

金属の酸化機構の微視的研究

—結晶格子欠陥の役割—

Microscopic Studies on the Oxidation Mechanism of Metals
—A Role of Crystal Lattice Imperfections—

本 間 禎 一*

Teiichi HOMMA

金属の酸化機構に関する研究は、原子の尺度で考察するところまで進んできた。ここでは、このような微視的研究の最近の話題を二つ選んで解説する。一つは、酸化物の核形成と結晶格子欠陥の役割、とくに転位の存在と核形成位置との対応関係の問題。もう一つは、酸化層の中の点欠陥の存在挙動と関連して、銅の上に形成した Cu_2O の熱膨張異常性の問題である。

1. 微視的研究がなぜ必要なのか

金属の酸化 (oxidation) に関する微視的研究の歴史は、実は、すでに十数年になろうとしている。たとえば Kubaschewski と Hopkins の共著になる "Oxidation of Metals and Alloys" (1953) の中で、酸化物の電気伝導率について述べた節に、イオン伝導に關係する点欠陥の種類が紹介されている¹⁾。当時、イオン結晶中の電気伝導の研究と関連して酸化物中の正負イオンの拡散によるイオン伝導の研究が進められていた。しかし、このような知識が実際の酸化反応過程でどの程度まで妥当なものなのかは明らかではなかった。それは、イオン伝導の研究に用いられた酸化物と酸化反応で形成された酸化物の素性の相違について十分な知識が無かったことにもよる。

最近、酸化反応過程の研究に新しい研究手段が導入されて前述の素性の相違についても微視的研究が進められている。そして現在、酸化の研究は量的飛躍とともに質的変換をしつつある。この事は最近 "腐食科学" (corrosion science) という言葉が現われたことに端的に示されている。つまり酸化の問題も含めて "腐食" に関する研究が単に "腐食学" へと量的にアプローチするのではなく、材料と環境との相互作用に関する学問として "材料科学" (materials science) の中に包含される方向へアプローチしつつあることを意味している。そしてこのようなアプローチの中に位置付けたとき、微視的研究はさらに重要性を増したといえる。

私見であるが、このようなアプローチは関連する諸分野とバランスを保ちながら進めなければならないが、同時に限定された特定の問題を深く掘下げることも必要である。そのために特定の条件 (環境) 下での実際的な実験も必要であろう。そして、この実際的な実験の結果を解析するとき、その特定の条件下でのみ起こり得た変化を探るためには巨視的研究とともに微視的研究が必ず要求されるであろう。

本稿では、金属の酸化機構について前述のようなアプローチの中で、結晶格子欠陥の役割に注目して次の二つの話題を紹介する。

(1) 酸化の初期段階における酸化物の核形成と結晶格子欠陥 (とくに転位) の役割。

(2) 形成した酸化層の中の結晶格子欠陥 (とくに点欠陥) の存在挙動。

2. 酸化物の核形成と結晶格子欠陥

金属の表面反応に際してその界面構造、とくに格子欠陥が果たす役割については、実用的にも触媒作用と關係することから興味を持たれていた。

たとえば転位の場合に、転位によるひずみエネルギーの増加によって酸化物の核形成が、他の場所よりも転位の存在する位置に優先的に起こるであろうと Cabrera²⁾ が指摘したが、これについてはその後に行なわれた多くの研究はむしろ否定的である。しかし表面反応の一つである溶解過程 (dissolution process) については、ある条件下では転位が溶解ステップの核となることが明らかにされており、酸化の場合にも転位の存在と酸化物の核形成の位置との間に対応関係が成立つ条件が存在するのかも知れないという疑問が残されている。これについて考察した結果を以下で述べる前に酸化の初期過程における酸化物の核形成について現在までに判明している事を簡単に説明しておこう。

