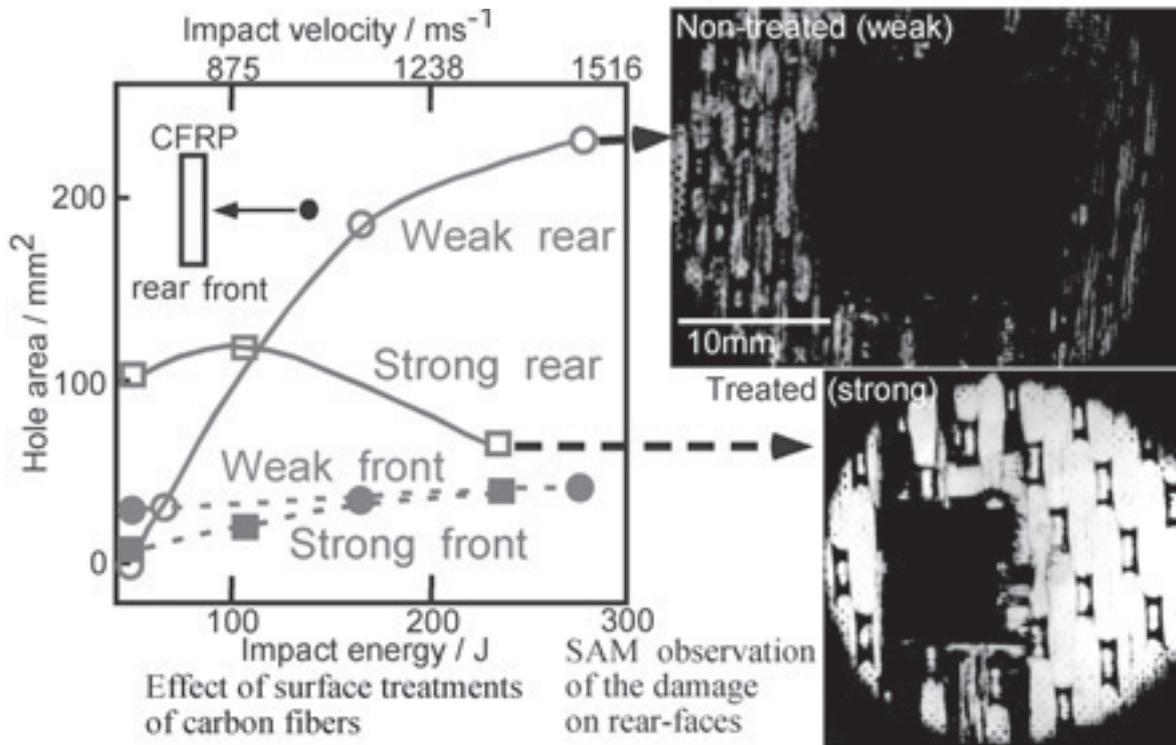


図-3 炭素繊維とマトリックスとの接着性がCFRPの損傷に与える影響

a)炭素繊維

炭素繊維(T300)の織物を列べて、飛翔体を衝突させた時の飛翔体が抜けていく面(後面)での損傷痕の大きさを調べた結果、図-2に示すように炭素繊維の損傷はアルミナ繊維(Altex)と比較して小さくなることわかった³⁾。炭素繊維の破断伸びが関係していると推察している。

b)CFRP

炭素繊維(T300)とマトリックス樹脂(Epoxy-C)との接着性を変化させたところ、飛翔体が衝突する面(前面)の損傷に

は大きな違いが認められないが、後面の損傷痕には大きな相違が認められた。衝突速度が遅い場合、密着性が低いCFRPでは飛翔体が試料中で停止する。しかし、速度が速くなると大きな損傷痕となる。これに対して、密着性が良い場合には、全体として損傷痕の大きさの変化が少なく、衝突速度が速くなると小さくなる傾向を示す。これは、外観検査のみならず、超音波顕微鏡(SAM)を用いた内部の観察からも示唆される。CFRPの利用目的と衝突想定速度域に適した材料設計が不可欠なことを示している図-3⁴⁾。

三種類の炭素繊維(XN05,T700S,YSH50A)を用いて作製したCFRPへの衝突実験から、前面に破断歪と強度の大きな繊維を配した試料ほど飛翔体の運動エネルギーを吸収できることがわかった(図-4)⁵⁾。

c)樹脂

CFRPのマトリックスでもあるエポキシ樹脂を粒界のない系として取り上げた。基材を一定にして硬化剤を変えることで、静的な特性のみならず飛翔体衝突に伴う亀裂発生をも制御できることが明らかになった。図-5に示す様にEpoxy-Aでは、ある衝突速度域で亀裂が生成する。しかし、Epoxy-Bではこの衝突速度域では亀裂は発生しない。

d)黒鉛材料とC/C

粒界のあるマトリックス系として三種類の黒鉛材料を取り上げた。前面に発生する損傷痕面積は、材料強度の順番とは逆になった。つまり、強い材料ほど大きな穴があいた⁶⁾。損傷が単に材料強さでは表現できないことを示している。飛翔体衝突にともなうセラミック系材料のクレータ体積に関する解析が行われており、その材料の破壊靱性値(K_{Ic})の-1.33乗に比例することが導かれている⁷⁾。確かに黒鉛材料においても K_{Ic} が大きな材料ほどクレータは小さくなる傾向が認められた。しかし、C/Cを加えて考えると、必ずしも K_{Ic} の大小関係で損傷(クレータ)体積を説明することは難しい。層間強度を制御することで、損傷量あるいは損傷挙動を制御できることが分かっており⁴⁾、これらを含めた総合的な解析と考察が今後の課題である。

