放射光による鉄鋼表面/界面の研究

—腐食の *in situ* 観察—

木村正雄*

* 新日本製鉄株式会社 先端技術研究所

Investigation on Surface/Interfaces of Steel Using Synchrotron Radiation

—In situ Observation of Corrosion Reactions—

Masao Kimura*

* Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation

Synchrotron-radiation has been applied to investigation of corrosion at surface/interfaces of steel. Three topics are shown: (1) *In situ* observation of reactions at the interface has been carried out for localized corrosion of stainless steel. It is shown that change in states of Cr^{3+} and Br^- ions near the interface is deeply related with a breakout of the passivation film. (2) Phase transformation of Zn-coated steel at high temperature was investigated by a new system of *in situ* observation. It has been found that an addition of small amount of phosphorus changes an incubation time before the alloying reaction starts. (3) Nano structures of rusts formed on steel after atmospheric corrosion. Evolution of " $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ network" is the key to understand how the durable rusts of weathering steel prevent from formation of more rusts.

Key words : *in situ* observation, synchrotron radiation, corrosion, localized corrosion, galvanizing, X-ray absorption fine structure, anomalous scattering, weathering steel, stainless steel, network

1. はじめに

放射光はX線源として優れた特性（高輝度，平行性，白色，パルス光）を有しており，材料の様々な現象を解明するのに活用することができる．優れたX線源である放射光を活かすためには，対象とする材料や現象にどのような視点で切り込むかが重要となる．

放射光を武器として腐食研究に取り組む際，私は特に以下の視点を重視して研究に取り組んできた．

Point-1『実際の反応が起こる環境（溶液中・高温・…）でのその場（*in situ*）観察』

Point-2『微結晶および表面/界面の構造状態観察』

Point-3『数十個の原子の相関（距離が約1~10 nm）に対応する原子配列のMRO (Middle Range Order)』

言うまでもなく腐食が生じると，反応界面において電子の授受と物質移動が同時に進行する．その反応の観察・解明のために種々の電気化学的なアプローチが行われてきた．しかし複雑な反応系ではいくつかの反応モデルが考えられる場合も多く，その場合Point-1での直接的な観察が不可欠となる．また，腐食生成物の結晶粒は小さいことが多く（場合によっては数nm），さらに生成物が極薄い皮膜であることもある（ex. 不動態皮膜）．これらの構造情報を得るためにはPoint-2の観点からの構造観察が必要になる．さらにこうした微結晶，表面/界面での原子の配列はバルクのそれとは大きく異なっており，Point-3のMROレベルの構造を考察することが重要になる．

これら3つのPointの観点で観察を行うには，放射光の活用が不可欠である（理由は個々の事例で後述）¹⁾．本

稿ではその現状例として著者らが取り組んできた研究を中心に紹介する．

2. ステンレスの局部腐食における液体/金属界面の *in situ* 観察²⁾

局部腐食ではpitやcrevice内のイオン濃度が接している溶液のバルク濃度とは大きく異なっている．局部腐食の反応メカニズムの理解のためには，拡散と電気化学反応が同時に進行する環境下で溶液中の元素濃度や原子構造を*in situ*観察することが必要となる．それを実現するために放射光XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)を用いた観察法の開発を行った．XAFS法は，X線の吸収端エネルギー近傍での吸収率の微細な変化が，X線を吸収する原子の環境構造を反映していることを利用した構造解析法³⁾であり，材料の結晶性に関係なく特定の吸収原子の回りの近接配位構造を調べることができる．

局部腐食環境下での測定を行うために開発したシステムの反応セルを図1に示す．板状の試料と腐食溶液を入れる容器をカプトンフィルムでつなぐことにより，液体/金属界面の厚さが0.1 mm程度と薄い人工的なすきまを作り出し，その溶液中にX線を透過させる．X線の照射位置と界面の距離 $d(z)$ を変えて測定することにより，液体/金属界面から溶け出した金属イオンや溶液から拡散してきたイオンの挙動の*in situ*観察が可能になる．溶液だめ内に設置した電極により，金属試料の電気化学ポテンシャルを精密に制御することができる．溶液だめ内の溶液のイオン濃度，pH，酸素濃度などを変えることにより，種々の環境での局部腐食環境を再現することができる．