酸化の初期過程

酸化の初期過程は次の3段階によって進行することがこれまでの研究から示されている³⁾。

(1) 酸素の吸着および吸着単原子層の2次元表面構造の形成。

(2) 多層吸着層の形成と酸化物核の形成。

(3) 一様な酸化膜 (薄膜) の成長。

(1) については、とくに低速電子回折による研究によって、吸着酸素分子が酸素原子に解離して化学吸着状態で非常に安定な2次元表面構造を形成することが明らかになった。たとえば銅の酸化の場合、Cu(100) 面上に $p(1 \times 1)$ および (2×1) 構造と呼ばれる2次元表面構造を持った酸素原子の配列となることが知られている⁴⁾。この $p(1 \times 1)$ とは銅の結晶表面の2次元原子配列における単位正方格子を基準にして、同じ対称性の2次元正方格子を形作って酸素が配列している構造である。吸着酸素

* 東京大学生産技術研究所 第1部

がこのような2次元表面構造をとると、その金属の仕事関数は一般に増加する。その様子をニッケルの(100)面の例について表1に示す。

これらの2次元表面構造は非常に安定であり、高温に加熱しても消失しないほどである。

さらに吸着が進むと(2)の多層の形成となるが、第1層の化学吸着層の上に吸着する酸素分子は、第1層の化学吸着層に比べて表面に対する結合力は弱い化学吸着

表1 Ni(100) 清浄面の吸着による仕事関数の変化(室温におけるLEED観察⁵⁾)

吸着気体	吸着条件(Torr-min)	仕事関数変化	表面構造
O ₂	4×10 ⁻⁸	+0.8 eV	c(2×2)-O
"	9×10 ⁻⁸	減少	弱いNiO パターン
N ₂ O*	4×10 ⁻⁶	+0.08 eV	c(2×2)-O (2×2)-O

* N₂Oの表面解離によるO原子のみの吸着

状態である。さらにこの上に吸着した酸素分子は化学吸着よりむしろ物理吸着状態であろう。第1層の化学吸着層の上に第2層が吸着される際の吸着反応の自由エネルギー変化の計算値を表2に示した。ニッケルの場合、かなり大きな正の値であるが、この事はこのような吸着状態では酸化物を形成した状態よりも安定であることを意味する。この値が負であることは逆に吸着構造を保つよりも酸化物生成に移行する方が安定であることを意味している。カドミウム、銅、錫等もこの値が負となる。

表2 吸着状態から酸化物生成へ変化する際の自由エネルギー変化³⁾(ΔG)

物質系	Ni(NiO)	Fe(FeO)	Zn(ZnO)
ΔG(Kcal)	+48	+1	負の値

しかし、ニッケルの場合でも、さらに多層の吸着層が形成された後にはこの自由エネルギー変化は負となるの

で、そのような段階では吸着より酸化物生成の方が起こりやすくなるであろう。

最近、低速電子回折による研究で銅について興味ある結果が報告されている。それは単原子層吸着状態で酸化物の生成を認めたもので、たとえばCu(100)面の上にc(6×2)-O構造の酸素を吸着させ(1×10⁻⁴Torr, 10min 700°C)、回折パターンとしてはなら酸化物の生成を認められなかったのに、表面のレプリカの電子顕微鏡観察でその生成を確認したSimmonsら⁴⁾の研究である。観察された酸化物は島状に孤立した状態で存在していた。その形状は、かなり不規則なものもあるが酸化物の表面に多数の小さなfacetを持ち、大きなものは長さ数千Å、厚さ1000Åに及ぶものも認められた。

従来、酸化物の核が形成されるとこの核は厚さを増すよりもずっと速く表面に沿って横方向に成長していき酸化物膜が表面全体を均一におおった後に均一な薄い酸化膜として成長すると考えていた⁶⁾。そして酸化物の核が成長できる最大の厚さは、量子論的トンネル効果で電子が移動できる距離に相当する数十Å程度とされていた。

Simmonsらの観察した核の成長機構を考察するのはさておいて、核の形成について再び考えることにする。吸着した第1層は強い化学結合状態にあるので吸着原子の移動拡散は比較的遅いであろう。しかし第2層以上の吸着層の原子は比較的容易に移動できるであろう。この移動が可能な吸着原子が表面を拡散して核生成に適した場所で酸化物の核を形成するものと考えられる。そこで話を元にもどして、この核を形成しやすい場所とはどういう場所なのか、転位の存在する場所は形成しやすい場所では無いのかについて考察することにします。まず考察の手がかりとして、酸化物の核形成の位置と転位の存在位置との対応関係を観察した実験について検討しよう。