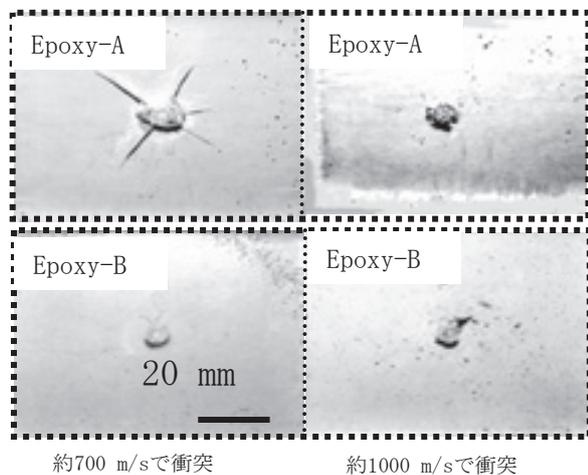


図-5 エポキシ樹脂への飛翔体衝突による亀裂発生抑制

(2)In-situ観察

衝突後の観察からも材料の特性と損傷挙動の様子を推察することはできる。しかし、より詳細に検討するためには、衝突時中のin-situ計測は欠かせない。そこで、高速度カメラならびに高速歪・応力ゲージを用いて、材料中のin-situ計測を行っている。

a)樹脂とCFRP

先の衝突後観察において、合成条件を制御することで亀

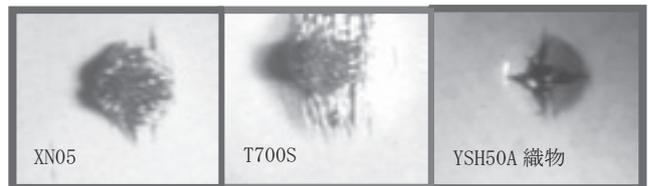


図-6 衝突速度約900m/sでのCFRP後面のin-situ観察

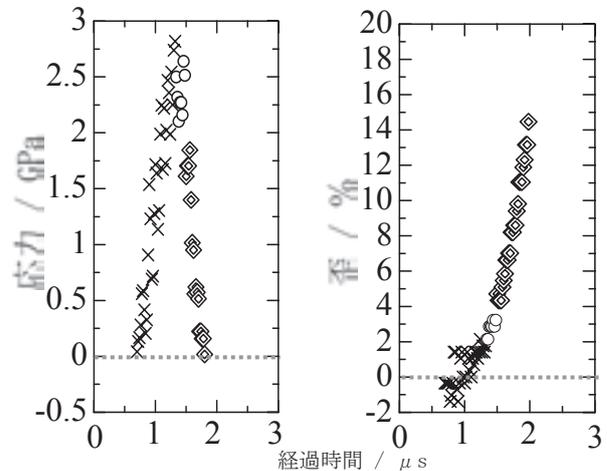


図-7 衝突速度約1300m/sでのYSH50A強化Epoxy-CマトリックスCFRPの応力と歪

裂の発生を制御できることを述べた。同じ衝突速度において亀裂発生が認められたEpoxy-Aと認められなかったEpoxy-Bとでは、応力-時間ならびに歪-時間曲線が大きく異なっていた。これに対して、亀裂が発生しなかった衝突速度域では、上述と同じ樹脂にもかかわらず共に類似の曲線を示した。樹脂の粘弾性的な特性がこの測度域でも関与していると推察される。

弾性率の高い強化繊維を用いると局所的な破壊となること、強化繊維として織物を用いるとまず十字に破壊亀裂が入ることなど(図-6)、新たな発見があった⁵⁾。また、界面での密着性が低いCFRPにおいて十字状の損傷痕が初期に観察され、座屈破壊が起こっていることが確認された。さらに、強化繊維あるいは界面密着性が、飛翔体貫入時の応力・歪に大きな影響を与えていることが明らかになった⁸⁾。応力-時間、歪-時間曲線の計測例を図-7に示す。

CFRPについては、得られた結果を総合的に判断して、破壊のシーケンス(亀裂の生成、進展、停止の空間的・時間的つながり)をモデルとして提案した⁵⁾。

b)黒鉛材料とC/C

高速カメラによる破壊挙動の詳細観察から、前面と後面での破壊様式と材料特性との関係が一義的でないことが分かった。前面ではG540のみ大きな亀裂の生成があり脆性的な破壊様式を示したのに対して、後面ではG540およびG347の両方が脆性的な破壊様式を示した。図-8にG347についての観察例を示す⁹⁾。衝突後の計測のみではこの相違を識別することは難しく、In-situ観察の成果である。さらに、表面に現れる亀裂の発生順位を確定し、その順番から、試料内部での亀裂生成あるいは進展過程を推察することができる

