



# Materia Japan

- ミニ特集「医療材料開発ニーズの現在と未来」
- 液滴エピタキシー

# まてりあ

Vol.53 MTERE2 53 (4) 133~180 (2014)

2014  
**4**

弾性率と内部摩擦(減衰性能)測定装置の総合、専門メーカー

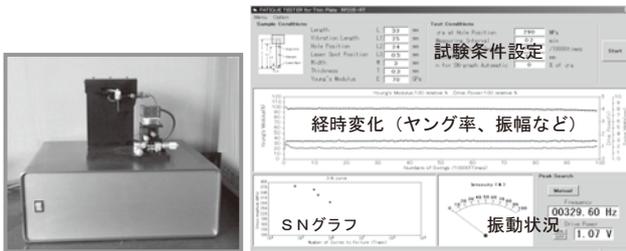
# 日本テクノプラス株式会社

新製品

## 共振式薄板疲労試験装置

弊社の共振技術を応用した薄板の疲労試験装置を開発。  
従来の疲労試験にない次のような特徴があります。

- 破壊前の疲労経過をヤング率変化で把握が可能
- 2000万回でも2日以内と短期間試験が可能  
500cycle/sec程度と適正な繰り返し速度
- 発熱が非常に少ないので被験材の物性変化がない
- 静音で小型、軽量なので事務所でも試験可能
- マイコン内蔵でパソコンにS/Nグラフも即表示
- 試験試料作成が容易(短冊状)
- 疲労個所を特定可能→破壊前の組織観察が可能
- 付加機能、仕様変更など細かな対応も可能



## 多様な弾性率測定、内部摩擦測定装置

**高温弾性率、内部摩擦測定装置 EG シリーズ**  
高温での群を抜く測定の容易さ。(左下写真)

**高精度自由共振式弾性率、内部摩擦測定装置 J シリーズ**  
なんといっても高精度。

**インパクト式ヤング率、減衰率測定装置 IE シリーズ**  
現場での品質管理や大型試料のヤング率などの簡易測定。

**薄板、細線用弾性率、内部摩擦測定装置 T シリーズ**

**縦共振式ヤング率測定装置 VE シリーズ**  
横共振測定が困難な場合に活用

**弾性定数、弾性率測定装置 CC シリーズ**  
弾性率(E, G,  $\nu$ )だけでなく弾性定数(Cij)も測定。  
典型的な異方性試料の単結晶。多結晶 Cij も測定(CC2型)  
解析ソフトも単独販売。

**メカニカルスペクトロメーター MS シリーズ**  
強制振動式内部摩擦測定装置。低周波の周波数依存性測定。

**電磁超音波共鳴装置 (EMAR) EM シリーズ**

**高粘度物質絶対粘度測定装置 HV シリーズ**  
低粘度測定装置の外挿値では心配。標準試料作成に力を発揮。

連絡先 大阪市淀川区木川東 3-5-21 第3丸善ビル (新大阪付近)  
電話 = 06-6390-5993 E-mail = ntp@nihon-tp.com  
URL = <http://www.nihon-tp.com>



ハガネのスペシャリスト、という名の会社。  大同特殊鋼

◎ 会告原稿締切：毎月1日



翌月号(1日発行)掲載です。

- 支部行事：[shibu@jim.or.jp](mailto:shibu@jim.or.jp)
- 本会記事：[stevent@jim.or.jp](mailto:stevent@jim.or.jp)
- 掲示板：[materia@jim.or.jp](mailto:materia@jim.or.jp)

## ミニ特集「医療材料開発ニーズの現在と未来」

企画にあたって

仲井正昭 小泉雄一郎 上田正人 三浦永理 大津直史 廣本祥子 石本卓也 上田恭介	133
脊椎外科における材料のニーズの現在と未来 長谷川和宏	134
関節外科における材料のニーズの現在と未来 坂井孝司	139
歯科医療における金属材料のニーズの現在と未来 澤瀬 隆 平 曜輔	143
循環器科における材料のニーズの現在と未来 鈴木孝英	148
免疫学的解析に基づく新たな医療材料開発へのアプローチ 川野光子 武田裕利 中村 生 小笠原康悦	153

解説	液滴エピタキシー 小口信行	157
----	---------------	-----

半導体量子ナノ構造の自己形成手法である液滴エピタキシーに関し、その着想と展開を、材料研究におけるセレンディビティという観点から解説する。

新進気鋭	固体高分子形燃料電池模擬環境における白金の溶解機構 菅原 優	165
------	--------------------------------	-----

はばたく	NEMS 材料の信頼性向上を目指して 藤井達也	170
------	-------------------------	-----

本会記事	会告	171	材料系学協会情報コーナー	177
	共催行事	174	新入会員	177
	掲示板	174	書評	177
	会誌・欧文誌4号目次	176	行事カレンダー	178
	次号予告	177	会報編集委員	180

会誌・欧文誌の投稿規定・投稿の手引・執筆要領、入会申込書、刊行案内はホームページを参照下さい。  
<http://jim.or.jp/>

表紙デザイン：北野 玲  
複写をご希望の方へ

本会は、本誌掲載著作物の複写に関する権利を一般社団法人学術著作権協会に委託しております。本誌に掲載された著作物の複写をご希望の方は、(一社)学術著作権協会より許諾を受けて下さい。但し、企業等法人による社内利用目的の複写については、当該企業等法人が社団法人日本複写権センター((一社)学術著作権協会が社内利用目的の複写に関する権利を再委託している団体)と包括複写許諾契約を締結している場合にあつては、その必要はありません。(社外頒布目的の複写については、許諾が必要です。)

権利委託先 一般社団法人学術著作権協会  
〒107-0052 東京都港区赤坂9-6-41 乃木坂ビル3F  
FAX 03-3475-5619 E-mail: [info@jaacc.jp](mailto:info@jaacc.jp) <http://www.jaacc.jp/>  
複写以外の許諾(著作物の引用、転載、翻訳等)に関しては、直接本会へご連絡下さい。

# 遊星型ボールミル “PREMIUM LINE” モデル P-7 **新型**



容器がセットされる様子。

## 特色

1. 従来弊社P-7と比べて250%の粉碎エネルギーUP。  
自転公転比：1：-2. Max 1,100/2200rpm  
粉碎エネルギー：Max 94G(現状P-7：46.08G)
2. 容器は本体内に。  
外部に飛び出す危険は無し。
3. 搭載容器も20, 45, 80ml  
の3種類。  
材質は従来どおり多様。  
雰囲気制御容器も  
各種用意。



## 従来型ボールミル “CLASSIC LINE”

premium lineと並んで従来どおりの  
遊星型ボールミルトリオも併せて  
ご提供いたします。



フリッチュ社が開発した  
遊星型シリーズの  
パイオニア機種。



▲P-5/4

世界で初めて容器ひとつで  
遊星運動に成功した  
昨年度のベストセラー機種



▲P-6

少量試料を対象にした  
パワフルな機種



▲P-7

## 全機種共通の特長

- 雰囲気制御容器以外の通常容器、ボールの材質は、ステンレス、クロム、タンガステンカーバイド、メノー、アルミナ、ジルコニア、窒素ケイ素、プラスチックポリアミドの8種類。
- 乾式、湿式の両粉碎も可能。
- ISO9001、CE、TÜVの国際安全基準をクリアー

## フリッチュジャパン株式会社

本社 〒231-0023 横浜市中区山下町252  
大阪営業所 〒532-0011 大阪市淀川区西中島7-12-5

info@fritsch.co.jp <http://www.fritsch.co.jp>

Tel (045)641-8550 Fax (045)641-8364  
Tel (06)6390-0520 Fax (06)6390-0521

創業1921年

# ALLOYS & METALS

品名	純度	形状	品名	純度	形状	品名	純度	形状
<b>純 金 属</b>			<b>高純度金属</b>			<b>フェロアロイ</b>		
高純度アルミニウム	99.99%	約1kgインゴット	アルミニウム	99.999%	粒状100g入	フェロモリブデン	Mo 60%	塊 状
アルミニウム	99.7%	〃	アルミニウム	〃	約100g塊	フェロニオブ	Nb 60%	〃
アルミニウム粒	99.99%	粒状1kg入	銀	99.999%	粒 状	フェロバナジウム	V 80%	〃
アルミニウム粉	99.7%	粉 末	ビスマス	99.9999%	粒状100g入	フェロボロン	B 20%	〃
銀	99.99%	粒 状	ビスマス	〃	約100g塊	カルシウムシリコン	Ca30%Si60%	小塊状
ボロンクリスタル	99.4%	小塊状	高純度クロム(4N5)	99.995%	薄片状	<b>中間合金</b>		
ボロンアモルファス	95~97%	粉 末	無 酸 素 銅	99.99%	10×10×1mm	磷	P >14.5%	粒 状
ビスマス	99.99%	針 状	鉄 (マイロンSHP)	99.99%	25×25×2mm	シリコン銅	Si 15%	約1kgインゴット
コバルト	99.3%	粒 状	ガリウム	99.9999%	粒状25g入	マンガン銅	Mn 25%	〃
電解コバルト(FB)	99.9%	約25×25×10mm	ゲルマニウム	99.999%	約50g塊	マグネシウム銅	Mg 50%	〃
金属クロム	99%	塊 状	インジウム	99.999%	粒状100g入	クロム銅	Cr 10%	〃
電解クロム	99%	薄片状	インジウム	〃	約100g塊	テタルル銅	Te 50%	〃
クロム粉	99%	粉末500g入	インジウム	〃	約100g塊	コバルト銅	Co 10%	〃
電気銅	99.99%	約25×50×10mm	マンガン	99.999%	薄片状	ニッケル銅	Ni 30%	〃
銅	99%	粉末500g入	錫	99.999%	粒状100g入	鉄	Fe 10%	〃
電解鉄(アトミロンMP)	99.9%	小片状	アンチモン	99.9999%	約100g塊	チタン銅	Ti 50%	〃
電解鉄(アトミロンFP)	〃	〃	アンチモン	〃	約100g塊	ボロン銅	B 2%	粒 状
電解鉄(アトミロンXL)	〃	〃	テタルル	99.9999%	粒状100g入	アルミ銅	Cu 40%	約5kgインゴット
電解鉄粉	99%	粉末1kg入	亜鉛	99.99%	約100g塊	アルミマグネシウム	Mg 20%	〃
ハフニウム	99%	スポンジ塊	鉛	〃	約100g塊	アルミマンガン	Mn 10%	〃
インジウム	99.99%	塊 状	鉛	〃	約100g塊	アルミニッケル	Ni 20%	〃
マグネシウム	99.9%	約200g塊	鉛	99.9999%	粒状100g入	アルミクロム	Cr 5%	〃
電解マンガン	99.9%	薄片状	鉛	〃	約100g塊	アルミチタン	Ti 5%	〃
モリブデン粉	99.9%	粉末	鉛	〃	約100g塊	アルミシリコン	Si 25%	〃
モリブデンスクラブ	99%	板 状	チ	99.9%	5φ×150mm	アルミコバルト	Co 5%	〃
ニオブグラニュー	99.9%	小塊	タ	〃	〃	アルミモリブデン	Mo 5%	〃
ニオブ粉	〃	粉 末	<b>レアアースメタル</b>			アルミタングステン	W 2.5%	〃
電気ニッケル	99.99%	25×25×10mm	イットリウム	99.9%	塊状、削状、粉状	アルミバリウム	Be 2.5%	約50gインゴット
ニッケルベレット	99.97%	球 状	ランタン	〃	〃	アルミ鉄	Fe 50%	塊 状
ニッケル粉	99.8%	粉末1kg入	セリウム	〃	〃	アルミジルコニウム	Zr 5%	約5kgインゴット
レニウム粉	99.99%	粉 末	セラセオジウム	〃	〃	アルミボロン	B 4%	約200gインゴット
ルテニウム粉	99.9%	〃	ネオジウム	〃	〃	アルミバナジウム	V 50%	小塊状
アンチモン	99.9%	塊 状	サマリウム	〃	〃	アルミストロンチウム	Sr 10%	約100gインゴット
金属シリコン	99%	〃	イッテルビウム	〃	〃	アルミカルシウム	Ca 10%	約2.5kgインゴット
錫	99.99%	約1kgインゴット	テルビウム	〃	〃	ニッケルボロン	B 15%	塊 状
粒	〃	粒 状	ジスプロシウム	〃	〃	ニッケルニオブ	Nb 60%	〃
タンタル塊	99.9%	小塊状	ホルミウム	〃	〃	ニッケルマグネシウム	Mg 50%	約1.5kgインゴット
タンタル粉	〃	粉 状	エルビウム	〃	〃	コバルトボロン	B 15%	塊 状
テタルル	99.99%	小球状	ガドリニウム	〃	〃	磷	P 5%	インゴット
スポンジチタン	99.7%	スポンジ塊	ユーロピウム	〃	〃	<b>Uアロイ(低融点合金)</b>		
チタン粉	99%	粉末500g入	ツリウム	〃	〃	Uアロイ 47	融点47±2°C	約500gインゴット
バナジウム板	JIS 1種	250×250×1mm	ルテチウム	〃	〃	Uアロイ 60	60±2°C	〃
バナジウム塊	99.7%	小塊状	ミッシュメタル	TRE > 97%	5.4φ×6mm 1kg入	Uアロイ 70	70±2°C	〃
バナジウム粉	〃	粉 末				Uアロイ 78.8	78.8±2°C	〃
タングステン粉	99.9%	〃				Uアロイ 91.5	91.5±2°C	〃
タングステンスクラブ	99%	板 状				Uアロイ 95	95±2°C	〃
亜鉛	99.99%	約2kgインゴット				Uアロイ 100	100±2°C	〃
亜鉛粒	〃	粒 状				Uアロイ 124	124±2°C	〃
ジルコニウム	99.6%	スポンジ塊				Uアロイ 150A	150±2°C	〃

お問い合わせは、必ず下記事項をご記入の上、FAXしてください。

「社名」または「大学名」、および「所属と名前」、個人の方は「名前」  
「郵便番号・住所・電話・FAX」・「商品名・純度・形状・希望数量」

FAX (03)  
**3294-9336**

株式会社 **平野清左衛門商店**  
〒101-0047 東京都千代田区内神田1丁目5番2号 TEL(03)3292-0811

- 土曜・日曜・祭日休業
- 手形取引はいたしません
- 輸出はせず国内取引のみ

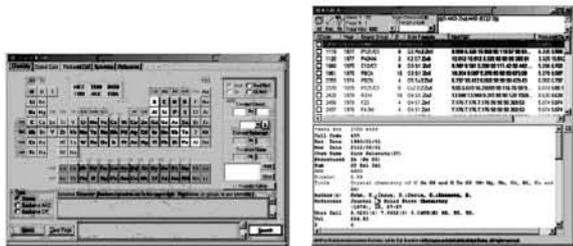
# 科研費関連機器・製品申請ガイド

〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

## 無機結晶構造データベース ICSD

FIZ-K/NIST作成の無機化合物の結晶構造データベース。リガク社PDXLを含む他社製品とのリンクがあり、誘電体、超伝導体、セラミックスを始めとする材料開発に幅広く活用。検索結果は、3D表示、CIF出力可。原子間距離、角度、粉末回折パターンの計算ソフト付。特徴として、ICDDのPDF番号からの検索も可能。収録件数は16万件以上。

年間定額：大学、政府機関割引あり



### 化学情報協会 科学データ情報室

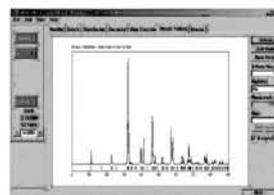
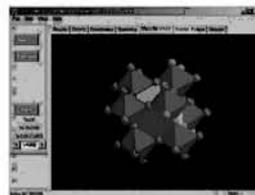
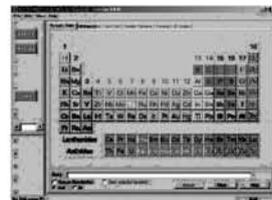
〒113-0021 東京都文京区本駒込6-25-4 中居ビル  
TEL 03-5978-3622 FAX 03-5978-3600  
<http://www.jaici.or.jp> e-mail: crystal@jaici.or.jp

〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

## 金属結晶構造データベース CRYSTMET

Toth Information Systems社作成の金属、合金、金属間化合物の結晶構造データベース。合金ベースの触媒、金属、セラミックス皮膜など、先端材料の研究開発で活用。検索結果は、3D表示、CIF出力可。年2回データが更新され、Windows PC上で使用可。収録件数は15万件以上。特徴として粉末回折ピークから検索可能。

年間定額：大学割引あり



### 化学情報協会 科学データ情報室

〒113-0021 東京都文京区本駒込6-25-4 中居ビル  
TEL 03-5978-3622 FAX 03-5978-3600  
<http://www.jaici.or.jp> e-mail: crystal@jaici.or.jp

〈機能材料実験設備〉

## 集光照射式赤外線真空炉 (IVF298W)

価格：お問い合わせください

真空チャンバー内試料に赤外線を照射・昇温

- 【特長】 ●小試料を高真空中で高速クリーン加熱  
●真空・高温加熱中試料の観察ができる  
●真空度 $5 \times 10^{-4}$ Pa、到達温度1500°C

- 【用途】 ●Si、金属材料等の熱処理



### 株式会社 サーマ理工

〒181-0013 東京都三鷹市下連雀8-7-3 三鷹ハイテクセンター  
TEL 0422-76-2511 FAX 0422-76-2514  
<http://www.kagaku.com/thermo/>

〈機能材料実験設備〉

## 赤外線導入加熱装置

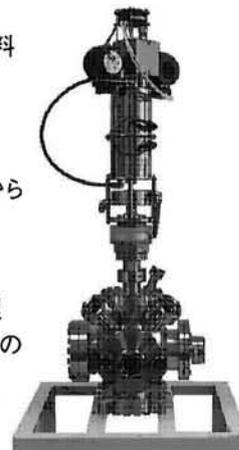
(GVL298, GVH298)

価格：  
お問い合わせください

大気側から真空中、酸素混合雰囲気中試料に近赤外線を照射、高速昇温

- 【特長】 ●周りを加熱せずに試料のみを加熱  
●お手持ちの装置に取付可能  
●クリーン加熱、熱源から汚染ガスの発生なし

- 【用途】 ●Si、SiC、結晶の  
清浄雰囲気中熱処理  
●酸素混合雰囲気中での  
結晶薄膜作成



### 株式会社 サーマ理工

〒181-0013 東京都三鷹市下連雀8-7-3 三鷹ハイテクセンター  
TEL 0422-76-2511 FAX 0422-76-2514  
<http://www.kagaku.com/thermo/>

〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

## ガラス物性データベース SciGlass 7.7

Class #	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Li <sub>2</sub> O	ZnO	Other
14879	48.12	4.18	...	2.97	84	159	440	46	...	...
14882	67.86	6.25	...	2.97	119	189	458	46	...	...
14883	67.71	4.37	...	2.98	175	193	462	57	...	...
14885	48.02	4.14	...	2.98	166	192	461	50	...	...
14887	48.16	3.40	...	2.98	167	195	470	50	...	...

Value	Unit
1.998	P
Composition	
SiO <sub>2</sub>	29.68
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.74
Li <sub>2</sub> O	5.82
BeO	20.94
CaO	3.10
TiO <sub>2</sub>	16.83
ZrO <sub>2</sub>	3.40

- ガラス  
230,000件の酸化ガラス、14,000件のハロゲン化ガラス、28,000件のカルコゲナイドガラスなど計約360,000件のガラス
- 物性  
1,000,000件以上の実測値と合成法、測定法の情報
- 物性推測計算  
100通り以上の推算法で16種類の物性を推測。実測値との比較プロット。
- 最適ガラスの検索
- 光学スペクトルデータ(UV、NIR)

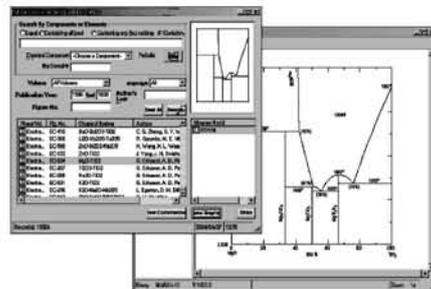
定価(税別)  
¥700,000(一般)  
¥400,000(教育)

### 株式会社 デジタルデータマネジメント

〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町1-11-8 紅萌ビル  
TEL 03-5641-1771 FAX 03-5641-1772  
<http://www.ddmcorp.com>

〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

## 23,000件のセラミックス状態図データベース ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams, Version 3.4



定価(税別)  
¥160,000  
(シングルユーザー)

(American Ceramic Society)

#### 検索条件

- 成分系、元素記号
- 著者、出典誌名、出版年
- 状態図番号

#### データ表示

- ◆モル百分率 ↔ 重量百分率
- ◆Lever rule計算
- ◆ズームアップ/ズームダウン
- ◆状態図をBMPまたはWMFとして保存

#### データソース

- Phase Diagrams for Ceramists (Volumes I-XIV, Annual Volumes '91, '92 and '93, High Tc Superconductor monographs (two), Phase Diagrams for Zirconium + Zirconia Systems and Phase Diagrams for Electronic Ceramics I)

### 株式会社 デジタルデータマネジメント

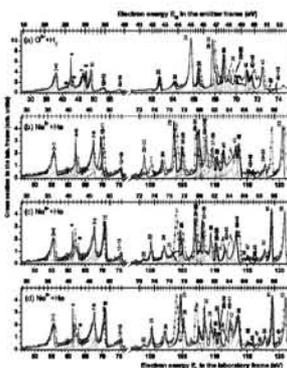
〒103-0025 東京都中央区日本橋茅場町1-11-8 紅萌ビル  
TEL 03-5641-1771 FAX 03-5641-1772  
<http://www.ddmcorp.com>

〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

## データ解析・グラフ作成ソフト 「OriginPro9.1」

価格(税別) : 115,000円  
(アカデミック版)

Originは、2D・3D・等高線・統計グラフ等、約100種類のグラフがボタン操作で簡単に作図できます。高度な分析として、フィット、回帰計算、信号処理、スペクトル分析機能があります。計測器との連携や、データ処理の自動化もでき、大量のデータのグラフ化、データ処理等の業務効率化にお役立ていただけます。



#### 仕様

Originは、「ハイクオリティなグラフ」、「C言語」、「NAG数値演算ライブラリ」を1つのパッケージで提供し、グラフ作図、高度な分析を可能にしたソフトウェアです。

### 株式会社ライトストーン 営業部

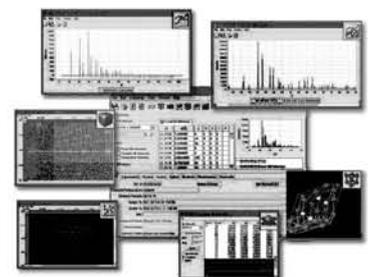
〒130-0026 東京都墨田区両国4-30-8 両国Y・Aビル6階  
TEL 03-5600-7201 FAX 03-5600-6671  
<http://www.lightstone.co.jp/origin> e-mail: sales@lightstone.co.jp

〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

## X線回折のためのデータベース ICDD PDF-4 2013

価格(税別) : 850,000円  
(アカデミック版)

ICDD、MPDS、NIST、FIZの粉末X線回折データが統合されたもので、回折データ、物理特性、結晶データ、文献情報などを総合的に提供します。世界最大の粉末回折データベースです。



#### 仕様

Powder Diffraction File (PDF)は、特徴的な格子面間隔、相対強度、関連する物理的・結晶学的特性を示した、単相の粉末X線回折パターンのデータ集になります。

### 株式会社ライトストーン 営業部

〒130-0026 東京都墨田区両国4-30-8 両国Y・Aビル6階  
TEL 03-5600-7201 FAX 03-5600-6671  
<http://www.lightstone.co.jp/icdd> e-mail: sales@lightstone.co.jp

# 科研費関連機器・製品申請ガイド

〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

## SpringerMaterials オンラインデータベース

価格：  
お問い合わせください

シュプリング・マテリアルズは、世界最大の物理・化学・工学分野のファクトデータベースです。厳しい評価を経て選択された、物性データ、熱データ、状態図や化学物質安全性情報など、材料や化合物に関する信頼性の高いデータを体系的かつ包括的に提供しています。オンラインで検索ワードを入力すれば、必要とする情報にダイレクトに到達でき、文献の購入や図書館で調査する手間が省け、研究効率の向上に貢献します。



springermaterials.com 製品紹介springer.jp/database

**シュプリング・ジャパン株式会社 マーケティング部**  
〒101-0065 東京都千代田区西神田3-8-1 千代田ファーストビル東館  
TEL 03-6831-7013 FAX 03-6831-7006  
http://www.springer.jp e-mail: market@springer.jp

## ■次回予定

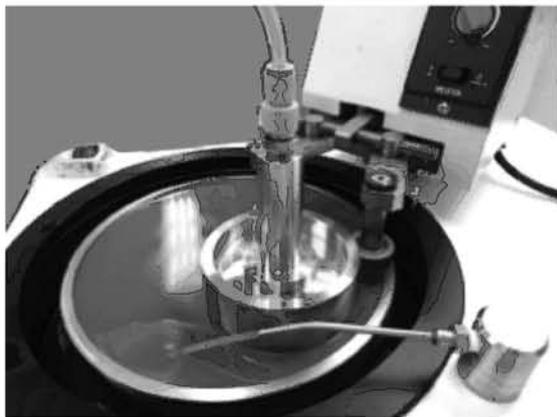
本年9月号には2015年度科学研究費補助金選定のための製品ガイドを掲載予定にしております。

## 2015年度 科研費選定関連 製品ガイド

企画・製作 **株式会社 明報社**

〒104-0061 東京都中央区銀座7丁目12番4号(友野本社ビル)  
TEL 03(3546)1337(代) FAX 03(3546)6306  
URL <http://www.meihosha.co.jp>  
E-mail: goto@meihosha.co.jp 担当/後藤

- 各種の研究試料に応じた特殊治具作製にも対応いたします。
- 試料の切断から埋め込み、研磨までを総合的に提案いたします。
- これまでの試料作製の実績から、最適な試料作製レシピを提案いたします。

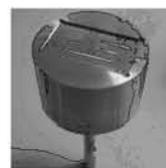


お客様の声を形にした真空吸着研磨

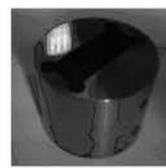
### 特殊治具例



真空吸着研磨用ホルダー



薄片試料研磨用ホルダー



溝加工入りホルダー

IM-P2&SP-L1  
(樹脂埋め込み試料用研磨装置)



**アイエムティー株式会社** <http://www.e-imt.co.jp>

本社：〒649-1528 和歌山県日高郡印南町西ノ地1333 TEL.0738-43-0333 FAX.0738-43-0485

●お問合せ先

大阪支店 営業部：大阪市中央区南船場4-6-22心斎橋MSビル602号

東京営業所 営業部：東京都千代田区外神田5-1-5末広JFビル9階

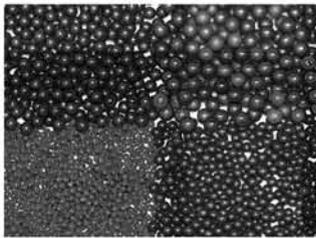
TEL.06-6258-4555 FAX.06-6258-4556

TEL.03-6803-2270 FAX.03-3835-3324

お問合せメールアドレス：info@e-imt.co.jp

## 特小窒化珪素ボール＋各種粉碎ボール

特小の窒化珪素ボール φ2、φ3、φ4、φ5mmを新発売!!



硬度約1,600HV\*以上を達成した窒化珪素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 92~93%)製ボールです。

以前よりご要望が多かった特小のφ2、φ3、φ4、φ5mmのサイズを新発売致しました。

※JIS R 1610 に準ずる硬度測定による。

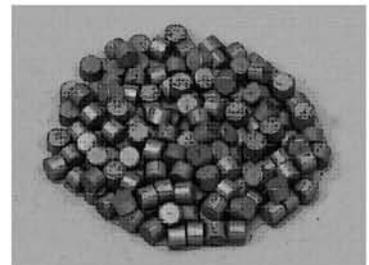
## 炭化ホウ素粒 (B<sub>4</sub>C、円柱形)

ダイヤモンド、窒化ホウ素に次ぐ硬度を持つ、炭化ホウ素の粉碎用粒状媒体です。

粒の形状は短い円柱状で、サイズは、約φ7mm×5.5mmです。

硬度：Hv 2769

炭化ホウ素の他にも、鉄芯の入ったテフロン、ナイロン、ポリウレタン、ポリエチレンなどの樹脂製ボールがあります。その他、メノー、タングステンカーバイド、クローム鋼、ステンレス(SUS304)、高純度アルミナ、ジルコニア、炭化珪素、石英などの各種材質が揃っていますので、目的に応じた材質とサイズをお選び下さい。



※粉碎機のレンタルもあります



株式会社 伊藤製作所

〒103-0022 東京都中央区日本橋4-6-7 TEL:03-3270-9901 FAX:03-3270-9906  
www.itoh-mill.com/ E-mail:itousei@wonder.ocn.ne.jp

# Goodfellow

www.goodfellow-japan.jp

## 研究開発向け材料サプライヤー

グッドフェロー日本代表事務所

〒105-0003 東京都港区西新橋2-7-4 CJビル7F

Tel: 03-5579-9285 Fax: 03-5579-9291

info-jp@goodfellow.com

【代理店一覧】

(株)ニューメタルスエンドケミカルスコーポレーション

www.newmetals.co.jp Tel: 03-3231-8600

仁木工芸(株)

www.nikiglass.co.jp Tel: 03-3456-4700

和光純薬工業(株)

www.wako-chem.co.jp Tel: 0120-052-099

(株)ジャパンメタルサービス

www.jpnm-s.co.jp Tel: 048-920-3200

ON-LINE CATALOGUE



8万点取扱い



小ロット



即配記録



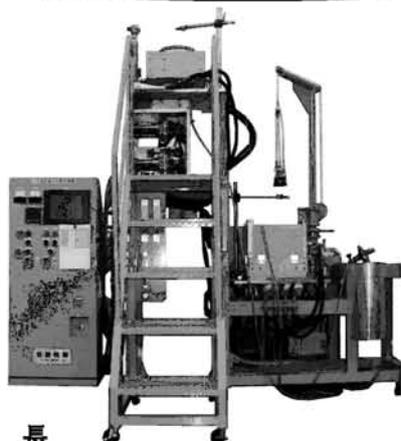
カスタムオーダー

# 科研費関連機器・製品申請ガイド

## 小型連続鑄造装置

NEA-CL10型

高周波溶解方式 鉄系10kg



実験試料作製 & 少量生産に最適!

### ■特長

- ① 偏析の少ない材料が任意の形状(板材・棒材等)で引出可能!
- ② 設置場所に合わせて縦型・横型選択可能!
- ③ タッチパネルでのロギング機能標準装備!

## 少量溶解ガスアトマイズ装置

NEV-SGP01型

高周波溶解方式 鉄系5~10g



鉄系5~10gでの試料作製が可能です!!

### ■特長

- ① 従来難しかった少量(5~10g)の粉末作製が可能!
- ② 小型化実現により、省スペースを実現!
- ③ ノズルを変更する事により、様々な材料でのアトマイズが可能!

### ■基本仕様

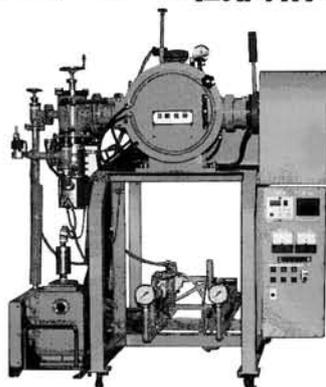
加熱能力 最大1600℃  
(但しルツボ性能によります)  
到達真空度 13.3Pa  
設置スペース W850×D700×H1400

## 小型真空溶解装置

NEV-MO4C型

高周波溶解方式 鉄系400g

- 手軽で溶解操作が簡単!!
- 小型で設置スペースが小さい!!
- 高機能であるが低価格!!



三拍子揃った高機能装置!!