対応関係の観察事実

対応関係について直接観察した結果を要約して表3に

表3 酸化物の核形成と転位の存在との対応関係

試料	酸化条件	欠陥の種類	観察方法	形成酸化物	対応関係	研究者	文献
銅(単結晶塊)	純酸素 pO ₂ 1~760 Torr 200~500°C	転位	光学顕微鏡による 直接観察	Cu ₂ O	なし	Young, F. W. (1960)	7)
"(Sn, Teドープ)	"	"	"	"	あり	"	"
銅(薄膜)	純酸素 pO ₂ 1~760 Torr 150~525°C	積層不整	電子顕微鏡による 透過直接観察	"	かなり あり	Marcus, R. B. ほか (1965)	8)
鉄(薄膜)	pH ₂ O = ~10 ⁻² pH ₂ 500°C	転位	"	r-Fe ₂ O ₃	なし	Hondros, E. D. (1965)	9)
"	純酸素 約540°C pO ₂ ~10 ⁻⁸ Torr	"	"	Fe ₃ O ₄ 単結晶状	"	Hart, R. K. (1966)	10)
ニッケル(薄膜)	純酸素 500~700°C pO ₂ ~10 ⁻⁴ Torr	"	"	NiO	"	Garmon, L. B. (1966)	11)

示す。

この中で転位との対応関係が認められた Young によるテルルまたは錫をドーブした銅の場合は、これらの異種原子が転位の存在する場所を選択的に集まり、その化学的效果によって酸化物の核形成を促す可能性があるのが例外とする。また H_2O-H_2 中で γFe_2O_3 を形成させた Hondros の鉄の実験および積層不整との対応関係を観察した Marcus らの銅の実験は実験条件が異なるので除くと他の場合はいずれも対応関係が認められていない。

一方、核形成の速度論¹²⁾によれば、核が孤立して少数で形成し、その核が結晶学的に特定の方位を持ち、おのおの核が独立して成長して合体した後下地の金属の結晶方位との間に特定の対応関係、すなわちエピタキシー関係が成立つためには酸化速度が小でなければならない。これは前述の ΔG (表 2 参照) があまり大きな負の値でないことと低い酸素圧とに相当している。もしこの条件が成立しないときには酸化物の核は多数形成され急速に表面全域が酸化物でおおわれる。そして形成した酸化物は各結晶粒が任意な方位を持つ多結晶状であり、この場合には核の形成は表面の特定の位置で起こる確率よりも任意の場所で起こる確率が大きくなるであろう。核が表面の特定の位置で起こるか否かを観察するためには低い酸素圧で酸化を進めなければならないことになる。

転位との対応関係を研究した表 3 の実験はいずれもこの条件を満足している。

また、従来の実験に対して懸念されていた、実験開始に先立って清浄な(この清浄度は低速電子回折実験で問題にされる程度)金属表面であったかという点も十分考慮された信頼できる実験と思われる。

ここで興味あることは、これらの形成酸化物はいずれも (Cu_2O, NiO, Fe_3O_4 共に) 金属イオン欠損のいわゆる P 型酸化物である。もし N 型酸化物形成の場合にはどうなのであろうか。従来、実験的にこれを検討していないので、ここでは現在明らかにされている酸化物の核形成に関する知識を参考として N 型酸化物の場合について考察した結果¹³⁾を次に述べ、合わせて酸化物の核形成機構についても考察する。

酸化物の核形成機構

吸着した酸素が酸化物の核形成に進むのは、すでに述べたように吸着が進行した後、すなわち、少なくとも 2 層以上の酸素吸着層が生じた段階である。銅の場合に、単原子吸着層の存在中に酸化物が形成されたことは、おそらく次のように説明されよう。第 1 層の上に吸着した酸素は比較的容易に表面を移動して、核を形成しやすい場所で容易に酸化物を形成する。銅のように酸化物生成の際の ΔG がかなり大きな負の値をとる金属の場合には、第 2 層吸着段階で酸化物が形成されるが、ニッケルのように ΔG が大きな正の値をとる金属では、さらに

