

# Materia Japan

- ミニ特集「材料科学における第一原理計算の進展」
- 講義ノート ～スピノーダル分解、析出粒子の形状と配向～

# まてりあ

Vol.53 MTERE2 53 (9) 393~448 (2014)

2014 **9**



## ～ 刊行物のご案内 ～



● **日本金属学会誌（月刊）** <http://www.jim.or.jp/journal/j/>

学術論文，技術論文，寄書，オーバービュー論文，レビュー論文，特集など多彩な論文を掲載。



● **共同刊行欧文誌：Materials Transactions（月刊）** <http://www.jim.or.jp/journal/e/>

12学協会の共同刊行による英文の投稿学術論文誌です。海外からの投稿を含めたWorldwideな論文を数多く掲載。インパクトファクター上昇を目指します。Advance Viewシステムで論文をいち早く公開できます。



● **日本金属学会会報「まてりあ」（月刊）** <http://www.jim.or.jp/journal/m/>

解説，最近の研究記事を主軸に，ミニ特集企画や講義ノートなど，会員の啓発を促すバラエティに富んだ論文，記事を掲載。

### 〈本会発行学術図書類出版案内〉

- |              |                 |                 |
|--------------|-----------------|-----------------|
| ● 金属化学入門シリーズ | ● 講座・現代の金属学 材料編 | ● 講座・現代の金属学 製錬編 |
| ● 金属工学シリーズ   | ● セミナーテキスト      | ● シンポジウム予稿集     |
| ● 講演大会概要集DVD | ● 国際会議プロシーディングス | ● 金属博物館紀要       |
|              |                 | ● 単行本           |

### ◇日本金属学会春秋講演大会 開催予定◇

- ★2014年9月24日（水）～26日（金）名古屋大学
- ★2015年3月18日（水）～20日（金）東京大学
- ★2015年9月16日（水）～18日（金）九州大学



熱気溢れるポスター発表

～ ご入会をお待ちしております。 <http://jim.or.jp/> ～

◎ 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「材料科学における第一原理計算の進展」

	企画にあたって 上杉徳照 .....	393
	スピノーダルオーダーリングの第一原理計算 毛利哲夫 .....	394
	全電子混合基底法プログラム TOMBO を活用した材料科学 佐原亮二 小野頌太 大野かおる .....	400
	局所エネルギー・局所応力の第一原理計算法開発と材料界面への適用 香山正憲 田中真悟 椎原良典 .....	405
	第一原理計算の固溶体合金への展開 上杉徳照 東 健司 .....	410
	材料解析における ELNES/XANES の第一原理計算 溝口照康 栃木栄太 柴田直哉 幾原雄一 松永克志 .....	414
講義ノート	材料の組織形成とその理論—第2回—スピノーダル分解、析出粒子の形状と配向— 宮崎 亨 .....	419
	スピノーダル分解の線形および非線形理論による解析および析出粒子の形状と配向の原因について説明する。	
新進気鋭	カーボンナノファイバー強化アルミニウム基複合材料の作製法と機械的性質 小川文男 .....	427
はばたく	鉄鋼材料研究との出会いと今後 菊月まゆ子 .....	432
本会記事	会告 .....	433
	支部行事 .....	436
	掲示板 .....	437
	新入会員 .....	440
	会誌・欧文誌9号目次 .....	441
	次号予告 .....	442
	材料系学協会情報コーナー .....	442
	行事カレンダー .....	443
	訂正 .....	447
	書評 .....	447
別冊付録	2014年秋期講演大会プログラム	

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っては、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。

# 科研費関連機器・製品申請ガイド

## 〈材料加工実験機器・製品〉

### 直接通電焼結装置「プラズマン」

価格：400万円～

プラズマンは、直接通電と加圧エネルギーを利用する熱加工システムです。

#### 特徴・仕様

- 直接通電加圧焼結（通称：SPS）が行える。→ 短時間焼結
- ホットウォールで関接加熱（ホットプレス加工）が行える。  
→ SPSでは分解してしまう材料の焼結が可能。
- 通電焼結とホットプレスを同時にできる。  
→ SPSの弱点の温度ムラを解消。
- 特許技術のインバーター、パルス電源により効率的な昇温が可能。
- 熱拡散防止機構により省エネルギーを実現。



金属・セラミックス・樹脂など材料を選びません。又、異種材料の接合など、さまざまな使用方法が可能です。

### エス・エス・アロイ株式会社

〒739-0046 広島県東広島市鏡山3丁目13-26 テクノプラザ180号室  
TEL 082-420-0512 FAX 082-420-0541  
<http://www.plasman.co.jp> E-mail: info@plasman.co.jp

## 〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

### シュプリンガー・マテリアルズ SpringerMaterials

世界最大の物理・化学・工学分野のファクトデータベース

価格：年間定額  
または買い切り  
：大学割引あり

1883年から現在も発行のブックシリーズ「Landolt-Börnstein」をはじめ、6つのデータベースを網羅的に検索することができ、信頼性の高い物性データに直接アクセスすることができます。

- 収録データベース：Landolt-Börnstein, Pauling File, Dortmund Data Bank, Adsorption, ATHAS, Chemical Safety (REACH他)

- 検索方法：キーワード、周期表、構造式

製品情報サイト：  
[springermaterials.jp](http://springermaterials.jp)



### シュプリンガー・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

## 〈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

ガラス	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ZnO	FeO	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SnO <sub>2</sub>
10178	69.12	16.8	-	2.52	1.4	-	-	-	-	-	-	-
14038	67.84	14.25	-	2.52	1.79	-	-	-	-	-	-	-
24007	67.21	12.22	-	2.52	1.79	-	-	-	-	-	-	-
14032	46.97	45.14	-	1.84	1.88	-	-	-	-	-	-	-
24003	46.28	38.88	-	2.54	1.57	-	-	-	-	-	-	-

Comp	%
SiO <sub>2</sub>	29.58
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.74
Li <sub>2</sub> O	9.82
BaO	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)

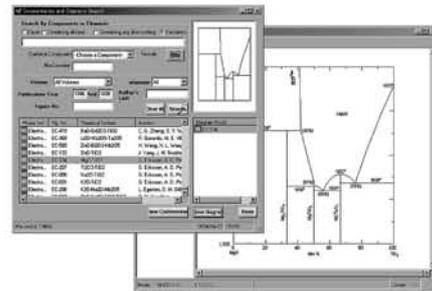
定価(税別)  
¥700,000(一般)  
¥400,000(教育)

### 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〉

### 25,000件のセラミックス状態図データベース ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams, Version 4.0



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>

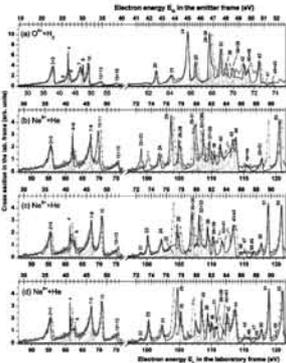
# 科研費関連機器・製品申請ガイド

〈ソフトウェア・書籍・サービス〉

## データ解析・グラフ作成ソフト 「OriginPro 9.1」

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

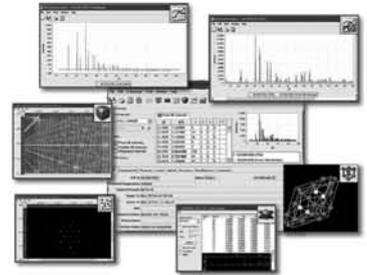
〒130-0026 東京都墨田区両国4-30-8 両国Y・Aビル6階  
TEL 03-5600-7201 FAX 03-5600-6671  
<http://www.lightstone.co.jp/origin> e-mail: sales@lightstone.co.jp

〈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+ 2014 価格(税別): 1,020,000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

# Goodfellow

[www.goodfellow-japan.jp](http://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】

株式会社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](http://www.newmetals.co.jp) Tel: 03-3231-8600

### 仁木工芸株式会社

[www.nikiglass.co.jp](http://www.nikiglass.co.jp) Tel: 03-3456-4700

### 和光純薬工業株式会社

[www.wako-chem.co.jp](http://www.wako-chem.co.jp) Tel: 0120-052-099

### 株式会社ジャパンメタルサービス

[www.jpn-ms.co.jp](http://www.jpn-ms.co.jp) Tel: 048-920-3200

ON-LINE CATALOGUE



8万点取扱い



小ロット



即配達



カスタムオーダー

# 科研費関連機器・製品申請ガイド

## 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

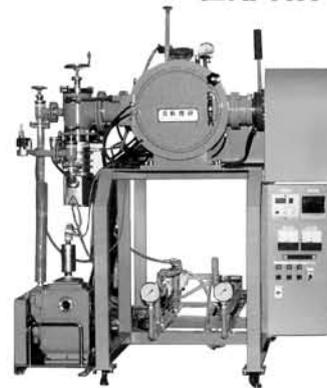
- ①傾角鑄造法(特許)にてアーク溶解鑄造が可能!
- ②弊社製アーク溶解装置からの改造が可能!

## 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!!

## 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!

## 液体急冷凝固装置

NEV-A 05型

非晶質金属作製機構  
金属ガラス作製機構



最新型

超小型  
高機能  
超低価格

- ### ■特長
- ①高周波電源、真空室、制御盤、全て自社設計製作の為総合技術力を持っている。
  - ②ロール回転駆動は当社の特許によるマグネットカップリング方式で高真空を保てます。
  - ③ロール回転振れは10μm以内で高精度、ノズルチャック部はノズルの交換が容易
  - ④ロールとノズルのギャップ調整精度0.05mm

## 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  
半田粉末作製装置  
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  
FZ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>



# スピノーダルオーダーリングの 第一原理計算

毛利 哲夫\*

## 1. 諸 言

一般に、合金の相平衡の第一原理計算とは相平衡状態図の第一原理計算を指しており、そこで問題にされるのは、変態温度や相境界線の実験結果との一致/不一致である。多くの相平衡に関する計算は自由エネルギーの最小値を求める平衡状態図の計算に終始しているが、一本の信頼し得る自由エネルギーは系の豊饒な情報を含んでおり、二階微分をとることにより系の安定性の情報をも抽出し得る。但し、この場合の安定/不安定とは、他の相(競合相)との間での相対的(relative)な安定性ではなく、揺らぎに対する単相のintrinsicな安定性である。

いま、内部エネルギーを  $U$  とし、これがエントロピー  $S$  や体積  $V$ 、粒子数  $N$  のような示量変数の関数で与えられるとき、 $U=U(S, V, N)$  を fundamental equation<sup>(1)</sup> といい、系の熱力学性質を全てこの一本の方程式から導くことができる。例えば、 $T, p, \mu$  を、それぞれ温度、圧力、化学ポテンシャルとしたとき、これらは  $\partial U/\partial S=T, \partial U/\partial V=-p, \partial U/\partial N=\mu$  のように一階微分から導かれる。言うまでもなく、これらは平衡状態の議論である。これに対して、二階微分を考えてみることにする。 $\partial^2 U/\partial S^2=\partial T/\partial S$  であるが、この値が正であるとは、熱( $S$ )が流入すると系の温度が上昇することを意味する。同様に、 $\partial^2 U/\partial V^2=-\partial p/\partial V$  であるが、これが正のとき、系に圧力が加わると体積が減少することがわかる。熱の流入(流出)に対して系の温度が下(上)がったり、圧力の印加(除荷)に対して系の体積が増大(減少)すれば系は不安定となる。我々の日常ではこのようなことは起こらない。このように、これらの熱力学関数の二階微分量は系に加わる一般的な力に対する安定性を示すものであり、 $\partial^2 U/\partial S^2$  は熱的安定性の、そして  $\partial^2 U/\partial V^2$  は機械的安定性の目安を与える。

さて、自由エネルギー  $F$  を濃度  $x$  の関数とすると、二階微分  $F''$  は濃度  $x$  の揺らぎに対する系の安定性の指標を与え、 $F''=0$  はスピノーダル分解の条件であることはよく知られている。 $F$  を濃度  $x$  のみの単価関数とすると数学的に取り扱い

やすいが、系の原子配列は決して濃度のみの関数では書き表すことはできない。例えば二元系合金を例にとったとき、同一の濃度であっても原子間相互作用エネルギーにより系は相分離や規則相、固溶体など異なった原子配列をとり、これらを濃度  $x$  のみで区別できないことは自明である。多様な原子配列を区別するためには、隣接する原子の情報、第二近接にある原子の情報、さらに離れた位置にある原子の情報、さらには、多種多様なクラスター上の原子配列の情報を表現する必要がある。そして、これらの原子配列の情報は、一般には相関関数  $\xi_{i,j}$ <sup>(2)-(6)</sup> を用いて書き表すと便利である。ここで、 $i$  は原子対(二体クラスター)、三体クラスター等のクラスターを区別し、 $j$  は、同じ  $i$  個の原子からできているクラスターの異なった形状や距離を区別するものとする。例えば、 $\xi_{2,1}$  は最近接対クラスターであり、 $\xi_{2,2}$  は第二近接対クラスター、 $\xi_{3,1}$  は正三角形の三体クラスター、 $\xi_{3,2}$  を二等辺三角形の三体クラスター…のように定義する。

このとき、系の自由エネルギーは、

$$F=F(\xi_1, \xi_{2,1}, \xi_{2,2}, \xi_{2,3}, \dots, \xi_{3,1}, \xi_{3,2}, \dots) \quad (1)$$

のように相関関数の多価関数として記述できる。ここで  $\xi_i$  は一体の相関関数(点相関関数)であるが、これは濃度と等価である。さらに、下付き記号の煩雑な記述を避ける為に、 $\xi_{2,1}$  を  $\xi_2$ 、 $\xi_{2,2}$  を  $\xi_3$ 、 $\xi_{2,3}$  を  $\xi_4$ …というように通し番号で記述すると、式(1)はさらに、

$$F=F(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4, \dots, \xi_n, \xi_{n+1}, \dots)=F(\{\xi_j\}) \quad (2)$$

のように書き表される。但し、温度や圧力は一定ということ仮定しており、上の自由エネルギー式に陽には記述していないことを再度述べておく。

では、このような相関関数  $\{\xi_j\}$  に関する自由エネルギーの二階微分  $\partial^2 F/\partial \xi_i \cdot \partial \xi_j$  やその逆数が物理的にどのような意味を持つのか?これが本稿の主題であり、スピノーダルオーダーリング<sup>(7)-(10)</sup>なる概念を導く。そして、相境界線に加えてスピノーダルオーダーリング線や散漫散乱強度などを第一原理から算出する。筆者は、Fe-Ni, Fe-Pd, Fe-Pt系を中心に  $L1_0$ -disorderに関する相平衡<sup>(11)-(14)</sup>、スピノーダルオーダーリング、散漫散乱強度の第一原理計算を進めてきたが、特にFe-Pt系<sup>(15)</sup>を中心にして計算結果を紹介する。

\* 東北大学金属材料研究所教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)  
First-principles Calculation for Spinodal Ordering; Tetsuo Mohri (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)  
Keywords: spinodal ordering, cluster variation method, diffuse intensity scattering, concentration wave, ordering wave  
2014年5月17日受理[doi:10.2320/materia.53.394]

まずスピノーダルオーダーリングの計算に先立って、相平衡の第一原理計算を行うが、これについては既に多くの文献で詳述<sup>(11)-(16)</sup>しており、ここでは詳細は述べない。クラスター展開法<sup>(17)</sup>で内部エネルギーを記述し、クラスター展開の基になる規則相(および純金属)の全エネルギー(あるいは生成エネルギー)は原子間距離の関数として spin-polarized FLAPW (Full potential Linear Augmented Plane Wave) 法<sup>(18)</sup>によって求め、さらに温度依存性を導入する為に準調和近似の範囲で Debye-Grüneisen 理論<sup>(19)</sup>を用いた。又、エントロピーにはクラスター変分法 (Cluster Variation Method; 以下 CVM)<sup>(5)(20)(21)</sup>の四面体近似式 (tetrahedron approximation)<sup>(22)</sup>を用いた。与えられた温度  $T$  の下で、自由エネルギーを相関関数  $\{\xi_m\}$  と原子間距離  $r$  によって極小化することにより系の平衡状態を決定した。

## 2. スピノーダルオーダーリングの第一原理計算

系の原子配列や位置の情報を得るのに散乱実験が用いられることが多い。特に固溶体の原子配列の揺らぎに関する情報は、散乱因子の平均値からのズレを介して、以下のように短範囲散漫散乱強度から導くことが可能である。

一般に固溶体からの全散乱強度は

$$I = \sum_p \sum_q f_p \cdot f_q \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q)) \quad (3)$$

と与えられる<sup>(23)(24)</sup>。ここで、 $f_p(f_q)$  と  $\mathbf{r}_p(\mathbf{r}_q)$  は格子点  $p(q)$  に存在する原子の原子散乱因子である。原子の位置  $\mathbf{r}_p(\mathbf{r}_q)$  が Bravais 格子点のベクトル  $\mathbf{R}_p(\mathbf{R}_q)$  とそれからのズレ  $\delta_p(\delta_q)$  の和として

$$\mathbf{r}_p = \mathbf{R}_p + \delta_p \quad (\mathbf{r}_q = \mathbf{R}_q + \delta_q) \quad (4)$$

と与えることができる。式(4)を式(3)に代入し、指数関数項を第二項まで展開すると、 $I$ は

$$\begin{aligned} I = & \sum_p \sum_q f_p \cdot f_q \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_q)) \\ & + i \cdot \sum_p \sum_q f_p \cdot f_q \cdot \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_q) \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot (\delta_p - \delta_q)) \\ & - \frac{1}{2} \sum_p \sum_q f_p \cdot f_q \cdot [\mathbf{k} \cdot (\delta_p - \delta_q)]^2 \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_q)) \end{aligned} \quad (5)$$

となる。ここで第二項と第三項は、原子の局所変位のフーリエ変換を表しており、局所変位に伴う散乱強度を与える。

これに対して、Bravais 格子点上の原子配列に関する揺らぎは第一項を介して以下のように解析可能である。即ち、原子散乱因子は全格子点における平均値と各格子点における平均値からのズレの和として

$$f_p = \langle f_p \rangle + \Delta f_p \quad (6)$$

のように書き表すことができる。 $\langle \rangle$  は全格子点にわたる平均値を意味し、右辺第一項が平均値、第二項が揺らぎ(ズレ)である。ここで式(6)を(5)に代入すると、

$$I = N |\langle f_p \rangle|^2 \sum_q \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_q))$$

$$\begin{aligned} & + N \sum_q \langle \Delta f_p \cdot \Delta f_q \rangle \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_q)) \\ & + i \cdot \sum_p \sum_q f_p \cdot f_q \cdot \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_q) \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot (\delta_p - \delta_q)) \\ & - \frac{1}{2} \sum_p \sum_q f_p \cdot f_q \cdot [\mathbf{k} \cdot (\delta_p - \delta_q)]^2 \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_q)) \end{aligned} \quad (7)$$