## 超小型真空アーク溶解装置

NEV-AD03型

小型傾角鑄造装置

NEV-AD03TC型



超小型

高機能

省スペース

超小型真空アーク溶解装置(傾角鑄造オプション付)

### ■特長 超小型アーク溶解装置

- ① 非常に小型で操作性が抜群に良い!
- ② 水冷ハースはセットしたまま清掃が可能!

### 小型傾角鑄造装置

- ① 傾角鑄造法(特許)にてアーク溶解鑄造が可能!
- ② 弊社製アーク溶解装置からの改造が可能!

## 営業品目

### 新素材開発装置部門

非晶質金属作製装置  
真空アーク溶解装置  
メカニカルアロイング装置  
各種粉末作製装置  
真空ホットプレス装置  
高周波電源各種

### 各種単結晶作製装置部門

酸化物単結晶引上装置  
SiC単結晶成長装置  
SiCアニール装置  
少量ガスアトマイズ装置  
F Z 装置  
トリアーク式単結晶引上装置

### 電子ビーム装置部門

蒸着用電子ビーム源 (5kW)  
蒸着用電子ビーム源 (10kW)  
蒸着用電子ビーム電源 (5kW)  
蒸着用電子ビーム電源 (10kW)  
蒸着用電子ビーム電源 (20kW)  
※各種実験対応致します。

# 技 日新技研株式会社

〒358-0032 埼玉県入間市狭山ヶ原碑の前384 TEL.04(2935)1411(代) FAX.04(2935)1390

<http://www.nissin-giken.co.jp>



# 脊椎外科における材料のニーズの 現在と未来

長谷川 和 宏\*

## 1. はじめに

生体材料(インプラント)を用いた脊椎手術は、1950年代に米国の Harrington が脊柱変形に対する矯正固定術を実施したのを契機として世界に広まった<sup>(1)</sup>。インプラントが実用化される以前の黎明期においては、脊椎固定術は、もっぱら骨移植と体幹ギプスなどの外固定のみによって骨癒合をめざす方法であり、術後長期の臥床を余儀なくされ、歩行開始後も厳重に外固定を継続する必要があった。近年開発された各種のインプラントによって、早期の離床と日常生活への復帰が可能になり、患者への恩恵は計り知れない。

本稿では、脊椎の機能解剖と現在行われているインプラントを用いた脊柱再建術を概説し、将来のニーズを考えてみたい。

## 2. 脊柱の機能解剖

脊椎には体幹の支持性、運動性を維持しながら内部の神経組織を保護する機能がある。椎骨(椎体+椎弓)は、前方の椎間板、後方の椎間関節、および頭尾側方向に縦走する靭帯群によって連結され、脊柱を形成する(図1)。その内部の脊柱管には脊髄および馬尾が存在し、脊柱管内で分岐した神経根は椎骨間の隙間から脊柱管外へ出て末梢へ送られる。脊柱は、椎体間の関節(椎間板および椎間関節)でその可動性を生

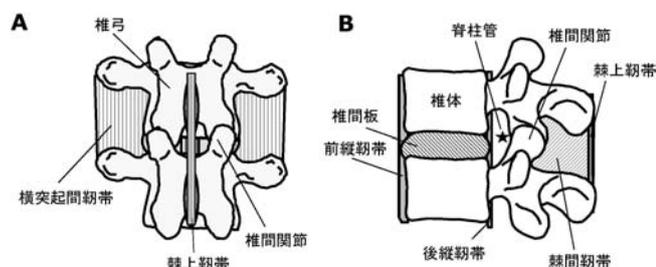


図1 正常脊椎の機能的脊柱単位シエマ。  
A. 後方, B. 左側面。



図2 正常脊柱左側面図。

むが、脊柱管の横断面積はほぼ一定に保たれ、内包する神経組織は保護される。

生体力学的観点から見ると、脊柱は椎弓と椎体の連結部(椎弓根)を境界として前方(腹側)要素と後方(背側)要素に分けられる(図1B)。前方要素の椎間板は、主に軸圧に抗して体重を支える。例えば腰椎の場合、体幹の荷重は、前方要素(主に椎間板)で約80%、後方要素(主に椎間関節)で約20%が支えられる<sup>(2)</sup>。背筋群の収縮力は椎弓根を通して前方要素に伝達される。後方要素の関節である椎間関節は、脊柱安定性、とくに回旋において重要な役割を担う。脊柱では、頸椎、胸椎、腰椎、それぞれのレベルにおいて基本的構造は同じであるものの、椎骨の大きさや同一椎骨内での各構成要素の相対的大きさに違いがある。これは各レベルでの荷重や運動状態の差異によるものと考えられる(図2)。健常者では、視覚や聴覚の情報を脳で総合し、神経・筋活動を総動員して、無意識のうちに最小の筋肉活動エネルギー消費でこの複雑な形状をもつ脊柱バランスを維持している<sup>(3)(4)</sup>。

\* 新潟脊椎外科センター；センター長(〒950-0165 新潟市江南区西町 2-5-22)

Present and Future Requirments for Materials in Spine Surgery; Kazuhiro Hasegawa(Niigata Spine Surgery Center, Niigata)

Keywords: spine surgery, implant, reconstruction, pedicle screw system, intervertebral cage, fusion, functional anatomy

2013年12月2日受理[doi:10.2320/materia.53.134]

### 3. 脊椎手術の概要

現在行われている脊椎手術は下記のように大別される。

- (1) 椎間板ヘルニアや脊柱管狭窄症に代表される神経圧迫病変に対しては、圧迫の原因となる組織を切除する<sup>(5)</sup>。
- (2) 関節機能の破綻が原因で痛みなどの症状を起こしている場合には、関節を固定(関節固定術)、可動性を残して補強(制動術)<sup>(6)-(8)</sup>、あるいは、関節をインプラントで置換する(人工椎間板)
- (3) 脊柱側弯症に代表される変形に対しては、様々なインプラントを駆使して、正常の脊椎配列(アライメント)に近づけて固定する(脊柱矯正固定術)<sup>(9)(10)</sup>。
- (4) 脊椎腫瘍のような破壊性病変に対しては、病巣を切除し、その欠損部をインプラントで補填し、残存する正常骨に固定する<sup>(11)</sup>。

通常、脊椎手術の第一の目的は神経の除圧である。除圧操作には多かれ少なかれ脊柱構成要素の切除を伴う。その切除範囲が大きいほど脊柱の安定性は損なわれる<sup>(12)</sup>。インプラントを用いた脊柱再建術の目的は、このような除圧操作で生じた解剖学的破綻を即時に安定化し、術後早期の荷重や日常生活動作に十分耐えられるようにすることである。各種のインプラントが開発され、現在では、後頭および頸部<sup>(13)</sup>から仙骨に至るまで、あらゆる部位での再建が可能である。脊柱が強固に再安定化されれば手術後の装具も簡略化でき、早期の離床とともに退院後の日常生活や職場への復帰が容易となる。脊柱再建術の技術的進歩によって、手術適応は大きく拡大した。とくに高齢者脊柱変形に対する矯正固定術<sup>(9)(10)</sup>や脊椎悪性腫瘍における腫瘍椎体の全切除再建術<sup>(11)</sup>ができるようになったことは脊椎手術に大きな変革をもたらしたと言える。

脊椎における病巣切除術は、脊椎構成要素のあらゆる部位に行われるが、その進入経路は前方と後方に大別される。従って、再建術も大きく前方法と後方法に分けられるが、場合によっては、両者を同時に行うこともある。前方からの脊柱再建術は、主病巣が脊柱の前方要素に存在する場合に適応となる。椎間板に病変が局限している場合には、罹患椎間板レベルを切除して、椎間ケージなどで椎間固定を行う。椎体腫瘍では病変部を切除し、この切除部分を補填する。

再建術を行う場合には各部位の機能解剖と生体力学的作用を考慮した適切なインプラントと固定手技が必要となる<sup>(14)</sup>。

### 4. 代表的な脊椎手術の実際

#### (1) 胸腰椎後方手術

骨折などで破綻した脊柱を、後方からインプラントおよび骨移植を行って再建する方法である。必要に応じて、神経除圧操作を行う。脊柱再建の目的は、脊椎配列を正常に近づけて骨癒合を得ることである。インプラントは、矯正した脊椎配列を維持するための補助であり、最終的にはインプラント周囲を新生骨が取り囲んで連結することにより骨癒合が得られる。

#### 症例：64才女性 骨粗鬆症性第12胸椎偽関節

尻もちをついてから背部痛が持続。徐々に腰曲りが強くなり、歩行困難となって受診。胸腰椎移行部に圧迫骨折と後弯を認め、骨粗鬆症性第12胸椎偽関節(本来骨である骨折部が関節のように動く状態になっている癒合不全)<sup>(15)</sup>の診断で、脊柱矯正固定術を施行(図3A, B, C)。術後3年、腰曲りや背部痛はなく、日常生活を不自由なく送っている(図3D, E, F)。

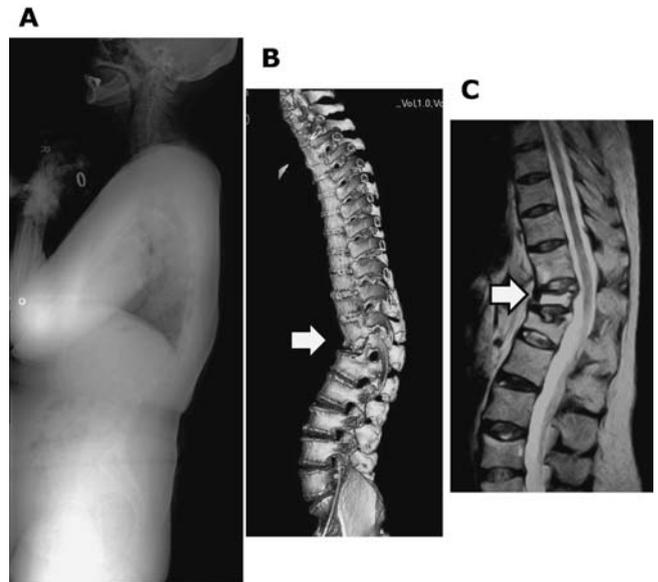


図3-1 骨粗鬆症性第12胸椎偽関節。立位側面 X 線(A)および CT 再構築画像(B)にて、胸腰椎移行部に圧迫骨折と後弯を認める。MRI T2 強調矢状断像(C)では、同部が圧潰し、偽関節となっている。

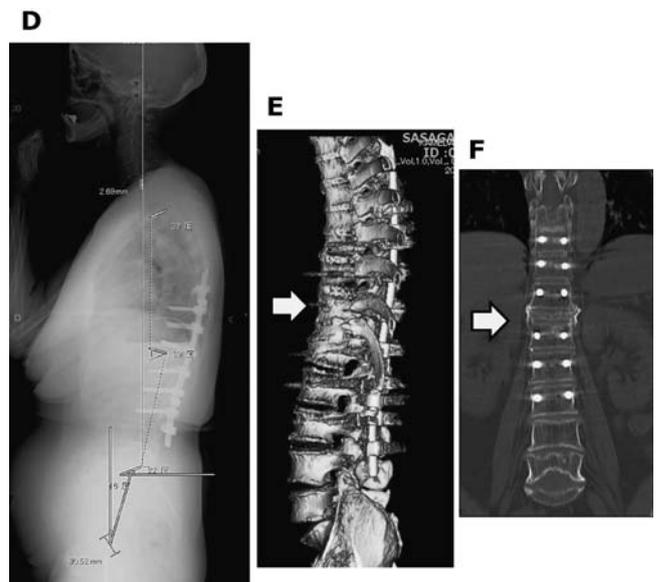


図3-2 脊柱矯正・固定術を施行し、術後3年。腰曲りや背部痛はなく、日常生活を不自由なく送っている(D)。CT 再構築画像(E, F)にて、偽関節部は骨癒合し(矢印)、インプラントは折損なく脊椎の一部となっている。

## (2) 腰椎前方椎体間固定術

腰椎・腰仙椎部は、体幹の大部分の荷重を受け、かつ可動域が大きく、繰り返しのストレスを受け続けるため、腰椎椎間板ヘルニアや腰部脊柱管狭窄症などの変性疾患の好発部位である。前方手術の適応は、腰椎椎間板症など、病変部位が前方に局限し、神経圧迫症状の無い場合に行われる。椎間板の変性髄核および線維輪の一部を切除し、移植骨を充填したケージを挿入するもので、残った椎間板線維輪を緊張させ、その反力で固定力を得るのが基本的作用である<sup>(16)</sup>。

### 症例：58歳女性 腰椎椎間板症

数年来、ぎっくり腰を繰り返していたため受診。MRI T2 矢状断像にて、L5/S 椎間板に椎間板の著しい変性を認め、腰椎椎間板症と診断(図4A)。内部に移植骨を充填するタイプの椎間ケージを用いて前方固定術を施行。術後2年、隣接する椎体間で骨癒合し、腰痛は軽減した(図4B, C, D)。

## (3) 胸腰椎前方再建術

椎骨の破壊が大きい場合には、その椎体を全切除し、人工椎体またはケージ<sup>(17)</sup>で置換し、さらにスクリューシステムで補強する方法。神経圧迫が存在する場合には、圧迫原因と除去(除圧術)を併せて行う。

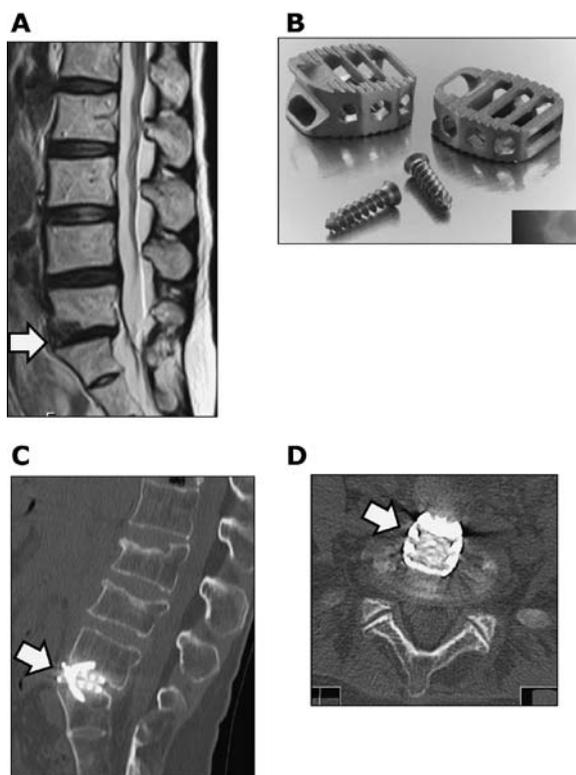


図4 腰椎椎間板障害に対する前方固定術。  
58才女性、MRI T2 強調矢状断像にて、L5/S 椎間板に椎間板の著しい変性を認める(矢印A)。内部に移植骨を充填するタイプの椎間ケージ(B)を用いて前方固定術を施行。術後2年、隣接する椎体間で骨癒合し、腰痛は軽減した(C: CT矢状断像, D: CT横断像)。

### 症例：75歳男性 第12胸椎粉碎骨折

高所より転落して受傷。腰背部痛と両下肢のしびれのために歩行不可能。MRI T2 強調矢状断像にて第12胸椎粉碎骨折と診断(図5A)。椎体置換ケージ(図5B)を用いた前方除圧・固定術を実施した。術後2年骨癒合を得て、後遺障害なく日常生活を送っている(図5C, D)。

## 5. 脊椎外科インプラントのニーズ：今後の展望

脊椎に限らずあらゆるインプラントの必要条件としては、生体毒性がない、生体親和性が良い、使用法が簡便で周辺機器が少ない(ユーザーフレンドリー)、目的に応じた強度を有する、などが挙げられよう。脊椎固定術において最も多く使用されるインプラントは、椎弓根スクリューである。本スクリューは、後方から椎弓根を通して前方の椎体に刺入するものであり、その固定性は主に椎弓根部の骨皮質形状によって決まる<sup>(18)</sup>。強力な固定性を得るためには、インプラントは

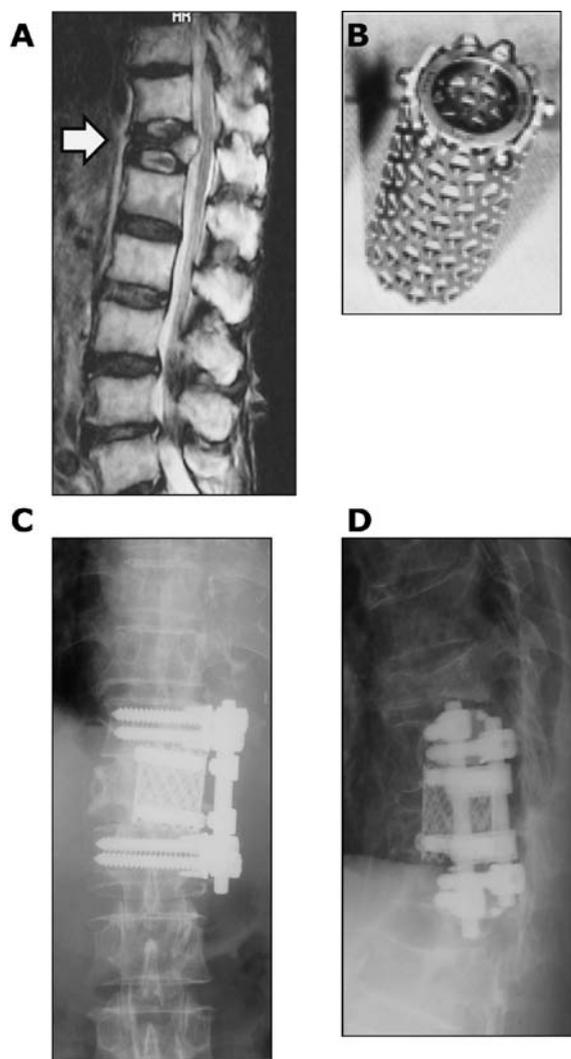


図5 胸・腰椎前方再建術。  
75才男性、高所より転落して受傷。腰背部痛と両下肢のしびれのために歩行不可能。MRI T2 強調矢状断像にて第12胸椎粉碎骨折と診断(A)。椎体置換ケージ(B)を用いた前方除圧・固定術を実施し、術後2年骨癒合を得た(C, D)。

より大きな形状となる。従来の椎弓根スクリュー製品は全て欧米製品であり、もともと体格の異なる欧米人用に作られた大きな形状であった(図6A)。そのため、日本人、とくに高齢者に用いるとインプラントが突出して愁訴となることがよくあった(図6B)。したがって、我が国で使用するインプラントは、日本人の体格にあった小さな形状(low profile)が望ましい。我々は、日本人およびアジア人の体型にあった low profile なトータルスパインシステムを制作している(図7)。インプラントを小さくすれば力学的強度は低下するので、必要十分な強度を担保できる範囲内でカスタマイズできることが望まれる。

椎弓根スクリューシステムを用いた多椎間固定を行う場合、スクリューは様々な方向に刺入されるので、ロッドの連結を容易にするためにスクリューヘッドとシャフト部が自由に動く構造(ポリアキシャルスクリュー)が望ましい(図8A, B)。シャフトの形状は、刺入し易く、かつ早い、二条螺子構造が主流になりつつある(図8B)。さらに良好な脊椎配列を得るためには、ロッドを曲げなければならない。曲げるとロッド強度は落ちるので<sup>(19)</sup>、何度曲げても必要強度が担保されるような材質が望まれる。

インプラントを用いた脊椎手術は、椎間固定すなわち骨癒

合を目指すことが多い。椎間固定術の場合、インプラントの役割は骨癒合完成までの“補助”であり、骨癒合が完成しなければ、どのような強固なインプラントであろうと、いずれ破綻する(図9)。見方を変えれば、インプラントは、強いほど良いというものではなく、骨癒合完成まで破綻しなければ良いのである。したがって、インプラントの形状および力学特性は、用いる部位および術式によって異なるべきものである。

インプラントを用いれば脊柱の安定性は高まるが、どの程度の強度を獲得すれば必要かつ十分なのかは難しい問題である。あまりに固定強度が強すぎると隣接椎間の障害<sup>(20)</sup>や固定範囲内での椎体骨粗鬆化が生じうる。この対策として、インプラントの連結部に可動性を持たせる術式、制動術がある(図10)<sup>(6)</sup>。本術式は、椎弓根スクリューにポリエチレン製バンドを連結して椎間の制動を得ようとするものである。制動される椎間には、わずかな動きが残るので、隣接椎間への負担が軽減し、椎間障害発生リスクは軽減するが(図11)<sup>(21)</sup>、椎間関節が保たれていることが条件であり<sup>(7)(8)</sup>、適応病態は限られる。

インプラントを用いた脊椎固定術を成功させるための必要条件の一つとして、その受け皿となる骨が健全であることが挙げられる。したがって、骨が脆弱な場合にはスクリューの

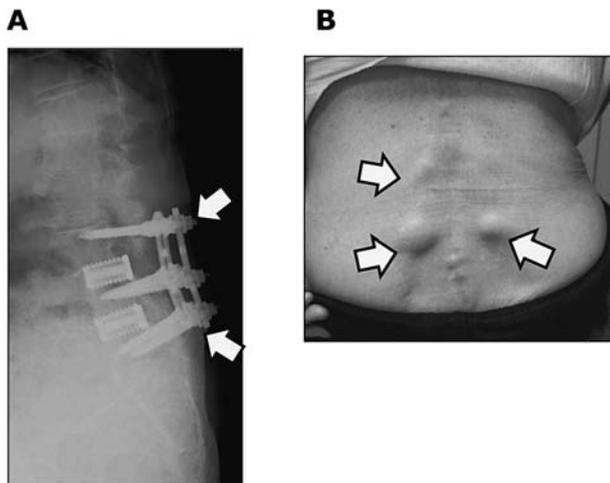


図6 従来の外国製インプラントによる腰椎固定術後14年の高齢者。



図7 手術に使用されている各社の椎弓根スクリューヘッド。A: 側面像, B: トップビュー

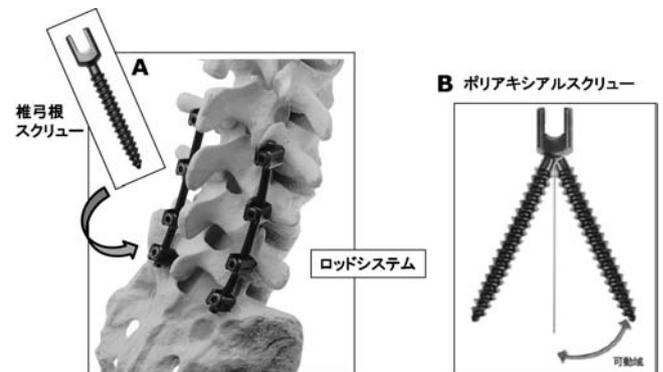


図8 椎弓根スクリューシステム。

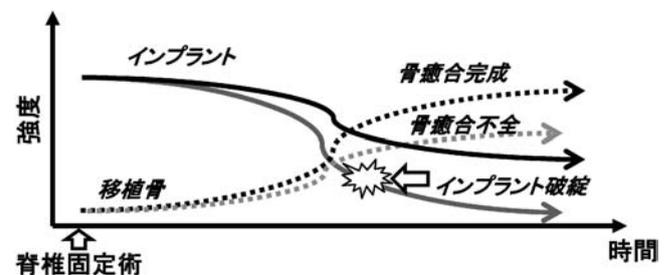


図9 インプラントを用いた脊椎固定術におけるインプラント(実践)と骨(点線)の荷重分担の経時的変化。手術直後は、インプラントが負荷を担うが、骨癒合が進むにつれて移植骨強度が高まり、インプラントの担う荷重は徐々に小さくなる。順調に骨癒合が進めば、インプラントと骨とが分担する荷重は均衡状態となり、インプラント折損は生じない(黒線)。しかし、骨癒合が順調に完成しないと(グレー線)、インプラントの強度低下するとともに、その負担が増大し、疲労限界を超えると、破綻する(矢印)。



# 関節外科における材料のニーズの 現在と未来

坂井 孝 司\*

## 1. はじめに

私は整形外科医として、関節外科とりわけ股関節を専門に日常診療および研究にあたっている。股関節手術においては人工股関節置換術がメインとなるが、人工股関節は、本邦における2010年度の出荷数として約10万ユニットを占め(人工股関節全置換術：約43000, 人工骨頭置換術：約57000)<sup>(1)</sup>、本邦の人工関節において半数以上を占め最も多く、次いで膝関節置換術と続く。人工股関節は主に、骨との固着(良好な骨形成と応力遮蔽の低減)、摺動面(摩耗粉の低減)、インプラントデザイン(良好な関節可動域)、インプラント自体の耐久性(疲労強度)・生物学的安全性といった観点から進歩してきており、患者さんの生活の質(quality of life)の向上に寄与してきた。現時点ではほぼ克服された課題もあるが、応力遮蔽による経時的な骨量の減少などの課題も存在する。本稿では主に股関節外科における人工関節の現状と未来への課題について概説させていただく。

## 2. 人工股関節

人工関節は、人工股関節・膝関節の進化に伴い発展してきた経緯があり、人工股関節・膝関節の発展と共に蓄積された様々なデータやノウハウが他部位の人工関節へと応用されてきたといえる。人工股関節は寛骨臼側・大腿骨側コンポーネントからなり、摺動面は寛骨臼側インサートおよび骨頭からなる。寛骨臼側・大腿骨側コンポーネントは金属製インプラントが主に使用され、骨との固着は手術用のセメントを使用して固定する方法と使用せずに固定する方法(セメントレス)に大別され、個々の症例の年齢や骨の性状が考慮されて各々の適応となる。元来はセメントを用いたインプラントが使用され、術後30年以上でも良好な臨床成績が報告されている<sup>(2)</sup>。セメントレス人工股関節はセメント人工股関節に比較して後発であるが、手技的にはセメント使用インプラントと比較してシンプルで、デザインや摺動面の改良に伴い術後成

績も良好となり、現時点での術後20年での累積生存率は90%以上と報告されている<sup>(3)</sup>。UK registry や Australian registry といった海外の人工関節登録調査によれば、現在欧米および本邦ではセメントレス人工股関節が多く用いられる傾向にある。

## 3. セメントレス人工股関節

### (1) 骨との固着(osseointegration)

セメントレス人工股関節では、術後早期のインプラント表面と骨との固着(osseointegration)は重要で、初期固定が得られないと長期安定性は得られない。線維組織の介在なく人工関節と層板骨が結合する必要がある<sup>(4)</sup>、動物実験やヒトの摘出組織検索では術後約4~12週間で固着が得られる<sup>(5)</sup>。<20 μm の micromotion では骨形成が優位となり、20~150 μm では線維組織と骨組織の両者の形成が見られ、>150 μm では線維組織が形成されるため、初期固定を得るためにはできるだけ micromotion を生じないようにする必要がある<sup>(6)</sup>。osseointegration に関わる要因として、インプラント表面加工やインプラントデザインが重要で、種々のタイプが使用されてきた。

### (2) セメントレス人工股関節の表面加工

セメントレス人工股関節の表面加工として、骨形成の観点からイングロース表面(ingrowth surface)とオングロース表面(ongrowth surface)に大別される。ingrowth surface では、50~400 μm の pore size の多孔質表面、孔の割合が30~40%までであれば力学的強度が保持される<sup>(7)</sup>。ingrowth surface には以下の4つがある。beads coating は、Co-Cr 合金またはTi合金の小さなbeadsを高熱環境下において溶接する。fiber mesh coating は溶融によってmetal padを溶接する。三次元造形法では目標物と同形状を三次元的に形成して、pore間の連絡を有し(連通孔)、beads coating や fiber mesh coating (30~50%)に比較して高い気孔性(75~85%)を有する<sup>(8)</sup>。macro-texturing はレーザーなどで表面処理を

\* 大阪大学大学院医学系研究科講師；器官制御外科学(整形外科)(〒565-0871 吹田市山田丘2-2)  
Present and Future Requirments for Materials in Arthroplasty; Takashi Sakai (Department of Orthopaedic Surgery, Osaka University Graduate School of Medicine, Suita)  
Keywords: hip implant, cementless, custom-made, osseointegration, stress shielding, elasticity  
2013年11月19日受理[doi:10.2320/materia.53.139]

行う表面切削法と、ロストワックス法がある。ロストワックス法とは、目標物と同じ形状の精密な模型を蠟で作製し、その周囲を耐火物で固めた後、加熱して蠟模型を消失させた後の空間に金属を流し込み冷却して鑄造にて作製する方法である。

ongrowth surface には、主に以下の2つがある。grid blast 処理は、酸化アルミニウムの小粒子で金属表面を処理し、3~5 μm の表面粗さを得る<sup>(9)</sup>。plasma spray coating は、金属粉と、圧縮シオン化したガスを混合させ、金属表面に吹き付けて形成する方法で、多孔性表面と比較して気孔率は低い、多孔性表面では溶融後に疲労強度が50%程度に低下するのに対し、plasma spray coating では疲労強度は90%に保たれるとされる<sup>(10)</sup>。

現在ではこれらの ingrowth surface・ongrowth surface に、ハイドロキシアパタイトを添加して骨形成を図るインプラントが多い。ハイドロキシアパタイトはリン酸カルシウム化合物で、ステム表面に直接 plasma-spray coating するか、porous coating に追加コーティングする。理想的な厚みは50 μm で強度には影響しない<sup>(11)</sup>。骨伝導能があり、ステムへの骨形成を促進する<sup>(12)</sup>、臨床例における X 線学的検討では、ハイドロキシアパタイトの有無による成績の差は証明されていない<sup>(13)</sup>。最近では、純 Ti や Ti 合金を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した後加温処理すると、表面にチタン酸ナトリウムを含む薄層を形成し、アパタイト形成能を有するようになることが発見され<sup>(14)</sup>、アルカリ加熱処理生体活性 Ti 合金として人工関節に実用化されている。

### (3) セメントレス人工股関節のインプラントデザイン

セメントレス人工股関節における大腿骨コンポーネントのインプラントデザイン(図1)として、まずストレート型と骨形態に適合した湾曲を有するアナトミカル型に大別される。ストレート型は(1)single wedge, (2)double wedge metaphyseal filling, (3)tapered, (4)cylindrical fully coated, (5)modular に大別される<sup>(15)</sup>。どのインプラントデザインを選択するかは、手術者のコンセプトや大腿骨の状況による。大腿骨コンポーネントのサイズ選択について、既製品のいくつかのサイズバリエーションを有するインプラントシステムを用いて、大腿骨髄腔形状に最も適合したサイズのインプラントを選択して使用する。股関節形成不全に引き続いて起こる二次性変形性股関節症は、日本人女性の股関節疾患で多くみられ<sup>(16)</sup>、大腿骨形状については個々のバリエーションが大きく、理想的な髄腔占拠と適合性を得るためのステムとして、大腿骨近位と遠位でのパーツを組み合わせて使用するモジュラーシステムを有する大腿骨コンポーネントや、症例個々の大腿骨形状にあわせて作製するカスタムメイドステムがオプションとして考えられる<sup>(17)</sup>。

### (4) カスタムメイド人工股関節

カスタムメイド人工関節は、患者個々の骨形態に適合して理想的な髄腔占拠と適合性を実現する三次元的デザイン



図1 セメントレス人工股関節における大腿骨コンポーネントの種々のデザイン(正・側面)。(上段左より)single wedge type, short single wedge type, tapered splined type, double wedge type, tapered round type, (下段左より) tapered rectangular type, cylindrical fully coated type, modular type, anatomical type, short type.