多層の吸着の後に酸化物が形成されるであろう。ところで、核を形成しやすい場所とはどんな場所であろうか。このような場所としては現在、次のような表面欠陥位置が有力な候補と考えられている。すなわち、図 1 に模式的に示したような表面の構造的欠陥場所がそれである。

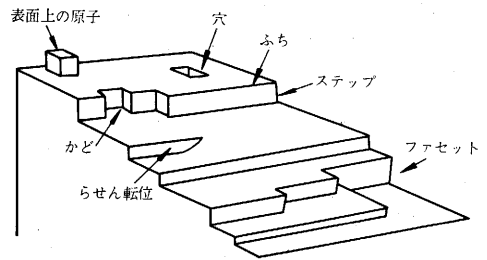


図 1 表面構造的欠陥の模型図

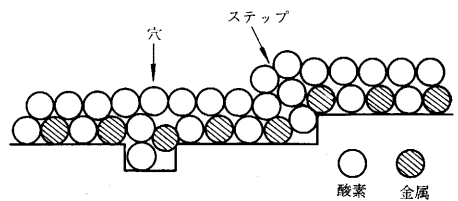


図 2 穴やステップに多層吸着した酸素

このような欠陥の中で、たとえば穴やステップに酸素が吸着すると図 2 のように欠陥位置は酸素の吸着量が増加しているため酸化物の核形成が起こりやすいと思われる。転位については、それがどんな役割をするのかは明らかではないが、吸着状態から酸化状態へ移行するために越えねばならない活性化エネルギーを低くする効果は期待できよう。ここで、もし形成する酸化物が P 型であるとする。その場合、酸化物が形成する確率は、酸素原子対金属原子の数を比べたとき酸素原子が多い場所の方が相対的に大きいであろう。すると図 2 中のステップのような場所は転位の存在する場所よりも核形成位置として適しているといえる。しかし形成酸化物がもし N 型であると事情は変わり、P 型の場合に有利であった欠陥位置はむしろ不利となる。その時には、前述したように活性化エネルギーを効果的に下げる作用を持つ転位の位置が核形成に適した位置となることが期待される。

ただし、これは ΔG がニッケルのように大きな正の値をとる場合には期待できなくなる。なぜならば、そのような金属では多層吸着によって負の値になって酸化物が形成するのであるから、ステップなどで酸素の吸着量が相対的に多くなったとしても、他の場所が酸化物形成に移行できる状態まで吸着量が達していなければ、やはりステップなどで優先的に核形成が起こるからである。

図 1 に示されているような、らせん転位のステップは他のステップと同様な効果を持つのであろうか。実際にはこのステップは 1 原子の大きさ程度のものでおそ

らく同様な効果は期待できない。核形成に寄与するステップはかなり大きな尺度のものではないと思われる。

酸化物の核形成機構について転位の果たす役割は、N 型酸化物形成の場合に若干のあいまいさが残るが要約すると“酸化物の核形成の優先的位置ではなく、また優先的に形成させる条件は期待できない”という事になる。

3. 酸化層の中の点欠陥

吸着から酸化物形成の段階について述べてきたが、この形成した酸化膜が厚く成長して、もはやトンネル効果による電子の移動距離の限界(数十Å)以上になり、空間電荷効果が及ばない厚さになると酸化物の中のイオンの拡散が律速する段階となる。この段階では酸化層の中の点欠陥の存在が重要な役割を果たすようになる。たとえばイオンの拡散は点欠陥を媒介として起こるので、酸化層の中の点欠陥の種類と量、そして異種原子の共存による影響などの知識はこの段階の酸化機構を研究するために不可欠である。

本稿の初めで、酸化反応で形成された酸化物が異なった素性を持つことを述べたが、例として銅の低次酸化物 CuO_{0.67} について紹介しよう。

銅を 100 Torr の酸素中で 100~200°C で酸化した場合に CuO_{0.67} なる酸化物が形成される事を Wieder ら¹⁴⁾ が報告している。表 4 にこの酸化物と通常得られる酸化物の密度を比較して示した。