様になってきている。

黒鉛材料ならびにC/Cへ球状飛翔体ではなく試料面積と同程度の平板状飛翔体を衝突させる平板衝突実験で応力と圧縮歪のin-situ計測を行い、歪速度と応力速度の関係を検討した。ある歪速度で応力速度が急に立ち上がり、それ以降の歪速度域で応力速度が一定値を示す特異現象を発見した(図-9)¹⁰⁾。応力と歪との間の定数(剛性率あるいは弾性率)が一定と見なせれば、この様な現象は観察されないはずである。応力速度が立ち上がる歪速度域は、試料の圧縮に対する抵抗が急に大きくなる領域と理解できる。また、この領域では材料が理論密度に圧縮されていると推察されることから、試料中の気孔・ボイドの消滅と関係していると推察しているが詳細は明らかにできていない。同一材料に球状飛翔体を衝突させて応力あるいは歪計測を行っても、精度の高いデータを取得することができない。これは、黒鉛が微粉体に破壊され、その微粉体が圧粉体として材料中で凝集するためと推察している¹¹⁾。粉の動きが全体の破壊様式あるいは計測に大きな影響を与えていることは確かであり、In-situの詳細計測にはやっかいな問題である。これらを踏まえて、G540黒鉛材料について破壊のシーケンスのモデル化を試みている⁹⁾。

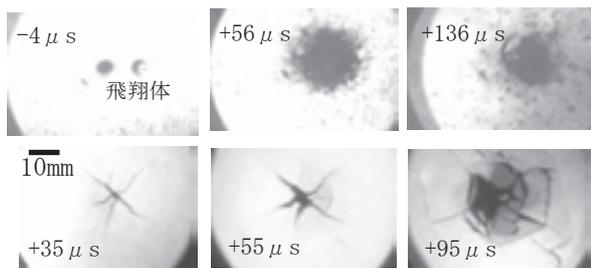


図-8 衝突速度約1100m/sでのG347のin-situ観察例
上：前面，下：後面

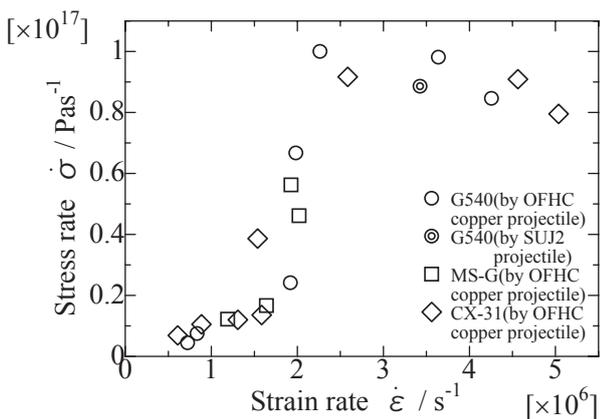


図-9 黒鉛材料およびC/Cにおける応力速度と歪速度との関係

4. まとめ

衝突後観察およびin-situ計測を通して、炭素系複合材料の破壊挙動に果たす強化繊維、マトリックスならびに界面

個々の役割は、おぼろげながらではあるが見えてきており、その制御も可能となりつつある。しかし、実際の損傷はこれらの効果が複雑に合わさって起こる。樹脂中の亀裂進展挙動は、十分とは言えないが観察・解析可能となっており、破壊のシーケンスを解明できる日は遠くない。しかし、不透明体であるCFRP、黒鉛あるいはC/Cの亀裂の発生と進展を直接観察することはできない。外表面に現れる亀裂ならびに埋め込んだゲージ出力を有機的に結びつけてシナリオを完成させているのが現状である。これらにおける破壊のシーケンスを解明するには、まだまだ多くの試行錯誤が必要と考えられる。シーケンスを解明し、材料作製プロセスへフィードバックできる概念を得ることを最終目標として研究を続けている。

