

複雑液体および非晶質材料の構造



研究ノート

飯田 孝道*, 白川 善幸**

Structural Properties of Complex Liquids and Amorphous Materials

Key Words : Liquid, Amorphous, Structure, Process Material

緒 言

金属・半導体材料あるいはガラスの製造・加工プロセスにおいて、多くはこれらの高温液体を取り扱う。また蓄熱材、熱媒体、高温潤滑剤などとして、液体材料の重要性が高まっている。従来、これらに対する学問的アプローチは、熱力学、反応速度論、輸送現象論などの巨視的取り扱いであったが、材料の製造・加工プロセスの高度化・機密化、液体材料の有効な活用、新機能材料の開発のためには、巨視的取り扱いのみならず分子レベルの微視的取り扱いが必須と考えられる。あるいはこれらの高温融体に対して巨視的取り扱いでは理解できない問題が残されており、液体が関与する材料工学の一層の発展を促すためには、微視的取り扱いが不可欠になったと考えることができる。

このような観点から、われわれの研究室では高温の複雑液体を主な対象とし、その構造と物性に関する研究を進めている。ここでは、その2, 3例を取り上げ、この分野の研究者間で一般に知られていることをまず極簡単に説明するとともに、われわれが重要と考えている問題点について述べる。

溶 融 塩

まずエネルギー開発に必要な材料として最近注目されている熔融塩について述べる。

熔融塩の構造を理解する上の基本と考えられる、熔融塩化ナトリウムの部分構造因子を図1に示す。同図は、Na-Na, Na-Cl, Cl-Clの相間を示す部分構造因子である。Na-Clの構造因子を見ると $1.8 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に大きな落ち込み

*Takamichi IIDA

1939年4月18日生

西暦1970年東北大学大学院工学研究科金属材料工学専攻博士課程修了
現在、大阪大学工学部材料開発工学科、教授、工学博士、材料物理化学(高温液体物性)

TEL 06-879-7457

FAX 06-879-7458



**Yoshiyuki SHIRAKAWA

1964年8月13日生

1993年新潟大学大学自然科学研究科物質科学専攻博士課程修了
現在、大阪大学工学部材料開発工学科、助手、博士(理学)、材料物理化学(高温液体物性)

TEL 06-879-7460

FAX 06-879-7460

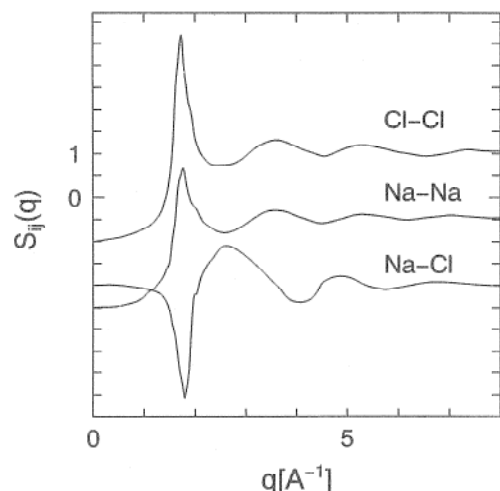


図1 同位体注入法を利用し、中性子回折実験から求めた熔融塩化ナトリウムの部分分布関数

(クーロンディップ)が見られ、またNa-NaとCl-Clの位相が一致している。これは固相と同様に、異種イオン間の順序だった配置が液相においても存在することを示している¹⁾。したがって電気的な特性は、局所的に見て固体・液体ともほぼ同じであることが予想される。

一般の粒子線回折実験(X線、中性子線、電子線など)では、ただ系の平均値としての全分布関数しか求めることができない。しかし、系の個性や特性を見出すためには、局所構造に関する知見が必要であり、したがって部分構造因子を導出する必要がある。部分構造の導出方法はいくつかあるが²⁾、現在のところ普通の実験室規模での精度良い導出は難しく、大型施設の利用による方法が主流である。

現在、熔融塩は太陽熱の蓄熱材、燃料電池、熔融塩増殖炉に用いられる液体核燃料などさまざまな面で利用されているが、それらの基礎となる部分分布関数の導出例は少なく、熔融塩の局所構造を解明するために、さらなる研究が待たれている。

非晶質ケイ酸塩

ケイ酸塩ガラスおよびケイ酸塩融体の構造モデルを紹介する。結晶体の SiO_2 はSiを中心としたとき四つの酸素が配位する形の四面体構造を有し、それが周期的に配列している。この局所構造はガラスや融体でも残り、 SiO_2 のガラス・融体は四面体同士が点共有しながら乱れた不規則な網目状構造を持つ。熔融 SiO_2 や SiO_2 ガラスに他の酸化物(たとえば Na_2O)を添加していくと、この網目構造が系統的に変化していく。この網目構造の変化は融体の場合、粘度値を著しく変え、さらに表面張力などの物性値も変える。またガラスの場合は、網目構造の変化とともに力学的強度、光学的性質、融点などが変化する。ここで工業上問題になっている例を挙げると、鉄鋼や黄銅の連続鋳造において、重要なモールドフラックス(鋳片と鋳型間の潤滑が主な機能)はケイ酸塩やホウ砂などの網目構造を形成する成分が必ず含まれている。最適なモールドフラックスを設計・開発するためには、添加された陽イオンが網目構造をいか