表 4 CuO_{0.67} と他の酸化銅の密度の比較

酸化物	密度, Bulk (銅と比較して)	密度(測定値)		
		測定 1	測定 2	平均
Cu ₂ O	0.68			
CuO	0.72	0.80	0.64	0.72
CuO _{0.67}	—	0.51	0.53	0.52

Wieder らはこの CuO_{0.67} を Cu₂O の非化学当量の酸化物として説明している。酸化反応で形成された酸化層が示したこの素性の違いは興味ある事実である(図 3 参照)。

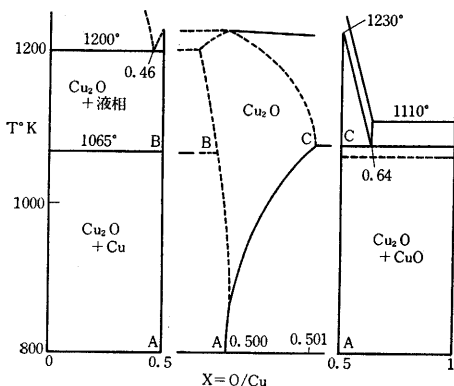


図 3 Cu-O 系状態図 (O'Keeffe ら¹⁵⁾)

一方, Swank ら¹⁶⁾は銅の上に形成した酸化銅の熱膨張を測定して、異常膨張が 450~550°C 付近で起こることを見いだした。そして、その原因を Wieder らが指摘した非化学当量性からのずれと関連させている。

筆者も銅の上に形成した酸化銅 (Cu₂O) の中の点欠陥濃度を以前測定したが、500~700°C で期待される熱平衡濃度よりかなり高い値 (5×10¹⁹~10²¹cm⁻³) が得られ、よく説明できなかった¹⁷⁾。この Swank らの見つけた現象を最近検討したので、簡単に紹介する。

銅上の Cu₂O 層の熱膨張異常性

初めに、熱膨張異常性について説明しておこう。この異常性を Swank らが気づいたのは、銅の単結晶を使って触媒反応の研究中、Cu₂O 層の格子定数を偶然に測定した事による。その後、銅の単結晶と多結晶を用いてこの現象を高温 X 線回折法で調べた。彼らの実験は、初めに低温度 (<400°C) で酸化 (pO₂~2 Torr) して形成させた後室温に冷却し、そこから出発して昇温しながら Cu₂O, CuO, Cu 各回折線を測定し、540°C に達した後に再び室温に冷却して室温で測定した。その結果、昇温中 Cu₂O の各回折線は減少したが 440°C 以上で増加を示した。この様子を図 4 に示す。図中の点線は ASTM カ

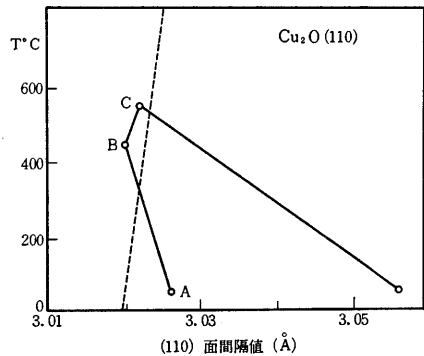


図 4 Cu₂O(110) 面間隔値の加熱変化 (Swank ら)

ードから引用した標準値を用いて、既知の線膨張係数から計算で求めた Cu₂O(110) 面間隔値の温度依存を示している。この場合の形成酸化層の厚さは Cu₂O として 6000 Å 以上、さらに CuO が 1000 Å 程度である。Swank らは次の理由からエピタキシ効果は期待できないと考えた。

- (a) 酸化層がかなり厚いこと。
- (b) 酸化層の多結晶性。
- (c) 440~540°C における Cu₂O 格子の膨張。

そして、(c) の出現に対して、この温度領域で酸化層の中の点欠陥の存在挙動が変化することによってもたらされたと推定した。しかしこれを証明する証拠は示されていない。そこで、これを明らかにするために、Swank らと同様に高温 X 線回折法により 300°~750°C の温度範