試料としてステンレス鋼（組成：Fe-18%Cr-12%Ni-2%Mo，厚さ0.1 mm），溶液として1 M LiBrを用いた

* 〒293-8511 富津市新富20-1 (20-1, Shintomi, Futtsu, 293-8511 Japan)

図1 *in situ* XAFS 観察のために開発したシステム中の反応セルの模式図

図2 *in situ* 観察により得られた (a) 人工すきま内の臭素濃度, (b) Br-K 吸収端での XAFS スペクトルをフーリエ変換して得られた臭素原子周りの動径分布関数

場合の結果を示す。試料の電位を 0.8 V vs. Ag/AgCl に保持し、金属が数 mm 溶解した後 *in situ* 観察を実施した。 $d(z)$ を変えて X 線の吸収率を測定することにより、界面近傍のイオン濃度の $d(z)$ 依存性が明らかになった。クロムおよび臭素 (図 2(a)) の濃度は界面近傍で最大で、界面からの距離 $d(z)$ の増加とともに直線的に減少することが確認された。実験を行った条件では、金属表面の不動態皮膜は消滅し、代わりに塩 ($\text{CrCl}_3, \text{CrBr}_3$) が形成され、拡散によってその濃度が直線的に減少していると考えられる。今回明らかになった 1 M LiBr 溶液中でのクロムの界面近傍の濃度は約 0.55 M である。この値は、報告されている 1M (Na+H)Cl 溶液中での値である 1.08 M^(4,5) よりも小さい。一方、臭素の界面近傍の濃度は約 10 M であり、これから CrBr_3 の溶解度を見積もると約 5 M となる。これは報告されている溶解度の値 ($\text{CrCl}_3=5 \text{ M}^{(4,5)}$, $\text{FeCl}_2=5.08 \text{ M}$, $\text{FeBr}_2=5.08 \text{ M}^{(6)}$) と良く一致している。つまり、金属表面の不動態皮膜が消滅し薄い塩 ($\text{CrCl}_3, \text{CrBr}_3$) 皮膜が形成される反応において、塩自身の溶解度はクロムと臭素において大きな差異はないと考えられる。

さらに各原子の液体中での構造情報を得るため、異なる $d(z)$ において測定した Cr-K, Br-K 吸収端での XAFS 測定よりクロムと臭素の周りの動径分布関数を求めた。Cr 周りの動径分布関数は、界面からの距離に関係なくすべてに Cr-O に相当する位置にピークが現れており、その距離はほぼ同じである。それに対して、Br 周りの動径分布関数は、溶液だめに近い領域である $d(z)=3.5 \text{ mm}$ では $R=0.25 \text{ nm}$ 付近にピークがあるが、界面に近づくにしたがってそのピーク位置は R の小さい方にシフトし、界面近傍の $d(z)=0.2 \text{ mm}$ においては $R=0.22 \text{ nm}$ 付近にピークがある (図 2(b))。これは界面から離れた溶液中で水和状態にある臭素が、界面近傍の溶液中ではクロムと結合した状態であることを示している。

以上の結果を基に電気化学・溶液化学的考察を加え、界面近傍でのクロムおよび臭素の存在状態について考察してみる (図 3)。界面から離れた領域では、クロムおよび臭素は水 (一部-OH 基) に配位された状態にある。一方、金属表面には薄い塩 (CrBr_3) 皮膜が形成されており、その溶解平衡により界面近傍のクロムおよび臭素の濃度はそれぞれ 0.55 M, 10 M と高くなっている。そのため界

図3 *in situ* 観察により明らかになった界面近傍の構造モデル

面近傍ではクロムと臭素は互いに結びついた状態で存在すると考えられる。ただしクロムの配位状態の変化は、水や -OH 基の一部が臭素に置き換わるだけであろう。そのため、動径分布関数の $d(z)$ 依存性は、臭素について明瞭に確認されたのに対して、クロムでは大きな差異がみられなかったであろう。

このように、電気化学ポテンシャルや溶液の条件などを制御した条件下で *in situ* 観察を行うことにより、液体/金属界面近傍に存在するイオンの濃度や構造が界面からの距離 $d(z)$ によってどのように異なるかを明らかにすることができた。こうした観察をアニオンの種類や金属の添加元素を変えて行うことにより、局部腐食のメカニズム解明に直結する情報を得ることができる。