と書きなおすことができる。ここで  $N$  は全格子点数である。式(5)の第1項が式(7)の最初の2つの項に分離され、第一項は Bragg 反射を、第二項は原子配列の揺らぎに伴う散漫散乱強度を与えることが分かる。この第二項こそが短範囲散漫散乱強度である。このような定式化によって、原子配列の揺らぎと散乱強度の関連を把握することができよう。

しかし、我々の目的は結晶学的な立場ではなく、自由エネルギーを介して相平衡、揺らぎ、そして散漫散乱強度を統一的に論じることである。そこでもう一度、自由エネルギー式(2)に戻る。いま、不規則相中の平衡状態における一様な原子配列に何らかの要因で揺らぎが生じたとする。前節に記したように原子配列は一般に相関関数  $\xi_i$  で表すことができるので、ある格子点  $p$  におけるこのような揺らぎを  $\Delta \xi_i(p)$  と書くことにする。相関関数に平衡状態からの揺らぎが生じると、これに応じて系の自由エネルギーにも揺らぎが生じる。この揺らぎは、緒言で述べたように二階微分項で与えられるので

$$\delta F = F - F_0 \cong \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \sum_{p,p'} \frac{\partial^2 F}{\partial \xi_i \cdot \partial \xi_j} \Delta \xi_i(p) \cdot \Delta \xi_j(p') \quad (8)$$

と書き表すことができる<sup>(7)-(10)(25)</sup>。ここで、 $F_0$  は系の一様な平衡状態、即ち、揺らぎのない状態である。 $p'$  は  $p$  と同じく格子点を表す。このような揺らぎに対して上の二階微分量が正であるなら復元力が働くために系は安定であり、逆に負であるなら揺らぎは増幅されて系は不安定となる。これは濃度揺らぎがスピノーダル分解を駆動する場合と同じであるが、自由エネルギーは式(1)や(2)に示すように、一価関数ではなく、相関関数の多価関数となっている。このような場合には、実空間の離散格子点で議論するよりも不規則相の並進対称性を考慮して、フーリエ変換を行って  $\mathbf{k}$ -空間で議論するほうが見通しがよい。上式(8)の  $\delta F$  のフーリエ変換を  $FT(\delta F)$  と書くと、

$$FT(\delta F) = \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \sum_{\mathbf{k}} f_{i'}(\mathbf{k}) \cdot \Delta X_i^*(\mathbf{k}) \cdot \Delta X_i(\mathbf{k}) \quad (9)$$

である。ここで  $f_{i'}(\mathbf{k})$  と  $\Delta X_i(\mathbf{k})$  は、それぞれ、式(8)の  $\partial^2 F / \partial \xi_i \cdot \partial \xi_j$  と  $\Delta \xi_i(p)$  のフーリエ変換である。また、 $\Delta X_i^*(\mathbf{k})$  は  $\Delta X_i(\mathbf{k})$  の共役複素数を表す。二階微分行列  $f_{i'}(\mathbf{k})$  のエルミート性を用いるとこれを対角化することができ、

$$FT(\delta F) = \sum_l \sum_{\mathbf{k}} A_l(\mathbf{k}) \cdot |\Delta Z_l(\mathbf{k})|^2 \quad (10)$$

のように固有値  $A_l(\mathbf{k})$  を抽出できる。 $|\Delta Z_l(\mathbf{k})|^2$  は固有ベクトルであり、以下に述べる規則波の振幅を与える。

ここで大切なことは、これまでの我々の物理的な描像は離散格子点での原子の配列を考えていたのであるが、原子配列

の情報を担う相関関数をフーリエ変換するということは、原子配列に波動の概念を導入することに等価である。すぐ後に述べるように、一つの規則相はある特定の結晶方向に一定の波長と濃度振幅をもって存在する波と考えることができる。さらに、明快な周期性を持たずとも、結晶の中に何らかの原因で一様な濃度から変動が生じた場合にはこれをフーリエ波の重ね合わせで書き表すことができる。これが濃度波であり、上述のように一定の波長と濃度振幅をもって規則相を記述し得る特別な濃度波を規則波と称す。そして、このような描像では離散格子上の不規則-規則変態とは、結晶格子の特定の方向に特定の波長で進行していく規則波の励起-増幅-伝播の過程として捉えなおすことができ、この波の励起過程に対する安定性を示すのが固有値  $A_l(\mathbf{k})$  である。高温状態の不規則相(固溶体)では全ての固有値は正であり、揺らぎに対して自由エネルギーは増大する為に復元力が働き系は安定である。これに対して温度が下がると固有値の一つが負になり ( $A_0(\mathbf{k}_0) < 0$ )、系はこの負の固有値に対する波動ベクトル  $\mathbf{k}_0$  の励起と増幅に対して不安定となる。そして、この波動が伝播することで系の中に  $\mathbf{k}_0$  で特徴付けられる規則的な原子配列が生じる。規則波と規則相の関連性は紙面の都合で詳述できないが、special points<sup>(26)(27)</sup>の概念に基づいて論じる必要があること、さらに、原子対有効相互作用エネルギーに基づく「基底状態の解析」<sup>(28)-(30)</sup>と密に関連していることを指摘しておく。

ここまで述べてきたことをまとめると、系が自発的に安定性を消失する(揺らぎに対する不安定性)条件は、自由エネルギーの二階微分の行列の固有値が負になる条件から求めることができ、

$$|f_{ll}(T_s, \mathbf{k}_0, C)| = 0 \quad (11)$$

を満たす最大の温度  $T_s$  がスピノーダルオーダーリング温度<sup>(7)-(10)(15)</sup>である。

又、紙面の関係上詳細は省略するが、自由エネルギーの二階微分の行列の逆行列

$$I(\mathbf{k}) = \frac{k_B \cdot T}{N} f_{11}^{-1}(\mathbf{k}) \quad (12)$$

は、式(7)第二項の短範囲散漫散乱強度  $I(\mathbf{k})$  (Short Range Order Diffuse Intensity: 以降 SROI と略す) を与える<sup>(8)-(10)(15)</sup>。上式(11)と(12)は、スピノーダルオーダーリングの温度に近づくと散漫散乱強度が  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$  の点において発散することを示している。SROI は実験との比較において重要である。

### 3. 計算結果

まず、Fe-Pt系に対して計算した disorder- $L1_0$  状態図を、図1<sup>(15)</sup>に実線で再現した。50%における変態温度( $T_t$ )の実験値 1600 K を我々の第一原理計算では 1610 K というように極めて高い精度で再現した。平衡状態図の計算精度については本稿の目的ではないので詳述しないが、格子振動の効果を Debye-Grüneisen model を介して導入していること

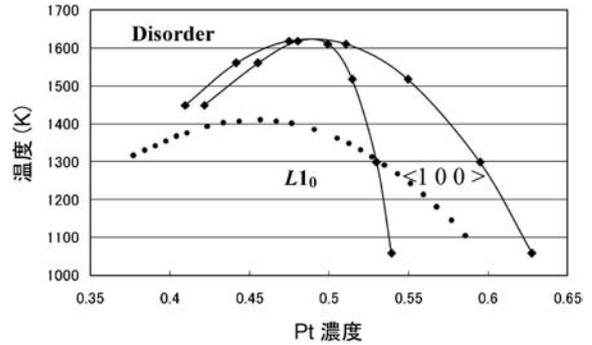


図1 Fe-Pt系の disorder- $L1_0$  相境界線(実線)と<100>スピノーダルオーダーリング線(点線)<sup>(15)</sup>。

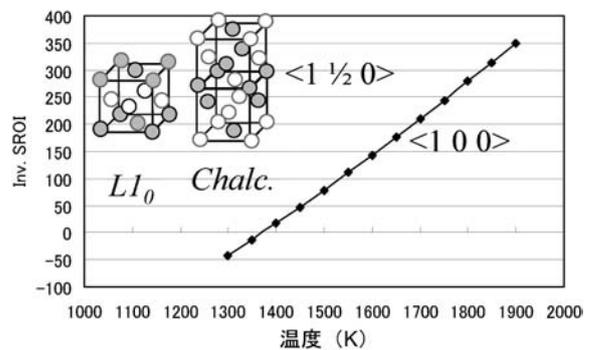


図2 濃度50%, special point  $(1,0,0)$  と  $(1, 1/2, 0)$  における短範囲散漫散乱強度の逆数の温度依存性。縦軸の Inv. SROI は Inverse Short Rang Order Diffuse Intensity の略である。単位は任意である<sup>(15)</sup>。

が精度の上昇につながっており、これが、積年の課題である格子の局所緩和が導入されていないことから生じる不規則相の過剰安定化に対する回避策の一つである<sup>(31)(32)</sup>ことを述べておく。

式(12)は、

$$N \cdot f_{11}(\mathbf{k}) = \frac{k_B \cdot T}{I(\mathbf{k})} \quad (13)$$

と変形できるが、図2<sup>(15)</sup>に、 $k_B \cdot T / I(\mathbf{k})$ の温度依存性を2つの special points に対応する規則波  $\mathbf{k}_{\langle 100 \rangle}$  と  $\mathbf{k}_{\langle 1/2 0 \rangle}$  に対してプロットした。濃度は50%である。両者は縮退しており一本の曲線で表されるが、0に向かって減衰(強度  $I(k)$  は発散)していることがわかる。これは不規則相中に生じた無数の濃度波の中で、系は  $\mathbf{k}_{\langle 100 \rangle}$  と  $\mathbf{k}_{\langle 1/2 0 \rangle}$  の励起に対して不安定となり、 $k_B \cdot T / I(\mathbf{k})$  が0になる  $T = 1400$  K より温度が低下すると  $L1_0$  規則相へと自発的に変態していくこと示している。ここには示さないが、他の規則波  $\mathbf{k}_{\langle 1/2 1/2 1/2 \rangle}$  や濃度波  $\mathbf{k}_{\langle 0 0 0 \rangle}$  に対して同様な温度依存性を求めると、スピノーダルオーダーリング温度  $T_s$  に向かって非単調な変化や増大をする。

他の濃度でも  $T - k_B \cdot T / I(\mathbf{k})$  のプロットによってスピノーダルオーダーリング温度を決定することができる。これを結ぶ

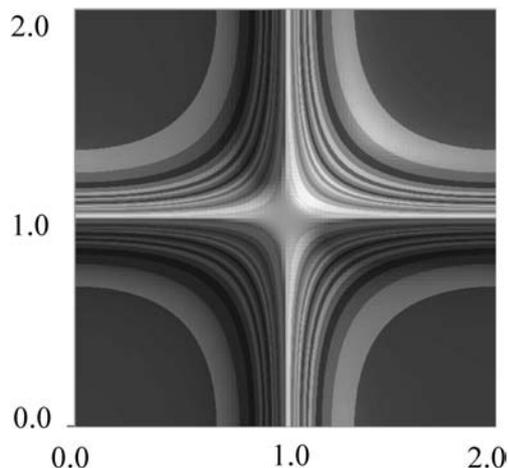


図3 温度 1650 K における k-空間(001)面上における短範囲散漫散乱強度分布<sup>(15)</sup>.

と図1の状態図中に点線のような $\langle 100 \rangle$ スピノーダルオーダーリングの軌跡を書き表すことが可能となる. これの物理的意味は以下のようなものである. 相境界線とスピノーダルオーダーリング線の間で急冷された不規則相は核発生-成長機構により disorder- $L1_0$  規則変態を行うのに対し, スピノーダルオーダーリング線よりも下の温度に持ちこたされた不規則相は,  $\langle 100 \rangle$ 規則波の励起-増幅-伝播の過程によって自発的に  $L1_0$  規則相の形成に至る. 自発的とは, 核発生のエネルギー障壁が存在しないということである.

又, スピノーダルオーダーリングの温度と変態温度の相対差から, 規則-不規則変態の変態次数に言及することができる. 即ち, この二つの温度差が大きいときには変態は一次 (strongly first order) であり, 接近してくると二次変態的になり (weakly second order), そして, 一致したときにエネルギー障壁なしに進行する二次変態となり, 変態点は臨界点 (critical temperature) と称される. 実際, 長距離規則度の温度依存性を計算すると, 変態点で急激な変化が生じていることを確認できる<sup>(15)</sup>. これに対して, Fe-Ni の Ni60 at% では, 低 Ni 側での 2 相共存 (disorder +  $L1_0$ ) の相境界線が単一の相境界線に収斂して 2 相共存状態が消滅する. このとき, スピノーダルオーダーリング線も相境界線に一致し, 二次変態であることを追証する<sup>(33)</sup>.

図2に示したのは単に special point に対する強度分布のみであるが, これを全 k-空間に拡張したものが短範囲散漫散乱強度である. 図3<sup>(15)</sup>に, Fe-Pt 系の濃度50%に対する温度 1650 K での k-空間の(001)面上における散漫散乱強度の計算結果を示した. 最大強度が, (1,0,0)から(1, 1/2, 0)に $\langle 010 \rangle$ 方向に沿って出現することがわかる. この意味は原著論文<sup>(15)</sup>に詳しい.

最後に第一 Brillouin zone における積分強度の温度依存性について言及する. 積分強度は自己相関関数に等しく, 従って, 濃度が一定のときには積分強度は温度によらず一定の値に保たれる. しかし, いかなる自由エネルギーも近似を用いているために積分強度は保存されず, スピノーダルオーダー

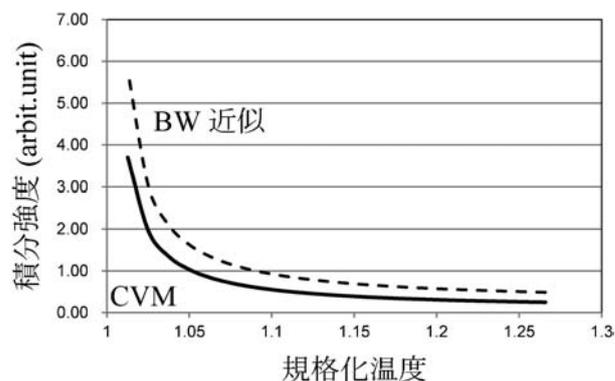


図4 積分強度の温度依存性の CVM と Bragg-Williams 近似(BW)の比較. 濃度は50%<sup>(33)</sup>.

リングの温度に向かって徐々に発散する. この発散がどの程度まで抑えられるかが自由エネルギーの信頼性の目安になるといいが, 図4<sup>(33)</sup>に示すのは Fe-Ni 系の50%における計算結果である. 温度軸はスピノーダルオーダーリング温度で規格化してある. Bragg-Williams 近似<sup>(34)</sup>と比較すると, CVM では明らかに発散が抑えられていることが確認できる. 又, CVM においても四面体近似から, さらに四面体-八面体近似<sup>(2)-(4)</sup>に近似度を増大すると, より低温まで発散が抑えられる<sup>(9)</sup>. このように積分強度の温度依存性を計算することで, 用いた自由エネルギーの信頼性の目安を得ることができる.

#### 4. 今後のスピノーダルオーダーリングの第一原理計算に向けて

さて, スピノーダルオーダーリングの熱力学的な意味については上の概説に示したとおりであるが, kinetics や dynamics の観点ではどのような意義を持つのであろうか? 図5 (a)と(b)<sup>(35)(36)</sup>に示したのは濃度50%において, 不規則相を disorder- $L1_0$  よりも低い二つの温度に急冷し, 保持したときの長距離規則度の時間変化の計算結果である. この計算はクラスター変分法を時間領域に拡張した経路確率法 (Path Probability Method; 以下 PPM)<sup>(37)</sup>を用いたものであり, 四面体近似の計算であるが, 電子状態の第一原理計算の結果は導入されていない. 従って, 温度は最近接対有効相互作用エネルギー  $v_{2,1}$  で規格化されており, 変態温度は  $k_B \cdot T_t / v_{2,1} = 1.89$ , スピノーダルオーダーリング温度は  $k_B \cdot T_s / v_{2,1} = 1.63$  である. 又, (a)に対応するのは規格化温度1.80で, 相境界線とスピノーダルオーダーリング線の間位置し, もう一つの(b)は1.60で, スピノーダルオーダーリング温度よりも低い温度である. (a)では, 急冷後の時間0に, 付加的な化学ポテンシャルを印加することによって長距離規則度に揺らぎを与えている. (a)には二本の時間依存性が示されているが, 揺らぎが小さい場合には時間と共に系の長距離規則度は0に減衰し, ある臨界値以上の揺らぎが与えられた時に長距離規則度は増幅し, 有限の値に向かって増大して飽和することが

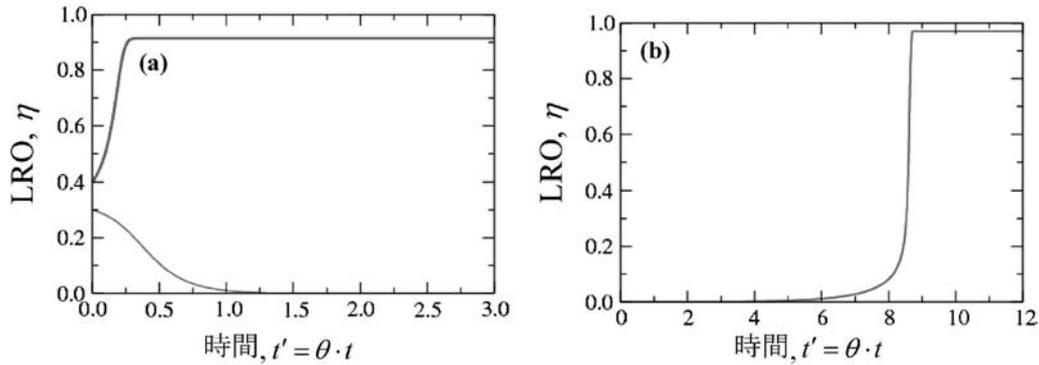


図5 規格化温度1.80(a)と1.60(b)における長距離規則度の時間依存性の経路確率法に依る計算. 横軸の時間は spin flipping probability で規格化している. 変態温度は1.89, スピノードルオーダーリング温度は1.63である<sup>(35)(36)</sup>.