囲で、一定温度における等温変化を観察した¹⁸⁾。この結果を図5に示す。ここで興味あることは、酸化反応の初

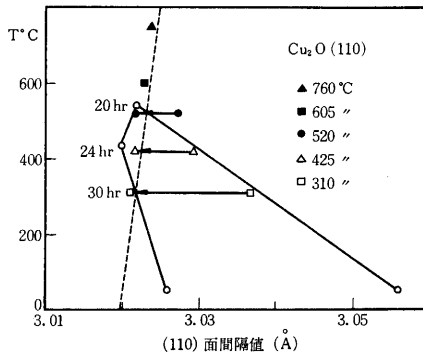


図5 Cu₂O(110)面間隔値の等温変化(本間ら)

期にはかなり大きな面間隔値を示すが、酸化層が厚くなるにつれて減少し標準値に近づくことである。この実験の酸素圧は1 Torr 以下であり、形成する酸化層はCu₂Oのみであった。また、等温変化の途中で酸素圧を変化(10⁻³ Torr 以下)させたが、その際の変化は小さく、むしろやや格子が膨張する傾向を示した。この傾向は、Cu₂O がPタイプの酸化物なので圧力依存性としては逆傾向である。この事から、Cu₂O 格子の膨張はSwankらが考えたような点欠陥の増加によるものでない事が示された。ここで、ついでながらSwankらが観察した熱膨張異常性が、酸化層の中の応力(おそらくgrowth stressであろう)を考えに入れた応力モデルで説明できることを示しておこう。

図6に、この応力モデルを示した。まず、図4のAに

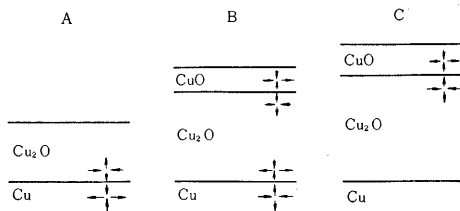


図6 酸化層の中の応力モデル

先立って、低温であらかじめ酸化を進行させたときに形成する酸化層の中には図6のAに模式的に示したような応力が発生する。これはおもにgrowth stressとエピタクシー効果によるものである。すなわち、酸化層の中に、下地金属との境界面に平行な圧縮応力が発生し、境界面に法線方向に引張り応力が発生する。一方、下地金属中にはこれに対応して平行方向に引張り応力、法線方向に圧縮応力が発生する。この状態から室温まで冷却すると、酸化物と金属との熱膨張係数の差に対応して金属は収縮しようとするのを阻止されるために前述の応力状態がさらに強調された状態となる。このため酸化層からの回折線は標準値よりも大きな面間隔値を示す。これが図4のAに対応している。加熱すると、熱膨張係数の差のため

に、金属が酸化物より大きな膨張をするので室温で存在していた応力は除々に緩和される。やがて昇温の途中で、緩和のために、存在していた応力がほとんど消失する状態を経て、今度は逆に図6Bの応力モデルで示される応力が発生する。このまま図4のBまで、応力が増加し続けるが、400°C以上の温度になると下地の金属銅はかなり容易に塑性変形ができるようになるので、酸化物と金属の間に発生した応力のために下地金属が変形して、その応力を緩和消失させる。一方、CuO, Cu₂Oの間に発生している応力(これもgrowth stressが主になる)は、両者の熱膨張の差のためさらに強調されて(図6C)Cu₂Oの熱膨張異常性をもたらすことが可能となる。この場合、CuOの回折線は逆に変化する。しかし実際にはその変化は認めがたい程度の量であろう。

なお、400°C以上で起こると考えた応力緩和は塑性変形によるほかに、酸化層の再結晶、粒成長によっても起こりうる。事実、高温で酸化進行中に結晶粒度変化が起こることが実験的に認められている。

4. あとがき

金属の酸化機構の微視的な研究として、結晶格子欠陥の役割について二つの話題を述べた。ここでも示したように、微視的に眺めたとき、酸化物が酸化進行中に徐々にではあるが絶えず変化していることはたいへん興味ある事実である。外観を見ただけでは同じような酸化状態が、微視的に眺めたとき明らかに相違していることが認められる場合がある。このようなとき、酸化物はあたかも“生きている”かのごとくに思われる。