で、良好な骨形成が得られる表面加工を有することが要件となる。人工股関節の場合、寛骨臼側コンポーネントおよび大腿骨側コンポーネントがその対象となり、人工膝関節の場合、脛骨トレイが対象で骨欠損を補填しうるデザインが望ましい。

一般的には大腿骨の helical CT データを基に、各水平断面におけるインプラント断面を決定し、CAD/CAM system を用いて3次元デザインを作製する。CTではなく単純レントゲン正側面像を基に作成されるステムも報告されているが、3次元デザインを作成するには不十分と考えられる。インプラントデザインを決定する際、ステム長、オフセット、頸体角、前捻角、側面での湾曲などについて、個々の症例に応じてカスタマイズする。なお、応力解析を行って、ステム折損の危険性がないことを確認する。次いでコンピューター上でインプラントの挿入シミュレーションを行い、大腿骨髄腔へ設置可能であることを確認後、最終的にインプラントデザインを決定する。以前は切削法によって加工され作製されていたものが多く報告されていたが、最近では3次元CADモデルを基に、レーザーや電子ビーム金属粉末積層造形法によって、表面加工とマクロのインプラントデザインを同時に作製可能となってきており、海外では多くのメーカーで販売されるようになってきている。人工股関節における大腿骨コンポーネント以外にも、腫瘍の広範切除術後に生じる骨欠損を補填するような寛骨臼コンポーネントや大腿骨コンポーネント<sup>(18)</sup>、人工膝関節インプラントなどに関してもカスタムメイドインプラントとして使用例が報告されている<sup>(19)</sup>。なお、レーザーや電子ビーム金属粉末積層造形法による表面加工では、用いるシステム(ARCAMなど)の進歩により、加工可能な気孔率や気孔径における精度の向上が期待されてい

る。前述したように、骨形成に適する ingrowth surface の多孔質の pore size は50~400  $\mu\text{m}$  とされており、少なくとも同程度の精度は必要となる。

#### (5) 応力遮蔽(stress shielding)

人工股関節の大腿骨コンポーネントの骨形成は良好となってきているが、長期経過に伴って、応力遮蔽(stress shielding)による骨萎縮が報告され、カスタムメイド人工股関節でもクローズアップされている<sup>(20)</sup>。応力遮蔽に影響を及ぼす要因として、大腿骨コンポーネントのサイズ、表面加工範囲、金属材質、術前の骨密度・骨質などが報告されている<sup>(21)-(23)</sup>。大腿骨コンポーネントの全長が長い、あるいは表面加工範囲がコンポーネント全長にわたって広い範囲を有するコンポーネントでは、経時的に応力遮蔽の程度は進行する。応力遮蔽が進行するからといって必ずしも大腿骨コンポーネントのゆるみが生ずるということではないが、大腿骨の菲薄化をきたすと骨折を生じインプラントの長期安定性に影響する危険性がある。カスタムメイドインプラントを検討する場合、将来的にはインプラントデザインのカスタマイズのみならず、金属材質・弾性、表面加工範囲などのカスタマイズによって応力遮蔽による骨萎縮をできる限り最小限に留めようという、症例個々の大腿骨に適合するインプラント作製が望まれる。

### 4. 表面置換型人工股関節

大腿骨頭の表面を置換する表面置換型人工股関節(図2)<sup>(24)</sup>では、より生理的な近位での荷重伝達を達成し、応力遮蔽による骨萎縮は通常の大腿骨コンポーネントを用いた例と比較して圧倒的に少ない。表面置換型人工股関節では、表面のみ骨切除を行ってセメント固定するため骨欠損を最小限に留めることができ、また摺動面ともなる大腿骨コンポーネントの直径が通常的人工股関節よりも大きくなるため、術後脱臼を起こしにくいのも利点である。但しこうしたインプラントでは、デザイン・加工方法によって後述するような血中 Co イオン・Cr イオン濃度の増加、金属アレルギー様所見(adverse reaction to metallic debris, ARMD, aseptic



図2 表面置換型人工股関節.

lymphocyte-dominated vasculitis-associated lesion, ALVAL)が報告されている<sup>(25)</sup>。

### 5. 人工関節に用いられる金属

金属材質として、人工関節では主に Co-Co-Mo 合金、Ti 合金が使用されている。ヤング率は Co-Co-Mo 合金(約 210 GPa)よりも Ti 合金で低い。最近では Ti-6Al-4V 合金( $\alpha+\beta$  チタン, 約 110 GPa)よりもヤング率の低い Ti-12Mo-6Zr-2Fe 合金( $\beta$  チタン, 約 60 GPa)も使用されるようになり、皮質骨(約 20 GPa)により近い弾性を有する人工関節も開発されている。こうした取り組みによって、応力遮蔽による骨萎縮をより少なくしうる可能性がある。

### 6. 摺動面

長期安定性を得るためには、摺動面における摩耗粉発生をできるだけ少なくする必要がある。摺動面における摩耗を低減すべくこれまで様々なオプションが使用されてきた。人工股関節の初期の成功例である Charnley 人工股関節では、ポリエチレンライナーと SUS316 製の直径 22.225 mm 骨頭の組み合わせが使用された。摩耗低減のため現在では highly crosslinked polyethylene liner(架橋ポリエチレン)と Co-Cr 合金製骨頭やアルミナセラミック骨頭の組み合わせ、アルミナセラミックライナーとアルミナセラミック骨頭の組み合わせ(セラミックオンセラミック, CoC), Co-Cr 合金ライナーと Co-Cr 合金製骨頭の組み合わせ(メタルオンメタル, MoM)が使用されている。これらの摺動面では年間の線摩耗量は低くなったものの、CoC では異音やライナーの破損が合併症として報告され<sup>(26)</sup>、また MoM では血中 Co イオン・Cr イオン濃度の増加、金属アレルギー様所見(ARMD)が報告され<sup>(25)</sup>、インプラントデザインとインプラント設置が合併症の発生に際して重要な要因であることが報告されている。

最近の進歩として、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン(MPC)ポリマーを架橋ポリエチレン寛骨臼コンポーネントライナー表面にナノメートルスケールでグラフトする摺動面の開発が挙げられる。MPC は細胞膜を構成するリン脂質分子に着目して分子設計されたメタクリル酸エステルで、MPC ポリマーを用いて基材表面を処理することで人工細胞膜構造を構築でき、抗血栓性、組織適合性で親水性のため水の薄膜層を形成する。MPC ポリマーを用いた寛骨臼コンポーネントライナーは臨床応用され、良好な長期成績が期待されている。

### 7. おわりに

現在人工股関節に多用されている金属は Ti-6Al-4V 合金や Co-Cr-Mo 合金である。大腿骨コンポーネントとして用いる場合、近年のインプラントデザイン・表面加工では骨と



# 歯科医療における金属材料の ニーズの現在と未来

澤瀬 隆<sup>1)</sup> 平 曜輔<sup>2)</sup>

## 1. はじめに

歯科領域には様々な用途で金属材料が使用されてきた。金属の持つ強度や生体親和性、弾性、磁性など各種の特性を利用した治療法が存在し、金属材料無しでは歯科治療は全く行えないと言っても過言ではない。また歯科治療は、その多くがテーラーメイドの修復物を用いた医療であることから、金属の加工技術の開発と共に、金属材料の適用のされ方も変遷を遂げている。本稿では、歯科領域の具体的な治療法を紹介しながら金属材料の応用例と今後の開発が期待されることをまとめてみたい。

## 2. 強度を求められる歯科領域の金属材料

### (1) 鑄造技術による金属製歯冠修復

天然歯牙歯冠部最外層のエナメル質の92%は無機質ハイドロキシアパタイトで構成され、ヌーブ硬さは“7”と石英に匹敵する生体の中で最も硬い組織といわれている。人間にとって歯牙は、咀嚼や発音・発語を担い、外貌にも関わる重要な組織であるが、とりわけ咀嚼(食物を噛み砕く)に際しては、硬い歯によって、あらゆる食物を粉碎し、最大噛み締め時には、体重程の荷重に耐えることが強いられる。そしてそれが一生を繰り返されることから、高い耐久性が必要となる。さらに人間は摂食によって栄養を摂取するだけでなく、「よく噛んで食べる」ことで心が満たされ、また力を出す時に「歯を食いしばる」というように、歯は運動機能の制御にも大きな役割を果たす。

このように様々な目的で重要な働きをする歯牙であるが、齲蝕や歯周病に代表される口腔内の感染症や、事故・外傷(図1)などにより、歯の一部や歯そのものを失ってしまうと、再生することはない。したがって失った歯が持っていた機能を取り戻すためには、何らかの代替材料で補う必要がある。歯牙の代替材料、すなわち歯冠修復材料として、永年採用されてきたのが、適度な硬さ、強度を兼ね備える金属材料

である。

口腔内は常に唾液の存在する湿潤環境にあり、また飲食物そのものや口腔内常在細菌の代謝産物により比較的大きな温度変化やpHの変動に晒される。したがって歯冠修復材料としての金属材料には、物理的な硬さ、強度、耐久性に加えて、化学的安定性、耐食性も求められる。さらに紙一枚の厚みでさえも感知できる繊細な噛み合わせの調整や厳密な歯の形態回復、修復物と残存歯質との緊密な適合のためには、高い精度の加工性が不可欠である。

そもそもヒトの歯の形は非常に複雑であり、さらに齲蝕の程度、大きさも二つとして同じものはないことから、金属による歯冠修復治療は、ロストワックス法による鑄造技術を応用した完全なテーラーメイド医療が実践されてきた(図2)。鑄造により精密な修復物を製作するために、貴金属合金が使用されており、特に本邦では健康保険に採用されている12%金銀パラジウム合金の使用頻度が高い。前歯部など審美性を求められる部位においては、コンポジットレジンや焼成陶材など歯冠色の修復材料が使用されるが、これらの材料

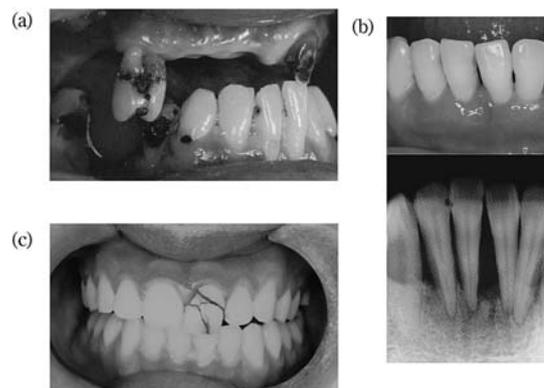


図1 様々な歯の病態。

- (a) 齲蝕：細菌の代謝産物である有機酸により歯が脱灰している
- (b) 歯周病：細菌感染により歯槽骨が吸収している
- (c) 外傷：外傷による歯牙破折

\* 長崎大学大学院医歯薬学総合研究科口腔インプラント学分野；1)教授，2)准教授(〒852-8588 長崎市坂本1-7-1) Present and Future Requirements for Metallic Materials in Dentistry; Takashi Sawase, Yohsuke Taira (Nagasaki University Graduate School of Biomedical Sciences, Department of Applied Prosthodontics, Nagasaki)  
Keywords: dental materials, dental implant, restorative materials  
2013年11月25日受理[doi:10.2320/materia.53.143]

も単独では臨牀的に十分耐え得るだけの強度を持たないため、金属製フレームワークの表面にこれら歯冠色材料を装飾するといった形態をとることが多い(図3)。

また歯冠修復だけではなく、鑄造技術は可撤性義歯のフレームワークにも使用される。可撤性の義歯は堅牢さが求められるため、曲げ強度の高いCo-Cr合金が使用されることが

多い。

以上のように、歯の咀嚼機能を代替する歯冠修復物および大型の修復物に必要とされる、強度ならびに硬さ、耐久性、耐食性、化学的安定性、適合性(精度)などの要件に応じてきたのが、Au合金やCo-Cr合金を用いた鑄造修復物であり、長きにわたって歯科領域のテーラーメイド医療を支える中心的存在であった。

## (2) CAD/CAM 技術の応用

21世紀に入り、歯科における金属加工は、工業界から発信されたCAD/CAM技術(Computer-Aided-Design/Computer-Aided Manufacturing)によって大きな変革をもたらされている。CAD/CAM技術が、歯冠修復で求められるミクロン単位の適合精度を達成し、臨床応用が現実になると共に、従来の鑄造技術では適合精度や鑄造機の観点からAu合金に見劣りしていたCo-Cr合金やTi合金が、アウトソーシング化されたCAMセンターにおいて機械加工され、製作された修復物が診療所や技工所に送られて臨床に提供されるようになってきている。さらに、CAD/CAMによる歯冠修復物の加工は、修復材料そのものの性質にも新たな可能性を呈示している。従来Co-Cr合金やTi合金の鑄造による修復物は、その製作過程で避けることが難しい鑄巣等の欠陥や埋没材との反応層の生成が問題であったが、CAD/CAMで切削加工、あるいは積層焼結加工されることにより、内部欠陥の少ない均質な修復物の製作が可能となっている。

鑄造からCAD/CAMへの変化を後押ししているのが、貴金属価格の高騰(図4)と歯科インプラント治療の普及である。鑄造技術においては、高い寸法精度を得るためには、金合金をはじめとする貴金属合金の使用が不可避であったが、歯科治療費が貴金属の相場に左右されるため、代替材料が長年にわたり希求されていた。また、後述するインプラント治療においては、インプラントそのものが大量生産可能な既製品であるため、CAD/CAMの応用が容易となる。今後この流れは一層促進されることと思われる。

CAD/CAMによる歯冠修復物の作製は、金属材料だけでなく、ジルコニアに代表される新たな素材の臨床応用も可能にした。金属材料ではないため本稿では詳述を避けるが、ジルコニアはホワイトメタルとも称される曲げ強度1000MPa

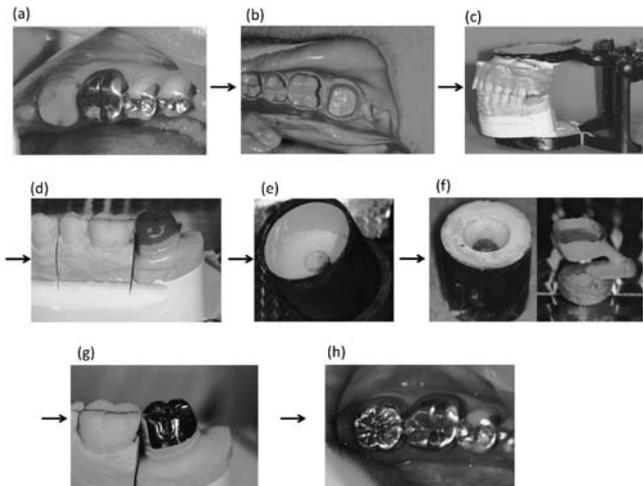


図2 ロストワックス法による歯冠修復(金属冠)の作製。(a)口腔内での支台歯形成 (b)印象採得 (c)模型作製 (d)蠟型形成 (e)埋没 (f)遠心鑄造 (g)研磨 (h)装着

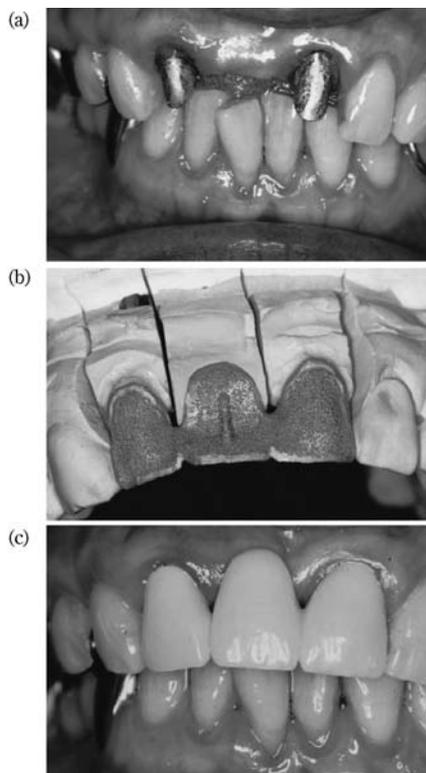


図3 (a)前歯部での歯冠修復物。(b)鑄造により作製されたメタルフレームに硬質レジンや陶材が築盛され、(c)前歯部の審美性を回復する。

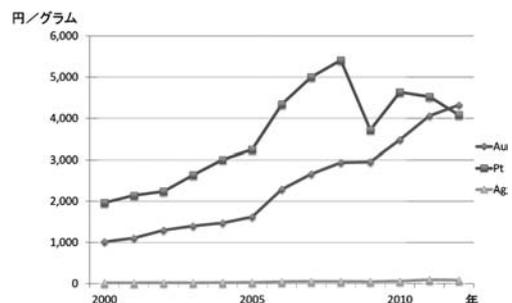


図4 貴金属小売り価格推移(田中貴金属ホームページより改変):精密鑄造に頻用される貴金属の高騰。

を越えるセラミックスで、CAD/CAM を用いて初めて精密加工が可能になった。本来透明感のない真っ白のセラミックスであるが、近年半透明ジルコニアとして歯冠色に近似するよう改良が加えられ、割れない歯冠色修復材料として注目されている。

さらに現在歯科領域ではCAD/CAM に留まらず、口腔内スキャナー(図5)をはじめとするデジタル化が急速に進行している。最新のスキャナーは、小型化され、高解像度でカラー表示が出来、数分で上顎や下顎の全ての歯のスキャンが完了するといわれている。患者の苦痛も術者の手間もそして材料コストも大幅に削減でき、さらに多くの新素材の加工に必要な形態情報をデジタルデータとして瞬時に得ることができ、CAD/CAM と組み合わせると高品質な修復物を提供できることから、これから飛躍的に普及することが予想される。

### 3. 生体親和性を求められる歯科領域の金属材料

歯科領域における金属材料として、近年特に注目を集めているのが歯科インプラント治療における純TiならびにTi合金である。腫瘍等に伴う顎骨切除や外傷に伴う顎骨再建に用いるTi製のプレートも、骨組織と接合するTiの生体親和性に負うところが大きい。Tiの生体親和性の本質は、最表層に形成される不動態膜ともいわれる酸化膜による。Ti酸化膜は緻密かつ強固に被覆し、これによりTiは例え過酷な塩素イオンの存在下であっても良好な耐食性を示す。従来、Tiの生体親和性は、耐食性が良く、化学的にも安定であること、すなわちパッシブであることから、骨組織が近接接合できるとされていた。しかしその後の研究から、Ti表面の酸化膜は、化学的に安定なだけでなく、骨組織との結合を得るのに十分な誘電率を有しており、疑似体液中で能動的にリン酸カルシウムの沈着を示すことが報告され、現在ではTiは骨組織との接合においてアクティブな材料と認識されている。

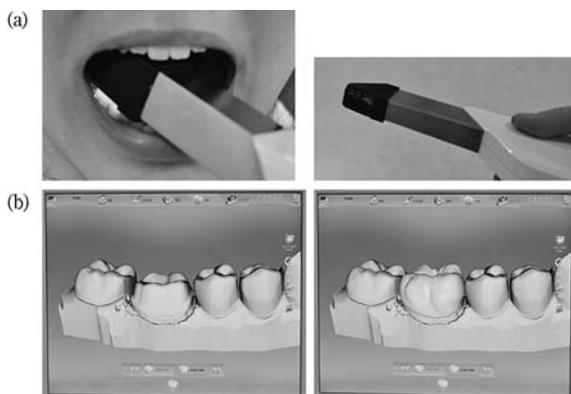


図5 口腔内スキャナーによる歯牙のデジタルインプレッションとCAD。(a)口腔内スキャナーにより撮影された3次元情報を元にコンピュータ上でデザインする。(b)最終的にCAMに送られ修復物が作製される。

#### (1) 歯科インプラントの特徴

整形外科領域の人工関節インプラントと異なり歯科インプラントの大きな特徴は、骨内から口腔粘膜を貫通し、生体外と言える口腔内に突出することである。そもそも生体組織は常に外胚葉性の組織である皮膚や粘膜で覆われているが、歯科インプラントはこの原則を逸脱し、ある意味人工物によって上皮の連続性を断つことで、成り立っている。すなわち歯科インプラントの成功のためには、創傷治癒の常態に反した、病態を維持することが求められることになる。

生体の正常な異物反応に逆行するような歯科インプラントは、すべからく構造的な欠陥がある。天然歯周組織においては図6(a)に示されるように、歯肉粘膜結合組織のコラーゲン繊維が歯根面に嵌合投錨したバイオロジカルシールにより細菌等の侵入を阻止する。これに対し、インプラントと周囲軟組織界面は、いわば寄り添うだけの接触であり、細菌感染に対する抵抗性が乏しい(図6(b))。そのため、インプラントの生物学的併発症の7割は、インプラント周囲炎、すなわちインプラント周囲の細菌感染症によるものであり、インプラントの成功のためには、天然歯にも勝るプラークコントロールが重要とされている。

歯科インプラントのもう一つの特徴は、インプラントと骨が密接に接合すること、すなわちオッセオインテグレーションを達成することである。天然歯根の周囲には歯根と歯槽骨との間に、歯根膜という100 $\mu\text{m}$ 程の軟組織が介在し(図6(a)矢頭)、歯根膜内の血流が周囲の免疫や創傷治癒に大きく寄与し、また歯根膜を横断するコラーゲン繊維が歯牙にかかる荷重に対して、一種のショックアブソーバーの働きをする。歯科インプラントにはこの歯根膜が存在しないため(図6(b)矢頭)、上述の易感染性をもたらすばかりでなく、最大噛み締め時には自らの体重程もかかる荷重が直接顎骨に伝達されることになり、過大な応力集中によってインプラント支

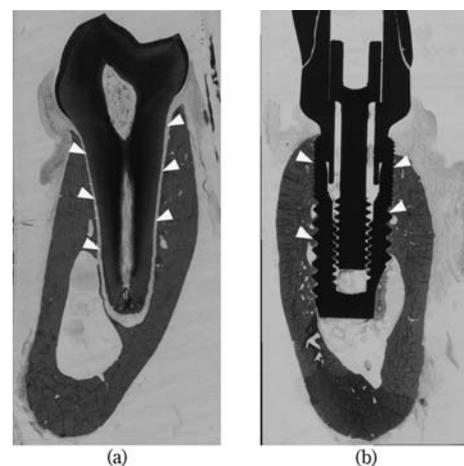


図6 天然歯(a)とインプラント(b)の歯肉貫通部研磨標本。矢頭：天然歯には骨組織と歯根の間に歯根膜が存在するが、インプラントは骨組織と直接接合する。

持骨の吸収をもたらす要因となり得る。

## (2) 材料学的に見た歯科インプラントの現在と未来

インプラントの材料学的な重要事項<sup>(1)</sup>である、①材質、②表面性状、③デザインの3項目に沿って、インプラント材の変遷と未来への展望を考えてみたい。

### ① Implant material(インプラントの材質)

歯科インプラント材の主流となっているのは、純Tiである。一部のシステムには、より強度の高いTi合金が使用されており、またより高い骨親和性のためにハイドロキシアパタイトでコーティングされたインプラントも存在する。現在本邦では未承認ではあるが、欧米では純Tiと同等の生体親和性を担保しながら強度が高いことで注目されている、Ti-Zr合金やジルコニアも実用化されている。

### ② Implant finish(インプラント表面性状)

オッセオインテグレートッドインプラントの創生期、機械加工表面やチタンプラズマスプレーなど、比較的平滑な面から粗い表面まで様々であったが、やがてある一定の表面粗さがオッセオインテグレーションに有効であることが示唆された<sup>(2)</sup>。細胞が接着する足場となる生体材料の表面形状は細胞形態に影響を与え、細胞行動を規制し、かつ骨形成関連タンパクの発現を亢進するといわれている。またインプラント表面での骨形成を促進するともいわれており、最適な表面粗さの存在を肯定している。現在では、プラスト、酸エッチング、陽極酸化など粗面を付与する方法に違いはあるものの、そのほとんどは中等度(Sa値1.0~2.0 μm)の粗さが採用されている<sup>(2)</sup>。

近年では第2世代の表面改質インプラントが上市されている。親水性を付与したインプラントや<sup>(3)</sup>。また、低濃度のフッ酸で処理することで、化学的にインプラントと骨との結合を促すことが示されている。

さらに第3世代のインプラント表面改質として、Bone morphogenetic protein(BMP)やFibroblast growth factor(FGF)をはじめとするインプラント周囲への骨形成を積極的に促すサイトカインの応用が、研究レベルで積極的に進められている<sup>(4)</sup>。サイトカインの適用方法や徐放システム、また費用対効果の観点など解決すべき問題はあがるが、近い将来臨床に供されることが期待される場所である。

インプラントの表面改質はオッセオインテグレーションの亢進のみではなく、インプラントの弱点である脆弱なバイオリジカルシールの改善に関しても試みられており、数ミクロンの微細なレーザー加工を施し、コラーゲン繊維が貫入することを促すインプラント<sup>(5)</sup>や、また研究レベルでは、接着タンパクをコーティングすることで化学的に接合を高める試みや、逆にプラークの付着を阻害するような化学的表面改質も試みられている<sup>(6)</sup>。

### ③ Implant design(インプラントデザイン)

近年、表面性状とともにインプラントの(マクロ)デザイン

(形状)が大きく注目されている。テーパ形状は骨の中にスムーズにインプラントを挿入することができ、また挿入したインプラントが骨の中でガタつかないような皮質骨での確実な固定を容易に達成することができる。インプラントに付与されるネジ山の高さや、角度、ピッチにも構造力学に根ざした改良が試みられている<sup>(7)</sup>。歯科インプラントは、600回/日、最大咬合圧約600Nともされる咬合圧に晒され続ける。加えて歯根膜というショックアブソーバーがないため、荷重が直接骨へ伝達される。過大な応力集中は骨吸収を招き、インプラントの失敗に繋がるため、インプラントには適切な応力の分散を図るデザインが望まれる。いくつかのインプラントシステムに採用されているマイクロスレッド構造は、荷重下インプラントの辺縁骨への応力集中を分散させ、インプラント辺縁骨の維持に大きく貢献しているといわれている<sup>(8)</sup>。Nakanoら<sup>(9)</sup>は、荷重を受けた骨組織は、骨細胞、コラーゲン繊維(Col)ならびに生体アパタイト結晶(BAp)などで構成される骨微細構造(骨質)を変化させることを報告し、整形外科領域における人工関節システムにある種の表面溝加工を施すことで主応力付加を積極的に促進し、さらに良好な骨質の誘導を図ることができると報告している。今後歯科インプラントにも荷重を意識した意匠デザインが反映されるものと期待される。

## 4. 弾性・磁性を求められる歯科領域の金属材料

金属の特徴である弾性を利用した歯科材料がある。歯列矯正のワイヤーがその代表であるが、部分床義歯(部分入れ歯)の金属鉤(図7)も、歯のくびれた部分に入り込むことにより、義歯を外れにくくする。矯正用ワイヤーは治療が進むにつれ、数種類の弾性率を持つワイヤーを交換して用いる。特に治療の初期段階で使用されることが多いNi-Tiワイヤーは超弾性ワイヤーとして高い治療効果を発揮し頻用されるが、Niは金属アレルギーを引き起こしやすいところが問題点で

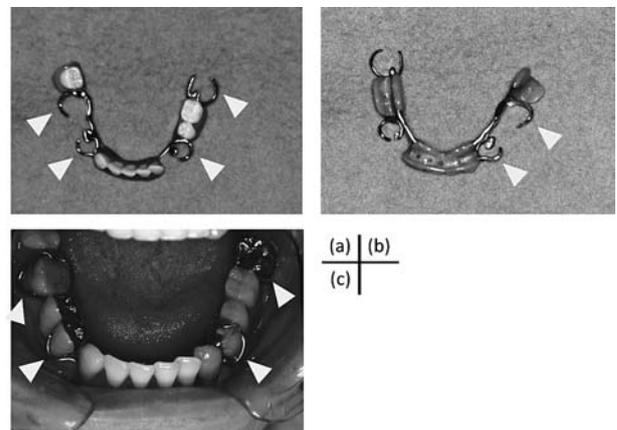


図7 部分床義歯の一例(矢頭が金属鉤)。  
義歯の表面(a)と裏面(b)。口腔内に装着されると(c)金属鉤が歯牙のアンダーカットに入り鉤の弾性により維持力を発揮する。



# 循環器科における材料のニーズの 現在と未来

鈴木 孝 英\*

## 1. はじめに

カテーテル治療(血管内治療やインターベンションともいわれる)は、外科的手術と比較して低侵襲であることから、近年広く普及してきた。対象となる血管は、冠動脈、下肢動脈、腎動脈、頸動脈から脳動脈まで多岐にわたる。最近では大動脈疾患を対象にしたステントグラフト内挿術や大動脈弁狭窄症に対する経カテーテル大動脈弁留置術も行われるようになった。中でも冠動脈インターベンション(Percutaneous coronary intervention: PCI)は医療材料や技術の進歩により適応が拡大し、現在国内だけでも年間20万件以上施行されている<sup>(1)</sup>。本稿では冠動脈インターベンションで使用する主な金属材料であるガイドワイヤーとステントについて、臨床的立場から現状と問題点について概説する。

## 2. PCIの実際

最初にPCI手技の概略を示す。大腿動脈(鼠径部)、橈骨動脈(手首)あるいは上腕動脈(肘)からシースを血管内に挿入する。シースとは最初に血管に挿入される短い管のことで、挿入部を保護しその後のデバイスの挿入・交換を容易にする目的のものである。次にシースの中にガイドワイヤー(外径2.0~2.5 mm程度)を挿入し、冠動脈入口部まで進める。続いてガイドワイヤーを通して、冠動脈内にガイドワイヤー(直径0.36 mm、長さは175 cm以上)を進める。ガイドワイヤーの手元側の端に回転を伝えるためのトルクデバイスを固定し、術者の手元でトルクデバイスを回転させる。このようにして2 m近く先にあるガイドワイヤー先端の操作を行い、目的とする病変部を通過させる。この間体内に入ったデバイスの操作は全てX線透視下に行われ、術者は前にあるモニター画面を見ながら操作を行う。ガイドワイヤーを病変部の末梢まで十分進めたら、ガイドワイヤーに病変拡張用のバルーンをのせて、病変部まで進める。バルーン



図1 PCI手技の様子。

ンで拡張しただけでは、再狭窄が多く、また動脈解離による急性閉塞を起こす可能性もあるため、通常ステントを留置して手技を終了する。図1にPCI手技中の様子を示す。

## 3. 冠動脈用ガイドワイヤー

一般的なガイドワイヤーの構造を図2Aに示す。ステンレス鋼製のコアにコイルを巻きつけている<sup>(2)</sup>。ガイドワイヤーに求められる性能は、先端柔軟性、病変通過性、回転追従性(トルク性)、サポート性、形状保持性(耐久性)などがあるが、対象となる病変によって必要な性能は異なる。

通常用いる汎用ワイヤーの場合には耐久性が求められる。従来のステンレス鋼製のガイドワイヤーは耐久性に課題があった。そこでNi-Ti製のガイドワイヤーが開発されたがトルク性能で劣っていた。そのためトルク性向上のために手元側はステンレス鋼、先端はNi-Tiとし、異種金属を直接接合したガイドワイヤーが登場した<sup>(3)</sup>。形状保持性とトルク性が認められ、汎用ワイヤーとして広く臨床使用されている。

\* JA 北海道厚生連遠軽厚生病院心臓血管カテーテルセンター；主任医長(〒099-0404 北海道紋別郡遠軽町大通北 3-1-5)  
Present and Future Requirements for Materials in Cardiovascular Intervention; Takahide Suzuki (Cardiovascular Catheterization Center, JA Hokkaido Engaru Kosei General Hospital, Hokkaido)  
Keywords: percutaneous coronary intervention (PCI), chronic total occlusion (CTO), bifurcation, guidewire, drug-eluting stent (DES), stent fracture, very late stent thrombosis, bioabsorbable polymer, bioabsorbable vascular scaffolds (BVS)  
2014年1月6日受理[doi:10.2320/materia.53.148]

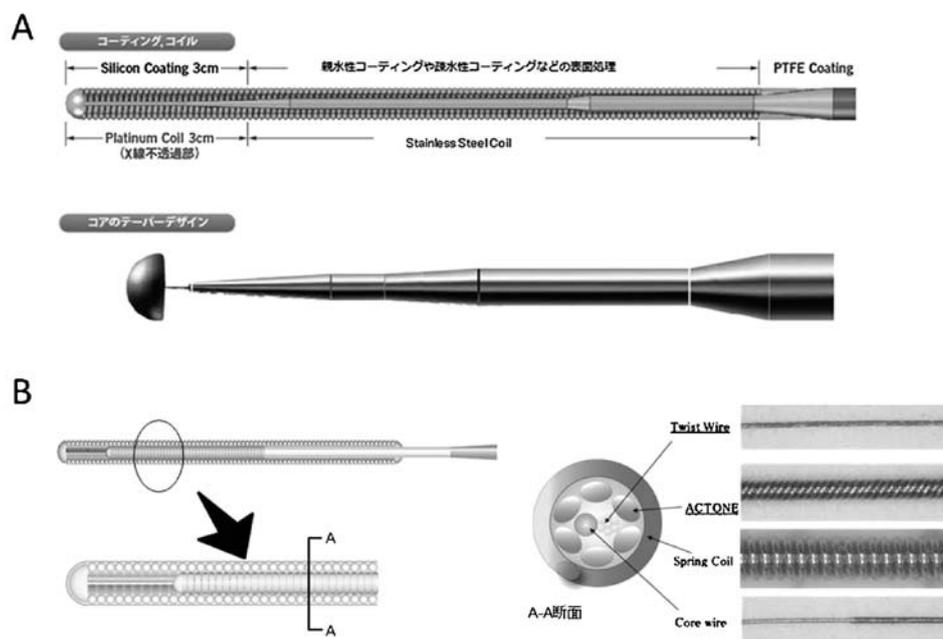


図2 A. 一般的なガイドワイヤーの構造, B. 特徴的な構造を有するガイドワイヤー.