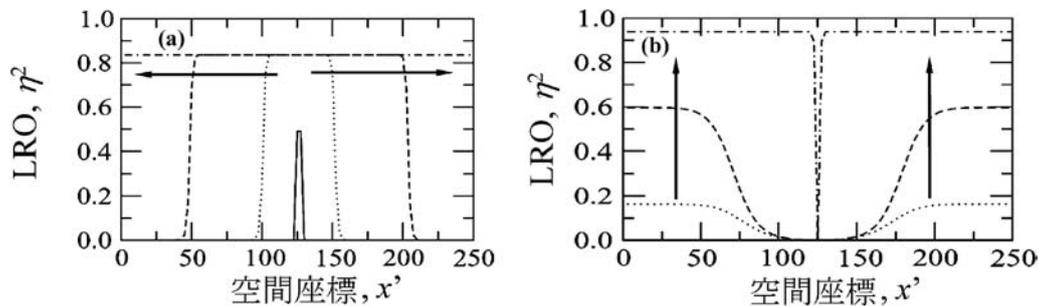


図6 フェーズフィールド法によるスピノードルオーダーリングよりも高い温度((a))と低い温度((b))での長距離規則度(2乗値)の時間・空間発展過程の計算<sup>(38)</sup>.

わかる. この飽和値は, CVM を用いて温度1.80に対して独立に計算した平衡状態の値であることを確認している. これに対して, 図(b)では揺らぎが存在しなくとも長距離規則度は増幅し, 温度1.60の平衡値に収束することを示している. つまり, これらの計算結果は, 前述した核生成による disorder- $L1_0$  変態(図(a))とスピノードルオーダーリングによるそれ(図(b))を, kinetics の立場から明らかにしたものである.

次に, フェーズフィールド法(Phase Field Method; 以下PFM)と組み合わせることで, 空間的な長距離規則度の発展過程を計算した結果<sup>(38)</sup>を図6の(a)と(b)に示す. それぞれの矢印の方向が時間発展の方向に対応する. 核生成過程では, (a)に示すように局所的に長距離規則度の高い部分が生成され, それが時間と共に空間に広がって行くのに対し, スピノードルオーダーリング(図(b))では, 空間的に一様に規則化が進行していく様子がわかる.

このように, スピノードルオーダーリングの kinetics や dynamics は, 明らかに核生成による規則化とは異なった時間発展過程を示す. スピノードルオーダーリングの材料開発への応用は筆者の知る限り未踏の状態である. 今後の展開が期待される. 但し, 上に記したように, PPM や PFM の計算には電子状態の計算は導入されていない. 又, kinetics を論じる場合には, スピンフリッピング, 直接交換, 空孔機構等の原子拡散の素過程に応じて計算結果は影響を受ける. 時間軸

に絶対値を与えるためにも, 素過程の理論<sup>(39)</sup>の拡張が必須である. これは今後に残された課題である.

さらに, 原子変位の揺らぎによる散漫散乱は式(7)の第三項, 第四項で与えられることを述べた. 既に, 連続変位クラスタ変分法(Continuous Displacement CVM; CDCVM)<sup>(40)</sup>と組み合わせ, 算出した局所変位を上式に導入することで原子変位による散漫散乱スペクトルの計算を遂行している<sup>(41)</sup>. しかし, CDCVM では, 異なった位置に局所変位した原子を, Bravais 格子点上に存在する異なった原子種として捉え, rigid な格子(但し, 一様な変形は許す)上の(超)多元系の原子配列の問題に還元することが可能である. このことは, 変位による揺らぎを(超)多元系におけるスピノードルオーダーリング, 散漫散乱の問題に還元できることを意味しており, 濃度波, 規則波に加えて, 新たに格子波の概念に到達する. 今後の理論の進展が待たれる.

## 文 献

- (1) H. B. Callen: Thermodynamics, John Wiley & Sons, Inc. (1960).
- (2) J. Sanchez and D. de Fontaine: Phys. Rev. B, **17**(1978), 2926.
- (3) T. Mohri, J. M. Sanchez and D. de Fontaine: Acta Metall., **33**(1985), 1171-1185.
- (4) J. M. Sanchez, F. Ducastelle and D. Gratias: Physica (Utrecht), **128A**(1984), 33.
- (5) 菊池良一, 毛利哲雄: クラスタ変分法, 森北出版株式会社



# 全電子混合基底法プログラム TOMBO を活用した材料科学

佐原亮二\* 小野頌太<sup>1)</sup>\* 大野かおる<sup>2)</sup>\*

## 1. はじめに

全電子混合基底法プログラム TOMBO (TOhoku Mixed-Basis Orbitals *ab-initio* program)は、「全電子混合基底法」に基づいた第一原理計算プログラムである。TOMBOは、東北大学金属材料研究所川添研究室において、川添良幸・現東北大学名誉教授と、当時助教授であった大野かおる・現横浜国立大学教授が中心となり、理論の構築からコード化までを一貫して開発している、数少ない純国産の第一原理計算プログラムのひとつである<sup>(1)</sup>。

混合基底法とは、原子に局在した原子軌道関数 (atomic orbital, AO) と空間的に一様に広がる平面波 (plane wave, PW) の重ね合わせで一電子波動関数を記述する手法である (式(1))。本手法を全電子に拡張することで、内殻電子から価電子までの全電子状態を記述することが可能である。図1に、本手法による一電子波動関数の記述を示す。

$$\begin{aligned} \Psi^\lambda(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}}^\lambda \frac{e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} + \sum_j \sum_{nlm} c_{jnlm}^\lambda \Phi_{jnlm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \\ &= \underbrace{\sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}}^\lambda |\mathbf{G}\rangle}_{\text{PW basis set}} + \underbrace{\sum_j \sum_{nlm} c_{jnlm}^\lambda |\Phi_{jnlm}\rangle}_{\text{AO basis set}} \end{aligned} \quad (1)$$

ここで右辺第一項は平面波、第二項は原子軌道関数である。本手法には以下のような特徴がある。

- (1) 基底関数の数が大幅に減少する。例えば炭素系では、約 7 Ry の平面波のカットオフ・エネルギーで分子動力学をおこなえる。これに対して、従来の擬ポテンシャル法では 40 Ry 程度必要であった。
- (2) 芯電子軌道の原子軌道関数には原子の Herman-Skillman コードなどで正確に計算された数値原子軌道を使用するので、芯電子状態を正確に取り扱うことができる。
- (3) 原子軌道関数と平面波の重なりについては、角度方向については解析的に評価し、動径方向については対数メッ

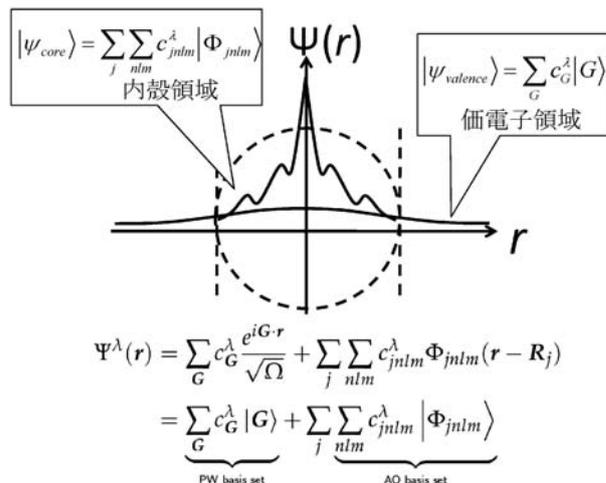


図1 TOMBO における一電子波動関数の記述。

シュを用いて球ベッセル関数を含む数値積分で精度よく求めている。

- (4) 互いに重なり合わない原子球の中でのみ値をもつ原子軌道関数を使用するため、隣接原子間の原子軌道関数同士の重なり行列の評価が必要なく、基底関数重ね合わせ誤差がない。また、オーバーコンプリートネスの問題も起こりにくい。

本稿では紙面の都合上、TOMBO を用いたこれまでの数多くの材料研究の中から、時間依存密度汎関数理論 (Time dependent density functional theory, TDDFT) に基づいた、新規エネルギー材料の理論設計に関する電子励起ダイナミクスシミュレーション研究を2件紹介する<sup>(2)(3)</sup>。また TOMBO がより広い分野に幅広く応用されるようにするため、現存する幾つかのバージョンを統一し、使用法の簡略化を進めている。ここでは、その新バージョンに小野らにより追加された高速化手法について紹介する<sup>(4)</sup>。

\* (御物質・材料研究機構 元素戦略材料センター構造材料ユニット組織設計グループ主幹研究員(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1))

\*\* 横浜国立大学大学院工学研究院知的構造の創生部門 1) 研究員 2) 教授

Materials Science Using All Electron Mixed Basis Program TOMBO; Ryoji Sahara\*, Shota Ono\*\* and Kaoru Ohno\*\* (\*National Institute for Materials Science, Research Center for Strategic Materials, Tsukuba. \*\* Department of Physics, Graduate School of Engineering, Yokohama National University, Yokohama)

Keywords: first principles calculation, all electron mixed basis approach, time dependent density functional theory, organic thin film solar cell, hydrogen storage materials, Chebyshev polynomial

2014年 5月31日受理[doi:10.2320/materia.53.400]

## 2. Zn フタロシアニンと C<sub>60</sub>の電荷分離機構

近年、有機薄膜太陽電池が注目を集めている。これは、光を吸収する有機分子を電子給与体とし、C<sub>60</sub>を電子受容体とするものである。電子給与体にはフタロシアニンやポルフィニンなど、光捕集性デンドリマーのコア分子としての役割を果たす分子が例として挙げられる<sup>(5)-(7)</sup>。ここでデンドリマーとは、樹枝状の構造を持つナノメートルスケールの分子である。中でも、光捕集性デンドリマーは、デンドリマー側鎖で光エネルギーを吸収して、そのエネルギーがコアに移動するという光捕集機能を有している<sup>(8)(9)</sup>。

有機薄膜太陽電池の研究において、エネルギー変換効率の向上は大きな目標のひとつである。そのためには、電子給与体の光の吸収効率がひとつの課題となるが、電子給与体に側鎖を付加して光捕集性デンドリマーとすることで光吸収バンドを広げることが可能となり、エネルギー変換向上が期待される。

本稿では、TOMBOを用いたπ共役デンドリマーの電子ダイナミクス計算<sup>(2)(10)</sup>のうち、オリゴフェニレンビニレン(OPV1)を修飾したZnフタロシアニン(ZnPc)の光捕集機能とC<sub>60</sub>への電荷分離機構のTDDFT電子励起ダイナミクス・シミュレーションについて紹介する<sup>(2)</sup>。

なお、本研究では、電子系は時間依存密度汎関数理論により扱った。一方、原子核系についてはNewton方程式により扱った。時間依存Kohn-Sham(TDKS)方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_j(\mathbf{r}, t) = H(t) \Psi_j(\mathbf{r}, t) \quad (2)$$

で与えられる。ここで $H(t)$ は電子系のハミルトニアンであり、 $\Psi_j(\mathbf{r}, t)$ は $j$ 番目の準位の電子波束である。電子波束 $\Psi_j(\mathbf{r}, t)$ は

$$H(t) \phi_k(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_k(t) \phi_k(\mathbf{r}, t) \quad (3)$$

を満たす固有状態により

$$\Psi_k(\mathbf{r}, t) = \sum_k c_{jk}(t) \phi_k(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

のように展開することができる。ハミルトニアンがほとんど変化しないと見なされる適当な時間幅 $\Delta t$ において、TDKS方程式を

$$\Psi_k(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \sum_k \exp[-i\varepsilon_k(t)\Delta t] c_{jk}(t) \phi_k(\mathbf{r}, t) \quad (5)$$

のように積分することができる。

図2(a)はZnPcとC<sub>60</sub>から構成される系を示す。二分子間距離は0.3 nmである。また図2(b)は、基底状態におけるHOMO-LUMO近傍のエネルギー準位と各準位の波動関数であり、各準位がどの分子に属しているかを示している。この結果より、ZnPcとC<sub>60</sub>とのエネルギー準位が半導体のpn接合同様の形になっている事が分かる。つまり、側鎖のエネルギーギャップがコアのエネルギーギャップより大きく、側鎖の電子を励起させることで、電子がコアのより低いエネルギーレベルに移動し、一方、側鎖に生じたホールはコアのよ

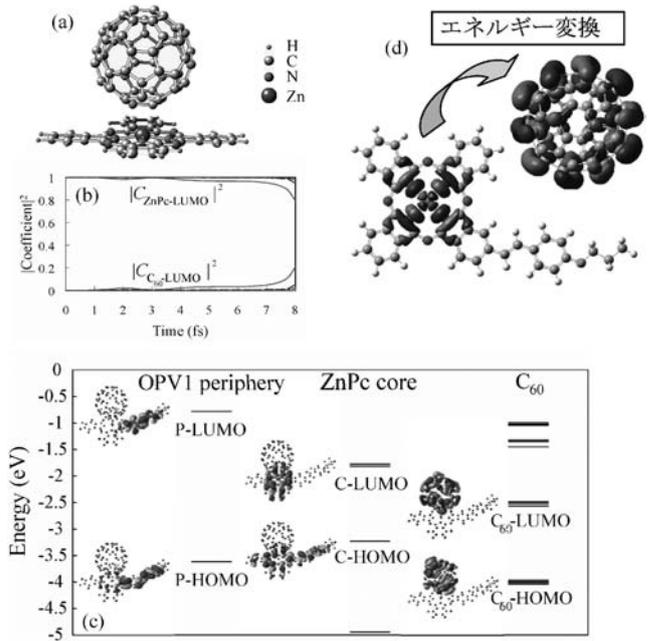


図2 (a)はZnPcとC<sub>60</sub>から構成される系。(b)基底状態におけるHOMO-LUMO近傍のエネルギー準位と各準位の波動関数。(c)ZnPc-LUMOの電子波束に占める各固有状態の割合の時間変化。(d)各準位の波動関数。Znフタロシアニン(ZnPc)のエキシトンはC<sub>60</sub>に電子を分離し、電荷分離が起こることが分かる。

り高いエネルギーレベルに移動する。

次にZnPcのHOMOからLUMOへ電子を選択的に励起させた状態からTDDFT計算をおこなった。図2(c)にZnPc-LUMOの電子波束に占める各固有状態の割合の時間変化を示す。時間発展によりZnPcとC<sub>60</sub>の重ね合わせになっていることが分かる。また、図2(d)に各準位の波動関数を示す。これらより、ZnPcの電子を選択的に励起させることで、ZnPcからC<sub>60</sub>への電子の移動が起きているといえる。

ZnPcをStar-Shaped Stilbenoid phthalocyanine (SSS1Pc)などのπ共役デンドリマーに置き換えることにより、より効率的な光捕集型の有機薄膜太陽電池を構成できるものと考えられる。

## 3. Ni触媒超微細粒子による水素分子解離反応

地球環境およびエネルギー供給に関する問題解決の手段として、水素は理想的な二次エネルギー源として注目されている<sup>(11)</sup>。実用化可能な貯蔵性能(6 mass%以上(米国エネルギー省目標値))達成を目的として、スピルオーバーを利用した水素貯蔵量向上法が注目されている<sup>(12)-(14)</sup>。ここでスピルオーバーとは、水素貯蔵材料に水素解離能を持つ金属種を担持することで、水素分子を原子状水素に解離し、材料中へ拡散させる方法のことである。従来の第一原理計算による水素のスピルオーバー機構の研究は、解離した原子状水素の最終的な安定吸着位置、原子状水素の拡散パスに対するものが多

く、電子の基底状態による静的な研究に限られている<sup>(15)(16)</sup>。一方、本機構のポイントは担持金属クラスター上における、水素分子が原子状水素へ解離するという初期過程である。そこで電子の励起状態を考慮した第一原理計算により、スピルオーバー機構の初期段階である水素分子の解離過程のダイナミクスを追い、水素分子の解離に対する金属ナノ粒子の効果について調査した研究を紹介する。計算手法は前節と同様である。

本研究では、最も単純且つ重要な系としてニッケルダイマーを担持金属クラスターとして導入することで、水素解離に及ぼす担持金属の効果を確認した<sup>(3)</sup>。そのため(1)電子の基底状態と(2)アップスピンのHOMO(最高被占有軌道, Highest Occupied Molecular Orbital)の電子をLUMO(最低空軌道, Lowest Unoccupied Molecular Orbital)へ電子励起した場合について比較した。なお、本系においては、アップスピンのHOMOは30番目のレベルに対応し、LUMOは31番目のレベルに対応する。ただし、シミュレーションを遂行する際は、この約27倍である800番目のレベルまで考慮した。これは、電子の励起状態を扱い時間発展を追う場合、非常に高いレベルの軌道まで影響を受けるためである。

原子の初期配置として、ニッケルダイマーと水素分子が互いに90度の角度で配置する系を導入した。ただし、テスト計算として幾つかの初期配置についてシミュレーションをおこない、他の配置についても以下に述べる結果と同様の傾向が得られたことを確認している。

図3(a)-(c)に、イオン位置の時間発展を示す。図(a), (b), (c)は各々時刻0 fs, 20 fs, 40 fsにおける各イオンの配置のスナップショットである。この場合は基底状態とは異なる

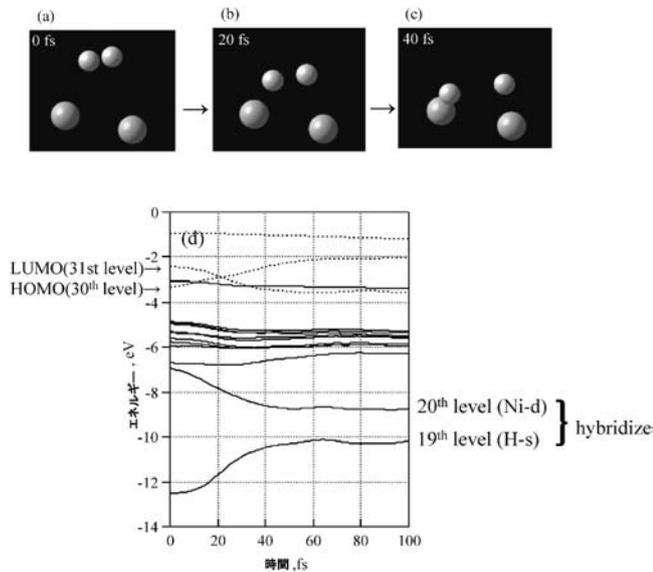


図3 一電子励起状態での、ニッケルダイマーと水素分子のイオン位置の時間発展。(a) 0 fs, (b) 20 fs, (c) 40 fs のスナップショット, および(d) 各エネルギーレベルの時間発展。31番目のレベルにある電子が、約10 fs後に30番目のレベルに移り、水素分子が解離する事が分かる。