3. 高温での亜鉛めっき合金化反応の *in situ* 観察^{7,8)}

防食のための表面処理法の一つとしてめっきがある。合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、自動車用途を中心に広く使用され、その製造プロセスは還元雰囲気中で焼鈍した鋼板を溶融 Zn 浴に浸漬し、所定のめっき付着量に溶融 Zn をワイピング除去した後、合金化加熱炉で加熱することにより Fe-Zn の合金化反応が生じる⁹⁾。この合金化反応の制御は、鋼板の品質性能を確保する上で重要である。合金化反応を支配する因子として、(a) 合金化加熱パターン、(b) 溶融 Zn 浴中に含まれる微量の Al の量、(c) 鋼板に含まれる添加元素、が挙げられる。放射光の高輝度・白色性を利用することにより高温・短時間に生じる反応を動的に *in situ* 観察可能であり、これらの因子の合金化反応に及ぼす影響について直接的な情報が得られる。

X 線回折図形の変化から高温反応を動的観察するため

図4 高温反応の *in situ* 観察のために開発したシステムのX線光学系の模式図

図5 加熱時のX線回折強度の時間変化(横軸が時間、縦軸が回折角度。黒の色調により強度を表現した)

に作製したシステムを図4に示す。入射X線と回折X線のつくる回折面に平行な方向に開溝部をもつスリットの背後でIP(Image Plate)をスキャンさせることにより、広い角度範囲の回折X線(Debye-Scherrer ringの一部)の変化を連続的に測定・記録する。IPのスキャン速度を制御することにより時間分解能と感度を自由に設定可能である(平均的な時間分解能は数秒)。板状の試料はヒーターに通電した際に生じるジュール熱により急速に加熱される。加熱に伴う熱膨張を緩和し、試料位置の移動を最小限にすることは高温X線回折の重要なポイントであり、ヒーターの支持電極に歪み緩和の機構が備えられている。

鋼板上に一定のZn層を付着させた試料を高温に加熱し、合金化反応をその場観察した。添加元素の影響を調べるために、鋼板として電解純鉄(試料FE)、及び、P添加した電解純鉄(試料FEP)を用いた。図5は試料FEを加熱した際に測定されたIPの強度データの一部を濃淡で表示したマップであり、縦方向は回折角度(結晶構造に関する情報)、横方向が経時時間に対応する。強度変化を詳細に解析することにより表層で生じる以下の合金化反応の様子が明らかになった。

合金化反応に伴い生じる表層の相の体積分率の時間変化を図6に示す(実線:試料FE、波線:試料FEP)。微量のP添加により、(1)Znの溶融後合金化開始(ζ 相の生成開始)までの時間(incubation time)が長くなるが、(2)高Fe濃度の金属間化合物である δ 相が生成されるタイミングは変化しないこと、が明瞭に確認される。

このように急速加熱炉と放射光を組み合わせた *in situ* 観察を行うことにより、反応速度論的な情報を直接得ることが可能になる。このアプローチは各種ガス中での高温腐食の観察にも適用可能である。さらに放射光の波長

図6 (a) めっき層中の各相の分率の時間変化, (b) *in situ* 観察により明らかになった表面反応の模式図

選択性を生かして、侵入深さを可変させた depth-sensitive な解析や、異常分散現象を利用した element-sensitive な解析が可能であり、溶融現象、溶液/金属表面の反応などへの広い展開が期待できる。

4. 反応生成物(さび)のMRO^{(10)~(13)}

本章では、Point-2 および Point-3 の観点からの研究例として、耐候性鋼に形成される反応生成物(さび)の生成過程を紹介する。さびの結晶サイズは数~数十 nm と非常に小さく、添加元素添加によりさびのMROが変化することが放射光を用いた研究で初めて明らかになった。