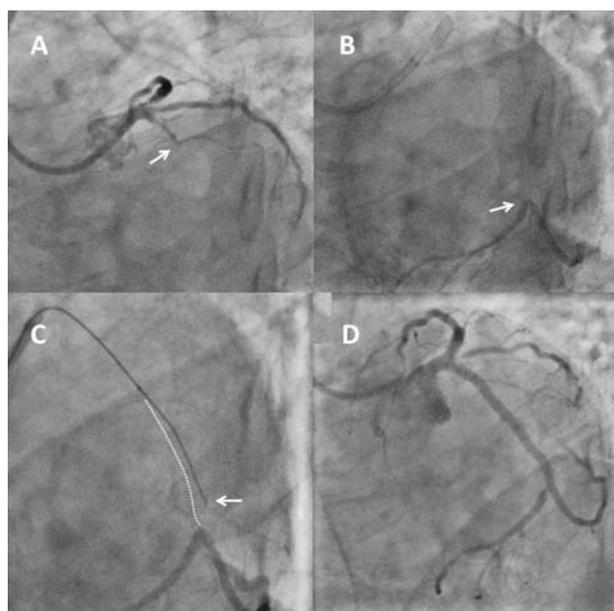


図3 左回旋枝のCTOに対するPCI.

Aの矢印が閉塞近位端, Bの矢印が閉塞遠位端でその間が閉塞部(約40mm). ワイヤー先端位置がCの矢印で, 予想されるライン(点線)より若干ずれているのがわかる. 予想される方向に修正を加え閉塞部の通過に成功した. Dはステント留置後の最終造影.

一方複雑病変の治療を目的とするワイヤーにおいては, トルク性が重視される. トルク性と形状保持性の両立を目指し, 特殊な構造を持つワイヤーが開発された(図2B). ステンレス鋼製コアに「より線」を添わせ, それを中空コイル体で囲み, さらにコイルで巻き上げる複雑な構造をしている. この構造で作られたガイドワイヤーはトルク性と形状保持性

に極めて優れており<sup>(2)(4)</sup>, 複雑病変の手技成功率を高めた.

さらにこの構造を生かし, 「慢性完全閉塞(Chronic Total Occlusion: CTO)」治療に特化したガイドワイヤーが開発され, CTOの手技成功率を上げることに貢献した. CTOは長期間完全に閉塞している病変であり, ワイヤー通過という観点でみると最も難易度の高い病変である. ガイドワイヤー通過の成否がそのまま手技成功率に直結する. CTOに対するPCIの一例を図3に示す. この症例は筆者が海外のPCIワークショップで行ったもので, ガイドワイヤーはGaiaシリーズ(朝日インテック社製)を用いた<sup>(5)</sup>. Gaiaシリーズは図2Bの特殊構造を有しており, 長い閉塞部内においても極めて優れたトルク性能を発揮した.

このようにガイドワイヤーは, PCI手技成功において最も重要な役割を有し, 性能向上のために多くの構造的工夫がなされている. しかし高度蛇行や長い閉塞部におけるトルク性能は, まだまだ十分とは言えず, こうした性能を満足できる金属材料の開発が望まれる.

また現状のガイドワイヤーでは, 先端形状のシェイプを修正するために, その都度体外へ取り出さなければならない. そこで体内にあるままガイドワイヤー先端の形状の変更あるいは硬さの調整ができれば, さらに手技成功率や効率を高めることができるのだが, 夢物語だろうか.

#### 4. 冠動脈用ステント

##### (1) ステントの種類

現在本邦で用いることのできるステントは, ペアメタルステントと薬剤溶出性ステントの2種類に大きく分けられる. ペアメタルステント(Bare metal stent: BMS)はその名のとおり単なる金属ステントである. BMSでは20%程度の

再狭窄を認め、PCIのアキレス腱ともいわれた。再狭窄を抑制するために開発されたのが、薬剤溶出性ステント (Drug-eluting stent: DES)である。多くの大規模臨床試験で、DESはBMSよりも再狭窄を抑制する効果が証明された<sup>(6)</sup>。現在では、施設によってその使用率にばらつきはあるが、BMSの使用は限定的であり、ほとんどの症例でDESが用いられている。

## (2) 第1世代 DES

最初に登場したDESは「Cypher」ステント (Johnson & Johnson社製)で、日本では2004年に販売が開始された。シロリムスという免疫抑制剤が塗布されており、現在主流のDESもこの類(リムス系)である。Cypherの後まもなく、パクリタキセルという抗癌剤を塗布した「Taxus」ステント (Boston Scientific社製)の販売も開始された。Taxusステントを用いた大規模臨床試験であるSYNTAX試験では、従来PCIの禁忌とされてきた左主幹部病変で、その一部ではあるがPCIとバイパス術が同等の成績という非常に印象的な結果が報告された<sup>(7)</sup>。

DESによりPCIの成績は著しく進歩し適応の拡大につながった一方、DESの新たな問題点が明らかになった。それは植込み後1年以降に発症する「超遅発性ステント血栓症」だった。「ステント血栓症」とはステントが血栓閉塞する現象で、急性心筋梗塞や突然死として発症する場合がある<sup>(8)</sup>。ステント血栓症はBMS時代にも存在したが、主に急性期から亜急性期の問題と考えられていた。しかしDESでは留置1か月以降の遅発性ステント血栓症 (late stent thrombosis: LST)、さらに1年以降の超遅発性ステント血栓症 (very late stent thrombosis: VLST)が報告され大きな問題となったのである<sup>(9)(10)</sup>。実際にはVLSTの発生頻度は年率0.6%程度と低い。特に日本では血管内超音波検査などを用いて丁寧なPCI手技が行われているため、発生頻度は海外よりも低く年率0.2~0.3%と報告されている<sup>(11)(12)</sup>。

ステント血栓症の予防で最も重要なのは、抗血小板剤の投与である。アスピリンとチエノピリジン系薬剤の2剤併用抗血小板療法 (dual anti-platelet therapy: DAPT)が不可欠である。DES留置後は血管治癒過程が遅延 (delayed arterial healing)し、再内皮化されない、つまり剥き出しのステントストラット (ステントを構成する金属支柱を指す)が残る可能性があるため、最低1年のDAPT継続が推奨されている<sup>(13)</sup>。

これまでにVLSTの原因に関する検討がいくつか報告されている。一つはアレルギー反応 (hypersensitivity reaction)によるもので、最初の報告はCypherステント留置後18か月のVLSTだった<sup>(14)</sup>。Cypherステント留置部の血管が瘤状に拡張し、炎症細胞の浸潤を認めたことから、ポリマーに対するアレルギー反応と考えられた。また新生動脈硬化 (Neoatherosclerosis)もVLSTの原因の一つと考えられている。これはDES留置後に起こる早期の動脈硬化性変化で、内皮機能の低下や炎症が原因となる可能性が示唆されている<sup>(15)</sup>。図4は当院で経験した、Cypherステント留置6年後に拡張病変と再狭窄病変を同時に生じた一例である (図4Aは血管造影像、図4Bはステントを見やすくするための画像加工を施したもの: stent boost)。このような拡張病変 (ステント外への造影剤の染み出し)は、血管造影上の所見でPeri-stent contrast staining (PSS)といわれる。PSSを認めた症例は、その後のVLSTの発生頻度が高いことが報告され<sup>(16)</sup>、PSSを認めた症例ではステント破損 (stent fracture: SF)の率が高いことも報告された。SFの頻度はLSTよりもVLSTの症例において高く、VLSTの原因の一つと考えられている<sup>(17)</sup>。

第1世代DESは劇的に再狭窄を減らしたが、VLSTのようなこれまでは経験しなかった新たな問題を生むこととなった。その原因は薬剤による血管治癒過程の遅延、ポリマーの生体適合性とステント破損にあった。DESの主要要素である薬剤、薬剤を溶出するポリマー、ステントプラットフォーム (薬剤、ポリマーをのせる土台となる金属支持体を指す)のそれぞれに課題があったのだ。

## (3) 第2世代 DES

主な第2世代DESを表1にまとめた。ここではそれぞれ

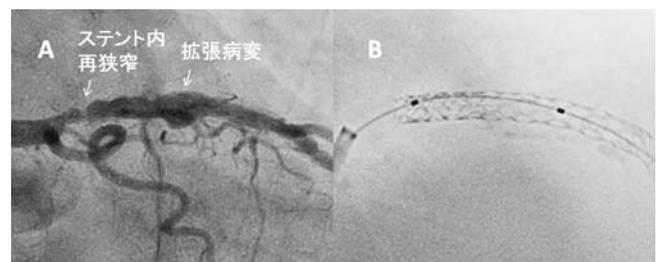


図4 Cypherステント留置後の拡張病変と再狭窄。

表1 現在用いられている主なステントの比較。

製品名	Xience Prime/Xpedition	Promus Element Plus	Resolute Integrity	Nobori
メーカー	Abbott Vascular	Boston Scientific	Medtronic	Terumo
薬剤	エベロリムス	エベロリムス	ゾタロリムス	バイオリムス A9
ステントの材質	Co-Cr-Ni 合金 L605	Pt-Cr 合金	Co-Ni-Cr-Mo 合金 MP35N	ステンレス鋼 316L
ストラット厚(μm)	81	81	91	125
ポリマー	フルオロポリマー	フルオロポリマー	BioLinx	PLA

の特徴と問題点に触れ、今後の課題を検討する。

**Xience**：第2世代DESの代表はXienceシリーズで、第2世代DESの中では最も多くの臨床データを有している。メタ解析の結果では第1世代DESと比べて同等の有効性を有しながら、安全性は優れているという結果が示されている<sup>(18)(19)</sup>。薬剤はCypherステントと同系統のエベロリムスを使用しているが、薬剤量を調整したことで早期の血管治癒が図られている。またポリマーには生体適合性の高いフルオロポリマー(Poly vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene: PVDF-HFD)が使用されている。またXienceのステントプラットフォームの素材には、Co-Cr-Ni合金が使用されている。ストラット厚を薄くすることができたため、再内皮化されやすくなった。SF率はCypherステントと比べて低下したが、それでもまだ数%に存在する。最近の報告(剖検例)によると、SFの発生率はCypherで40%に対してXienceでは13%だった<sup>(20)</sup>。この報告によるとSFを原因とする再狭窄や血栓症の割合は、Xienceにおいて相対的に高くなった。図5はXience留置後のSFの症例である。SFの部位に一致して再狭窄病変を認めた。

**Promus Element**：薬剤とポリマーはXienceと同じである。ステントプラットフォームが改良され、強度と視認性を高めるために、Pt-Cr合金が使用されている。Xienceと同じストラット厚でありながら、単軸方向の強度(radial force)は高くなった。一方で構造上長軸方向の力に対して弱くなりデバイス通過の際の変形の懸念が指摘された<sup>(21)</sup>。またComputed Tomography (CT)でのステント内腔評価が難しくなったとの指摘もある。一例を図6に示す。AはXience Prime (3.5 mm径と3.0 mm径の2本を一部重複さ

せてある)、BはPromus Element (3.0 mm径)の留置後のCT画像(curved-MPR)である。BのPromus Elementはステントによるアーチファクトが強く、ステント内腔評価が困難である。X線透視下での視認性を維持しながら、CT画像でのアーチファクトが少なくステント内を正確に評価できるステント材料が望ましい。

**Resolute Integrity**：生体適合性を高めたBioLinxポリマーが採用されているのが特徴である。生体細胞膜に似た構造で、内腔側は親水性のため抗血栓性に優れている。またステントデザインが特徴的で、1本のCo-Ni-Cr-Mo合金製ワイヤーをらせん状に巻きつけた形状をしている。その構造的特徴から血管壁への圧着に優れており<sup>(22)</sup>、特に分岐のある病変においてはそのメリットが生かされる。図7に一例を示す。分岐部病変に対して2本のステントを用いて治療を行い、本症例では良好な結果を得た。ただし一般的には分岐部病変でも2本のステントを使用するのは望ましくない。それは2本のステントがそれぞれ適切に血管壁に圧着するとは限らず、浮いたステントがステント血栓症のリスクになるからである。分岐部病変用ステントは日本ではまだ認可されておらず、分岐部病変に適した材料、構造のステントの開発、導入が待たれる。

**Nobori**：初の国産DESで、ポリマーには生体吸収性のPoly Lactic Acid (PLA)が用いられているのが特徴である。また薬剤・ポリマーのコーティングは血管壁側のみであり(血管内腔側にはない)、早期の内皮化と内皮機能の回復が期待される安全性の高いステントである。欠点はステンレス鋼製でストラットが厚いことで、現在次世代に向けての開発が行われている。

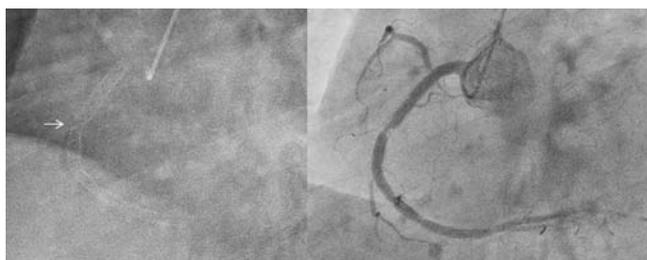


図5 Xienceステントのフラクチャーと再狭窄。

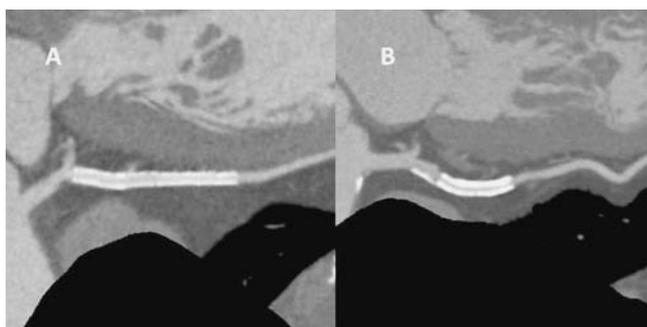


図6 冠動脈CTでのステント内評価(A. Xience Prime, B. Promus Element)。

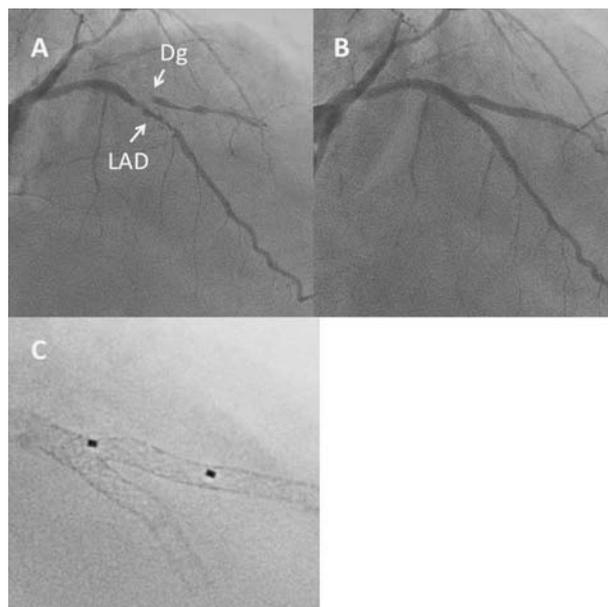


図7 分岐部病変に対するPCI。

A. 治療前, B. 治療後, C. 2本のステントがY字に留置されている(LAD: left anterior descending artery, 左前下行枝, Dg: diagonal branch, 対角枝)。



# 免疫学的解析に基づく 新たな医療材料開発へのアプローチ

川野光子<sup>1)</sup> 武田裕利<sup>2)</sup> 中村 生<sup>2)</sup> 小笠原康悦<sup>3)</sup>

## 1. はじめに

金属は強度と延性を兼ね備え、加工性に優れていることからインプラントをはじめ多くの医療用デバイス、装飾品やコインなど、様々な分野で利用されている。バイオマテリアルとして現在使用されている合金としては、ステンレス鋼・Ti合金・Co-Cr合金などが多く、優れた材料として認識されている。しかしその一方で、炎症や人工関節の痛み、金属アレルギーの発症等が報告されている。実際、金属摩耗粉による偽腫瘍の発生や溶出金属イオンの体内動態、金属イオンの細胞への蓄積や周辺組織への影響など、解明されていない問題は多く、金属アレルギーの発症機序は不明である。これらの問題を克服するためには、発症機序の解明が急務であるとともに病態解明に基づく治療法の開発およびより安全性の高い金属材料開発が求められている。

現行の安全性試験は主にウサギやモルモットなどの齧歯類を用いた検討であり、医療用生体金属材料はこの安全基準を達成しているものの、ヒトにおいては金属炎症やアレルギーが引き起こされる場合がある。すなわち、現行の安全基準では見逃されてしまう有害性があることを意味し、齧歯類を用いた安全基準では捉えきれない反応が、ヒトにおいて存在すると考えられる。臨床で用いられる生体用金属材料は十年単位で長期間埋入されることが前提であり、長期埋入による影響等を実際に齧歯類において検討することは難しいこと、齧歯類とヒトで金属に対する感受性が異なる可能性について検討されていないこと等、近年の生命科学研究結果から様々な指摘が見出されている。したがって、より厳しい安全基準を基礎医学的・免疫学的視点から策定することが必要と考えられる。本稿では、金属アレルギーの免疫学的な解析結果と今後の展開について紹介したい。

## 2. 金属アレルギーの現状

松永らの金属アレルギー全国実態調査によると、皮膚炎に

より皮膚科に来院した患者にパッチテストを施行した場合の約3割が、金属に対し陽性反応を示すことが明らかになった。特にNi, Co, Crが3大原因金属であること等が判明した<sup>(1)(2)</sup>。また近年では、Pdに対するアレルギーの発症が報告されている<sup>(3)</sup>。Pdは歯科金属で多用されており、またEUではNiの代わりにPdを用いた装飾品等が流通している<sup>(4)</sup>。金属アレルギーは身近な疾患であるものの、ステロイドによる治療が一定の効果を示すため、臨床的にも基礎的にも研究は進んでいない。

金属アレルギーは遅延型アレルギーに分類され、生体防御において重要な役割を担っているT細胞依存性の疾患の一つと考えられている。アレルギーは大きく4つに分類されている<sup>(5)</sup>。I型アレルギーには花粉症・アレルギー性鼻炎・アナフィラキシーショックなどがあり、免疫グロブリンE(IgE)を介した即時型アレルギーとされる。II型アレルギーは自己免疫性溶血性貧血・バセド病・重症筋無力症などが挙げられ、免疫グロブリンM(IgM)や免疫グロブリンG(IgG)により生じる組織傷害である。III型アレルギーは、可溶性抗原とそれに対する抗体による免疫複合体が局所に沈着し、Fc受容体γIII(FcγRIII)を介した肥満細胞の活性化により組織傷害が生じる反応であり、血清病・全身性エリテマトーデスにおける腎炎や皮膚炎がある。I～III型のアレルギーは抗体を介した反応であるのに対し、IV型アレルギーは抗原への感作によって生じる病原性T細胞による組織傷害であり、抗原接触後24時間以上経過してから生じる遅延型の炎症反応が特徴的である。金属アレルギーはこのIV型アレルギーであるものの、適切な動物モデルが存在せず時系列的解析ができなかったため、発症の詳しい分子メカニズムについては良く分かっていない。

## 3. 金属アレルギー研究の現状

これまで遅延型アレルギーに関して、2,4-dinitrochlorobenzene (DNCB)や2,4,6-trinitrochlorobenzene (TNCB), 2,4-dinitrofluorobenzene (DNFB)などの化学物質を用いた

\* 東北大学 1)助教 2)大学院生 3)教授;加齢医学研究所(〒980-8575 仙台市青葉区星陵町 4-1)  
Approach for Development of Novel Biomaterials Based on Immunological Analysis; Mitsuko Kawano, Yuri Takeda, Sho Nakamura, Kouetsu Ogasawara (Institute of Development, Aging and Cancer, Tohoku University, Sendai)  
Keywords: DTH (delayed-type hypersensitivity), TCR (T cell receptor) repertoire, pathogenic T cells, hapten, adjuvant  
2013年11月25日受理[doi:10.2320/materia.53.153]

先行研究が数多く報告されている<sup>(6)-(8)</sup>。これら化学物質は、低分子化合物であり、ハプテン(それ自体は免疫原性を欠き、反応原性のみをもつ物質)として機能すると考えられている。そのため、ハプテンは生体内の高分子キャリアタンパク質と結合することにより、抗原として機能する。金属の場合も低分子化合物と同様にハプテンとして機能していると考えられている。しかしながら、金属イオンが結合する内在性タンパク質の同定が未だなされていないだけでなく、関与する免疫担当細胞も金属種毎に同定されていないことから、抗原提示の分子機構は不明な点が多い。

これまでの金属アレルギーの研究は主に、パッチテスト陽性のヒト患者血液からリンパ球を分離し、*in vitro*において金属溶液に反応するT細胞クローンを得ることにより進められてきた<sup>(9)(10)</sup>。こうして得られたT細胞クローンの反応性を解析することは、患者のダイレクトな反応を捉えられる一方で、すでにアレルギーを発症してからの解析であって、アレルギー発症段階を時系列的に解析することはできない。また、ヒトの場合は様々な金属に暴露されており、単一の金属暴露による影響を解析することは不可能である。この問題を解決するためには、金属特異的にアレルギーを発症するモデル動物を開発し、金属アレルギー発症から終息までの時系列的な病態解析を行うことが重要である。金属に特異的に反応する細胞やアレルギー誘導にかかわる分子群を同定することが、発症機序解析への第一歩となる。我々は、金属アレルギーをマウスに効率的に誘導するモデル系を構築し解析を行い、新規予防・診断・治療法の開発を目指している。

#### 4. 金属アレルギーモデルマウスの構築

これまでもマウスを用いた金属アレルギーの解析がなされ、作用機序について報告されてきた。マウス個体に金属溶液のみでアレルギーを誘導させることは難しく、金属溶液+アジュバント(抗原と混合して生体に投与することにより、投与した抗原に対する免疫応答を増強する物質)を用い誘導する方法が報告されている<sup>(11)(12)</sup>。我々は金属アレルギーにおける病原性T細胞の同定とその詳細な解析を目指し、ヒトの病態に極めて近い金属アレルギーモデルマウスの構築を試みた。

我々は、歯科金属アレルギーという観点で、Pdに対するアレルギーに着目して研究を進めている。口腔内環境を考えた場合、金属と常在細菌が共存する環境にあることから、細菌成分をアジュバントとして金属と同時に免疫することでマウス個体に金属アレルギーを引き起こすことができるのではないかと考えた。実際にグラム陰性菌の細胞壁成分であるリポ多糖(lipopolysaccharide: LPS)とPdの混合液をマウス腹腔内に投与して感作を行った後、マウス耳介にPd溶液のみを皮内投与することで金属アレルギーを誘導することができた。

前述の通り、金属アレルギーは遅延型アレルギーであることから、T細胞依存性の疾患と考えられており、金属を認

識した病原性T細胞により炎症反応が惹起されると考えられている(図1)。我々のモデルにおいて、実際に金属アレルギーを引き起こす病原性T細胞が存在するのであれば、病原性T細胞を他個体に移入することにより金属アレルギーを引き起こすことができるはずである。そこで我々は、感作成立個体の所属リンパ節細胞(Pd-SLNC)をT細胞が存在しないヌードマウスに移入(養子移入)し、金属を耳介に投与すること(惹起)だけで金属アレルギーを誘導することができるかどうか検討した(図2)。対照群として無感作個体から得た所属リンパ節細胞(naïve-SLNC)を用いて同様の実験を行った。その結果、naïve-SLNCの移入ではアレルギー反応は起こらなかったが、Pd-SLNCを移入した群では金属アレルギー

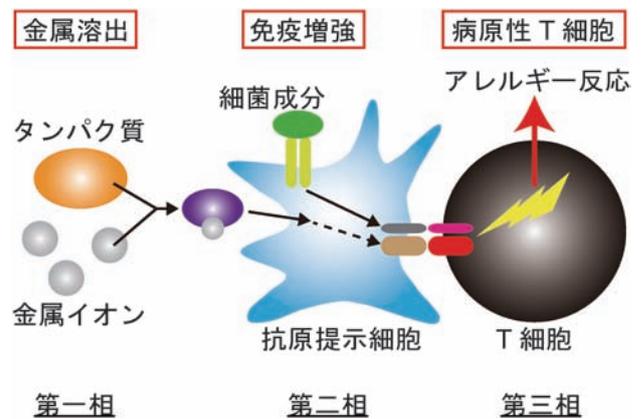


図1 金属アレルギー発症の模式図。

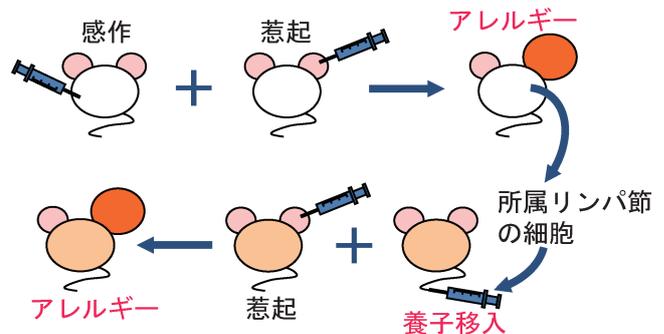


図2 パラジウムアレルギー誘導マウスモデルの樹立。

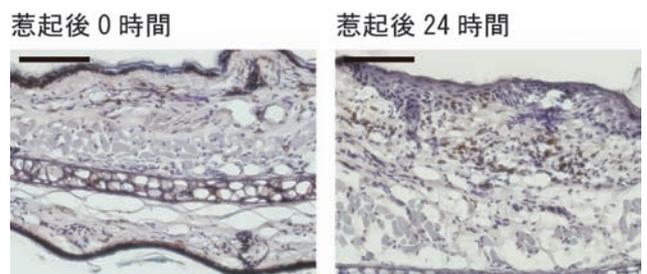


図3 パラジウムアレルギーによるT細胞の浸潤。茶色く染色された細胞がT細胞。染色像内のバーはそれぞれ100 μm。

一が引き起こされた。これらの結果は、金属を認識する病原性 T 細胞が存在することを示すものである。こうして、金属特異的なアレルギー反応を示すマウスモデルを樹立でき、時系列的な病態解析が可能となった<sup>(13)</sup>。

## 5. 金属アレルギーにおける T 細胞受容体の解析

このモデルを用いて、Pd による金属アレルギー発症の分子メカニズムを解析した。T 細胞が欠損しているヌードマウスに直接感作+惹起を行った場合には金属アレルギーの誘導は観察されなかったことから、ヒト金属アレルギー同様 T 細胞が重要な役割を担っていることが明らかとなった。また、野生型のマウスに Pd アレルギーの誘導を行った際、惹起後24時間で T 細胞の有意な浸潤像を捉えた(図 3)。さらに我々は、病原性 T 細胞を同定するために、上述の養子移入・惹起を数回繰り返し、*in vivo* で病原性 T 細胞の濃縮を試みた。興味深いことに、養子移入を繰り返すことで、T 細胞サブセットの存在比に変化が見られた。通常、リンパ節では CD4<sup>+</sup> T 細胞が CD8<sup>+</sup> T 細胞より多く存在する。しかし、養子移入を繰り返した金属アレルギーモデルマウスでは、所属リンパ節において CD8<sup>+</sup> T 細胞の集積が認められ、Pd に特異的に反応する病原性 T 細胞が CD8<sup>+</sup> T 細胞である可能性が示唆された。さらに、この病原性 T 細胞はどの T 細胞受容体(TCR)レパートリーを持っているのかについて検討を行った。生体防御系で主役となっている T 細胞は、多くの病原体を排除するために  $1 \times 10^{18}$  通りもの多様性を持つことができる。ヒトの細胞が60兆個、遺伝子が25,000であるものの、T 細胞は DNA 再構成により理論上  $1 \times 10^{18}$  通りの多様性を獲得する。この機構によりあらゆる抗原に対し特異的に応答することができる。我々は金属アレルギーモデルマウスを用いて網羅的に TCR レパートリーを解析することで、Pd および Ni に特異的に反応する TCR レパートリーをそれぞれ V $\alpha$ 18-1 および V $\alpha$ 14-1 であることを発見し、金属アレルギー特異的に応答する病原性 T 細胞の存在を証明した<sup>(14)(15)</sup>。我々はさらに、Pd アレルギーにおける炎症応答を分子レベルで解析した。より長期間にわたるアレルギー性炎症反応を捉えるために、マウスの足跡に金属アレルギーを誘導し、遺伝子レベルで様々な分子の関与を解析した。免疫応答はサイトカインと呼ばれる細胞分泌性のタンパク質により正または負にコントロールされている。また、炎症応答に細胞傷害性の T 細胞が関与する場合には、細胞傷害活性を有する分子による細胞死の誘導が知られている。金属アレルギー誘導後のこれらの分子の発現レベルを解析した結果、免疫亢進を促すことで知られる Interferon- $\gamma$ (IFN- $\gamma$ )、T 細胞増殖時に放出される Interleukin-2(IL-2)、炎症性サイトカインの一つである Tumor necrosis factor- $\alpha$ (TNF- $\alpha$ )、細胞死の誘導に関わる Fas の発現上昇を捉えた(表 1)。一方、細胞傷害性 T 細胞の機能分子として Perforin や Granzyme 等の放出が知られているが、それらの発現に変化は見られなかった。金属アレルギーの誘導による炎症応答の詳細を分子

表 1 Pd アレルギー誘導後の遺伝子発現変動解析。

機能分子	発現レベル
IFN- $\gamma$	+++
TNF- $\alpha$	+++
IL-2	+++
IL-4	変化なし
IL-5	変化なし
Fas	+++
Perforin	変化なし
Granzyme A	変化なし
Granzyme B	変化なし

レベルで解析したことにより、これまで不可能と考えられていた金属アレルギーに対する治療標的の探索が可能となった。また、金属アレルギーによる炎症応答の開始から終息までを包括的に捉えることで、より生体の応答に近い治療法の開発が期待される。

## 6. 金属アレルギーモデルマウスおよびその解析結果の応用

これまで我々は、金属として Pd をピックアップし、マウスを用いたモデル系の構築を行ってきた。同様にして、金属アレルギーを誘導するとの報告がある他の金属(Ni, Co, Cr 等)を用いたモデルマウスの樹立を進めている。これにより、Pd と同様、様々な金属に対して特異的に応答性を有する病原性 T 細胞の同定が可能となる。TCR レパートリーの網羅的解析により理論上  $1 \times 10^{18}$  通り存在する T 細胞の中から特異的に応答するレパートリーを各金属に対してそれぞれ同定することができた場合、パッチテストに替わる安全性の高い金属アレルギー診断法確立の可能性が高まる。一方、複数の金属に対して一つの TCR レパートリーの応答が見出された場合には、交差反応の有無について情報が得られることから、接触を制限すべき金属の予想が可能となる。また、T 細胞以外の細胞の関与を捉えた場合には、遺伝子欠損マウス等を用いることで、アレルギー反応の誘導にどの細胞が重要な働きを担っているか追究することができる。さらに、金属特異的病原性 T 細胞の応答について分子レベルで解析することが可能となり、どのような分子メカニズムをもって炎症反応が起こっているのかを金属種毎に決定することができる。