なり、時間と共に水素分子がニッケルダイマー上へ近づきながら原子状水素へと解離してゆく過程が示される。

図3(d)に、19番目から33番目の各エネルギーレベルの時間発展を示す。実線が被占有軌道、点線が空軌道を示している。シミュレーション開始後、約10 fsで30番目と31番目の軌道が交差し、電子が高い軌道(originally LUMO)から低い軌道(originally HOMO)へと移行することが分かる。この際に水素分子が解離し原子状水素となる。また、19番目と20番目のレベルは各々、水素のs軌道、ニッケルのd軌道が主であるが、時間と共に両軌道が近づき、混成軌道を形成し、最終的にはニッケルの水素化物が形成される。ニッケルを導入しない場合、同様の一電子励起のシミュレーションをおこなうと、水素分子のHOMO-LUMOギャップは11.2 eV程度と非常に大きい値を示す。これに対してニッケルダイマーを導入することにより、HOMO-LUMOギャップは0.1 eVのオーダーと、非常に小さい値になる事が分かる。このようなHOMO-LUMOギャップを減少させる事がニッケルダイマーの効果である。このエネルギーは熱的に、あるいは分子の衝突のエネルギーなどで与える事が可能であると考えられる。

このように、電子の基底状態と一電子励起状態の違いで、定性的にダイナミクスが異なる事が明確に示された。

#### 4. 新バージョンに導入された高速化手法

新バージョンでは計算速度の高速化させるために、いくつかのアルゴリズムの修正をおこなっている。本節では、1次元球対称ポテンシャルを計算するための高速高精度 Fourier 変換法と Chebyshev 多項式を利用した行列要素計算法 (図4の二重線) について紹介する<sup>(4)</sup>。

##### (1) 1次元球対称ポテンシャル計算

基底関数として平面波関数と原子軌道関数を用いる混合基

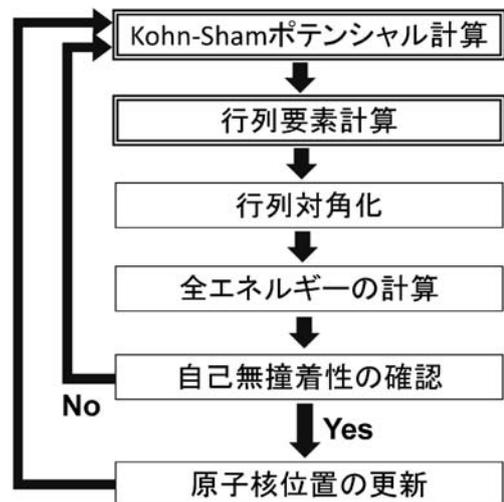


図4 計算の流れ図。Kohn-Shamポテンシャル計算と行列要素計算の高速化方法については本文を参照。

底法においては、以下の Fourier 変換で定義される  $j$  番目の原子球内ポテンシャル  $V_j(r_j)$  [ $r_j = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|$  ( $\mathbf{R}_j$  は  $j$  番目の原子核位置)] を計算する必要がある。

$$V_j(r_j) = \sum_{\mathbf{G}} \tilde{v}(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_j) \frac{\sin|\mathbf{G}|r_j}{|\mathbf{G}|r_j} \quad (6)$$

ここで、 $\mathbf{G}$  は逆格子ベクトル、 $\tilde{v}(\mathbf{G})$  は Kohn–Sham ポテンシャルの滑らかな部分の Fourier 成分である。 $V_j(r_j)$  の計算に必要な演算数は、Fourier 空間内のグリッド数と原子球内の動径方向のグリッド数の積 ( $\sim 64^3 \times 621$ ) に比例した極めて大きな数である。

我々は計算時間を短縮させるために、式(6)の  $\mathbf{G}$  に関する和を  $\mathbf{G}$  の角度に関する和と  $\mathbf{G}$  の絶対値に関する和の2つに分け、次式で与えられる球対称ポテンシャルを導出した。

$$V_j(r_j) = \sum_i \left[ \sum_{\mathbf{G}'} \tilde{v}(\mathbf{G}') \exp(i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{R}_j) \right] \frac{\sin G_i r_j}{G_i r_j} \quad (7)$$

ここで内側の和は  $G_i \leq |\mathbf{G}'| \leq G_{i+1}$  [ $G_i = i\Delta G$  ( $\Delta G$  はパラメータ)] を満たす  $\mathbf{G}'$  について、外側の和は  $i = 1$  から  $n = 10000$  程度まで取られ、それぞれ  $\mathbf{G}'$  の角度に関する和と絶対値に関する和に対応する。式(7)の演算数は 程度と見積もられるため、式(7)を用いる場合の計算時間は、式(6)を用いる場合に比べて大幅に減少する。

式(7)の近似表式の有効性を検証するため、 $\text{N}_2$  分子の全エネルギーを見積もった。計算には FUJITSU-PRIMEHPC FX10 (1core/16threads) を利用した。表1に示されるように、式(7)を用いることで、球対称ポテンシャル計算に必要な時間が10分の1程度に減少し、計算時間が大幅に短縮した。さらに、式(6)と式(7)を用いて評価した全エネルギーの差は、0.001%以下の誤差の範囲内で一致した。

## (2) Chebyshev 多項式を利用した行列要素計算

混合基底法を用いる場合、Kohn–Sham ポテンシャルの行列要素は、 $\langle \text{PW} | V(r) | \text{PW} \rangle$ 、 $\langle \text{PW} | V(r) | \text{AO} \rangle$ 、および  $\langle \text{AO} | V(r) | \text{AO} \rangle$  の3種類がある。ここで、 $|\text{PW}\rangle$  は平面波、 $|\text{AO}\rangle$  は原子軌道関数、 $V(r)$  は Kohn–Sham ポテンシャルを表す。 $\langle \text{PW} | V(r) | \text{PW} \rangle$  の計算には FFT のライブラリを用いており、高速な計算が可能である。一方で、後者2つの行列要素は数値積分によって計算される。このため、行列要素を得るために必要な計算時間は平面波の数に比例して増大する。用いる平面波の数が多い(エネルギーカットオフ値が大きい)場合、行列要素計算に多くの時間がかかる。

行列要素の計算にかかる時間を短縮させるために、ポテンシャルフィッティング法を用いて行列要素を評価するサブ

表1 式(6), (7)の表式を用いた場合の  $\text{N}_2$  分子の電子状態計算に必要な時間と全エネルギー。

	式(6)	式(7)
$V_j(r_j)$ の計算時間[s]	1332	133
全エネルギー[eV]	-2949.310	-2949.321

チェーンを新たに作成した。この方法を用いることで、行列要素を評価するための数値積分が計算コストの小さいフィッティング操作に置き換えられる。実際のポテンシャル関数と近似関数との誤差が極小になるようにするため<sup>(17)(18)</sup>、ポテンシャルフィッティングに用いる関数として Chebyshev 多項式を利用した<sup>(19)</sup>。具体的には、以下のようにアルゴリズムを改良した。

- (i) あらかじめ  $j$  次の Chebyshev 多項式に  $T_j(r)$  に関する行列要素  $\langle \text{PW} | T_j(r) / r | \text{AO} \rangle$  と  $\langle \text{AO} | T_j(r) / r | \text{AO} \rangle$  を計算する。
- (ii) 各計算ループ内で、ポテンシャル  $rV(r)$  を Chebyshev 多項式で展開する ( $V(r)$  は原子核位置 ( $r=0$ ) で発散するので、便宜上、関数  $rV(r)$  を Chebyshev 多項式で展開する.)。
- (iii) 予め計算しておいた Chebyshev 多項式に関する行列要素を用いて、 $\langle \text{PW} | V(r) | \text{AO} \rangle$  と  $\langle \text{AO} | V(r) | \text{AO} \rangle$  を計算する。

このようにすると、各計算ループにおいて積分計算を実行する必要がなくなる。以前の TOMBO のプログラムでは、原子核を原点とする動径方向の数値積分を1回実行するために、621回の和を実行する。一方、ポテンシャルフィッティング法を用いると、フィッティング操作に用いる Chebyshev 多項式の数  $M$  回だけの和を実行する。孤立系と結晶系に対してテスト計算をおこなった結果、 $M \approx 30$  程度で十分な計算精度が得られた。また、行列要素計算に必要な総演算数は  $M/621 \approx 1/20$  倍となり、行列要素計算の飛躍的な速度向上が達成された。

## 5. ま と め

本研究では、全電子混合基底法プログラム TOMBO を使った材料開発の一例として、時間依存密度汎関数理論に基づくエネルギー材料設計研究を紹介した。また TOMBO の新規機能として、高速化手法の紹介をおこなった。

なお、現在開発中であり完成目前のサブチェーンとして、ワニエ関数を抽出して電子伝導を計算し、全電子の枠組みで初めて連続状態を取り入れた電子伝導計算がおこなえる予定である<sup>(20)</sup>。また、混合基底に対して電子間クーロン相互作用を極めて効率的に計算するアルゴリズムにより RPA 分極関数を簡単に計算することができ、TDDFT に基づいて van der Waals 力の計算が非常に精密可能となる予定である<sup>(21)</sup>。また、原子変位に対する非調和項の計算<sup>(22)</sup> を可能とすることにより、熱伝導と熱電変換の計算プログラムをリンクする予定である。

さらに、TOMBO コードの LDA の部分については、ソースコードを公開予定である。

TOMBO を使った研究に興味がある方は、筆者に問い合わせを頂きたい。

本研究の遂行にあたり、計算の一部は東北大学金属材料研究所のスーパーコンピューティングシステム SR16000/

M1, 東京大学物性研究所のスーパーコンピュータシステム FUJITSU-PRIMEHPC FX10を利用した。本研究の一部は、科学研究費補助金課題番号25289218, 24560813および HPCI 戦略プログラム課題番号 hp120023, hp120040の補助による。また、計算材料科学イニシアティブ CMRI からの助成を受けた。

## 文 献

- (1) K. Ohno, K. Esfarjani and Y. Kawazoe: Computational Materials Science: From *ab initio* to Monte Carlo Methods, Springer Series in Solid-State Sciences, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **129**(1999), 42-46.
- (2) Y. Kodama and K. Ohno: Appl. Phys. Lett., **96**(2010), 034101.
- (3) R. Sahara, H. Mizuseki, M. H. F. Sluiter, K. Ohno and Y. Kawazoe: RSC Advances, **3**(2013), 12307.
- (4) S. Ono and K. Ohno: Book of Abstracts of the 8th General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science-Virtual Organization (ACCMS-VO) PS-9, (2013).
- (5) C. Pannemann, V. Dyakonov, J. Parisi, O. Hild and D. Wöhrle: Synthetic Metals, **121**(2001), 1585.
- (6) G. Matsunobu, Y. Oishi, M. Yokoyama and M. Hiramoto: Appl. Phys. Lett., **81**(2002), 1321.
- (7) M. E. Milanese, M. Gervald, L. A. Otero, L. Sereno, J. J. Silber and E. N. Durantini: J. Phys. Organic. Chem., **15**(2002), 844.
- (8) C. Devadoss, P. Bharathi and J. S. Moore: J. Am. Chem. Soc., **118**(1996), 9635.
- (9) M. Nakano, M. Takahata, S. Yamada, R. Kishi, T. Nitta and K. Yamaguchi: J. Chem. Phys., **120**(2004), 2359.
- (10) Y. Kodama and K. Ohno: J. Chem. Phys., **125**(2006), 054501.
- (11) O. M. Yaghi, M. ÓKeefe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim: Science, **300**(2003), 1127.
- (12) Y. W. Li and R. T. Yang: J. Phys. Chem. C, **111**(2007), 11086.
- (13) M. A. Miller, C.-Y. Wang and G. N. Merrill: J. Phys. Chem. C, **113**(2009), 3222.
- (14) H. Nishihara, P.-X. Hou, L.-X. Li, M. Ito, M. Uchiyama, T. Kaburagi, A. Ikura, J. Katamura, T. Kawarada, K. Mizuuchi and T. Kyotani: J. Phys. Chem. C, **113**(2009), 3189.
- (15) Y. Li, F. H. Yang and R. T. Yang: J. Phys. Chem. C, **113**(2007), 3405.
- (16) P. P. Galina, G. N. Vayssilov and N. Rösch: J. Phys. Chem. C, **111**(2007), 14484.
- (17) 一松 信: 数値計算, 近代数学新書, (1963).
- (18) G. Dahlquist and A. Björck: Numerical Methods, Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, (2003).
- (19) W. M. Press *et al.*: Numerical Recipes in Fortran 90: The Art of Parallel Scientific Computing, Cambridge University Press, (1996).
- (20) Y. Y. Liang and Y. Kawazoe: Book of Abstracts of The 20<sup>th</sup> Anniversary of TOMBO and Russian Megagrant Opening International Conference, (2013), 31.
- (21) R. V. Belosludov, H. Mizuseki, R. Sahara, Y. Kawazoe, O. S. Subbotin, R. K. Zhdanov and V. R. Belosludov: Computational Materials Science and Computer-aided Materials Design and Processing, Handbook of Sustainable Engineering, J. Kauffman, K. -M. Lee (eds.), Springer Science+Business Media Dordrecht, (2013), 1215-1247.
- (22) K. Esfarjani and H. T. Stokes: Phys. Rev. B, **77**(2008), 144112.

# 局所エネルギー・局所応力の 第一原理計算法開発と材料界面への適用

香山正憲<sup>1)</sup> 田中真悟<sup>2)</sup> 椎原良典<sup>\*\*</sup>

## 1. はじめに

密度汎関数理論に基づく第一原理計算<sup>(1)</sup>は、物質の結晶構造から欠陥、表面、粒界、界面等の安定構造や原子・電子挙動を高精度に解明する強力な手段である。ノルム保存擬ポテンシャル法(Norm-Conserving Pseudo-Potential; NCPP 法)やウルトラソフト擬ポテンシャル法(Ultra-Soft Pseudo-Potential; USPP 法)、射影補強波法(Projector Augmented Wave; PAW 法)<sup>(2)(3)</sup>など、価電子のみを扱う効率的で高精度な平面波基底法を Car-Parrinello に始まる高速計算技法<sup>(1)</sup>と組み合わせることで大規模構造の扱いが可能となった。CASTEP, VASP といった汎用ソフトの普及により広範な応用が行われている。しかし、平面波基底法では、全エネルギーや応力<sup>(4)</sup>がスーパーセル全体の積分値、平均値としてしか求まらない。欠陥や粒界・界面を扱う見地からは、エネルギーや応力の局所分布が重要である。筆者らは、平面波基底の第一原理計算法において、局所エネルギー・局所応力を計算する手法・プログラムの開発に取り組み、金属等の表面、欠陥、粒界、界面への適用を進めている<sup>(5)-(11)</sup>。本稿では、手法の概要と最近の適用例を紹介し、今後の課題、展望を論じる。

## 2. 局所エネルギー・局所応力計算法

エネルギーや応力の局所分布を計算する方策として、エネルギー密度、応力密度をスーパーセル内の実空間メッシュ点データとして計算する方法が、平面波基底法(NCPP 法, USPP 法)について提案されている<sup>(12)(13)</sup>。通常の方法で与えられるスーパーセルの全エネルギー  $E_{tot}$ 、応力テンソル  $\sigma_{\alpha\beta}$  に対し、実空間セル周期関数としてエネルギー密度  $\varepsilon(\vec{r})$ 、応力密度  $\tau_{\alpha\beta}(\vec{r})$  が以下のように定義できる ( $V$  はスーパーセル体積)。

$$E_{tot} = \int_V \varepsilon(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1)$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \frac{\partial E_{tot}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \frac{1}{V} \int_V \tau_{\alpha\beta}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2)$$

詳細は文献(12)(13)にあるが、エネルギー密度は、全エネルギーの各項(kinetic 項, Hartree 項, 交換相関エネルギー項, 電子-イオン相互作用項, イオン-イオン項など)を式(1)の形に書き下して構築される。応力密度は、エネルギー密度の各項の積分形に式(2)の歪での偏微分を施して導出される。最終的に通常の平面波基底法で求めた波動関数、価電子密度分布を用いて  $\varepsilon(\vec{r})$ 、 $\tau_{\alpha\beta}(\vec{r})$  が計算され、FFT (Fast Fourier Transformation; 高速フーリエ変換)の等間隔メッシュの離散データとして与えられる。

筆者らは、最も進化した平面波基底法である PAW 法<sup>(2)(3)</sup>についてエネルギー密度、応力密度を定式化し、産総研開発の PAW 汎用コード QMAS (Quantum Material Simulator) に実装した<sup>(14)</sup>。PAW 法は、擬ポテンシャル法(NCPP 法, USPP 法)と異なり、原子近傍の電子密度分布や波動関数を正確に再現する。PAW 法での各密度の表式は文献(5)を参照。

しかし、エネルギー密度、応力密度には、電子の kinetic 項表式の自由度(対称形か非対称形か)があり、選択により値が異なるため non-uniqueness の問題(gauge-dependent 問題<sup>(12)(13)</sup>)が生じ、応用が広がっていない。そこで、エネルギー密度、応力密度の gauge-dependent 項(kinetic 項の対称形と非対称形の差)が積分してゼロとなるような局所領域  $V_i$  にセル内を分割することを考える。各領域  $V_i$  内で  $\varepsilon(\vec{r})$ 、 $\tau_{\alpha\beta}(\vec{r})$  を積分すれば gauge-dependent 項は消えるので、unique な物理量として局所エネルギー  $E_{i,tot}$ 、局所応力  $\sigma_{i,\alpha\beta}$  が求められる<sup>(5)</sup>。