(1968年5月9日受理)

文 献

- 1) O. Kubaschewski and B. E. Hopkins: *Oxidation of Metals and Alloys*, Butterworths Scientific Publ., London (1953).
- 2) N. Cabrera: *Semiconductor Surface Physics*, p. 327. University of Pennsylvania Press, Pennsylvania (1956)
- 3) たとえば次の総説を参照。
H. H. Uhlig: *Structure and Growth of Thin Films on Metals Exposed to Oxygen*, 第3回国際金属腐食会議 (Moscow, May 16, 1966)における総合講演論文, 小泉達也訳, 酸素中における金属表面の薄膜の構造と成長, 防蝕技術 16 (1967) 229.
- 4) G. W. Simmons, D. F. Mitchell and K. R. Lawless: *Surface Sci.*, 8 (1967) 130.
- 5) 恩地勝: 第27回応用物理学学会講演予稿集 17 a-I-3 (1966) 416.
- 6) J. Bénard, F. Gronlund, J. Oudar and M. Duvet: *Z. Electrochem.*, 63 (1959) 799.
- 7) F. W. Young: *Acta Met.*, 8 (1960) 117.
- 8) R. B. Marcus and L. O. Brockway: *Memoires Scientifiques Rev. Metallurg.*, LXII, 15 (1965) 61.
- 9) E. D. Hondros: *ibid.* 57.
- 10) R. K. Hart and J. K. Maurin: *Electron Microscopy*, p. 539. Maruzen, Tokyo (1967).
- 11) L. B. Garmon and K. R. Lawless: *ibid.* p. 541.

(p. 31 へつづく)

が見られるときは、これを境界条件への抵抗と考えると理解できるような気がする。H. P. シェル、一般に Negative Gaussian Curvature の曲面が 20 世紀の建築において曲面構造の主役であることもその内蔵する反発力に起因するのかも知れない。(1968 年 4 月 18 日受理)