我々は、金属アレルギーの発症メカニズムの第二相・第三相を明らかにすることができた(図 1)。したがって、今後は材料工学分野と協力して、生体内に埋入した際により安全性の高いバイオマテリアルの開発(金属溶出を極限まで抑える)を行っていくことが重要であると考えられる。まず、生体に埋入した際の各金属からの溶出を解析し、生体にとって害を及ぼす金属種および溶出量を決定することが重要である。さらに、害になる金属の生体内挙動(溶出量と生体内における閾値)を解析する。これらの解析結果を元に、害になる金属



# 液滴エピタキシー

小口 信行\*

## 1. はじめに

液滴エピタキシーとは、量子ドット、量子リングなどに代表される各種の半導体量子ナノ構造を、結晶成長を利用して基板単結晶上に自己形成的に作製するための手法であり、1990年筆者らにより提案された<sup>(1)(2)</sup>。最近では化合物半導体 GaAs, InAs, GaN, InNなどを対象として、イタリア、日本、韓国、中国、米国、ドイツ、フランス、ロシア、ハンガリー、オーストラリア等20以上の国で活発にこの手法を用いた研究が行われ、毎年多くの論文が出版されている。液滴エピタキシーの詳細については、すでに筆者らのいくつかの解説<sup>(3)-(12)</sup>にまとめてあるが、本稿においては液滴エピタキシーに関する筆者らの最近の研究成果の一端を紹介するとともに、この概念が生まれた当時の世界的な量子ナノ構造作製手法の状況、この概念が生まれるきっかけとなった実験状況、概念を発表した際の学会や世界からの反響、その後の材料系の展開、研究者間での広がりなどを中心に述べる。

従来の筆者らの液滴エピタキシーに関する解説では必ずしも記述してこなかった、研究の動機、背景、プレイクスルーの糸口などについて、失敗例を含めて時系列的にその着想と展開を述べることにより、この研究がどのような紆余曲折を経て現在に至っているのかを明らかにしたい。この研究にみられるセレンディピティの説明が本稿の読者、特に若手研究者、技術者やそれを目指す人々への刺激となれば幸いである。

## 2. 液滴エピタキシーの最近の研究成果

固体中の電子のドブロイ波長程度より小さい寸法をもつ0次元的な半導体ナノ構造は量子ドットと呼ばれ、接合型レーザ、赤外線検出器、光増幅器、マイクロキャビティデバイスなどへの応用<sup>(13)</sup>が考えられている。またこれは単一光子発生、量子もつれ状態生成などの基礎研究<sup>(14)(15)</sup>においても重要な基本構造である。

このようなナノ構造を作製するためには、薄膜成長初期過程においてストランスキー・クラスタノフ(S-K)型成長機構に基づいて現れる微細な多数の島状構造を利用する自己形成的な方法が、現在まで主に使われている。この方法は、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 系のような、基板とその上に堆積する物質の間の格子定数が異なる、いわゆる「ひずみ系」の薄膜成長過程に特有な現象を利用している。そのため、この方法は多くの電子デバイスに使われている  $\text{GaAs}/\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  のような格子定数の一致する組み合わせである「格子整合系」には適用できない。これに対して「液滴エピタキシー」は、ひずみ系、格子整合系を問わず、低融点の構成元素を含む化合物半導体の量子ナノ構造作製に適用できる。

図1に分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy: MBE)成長装置の中で GaAs ナノ構造を  $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  基板上に作製する場合を例にとり、液滴エピタキシーのプロセスを模式的に示す。このプロセスは極めて簡単であり、まず Ga の融点(303 K)以上の温度に保持した基板表面に Ga 分子線だけを短時間照射し、これを止めた後、これらに As 分子線を照射するだけである。これにより、はじめに大きさのよくそろった多数の微細な Ga 液滴が基板表面にでき、またこれらの液滴は As 分子線の照射によりそれぞれ GaAs エピタキシャル微結晶に変化する。

通常の GaAs 薄膜を MBE で作製する場合は、Ga 分子線と As 分子線の同時照射を行って連続膜を形成する。一方、液滴エピタキシーにおいては、マイグレーション・エンハンスド・エピタキシー<sup>(16)</sup>と同様に、Ga 分子線を照射した後に As 分子線を照射する。この際、基板表面に到達した Ga 原子は再蒸発することなく、すべて基板表面に付着して Ga による最安定化表面を作るとともに、余分な原子は微細な液滴となって凝集する。その後到着した As 原子は、Ga 液滴に選択的に取り込まれて、それぞれの液滴部分でエピタキシャル状態の GaAs の微結晶が成長する。この時、液滴内の Ga 原子の数には限りがあるので、すべての Ga 原子が As 原子と結合して GaAs に変わってしまうと、その後基板に入射

\* ミラノ大学ピッコカ, LNESS 研究所・客員教授(Via Anzani 42, 22100 Como, Italy), nobuyuki.koguchi@mater.unimib.it  
Droplet Epitaxy; Nobuyuki Koguchi(University of Milano-Bicocca, LNESS-Laboratory, Italy)  
Keywords: droplet epitaxy, MBE (Molecular Beam Epitaxy), quantum dot, quantum ring, quantum wire  
2014年1月16日受理[doi:10.2320/materia.53.157]

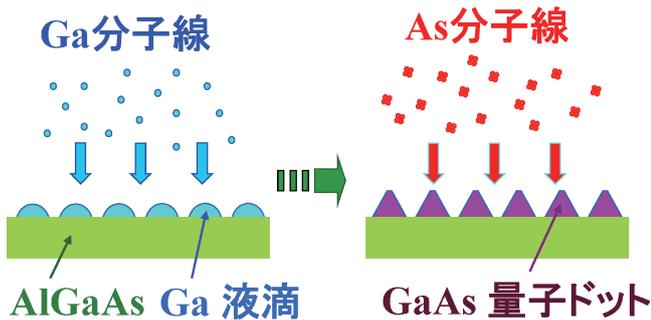


図1 液滴エピタキシーのプロセス. 基板 AlGaAs に、はじめに Ga 分子線を、次に Ga 分子線をとめて As 分子線を照射する.

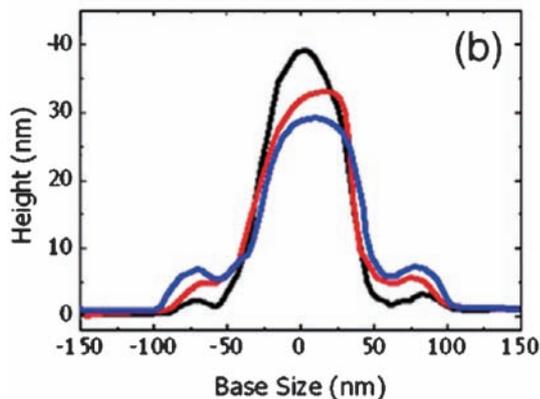
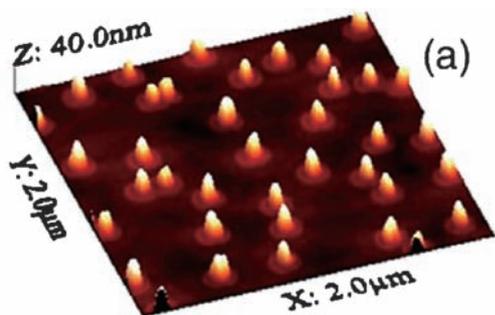


図2 液滴エピタキシーにより作製された代表的な GaAs ナノ構造の表面形態. (a) AFM 像, (b) 単一構造の断面ラインプロファイル. 異なった色のラインプロファイルは、それぞれ異なる As 分子線照射条件により作製した試料に対応している. (C. Somaschini et al.: Nanotechnology, 22(2011), 185601, ©IOP PUBLISHING)

してきた As 原子は、それ以上の付着は起こらず再蒸発してしまう. すなわち液滴内の Ga 原子数に制限されて、GaAs の成長は自己停止する. 液滴の大きさおよび密度は Ga 分子線の強度、照射時間、基板温度により制御できる. また、As 分子線照射時の分子線強度、照射時間、基板温度などの条件により、Ga 液滴からの Ga 原子の表面拡散と As 原子の吸着のバランスを制御でき、その結果 GaAs ナノ構造の形状が制御できる.

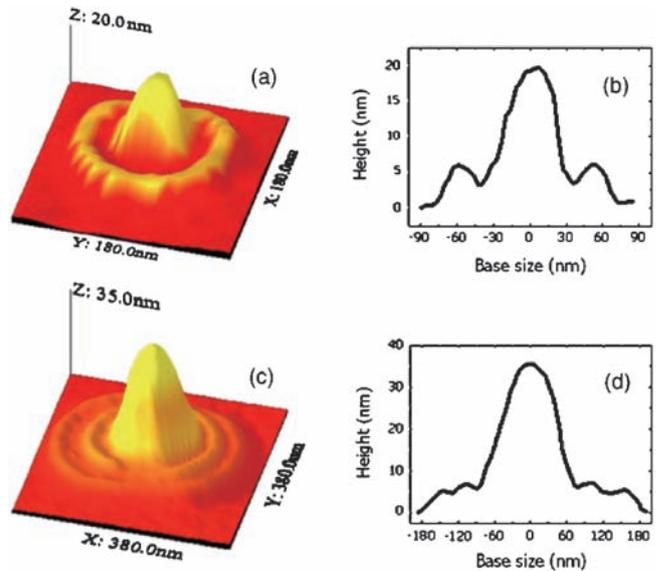


図3 液滴エピタキシーにより作製された GaAs ナノ構造の表面形態. ドットと単一リングからなる複合構造の AFM 像(a)とその断面のラインプロファイル(b). ドットと同心二重リングからなる複合構造の AFM 像(c)と、その断面のラインプロファイル(d).

(C. Somaschini et al.: Nanotechnology, 22(2011), 185601, ©IOP PUBLISHING)

この方法により、最近筆者らにより得られた GaAs の代表的なナノ構造の AFM による観察結果<sup>(17)</sup>を 図 2 および 3 に示す. 図 2 は底辺の直径が 60 nm、高さ 30~40 nm 程度の円錐あるいはピラミッド状の GaAs ドットの周囲に直径 160 nm、高さ 3~8 nm、幅 20 nm 程度の GaAs リングが取り囲んでいる構造であり、寸法がよくそろったこれらの構造が多数  $Al_{1-x}Ga_xAs$  基板表面にできていることがわかる. このドットおよびリングの高さは As 分子線の照射条件により制御できる. また図 3 にはドットとその周囲に単一のリング(同図(a))ばかりではなく、同心円状に二重のリングが取り囲んでいる構造(同図(b))を作製した結果を、それぞれ単一の複合構造に着目して示す. これらの構造以外にも、ピラミッド状<sup>(18)</sup>、リング状<sup>(18)(19)</sup>などの単一構造、あるいはドットの周囲を薄いディスクが取り囲んでいる構造<sup>(20)</sup>、中心にドットが存在しない同心二重リング<sup>(21)</sup>、同心多重リング構造<sup>(22)</sup>などの複合構造も作製されている. これらの構造の形状は As 分子線照射時の条件により制御することができ、複合構造を含め、個々の構造はそれぞれ単一の Ga 液滴からエピタキシャル状態で形成される. これらの構造における電子はそれぞれの形状に応じたエネルギー状態をもち、それらのエネルギー準位間の特徴的な光学遷移を示す.

### 3. 液滴エピタキシーの着想と展開

#### (1) 量子ナノ構造作製手法の80年代における研究状況

筆者らは、液滴エピタキシーの着想に至る研究を1980年

代後半に始めた。1980年代の初期から中期にかけて、半導体低次元ナノ構造においては、従来の三次元的なバルク状半導体には期待できないさまざまな物性や機能が現れてくることが予想されていた。たとえば、半導体レーザーの活性層の構造を2次元から1次元、0次元へと低次元化することにより半導体レーザーの性能、特に閾値電流密度の値およびその温度依存性が大幅に改善されるだろうという理論的な予測<sup>(23)(24)</sup>が発表された。あるいは、多数の低次元ナノ構造を規則的に並べることができれば、このような構造の中では電子が非常に高速で動くだろうという予測<sup>(25)</sup>もあった。これらは現在の量子ナノ構造研究の大きなきっかけにもなっている。これらの予測では低次元ナノ構造の寸法が均一であることを想定しており、これらの予測を実現するためには均一な寸法の低次元構造を作る必要があった。

しかし、このようなナノ構造を作製することは、いくつかの先駆的な研究が行われ始めてはいたが、容易ではなかった。当時の結晶成長、プロセスの研究状況においては、良質の2次元的な量子井戸薄膜を作製できる状態にはなっていたが、1次元的な量子細線構造、0次元的な量子ドット構造に関しては、21世紀になるまでわれわれが手にすることはないだろうとも考えられていた<sup>(26)(27)</sup>。

当時の量子細線あるいは量子ドット構造の創製に関する先駆的な研究は、大別すると2次元的な量子井戸薄膜に対して電子線あるいは収束イオンビームなどを用いた微細加工を利用して作製する方法、微細加工を施した加工基板上で生ずる優先的な成長あるいは選択成長を用いる方法、および結晶成長だけを利用する方法があった。この中で微細加工を利用する方法および加工基板を用いる方法においては、幅あるいは大きさが最小でも30 nm程度の構造しかできず、また複雑なプロセスに伴う加工損傷がこれらの微細な構造に与える影響も大きな問題であった。これらの1次元構造および0次元構造に関する1980年代の研究状況については、それぞれGossardらの解説<sup>(28)</sup>およびBimbergらの著書<sup>(29)</sup>に詳しい。なお、0次元的な構造に関しては「量子ドット(Quantum Dot)」という言葉ばかりではなく、当時は「量子箱(Quantum Box)」あるいは「量子井戸箱(Quantum Well Box)」という言葉も使われていた。

これらの中で、結晶の成長を利用する量子細線の作製手法としては、横型超格子(Lateral Super Lattice: LSL)と呼ばれる構造の作製手法が提案、検討<sup>(30)</sup>されていた。図4にこの方法の模式図を示す。低指数面からわずかに傾いた基板単結晶表面には、傾いた方向に周期的に単原子層の高さのステップ列ができる。たとえば、(110)方向に1度傾いたGaAs(100)表面には約16 nmの間隔で直線状の単原子層ステップ列ができる。この方法では、この表面でのステップ端から次の結晶成長が始まるいわゆるステップフロー成長を利用する。すなわち、この表面にMBEなどをもちいて分数層の、例えば上記の例では1/2層に相当する幅8 nmの単原子層厚さのGaAsエピタキシャル薄膜をステップ端から成長させ、残りの分数層部分にAlAsなどを堆積することにより単原子

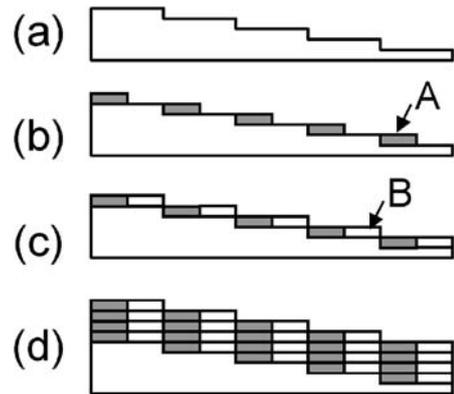


図4 横型超格子(LSL)作製プロセス<sup>(30)</sup>。  
 (a) 単原子層のステップ列をもつ微斜面基板断面  
 (b) 単原子層の高さの物質Aを分数層分基板に堆積  
 (c) 残りの分数層分に物質Bを堆積  
 (d) (b)および(c)のプロセスを繰り返してLSLを作製する

層分の成長を完成させる。このプロセスを繰り返すことにより、基板単結晶表面にLSLによる細線が作製できるだろうという概念であり、いくつかの実験結果が発表されていた。しかしこの方法には、分数層の制御精度以下のわずかのずれが最終的な細線の断面形状に大きく影響を与えるという問題があった。

0次元構造作製に関しては微細加工を利用する方法以外では、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ とGaAs超格子を作製する際それらの界面に結晶のひずみにより3次元的な構造ができ、それが低次元構造の研究に有用であろうということが、1985年にGoldsteinら<sup>(31)</sup>によって報告された。これが現在のS-K機構に基づく量子ドットの自己形成手法に関する最初の報告であると主張する向きもある。しかしこの結果はナノ構造の形状、サイズおよびそのばらつきなどの詳細が必ずしも明確ではない。これらの大きさ、密度などを人工的に制御できるかどうかは明確ではなかった。そのため、これを量子ドットの、いわゆる自己形成手法として使えるだろうと考えた研究者は、筆者らも含め当時は誰もいなかったと思う。これは論文データベースにより彼らの論文の引用履歴を調べた結果からも明らかである<sup>(32)</sup>。この8年後の1993年に、PetroffらのグループがMBEを用いてS-K成長により量子ドットの創製を目的とした実験結果を発表し<sup>(33)</sup>、その後彼らの論文が再認識されるようにはなった。このような意味で現在活発に研究が行われている、S-K成長機構を利用して量子ドットを人工的に作製する手法が明確に世に出たのは、1993年に発表されたこのPetroffらのグループの論文であろう。なお格子整合系に関しては、結晶成長だけを利用して量子ドットを人工的に作製する手法は全く存在しなかった。

## (2) 概念が生まれるきっかけとなった実験状況

液滴エピタキシーに関する研究は1980年代に筆者らが行っていた中赤外半導体レーザー用材料に関する研究にその端を

発している。当時、筆者の研究室では環境庁〈当時〉からの補助を受けて、大気汚染原因物質検出のために波長 2-4  $\mu\text{m}$  の中赤外光領域で発振する半導体レーザーの開発研究を行っていた。この波長帯で発振する注入型半導体レーザーの最高動作温度は、IV-VI 族化合物半導体である PbS を用いたもので、たかだか 120 K<sup>(34)</sup>であった。この最高動作温度を室温近くまで上げることが当初の研究の目的で、そのため筆者らはレーザー用活性層材料として IV-VI 族化合物半導体である PbS、および III-V 族混晶化合物半導体である  $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{Sb}$  を選び、それぞれの活性層材料に適切な、格子整合系クラッド層材料を探索する研究<sup>(35)</sup>を行っていた。これらの材料のうち、筆者の研究室では IV-VI 族化合物半導体 PbS を対象とした研究がまず進展し、クラッド層材料として新たにいくつかの物質を見出し、MBE によりこれらを用いた注入型ダブルヘテロ接合レーザーを作製した。その結果、レーザーの最高動作温度を PbS/Pb<sub>1-x-y</sub>Cd<sub>x</sub>Sr<sub>y</sub>S ダブルヘテロ接合を用いることにより 240 K まで上げることに成功した<sup>(36)</sup>。しかしその後は PbS と格子整合する物質の探索にも限界があり、動作温度のさらなる上昇を実現することは困難であった。

一方、III-V 族混晶化合物半導体である  $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{Sb}$  を対象とした研究の方はほとんど進展していなかった<sup>(37)</sup>。この材料でダブルヘテロ接合構造を作るために必要な基板材料の作製に難航していたことが原因である。この材料と格子整合する基板用二元化合物半導体は存在せず、そのため基板用材料として筆者の研究室で独自に  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$  および  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  の単結晶育成に取り組んでいた。しかしこれらの材料では均一な組成の大きな単結晶が得られないこと、電気抵抗の低減化ができないことなどのため筆者らの研究は暗礁に乗り上げていた。

これらの研究は半導体レーザー用材料としての新たな物質を探索するという意味での新規性はあったが、レーザー用構造としては、それまで実用化されていた光通信用半導体レーザーなどと同じダブルヘテロ接合構造を用いるものであり、レーザーの構造的な意味での研究の新規性はなかった。一方、レーザーの活性層を低次元化するという前述の東京大学および東京工業大学のグループから提案された予測<sup>(23)(24)</sup>は、レーザーの性能を向上させるための、これとは別の一つの可能性を示すものであった。

筆者らは当時電子線リソグラフなどの微細加工のための装置、技術を持っておらず、レーザーの活性層を低次元化するためには、結晶成長のみを利用する方法に頼らざるを得なかった。しかし、筆者らの対象としていた格子整合系に関しては結晶成長のみを利用して 0 次元点状構造を作製する手法はまったく報告されていなかった。そこで、筆者らは従来すでに報告されており、結晶成長だけで作製できそうに思えた上記 LSL の手法<sup>(30)</sup>で 1 次元細線構造を作ることにより、中赤外領域で発振する半導体レーザーの高性能化につながる研究を行おうとした。

そのため、筆者らの対象としていた材料の中で、PbS と比較して MBE における分子線の制御性に優れている

$\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{Sb}$  を対象に選びこの研究を始めた。ただしこの 4 元混晶は組成の制御がやや複雑なので、格子定数の一致する組み合わせである CdTe 基板と InSb との組み合わせに対象を単純化してこの研究<sup>(38)</sup>を行った。すなわち、筆者らの量子ナノ構造に関する研究は、最初は量子ドットなどの 0 次元点状構造ではなく、1 次元細線構造を対象としたものであった。

基板としての CdTe 単結晶ウェーハは当時まだ手に入らなかったため、筆者らの最初のアイデアでは、気相法などにより作製した CdTe 結晶の成長表面にできるであろう単原子層の高さの規則的な間隔の直線状成長ステップ列を、前述の LSL 作製の際の微傾斜面の代わりに利用して InSb 細線の作製を目指そうというものであった。そのため昇華法によりまず CdTe 単結晶を作製した。原料 CdTe 粉末を石英管中に真空封入し、これを電気炉中に置いて保持することにより、石英管中の低温部に大きさ 5 mm × 5 mm で厚さ 3 mm 程度の小さな CdTe 単結晶ができる。この単結晶は平坦な (100) 面とその周囲は取り扱いの際割れてしまった不規則な形状の (110) へき開面から成っていた。

まず平坦な (100) 成長表面におけるステップ列の存在を確かめるために MBE 中で In 分子線だけを基板表面に照射した。結晶の成長表面における単原子層ステップなどの微細構造を観察するために、古くからデコレーションと呼ばれる手法が知られていた。これは金属を結晶表面に蒸着した場合、その金属微粒子が結晶表面のステップなどの微細構造に優先的に生成する現象を利用する方法である。しかし In 分子線を照射しても、CdTe 単結晶の平坦な (100) 成長表面にできる In の微粒子にはその配置に何も規則性はなく、ステップ列らしきものは観察されなかった。

一方、CdTe 単結晶の取り扱いの際割れてできた (110) へき開面には段差 30 nm 程度の巨大ステップ列が不規則な間隔で並んでおり、この巨大ステップ列では In 微粒子が配列しているようにも見えた。そこで、細線の作製にこだわっていた筆者らは、当初の LSL 作製とは異なるが、MBE 中でまず In 分子線を照射してこの巨大ステップ列に沿って微細な In 液滴を連続して並べさせることができれば、その後 Sb 分子線を照射することにより、これらが反応して微細な断面をもつ InSb の細線が形成されるのではないだろうかという素朴な発想のもと実験を進めた。

この発想に基づき上述の CdTe 単結晶を MBE 中に挿入し、In 分子線を照射する実験を繰り返した。SEM で観察した当時の実験結果の一例を図 5(a) に示す。直径 100 nm 程度の In 液滴が CdTe (110) へき開面上の巨大ステップ付近に優先的に集まっている様子がわかる。液滴をステップに沿ってもっと密に並べるために In の分子線強度、その供給量あるいは基板温度を種々変えて実験を繰り返した。それらの中でもっとも成功した例を図 5(b) に示す<sup>(38)</sup>。図は基板温度を In の融点よりわずかに高い 443 K に保持し、In を InSb 換算で約 15 原子層分堆積させ、その後 Sb 分子線を照射した場合に得られる試料表面の SEM 写真である。ステップ列に沿って

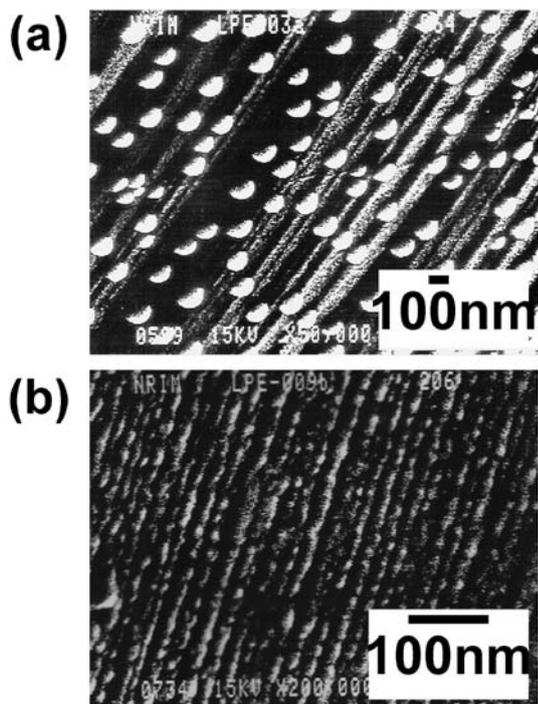


図5 CdTe(110)へきかい面における成長実験結果.  
 (a) CdTe(110)面に堆積したIn微粒子  
 (b) CdTe(110)面に作製した細線状InSb  
 (小口等, 金属材料技術研究所年報(平成2年度), 金属材料技術研究所発行(1992) ©金属材料技術研究所(現物質・材料研究機構))

幅 20 nm 程度の InSb と考えられる細線状微結晶ができていることがわかる. しかしそれぞれの細線は同じ幅にはなっておらず, また一本の細線の中でも幅が一様ではなく, およそ量子細線と呼べるようなものではなかった. さらにへき開面に偶然できる巨大ステップを用いているため実験の再現性にも乏しく, またこの巨大ステップを制御性良く作る手法も思いつかず, この手法で量子細線を作る研究のこれ以上の進展は困難な状況であった.

一方, この研究の中で CdTe の平坦な(100)成長表面に再度着目すると, In 分子線の照射により, その配置に何も規則性はないものの, 図 6 に示すように 60 nm 程度の直径でそのばらつきが 5% 程度の, 大きさの良くそろった多数の微細な半球状の In 液滴ができていことが観察された. また, これらの In 液滴は Sb 分子線の照射により InSb 微結晶に変化することが RHEED による観察の結果わかった. したがって, このようなプロセスでは 1 次元的な細線を作るより 0 次元的な点状構造を作ることの方が無理がないように思えた. そこで, 研究の目的を, 当時全く前例のなかった点状構造を結晶成長だけで作ることに切り替えた. この研究においては, 自作の CdTe 単結晶ではなく市販の InSb (100)単結晶ウェーハを基板として用い, その上にこれと格子整合する CdTe エピタキシャル薄膜を MBE によりまず作製し, この表面に種々の基板温度, 分子線強度でまず In 分子線を, 次いで Sb 分子線の照射を行う実験を繰り返した.

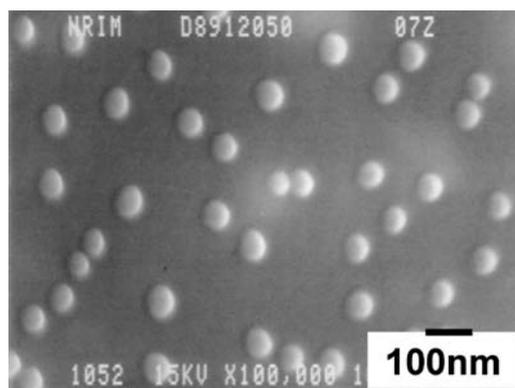


図6 CdTe 単結晶(100)面にIn分子線の照射によりできたIn微粒子のSEM像. 443 K に保持した基板にInSb換算で約20原子層分のInを堆積した.

また InSb と同じ III-V 族半導体である GaAs と, これとほぼ格子定数が一致する II-VI 族化合物半導体 ZnSe の組み合わせを用いても同様なプロセスを行うことにより GaAs のエピタキシャル微結晶が作製できるだろうと予想できたので, GaAs 単結晶ウェーハ基板上に ZnSe エピタキシャル薄膜を MBE により作製して, まず Ga 分子線, 次いで As 分子線の照射を行う実験も, 当時導入した小型の新しい MBE 装置を用いて同時に行った.

しかし, 微細加工技術を使わず結晶の成長だけを利用して, すなわち現在自己形成と呼ばれる手法により量子ドットを作製しようという研究にはまったく前例はなく, 最初はどうのように研究を展開していけば良いのかわからなかった. MBE に取り付けてある反射高速電子回折(Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED)装置の蛍光板に投影される回折図形を薄暗くした実験室の中で肉眼で覗き込み, プロセスの進行にともなう RHEED 図形の時間変化から, 液滴の生成過程, 微細結晶の成長過程のその場観察を繰り返し, また実験終了後 MBE 装置から取り出した試料の SEM による基板の表面観察を繰り返した. このプロセスにおける RHEED 図形は, 最初はほぼ平坦な基板表面を意味する超構造を伴ったストリークであり, それが In 分子線の照射により不鮮明なハロウに変化し, Sb 分子線の照射によりそこから明るい斑点が現れ始めるとともにハロウが消えていった. 毎日のこれらの実験で MBE 中の基板単結晶表面でどのような現象が起こっているのかを, 極めてあやふやで素朴な推測に基づき考察し, その結果を次の日の実験に反映させるという連続であった.