謝辞

本論文は、多くの研究者ならびに学生との共同研究を纏めたものです。個々人の氏名記載は差し控えますが、記して感謝いたします。

参考文献

- 1) LASA Shock Hugoniot Data, ed. S.P. Marsh, University of California Press, 1980.
- 2) Iglseider, H., and Igenbergs, E.: *Int'l J. Impact Engng.*, 10, pp.271-280, 1990.
- 3) Tanabe, Y., Wada, O. and Sawaoka A.B.: Impact of High Velocity Projectile to Carbon-Fiber Fabric and Alumina-Fiber Fabric, *Advanced Composite Materials*, 6, pp.467-173, 1997.
- 4) Y. Tanabe, K. Sasaki, T. Akatsu, E. Yasuda and A. B. Sawaoka, Damage Behavior of Carbon Materials by Impact of a High Velocity Sphere, "*Proc. 6th Int'l Symp. Ceramic Materials and Components for Engines*" pp.511-515, 1997 [held in Arita, Japan].
- 5) Fujii, K., Aoki, M., Kiuchi, N., Yasuda, E. and Tanabe, Y.: Impact Perforation Behavior of CFRPs using High Velocity Steel Sphere, *Int'l J. Impact Engng.*, 27, pp.497-508, 2002.
- 6) Tanabe, Y., Saitoh, T., Akatsu, T. and Sawaoka, A.B.: Crater Formation of Carbon Materials by an Impact of a High Velocity Sphere, *Carbon*, 33, pp. 1547-1552, 1995.
- 7) Tanabe, Y., Saitoh, T., Wada, O., Tamura, H., and Sawaoka, AB.: An Overview of Impact Damages in Ceramic Materials, *Report of RLEM TIT*, No.19, pp.223-244, 1994.
- 8) Tanabe Y., Aoki, M., Fujii, K., Kasano, H., and Yasuda, E.: Fracture Behavior of CFRPs Impacted by Relatively-High-Velocity Steel Sphere, *Int'l J. Impact Engng.*, 28, pp.627-642, 2003.
- 9) Fujii K., Yasuda, E., Akatsu, T., and Tanabe, Y.: Effect of Characteristics of Materials on Fracture Behavior and Modeling of It using Graphite-related Materials with a High-velocity Steel Sphere, *Int'l J. Impact Engng.*, 28, pp.985-999, 2003.
- 10) Fujii, K., Yasuda, E., and Tanabe, Y.: Dynamic Mechanical Properties of Polycrystalline Graphites and a 2D-C/C Composite by Plate Impact, *Int. J. Impact Engng.*, 25, pp.473-491, 2001.
- 11) Tanabe, Y. and Aoki, M.: Stress and Strain Measurements in Carbon-related Materials Impacted by a High Velocity Steel Sphere, *Int'l J. Impact Engng.*, 28, pp.1045-1059, 2003.

ナノインデンテーションを利用した 局所力学特性評価技術の開発

Evaluation of Local Mechanical Properties by Using the Nanoindentation Technique

赤津 隆

Takashi Akatsu

構造デザイン研究センター講師

The correct measurement and analysis of the correlation between load P and penetration depth h is substantially important for the evaluation of mechanical properties through the nanoindentation technique. A home-made nanoindenter with a unique system was developed to measure accurate P - h curve without any calibration. Also, a novel analysis to derive correct mechanical properties from the P - h curve was developed through the indentation simulation by using the finite element method. In this study, how to evaluate local mechanical properties under the indentation-induced stress-concentration was proposed.

Key Words : nanoindentation, hardness, Young's modulus, finite element method

1. 研究の背景と目的

如何なる材料も実用化する上では、その力学的特性評価は必要不可欠である。近年開発される先端材料は薄膜や微小材料等の形態となることが多く、通常の評価手法によって力学特性を評価することが、寸法や形状の制約から困難になっている。ナノインデンテーション法は、試料表面に対して規定形状の圧子を押込み・引抜く際の荷重 P と押込み深さ h の関係(P - h 曲線)を連続的に取得し、その P - h 曲線を解析して局所的な力学特性(硬さやヤング率)を導出する方法であり、試料の形状や寸法に対する制約が比較的少ないため、先端材料に対する新しい力学特性評価法として近年注目され、活発に研究されている。しかし、既存のナノインデンテーション法では重要な問題が未解決のまま幾つも存在し、それらが原因して正確な力学特性評価が困難になっている。以下に最も根本的な2つの問題点を列挙する。

(1)正確な P - h 曲線測定可能なナノインデンター:ナノインデンターの一般的な構造¹⁾を模式的に示す(図-1)。試料表面との接触後の圧子の移動量が h とされる。しかしこの方法では、装置系や基板等の変形が h の測定精度を著しく低下させる。一般に装置系の変形はキャリブレーション実験を通して補正されるが、接触問題がもつ本来の性質からその再現性は乏しい。

(2)正確な力学特性評価のための P - h 曲線解析法:既存のインデンテーション挙動解析²⁾はSneddonの理論弾性解³⁾を基礎としている。しかし、ポアソン比が0.5以外の場合では、その理論解は厳密には成立しないことが近年の研究⁴⁾によ

り明らかにされた。その為、既存の解析法では正確な力学特性を評価することは本質的に不可能であり、それにより実際に大きな誤差が生じている(図-2)。

本研究は上記2点の問題解決に正面から取組んだものであり、学術的にも実用的にも重要である。具体的には、 P - h 曲線を正確に測定できるシステムを搭載したナノインデンターを独自に設計・開発した。さらに、有限要素法による圧子押込みシミュレーションを活用し、既存の圧子力学に依存しない新しいナノインデンテーション挙動解析手法を提案した。これら2つのアプローチによって、局所高応力場における破壊や変形に関する様々な特性を、ナノインデンテーション挙動から高精度に導出することを目的としている。