エネルギー密度、応力密度の gauge-independent 条件(局所領域  $V_i$  の満たすべき条件)は、各々以下になる。

$$\int_{V_i} \nabla^2 \rho(\vec{r}) d\vec{r}^3 = \int_{S_i} \nabla \rho(\vec{r}) \cdot \vec{n}_\perp dS = 0 \quad (3)$$

\* 産業技術総合研究所ユビキタスエネルギー研究部門; 1) 首席研究員, 2) 主任研究員(〒563-8577 池田市緑ヶ丘 1-8-31)

\*\* 東京大学生産技術研究所; 助教

Development of *Ab-Initio* Local-Energy and Local-Stress Schemes and Applications to Materials Interfaces; Masanori Kohyama\*, Shingo Tanaka\* and Yoshinori Shiihara\*\* (\*Research Institute for Ubiquitous Energy Devices, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ikeda. \*\*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: *first-principles calculation, local energy, local stress, energy density, stress density, grain boundary, impurity segregation*

2014年 5月25日受理[doi:10.2320/materia.53.405]

$$\int_{V_i} \nabla_\alpha \nabla_\beta \rho(\vec{r}) d\vec{r}^3 = \int_{S_i} \nabla_\beta \rho(\vec{r}) \vec{e}_\alpha \cdot \vec{n}_\perp dS = 0 \quad (4)$$

$\rho(\vec{r})$ は価電子密度分布である。各式は、エネルギー密度、応力密度内の電子の kinetic 項の対称形と非対称形の差が、各々  $\nabla^2 \rho(\vec{r})$ ,  $\nabla_\alpha \nabla_\beta \rho(\vec{r})$  に比例するためである。導出の詳細は文献(5)を参照。各式は、セル全体での積分は厳密にゼロであるが、局所領域  $V_i$  内の積分でもゼロとならねばならない。各式の最終形は、局所領域境界全体の表面積分で表されている。

式(3), (4)を満たす gauge-independent な領域にスーパーセルを分割する具体的方法として、layer-by-layer 法と Bader 積分法を確立した<sup>(5)(7)(8)</sup>。layer-by-layer 法では、層状構造の表面 slab や積層欠陥について、表面(積層欠陥面)に平行な面で空間を区切って式(3), (4)を満たす原子層領域を設定する。表面(積層欠陥面)に平行な二次元周期性から条件式は一次元問題に還元でき、 $\rho(\vec{r})$ を面上で積分した一次元 profile  $\bar{\rho}(z)$ の勾配ゼロの条件から、境界面位置  $z$  が決まる。

一般の欠陥や粒界では、各原子領域への分割を考える。式(3)の面積分形は、電子密度を勾配に基づいて各原子領域に割り当てる Bader 積分<sup>(15)</sup>と同じ条件式であり、また式(4)の対角和が式(3)と同値である。従って、Bader 積分の方法により原子領域(Bader 領域)を設定し、その領域でエネルギー密度、応力密度を積分して、局所エネルギー、局所応力テンソルの対角和(静水圧)を求めることができる。しかし、FFT メッシュの離散データで与えられる  $\rho(\vec{r})$  に対して、Bader 領域を高精度に決定することは容易ではない。Bader 積分の各種アルゴリズムのうちで、Yu-Trinkle 法<sup>(16)</sup>が最も信頼がおけることを確認した<sup>(8)</sup>。これは、確率流の方程式からメッシュ点での「重み」を導出し、離散メッシュの弱点を補う方法である。

### 3. 適用例

#### (1) 金属の表面

Al(111)表面に layer-by-layer 法を適用し、原子層毎の表面平行応力が振動することを見出した<sup>(5)</sup>。表面第一層に強い引張応力、第二層に圧縮応力、第三、四層に小さい引張応力など、数原子層に渡り表面平行応力が振動する。引張応力と圧縮応力は各原子層の in-plane 電子密度値の増加と減少に対応している。Alの価電子は、配位数や原子構造乱れに顕著に反応し再分布する<sup>(17)</sup>。表面第一層の配位数減少により、電子密度に顕著な振動が生じ、layer-by-layer の Friedel-like な振動として数原子層に渡り存在し、応力振動が発現すると言える。

fcc 構造の各種の遷移金属(late transition metal)の表面応力の layer-by-layer 法解析<sup>(6)</sup>では、顕著な振動は見られず、表面第一層に強い引張応力が確認された。その応力値と表面の  $d$ -band 幅や  $d$ -band center shift に相関が見られた。一方、表面での配位数や原子間距離の変化を取り入れた  $d$ -

band の二次モーメント強結合近似解析<sup>(18)</sup> (Friedel model) で、各金属の表面応力値がうまく再現できることが判明した。従って、論争されてきた遷移金属表面の引張応力の起源は、表面原子の配位数減少による  $d$ -band 幅減少であると結論づけられる。

#### (2) Al, Cu の結晶粒界<sup>(8)</sup>

図1, 2は、AlとCuの $\Sigma 9(221)$ 粒界の計算結果で、価電子密度分布(Al粒界のみ)と各原子の局所エネルギーを示す。原子埋め込み法(Embedded-Atom Method; EAM)ポテンシャル<sup>(19)(20)</sup>での値も載せている。Al粒界では、配位数の減った原子同士でボンド長の短い再構成ボンドが形成され、価電子が集中している。そのボンドの一方を担う原子(No. 11, 12)は、局所エネルギーが完全結晶比でマイナスである。相手の原子(No. 9, 14)もエネルギーは低い。一方、対面に近接原子のない原子(No. 10, 13)は、最も高エネルギーである。粒界全体のエネルギー上昇は、局所エネルギーの和と EAM ポテンシャルの結果で大きな差はない。しかし、EAM ポテンシャルでは電子の集中した再構成ボンドの負のエネルギーは再現できない。価電子が構造乱れに敏感に反応する Al では EAM ポテンシャルの精度は落ちる。Cu 粒界

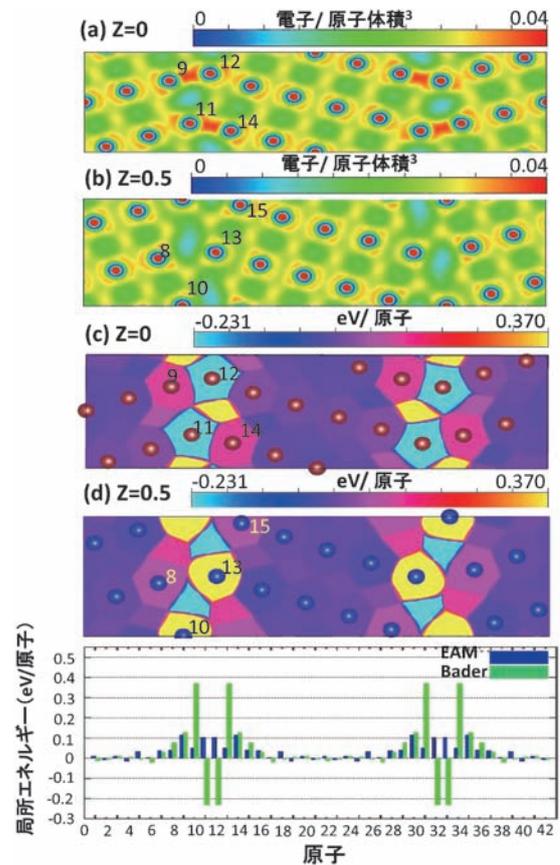


図1 Alの $\Sigma 9(221)$ 粒界の価電子密度分布と各 Bader 領域の局所エネルギー値(完全結晶比, eV)<sup>(8)</sup>。各々二つの{220}原子面のもの。一番下は各原子の局所エネルギーの棒グラフ。緑が第一原理計算, 青が EAM ポテンシャルの結果。

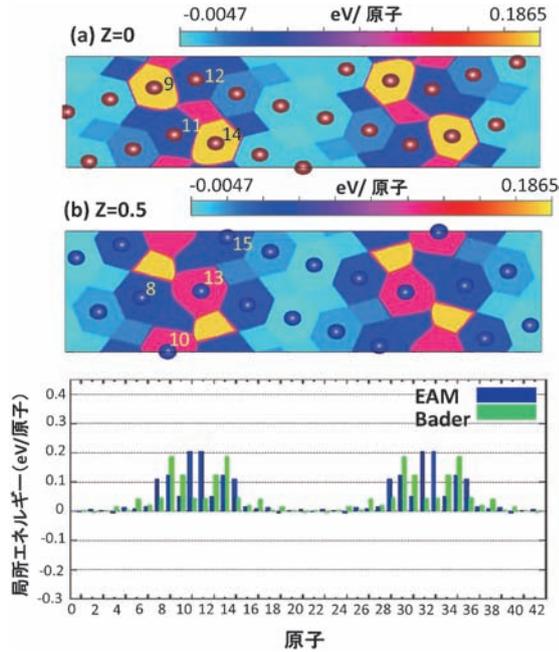


図2 Cuの $\Sigma 9(221)$ 粒界の各Bader領域の局所エネルギー値(完全結晶比, eV)<sup>(8)</sup>. 二つの $\{220\}$ 原子面のもの. 一番下は各原子の局所エネルギーの棒グラフ. 緑が第一原理計算, 青がEAMポテンシャルの結果.

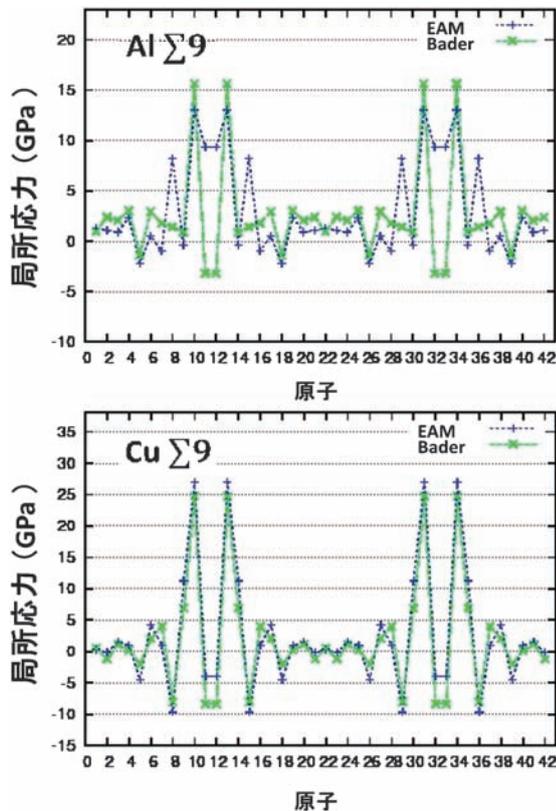


図3 Al(上)とCu(下)の $\Sigma 9(221)$ 粒界の各原子の応力(対角成分の和)<sup>(8)</sup>. 正が引張, 負が圧縮. 第一原理計算(緑)とEAMポテンシャル(青)の結果を示す. EAMポテンシャルによる原子応力はEgamiらの定式化<sup>(21)</sup>に基づく.

では  $d$  電子が支配するため, 価電子の顕著な再分布や負のエネルギーは見られない. EAMポテンシャルの結果との違いはAlほど顕著ではない.

図3に粒界の各原子の応力の結果を示す. AlもCuも, 界面で原子が近接して出会うところ(No. 11, 12)で圧縮応力, 原子間が離れているところ(No. 10, 13)で引張応力が生じている. EAMポテンシャルとの比較では, Al粒界の再構成ボンドの所で差が顕著であるが, Cu粒界での一致はかなり良い.

両方の粒界で, 原子間が接近しすぎる場所と離れてしまう場所が必然的に生じている. 前者(No. 11, 12)では, 原子体積や原子間距離が小さく, 低エネルギーで圧縮応力が生じ(tighter site<sup>(22)</sup>), 後者(No. 10, 13)では, 原子体積や原子間距離が大きく, 高エネルギーで引張応力が生じる(looser site<sup>(22)</sup>). 両サイトは不純物偏析に対照的な効果を持つ<sup>(10)(11)</sup>.

### (3) Feの結晶粒界<sup>(7)(9)</sup>

図4にbcc Feの $\Sigma 11(332)$ 粒界の第一原理計算結果を示す. 古典分子動力学法による構造<sup>(23)</sup>を出発点に緩和させたもので,  $\langle 110 \rangle$ 方向から見て五員環, 三員環からなる5-3ユニットと完全結晶ユニットの配列構造を持つ. 図に示す通

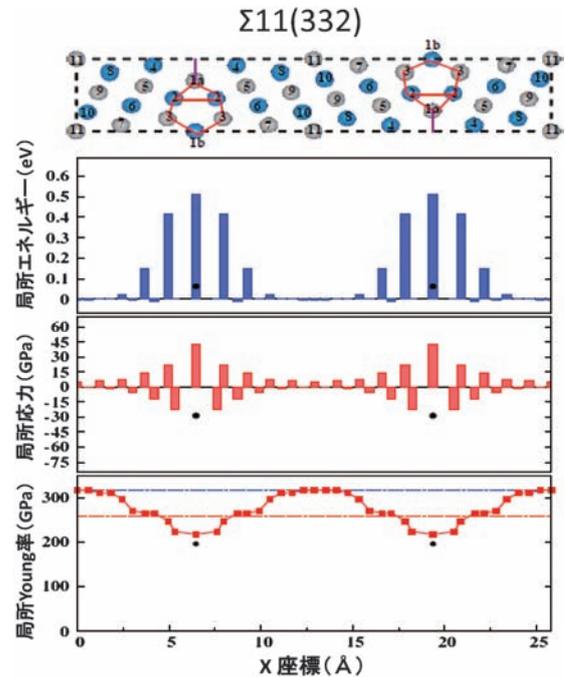


図4 Feの $\Sigma 11(332)$ 粒界の原子配列, 原子領域毎の局所エネルギー, 局所応力(対角和), 局所Young率(パネルの上から順に)<sup>(9)</sup>. 原子配列図の赤線は界面の構造ユニットを示す. 横軸は原子位置で, 応力は正が引張, 負が圧縮, 局所エネルギー値は完全結晶の値との差. 局所Young率のパネルの青, 赤の横線は, 各々バルク結晶値と粒界セルの平均値. 界面第一層の1b原子の値は, 黒丸で示す.

り、そこでのエネルギー上昇、局所応力変化は構造ユニットの原子に集中している。他の回転角の粒界においても、同様の構造ユニットの混合配列で構成され、そこでのエネルギー・応力の分布がやはりユニット配列に依存することが観察された。Al, Cu と同様、各粒界で高エネルギーで引張応力を持つ原子 (looser site, 図4の1a, No. 3の原子) と低エネルギーで圧縮応力を持つ原子 (tighter site, 図4の1b, No. 2, No. 4の原子) が存在している。また、界面の構造乱れと局所 Young 率が相関することが見出された。局所 Young 率<sup>(9)</sup>は、セル全体の界面垂直方向の微小引張と微小圧縮での応力変化を各原子の引張方向の歪変化で割ったもので、応力変化はセル全体の平均応力で与え、原子の歪変化は引張と圧縮下のポロノイ体積変化で近似した。局所応力等は使用していないが、粒界の力学特性の解明に有用である。

局所磁気モーメントは、looser site で増加、tighter site で減少する傾向がある<sup>(24)</sup>。majority-spin と minority-spin の局所状態密度 (LDOS) の占有部分の差で局所磁気モーメントが決まる。bcc Fe では majority-spin の *d*-band DOS はほぼ埋まり、minority-spin DOS が谷の部分まで埋まる<sup>(25)</sup>。原子体積や原子間距離の大きい looser site では *d*-band 幅が狭く、minority-spin のフェルミレベルの DOS が増え、占有部分が減り、スピン分極が増す。原子体積や原子間距離の小さい tighter site では、*d*-*d* 混成の増加で minority-spin DOS の占有部分のピークが増え、分極が減り、磁気モーメントが減る。minority-spin DOS の形と占有状況が局所原子構造に依存することで、局所磁気モーメントの局所構造依存性が生じる。

#### (4) Fe 粒界への Si 偏析<sup>(10)</sup>

Si を添加した Fe は、Si 濃度に依存した特異な弾性定数変化や塑性挙動が注目されている。粒界偏析も起きると考えられ、偏析の様子や粒界特性への効果が興味深い。図5のモデルに基づき  $\Sigma 11(332)$  粒界の Si 偏析の第一原理計算を行った。

偏析エネルギーは、Si 偏析した Fe 粒界セルと pure な Fe 結晶セルの全エネルギーの和から、pure な Fe 粒界と Si 原子が単独で存在する Fe 結晶セルの全エネルギーの和を差し引いて算出する。各セルの全エネルギーを原子毎の局所エネルギーに分解して整理すると、四項の和  $T_1 + T_2 + T_3 + T_4$  で表される (図6)。 $T_1$  は粒界にあった金属原子が不純物と入れ替わり完全結晶に移動する場合の金属原子の局所エネルギー変化、 $T_2$  は結晶中に単独に存在する不純物が粒界偏析

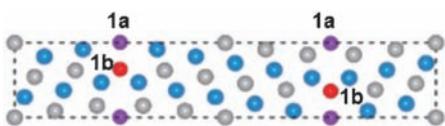


図5 Fe の  $\Sigma 11(332)$  粒界の Si 原子 (赤, 紫) 偏析モデル (置換型)<sup>(10)</sup>。1a-site, 1b-site, 及び両方のサイト (1a+1b) への偏析を扱う。

した場合の不純物原子の局所エネルギー変化、 $T_3$  は不純物偏析に伴う粒界の周囲の金属原子の局所エネルギー変化 (pure 粒界の場合との差)、 $T_4$  は不純物原子が完全結晶に単独で存在する系から不純物原子がなくなる際の周囲の金属原子の局所エネルギー変化である。計算結果を表1に示す。

1a-site 偏析では、 $T_1$  の絶対値が大きいため  $E_{seg}$  が負になる。元の粒界で局所エネルギーの高い 1a 原子が置換されることで偏析利得が生まれており、*Initial-State Effect* と呼ぶことができる。1b-site 偏析では、元の粒界の 1b 原子は安定なため  $T_1$  の絶対値は小さい。しかし、1b-site に Si が来ると周囲の Fe 原子と安定な Si-Fe ボンドを作り、 $T_2$  と  $T_3$  が大きく下がり、大きな偏析利得が得られる。典型的な *Final-State Effect* (不純物-ホストの安定な結合形成による利得) と言える。一方、1a+1b 構造では、偏析利得がなくなる ( $E_{seg}$  が正)。Si 同士の隣接で  $T_2$  の符号が正になるためである。以上のような機構解明は、 $E_{seg}$  の値しか得られない従来法では不可能であった。こうした解析は、表面の原子・分子吸着の機構解明にも有用である。