### (3) 概念を発表した際の学会や世界からの反響

研究の結果, 上記プロセスにより CdTe 上には InSb<sup>(1)</sup>, また ZnSe 上には GaAs<sup>(2)</sup>のエピタキシャル微結晶が再現性良く成長することが, RHEED, SEM および TEM による観察の結果明らかになった. これらの結果を, 1990年の応用物理学会で, また CdTe 上の InSb については1990年の分子線エピタキシー国際会議で, 「量子井戸箱の MBE による新

しい成長法」として発表した。いずれの学会でもいくつかの質問がでたが、その多くは In 分子線と Sb 分子線を同時に照射するのではなく、なぜ連続的に照射するのかということであった。これらの分子線の同時照射を続けると、成長初期には寸法のばらつきの大きい島状構造はできるが、この場合成長の自己停止機構が何もないため最終的には通常の MBE による薄膜成長と同様に連続膜になってしまうということが筆者らの答えであった。

分子線エピタキシー国際会議は米国のサンジエゴで行われ、筆者は口頭発表に選ばれた。座長はミシガン大学の Bhattacharya 教授であった。会場には UC Santa Barbara の Petroff および Gossard 両教授も聴衆の中にいた。これらの両教授は微細加工あるいは上記 LSL を主体とした量子ナノ構造の作製に関する先駆的な研究を行っていた。この中で、特に Petroff 教授には会場ロビーで筆者らの発表に関連して RHEED 図形の変化などについての追加的な説明も行った。

しかし1993年に発表された彼らの S-K 成長機構をもちいた量子ドットの創製に関するはじめての論文<sup>(33)</sup>においては、筆者らの論文<sup>(1)(2)</sup>も、また Goldstein らの論文<sup>(31)</sup>も引用されてはいなかった。筆者らが用いた CdTe 上の InSb あるいは ZnSe 上の GaAs という II-VI 族化合物半導体と III-V 族化合物半導体の組み合わせを対象とした研究は当時の学会においてはあまり一般的ではなく、量子井戸箱構造が作製できるとは言っても、これらの組み合わせの特殊な現象で、また実用性もないのではないかという印象<sup>(27)</sup>を皆持ったのかもしれない。この発表の後、筆者らはいくつかの会議で講演を依頼された。

#### (4) その後の材料系の展開、研究者間での広がりなど

そこで次に筆者らは、中赤外半導体レーザの研究を中断して、研究と実用化の進んでいる材料系であり、研究者の数も多い GaAs/Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As 系にこの手法を適用して GaAs 量子ドットを作製する研究に取り組んだ。しかしこの研究には当時の学会の常識という大きな壁が立ちふさがっていた。

この常識とは、Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As あるいは GaAs 基板上では、筆者らの方法と同じようなプロセスを行った場合、化学量論的組成以上の余分な Ga 分子線を供給することにより多数の微細な Ga 液滴はできても、続く As 分子線の照射によりこの液滴は GaAs の二次元的な層状成長に消費され、結局 GaAs の三次元的な微結晶はできない<sup>(39)(40)</sup>というものであった。

筆者らも当時 GaAs 基板上ではこの二次元的な成長が優勢になることを確認しており、この常識にとらわれていた。そこで、GaAs あるいは Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As 表面を直接用いるのではなく、硫黄、セレンなどの VI 族元素を吸着させてこれらの表面を安定化し、これらを基板として Ga 分子線と As 分子線を連続的に照射する実験を行った。これらの表面では、上記 II-VI 族化合物半導体基板表面におけると同様に、GaAs の二次元成長を促進するように働く As 原子の吸着は起こらず、したがって Ga 液滴のみに As 原子が優先的に取り込ま

れて GaAs の三次元的な成長が起こるという予想のもとに実験を繰り返した。その結果、この基板を用いて Ga 分子線と As 分子線を連続的に照射して Ga 液滴から GaAs エピタキシャル微結晶を再現性よく作製すること<sup>(41)-(43)</sup>に成功した。これらの研究結果については筆者の他の解説に譲る。

この結果を1992年オタワで行われた第12回北米 MBE 会議に Late News として投稿し採択された<sup>(42)</sup>。この会議では量子ドットの作製に関しては筆者の論文1件のみで、会議主催者が、当時はまだ例のなかった III-V 族化合物半導体同士の組み合わせによる量子ドットの自己形成を目指した研究の発表が、ポスターセッションで行われるとアナウンスしてくれた効果もあり、多くの聴衆が筆者のポスターの前に集まった。聴衆同士で議論を始める場面もあり、40件程度のプレプリントの送付要請があり注目を集めたようであった。その後、筆者らはいくつかの会議で講演を依頼され、またミラノ大学ピコッカ、韓国標準科学研究院の研究者と共同研究を行うことになった。

しかしこれらの試料においては量子ドットの構造はできるものの、種々の応用に必要な品質をもつことを示す強いフォトルミネッセンスが得られなかった<sup>(44)</sup>。この原因は基板表面の安定化に必要な VI 族元素が微細結晶と基板の界面に不可避的に残存するためと考えられ、この問題を解決するため種々の方法を試した。

通常の Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As 基板を用いた場合には、MBE 中の残留 As 雰囲気かたとえ僅かしかなかったとしても、基板表面における As 原子の吸着が避けられず、前述したように、液滴からの二次元層状成長が起こってしまう。そこで、Ga 液滴を作製した後、基板温度を液滴堆積時よりやや低めに保持して、しかも強度の強い As 分子線を急激に照射する実験を繰り返した。理論的な裏付けは必ずしも明確ではなかったが、このようにすることにより、Ga 液滴からの二次元成長を抑制し三次元成長を促進できるのではないだろうかという素朴な発想であった。そのため、これらの実験には As 分子線源として、上記実験で用いていた密閉性の悪い開閉式のシャッターをもつクサーセンサーではなく、バルブ付きセルを用いた。このセルにより、As 分子線照射までの間の成長装置内の残留 As 圧を極力下げることができ、また強度の強い As 分子線の急激な照射が行えるようになった。その結果、特殊な表面処理を必要としない通常の Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As 基板を用いても、室温でも強いフォトルミネッセンスを示す量子ナノ構造を、結晶成長のみのプロセスにより作製できるようになった<sup>(48)</sup>。これらの詳細については筆者らの他の解説に記述してあるので本稿では繰り返さない。また GaAs/Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As 量子ドットのさらなる高品質化、および筆者らの用いた (100)面とは異なる面方位基板上での量子ドット形成などについては間野による解説<sup>(45)</sup>に詳しい。

筆者らの提案した手法、すなわち最初に III 族元素分子線のみを照射して多数の微細な III 族元素の液滴を基板上にまじり堆積させ、その後 V 族元素分子線を照射することにより、それぞれの液滴から III-V 族化合物半導体のエピタキシ

ャル微結晶を作製する手法は、その構成元素の液滴を利用しているため成長の自己停止が起こる。したがってこの手法は通常の液相エピタキシー(LPE)とも、また気相-液相-固相(VLS)成長とも異なり、これを簡単に言い表す既存の用語がなかったので、筆者らはこの手法を「液滴エピタキシー(Droplet Epitaxy)」と名づけた<sup>(1)(2)</sup>。

その後イタリア・フィレンツェ大学、フランス・ツールーズ大学から共同研究の申し込みがあり、これらを行った。また米国・アーカンソー大学からは液滴エピタキシーのプロセスに関する問い合わせがあり、筆者らの論文には記載してあるが、バルブ付きセルを用いることの重要性を伝えた。その後、彼らも液滴エピタキシーによる新たな展開<sup>(46)</sup>を見せている。

一方、筆者らが当初の研究目的としていた中赤外半導体レーザの高性能化に関する研究状況としては、1994年、Faistらにより2次元的な多層薄膜を巧妙に利用する量子カスケードレーザが提案<sup>(47)</sup>され、90 Kまでの温度ではあるが電流注入により中赤外光領域の4.2  $\mu\text{m}$ で8 mWという強度の強いレーザの発振が観測された。その後2002年にBeckらにより室温連続発振の成功も報告<sup>(48)</sup>されている。この強力なカスケードレーザの成功を知り、筆者らは当初目的としていた中赤外半導体レーザに関する研究を断念した。

#### 4. さ い ご に

研究のはじめから量子ドットを作製するために、その材料として現在研究が盛んに行われているGaAs/Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Asを対象として研究を進めていたならば、液滴エピタキシーの着想には至らなかったように思う。最初の中赤外半導体レーザの開発を目的に、材料としてIn<sub>1-x-y</sub>Ga<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>Sbを対象として研究を行う中で、MBE装置中で自作のCdTe単結晶基板、しかも極めて再現性に乏しいへき開面上にできる巨大ステップ列を利用して、一次元的な細線を作ろうとしたことに液滴エピタキシーの研究は始まった。この材料を用いて中赤外半導体レーザを作製することにも、また量子細線を作製することにも成功しなかった。しかしこの研究の過程で、小さな自作のCdTe単結晶基板上に、MBE中でIn分子線を照射することにより大きさの良くそろった微細なIn液滴ができることを見出したことが液滴エピタキシーの着想につながった。

その後、多くの試行錯誤的な実験の繰り返しにより、室温でも強いフォトルミネッセンスを示す品質に優れた量子ナノ構造を作製できるようになり、最近ではこの構造から、中赤外光ではないが、レーザの発振も観測<sup>(49)</sup>されている。これらの経緯を現時点で振り返ると、いかにも右往左往して研究を進めてきたような感は否めない。しかし、新たな材料技術、価値は、たとえ理論的な裏付けが必ずしも明確でなくても、素朴な着想と推測を大事にし、時には常識を疑って、多くの試行錯誤的な実験を繰り返すことにより、確立できるものかもしれない。この研究にみられるセレンディピティの説明が本稿の読者、特に若手研究者、技術者やそれを目指す

人々への刺激となれば幸いである。

本研究を遂行してきた中で、途中で放棄してしまったII-VI族化合物半導体上のIII-V族化合物半導体ナノ構造、VI族原子で安定化されたIII-V族化合物半導体上のIII-V族化合物半導体ナノ構造などは、当初目的としたレーザ用材料としては使えないかもしれない。しかしこれらに限らず、最終的には何かに使われるとしても、当面具体的なデバイス応用がなくても、半導体で作製する新しい人工ナノ構造による人工原子や人工分子、人工格子などの新しい構造を作り出すことを興味の対象とし、そのことを目的にして挑む研究が将来あっても良い。

本稿の内容は、筆者の研究室に在籍した多くの研究者および学生とともに行った研究成果に基づいている。筆者の所属していた金属材料技術研究所に、1982年半導体の研究を対象としたMBE装置を初めて導入する際、多大な尽力をされ、その後も筆者らの研究を激励し続けていただいた故増本剛博士に心より感謝したい。また本稿を執筆する機会を与えていただいた本誌編集委員会に感謝する。

#### 文 献

- (1) N. Koguchi, S. Takahashi and T. Chikyow: 6<sup>th</sup> Int. Conf. on Molecular Beam Epitaxy, La Jolla, CA, USA, 27-31, Aug. 1990, VI B-4.; J. Crystal Growth, **111** (1991), 688-692. 小口信行, 高橋 聡, 知京豊裕: 1990年春季, 第37回応用物理学関係連合講演会, 29p-T-10.
- (2) T. Chikyow and N. Koguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **29** (1990), L2093-L2095. 知京豊裕, 高橋 聡, 小口信行: 1990年春季, 第37回応用物理学関係連合講演会, 29p-T-11.
- (3) 小口信行: 日本金属学会会報, **32** (1993), 485-494.
- (4) 小口信行: 表面科学, **16** (1995), 11-17.
- (5) 小口信行: 応用物理, **65** (1996), 926-930.
- (6) 小口信行: 自己組織化プロセス技術, 村田好正, 尾関雅志, 野崎真次 共編, 培風館 (1999), 283-301.
- (7) 小口信行, 大竹晃浩: までりあ, **42** (2003), 465-469.
- (8) 小口信行, 渡邊克之, 間野高明, 黒田 隆, 迫田和彰: 応用物理, **74** (2005), 343-348.
- (9) 間野高明, 小口信行: 日本結晶成長学会誌, **33** (2006), 101-105.
- (10) S. Sanguinetti, N. Koguchi, T. Mano and T. Kuroda: J. Nanoelectronics and Optoelectronics, **6** (2011), 34-50.
- (11) S. Sanguinetti, C. Somaschini, S. Bietti and N. Koguchi: Nanomaterials and Nanotechnology, **1** (2011), 14-17.
- (12) S. Sanguinetti and N. Koguchi: Droplet Epitaxy of Nanostructures in Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production, ed. Mohamed Henini, Elsevier, (2013), 95-112.
- (13) 代表的な解説は P. Bhattacharya and Z. Mi: Proceedings of the IEEE, **95** (2007), 1723-1740.
- (14) A. Kiraz, M. Atature and A. Imamoglu: Phys. Rev. A, **69** (2004), 032305.
- (15) J. Vuckovic, D. Farral, C. Santori and G. S. Solomon: Appl. Phys. Lett., **82** (2003), 3596-3598.
- (16) Y. Horikoshi, M. Kawashima and H. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988), 169-179.
- (17) C. Somaschini, S. Bietti, N. Koguchi and S. Sanguinetti: Nanotechnology, **22** (2011), 185602.
- (18) K. Watanabe, N. Koguchi and Y. Gotoh: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000), L79-L81, K. Watanabe, S. Tsukamoto, Y. Gotoh and N. Koguchi: J. Crystal Growth, **227-228** (2001), 1073-1077.



# 固体高分子形燃料電池模擬環境における 白金の溶解機構

菅原 優\*

## 1. はじめに

2015年に予定されている燃料電池自動車(FCV)の市場化や今後の家庭用燃料電池の普及に向け、それらの電源として使用される固体高分子形燃料電池(PEFC)の耐久性の向上が重要な研究課題となっている。特にPEFCの長時間運転時において、カソード(空気極)側の触媒として使用されているPtが劣化し電池性能を低下させることが知られており<sup>(1)</sup>、PEFCの耐久性向上のためにはPt触媒の劣化機構を把握することが不可欠である。

PEFCに使用されているカソード側の触媒は、カーボン担体上に2-3 nmのPt微粒子が担持した構造となっており、高い比表面積を有している。しかしPEFCを長期間運転すると、Pt微粒子が粗大化し電気化学活性面積(ECSA)が減少するため、次第に大きな電流を取り出せなくなる<sup>(2)</sup>。この粗大化機構の一つに、やや小さなPt粒子が優先的に電解質中に溶解し比較的大きな粒子に析出する、電気化学的オストワルド成長が提唱されている<sup>(3)</sup>。この機構に従えば、PEFC稼働中におけるPt触媒の劣化はPt微粒子の溶解を起点としており、PEFCカソード環境でのPtの溶解特性の理解が非常に重要となる。

ところで、Ptは電気化学的に安定な金属であることが知られている。Ptの電位-pH図<sup>(4)</sup>にも見られるように、Ptは貴な電位域において保護性の高い酸化物を形成するため、PEFC環境でPtは酸化(腐食)するがその溶解速度は極めて低いと考えられてきた。しかし、触媒として使用されるPt粒子は2-3 nmであるため、単原子層(ML)レベルの溶解でも電池性能に大きな影響を与える。その一方で、これまで

Ptの溶解に関する基礎的な知見は少ない上に、Pt触媒の耐久性は電池を組み発電して評価されることが多く、その溶解機構の詳細を議論することができなかった。そこで筆者らは、未解明となっているPEFCのカソード模擬環境におけるPtの溶解機構を理解するため、ngオーダーのPtの溶解特性を電気化学的に評価してきた。本稿では、これまで行ってきたPt溶解に関する基礎研究の中から、FCVの起動停止及び負荷変動を模擬した電位サイクル下におけるPtの溶解特性を評価した取り組みを中心に紹介する。

## 2. PEFCカソード模擬環境におけるPtの電気化学特性

市販のFCVでは、約30,000回の起動停止と約300,000回の負荷変動に対する耐久性が要求される<sup>(5)</sup>。PEFCのI-V特性から、FCVの運転時には0.6-0.95 V(vs. SHE)の負荷サイクルが想定される。またFCV起動時にアノード(水素極)側に空気が存在すると、カソード側の電位が約1.5 V程度まで上昇することが指摘されている<sup>(6)</sup>。そのため、この2つのFCV運転モードを考慮し電位範囲を0.05-1.5 Vとしたときの、多結晶Ptの典型的なサイクリックボルタモグラム(CV)を図1に示し、PEFCカソード模擬環境下のPtの電気化学特性を説明する。なお、Pt触媒を被覆しているNafionにはスルホン酸基が含まれているため、電解質には298 Kの0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いた。

0.8 Vより正方向走査時に見られる酸化ピークは、主にPtの酸化物形成反応、もしくはPt表面への酸素原子の吸着(Pt-O<sub>ad</sub>)反応に起因し、逆方向掃引時0.75 V付近に見られる還元ピークは酸化物の還元、及び酸素原子の脱着反応に対

\* 東北大学助教；大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-02)  
Dissolution Mechanism of Platinum under Simulated Polymer Electrolyte Fuel Cell Condition; Yu Sugawara (Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)  
Keywords: platinum dissolution, polymer electrolyte fuel cell (PEFC), platinum catalyst, potential cycling, channel flow double electrode (CFDE)  
2014年1月17日受理[doi:10.2320/materia.53.165]

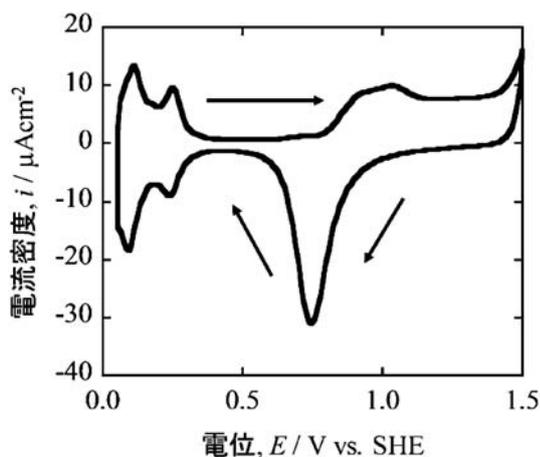


図1 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中における多結晶 Pt のサイクリックボルタモグラム.

応している. Pt 表面への酸化物形成機構としては Place Exchange モデルが知られており<sup>(7)</sup>, 電気化学水晶振動子マイクロバランス(EQCM)や XPS の結果から PtO, PtO<sub>2</sub> が形成すると報告されている<sup>(7)(8)</sup>. また近年の放射光を用いた Pt 酸化過程の *in-situ* リアルタイム測定や DFT 計算から, 酸化過程において Pt 表面へ O や OH の吸着が起こり, その後一部の酸素原子が内部に潜り込むといった新しい Place Exchange モデルも提案されている<sup>(9)(10)</sup>. 酸化過程の主反応が PtO 形成なのか, もしくは Pt-O<sub>ad</sub> であるのか議論は尽きないが, 後述するように Pt は 0.8 V 以上で電気化学的に溶解することから, 筆者らは少なくとも一部の Pt 表面において酸化物 PtO を形成していると考えている. このように, PEFC カソード環境 0.6–1.5 V における Pt 触媒表面では, 酸化物の形成もしくは酸素原子の吸着反応(本稿では両者をまとめて Pt-O と記述する)が起きている. そのため Pt の溶解特性を把握するには, Pt-O の形成・還元挙動を考慮する必要がある.

PEFC カソード環境ではないが, 0.05–0.4 V で見られる酸化・還元ピークは, Pt 表面へ水素原子の吸着脱着反応に起因する. この単原子吸着反応を利用し Pt 電極の ECSA を求めることが知られており, 本稿で紹介する結果はすべて CV 測定より算出した ECSA で規格化している.

### 3. 電位サイクル下での Pt の溶解に及ぼす電位範囲の影響

筆者らが行ってきた, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中における電位サイクル下での Pt の溶解挙動に関する結果を紹介する<sup>(11)(12)</sup>. 試料電極として, 水晶基板上に Au 薄膜を作製し, その上に Pt めっきをしたものを用いた. この Pt 電極の SEM 画像を図 2(a)に示す<sup>(11)</sup>. めっき直後の Pt 電極は, 20 nm 以下の非常に小さな粒子で全体が覆われていることが確認できる. 電極表面の均一化とクリーニングを目的に, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中において電位範囲 0.05–1.4 V, 電位走査速度 100 mVs<sup>-1</sup> で

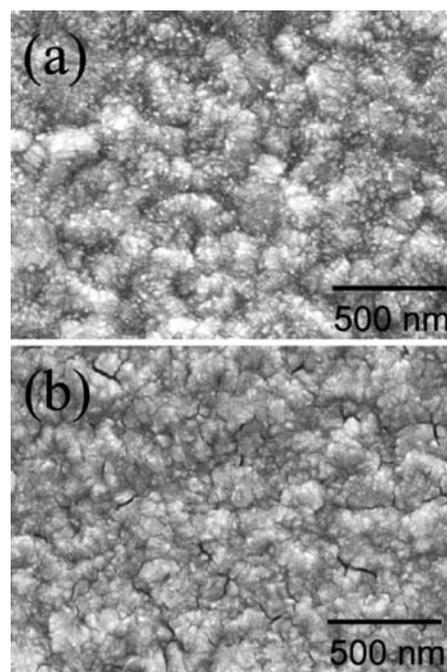


図2 (a)めっき後, (b)前処理後の Pt 電極の SEM 画像<sup>(11)</sup>.

CV を 300 サイクル行った後の, Pt 電極の SEM 像を図 2(b)に示す<sup>(11)</sup>. 電極表面から Pt 微粒子が消失し, 表面が均一になっていることが分かる. 特にこの処理は電極の ECSA に大きな影響を与え, 開始 50 サイクルにおいて急激な表面積の減少を引き起こす. その後, 100 サイクル以降 ECSA の減少は緩やかになる<sup>(11)</sup>. そこで溶解試験の際には, 前処理として作製した Pt 電極に上述した条件で CV を 100 サイクル行い, 電極表面の均一化を図った. なお, めっき時に導入された残留応力が開放されたため, 数箇所クラックが形成されるが, 溶解試験に大きな影響を及ぼすものではないと考えている.

電位サイクル下での Pt の溶解に与える電位範囲の影響を解析するため, 繰り返し CV を行い CV の折り返し上限電位 ( $E_{upper}$ ) と下限電位 ( $E_{lower}$ ) の影響を調査した. 100 サイクルの CV を行った時の Pt 溶解量に及ぼす  $E_{upper}$  の影響を図 3 に示す<sup>(12)</sup>. CV は  $E_{lower}$  を 0.0 V に固定し, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中において走査速度 10 mVs<sup>-1</sup> で行った. Pt 溶解量は, 繰り返し CV 測定後直ちに溶液を取り出し, ICP 質量分析にて定量した. 図 3 より, Pt 溶解量は  $E_{upper}$  が上昇するにつれ増加し, 特に 1.0 V を超えると急激に溶解量が増大することが分かる. 図 3 に挿入されているグラフは,  $E_{upper} = 0.4–1.0$  V の部分を拡大したものである.  $\Delta W = 0.4$  ngcm<sup>-2</sup> 付近に引かれている横線は, CV を行う前の準備段階で溶解した Pt 量を示しており, この試験における定量限界と考えている. この結果より, 少なくとも 0.8 V よりも貴な電位範囲において Pt の溶解が進行することが分かった. なお, PEFC に搭載される Pt 触媒は 5 nm 以下のナノ微粒子で構成されており, 本研究の Pt 電極と比較し表面エネルギー的に不安定で

ある。そのため、0.8 V より卑な電位で Pt の腐食反応が起こる可能性がある<sup>(13)</sup>。

1000 サイクルの CV を行った時の Pt 溶解量に及ぼす  $E_{lower}$  の影響を 図 4 に示す<sup>(12)</sup>。CV は  $E_{upper}$  を 1.4 V に固定し、0.5 M  $H_2SO_4$  中において走査速度  $100 \text{ mVs}^{-1}$  で行った。図 4 より、電位範囲 0.9–1.4 V ではほとんど Pt は溶解しなかったが、 $E_{lower}$  の低下に伴い Pt の溶解量が増大することが分かった。特に 0.6–0.9 V 付近の還元ピークを通る場合には、Pt 溶解量が急増した。

以上の結果から、Pt-O の形成と還元が繰り返される電位サイクルを行うことで、ナノレベルの Pt の溶解が起きることが明らかとなった。PEFC カソード環境(0.6–1.5 V)では、Pt-O の形成・還元反応が避けられないため、この環境において Pt 溶解反応が Pt 触媒の劣化の起点となり得ることが示された。

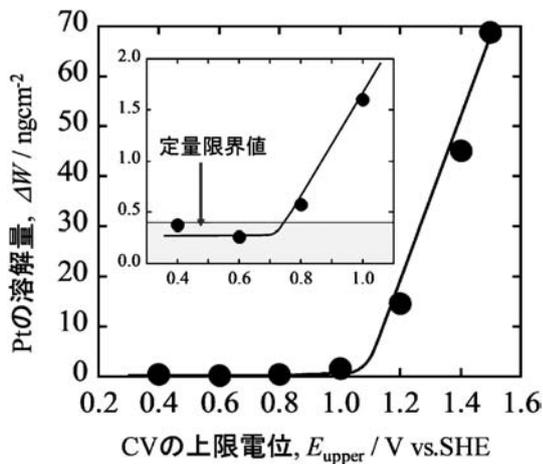


図 3 電位サイクル下での Pt の溶解量に与える CV の上限電位の影響<sup>(12)</sup>。CV は下限電位を 0.0 V に固定し、電位走査速度  $10 \text{ mVs}^{-1}$  で 100 サイクル行った。

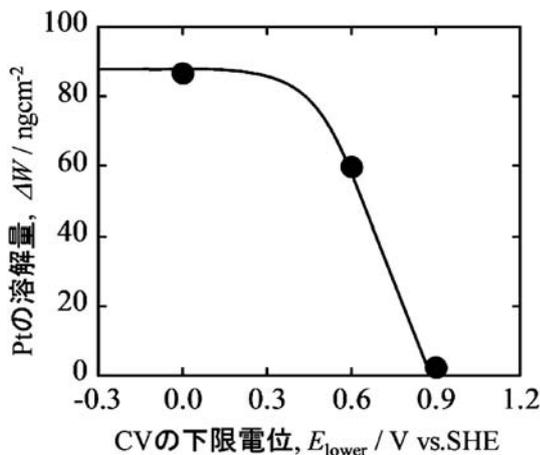


図 4 電位サイクル下での Pt の溶解量に与える CV の下限電位の影響<sup>(12)</sup>。CV は上限電位を 1.4 V に固定し、電位走査速度  $100 \text{ mVs}^{-1}$  で 1000 サイクル行った。

#### 4. CFDE による電位サイクル下における Pt 溶解電位の解析

従来、Pt の酸化領域で形成される Pt-O は Pt の腐食を抑制すると考えられてきた。実際に定電位環境下においては、Pt-O の被覆率が上昇するにつれて Pt の溶解量が減少することが報告されている<sup>(12)</sup>。しかし上述の電位サイクル下での Pt 溶解試験結果では、Pt-O による Pt 表面の不動態化現象が不明確である。そこで、チャンネルフロー二重電極法 (CFDE) を用いて電位サイクル下における Pt の溶解電位を解析し、Pt の溶解に及ぼす Pt-O の役割に関して検討した。

CFDE は、物質移動を制御することにより、拡散の影響を排除した電荷移動反応を定量的に解析する対流ボルタンメトリー法の一つである<sup>(14)</sup>。筆者らが作製した CFDE セルを 図 5 に示す<sup>(12)</sup>。セルは 2 枚の亚克力板を組み合わせた構造をしており、中のチャンネル内を溶液が流れる仕組みとなっている。このチャンネル内に溶液と接するように、Pt 作用極、対極、参照電極が設置されており、強制対流下において Pt の溶解試験を行った。加えて CFDE の最大の特長は、Pt 電極の下流側に 0.2 mm のギャップを挟んで Au 検出極が設置されている点である。この検出極を用いて上流の Pt 電極の反応生成物を捕捉し、その電流値から定量的に解析ができる。本研究では、図 6<sup>(12)</sup>のように上流の Pt 電極から溶解した Pt イオンを下流側の Au 検出極上で還元析出させることにより、Pt の溶解反応を解析した。上述したように、PEFC カソード模擬環境において Pt の主反応は Pt-O の形成と還元であり、Pt の溶解反応を CV の電流値から読み取る事はできないが、この CFDE を用いることで、電位サイクル下における Pt 溶解量を Au 検出極上での還元電流値から *in-situ* 定量分析することが可能となる。しかしながら、溶解する Pt 量が極めて微量(1 サイクルあたり  $1.0 \text{ ngcm}^{-2}$  以下)であり、検出極での電流応答からその析出電流を見出すことが困難であったため、CFDE と EPMA を併用し、以下に示す *ex-situ* 測定により電位サイクル下での Pt の溶解電位を解析した。

Pt 作用極において、電位範囲 0.05–1.5 V、電位走査速度  $20 \text{ mVs}^{-1}$  の条件で、CV を 1,000 あるいは 500 サイクル行い、Pt を溶解させた。一方で、電位サイクル中の Au 検出極の電位を、Pt イオンが還元析出する 0.3 V と析出しない 0.8 V

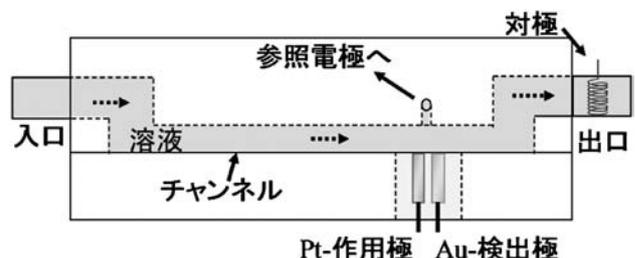
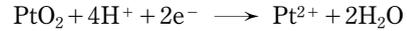


図 5 本研究で用いた CFDE セルの模式図<sup>(12)</sup>。

の間で切り替えた。すなわち、溶解挙動を調べたい電位域に Pt 作用極が分極されているときだけ Au 検出極の電位を 0.3 V に設定し、Pt 作用極がその他の電位域に分極されている時は 0.8 V に切り替わるようプログラムした。電位サイクル終了後に、図 6 に示す Au 検出極の上流側約 20 μm の範囲を EPMA で分析し、Pt の電析の有無を検証した。

電位サイクル後の Au 検出極の EPMA 定性分析結果を図 7 示す<sup>(12)</sup>。Pt 作用極の電位が図中に示す電位範囲にあるときのみ、検出極の電位を 0.3 V に保持した。0.605 nm 付近に見られるピークは Pt に起因し、このピークが出ている電位範囲において Pt の溶解反応が起こったと考えることができる。つまり、CV の正方向走査時(図 7(a))には電位範囲 0.6→1.2, 1.2→1.4 V で Pt の溶解が起きており、ピークの大きさから溶解量は電位の上昇とともに増大していると考えられる。このことから、動電位環境下において今まで予測されてきた Pt-O による不動態化は起きず、Pt はアノード溶

解し続けることが明らかとなった。また逆方向走査時(図 7 (b))には、1.2→1.0, 1.0→0.6 V で Pt の溶解が起きていた。この電位範囲では還元電流が流れているため、正方向走査時に形成した PtO<sub>2</sub> が Pt へ還元する際に、一部の PtO<sub>2</sub> が以下のような還元溶解反応<sup>(15)</sup>を引き起こすと考えられる。



最近では、CFDE の進化とともに溶解した Pt イオンの価数が明らかにされるなど、Pt の溶解機構の全容解明に向け着实に進んでいる<sup>(16)</sup>。

## 5. 電位サイクル下における Pt の溶解機構と今後の展望

以上の結果より想定される、0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中 0.05–1.5 V での Pt の溶解機構を簡単に紹介する<sup>(12)</sup>。0.6→1.2 V では、Pt-O の形成反応と同時にキンク・ステップ等の不安定な表面サイトからごく一部の Pt が 2 価でアノード溶解する。Pt-O の厚さが 1ML 以上となる 1.2 V 以上では、酸素原子が Pt 内部に侵入する Place Exchange が始まり<sup>(9)</sup>、Pt-Pt 結合が切れ配位不飽和となった Pt がアノード溶解すると考えられる。また逆方向走査時には 1.2→0.6 V において、Pt-O の還元反応と同時に正方向走査時に形成した PtO<sub>2</sub> の還元溶解反応が起こる。電位サイクル下では、Pt-O が還元され裸の Pt 表面が繰り返し出現するため、上記の溶解反応が繰り返されサイクル数の増加に伴い Pt の溶解量は蓄積される。

電位サイクル下では Place Exchange が発生する 1.2 V 以上の電位において、Pt の溶解反応が加速する。そのため、Pt 触媒の電位が 1.2 V 以下となるように PEFC カソード環境を制御することが、触媒劣化を抑制するために重要である。しかし、PEFC の低コスト化と耐久性の向上のためには、1.4 V 程度まで電位が上昇しても溶解しない高耐食性の Pt 系触媒を見出す必要がある。

Pt 触媒研究の中心は言うまでもなく触媒活性の向上に関する研究であり、これまでにたくさんの知見が得られ、酸素還元活性の発現機構の解明に近づくとともに、その機構に基づく材料因子の制御による触媒の高活性化が進んでいる。しかし触媒の劣化機構に関しては、その本質が理解されているは言い難く、明確な目的意識のもとに材料を制御し触媒の高耐久化に取り組んでいる研究は少ない。そのため、今後さらに Pt 表面の耐久性に関する基礎研究の重要性が増してくると思われる。高耐食性 Pt 表面の構築を目指し、現在筆者らは原子レベルで表面を制御した Pt 単結晶や、Pt 合金の脱合金化により表面に形成した 3 原子層程度の Pt 濃縮層の溶解機構に関する研究を進めている。表面構造の違いで電気化学特性が容易に変化する Pt の表面を制御しながら、ナノレベルの溶解挙動を評価することは非常に困難であるが、表面構造と耐食性との関係を解明することが Pt 触媒の耐久性の向上と Pt 使用量の低下への指針となり、PEFC の普及につながるかと信じている。