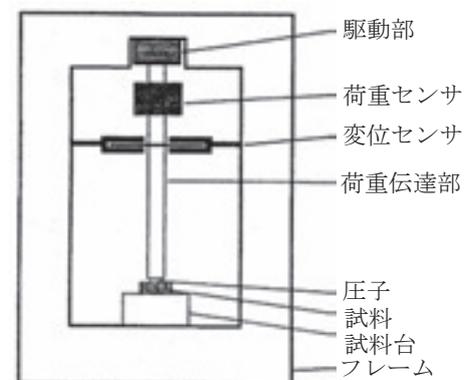


図-1 通常のナノインデンターの模式図²⁾

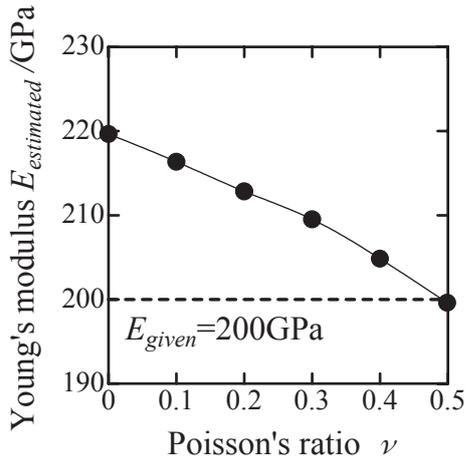


図-2 完全弾性体への剛体圧子押し込みを2次元軸対象の有限要素法でシミュレートして得られた押し込み曲線を Oliver&Pharr の方法³⁾で解析して求めたヤング率 $E_{estimated}$ とポアソン比の関係. ポアソン比=0.5 ではモデルに設定したヤング率 E_{given} と $E_{estimated}$ が一致するが, それ以外ではヤング率は過大評価される.

2. 新しいナノインデンターの開発

前述のように, ナノインデンテーションでは h を高精度に計測することが肝要である. 本研究では, 圧子押し込み以外の外的変形が排除された h が原理的に計測可能なシステムを搭載した新しいナノインデンターを独自に設計・開発した(特許出願公開番号2004-012178). その模式図を図-3に示す. 圧子は2重構造の両持ち梁の中央に設置され, 押し込み力の反力による梁の撓み量 Δh_{bend} と梁の剛性から P が正確に測定される. 梁の試料表面に対する移動量 Δh_{trans} は

レーザー正反射型非接触変位計で測定され, 圧子が試料表面と接触した後の Δh_{trans} から Δh_{bend} を差し引くことにより, 外的変形の影響を受けることなく h を正確に求めることができる. さらにレーザー正反射型非接触変位計と回転・傾斜ステージを併用することによって, $\pm 0.1^\circ$ の精度で垂直性を確認・確保して圧子を押し込むことが可能となる. 室温付近での線熱膨張係数が極めて小さい ($0.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{K}$) スーパーインバー合金を用いてこのシステムを作製し, 温度変動による計測誤差ができるだけ小さくなるように工夫した.

この新しい計測システムを搭載したナノインデンターを用いることにより, 通常のナノインデンテーションでは不可避であり誤差の原因となるキャリブレーション操作を一切行うことなく, 高精度に $P-h$ 曲線を測定することが可能となった.

3. 新しい $P-h$ 曲線解析法の開発

最も多く用いられている $P-h$ 曲線解析法は Oliver と Pharr によって開発²⁾された. しかし図-2のように, この方法では正確な力学的特性を $P-h$ 曲線から導出することは本質的に不可能である. その根本的な原因は解析法の基礎を支えている圧子力学そのものにある⁵⁾ことが明らかとなった. そこで本研究では, 既存の圧子力学に依存することなく $P-h$ 曲線解析し, 正確な力学特性を経験的に導出する方法を提案する. 具体的には, 既知の力学特性を有する材料に対する圧子圧入を有限要素法でシミュレーションし, その際に構築される $P-h$ 曲線のデータベースから逆問題的手法により材料の力学特性を導出する. ここでは, インデンテーション除荷曲線を解析してヤング率とポアソン比をそれぞれ独立に導出する逆問題的手法を紹介する.