に変化させていくのかを研究することが重要である。

アモルファス、アモルファス半導体

アモルファス物質を使った材料は近年かなり使われているが、一層の発展が期待されている。アモルファスが新素材として注目されるようになったのは“構造の乱れ”に起因する結晶体とは異なった性質によるところが多い³⁾。

表1⁴⁾に示した(1)の性質は、固相において

表1 アモルファス物質の特徴

(1) 長距離の秩序不要のため物性定数を大幅に変化できる

構成原子やその組成比の選択に自由度がある	⇒	物性定数がある程度連続的に変えられる
----------------------	---	--------------------

(2) 均質で結晶粒界がない

原子配列、組成上の欠陥による異方性がない	⇒	大体積化、加工性に富む機械的強度、耐食性、特異な磁気特性(高透磁率)
----------------------	---	------------------------------------

(3) 構造に乱れがある

電気伝導度が低い	⇒	その特性を生かした新構造デバイス
----------	---	------------------

(4) 熱力学的に非平衡系

条件により状態変化	⇒	アモルファス⇄結晶化
-----------	---	------------

アモルファス

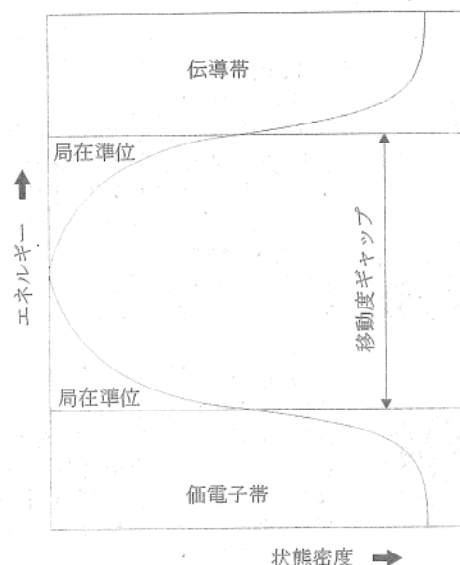


図2 アモルファス半導体の状態密度

見られるような相転移や相分離などによる物理量の不連続あるいは急激な変化を生じることがなく、われわれが要求する特性のアモルファスを、組成を変えることによって得ることができることを示している。この点アモルファスは素材としてきわめて扱いやすく、材料の設計が比較的容易になる。また(2)の性質は、腐食や破壊点の主な原因となる粒界が存在しないため、アモルファスが耐久性や耐食性に優れた素材であることを示している。(3)の性質は、“構造の乱れ”を積極的に取り入れた技術である。たとえば図2⁵⁾に示す半導体の場合、結晶でははっきりしたバンドギャップが存在するのに対し、アモルファスでは構造の乱れによるバンドテイルが生じる。さらにダングリングボンド(未結合手：構造の乱れによって結合が切れた電子。活性な状態にある。)による準位も合わさって、局在準位^{4), 5)}が現れる。このホッピング伝導を示す(伝導度は低い)局在準位の大きさ、つまり移動度ギャップの幅はダングリングボンドの数と構造の乱れ方による。したがってこれらの点を制御できるならばアモルファス半導体は、われわれの要求にこたえるような移動度ギャップを持った素子として利用できると考えられる。

いま、知られている半導体素子材料として、アモルファスSi-Hがある。このSi-Hの場合、ダングリングボンドに結合する水素のために、アモルファスSiで実現できなかったP型-N型の変換が可能になり、結晶体Siと同じような取り扱いができ、かつアモルファスの特性を

持った素子が作れるようになった。

Si-H系以外ではアモルファスカルコゲン系などもあり、それぞれが固有の特性を持つ半導体素子として利用されている。

結 言

各種材料の製造・加工プロセスおよび材料開発においては、一般に複雑液体を取り扱う。プロセスの高度化・精密化を図るとともに優れた材料を開発するためには、巨視的取り扱いのみならず微視的取り扱い、すなわち電子分布も含めた原子・分子レベルの構造と物性に関する研究が重要になっている。しかし、材料工学では従来の科学的な方法では把握できない種々の複雑な系(液体、物質)も対象にしており、材料工学の一層の発展のためには新しいアプローチが必要である。

参 考 文 献

- 1) F. G. Edward, J. E. Enderby, R. A. Howe and D. I. Page : J. Phys. C 8 (1975) 3483.
- 2) 佐久間隆, 早稲田嘉夫 : 日本金属学会誌 21 (1982) 69.
- 3) 米沢富美子 : 電気伝導の基礎と材料, 裳華房 (1991) 第4章.
- 4) 桑野幸徳 : アモルファス, 講談社 (1990).
- 5) 広瀬全孝 : アモルファス半導体超格子, 別冊サイエンス量子工学の創造 (1988) 82.