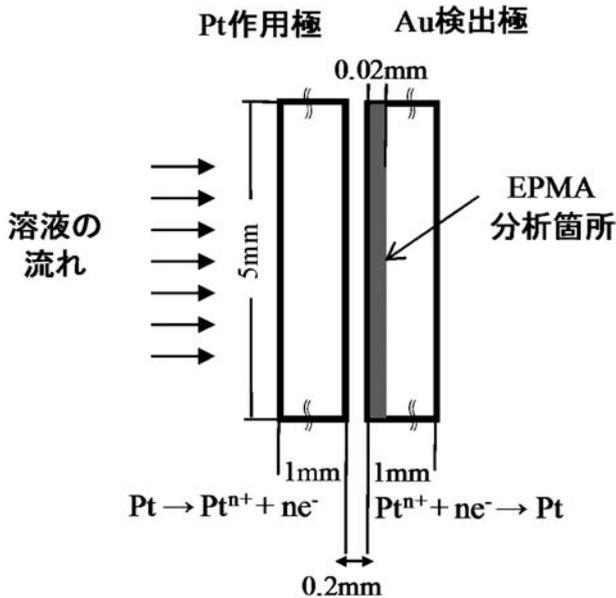


図 6 Au 検出極による溶解 Pt イオンの検出と EPMA 分析エリア<sup>(12)</sup>。

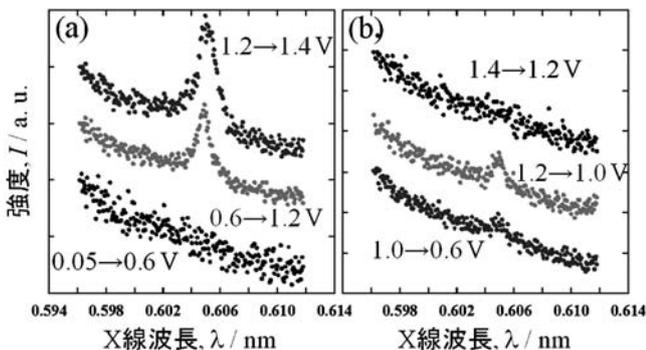
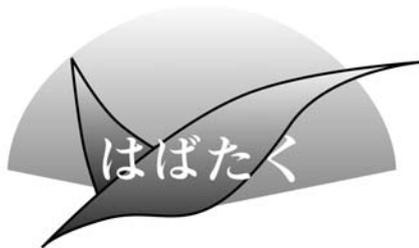


図 7 電位サイクル Pt 溶解試験後の Au 検出極表面の EPMA 分析結果<sup>(12)</sup>。Pt 作用極が図中の電位範囲ある時のみ、Au 検出極を 0.3 V に保持した。





## NEMS 材料の信頼性向上を目指して

兵庫県立大学大学院工学研究科  
機械系工学専攻 博士後期課程 1 年

藤井達也

近年、急速に発達した微細加工技術によりナノサイズの機械構造体を有するナノ電気機械システム(NEMS)の研究開発が進み、情報・通信から生体分野まで幅広い応用が期待されています。電気信号の授受のみで仕事を行う半導体デバイスとは異なり、NEMSの最大の特徴は機械的に動作する可動部の動きをもとに仕事を行うことです。将来の実用化を視野に入れ、性能・信頼性に優れたNEMSを作製するためには、構成材料の物理特性を十分把握した上で最適な設計を行う必要があります。すなわち、NEMS構成材料の使用寸法下での材料特性を実験的に十分調べ、得られた知見をデバイス構造設計ならびにプロセス設計の双方に如何に反映させるかが重要です。

微小材料の電気特性は計測対象がマイクロサイズ以下でも比較の実測が容易です。例えば、CuやAl合金などの配線材料のエレクトロマイグレーション特性はこれまでに数多く調べられ、素材改良により最近ではマイグレーションレスな合金配線材料が主流になっています。一方、微小材料の機械特性は電気特性に比べて実測が非常に困難です。微小材料を対象とした機械特性評価法としては、引張試験、曲げ試験、ナノインデンテーション試験、パルジ試験などが挙げられます。中でも引張試験は試験片全体に均一に応力が分布することから、機械特性の定量把握に適しています。私の所属する研究室では、独自開発した一軸引張試験機や二軸引張試験機を用いて単結晶Si、DLC膜、TiN硬質膜、TiNi形状記憶合金薄膜などの機械特性の実測に成功しています。これら材料試験の大半はマイクロサイズもしくはサブミリサイズの寸法下で実施されていますが、試験片がナノサイズになると機械特性の定量計測例は世界的にも少なくなります。理由は、試験片サイズの微小化に伴い、応力-歪み関係の導出に必要な試験片の荷重と変位が極めて小さくなり、その実測が技術的に困難になるためです。また、試験片軸方向と試験機荷重方向とを一致させるための高精度な位置決め技術が必要となることも、ナノ材料の機械物性計測をより難しくしています。ナノ構造体に対して力学特性を正しく実測するための新規材料評価技術の開発が急務の課題となっています。

私は、上述の「微小材料」を対象とするが故に生じる技術的課題を解決すべく、様々なナノ構造体に適用可能な、新たなナノ引張試験技術を独自に考案・確立することを目的としてこれまで研究開発を進めてきました。この技術は、半導体加工技術を用いて作製したナノ引張試験デバイスと、集束イオンビーム(FIB)加工技術とを融合したものです。図1に示すMEMS引張試験デバイスは、櫛歯型の静電アクチュエータと静電容量センサから構成され、ナノ試験片に一軸引張負荷を付与でき、かつ、試験片の伸びと試験片に荷重された荷

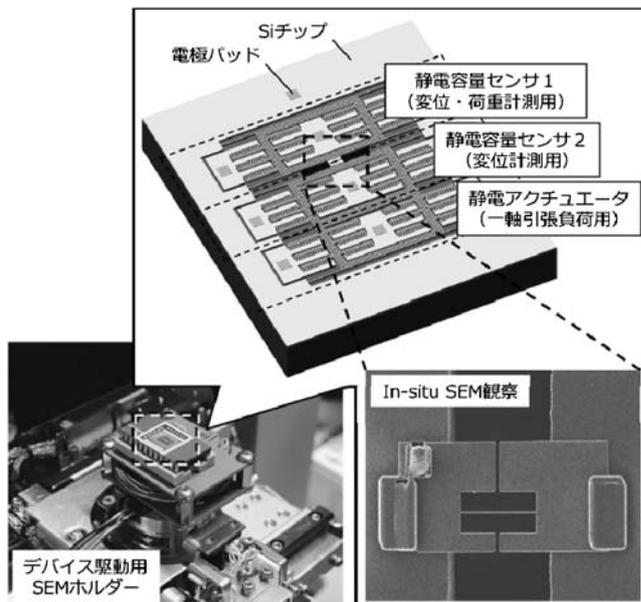


図1 MEMS引張試験デバイス。

重とを実測できます。本研究では、単結晶Siナノワイヤをデバイス設計の基準材料とし、荷重と変位の計測分解能を15 nN, 1 nmとしました。また、FIB装置のプローブマニピュレーション機能と薄膜デポジション機能を用いてナノ試験片を作製する技術を確立しました。これらの技術の融合により、FIB加工した単結晶Siナノワイヤ(最小幅57 nm)の一軸引張試験を実施し、ヤング率および破壊強度の定量計測に成功するとともに、FIB加工に基づく表面ダメージの影響も定量評価しました<sup>(1)</sup>。現在、同一の表面・構造(ここでは完全表面・完全結晶と呼ぶ)を持つ単結晶Siナノワイヤを様々な寸法で作製して引張評価し、加工によるプロセス(表面処理)効果を含まない機械特性の純粋なサイズ効果を完全解明する研究に取り組んでいます。この研究で、連続体概念が適用できる限界寸法(=量子効果が現れる寸法)を実験的に特定することが現在の研究目標です。

これまでの研究では成果が出ないことへの不安や焦りに加え、最先端技術を用いた研究ゆえの孤独感のような感覚を得る機会が数多くありました。その一方で、自力で壁を乗り越えた時の達成感や喜びは相当大きく、それは何事にも代えられないものと感じることもできました。私は、研究に真摯に取り組む、小さな失敗と成功を繰り返していく中で自分自身を大きく成長させることができると理解しています。私が入り組んできたナノ材料の機械特性評価技術は、半導体デバイスやNEMSの性能・信頼性向上という半導体産業が抱える不変の課題のいくつかを解決できると自負しています。今、世界が注目しているナノ材料関連の研究テーマに着手できたことに感謝するとともに、その機械電気特性を誰よりも早く、正確に計測して未知のナノ物性を世界に先駆けて発見したいです。研究活動を通じて幅広い知識を習得し、一課題に対して様々な角度から解決できる研究者になることが、私の目標です。

最後に、研究を遂行するにあたり研究テーマの設定から終始一貫してご指導を賜っております生津資大准教授、今回「はばたく」への寄稿の機会を与えていただいた関係各位、お互い切磋琢磨しながら研究生活を過ごしております研究室の学生に深く感謝いたします。

### 文 献

- (1) T. Fujii, T. Namazu, K. Sudoh, S. Sakakihara and S. Inoue: J. Eng. Mater. Technol., 135(2013), 041002.  
(2014年1月23日受理) [doi:10.2320/materia.53.170]  
(連絡先: 〒671-2201 姫路市書写2167)

# 本 会 記 事

会 告	第78回定時社員総会開催案内	171
	今後の春秋講演大会開催日程	171
	第73回功績賞, 第54回谷川・ハリス賞, 第21回増本量賞, 第56回技術賞候補者推薦依頼	171
	第46回研究技術功労賞受賞候補者の推薦依頼	172
	2014年秋期講演大会の外国人特別講演および招待講演募集	172
	日本金属学会主催国際会議企画提案募集	173
	会誌編集委員会からのお知らせ	173
共催行事	材料系学協会情報コーナー	174
掲示板	新入会員	174
会誌・欧文誌4号目次	行事カレンダー	176
次号予告		177

事務局 渉外・国際関係: secgnl@jim.or.jp  
会員サービス全般: account@jim.or.jp  
会費・各種支払: member@jim.or.jp  
刊行物申込み: ordering@jim.or.jp  
セミナー・シンポジウム参加申込み: meeting@jim.or.jp  
講演大会: annualm@jim.or.jp  
総務・各種賞: gaffair@jim.or.jp  
学術情報サービス全般: secgnl@jim.or.jp  
分科会: stevent@jim.or.jp  
まてりあ・広告: materia@jim.or.jp  
会誌・欧文誌: editjt@jim.or.jp

公益社団法人日本金属学会  
〒980-8544 仙台市青葉区一番町1-14-32  
TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312  
<http://jim.or.jp/>

- ・投稿規程・刊行案内・入会申込は、ホームページをご利用下さい。
- ・ご連絡先住所変更等の手続きは、本会ホームページ [「マイページ」](#) からできます。
- ・会告原稿の締切は毎月1日で、翌月号掲載となります。

## 会 告 (ホームページもご参照下さい)

### 第78回定時社員総会開催案内

第78回定時社員総会を下記の通り開催いたします。社員総会の構成員は民法上の社員である「役員と代議員」となります。

日 時 2014年4月23日(水) 13:00～

場 所 エッサム神田ホール(東京都千代田区神田鍛冶町3-2-2)

#### 報告事項

報告事項1 平成25年度事業報告および事業報告の附属明細書の報告の件

報告事項2 平成26年度代表理事(会長)および副会長選定報告の件

#### 協議事項

第1号議案 平成25年度決算書承認の件

第2号議案 平成26, 27年度代議員および補欠代議員承認の件

第3号議案 平成26, 27年度理事および補欠理事一括選任承認の件

第4号議案 平成26, 27年度理事および補欠理事選任の件

第5号議案 平成26, 27年度監事選任の件

問合せ先 (公社)日本金属学会

☎ 022-223-3685 E-mail: gaffair@jim.or.jp

### 今後の春秋講演大会開催日程

#### 2014年

秋期講演大会 9月24日(水)～9月26日(金) 名古屋大学

#### 2015年

春期講演大会 3月18日(水)～3月20日(金)  
東京大学駒場キャンパス

秋期講演大会 9月16日(水)～9月18日(金)  
九州大学伊都キャンパス

### 第73回功績賞, 第54回谷川・ハリス賞, 第21回増本量賞, 第56回技術賞候補者推薦依頼

功績賞, 谷川・ハリス賞, 増本量賞, 技術賞の各受賞候補者の推薦をお願いいたします。本会では多数の優秀な候補者を表彰し奨学に資したいという考えから, 広く一般会員からの推薦(3名以上連名の一般会員)を求めています。下記要領により積極的にご推薦下さい。

#### 1. 推薦を求める賞

功 績 賞(第73回) 谷川・ハリス賞(第54回)

増 本 量 賞(第21回) 技 術 賞(第56回)

以上2015年3月開催の春期講演大会の折, 授賞予定

#### 2. 推薦締切: 各賞共通 2014年6月30日(月)

#### 3. 候補者: 各賞共通 個人を対象とします

#### 4. 推薦者: 各賞共通 本会社員(代議員)または3名以上連名の正員

#### 5. 推薦手続: 各賞共通

所定の様式により必要事項を記入の上, 下記メール宛に「○○○〇賞推薦」と明記し, 送信下さい。送信後2～3日過ぎても受理メールの無い場合はお問合せ下さい。(所定様式はホームページからダウンロードして下さい)

#### 6. 申込・問合せ先: 〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32

(公社)日本金属学会 各種賞係

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

E-mail: gaffair@jim.or.jp

#### ■第73回功績賞 推薦要領

推薦締切 2014年6月30日(月)

候補者 個人を対象とします。

推薦者 本会社員(代議員)または3名以上連名の正員

主 旨 金属学または金属工業技術の進歩発達に寄与する有益な論文を発表したもので, しかも将来を約束されるような新進気鋭の研究者, 技術者に授賞するものです。工業技術部門を除いて, 受賞対象者には年齢制限が設けられておりますので, この点特にお含みの上ご推薦願います。

応募部門 物性, 組織, 力学特性, 材料化学, 材料プロセッシング, 工業材料, 工業技術の7部門から選び, 推薦部門を記入して下さい。(部門別に選考いたします)

候補者の対象 「工業技術」部門を除いて受賞年度の5月31日時点で45歳以下の方

## 提出書類

### ①推薦書

- 所定の推薦書様式に合わせてご推薦願います。
- 最終学歴は卒業年次および学校名(学部名)を記入, また, 大学院修了者は修了年次と大学名も併せて記入して下さい。
- 候補者略歴は10行以内で記載下さい。

### ②業績の概要と推薦理由: A4版1頁; 1,000字程度

### ③主要論文リスト: 特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し, 計15編以内をA4版1~2頁で提出下さい。

- 論文種の分別が無い場合は, 審査に供しないので, ご注意願います。
- 発表誌名, 巻号年および共同研究の場合は, 共著者名を必ず明記下さい。

## ■54回谷川・ハリス賞 推薦要領

推薦締切 2014年6月30日(月)

候補者 個人を対象とします。

推薦者 本会社員(代議員)または3名以上連名の正員

主旨 本賞は次の各項に該当する業績で高温における金属学の基礎的分野または工業技術分野の発展に貢献した方, 対象となる業績は研究成果の頂点または集積のいずれでも可。

- 鉄鋼・非鉄金属の製錬
- 金属材料の熱処理に関連する研究
- 金属および非金属の耐熱材料に関する研究
- その他高温における金属学に関する工業的あるいは基礎的研究

## 提出書類

### ①推薦書

- 所定の推薦書様式に合わせてご推薦願います。
- 最終学歴は卒業年次および学校名(学部名)を記入, また, 大学院修了者は修了年次と大学名も併せて記入して下さい。
- 候補者略歴は10行以内で記載下さい。
- 業績主題を明記して下さい。

### ②業績の概要と推薦理由: A4版1頁; 1,000字程度

### ③主要論文リスト: 特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し, 計20編以内をA4版1~2頁で提出下さい。

- 論文種の分別が無い場合は, 審査に供しないので, ご注意願います。
- 発表誌名, 巻号年および共同研究の場合は, 共著者名を必ず明記下さい。

## ■第21回増本量賞 推薦要領

推薦締切 2014年6月30日(月)

候補者 個人を対象とします。

推薦者 本会社員(代議員)または3名以上連名の正員

主旨 「機能材料」分野で新KS鋼, センダスト, ハードパーム, アルフェル, 超不変鋼, コエリンパー等幾多の卓越した新素材の発明発見ならびに貴重な研究業績を残された, 増本量博士のご功績を永遠に記念し, 我が国の金属学界ならびに産業界の進歩発展を熱望された, 博士の意志に応えるため「増本量賞」を創設した。

### 候補者の対象

機能材料分野で卓越した新素材の発明発見ならびに貴重な研究業績を残され, 同分野に関する学理または技術の進歩発展に貢献した方

## 提出書類

### ①推薦書

- 所定の推薦書様式に合わせてご推薦願います。
- 最終学歴は卒業年次および学校名(学部名)を記入, また, 大学院修了者は修了年次と大学名も併せて記入して下さい。

- 候補者略歴は10行以内で記載下さい。
- 業績主題を明記して下さい。
- 機能材料分野で卓越した新素材の発明発見・貴重な研究業績の具体名を記載下さい。

### ②業績の概要と推薦理由: A4版1頁; 1,000字程度

### ③主要論文リスト: 特に主要な論文を「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別し, 計20編以内をA4版1~2頁で提出下さい。

- 論文種の分別が無い場合は, 審査に供しないので, ご注意願います。
- 発表誌名, 巻号年および共同研究の場合は, 共著者名を必ず明記下さい。

## ■第56回技術賞 推薦要領

推薦締切 2014年6月30日(月)

候補者 個人を対象とします。

推薦者 本会社員(代議員)または3名以上連名の正員

主旨 工業技術の改良進歩などに大きな業績を残された方を選んで本賞を贈り, その功労に報いんとするものであります。

候補者の対象 本賞は個人の業績を対象といたします。

## 提出書類

### ①推薦書

- 所定の推薦書様式に合わせてご推薦願います。
- 最終学歴は卒業年次および学校名(学部名)を記入, また, 大学院修了者は修了年次と大学名も併せて記入して下さい。
- 主な業績は5~6行程度で記載下さい。

### ②業績の概要と推薦理由: A4版1頁; 1,000字程度

### ③対象業績に関連する主要論文リスト(「原著論文」「解説論文」「国際会議論文」に分別), 特許リスト等: A4版1~2頁にまとめ, 提出して下さい。

- 論文種の分別が無い場合は, 審査に供しないので, ご注意願います。
- 論文題目, 発表誌名, 巻号年および共同研究の場合は, 共著者名を必ず明記下さい。

## 第46回研究技術功労賞受賞候補者の推薦依頼

代議員の推薦締切日: 2014年6月30日(月)

支部長の推薦締切日: 2014年7月15日(火)

推薦者: 本会社員(代議員)または支部長

### 研究技術功労賞の主旨

従来設けられている功績賞, 谷川・ハリス賞または技術賞のように研究および技術の第一線で活躍しておられる方々を主な対象とするわけではなく, 学校, 研究所または工場など現場において, 多年にわたり卓越した技術により金属の試験および研究上欠くことが出来ない装置の制作, 試料調整, 測定および分析などを通じて他の方々の研究成果に大いに貢献したいいわゆる「かげの功労者」を選んで本賞を贈り, その功労に報いんとするものである。

### 候補者の対象

- 通算30年以上実務に従事した方。
- 受賞時期(春期講演大会)において50歳以上の方。
- 研究遂行上「かげの功労者」として多年にわたり功績著しい方。「かげの功労者」とは, 金属の試験および研究上欠くべからざる装置の製作, 試料の調整, 測定および分析などを通じて研究者の研究成果に大いに貢献した方。
- 企業体において経営者およびそれに準じない人。
- 管理職(民間企業および行政職の公務員では「課長」以上)でない人が望ましいが, 管理職の場合には実情説明書を添付する。

## 提出書類

1. 推薦書：所定の推薦様式に合わせてご推薦願います。
2. 推薦理由ならびに実務における功労：  
A4版1頁(700字~1,000字程度)にまとめ、別紙として下さい。

## ◎送付方法

- E-mailの場合：gaffair@jim.or.jp宛に「研究技術功労賞候補者推薦」と明記の上、Word添付書類で送付下さい。

## 2014年秋期講演大会の外国人特別講演および招待講演募集

### 1. 特別講演

- 講演者：著名な外国人研究者とする。
- 講演時間：30分(討論10分)
- 採択件数：3~4件
- 滞在費補助：10,000円
- その他：大会参加費免除、懇親会招待

### 2. 招待講演

- 講演者：有益な講演が期待される国内に滞在する外国人研究者。
- 講演時間：15分(討論5分)
- 採択件数：5件
- 滞在費補助：なし
- その他：大会参加費免除

### 3. 推薦書提出期日 2014年5月30日(金)

4. 詳細 までりあ53巻3号134頁  
ホームページ：講演大会→2014年秋期講演大会のご案内

## 日本金属学会主催国際会議企画提案募集

### 提案締切日 2014年5月30日(金)

提案要項 下記事項を記載した文書(A判)をもって、会長宛てに申請して下さい。

- (1)会議の名称(和文名・英文名)，(2)会期，(3)開催地・会場予定，(4)会議の目的・特徴，(5)日本開催の経緯と意義，(6)計画概要，(7)準備委員会委員(氏名・所属・役職)，(8)提案(連絡)責任者(氏名・所属・役職・住所・電話・E-mail)

- 詳細 までりあ53巻3号134頁  
ホームページ：行事の案内→国際会議

## 会誌編集委員会からのお知らせ

### 日本金属学会誌の論文種別の改訂： 「レビュー」の新設および「解説論文」の名称変更 について

日本金属学会誌では、より一層の掲載論文の充実を目的とし、投稿可能な論文の種別として「レビュー」を新設いたします。また、これまで「解説論文」としていた種別を「オーバービュー」と変更いたします(それぞれの種別の定義は下記の通り)。

いずれも、2014年6月1日受付分から適用いたします。

なお、「オーバービュー」については、当面の間、論文目次等の表示を「オーバービュー(解説論文)」と併記いたします。皆様のご投稿をお待ちしております。

#### ●レビュー(10頁以内)

各専門分野の研究開発の背景や最近の状況および今後の展望等について、重要な文献を引用して、各専門分野の専門家のみならず他分野の専門家や学生等も対象に、その概要を公正にかつわかりやすく解説する論文。Materials Transactions 掲載後1年以内であれば投稿ができる。その事を脚注に明記する。

また、Materials Transactions 掲載論文と異なる部分がある場合は、その事を脚注に明記する。

#### ●オーバービュー(旧名称：解説論文)(10頁以内)

単なる一般的なreviewではなく、執筆者独自の考えに立ってreviewし、取り上げた問題点の中において自説の位置付けを明確にした論文。ただし、事前に「タイトル」「氏名」「要旨」を編集委員会に提出し、了承を得た後、投稿する方式とする。

## ■固体中の水素と材料特性II

(Hydrogen and Materials Characteristic in Solids II)

2013年12月に発行された、日本金属学会誌 vol. 77, No. 12における特集「固体中の水素と材料特性」では、種々の水素貯蔵材料の特性や反応機構に着目した論文、あるいは構造材中に固溶した水素の存在状態に着目した論文が数多く寄せられ、合計16編の論文投稿があったことから、大きな反響があったと感じられた。また、2015年の水素燃料電池自動車販売開始を直前に控えた現在の状況下において、今後、ますます水素の関与する固体材料に、大きな期待と関心が寄せられることが予想される。

水素の特性上、種々の材料に対して微量に溶解し水素脆化を引き起こすことから、できるかぎり水素を固溶しない材料の開発が求められる。一方で水素貯蔵材料として利用する場合は、多量の水素が吸蔵される材料の開発が求められる。水素利用社会実現に向けて、こうした相反する特性を有する材料の開発が、それぞれ求められるわけであるが、いずれにしても固体材料と水素の相互作用がその特性を支配していることは言うまでもない。したがって、このような材料を俯瞰的に眺めることのできる特集記事は、多くの研究者や技術者にとって価値の高いものになると考えられる。

昨年度、固体中の水素と材料特性に関する特集を組ませていただき、多くの叱咤激励をいただいた中で、前回の特集では取り上げられなかった興味深い多くの注目すべき研究成果がまだ数多く存在することに気づかされ、第二弾として特集企画を立てるべきとの結論に至った。以上の理由により、固体中の水素と材料特性に関する企画を提案したい。その内容としては、金属系水素貯蔵材料、超高压合成による新規水素貯蔵材料、KSiによる新規水素貯蔵材料、水素化合物を利用したリチウムイオン伝導、水素透過材料、無機化合物中の水素の拡散、金属中水素の観察、水素脆化、メッキ処理材での水素挙動などに関する研究成果を考えている。

◎ご推薦およびご提案をお待ち  
しております。

上記テーマに関する特集を、日本金属学会誌 79巻3号(2015年3月発行)に予定しております。多数ご寄稿下さいますようお願いいたします。

実施予定号：第79巻第3号(2015年)

予備登録締切日：2014年7月1日(締切過ぎても登録可能)

原稿締切日：2014年9月1日厳守

本会 Web ページにて、論文題目、著者名、概要などをご入力の上、登録を行って下さい。

- 執筆に際しては、日本金属学会誌投稿の手引・執筆要領(本会 Web ページ)を参照のこと。
- 通常の投稿論文と同様の審査過程を経て、編集委員会で採否を決定する。(ただし、修正を求められた学術論文は返却日から20日以内に再提出する。)
- 著者は、投稿・掲載費用を負担する(別刷50部寄贈)。

予備登録・原稿提出先

〒980-8544 仙台市青葉区一番町 1-14-32

(公社)日本金属学会誌編集委員会

<http://jim.or.jp/>

☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

E-mail: editjt@jim.or.jp

## 共催行事

### 環境を考慮した材料の循環使用に関するシンポジウム

主催 日本学術会議材料工学委員会材料の循環使用検討分科会  
共催 日本鉄鋼協会, 日本金属学会, 資源素材学会, 高分子学会  
日時 2014年4月24日(木) 13:20~17:00  
場所 日本学術会議 講堂

#### 開催趣旨

これまでのようにインフラの設置や輸送機器の製造を何の制限もなく行なうことが現在の地球の容量から許されなくなりつつある。そのために、我々はどのような人工物をどのように製造し、かつ運用しながら、最終的にどのように循環使用できるかを概略把握できるモデルを持つ必要がある。これまでのCO<sub>2</sub>排出に関する抑制議論は、国別、あるいは比較のあるセクターに限って議論が行われる傾向が強かった。これでは、もはや経済成長を遂げながら温暖化を抑える手法に限界が近づいている。これらの状態を打破するためには、具体的に将来社会のインフラや輸送機器、その他の工業製品を構成する素材とその供給、循環使用を考慮した素材使用におけるCO<sub>2</sub>発生量、コスト等を概算するモデルが必要である。温暖化に関する情報を提供してきた従来のエネルギーモデルでは、素材供給がどのようになされるかがほとんど考慮されていない。将来の社会のランドデザインを素材供給面から見直すことは、これからの社会のインフラ等をどのように構築するかを示唆することができる大きな問題提起となる。合わせて素材供給とエネルギーの関係についても議論を行い、素材供給の将来展望を明らかにする。

#### プログラム

司会 東北大多元研(日本学術会議連携会員) 中村 崇  
13:20-13:30 シンポジウム趣旨説明  
東北大多元研(日本学術会議連携会員) 中村 崇  
13:30-14:10 持続可能な資源管理に向けた国際活動の動向  
東大大学院工(日本学術会議特任連携会員) 森口祐一  
14:10-14:50 鉄鋼・アルミニウム素材の循環使用  
東北大学院工(日本学術会議連携会員) 長坂徹也  
14:50-15:30 チタン材料の供給と循環使用  
東大生産技研 岡部 徹  
15:30-15:40 休憩  
司会 東北大学院工(日本学術会議連携会員) 長坂徹也

15:40-16:20 プラスチック材料の供給と循環使用

東大大学院工 平尾雅彦

16:20-17:00 非鉄金属素材の供給と素材循環使用に関する考え方

東北大多元研(日本学術会議連携会員) 中村 崇

申込方法 東京大学生産技術研究所前田研究室ホームページ  
(<http://maedam.iis.u-tokyo.ac.jp/>)より参加登録(当日参加も可能)

連絡先 東京大学生産技術研究所 前田教授室 高田真美

☎ 03-5452-6297 FAX 03-5452-6299

E-mail: secretar@iis.u-tokyo.ac.jp

## 掲 示 板

### 〈公募類記事〉

無料掲載：募集人員、締切日、問合せのみ掲載。

有料掲載：1/4頁(700~800文字)程度。

•「まてりあ」とホームページに掲載；15,000円+税

•ホームページのみ掲載；10,000円+税

〈その他の記事〉 原則として有料掲載。

•原稿締切・掲載号：毎月1日締切で翌月号1回掲載

•原稿提出方法：電子メールとFAX両方(受け取りメールの確認をして下さい)

•原稿送信先：FAX 022-223-6312 E-mail: materia@jim.or.jp

## ◇(再公募) 九州大学 大学院 工学研究院 機械工学部門 教員募集◇

募集人員 助教 1名

所 属 材料力学講座 構造材料評価研究室

教育研究分野 材料力学, 材料強度学

担当科目 学部：工学部機械航空工学科機械工学コースにて、機械工学実験など

大学院：工学府機械工学専攻にて、構造材料関連科目

着任時期 2015年4月、ないしはそれ以前の適当な時期

勤務形態 常勤(任期なし)

応募資格 博士の学位を有するか、または取得見込みの方

提出書類 (1) 履歴書(写真貼付, 学歴, 職歴, 資格を記載. 連絡先とE-mailを明記)

(2) 研究業績(学術論文, 国際会議 Proceedings, 原著・編著書, 総説, 学術資料等に分類, 主要論文の別刷(コピー可)を5編以内添付)

(3) その他の業績(特許, 科学研究費・共同研究費・受託研究費, その他の研究費(代表者の場合のみ))

(4) 教育実績

(5) 所属学協会およびその学協会での活動歴

(6) 受賞歴

(7) これまでの主要研究の概要(2,000字以内)

(8) 今後の研究計画(2,000字以内)

(9) 応募の動機ならびに教育と研究についての抱負(1,000字以内)

(10) 応募者について意見を伺える方1名以上の氏名, 所属および連絡先

選考方法 書類による1次審査後, 面接(プレゼンテーションを含む)による2次審査実施

公募締切 2014年5月30日(金)必着

応募書類提出先および問合せ先

〒819-0395 福岡市西区元岡744

九州大学大学院工学研究院機械工学部門

教授 戸田裕之

☎ 092-802-3246 FAX 092-802-0001

E-mail: toda@mech.kyushu-u.ac.jp

※「応募書類在中」と朱書きし、簡易書留で郵送下さい。

尚、応募書類は返却いたしませんので、ご了承下さい。  
備考 九州大学では、男女共同参画社会基本法(平成11年法律78号)の精神に則り、教員の選考を行っています。尚、九州大学は文部科学省科学技術人材育成費「女性研究者養成システム改革加速」事業を実施しており、女性が採用される場合、全学の研究戦略委員会による審査を経て、同事業の支援対象となる場合があります。機械工学部門の詳細は、<http://www.mech.kyushu-u.ac.jp/index-j.html>を参照下さい。

## お知らせ

◇第55回本多記念賞、第11回本多フロンティア賞及び第35回本多記念研究奨励賞 贈呈式並びに記念講演◇

公益財団法人 本多記念会

日時 2014年5月29日(木)13:30~

会場 学士会館

(東京都千代田区神田錦町3-28 ☎ 03-3292-5936)

贈呈式(13:30~14:00)

司会 森永正彦(本多記念会理事)

— 開 会 —

1. 挨拶 本多記念会理事長 村上正紀
2. 本多記念賞選考報告 選考委員長東京大学教授 幾原雄一
3. 本多フロンティア賞選考報告 選考委員長東京大学教授 川崎雅司
4. 本多記念研究奨励賞選考報告 選考委員長千葉工業大学教授 小林政信

5. 本多記念賞贈呈

6. 本多フロンティア賞贈呈

7. 本多記念研究奨励賞贈呈

8. 祝辞 文部科学省研究振興局長 殿

同 日本学士院長 殿

— 閉 会 —

記念講演(14:15~16:45)

司会 石田清仁(本多記念会理事)

1. 講演(14:15~14:55)

「遷移金属酸化物における強相関電子機能の開拓」

本多記念賞受賞者 十倉好紀

2. 講演(14:55~15:20)

「光電子分光法による量子物質の電子構造と物性発現機構の解明」

本多フロンティア賞受賞者 高橋 隆

3. 講演(15:20~15:45)