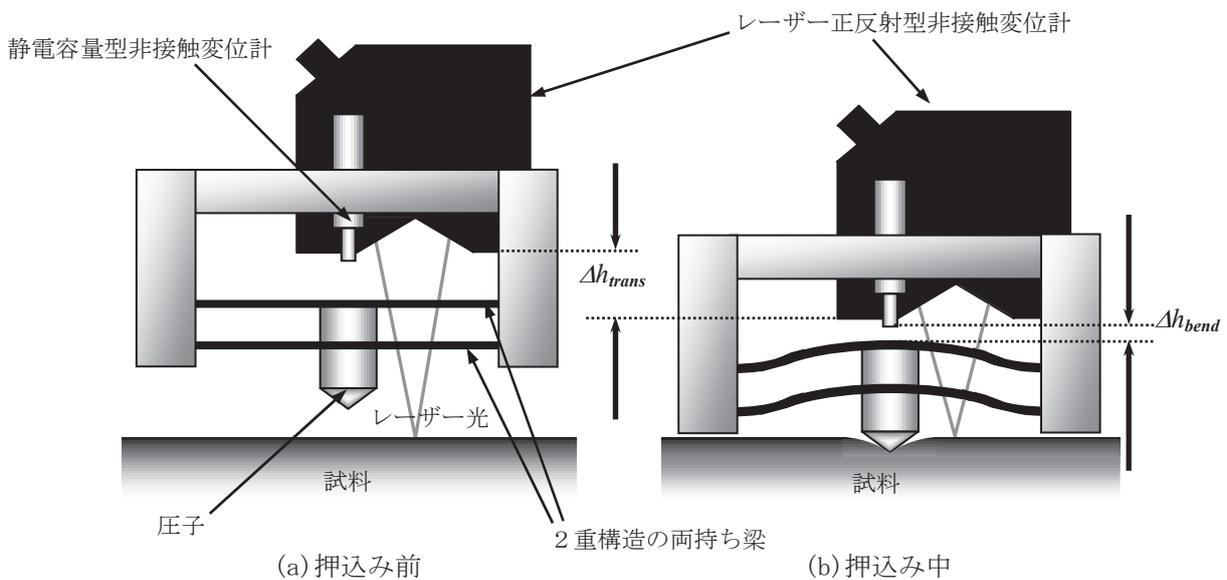


図-3 新しく開発したナノインデンターの荷重-押し込み深さ計測システム

(1)有限要素法を用いたインデンテーションのシミュレーション

様々な力学特性(ヤング率 E , ポアソン比 ν , 降伏応力など)を有する試料表面に対する圧子圧入を有限要素法(プリポスト:MSC PATRAN, ソルバ:HKS ABAQUS)でシミュレートした. 軸対称8節点2次低減積分要素を用いて節点数15289個, 要素数4932個の要素を円柱状のモデル(図-4)に形成した. 圧子は先端の半頂角 $\alpha/2$ が 70.3° 及び 60° の円錐状とし, 剛体またはダイヤモンド相当の完全弾性体とした. 境界条件として, 円柱の底面は x 軸, y 軸方向平行移動ならびに z 軸回転を完全に拘束し, 円錐及び円柱の中心軸は x 軸方向のみ拘束した. ここでは, 圧子と試料表面間の摩擦係数は0とした.

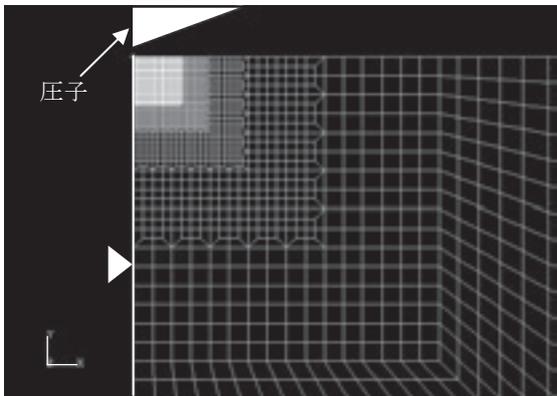


図-4 有限要素法に用いたインデンテーションモデル

(2) 逆問題的手法のインデンテーション除荷曲線への適用

前節で説明した有限要素モデルに弾塑性体の力学特性を入力して圧子圧入をシミュレーションした結果, 図-5に示すようなヒステリシスを描く $P-h$ 曲線が得られる. その除荷曲線の2次係数を k_2 とする. 一方, それと同じ E 及び ν を有

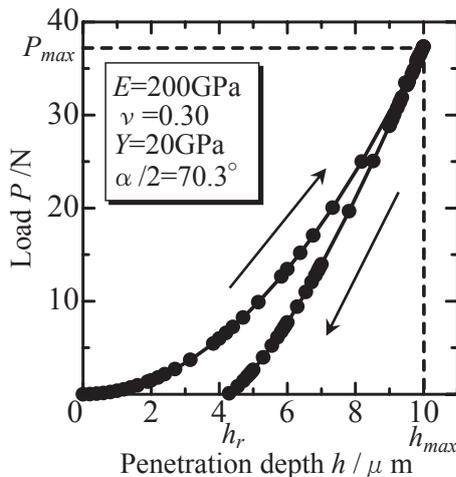


図-5 有限要素法シミュレーションで得られた $P-h$ 曲線. E はヤング率, ν はポアソン比, Y は降伏応力であり, 弾完全塑性体に対するインデンテーションである. α は圧子先端頂角である.

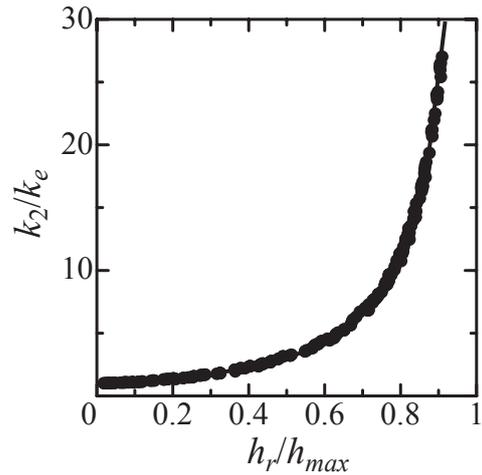
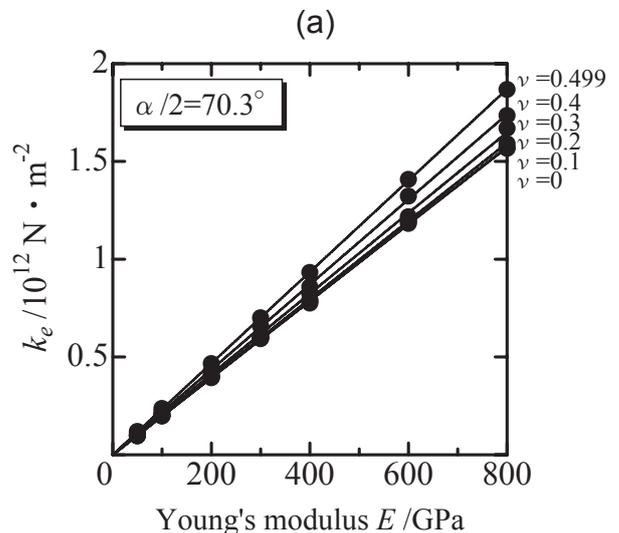