## 4. 今後の課題

手法の概要と最近の適用例を紹介した。今後、異相界面や格子間型の欠陥・不純物、水素やリチウムの吸収、さらに変形や反応過程への適用が興味深い。化合物や半導体について

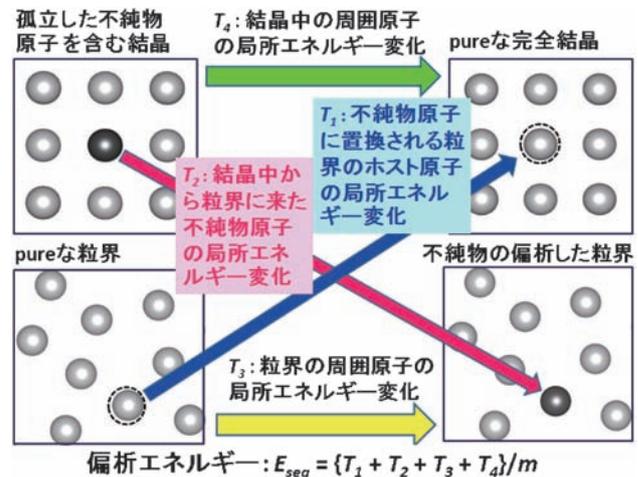


図6 粒界偏析エネルギーの局所エネルギー分解<sup>(10)(11)</sup>。

表1 Fe の  $\Sigma 11(332)$  粒界の Si 偏析エネルギーの局所エネルギー分解<sup>(10)</sup>。各項のエネルギーは eV/cell, 偏析エネルギー  $E_{seg}$  は eV/Si-atom.  $m$  はセル内の Si 原子数。

偏析モデル	$m$	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$E_{seg}$
$\Sigma 11(1a)$	2	-1.02	-0.10	-1.91	+2.81	-0.11
$\Sigma 11(1b)$	2	-0.13	-0.20	-3.75	+2.81	-0.63
$\Sigma 11(1a+1b)$	4	-1.15	+0.75	-4.45	+5.63	+0.19

は、複雑な電子密度分布や電子移動に対応した局所領域決定法の検討も必要かもしれない。局所応力について、その物理的な意味、巨視的応力との関係、原子に働く力との関係等の検討が重要である。静電エネルギーの gauge-dependent 問題 (Coulomb 形か Maxwell 形かの選択) について、Maxwell 形を選択しているが<sup>(4)(12)(13)</sup>、別の処理法<sup>(26)</sup>もあり、検討の余地があろう。いずれにしても、第一原理計算からの情報を最大限引き出すための手法開発は極めて重要である。また、エネルギー・応力の空間分布の粗視化の観点から、ミクロとマクロ(連続体)をつなぐ手段としての役割も期待される。

共同研究者の Somesh Kr. Bhattacharya(前産総研ポスドク, 現京都大学), Hao Wang, Vikas Sharma(産総研ポスドク), 石橋章司(産総研)の各氏に感謝します。新学術領域「バルクナノメタル」22102003, 科研費 23710107, JST 産学共創「ハミルトニアンによる材料強度設計」, 構造材料元素戦略研究拠点 ESISM, 高性能汎用計算機高度利用事業「HPCI 戦略プログラム」の支援を受けた。

## 文 献

(1) R. M. Martin: Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, Cambridge UP, Cambridge, (2004).  
 (2) P. E. Blöchl: Phys. Rev. B, **50**(1994), 17953.  
 (3) G. Kresse and D. Joubert: Phys. Rev. B, **59**(1999), 1758.  
 (4) O. H. Nielsen and R. M. Martin: Phys. Rev. B, **32**(1985), 3780.  
 (5) Y. Shihara, M. Kohyama and S. Ishibashi: Phys. Rev. B, **81**(2010), 075441.  
 (6) Y. Shihara, M. Kohyama and S. Ishibashi: Phys. Rev. B, **87**(2013), 125430.  
 (7) S. Kr. Bhattacharya, S. Tanaka, Y. Shihara and M. Kohyama: J. Phys.: Condens. Matter, **25**(2013), 13500.  
 (8) H. Wang, M. Kohyama, S. Tanaka and Y. Shihara: J. Phys. Condens. Matter, **25**(2013), 305006.  
 (9) S. Kr. Bhattacharya, S. Tanaka, Y. Shihara and M. Kohyama: J. Mater. Sci., **49**(2014), 3980.  
 (10) S. Kr. Bhattacharya, M. Kohyama, S. Tanaka and Y. Shihara: J. Phys. Condens. Matter, **26**(2014), 355005.

(11) H. Wang, M. Kohyama, S. Tanaka and Y. Shihara: submitted.  
 (12) N. Chetty and R. M. Martin: Phys. Rev. B, **45**(1992), 6074.  
 (13) A. Filippetti and V. Fiorentini: Phys. Rev. B, **61**(2000), 8433.  
 (14) S. Ishibashi, T. Tamura, S. Tanaka, M. Kohyama and K. Terakura: Phys. Rev. B, **76**(2007), 153310.  
 (15) R. F. W. Bader: Atoms in Molecules – A Quantum Theory, Oxford UP, Oxford, (1990).  
 (16) M. Yu and D. R. Trinkle: J. Chem. Phys., **134**(2011), 064111.  
 (17) T. Uesugi, M. Kohyama and K. Higashi: Phys. Rev. B, **68**(2003), 184103.  
 (18) M. Lannoo and P. Friedel: Atomic and Electronic Structure of Surfaces: Theoretical Foundations, Springer-Verlag, Berlin, (1991).  
 (19) Y. Mishin, D. Farkas, M. J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos: Phys. Rev. B, **59**(1999), 3393.  
 (20) Y. Mishin, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, A. F. Voter and J. D. Kress: Phys. Rev. B, **63**(2001), 224106.  
 (21) T. Egami: Prog. Mater. Sci., **56**(2011), 637.  
 (22) D. I. Thomson, V. Heine, M. C. Payne, N. Marzari and M. W. Finnis: Acta Mater., **48**(2000), 3623.  
 (23) H. Nakashima and M. Takeuchi: ISIJ, **86**(2000), 357.  
 (24) M. Cak, M. Sob and J. Hafner: Phys. Rev. B, **78**(2010), 054418.  
 (25) D. G. Pettifor: Bonding and Structure of Molecules and Solids, Oxford UP, Oxford, (1995), Sec. 8.6.  
 (26) M. Yu, D. R. Trinkle and R. M. Martin: Phys. Rev. B, **83**(2011), 115113.

★★

### 香山正憲

1985年 東京大学大学院工学系研究科博士課程中退, 工学博士

1985年 工業技術院大阪工業技術試験所

2001年 産業技術総合研究所生活環境系特別研究体

2004年 同ユビキタスエネルギー研究部門, 現在に至る

専門分野: 計算材料科学, ナノ界面科学, エネルギー材料

◎粒界・界面の第一原理計算, 手法・プログラムの開発, 電顕との連携研究に従事. <https://staff.aist.go.jp/m-kohyama/>

★★



香山正憲



田中真悟



椎原良典

# 第一原理計算の固溶体合金への展開

上 杉 徳 照<sup>1)</sup> 東 健 司<sup>2)</sup>

## 1. はじめに

金属中に溶質原子が存在すると、溶質原子の元素種と濃度に応じて金属結合が変化するため、固溶体合金の物理的および機械的性質も変化することになる。合金化により変化する物理的性質としては例えば、融点、格子定数あるいは密度、導電率、弾性率、比熱、結晶構造などがある。機械的性質としては降伏強度、引張強度、伸び、クリープなどが考えられる。そのため、固溶体の金属結合状態を予測することができれば、多くの構造材料の合金設計が可能になる。物理的性質については第一原理計算から直接予測することができる材料定数もあるが、機械的性質を予測するには多くのモデル式を必要とする。

筆者らはこれまでに、アルミニウム<sup>(1)-(6)</sup>、マグネシウム<sup>(7)</sup>、チタン<sup>(8)(9)</sup>、ニッケル<sup>(10)</sup>合金の固溶体について第一原理計算を行ってきた。これらには置換型固溶体に限らず侵入型固溶体<sup>(6)(10)</sup>も含まれる。本稿ではアルミニウム合金についてミスフィットひずみによる固溶強化の予測<sup>(5)</sup>、チタン合金について溶解熱を用いてβ相の安定性を予測した最近の事例<sup>(8)</sup>を紹介する。

## 2. 固溶体合金の第一原理計算

溶質原子として添加される元素から見れば、純金属における金属結合の電子状態は合金化後の電子状態と異なる。それゆえ、経験的手法によって固溶体の結合状態を予測することは困難であり、第一原理計算を使う必要がある。金属結合状態の変化以外に固溶体を扱う際に注意する点は格子ひずみの影響である。Hume-Rothery 則に見られるように固溶体形成の可否は原子サイズに依存しているが、このことは固溶体の自由エネルギーにおいて格子ひずみによる弾性エネルギーの寄与が非常に大きいことを示している。格子ひずみを考慮するには格子定数と原子位置を最適化する構造緩和が必要である。

固溶体の第一原理計算は不規則合金が扱える KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) 法<sup>(11)</sup>と規則合金しか扱えないスーパーセル法に大別できる。ただし KKR 法では構造緩和を扱うのが難しく、スーパーセル法でも適切な大きさのセルを用意すれば固溶体の様々な物性値を再現できることが分かっている。また全電子手法では構造緩和を扱うのが難しく、擬ポテンシャル法では構造緩和を容易に行うことができる。そのため、固溶体合金の第一原理計算には第一原理擬ポテンシャル法+スーパーセル法+構造緩和という組み合わせが用いられることが多く、本稿の結果も第一原理擬ポテンシャル法の CASTEP コードを用いたものである。

図 1 に fcc 構造の A-B 固溶体合金で用いられるスーパーセルの一例として、置換型  $A_{31}B_1$ 、置換型  $A_{26}B_1$ 、侵入型  $A_{32}B_1$  のスーパーセルを示す。置換型  $A_{31}B_1$  については立方晶の単位胞を拡張したスーパーセルであり、置換型  $A_{26}B_1$  については三方晶の primitive な単位胞を拡張したスーパーセルである。また侵入型  $A_{32}B_1$  については八面体位置のみを示したが四面体位置についても同様に計算を行えば良い。表 1 に fcc, bcc, hcp 構造の置換型固溶体でよく用いられるスーパーセルをまとめた。表 1 のスーパーセルは希薄合金を想定して、溶質原子が等方的に孤立した状態になるように構築した例である。濃度と配置の自由度を考えれば、スーパーセルは無限に考えうるが、計算量を考えれば単純なケースから扱うのが自然なので、表 1 で示したようなスーパーセルを用いることが多い。ただし、例えば 54 原子のスーパーセルについて  $A_{53}B_0$  から順に  $A_{53}B_1$ 、 $A_{52}B_2$  さらには  $A_2B_{52}$ 、

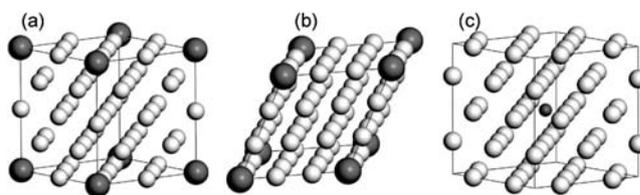


図 1 fcc 構造 A-B 固溶体合金の (a) 置換型  $A_{31}B_1$ 、(b) 置換型  $A_{26}B_1$ 、(c) 侵入型  $A_{32}B_1$  のスーパーセル。A 原子を白色球、B 原子を灰色球で表す。

\* 大阪府立大学大学院工学研究科；1) 講師，2) 教授 (〒599-8531 堺市中区学園町 1-1)  
Application of First-principles Calculations for Solid-solution Alloys; Tokuteru Uesugi, Kenji Higashi (Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, Sakai)  
Keywords: first principles, solid solution, misfit strain, solid solution strengthening, β-stability, enthalpy of solution  
2014年5月23日受理 [doi:10.2320/materia.53.410]

表1 fcc, bcc, hcp 構造の置換型固溶体でよく用いられるスーパーセル.

合金名	A <sub>7</sub> B <sub>1</sub>	A <sub>26</sub> B <sub>1</sub>	A <sub>31</sub> B <sub>1</sub>	A <sub>63</sub> B <sub>1</sub>	A <sub>107</sub> B <sub>1</sub>
原子数/セル	8	27	32	64	108
濃度(at%)	12.50	3.70	3.13	1.56	0.93
単位胞	primitive	primitive	cubic	primitive	cubic
単位胞の拡張	2×2×2	3×3×3	2×2×2	4×4×4	3×3×3

合金名	A <sub>7</sub> B <sub>1</sub>	A <sub>15</sub> B <sub>1</sub>	A <sub>26</sub> B <sub>1</sub>	A <sub>53</sub> B <sub>1</sub>	A <sub>63</sub> B <sub>1</sub>
原子数/セル	8	16	27	54	64
濃度(at%)	12.50	6.25	3.70	1.85	1.56
単位胞	primitive	cubic	primitive	cubic	primitive
単位胞の拡張	2×2×2	2×2×2	3×3×3	3×3×3	4×4×4

合金名	A <sub>7</sub> B <sub>1</sub>	A <sub>35</sub> B <sub>1</sub>	A <sub>63</sub> B <sub>1</sub>	A <sub>95</sub> B <sub>1</sub>	A <sub>149</sub> B <sub>1</sub>
原子数/セル	8	36	64	96	150
濃度(at%)	12.50	2.78	1.56	1.04	0.67
単位胞	primitive	primitive	primitive	primitive	primitive
単位胞の拡張	2×2×1	3×3×2	4×4×2	4×4×3	5×5×3

A<sub>1</sub>B<sub>53</sub>, A<sub>0</sub>B<sub>54</sub> まで計算を行うという報告もある<sup>(12)</sup>. ただし, この場合では溶質原子の配置の組み合わせについて考えなくてはならない. 最近ではクラスター展開法を積極的に取り入れて溶質原子の配列を網羅的に第一原理計算する試みもなされている<sup>(13)</sup>.

スーパーセルを構築した後に第一原理計算によって構造緩和を行えば固溶体合金の原子位置や全エネルギーといった情報を得ることができる. 第一原理計算に関する詳細は例えば筆者らの解説記事など<sup>(14)(15)</sup>を参考にしていきたい. 原子位置と全エネルギーは第一原理計算から得られる情報としては基礎的なものであるが, これらを解析することでミスフィットひずみや溶解熱を算出することができ, 最終的には固溶強化や相安定性を評価することができる. 固溶体の第一原理計算の最近の発展として特筆すべきはフォノン計算を行うことで有限温度の自由エネルギーが算出可能になったことであるが<sup>(16)</sup>, 本稿ではあくまで絶対零度での計算結果を紹介するに留めておく.

### 3. アルミニウム合金の固溶強化

実用アルミニウム合金において固溶強化が積極的に利用されているのは3xxx系(Al-Mn系)と5xxx系(Al-Mg系)に限られる. それゆえ, 実用アルミニウム合金において, 固溶強化を目的とした添加元素はMnとMgに限られることになる. MnとMgが選択されているのは長い合金開発の試行錯誤の末に最適化された結果である. しかし, 元素戦略上は試行錯誤に頼った合金探索ではなく, 構造材料の原理・原則に基づいて, 従来の合金組成を再検討し, 不必要な添加元素は除き, 必要な添加元素のみを必要な量だけ添加するという, 合金組成の最適化が求められている.

原理・原則に立ち返れば, 固溶強化は, 結晶中の転位と溶質原子の相互作用に起因して生じることが分かっている. アルミニウム合金については転位との相互作用はサイズ効果に

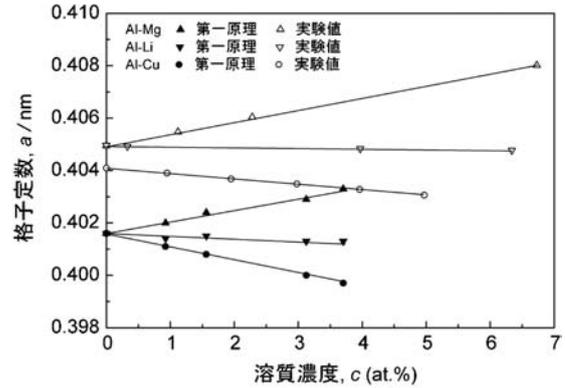


図2 Al-Mg, Al-Li, Al-Cu における溶質濃度と格子定数の関係の第一原理計算結果<sup>(5)</sup>と報告されている実験結果.

起因することが知られている<sup>(17)</sup>. 即ち, 溶質原子と溶媒原子のサイズ差によりできた原子レベルでのひずみ場により転位の運動は阻害され, その結果, 材料は強化される. サイズ効果は合金化による格子定数変化もしくは溶質原子と溶媒原子の原子間距離によって評価することができる.

計算対象のfccアルミニウム基固溶体として27, 32, 64, 108原子を含むスーパーセルを用いた. 表1に示したようにこれらのスーパーセルは3.70, 3.13, 1.56, 0.93 at%に相当する. このスーパーセルで55種類の二元系Al-X固溶体について構造緩和を行い, それぞれのスーパーセルに関して, 格子定数と溶質原子の最近接原子間距離を算出した.

図2にAl-Mg, Al-Li, Al-Cu固溶体における格子定数の第一原理計算結果と実験結果を示す<sup>(5)</sup>. 溶質濃度と格子定数の間には直線関係が成立している. 第一原理計算結果と実験結果では, 切片に相当する純アルミニウムの格子定数は異なっているが, 両者の傾きは良い一致を示すことが分かる. 純アルミニウムの格子定数が異なるのは, 温度の影響と計算誤差によるものである. 当然ながら第一原理計算は絶対零度・基底状態の結果であるのに対して, 実験結果は室温での結果である.