4.1 耐候性鋼とさび

腐食反応の生成物(さび)を上手に活用すると腐食の進行速度を実用上問題にならないレベルまで下げることができる。そうした材料の一つが耐候性鋼(耐候性=屋外大気中での耐食性)と呼ばれる低合金耐食鋼⁽¹⁴⁾で、鋼中への1 mass%以下のわずかな量のCu, Crなどの添加により耐食性が向上する。耐候性鋼を大気中で使用すると数年のうちに表面に緻密なさび層が形成され、酸素や水分の地鉄へ進入が低減し、それ以降の腐食速度が低下すると考えられている^{(15)~(17)}。しかし、なぜわずかな元素添加によりさびが緻密化するのかについては長年不明であった。腐食初期に生成するさびは液体中のイオンから形成するコロイド状であり、乾燥後もその結晶サイズは数nmと非常に小さい。そのため、従来の手法では保護なさび層の形成過程を明らかにすることはできなかった。

4.2 さびのMROの観察: Fe(O,OH)₂ Network 構造という概念からのアプローチ

微細な結晶サイズのさびの原子構造を明らかにするために、(a) XAFS法⁽³⁾により約1 nm以下の距離の原子の相関を、(b) X線異常散乱測定⁽¹⁸⁾とRMC(Reverse-Monte-Carlo)法⁽¹⁹⁾を組み合わせることにより、距離が約1~10 nmの原子の相関を求めた。これらの手法を腐食期

図7 腐食に伴う鉄原子周りの XAFS 動径分布関数の変化とそれに対応する構造モデル (腐食の進行に伴い, 1 個の鉄原子と 6 個の酸素原子からなる八面体ユニット (“Fe(O,OH)₆”) が Network を形成していく)

間の異なるさびについて適用することにより, その生成過程や添加元素の効果が明らかになった。

反応初期のさびの形成過程の観察結果の例として, 二元系合金 CR (組成 Fe-5.0Cr in mass%) を 2 週間および 15 年の期間腐食させた試料の Fe まわりの XAFS 動径分布関数と構造モデルを図 7 に示す. 2 週間腐食させたコロイド状の試料 (CR2W(wet)) の動径分布関数の第 1 ピークは Fe-O の最近接 [Fe-O (1st NN)], 第 2 ピークが Fe-Fe の最近接 [Fe-Fe (1st NN)] と Fe-O の第 2 近接 [Fe-O (2nd NN)] に, それぞれ対応している. すなわち腐食の初期段階で, γ -FeOOH 相に対応する 1 個の鉄原子と 6 個の酸素原子からなる八面体ユニットが形成される (CR2W(wet)). コロイド状のさびを乾燥させるとその動径分布関数 (CR2W(dry)) における $r=0.33$ nm 付近の第 3 ピーク ([Fe-Fe (1st NN)], [Fe-O (2nd NN)]) の強度が大きくなる. つまり, コロイド状態において形成された八面体ユニットが乾燥過程で凝集・成長していくことを示している. この過程を大気中での湿潤-乾燥のサイクルの中で繰り返し, 結晶性の α -FeOOH に類似したさび層が形成されていく (CR15Y). つまり生成物の “Fe(O,OH)₆ Network” の成長過程という観点からとらえることにより, 腐食の素反応に直結する情報を得ることが可能になるのである。

そこで, Network 構造の発達とさび生成過程の関連性をよりはっきりとさせるため, “Fe(O,OH)₆ Network” の MRO の定量的測定を行った. さび試料について Fe の吸収端近傍 (E =Fe-K edge-25 eV, -300 eV の 2 点) において X 線異常散乱測定¹⁸⁾ を行い, 元素 X-Y の二体分布関数 $g_{\text{Fe-O}}(r)$, $g_{\text{Fe-Fe}}(r)$, $g_{\text{O-O}}(r)$ を求めた. そして RMC 法¹⁹⁾ により, さびの Network 構造を決定した. 二元系合金 CR を 2 週間腐食させた試料 (CR2W(dry)), 耐候性鋼 (WS: 組成 Fe-0.28Cu-0.55Cr-0.15Ni-0.49Mn-0.081P-0.51Si in mass%) を 31 年間大気暴露した試料 (WS31Y), の例を図 8 に示す. 腐食初期に形成するさびのネットワーク構造 (CR2W(dry)) は γ -FeOOH 型ではあるがその MRO は大きく乱れたものである. それが, 長期腐食の湿潤・乾燥サイクルの中で, Network が γ -FeOOH $\rightarrow$ α -FeOOH 型へと変化するとともに, その結

図8 二元系合金 CR を 2 週間腐食させた試料 (CR2W(dry)), 耐候性鋼 (WS) を 31 年間大気暴露した試料, に形成したさびの “Fe(O,OH)₆ Network” 構造 (上段). 結晶性の γ -および α -FeOOH 相の構造モデル (下段).