図-6 k_2/k_e vs h_r/h_{max}

する完全弾性体(この場合, $P-h$ 曲線はヒステリシスを描かない)の除荷曲線の2次係数を k_e とする. この両者の比 k_2/k_e をとり, それを残留押し込み深さ h_r の h_{max} との比 h_r/h_{max} に対してプロットした(図-6). 弾性押し込み理論⁴⁾によれば k_e はヤング率とポアソン比の関数として与えられる. h_r/h_{max} は $P-h$ 曲線が描くヒステリシスの大きさの尺度であるので, ヒステリシスが大きくなるほど k_2 は過大評価され(E 及び ν が同じ材料に対する圧子圧入であるので本来 $k_2=k_e$ となるはず), k_2 をそのまま解析しても正確なヤング率が評価できないことを図-6は意味している. この k_2 を過大評価する主な原因は圧子圧入による表面変形⁵⁾である. 本研究の結果から k_2/k_e は h_r/h_{max} の関数

$$\frac{k_2}{k_e} = \frac{1 + A(h_r/h_{max})^B}{1 - C(h_r/h_{max})^D} \quad (1)$$

でそれぞれ α ごとに一意的に与えられることが分かった. 但し, A, B, C 及び D は経験則的に決定される定数である. 従って, (1)式を用いることにより, 実際の圧子圧入実験で得られる k_2 と h_r/h_{max} から試料の E 及び ν に対応する k_e を導出できる. こうして得られた k_e を, $\alpha/2$ が 70.3° と 60° の圧子圧入



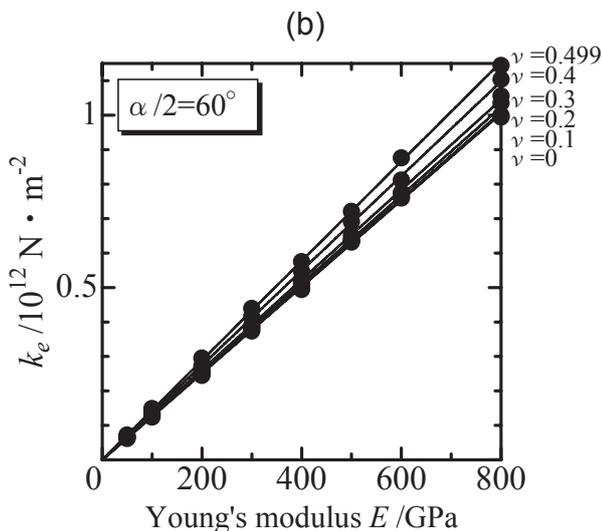


図-7 k_e vs E . (a) 圧子先端半頂角 70.3° , (b) 圧子先端半頂角 60° .

の場合それぞれについて、 E に対してプロットした(図-7(a)及び(b)). いずれの場合でも ν によって傾きが変わるものの、 k_e は E に比例することが分かる。

この関係から、任意の k_e 値に対応する(E, ν)の組群が逆問題的に与えられる。同一の試料に対する圧子圧入でも、 α が異なれば得られる k_e も異なるので、 α が異なる2種類の圧子を圧入した場合、得られた k_e 値それぞれに対応する(E, ν)の組群を図-7から2通り決定できる。しかし、圧子圧入した試料は同一であるから、両者を同時に満たす(E, ν)が評価されるべき試料の E と ν に相当すると考えられる。以上の考え方にに基づき、ある弾塑性体のインデンテーション除荷曲線から得られた k_e を与える(E, ν)の組群から E と ν を推定したところ、 $E=197\text{GPa}$ 及び $\nu=0.32$ となった(図-8)。これは E が 200GPa 、 ν が 0.30 の弾塑性体に対する剛体圧子圧入

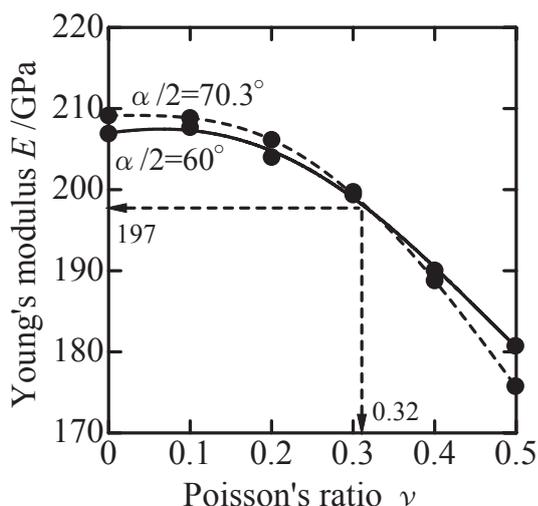


図-8 ヤング率 $E=200\text{GPa}$ 、ポアソン比 $\nu=0.5$ の弾塑性体のインデンテーション除荷曲線 2次係数 k_e を与える (E, ν) 組群