「ミクロ組織制御による鉄鋼材料の高性能化」

本多フロンティア賞受賞者 津崎兼彰

— 休 憩(15:45~15:55) —

司会 松宮 徹(本多記念会理事)

4. 講演(15:55~16:05)

「スピン軌道相互作用を用いた電氣的スピン生成・スピン制御に関する研究」

本多記念研究奨励賞受賞者 好田 誠

5. 講演(16:05~16:15)

「原子シミュレーションによる格子欠陥の相互作用に関する研究」

本多記念研究奨励賞受賞者 下川智嗣

6. 講演(16:15~16:25)

「磁性金属超薄膜および磁性金属人工格子膜の界面磁性に関する研究」

本多記念研究奨励賞受賞者 白土 優

7. 講演(16:25~16:35)

「原子間力顕微鏡による原子分子技術の開発」

本多記念研究奨励賞受賞者 杉本宜昭

8. 講演(16:35~16:45)

「ゲルを用いたカーボンナノチューブの新規分離法の開発」

本多記念研究奨励賞受賞者 田中丈士

## 集 会

### レアメタル研究会

■主催 レアメタル研究会

主宰者 東京大学生産技術研究所 教授 岡部 徹

協力 (一財)生産技術研究奨励会(特別研究会 RC-40)

共催 東京大学マテリアル工学セミナー

協賛: (一社)軽金属学会, (一社)資源・素材学会, (一社)日本チタン協会, (一社)日本鉄鋼協会, (公社)日本化学会, (公社)日本金属学会 (五十音順)

■開催会場 東京大学生産技術研究所

An棟2F コンベンションホール

(〒153-8505 目黒区駒場4-6-1)

(最寄り駅: 駒場東大前, 東北沢, 代々木上原)

■参加登録・お問い合わせ

岡部研 学術支援専門職員 宮崎智子

E-mail: [tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp](mailto:tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp)

~平成26年度レアメタル研究会のご案内(予定)~

■第61回 2014年7月4日(金)

■第62回 2014年9月19日(金)

■第63回 2014年11月28日(金)

■第64回 2015年1月9日(金)

★貴金属シンポジウム(第2回)+新年会★(合同開催)

■第65回 2015年3月13日(金)

\*研究会ホームページ\*

[http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40\\_j.html](http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/rc40_j.html)

★備考: 関連研究会

### 〈米国版レアメタル研究会(RMW)のご案内〉 Workshop on Reactive Metal Processing (Reactive Metal Workshop)

■RMW10 March 20 (Fri)-21 (Sat), 2015, Cambridge, MIT

\*Reactive Metal WorkshopのHP

<http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/core-to-core/rmw/>

■レアメタル研究会について

レアメタル研究会は、一般財団法人 生産技術研究奨励会の特別研究会(RC-40)の一つとして、2002年に発足し、これまでに合計59回開催しました。参加者の累計はすでに5700人を超え、今では、毎回80~180人の関係者が集まる極めて活発な研究会となっております。本研究会は、様々な重要な情報を社会に向けて発信し、また、レアメタルに関する産官学(+メディア)の交流の場として機能してきました。プロ集団からの情報発信源としての役割だけでなく、最近の社会的な関心の高まりをはじめとするレアメタルブームの一翼も本研究会は担っております。

本研究会は、企業会員の会費により運営されているプライベート・インフォーマルな会合であり、学会等の学術的な研究会ではありません。企業会員向けの「勉強会・交流会」が主たる目的です。従いまして、研究会の内容は、レアメタルのプロに対する技術的な内容の講演や、最近のトレンドや問題点、さらには、将来展望などの話題が多くなります。

大学・省庁・メディアの関係者の方には、ビジターあるいはオブザーバ・講師として、無料にてご参加いただいております。企業関係者は、最初の一回はビジターとして無料で参加できますが、継続的に参加する場合は、原則、入会して企業会員としてご参加ください。

日本金属学会誌掲載論文

Vol. 78, No. 4 (2014)

論文

BNCT リチウムターゲット表面への  $N_2$  ガスによる  $Li_3N$  膜の直接合成 石山新太郎 馬場祐治 藤井 亮  
中村 勝 今堀良夫

マグネシウム合金製円管の衝撃エネルギー吸収特性  
上田哲也 長尾昌樹 池尾直子 鷲尾宏太  
木下昭人 加藤 晃 向井敏司

室町時代末期から江戸時代の鎧に用いられた鎖の製作  
方法 釘屋奈都子 永田和宏 北田正弘

光触媒抗菌試験条件がチタン基板上的大腸菌生存率に  
与える影響 坂本広太 小宮谷真司 高原豊文  
住佐 太 大津直史

微粒子衝突処理を施した生体用低ヤング率型チタン合  
金の機械的強度と骨接触性の変化  
大口友里恵 赤堀俊和 服部友一 福井壽男 新家光雄

微細表面凹凸を有するステンレス鋼表面における仔ウ  
シ由来軟骨細胞の増殖性と培養ディッシュへの応用  
倉科佑太 濱野拓巳 宮田昌悟 小茂鳥 潤 小山尹誉

Materials Transactions 掲載論文

Vol. 55, No. 4 (2014)

—Regular Articles—

Materials Physics

Magneto-Dielectric Properties of Epitaxial  
 $Ba(Fe_{0.5}Sn_{0.5})O_{3-\delta}$  Thin Films on (001)  $SrTiO_3$   
Substrates by Pulsed Laser Deposition  
Ryoichi Shinoda, Akihiro Iwase and Toshiyuki Matsui

Microstructure of Materials

Aging Behavior of Ultrafine-Grained Al-Mg-Si-X  
(X=Cu, Ag, Pt, Pd) Alloys Produced by High-  
Pressure Torsion Daichi Akama, Seungwon Lee,  
Zenji Horita, Kenji Matsuda and Shoichi Hirose

Influences of Fine-Particle Bombarding and Con-  
ventional Shot Peening on Surface Properties of  
Steel Tatsuro Morita, Sho Noda and Chuji Kagaya

Mechanics of Materials

Transitory Embrittlement of Polycrystalline Sil-  
ver by Liquid Gallium  
Kohei Arakawa, Koudai Yamamoto, Kazumichi Sakai and  
Hirokazu Koizumi

Materials Chemistry

3 KeV  $H_2^+$  Irradiation to Li/Pd/Cu Trilaminar  
Neutron Production Target for BNCT  
Shintaro Ishiyama, Ryo Fujii, Masaru Nakamura and  
Yoshio Imahori

Zone Refining of Aluminum and Its Simulation

Masayoshi Nakamura, Mahiko Watanabe,  
Kisaburou Tanaka, Atsushi Kirihata, Tsunetaka Sumomogi,  
Hiroaki Hoshikawa and Ichiro Tanaka

Effects of Homogeneous Low Energy Electron  
Beam Irradiation (HLEBI) on Water Absorption  
and Hydrolysis Suppression of High Strength  
Polycarbonate

Shohei Ogawa, Junhua Quan,  
Yoshiki Yamazaki, Masae Kanda, Takehisa Shibuya and  
Yoshitake Nishi

Interfacial Reaction Mechanisms of Dilute Gas on  
Pt Electrode by Using a Gas Controllable  $H_2$  |  $H^+$   
Electrolyte | Pt Cell

Kazuya Kazama and Shuji Harada

Materials Processing

Influence of Mo and W on High Temperature  
Hardness of  $M_7C_3$  Carbide in High Chromium  
White Cast Iron

Kaoru Yamamoto, Sudsakorn Inthidech, Nobuya Sasaguri  
and Yasuhiro Matsubara

Synthesis of ZnO Crystals with Octahedral Mor-  
phology through Thermal Evaporation Technique  
in Air

Min-Sung Kim and Geun-Hyoung Lee

Effects of Electro-Magnetic Stirring on Micros-  
tructural Evolution and Mechanical Properties in  
Semi-Solid Forming of a Hypo-Eutectic Al-Si-Cu-  
Ni-Mg Alloy

Young-Soo Jang, Byoung-Hee Choi and  
Chun-Pyo Hong

Environment

Effect of Orifice Introduction on the Pneumatic  
Separation of Spherical Particles

Naohito Hayashi and Tatsuya Oki

Degradation of Chlorinated Organic Compounds  
by Mixed Particles of Iron/Iron Sulfide or Iron/  
Iron Disulfide

Masahiro Shiba, Md. Azhar Uddin,  
Yoshiei Kato and Tomoshige Ono

—Express Regular Articles—

Near-Net-Shape Tungsten-Rhenium Alloy Parts  
Produced by Plasma Spray Forming and Hot  
Isostatic Pressing

Yueming Wang, Xiang Xiong,  
Weizhong Zhao, Lu Xie, Jianhui Yan,  
Xiaobing Min and Feng Zheng

Preparation of Nano-Structured  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}$   
 $O_{3-\delta}$  Cathode for Protonic Ceramic Fuel Cell by  
Bead-Milling Method

Hiroyuki Oda, Yuji Okuyama,  
Takaaki Sakai and Hiroshige Matsumoto

Effects of Deposition Temperature on the Elec-  
trochemical Deposition of Zinc Oxide Thin Films  
from a Chloride Solution

Shigeo Hori, Toshimasa Suzuki, Tsukasa Suzuki,  
Shuhei Miura and Shuichi Nonomura

—Rapid Publications—

Microelectrochemical Study on the Surface Oxida-  
tion of Pt: The Effects of Crystal Orientation and  
Grain Boundary

Mayu Sasaki, Yu Sugawara,  
Izumi Muto and Nobuyoshi Hara

Microstructure and Mechanical Properties of Al-  
ternately-Compressed AZ31 Mg Alloy in Two Or-  
thogonal Directions

Hyukjoon Kwon, Mamoru Mabuchi and Yasumasa Chino

—Express Rapid Publication—

Effect of Static Recrystallization on Texture De-  
velopment and Formability in Mg-Al-Zn and  
Mg-Li-Zn Alloys

Jong-Youn Lee, Young-Su Yun,  
Seok-Hwan Jung, Won-Tae Kim and Do-Hyang Kim

## まてりあ 第53巻 第5号 予告

[紹介] 2014年春受賞者紹介, 2014年度新役員紹介  
[学会賞受賞記念講演]  
形状記憶合金の基礎研究と材料開発  
.....宮崎修一

[本多記念講演] 材料強度と熱活性化変形過程に関する若干の  
考察 .....加藤雅治  
[最近の研究] 半導体へのスピン注入 .....手束展規  
—他—

(編集の都合により変更になる場合がございます。)

### “材料系学協会情報コーナー”

#### 〈軽金属 第64巻第4号 予定〉

研究論文 アルミニウム薄皮付きブレージングシートを用いたフ  
ラックスレスろう付法/大橋裕介, 後藤章仁, 鈴木義  
和, 柳川 裕  
薄肉超小型試験片の単軸駆動式二軸引張試験方法の開  
発/花房泰浩, 瀧澤英男, 桑原利彦  
内面壁にスパイラル突起を有する1050アルミニウム  
円管の押出加工/村田 眞, 久保木孝, 山崎弘之  
水酸化ナトリウム水溶液中のアルミニウムの分極曲線  
とその解析/世利修美, 細井勇志, 佐々木大地  
高分子樹脂被覆アルミニウムのアンモニアを作動流体  
とした海洋温度差発電用プレート式熱交換器への利用  
可能性/有馬博史, 小山幸平  
切削屑添加による鋳造アルミニウムの結晶粒微細化/  
田伏賢一, 佐藤 尚, 渡辺義見  
解 説 【小山田記念賞】  
小型・軽量アルミニウム合金製熱交換器用 低Siろ  
う簀材チューブの開発/手島聖英, 杉浦慎也, 根倉健

二, 大河内隆樹, 長谷川恵津夫, 渥美哲郎, 田中  
宏和, 久富裕二

小さい不整合度を有する異質核によるアルミニウ  
ム鋳造材の結晶粒微細化/渡辺義見, 佐藤 尚

連載講座 走査透過電子顕微鏡による結像技法/川崎正博, 塩尻  
詢

#### 〈ふえらむ 第19巻 第4号 予定〉

入門講座 物理分析入門-初めて使う人のために-蛍光X線分析  
法の原理と活用事例/山田康治郎

鋼の凝固入門-7 凝固シミュレーションII: 組織形成モデル/  
栗 千修

躍 動 企業の研究者として/田路勇樹

解 説 受賞技術-17 熱延ミル冷却帯内鋼板温度計による高  
精度冷却制御技術の開発/中川繁政

—他—



(2014年1月25日~2014年2月21日)

#### 正 員

飯塚 恵文 東京丸善工業株式会社

松岡 瑞樹 旭硝子株式会社

#### 学 生 員

沖 宗一郎 九州大学

竹下 哲史 金沢大学

杉森 太一 富山大学

保志 雄平 長岡技術科学大学



## 機械・材料設計に生かす実践分子動力学シミュレーション

泉 聡志・増田裕寿 共著

本書は、分子動力学計算を初めて行う研究者・技術者・学生を対象として執筆された実践ベースのテキストである。前半の二章は理論編であり、ここでは「分子動力学計算の基礎」および「原子間ポテンシャル」という主題の下で、分子動力学計算を行う上で最低限必要な知識がまとめられている。後半の二章は実践編であり、第三章「分子動力学の実践モデリング」では演習問題の出題と汎用コードを使った解答例が、第四章「マルチスケール解析への展開」では、空間スケール問題と時間スケール問題を克服するための最新のマルチスケール解析に関する研究事例が紹介されている。本書は、分子動力学計算の初学者が難しいと感じるポイントが効果的に抑えられており、一言でいえば、豊富な指導経験をもとにコンパクトに書かれた実践ベースのマニュアルという印象である。多原子系の時

間発展過程解析は多体問題の典型である。いくつかの制約があるにせよ、この困難な問題を決定論的に解く分子動力学法は、金属材料研究においても多くの局面で唯一無二の知見をもたらす有用な解析法である。様々な汎用コードが開発され、必ずしも分子動力学プログラムを一から自作する必要がなくなった昨今、これらのコードを正しく使うための手法や考え方を優先的に学び、実践を通して分子動力学法を身に付ける学習法は現代的であり、また効率的でもある。初学者が分子動力学法による基礎的な計算を実践するには、この一冊で事足りるのではないだろうか。

(大阪大学大学院工学研究科 垂水竜一)

[2013年 144頁 3,400円+税 森北出版]

# 行事カレンダー

太字本会主催(ホームページ掲載)

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
<b>4月</b>				
13~16	COMPSAFE2014(第1回安全・安心のための計算理工学国際会議)(仙台)	JACM 他・吉村(東大)	secretary@compsafe2014.org http://www.compsafe2014.org	
22	第55回塑性加工技術フォーラム「先進医療・生体用材料とその塑性加工技術の最前線」(首都大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 45名
23	第78回定時社員総会(東京)(本号171頁)	日本金属学会・齋藤	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 gaffair@jim.or.jp	
24	環境を考慮した材料の循環使用に関するシンポジウム(東京)(本号174頁)	日本学術会議材料工学委員会材料の循環使用検討分科会・高田(東大前田研)	TEL 03-5452-6297 FAX 03-5452-6299 secretar@iis.u-tokyo.ac.jp http://maedam.iis.u-tokyo.ac.jp/	
<b>5月</b>				
8~10	The 4th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC4)(浜松)	ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所	TEL 052-871-3500 http://www.congre.co.jp/amtc4/jp/index.html	
10~11.8	セラミックス大学2014(東工大他)	日本セラミックス協会	TEL 03-3362-5231 cersj-kyouiku@cersj.org http://www.ceramic.or.jp	
11~13	日本顕微鏡学会第70回学術講演会~顕微鏡学の来し方行く末~(千葉)	日本顕微鏡学会	FAX 03-3368-2827 jsm-desk@bunken.co.jp http://www.microscopy.or.jp/conf2014/	
14	関西支部総会・設立50周年記念式典「ものづくり50年 そして未来へ」(大阪)	日本塑性加工学会 関西支部	TEL 090-9280-0383 kansai@jstp.or.jp	4.10
16	第308回塑性加工シンポジウム「コンパクト化が進む冷間鍛造の進歩と最近の動向」(東京)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 100名
16	第196回研究会 有機/分子磁性材料の現状と今後の展開(中央大)	日本磁気学会	TEL 03-5281-0106 http://www.magnetics.jp/seminar/topical/196.html	
16	第19回分子動力学シンポジウム(福岡大)	日本材料学会	http://www.jsms.jp	講演 2.14
19~21	トライボロジー会議2014春 東京(東京)	日本トライボロジー学会	TEL 03-3434-1926 http://www.tribology.jp	
20~23	第50回真空技術基礎講習会(和泉)	日本真空学会関西支部他・山中	TEL 0725-53-2329 yamanaka@dentai.tri-osaka.jp http://www.vacuum-jp.org/	5.12
22~23	第31回希土類討論会(東京)	日本希土類学会(阪大内)	TEL 06-6879-7352 kidorui@chem.eng.osaka-u.ac.jp http://www.kidorui.org/	発表 1.24
22~24	ナノ学会第12回大会「深化するナノサイエンス」(京大)	ナノ学会	nano2014@mtg-officepolaris.com	
26~30	第21回制御核融合装置におけるプラズマ・表面相互作用国際会議(金沢)	核融合科学研究所・増崎	TEL 0572-58-2168 masuzaki@LHD.nifs.ac.jp	
27	腐食防食部門委員会 第298回例会(大阪)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 http://www.jsms.jp jimuj@jsms.jp	
<b>6月</b>				
4~5	第57回表面科学基礎講座(阪大)	日本表面科学会	TEL 03-3812-0266 shomu@sss.jp http://www.sssj.org	5.30
5	第92回シンポジウム「電子顕微鏡による材料研究」~組成分析と材料評価の現状~(日本大)	軽金属学会	TEL 03-3538-0232 jilm1951@jilm.or.jp http://www.jilm.or.jp/	定員 80名
6, 16	第217回第218回西山記念技術講座「日本の鉄鋼の発展を支えてきた製鉄・製鋼技術」(東工大・大阪)	日本鉄鋼協会・植岡	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp http://www.isij.or.jp/	
6~8	平成26年度塑性加工春季講演会(つくば)	日本塑性加工学会	TEL 03-3435-8301 http://www.jstp.jp	
7	第56回塑性加工技術フォーラム「茨城地区における産官学金連携の試みとその成果」(つくば)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 50名
11~13	第19回計算工学講演会(広島)	日本計算工学会・石塚	TEL 03-3868-8957 office@jcses.org http://www.jcses.org/koenkai/19	
12	第21回課題研究成果発表会(大阪)	軽金属奨学会	TEL 06-6271-3151 lm-foundation@nifty.com	
12~13	第24回電子顕微鏡大学(東大)	日本顕微鏡学会	jsm-denken@bunken.co.jp	5.19
19~20	第10回核融合エネルギー連合講演会-発電実証に向けた核融合研究の進展と拡がり-(つくば)	プラズマ・核融合学会, 日本原子力学会	TEL 052-735-3185 plasma@jspf.or.jp http://www.jspf.or.jp/10rengo/	
23~24	第8回状態図・統計力学セミナー(京都)(3号123頁)	日本学術振興会産学協力研究委員会 合金状態図第172委員会・梶原(東工大)	kajihara@materia.titech.ac.jp	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
26~27	第19回動力・エネルギー技術シンポジウム(福井)	日本機械学会・山口	TEL 03-5360-3505 yamaguchi@jsme.or.jp http://www.jsme.or.jp/pes/Event/symposium.html	
27	第309回塑性加工シンポジウム「半溶融・半凝固の応用最前線とそれを支える基盤技術」(東大生産研)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 80名
<b>7月</b>				
1	合同セミナー2014大気圧プラズマーその基礎と新しい医療を目指した取り組みー(大阪大)	日本真空学会関西支部・日本表面科学会関西支部・高橋(京都工繊大)	TEL 075-724-7418 takahash@kit.jp http://www.vacuum-jp.org/	6.23
1~3	NIMS Conference 2014ソフトマテリアルが拓く未来社会(つくば)	NIMS Conference 2014組織委員会	UCHIYAMA.Kana@nims.go.jp TEL 029-851-3354(3886)	
4	第61回レアメタル研究会	レアメタル研究会・岡部(東大生産研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp	
9~11	第33回電子材料シンポジウム(EMS-33)(伊豆)	電子材料シンポジウム運営委員会・光野(静岡大)	TEL 053-478-1336 ems@ems.jpn.org	
19~21	International conference and summer school on advanced silicide technology 2014 (Tokyo University of Science, Katsushika Campus)	The Professional Group on Semiconducting Silicides and Related Materials Division of the Japan Society of Applied Physics	http://annex.jsap.or.jp/silicides/icss-silicide2014/index.html	
24~25	第48回X線材料強度に関するシンポジウム(大阪)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@jsms.jp http://www.jsms.jp/	
<b>8月</b>				
24~30	国際材料研究学会連合-アジア国際会議2014(IUMRS-ICA 2014)(福岡大)	日本MRS・室井	TEL 045-263-8538 iumrs-ica2014@mrs-j.org http://www.iumrs-ica2014.org	
28~30	平成26年度工学教育研究講演会(広島大)	日本工学教育協会・川上	TEL 03-5442-1021 kawakami@jsee.or.jp	5.7
28~30	日本実験力学会2014年度年次講演会(兵庫県立大)	日本実験力学会・林(岡山理科大)	TEL 086-256-9615 office-jsem@mech.ous.ac.jp	
<b>9月</b>				
5	2014年度茨城講演会(茨城大学)	日本機械学会関東支部・関東(茨城大)	TEL 0294-38-5027 ibakouen@mx.ibaraki.ac.jp	
6	平成26年度YNU公開講座「アクティブマテリアル〜自己治癒材料の現状と将来〜」(横浜国大)	横浜国立大学グリーンマテリアルイノベーション拠点・梅村(横浜国大)	gmi-honbu@ynu.ac.jp	
9~11	日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム(鹿児島大)	日本セラミックス協会・山口	TEL 03-3362-5232 fall27@cersj.org http://www.ceramic.or.jp/ig-syuki/27th/	
9~11	日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム特定セッション「次世代を切り拓くハイブリッドマテリアル」(鹿児島大)	ハイブリッド材料研究会・増田(産総研)	TEL 052-736-7345 masuda-y@aist.go.jp	
19	第62回レアメタル研究会	レアメタル研究会・岡部(東大生産研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp	
24~26	日本金属学会2014年秋期講演大会(名古屋大学)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 annualm@jim.or.jp	
<b>10月</b>				
9~10	研究集会「結晶と組織の配向制御による材料高性能化研究会」(軽井沢)	研究会No.68・井上(大阪府大)	TEL 072-254-9316 FAX 072-254-9912 inoue@mtr.osakafu-u.ac.jp	申込 6.20
27~30	EcoBalance 2014 第11回エコバランス国際会議(つくば)	日本LCA学会・末次	TEL 03-3503-4681 ecobalance2014@sntt.or.jp http://ilcaj.sntt.or.jp/EcoBalance2014/	
<b>11月</b>				
1~6	The 9th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics(New Delhi)	日本実験力学会・林(岡山理科大)	office-jsem@mech.ous.ac.jp TEL 086-256-9615 http://jsem.jp/ISEM9/	
2~6	The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7)(松江)	日本表面科学会	TEL 0743-72-6021 iss7@sss.org http://www.sssj.org/iss7	講演 '14.6.27
5	第17回ミレニアム・サイエンスフォーラム(東京)	ミレニアム・サイエンス・フォーラム	TEL 03-6372-8966 msf@oxinst.com http://www.msforum.jp/	
6~8	第32回疲労シンポジウム第3回日中合同疲労シンポジウム(高山)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 http://www.jsms.jp	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
18~21	Plasma Conferene 2014 (PLASMA 2014) (新潟)	日本物理学会他	plasma@jspf.or.jp	
28	第63回レアメタル研究会	レアメタル研究会・岡部(東大生産研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp	
<b>2015年1月</b>				
9	第64回レアメタル研究会(第2回貴金属シンポジウム)	レアメタル研究会・岡部(東大生産研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp	
<b>3月</b>				
13	第65回レアメタル研究会	レアメタル研究会・岡部(東大生産研)	TEL 03-5452-6314 tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp	
18~20	日本金属学会春期講演大会(東京大学駒場キャンパス)	日本金属学会	<b>annualm@jim.or.jp</b> TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312	
<b>9月</b>				
16~18	日本金属学会秋期講演大会(九州大学伊都キャンパス)	日本金属学会	<b>annualm@jim.or.jp</b> TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312	
<b>10月</b>				
5~8	Asia Steel International Conference 2015(Asia Steel 2015) (横浜)	日本鉄鋼協会	asiasteel2015@issjp.com http://www.asiasteel2015.com	

◇◇ JIM's New 事務局人事異動のお知らせ ◇◇

2014年4月1日付採用  
山村英明 事務局次長に就任となります。  
宜しくお願い致します。



**2013, 2014年度会報編集委員会** (五十音順, 敬称略)

委員長	古原 忠	阿部世嗣	有賀珠子	池田賢一	池田大亮	石川和宏
委員	赤瀬善太郎	石本卓也	磯部繁人	井手拓哉	上杉徳照	上田恭介
	石丸 学	太田道広	大津直史	大塚 誠	大沼郁夫	大野宗一
	上田正人	小澤俊平	川喜多 仁	菊池丈幸	菊地竜也	北嶋具教
	奥村圭二	好田 誠	小林正和	小山佳一	佐々木泰祐	佐藤和久
	小泉雄一郎	篠田弘造	柴田曉伸	清水崇行	須藤祐司	高木秀有
	佐藤 尚	竹田 修	田中真悟	田中秀明	田中將己	垂水竜一
	高橋 淳	仲井正昭	中野正基	仲道治郎	中村貴宏	柳楽知也
	寺山 朗	長谷崎和洋	波多 聰	畠山賢彦	廣澤涉一	廣本祥子
	南島 晋	古澤孝之	細川裕之	本間智之	松尾元彰	松八重一代
	藤原航三	水内 潔	水口 隆	光原昌寿	水本将之	宮岡裕樹
	三浦永理	村上浩二	森戸茂一	山崎倫昭	山田高広	山室佐益
	村石信二	湯蓋邦夫				
	湯蓋邦夫	横井龍雄				

まてりあ 第53巻 第4号 (2014) 定価1,700円+税(〒120円)

年間機関購読料金52,400円(税・送料込)

発行所 公益社団法人日本金属学会

〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32

TEL 022-223-3685

FAX 022-223-6312

郵便振替口座 02210-2-5592

発行日 2014年4月1日

発行人 梶原義雅

印刷所 小宮山印刷工業株式会社

発売所 丸善株式会社

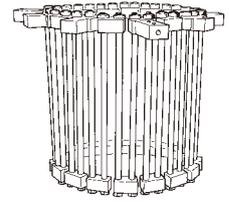
〒105-0022 東京都港区海岸 1-9-18

# 高純度 GfG

## 汚れや飛散のないカーボン材料

最高温度2,800℃

純度5PPM以下

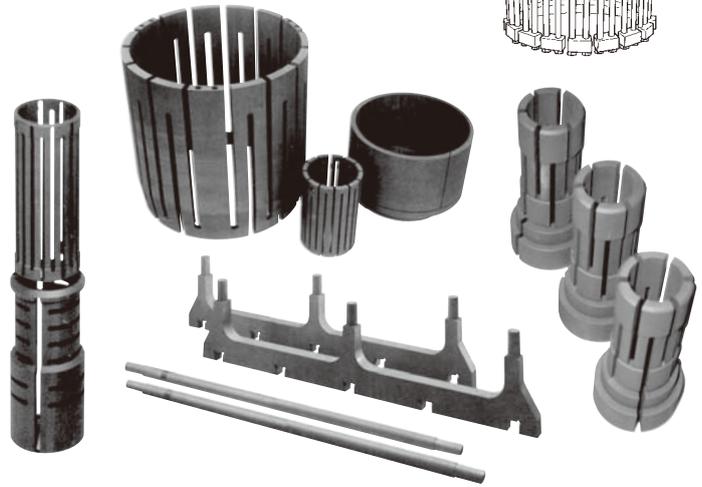


■真空、高温炉内材料一式

■炉内部品取替工事

■炭素繊維高温材料

- カーボンヒーター
- 炭素繊維断熱材
- 炉内サポート治具
- 機械用カーボン
- 連続鑄造ノズル
- ホットゾーン改修工事



## メカニカルカーボン工業株式会社

本社・工場：〒247-0061 神奈川県鎌倉市台5-3-25 TEL.0467(45)0101 FAX.0467(43)1680代

事業所：東京 03(5733)8601 大阪 06(6586)4411 福岡 092(626)8745

周南 0834(82)0311 松山 0899(72)4860 郡山 024(962)9155

工場：広見工場 0895(46)0250 野村工場 0894(72)3625 新潟工場 0254(44)1185

http://www.mechanical-carbon.co.jp E-mail : mck@mechanical-carbon.co.jp

## 試験雰囲気ガス中の酸素濃度のコントロール・測定に!!

高濃度 ( $10^5 \text{PaO}_2$ ) から極低濃度 ( $10^{-25} \text{PaO}_2$ ) まで酸素をコントロール測定します。

### 酸素分圧 & 雰囲気制御試験炉



NEW

管状炉付酸素分圧  
コントローラー

SiOAF-200C

- 簡便な GUI によりタッチパネル、ネットワーク、PC から容易に温度、雰囲気、酸素分圧等のプログラムパターン運転が可能です。
- 酸素分圧コントロールユニット (オプション) の付加により高濃度 ( $10^5 \text{Pa}$ ) から極低濃度 ( $10^{-25} \text{Pa}$ ) までの酸素分圧を制御できます。
- 最大3ガス種までの雰囲気ガスを接続し、任意のタイムプログラムにて雰囲気調整できます。
- 均熱長 120mm / 1ゾーン制御炉から均熱長 300mm の3ゾーン制御炉まで対応できます。

### SiOC-200CB (循環型)

#### 酸素分圧コントローラー

- 本装置はジルコニア式酸素ポンプに不活性ガスを流し、ガス中の酸素濃度を制御します。
- 酸素濃度のコントロールは酸素ポンプと酸素センサーを組み合わせた PID 式フィードバック回路により制御されます。
- 不活性ガス中の酸素濃度は  $10^5 \sim 10^{-25} \text{PaO}_2$  (タイプC循環型) の範囲で制御します。



特注品(流量、試料処理部付/イメージ炉、  
真空チャンバー)などにも対応します。

### SiOS-200C (コンパクトタイプ)

#### 高感度酸素センサー



- 極低酸素分圧領域  $10^5 \sim 10^{-25} \text{Pa}$  における研究開発に使用できます。
- 高分解能測定回路の採用により、測定レンジの切替をせずに、広範囲酸素分圧をダイレクト測定できます。
- 測定ガスサンプリングポンプを付属したタイプ (SiOS-200P) も揃えています。



エステーラボ株式会社

E-mail: info@stlab.co.jp / URL: http://www.stlab.co.jp

TEL: 029-219-5675 FAX: 029-219-5676

走査型オージェ電子分光分析装置 Auger Electron Spectroscopy

# PHI 710 *Scanning Auger Nanoprobe*



## 特 徴

- ・ アコースティックエンクロージャにより、50万倍での元素分析を実現
- ・ 同軸円筒鏡型電子分光器 (CMA: Cylindrical Mirror Analyzer) による高感度・高スループット分析
- ・ 高エネルギー分解能測定に対応
- ・ フローティングイオン銃により高パフォーマンスの深さ方向分析が可能
- ・ 帯電中和により絶縁物分析の可能性が拡大
- ・ Windows対応ソフトウェアにより、容易な測定と高度な解析が可能

**アルバック・ファイ株式会社**

本社・工場 〒253-8522 茅ヶ崎市円蔵370番地 TEL: 0467-85-4220 (国内営業部) FAX: 0467-85-4411  
大阪営業所 〒532-0003 大阪市淀川区宮原3-3-31 上村ニッセイビル5階 TEL: 06-6350-2670 FAX: 06-6350-2980

[www.ulvac-phi.com](http://www.ulvac-phi.com)