晶の乱れも小さくなることがはっきりとわかる (図 8). さらに添加元素の Cr は Cr 原子と -O, -OH が配位したユニットを構成してさびの Network 構造に取り込まれるものの, Cr は Network 構造において通常の Fe の占めるべきサイトとは異なるサイトを占めていることも明らかになった (図 7). これは従来報告されている α -FeOOH 中の Fe サイトの一部が Cr と置換したもの (“Cr 置換ゲートサイト”)²⁰⁾ ではないことを示している。

さびの “Fe(O,OH)₆ Network” を明らかにすることにより耐候性鋼の耐食性発現機構について素反応レベルでの考察が可能になる (図 9)^{10), 11)}. 大気中での暴露環境での腐食は, 湿潤・乾燥サイクルの中で溶け出した金属イオンが Fe(OH)_x となり液体からの析出反応を経て粒成長によりさび層を形成していく反応と理解できる. 単純に, この反応を核生成 (析出) + 粒成長の 2 つの反応の組み合わせと考えると, 全体の反応速度: v は, 次式で表現できる.

$$v = N \exp(-E_{\text{Nuc}}/kT) \exp(-E_{\text{Growth}}/kT) \quad (1)$$

ここで, N は核となる反応サイトの数, E_{Nuc} , E_{Growth} はそれぞれ析出, 粒成長の活性化エネルギーである. 核生成に伴う自由エネルギー変化 ΔG_{Nuc} は生成核の半径 r の関数でありそれが最大となる点が臨界半径 r^* である。

さびの形成過程の反応速度が比較的小さい, つまり粒成長過程が律速になる場合に相当するのが耐候性鋼である (図 9 上段). この反応では, Cr, Cu 元素の添加が, (a) 不均一点として核生成サイト N を増加, (b) 異質の Cr(O,OH)₆ ユニットの生成により Network の成長を阻害し臨界半径 r^* が減少, の 2 点で作用し, 多くの核生成サイトで微細な核生成が生じる. さらに添加元素により Network 自身の電気化学的ポテンシャルも変化し反応 (腐食) 速度自身が小さくなり Network の結晶性 (MRO) は高くなる. その結果, 細かな核が大きな結晶粒へと成長することが阻害され, 最終的にできるさびの結晶粒径はより微細となり, 緻密な保護性さびが形成する。

それに対して, 従来の鋼の腐食の場合では, さびの形成過程の反応速度が比較的大きく核生成 (析出) 過程が律速になる (図 9 下段). つまり, 反応 (腐食) 速度が大

図9 さびの“Fe(O,OH)₆ Network”構造の成長モデル。成長速度が律速になる場合（上段）および核生成速度が律速になる場合（下段）。長期の腐食後、耐候性鋼（前者に相当）は普通鋼（後者に相当）に比べて微細・緻密なさびが形成する。

きいため、生成した核はそのまま大きな結晶粒へと成長する。その早い成長速度のため、さびの Network の MRO は低く、欠陥を多く含んだものになる。その結果、最終的に得られるさびは緻密性の低いものとなり、さらに腐食反応が進行していく。

このように、さびの Fe(O,OH)₆ Network 構造という概念から腐食反応を観察することにより、そのメカニズム—特に添加元素の影響—を明らかにすることが可能になる。こうした添加元素による耐食性の向上メカニズムを明らかにすることは、耐候性鋼を使用する環境条件の見極めや長期にわたる寿命予測を行う上できわめて重要となり、信頼性の高い材料開発に欠くことのできないものである。

5. おわりに

本稿では放射光を用いた腐食研究の応用例について著者らが取り組んできた研究を中心に紹介した。紙面の都合で紹介できなかったが、放射光を用いると数 nm の金属表面の構造情報を得ることも可能である²¹⁾。この技術を活用して電気化学反応の界面を直接的に観察する試みも多く行われている²²⁾。

放射光を用いた反応観察はあらゆる材料系について取り組まれており、放射光を活用して初めてわかった知見は数知れない^{23), 24)}。ただし放射光はあくまで優れた X 線源（道具）に過ぎず、それをどのように活用するか独自の視点が重要となる。腐食反応の理解には、*in situ* 観察、微結晶や表面/界面、MRO、の3つの視点がポイントであり、それにより新たな材料開発への展開が期待できると考えている。