を有限要素シミュレーションした結果であることから、本研究で開発した解析方法によって E と ν を高精度にかつそれぞれ独立に推定できることが分った。(ちなみに既存の解析法²⁾で抽出できる弾性特性は次式で与えられるreduced modulus E_r であり、

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (2)$$

(ここで下付文字 i は圧子の物性を表す)

$\alpha/2=70.3^\circ$ では $E_r=241\text{GPa}$ 、 60° では $E_r=234\text{GPa}$ と推定精度が低い上に、 E_r が α に依存してしまう。))

4. 結言

ナノインデンテーションを利用して局所的な力学特性を正確に評価するために必要なツール(ナノインデンターと解析法)を独自に開発した。紙面の関係からMeyer硬さ、降伏応力及び加工硬化係数の解析法について述べる事ができなかった。これらも、有限要素シミュレーションで構築した負荷曲線や表面変形プロファイルのデータベースに対し、同様な逆問題的手法を適用することにより導出できる。つまり、圧子を試料表面に押し込むだけで、硬さだけでなく様々な力学特性を知ることができる。この手法を駆使することで、圧子直下の局所高応力場における材料の破壊や変形に関する情報を取得できる。さらなる研究を推進することにより、ナノインデンテーションを利用した力学特性評価法は発展し、益々有用になると考えられる。

謝辞

本研究は文部科学省科学研究費補助金(奨励研究(A)-1 No.13750622)、(財)日本板硝子材料工学助成会及び東京工業大学・応用セラミックス研究所の若手プロジェクト研究の支援を受けました。感謝致します。

参考文献

- 1) Sakai, M., Shimizu, S. and Ishikawa, T.: The indentation load-depth curve of ceramics, *J. Mater. Res.*, Vol.14, pp. 1471-1484, 1999.
- 2) Oliver, W.C. and Pharr, G.M.: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.*, Vol.7, pp. 1564-1583, 1992.
- 3) Sneddon, I.N.: The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, *Int. J. Eng. Sci.*, Vol.3, pp. 47-57, 1965.
- 4) Hay, J.C., Bolshakov, A. and Pharr, G.M.: A critical examination of the fundamental relations used in the analysis of nanoindentation data, *J. Mater. Res.*, Vol.14, pp. 2296-2305, 1999.
- 5) Sakai, M.: Elastic recovery in the unloading process of pyramidal microindentation *J. Mater. Res.*, Vol.18, pp. 1631-1640, 2003.

あしがき

沿革を書き進めて時代の絆を感じた。建築材料研究所は、関東大震災にも耐えられる耐震耐火建築の研究を目指して設置され、建築材料としてのセメント、煉瓦、ガラス、磚子、ボイラーの研究にも力を注いでいた。窯業研究所は、海外からの窯業製品に頼らないようにするために設置され、建築材料研究所での上記の材料の研究と、耐火物、炭素製品、研磨材の研究が加えられてスタートした。昭和33年にこれら2つの研究所の重複を避けて、関連分野の発達に即応できる体制となった。すなわち、応用セラミックス研究所は、新素材ブームで名前こそセラミックスとはなったが、同じDNAの分離と融合である。法人化で大きなうねりが押し寄せてきつつあるが、これからも一丸となって社会に貢献して行くことは間違いないと信じている。

今回、創立70周年を迎えるにあたり、創立30周年と創立50周年で、立派な本が出版されていることから、創立70周年でも足跡を留めるために、先輩諸氏のお言葉と、研究の総説集を出版しようということになった。70周年行事を行うことは、一年前から所長が表明していたが、出版の内容を決めたのが2月末であった。しかもこれを式典の当日に配付することが、所長命令で下された。にもかかわらず、ぎりぎりではあったが、式典に間に合わせる事が出来たことは、教員の先生方の御協力、事務方の御協力の賜物と、深く感謝する次第である。特に、事務室の園和係長、遠藤さんをはじめ非常勤職員の方々、研究支援員の小野口さん、廣瀬さんにはかなりの御負担をおかけした。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

これからも本研究所の研究活動への御支援、御協力をよろしくお願い致します。

(安田榮一, 山田哲, 和田章)

■ 創立七十周年記念行事実行委員会 ■

実行委員長	和田 章
委員	赤津 隆
委員	伊藤 満
委員	鯉沼 秀臣
委員	中村 一隆
委員	安田 榮一
委員	山田 哲
委員	吉本 護

■ 創立七十周年記念出版委員会 ■

出版委員長	安田 榮一
委員	山田 哲
委員	和田 章

■ 応用セラミックス研究所教育研究委員会 ■