溶質原子と溶媒原子のサイズの違いは格子定数を変化させるだけでなく, 溶質原子周辺の格子ひずみを引き起こす. 溶質原子と溶媒アルミニウム原子の最近接原子間距離を調べたところ, 興味深いことに, 調査した全ての元素について0.93 at%から3.70 at%の濃度範囲において, 最近接原子間距離は溶質濃度に依存せず, 一定の値となることが分かった. そこで溶質原子の有効原子半径を $r_x = d - d_0/2$ と定義して算出した. ここで,  $d$ は溶質原子と溶媒アルミニウム原子との最近接原子間距離であり,  $d_0$ は純アルミニウムの最近接原子間距離である. 図3にAl-X固溶体における溶質原子の有効原子半径とゴールドシュミット半径の比較を示す<sup>(5)</sup>. 有効原子半径はゴールドシュミット半径と近い周期性を示すが, ゴールドシュミット半径とは大きく異なる元素もあり, 純金属の状態から合金化によって結合状態が大きく変化していると考えられる.

溶質原子と溶媒アルミニウム原子の原子間距離からミスフ

フィットひずみ  $\varepsilon$  を定義することができ、 $\varepsilon = (d - d_0) / d_0$  の関係から算出した。Cottrell<sup>(18)</sup> および Labush<sup>(19)</sup> が提案する以下の理論式に第一原理計算により算出されたミスフィットひずみを代入することで、固溶強化による降伏強度の増分、すなわち固溶強化量を算出することができる<sup>(5)</sup>。

$$\Delta\sigma = M \left( \frac{3}{8} \right)^{2/3} \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^{4/3} \left( \frac{w}{b} \right)^{1/3} \mu |\varepsilon|^{4/3} c^{2/3} \quad (1)$$

ただし、 $M$  はテイラー因子、 $\mu$  は剛性率、 $\nu$  はポアソン比、 $b$  はバーガースベクトルの大きさ、 $w$  は転位との相互作用範囲、 $\varepsilon$  はミスフィットひずみである。図4に第一原理計算で得たミスフィットひずみを代入して得られた Al-Cu, Al-Mg, Al-Ga, Al-Zn の固溶強化量の理論値を示す<sup>(5)</sup>。図には固溶強化量の実験結果も示しているが、理論値と実験結果は良く一致している。

固溶強化は固溶している溶質原子のみ貢献するので、固溶強化に有効な添加元素を議論するには固溶量も検討する必要がある。固溶量を最大固溶限の濃度と仮定した時に、55種類の添加元素の中でアルミニウムに対して最も固溶強化量が高い添加元素は Mg と Mn であることが分かった<sup>(5)</sup>。残念なことに Mg と Mn は実用アルミニウム合金の主要添加元素であり、平衡プロセスを用いる限りは新たな合金成分を見出すことはできなかったことになる。しかしながら、最近で

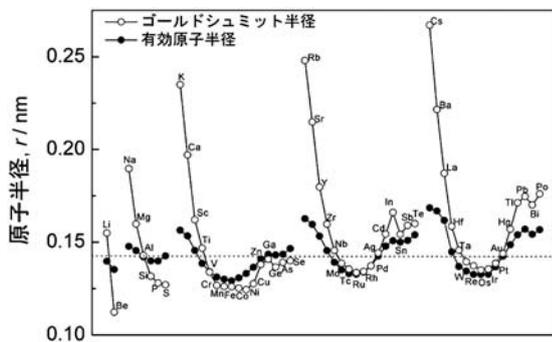


図3 Al-X 固溶体における溶質原子の有効原子半径とゴールドシュミット半径の比較<sup>(5)</sup>。

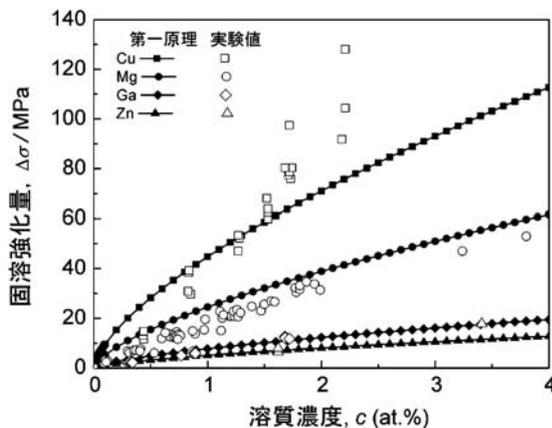


図4 Al-X 固溶体における固溶強化量と溶質濃度の関係の計算結果<sup>(5)</sup>。比較として報告されている実験結果も示す。

は非平衡プロセスにより過飽和で高強度なアルミニウム固溶体合金を作製することができる。例えば置換型の Fe や侵入型の C はミスフィットひずみが非常に大きく<sup>(5)(6)</sup>、固溶強化能の高い溶質原子であるが、最大固溶限は非常に小さいので平衡プロセスにおいては固溶強化には有効な添加元素ではない。しかし、第一原理計算が予測するように気相急冷法や電析法によって過飽和固溶体を作製できれば僅か 1 at% 程度の Fe や C を添加した合金であっても超々ジュラルミンを凌駕するような引張強度や硬さを示すことが報告されている<sup>(6)(20)</sup>。

#### 4. チタン合金の $\beta$ 相安定性

チタン合金は hcp の  $\alpha$  相と bcc の  $\beta$  相のどちらか、あるいは両方を含む合金であるが、 $\beta$  型チタン合金は  $\beta$  安定化元素としてレアメタルを多量に含んでいる。高価なレアメタル元素を多種・多量に使用する手法は元素戦略上すでに限界が来ており、ユビキタス元素型チタン合金の設計には、 $\alpha$  相と  $\beta$  相の安定性に及ぼす全ての合金元素の役割を理解する必要がある。著者らは最近、第一原理計算から算出された溶解熱と準正則溶体近似を用いることで、 $\alpha$  相と  $\beta$  相間の安定性に対する Mo, Nb, V, W の影響について予測できることを報告している<sup>(8)</sup>。

溶解熱算出のための固溶体合金には hcp-Ti<sub>35</sub>X<sub>1</sub>, hcp-X<sub>35</sub>Ti<sub>1</sub>, bcc-Ti<sub>26</sub>X<sub>1</sub>, bcc-X<sub>26</sub>Ti<sub>1</sub> (ただし X は合金元素の Mo, Nb, V, W) の 4 種類を用いた。これらの固溶体合金は表 1 で示したようにそれぞれ 36 個と 27 個の原子を含んだスーパーセルを用いている。結晶構造  $\Phi$  ( $\Phi$  は hcp もしくは bcc) での母相 Ti に対する溶質元素 X の溶解熱を  $\Delta H_{X(Ti)}^\Phi$  と表す。同様に  $\Delta H_{Ti(X)}^\Phi$  は結晶構造  $\Phi$  での母相 X に対する溶質 Ti の溶解熱である。溶解熱は純金属の状態にあった溶質原子が 1 個の母相原子と交換される時に生じるエンタルピーの変化量であり、溶質原子モル当たりのエネルギーで表される。スーパーセル法では、 $\Delta H_{X(Ti)}^\Phi$  と  $\Delta H_{Ti(X)}^\Phi$  は以下の式から算出することができる。

$$\Delta H_{X(Ti)}^\Phi = E^\Phi[\text{Ti}_{n-1}\text{X}_1] - (n-1)\mu_{\text{Ti}}^\Phi - \mu_{\text{X}}^\Phi \quad (2)$$

$$\Delta H_{Ti(X)}^\Phi = E^\Phi[\text{X}_{n-1}\text{Ti}_1] - (n-1)\mu_{\text{X}}^\Phi - \mu_{\text{Ti}}^\Phi \quad (3)$$

ここで  $E^\Phi[\text{Ti}_{n-1}\text{X}_1]$  と  $E^\Phi[\text{X}_{n-1}\text{Ti}_1]$  はいずれも  $n-1$  原子の母相と 1 原子の溶質を含んだスーパーセルの全エネルギーである。 $\mu_{\text{Ti}}^\Phi$  と  $\mu_{\text{X}}^\Phi$  はそれぞれ純 Ti と X の 1 原子あたりの全エネルギーである。

準正則溶体近似に基づいた次式によって、溶解熱から溶質濃度  $x$  での混合熱  $\Delta H_{\text{mix}}^\Phi(x)$  に変換することができる。

$$\Delta H_{\text{mix}}^\Phi(x) = \Delta H_{X(Ti)}^\Phi x(1-x)^2 + \Delta H_{Ti(X)}^\Phi x^2(1-x) \quad (4)$$

また、結晶構造  $\Phi$  で合金組成  $\text{Ti}_{1-x}\text{X}_x$  の固溶体合金のエンタルピーは混合熱を用いると以下の式で表される。

$$H^\Phi(x) = H_{\text{Ti}}^\Phi(1-x) + H_{\text{X}}^\Phi x + \Delta H_{\text{mix}}^\Phi \quad (5)$$

なお  $H_{\text{Ti}}^\Phi$  と  $H_{\text{X}}^\Phi$  は結晶構造  $\Phi$  の純元素 Ti と X のエンタルピーである。

図5は  $\alpha$  相と  $\beta$  相での Ti-Mo 合金の合金組成に対するエ

ンタルピー曲線の計算結果である<sup>(8)</sup>。矢印で示したエンタルピー曲線の交点は0 Kでの平衡濃度 $c_0$ を表している。Moの濃度が平衡濃度 $c_0$ 以上の時、 $\alpha$ 相よりも $\beta$ 相のほうがエネルギー的に安定である。 $c_0$ の値はMoでは6.8 at%であるがNb, V, Wでは19.1, 15.6, 6.7 at%であった。

マルテンサイト変態の熱力学は $\alpha$ 相と $\beta$ 相のGibbs自由エネルギーが等しくなる平衡温度 $T_0$ の考え方で良く理解されている。室温で両者の自由エネルギーが等しくなる濃度を平衡濃度 $c_0$ とすると、 $c_0$ は0 Kでの平衡濃度であり、図5で示すように第一原理計算を用いて算出することができる。マルテンサイト変態開始温度 $M_s$ は平衡温度 $T_0$ よりも低くなり、臨界濃度 $c_{cr}$ は平衡濃度 $c_0$ よりも低濃度になるが、Ti合金においてはマルテンサイト変態の駆動力はかなり小さい<sup>(21)</sup>。したがって、 $c_{cr}$ と $c_0$ の差はTi合金においては無視することができ、 $c_{cr}=c_0$ と考えて良い<sup>(21)</sup>。また $T_0$ は溶質濃度が増加するにつれて単調に減少するので、 $c_0$ は $c_0$ にほぼ比例することになる。図6に第一原理計算から算出した平衡濃度 $c_0$ と測定された臨界濃度 $c_{cr}$ <sup>(22)(23)</sup>の比較を示す。臨界濃度 $c_{cr}$ の実験結果は研究者によってばらつきが見られるが、近似的には $c_{cr}=c_0$ と扱ってよいと考えられる。それゆえ平衡濃度の第一原理計算結果を用いれば、合金組成が $\beta$ 相の安定性に与える影響を定量的に予測することができ、合

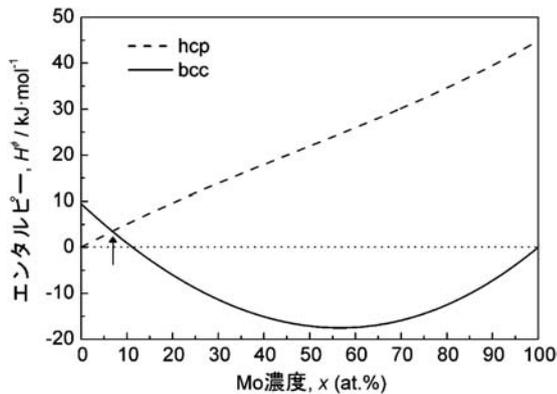


図5  $\alpha$ 相(hcp)と $\beta$ 相(bcc)でのTi-Mo合金の合金組成に対するエンタルピー曲線の計算結果<sup>(8)</sup>。

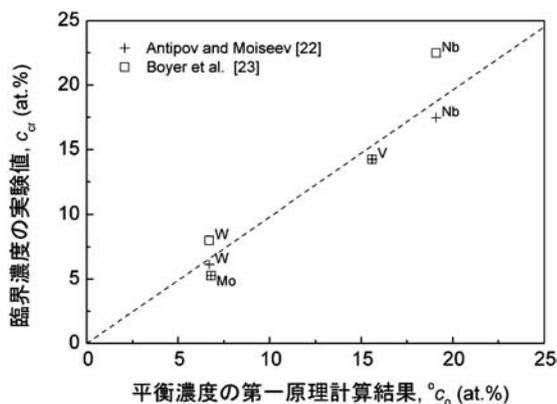


図6 第一原理計算から算出した平衡濃度 $c_0$ と測定された臨界濃度 $c_{cr}$ <sup>(22)(23)</sup>の比較。

金設計に役立てることができる。今後は臨界濃度が知られていない他の合金元素についても第一原理計算による予測が期待できる。

## 5. おわりに

第一原理計算を固溶体合金に展開することで構造材料の合金設計が可能となりつつあり、アルミニウム合金の固溶強化とチタン合金の $\beta$ 相安定性について具体例を紹介した。紹介事例において、用いている核となる第一原理計算結果は原子位置と全エネルギーのみであり、第一原理計算から得られる情報としては基礎的な部類である。そのため、第一原理計算によって得られた情報をどのように解釈・活用するかが重要であると言える。この点に関しては原子スケールでの材料強度学や熱力学との融合が重要になってくるが、未だこのような取り組みは黎明期にあり、今後は合金設計に向けてますます適用例が増えることが期待される。

## 文 献

- (1) 東 健司: 軽金属, **60**(2010), 458-466.
- (2) 東 健司: 軽金属, **60**(2010), 411-418.
- (3) T. Uesugi, Y. Takigawa and K. Higashi: Mater. Trans., **46**(2005), 1117-1121.
- (4) T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Trans., **53**(2012), 1699-1705.
- (5) T. Uesugi and K. Higashi: Comput. Mater. Sci., **67**(2013), 1-10.
- (6) I. Matsui, S. Ono, Y. Hanaoka, T. Uesugi, Y. Takigawa and K. Higashi: Philos. Mag. Lett., **94**(2013), 63-71.
- (7) T. Uesugi, M. Kohyama, M. Kohzu and K. Higashi: Mater. Trans., **42**(2001), 1167-1171.
- (8) T. Uesugi, S. Miyamae and K. Higashi: Mater. Trans., **54**(2013), 484-492.
- (9) 上杉徳照, 宮前 将, 東 健司: 溶融塩, **55**(2012), 108-114.
- (10) I. Matsui, T. Uesugi, Y. Takigawa and K. Higashi: Acta Mater., **61**(2013), 3360-3369.
- (11) 安里光裕, 星野敏春: までりあ, **37**(1998), 564-568.
- (12) L. F. Zhu, M. Friák, A. Dick, B. Grabowski, T. Hickel, F. Liot, D. Holec, A. Schlieter, U. Kühn, J. Eckert, Z. Ebrahimi, H. Emmerich and J. Neugebauer: Acta Mater., **60**(2012), 1594-1602.
- (13) 田中 功, 世古敦人, 弓削是貴, 小山幸典, 大場史康, 松永克志: までりあ, **48**(2009), 299-302.
- (14) 上杉徳照, 東 健司: 軽金属, **54**(2004), 82-89.
- (15) 上杉徳照, 東 健司: 金属, **80**(2010), 4-10.
- (16) C. Ravi, C. Wolverton and V. Ozoliņš: Europhys. Lett., **73**(2006), 719.
- (17) H. Z. Borchers and P. Dropmann: Z. Metallk., **63**(1972), 137-140.
- (18) A. H. Cottrell: Report of a Conference on Strength of Solids, Phys. Soc., London, (1948), 30-38.
- (19) R. Labush: Phys. Status Solidi, **41**(1970), 659-669.
- (20) T. Mukai, S. Suresh, K. Kita, H. Sasaki, N. Kobayashi, K. Higashi and A. Inoue: Acta Mater., **51**(2003), 4197-4208.
- (21) L. Kaufman and M. Cohen: Prog. Metal Phys., **7**(1958), 165-246.
- (22) A. I. Antipov and V. N. Moiseev: Met. Sci. Heat Treat., **39**(1997), 499-503.
- (23) R. Boyer, G. Welsch and E. W. Collings: Materials Properties Handbook: Titanium Alloys, ASM International, Ohio, (1994).