本稿で紹介した放射光を用いた実験は、高エネルギー加速器研究機・物質構造科学研究所・放射光施設（Photon Factory）の BL-3A, 7C, 9A, 12 の各ビームラインで実

施しました。実験にあたり同研究所の方々、特に、松下正、野村昌治、河田洋、田中雅彦、森丈晴、佐々木聡（現：東工大）の各先生方をはじめ多くの方々に多大な協力と支援を頂いております。ここで改めて心からの感謝の意を表します。また、4章で紹介した研究の一部は、東北大学・多元物質科学研究所の早稲田教授の Gr. と共同で進めたものです。又、本稿で紹介した研究は新日本製鉄（株）の多くの研究者と共同で進めました。

参考文献

- 1) M. Kimura, *J. Jpn. Soc. Synchrotron Radiation Res.*, **16** [1] 12 (2003).
- 2) M. Kimura, M. Kaneko and N. Ohta, *ISIJ International*, **42**, 1398 (2002).
- 3) Y. Utagawa, *X-ray absorption fine structure* (GAKKAI SHUPPAN CENTER) (1995).
- 4) H. S. Isaacs, J. H. Cho, M. L. Rivers, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1111 (1995).
- 5) H. S. Isaacs and M. Kaneko, in *Inter. Symp. on Pits and Pores* (ECS, Montreal) p.341 (1997).
- 6) R. C. West, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 70th ed., edited by R. C. West (CRC Press, Inc, Boca Raton, FL), p.B (1989).
- 7) M. Kimura, M. Imafuku, M. Kurosaki, et al., *J. Synchrotron Rad.*, **5**, 983 (1998).
- 8) M. Kimura, M. Imafuku, M. Kurosaki, et al., *J. Iron Steel Inst. Japan (TETSU-TO-HAGANE)*, **85** [2] 85 (1999).
- 9) T. Asamura, in *4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet* (The Iron and Steel Institute of Japan, Chiba, Japan), p.14 (1998).
- 10) M. Kimura, T. Suzuki, G. Sigasato, et al., *J. Japan Inst. Metals*, **66** [3] 166 (2002).
- 11) M. Kimura, T. Suzuki, H. Shigesato, et al., *ISIJ International*, **42** [12] 1534 (2002).
- 12) M. Kimura, T. Suzuki, H. Shigesato, et al., *Surface and Interface Analysis*, **35**, 66 (2003).
- 13) S. Suzuki, M. Saito, M. Kimura, et al., *ISIJ International*, **43** [3] 366 (2003).
- 14) I. Matsushima “Low-Alloy Corrosion Resistant Steel”, Chijin Shokan (1995).
- 15) H. Okada, Y. Hosoi, K. Yukawa, et al., *J. Iron Steel Inst. Japan (TETSU-TO-HAGANE)*, **55**, 355 (1969).
- 16) H. Okada, Y. Hosoi, K. Yukawa, et al., *J. Iron Steel Inst. Japan (TETSU-TO-HAGANE)*, **56**, 277 (1970).
- 17) H. Kihira, S. Ito and T. Murata, *Corrosion*, **45**, 347 (1989).
- 18) Y. Waseda, *Anomalous X-ray Scattering for Materials Characterization*, Springer-Verlag, Berlin, (2002).
- 19) R. L. McGreevy and L. Pusztai, *Mol. Simulation*, **1**, 359 (1988).
- 20) M. Yamashita, H. Sachi, H. Nagano, et al., *Tetsu to Hagane (ISIJ)*, **83**, 448 (1997).
- 21) 例えば、M. Kimura, A. Acosta, H. Fujioka, et al., *J. Appl. Phys.*, **93** [4] 2034 (2003).
- 22) 例えば、M. F. Toney, *Phys. Rev. Lett.*, **79** [21] 4282 (1997).
- 23) 例えば特集記事（放射光を活用した材料研究）として、M. Kimura, M. Nomura, M. Oshima, et al., *J. Mat. Sci. Soc. Jpn.*, **38** [1] 1 (2001).
- 24) 例えば、M. Kimura, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **26**, 775 (2001).

(2003年4月24日受理)