文 献

- 1) 坪井善勝：弾性固定版に関する諸論文，建築学会論文集，13, 14, 15号，1939年，17号，1940年
- 2) 坪井善勝：T梁に関する理論的研究，建築学会論文集，21号，1941年，26号，1942年
- 3) 坪井善勝：“□形壁体の曲げ”(Box-framed construction) 建築学会論文集，25号，1942年，九大工学集報，17巻1号
- 4) 坪井善勝：合板の剛性係数の測定，第一陸軍航研，1944
- 5) 坪井善勝：鉄筋コンクリート壁式構造について，建築雑誌昭和27年5月
- 6) 坪井善勝，田治見宏：On the Rocking Vibration of a Structure, Proceedins of the 2nd Japan National Congress for App. Mech., 1952
- 7) 坪井善勝，末永保美，重信恒雄：壁式 R. C. 構造に関する基礎的研究，日本建築学会論文報告集 No. 131, 昭和42年1月
- 8) 坪井善勝，宮崎峻二：ラーメン部材および節点応力の光弾性学的研究，日本建築学会研究報告，昭和26年6月
- 9) 坪井善勝，川股重也，田中尚，松井源吾，矢代秀雄，富井政英，田治見宏：壁式 R. C. 構造の再検討(その1~9)，日本建築学会論文報告集，昭和40年9月
- 10) 坪井善勝：勝耐震壁の応力解析，日本建築学会論文報告集，No. 46, 1953
- 11) 坪井善勝，加藤六美，平加謙一，末永保美，川股重也：壁式プレキャスト鉄筋コンクリート構法に関する研究，日本建築学会論文報告集，昭和41年10月
- 12) W. Flügge: Stress in Shells, 1962, Springer
- 13) E. Trefftz: Ableitung der Schalenbiegungsgleichungen mit dem Castiglianoschen Prinzip, Z. A. M. M., Bd 15 Heft 1/2, 1935
- 14) 坪井善勝：曲面板基礎式の誘導，1949年10月応力大会講演，応用力学4巻23号，1951. 8
- 15) W. Zerna: Beitrag zur allgemeine Schalenbiegetheorie, Ingen. Arch, 1949
- 16) Green and Zerna: Theoretical Elasticity, Oxford 1954
- 17) 坪井善勝，角野：a) 殻構造一般論の幾何学的考察 1955. 8 (日本建築学会関東支部)
b) Variational Principles and Stability Conditions in the Theory of Finite Deformation on an Elastic Body, Proceedings of 7th Japan National Congress for App. Mech., 1957
c) General Bending Theory of Thin Shells Proceeding of 10th Japan National Congress for App. Mech., 1960
- 18) 坪井善勝，末岡慎佑：周辺固定円筒殻のフーリエ解析，日本建築学会論文集，昭和40年9月
- 19) Y. Tsuboi and M. Kawaguchi: Design of a Concrete Shell Roof Structure in the Shape of an Inverted Cylinder, Proc. of the World Conference Shell Structures, 1964
- 20) 坪井善勝：広島児童図書館の構造設計，生産研究15巻7号1943年
- 21) Y. Tsuboi and K. Akino: Design and Construction of R. C. Shell of Nonuniform Thickness Supported on Roller System, Abh. Brücken und Hochbau, Zürich, Bd 15, 1955
- 22) 坪井善勝：偏平球殻理論とその応用，生研報告，14巻1号，昭和39年(1964年3月)
- 23) P. P. Bijlaard: Computation on Stress from Local Loads in Spherical Pressure Vessels or Preessur, Vessel Heads, Weld Research Council Bulletins Series No. 34, 1957
- 24) Y. Tsuboi: Die Stahlrippenkuppel auf dem Messegelände in Tokyo, Der Stahlbau: Wilhelm Ernst Sohne, Heft 10, 1962
- 25) 坪井善勝，秋野，川股，鄭：“コールドホール型原子炉圧力容器の応力解析” 生産研究，12巻6号，昭和35(1960)
- 26) Y. Tsuboi and K. Akino: Theories and Applications of Antisymmetrical Bending State for Spherical Shell and Cylindrical Shell. 生研報告，11巻2号，昭和36(1961)
- 27) Y. Tsuboi and S. Kawamata: An Aproximate Solution for the Antisymmetrical Bending Theory of nonshallow Spherical Shells, 生産報告，11巻3号，昭和36(1961)
- 28) 坪井善勝：曲面構造，丸善，1965
- 29) 坪井善勝，青木：“実験による截断球殻の特性の考察” 建築学会論文集，31号，1955: 33号，1955他
- 30) Y. Tsuboi: Gymnase Municipal De Shimonoseki Japon, L'architecture D'aujourd'hui
- 31) Y. Tsuboi and R. Nasukawa: Hyperbolic Paraboloidal Shell Structure, bulletin of i. a. s. s. n. 28, 1960
- 32) Y. Tsuboi and M. Kawaguchi: Design Problems of a Suspension Roof Structure 生研報告，15巻2号，昭和40年(1965)
- 33) Y. Tsuboi und M. Kawaguchi: Probleme beim Entwurf einer Hängedachkonstruktion anhand des Beispiels der Schwimmhalle für die Olympischen Spiele in Tokyo, Der Stohlbau, Heft Berein, 1966
- 34) Y. Tsuboi and K. Nakata. "Stress analysis of hyperbolic paraboloidal shell supported at four corners", Proceedings of the Symposium of the Highrise and Long-span Structures, Dec. 1967
- 15) M. O'Keeffe and W. J. Moore: *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 3009.
- 16) T. F. Swank and K. R. Lawless: *Advances in X-Ray Analysis* Vol. 10, p. 234. Plenum Press, New York (1967)
- 17) 本間慎一：生産技術研究所報告，15, 3 (1965) 34.
- 18) 本間慎一，米岡俊明：第62回日本金属学会講演概要，p. 56 (1968).

(p. 41 よりつづく)

- 12) K. R. Lawless: *Energetics in Metallurgical Phenomena* Vol. 1 (edited by W. M. Mueller) p. 410. Gordon and Breach, New York, (1965).
- 13) 本間慎一：第61回日本金属学会シンポジウム講演予稿，p. 181 (1967).
- 14) H. Wieder and A. W. Czanderna: *J. Phy. Chem.* 66 (1962) 816.