# 材料解析における ELNES/XANES の 第一原理計算

溝口照康\* 栃木栄太<sup>1)</sup>\* 柴田直哉<sup>2)</sup>\*  
幾原雄一<sup>3)</sup>\* 松永克志<sup>\*\*\*</sup>

## 1. はじめに

電子線エネルギー損失スペクトル(EELS)は主に透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて測定され、最新の球面収差補正装置を備えた走査 TEM(STEM)を用いることにより原子分解能でスペクトルを取得することができる<sup>(1)-(3)</sup>。また、シンクロトロン放射光を用いて測定される X 線吸収スペクトル(XAFS)は高輝度光源と高感度検出器を組み合わせることにより高い検出感度と時間分解能でスペクトルを取得することができる<sup>(4)(5)</sup>。EELS および XAFS スペクトルにあらわれる吸収端近傍微細構造はそれぞれ ELNES および XANES と称され、内殻電子が伝導帯に遷移する際の吸収スペクトルに対応している。ELNES と XANES における電子遷移が電気双極子遷移の選択則に従うため、ELNES/XANES のスペクトル形状は伝導帯の部分状態密度を反映する。つまり、ELNES/XANES は注目する元素の配位環境や化学結合に関する情報を有している。

一方で、ELNES/XANES スペクトルから原子配列・電子構造に関する情報を抽出するためには ELNES/XANES の理論計算が不可欠である。ELNES/XANES スペクトルの第一原理計算は近年盛んに行われており、一電子近似に基づく計算だけではなく、二粒子や多粒子理論に基づく計算も行われている<sup>(6)-(8)</sup>。また、材料科学の分野では ELNES/XANES が粒界や表面といった格子欠陥の解析に用いられている。格子欠陥から取得される実験スペクトルを解析するためには、格子欠陥の複雑な原子配列を考慮した負荷の高い理論計算が要求される。最近ではそのような負荷の高い計算を高精度かつ高速に行うことのできる計算法も開発されている<sup>(9)-(12)</sup>。本稿では主に格子欠陥の ELNES/XANES を計算するのに有効な高精度・高速 ELNES/XANES 計算の基礎と応用について紹介する。また最後に ELNES/XANES 理論計算に関する最近の話題に触れる。

## 2. 高精度・高速 ELNES/XANES 理論計算法の基礎

ELNES/XANES スペクトルの理論計算において内殻電子が励起した際に生じる内殻空孔の効果を考慮することが重要である。図 1 (a) (b)には酸化マグネシウム(MgO)の Mg-K 端の実験スペクトルと計算スペクトルを示す。内殻空孔を含

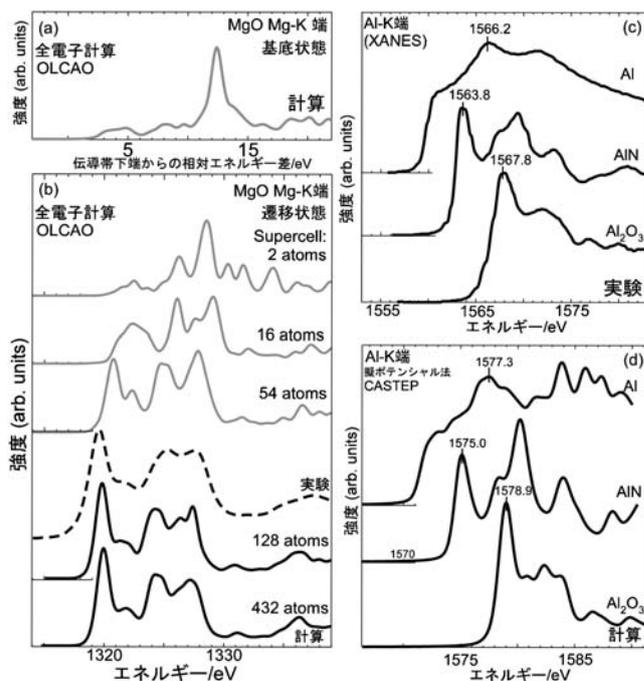


図 1 (a), (b) MgO MgK 端計算スペクトルのスーパーセルサイズ依存性と実験スペクトルとの比較。計算は第一原理 LCAO 法の OLCAO コードを用いた。(c), (d) Al, AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Al-K 端の計算スペクトルと実験スペクトルとの比較。計算には第一原理擬ポテンシャル法の CASTEP コードを用いた。

\* 東京大学生産技術研究所；准教授(〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1)

\*\* 東京大学総合研究機構；1)助教, 2)准教授, 3)教授

\*\*\* 名古屋大学工学研究科；教授

First Principles Calculation of ELNES/XANES for Materials Science; Teruyasu Mizoguchi\*, Eita Tochigi\*\*, Naoya Shibata\*\*, Yuichi Ikuhara\*\* and Katsuyuki Matsunaga\*\*\* (\*Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo. \*\*Inst. Eng. Inn., University of Tokyo. \*\*\*Nagoya University, Nagoya)

Keywords: first principles calculation, ELNES, XANES, core-loss spectroscopy, atomic and electronic structure

2014年 6月19日受理[doi:10.2320/materia.53.414]

まない基底状態の計算においては実験スペクトルを再現することはできない。一方で、内殻空孔を考慮しても、小さなスーパーセルでは内殻空孔を導入した原子間の相互作用が大きく実験スペクトルを再現できない。内殻空孔間の相互作用を小さくするために大きなスーパーセルを用いる必要がある。図1(b)から54原子のスーパーセルではスペクトルの再現性が改善しており、一方で128原子以上ではスペクトル形状がほぼ変化しないことが分かる。つまりMgOのMg-K端を正確に計算するためには、54~128原子程度の大きさのスーパーセルを用いなければならない。

このようなELNES/XANESの理論計算では内殻空孔を考慮するために、内殻軌道を計算する全電子計算が用いられてきた。一方で、内殻軌道は計算負荷がかかる割に化学結合にあまり関与しないため、価電子帯が主に関係する材料物性を計算する際には擬ポテンシャル法のような内殻軌道をあらかんに計算しない手法が用いられてきた。つまり、擬ポテンシャル法を用いたELNES/XANES理論計算が可能になれば計算速度が向上し、大規模なELNES/XANES計算が可能になる。

近年擬ポテンシャルを用いたELNES/XANESの第一原理計算が開発されており、スペクトル形状だけでなく、スペクトルのChemical shiftも高精度に計算できるようになってきている<sup>(9)-(12)</sup>。内殻軌道を計算しない擬ポテンシャル法では、内殻空孔効果を厳密には取り入れることができない。そこで内殻空孔を含んだ擬ポテンシャル(励起擬ポテンシャル)を作製し、それを励起原子に用いることで内殻空孔効果を計算にとり入れた。また従来行われてきた全電子計算法では基底状態と遷移状態の全エネルギー差から遷移エネルギーを求めてきたが、擬ポテンシャル法では内殻軌道を含んでおらず全エネルギー差だけから遷移エネルギーを算出することはできない。この問題を解決するために遷移エネルギーに対する内殻軌道の寄与を孤立単原子の計算によって取り入れた<sup>(10)(12)</sup>。図1(c)(d)にAl, AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のAl-K端の実験スペクトルと計算スペクトルの比較を示す。計算には第一原理擬ポテンシャル法のCASTEPコードを用いた<sup>(9)</sup>。Al, AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のAl-K端にはそれぞれ約2.4 eV, 約4.0 eVのChemical shiftが観察されるが、上述の手法を用いることで擬ポテンシャルでもそのChemical Shiftを再現できることが分かる。この擬ポテンシャル法の最大の利点は計算速度である。実際に全電子計算法のWIEN2kコードとSCF計算の速度を比較すると、擬ポテンシャル法のCASTEPコードは約3倍近く高速である。つまり同手法は格子欠陥から取得されたELNES/XANESを計算する場合に非常に有効である。次に、本手法を界面等の格子不整合領域に利用した例を紹介する。

### 3. ELNES/XANES 理論計算を用いた材料研究

#### (1) 金属/酸化物異相界面のELNES

まず金属/酸化物異相界面のELNESについて示す<sup>(13)(14)</sup>。金属とセラミックスの複合材料は先端材料分野に

において重要な役割を果たしている。その物性は金属/セラミックス異相界面の性質に依存しており、界面近傍の原子・電子構造の理解は不可欠である。特に金属と酸化物の格子ミスフィットが大きい場合は非整合界面が形成される。ここでは約31%と非常に大きな格子ミスフィットを有するNi(111)/cubic-ZrO<sub>2</sub>(111)非整合異相界面のO-K ELNESについて紹介する。この場合Niとcubic-ZrO<sub>2</sub>をそれぞれ2および3倍したスーパーセルを作製し格子ミスフィットを補償した<sup>(13)</sup>。計算には酸素終端モデルの99原子からなるスーパーセルを用い、スピン分極も考慮した。計算には第一原理擬ポテンシャル法のCASTEPコードを用いた。界面近傍の原子構造を図2(a)(b)に示す。同界面にはNiのOn-top位置にある酸素(O<sub>ontop</sub>)とBridge位置にある酸素(O<sub>bridge</sub>)が存在しており、両サイトのO-K端をそれぞれ計算した。計算スペクトルと実験スペクトルとの比較を図2(c)に示す。バルクの計算スペクトルは9.6 mol% Y安定化cubic-ZrO<sub>2</sub>(YSZ)から得られた実験スペクトルをよく再現している。Ni/ZrO<sub>2</sub>界面における実験スペクトルは約1.5 nmの電子プローブをもちいて測定した。界面から取得された実験スペクトルでは、全体的なスペクトル形状はバルクのものとは大きく変わらないが、ピークCの強度が上昇しピークDが不明瞭になっていることが分かる。そのような実験スペクトルで得られた変化は計算スペクトルでもあらわれている。電子構造を解析した結果、観察されたスペクトルの変化はNiとOとの結合に起因していることが分かった<sup>(14)</sup>。つまりNi/ZrO<sub>2</sub>の酸素のK端ではピークCおよびD付近に界面化学結合に関する情報が含まれていることを示している。

#### (2) 触媒関連物質のELNES/XANES

次に触媒関連物質への応用を示す<sup>(15)</sup>。ELNES/XANES

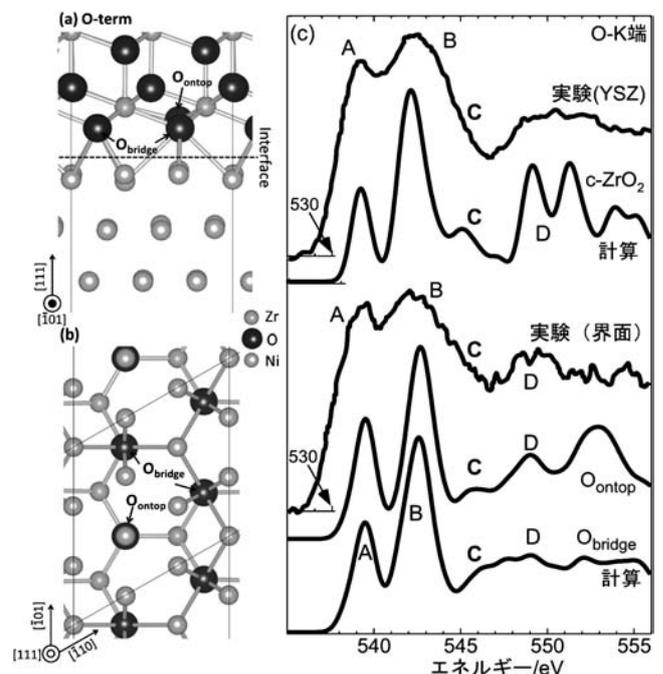


図2 (a),(b)Ni(111)/cubic-ZrO<sub>2</sub>(111)異相界面モデル。(c)酸素K端スペクトルの実験と計算の比較。

は触媒化学の分野でも広く用いられており、スペクトルから貴金属/酸化物界面の原子・電子構造が解析されている。ここでは貴金属(Au, Ag, Cu, Pt)とルチル型  $\text{TiO}_2$ (110)界面における酸素 K 端スペクトルの第一原理計算の結果を示す。計算には CASTEP コードを用いた。 $\text{TiO}_2$ (110)表面の Ti 同士を架橋している Bridge-O が欠損している還元表面を仮定した。同表面において貴金属元素の最安定吸着サイトを調べ、Bridge-O が元々占有していたサイト(Bridge site)がすべての貴金属で安定なことが分かった。同サイトに吸着した単 Au 原子は実際に観察されている<sup>(15)</sup>。貴金属に最近接の酸素サイト(O\*)からの O-K 端の計算結果を図 3 に示す。バルク  $\text{TiO}_2$  の O-K 端は実験スペクトルをよく再現している。またバルク  $\text{TiO}_2$  の O-K 端と比較して貴金属が Bridge site に吸着すると図中矢印で示した部分にスペクトルの変化があらわれる。貴金属間のスペクトルの違いをみると Au, Ag, Cu ではほとんどスペクトルに変化があらわれない。つまり貴金属種によらず酸素は類似の電子構造を有していることがわかる。一方で Pt においては矢印で示したピークが大きく低下していることが分かる。各元素の化学結合を調べた結果を図 4 に示す。Pt は他の貴金属と比較して吸着エネルギーが大きい。Pt と Ti との Bond overlap population (BOP) が大きいことから、Pt の強い吸着は Pt と Ti との強い共有結合に起因しており、そのような特異な電子構造が O-K 端に影響を与えていることが分かった。

### (3) 酸化物積層欠陥の ELNES

次に同手法をアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )積層欠陥に適用した研究を紹介する<sup>(14)</sup>。図 4 にアルミナ(110)面積層欠陥の構造を示す。同積層欠陥は I2 構造と V 構造が実験的に確認されており、それぞれ 0.46, 0.41 J/m<sup>2</sup> の形成エネルギーを有している<sup>(16)</sup>。アルミナは複雑なコランダム型構造を有し、積層欠陥の ELNES 計算においては 160~200 原子のスーパーセル

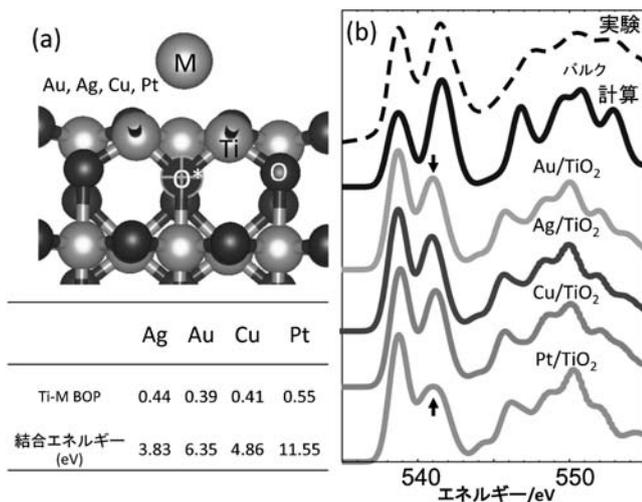


図 3 (a)  $\text{TiO}_2$ (111)表面上貴金属(Au, Ag, Cu, Pt)モデル, 共有結合密度(BOP), 結合エネルギー. (b) 貴金属近傍酸素(図 3(a)中 O\*)における酸素 K 端計算スペクトル.

を用いる必要がある。積層欠陥近傍の I2-O1, O2, O3 および V-O1, O2, O3 サイトの O-K 端を系統的に CASTEP コードにより計算した。各サイトの配位環境は異なっており、ピラミッド状(I2-O2)や平面状(I2-O1, V-O1)サイトが存在している。各サイトからのスペクトルを図 5 に示す。バルク  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の O-K 端は計算で再現できている。また I2-O3, V-O2, O3 サイトはバルク  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中に近い配位環境のためにその O-K 端形状はバルクのものに類似している。一方で、I2-O2 サイトはピラミッドの頂点に存在しているため波動関数が局在し、545 eV 付近のピークが強くあらわれている。平面状配位の I2-O1, V-O1 サイトでは全体的にブロードになることに加え低エネルギーにシフトしている。これは酸素の Net Charge が大きい(電子が多い)ことに起因している。

### 4. ELNES/XANES 理論計算に関する最近の話題

最後に、ELNES/XANES 理論計算に関する最近の話題を

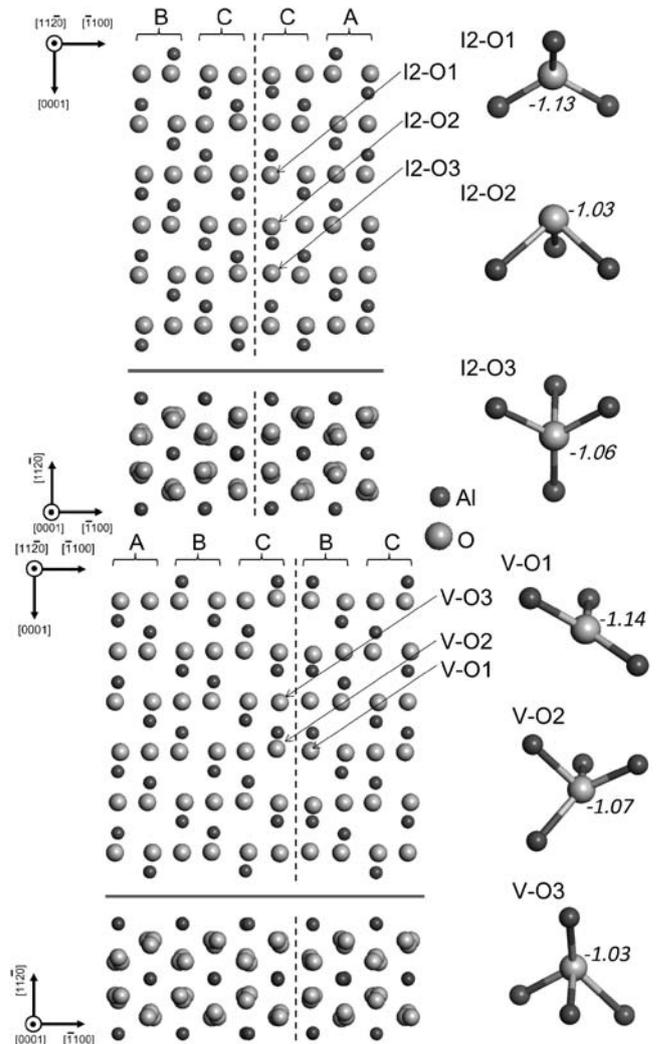


図 4 アルミナ(110)面積層欠陥原子構造 I2 モデルと V モデル. 積層欠陥近傍の原子サイトの拡大図. 点線が積層欠陥位置を示し, 各原子サイト拡大図に酸素の Net Charge の値を示す.

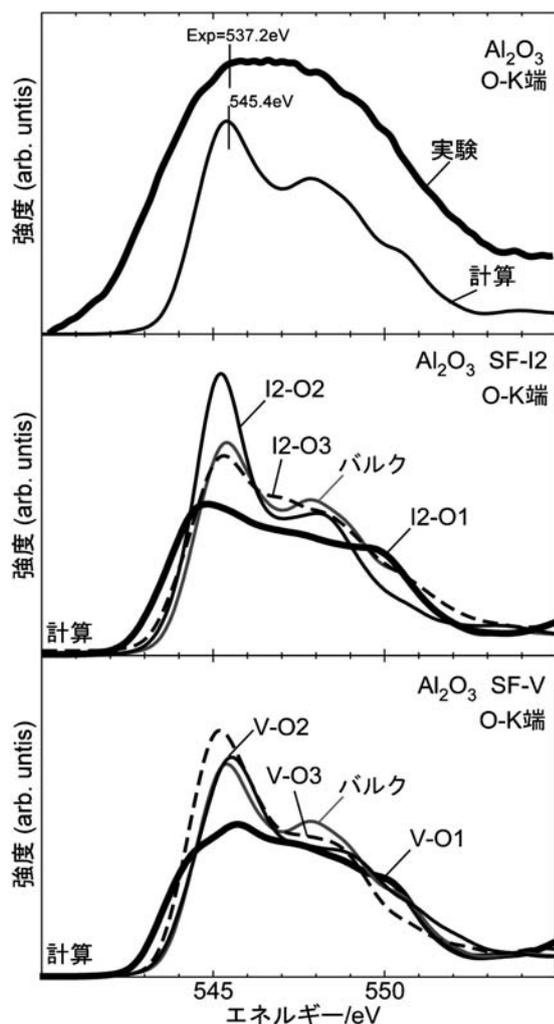


図5 アルミナバルクおよびアルミナ積層欠陥(SF)からの酸素 K 端スペクトル.

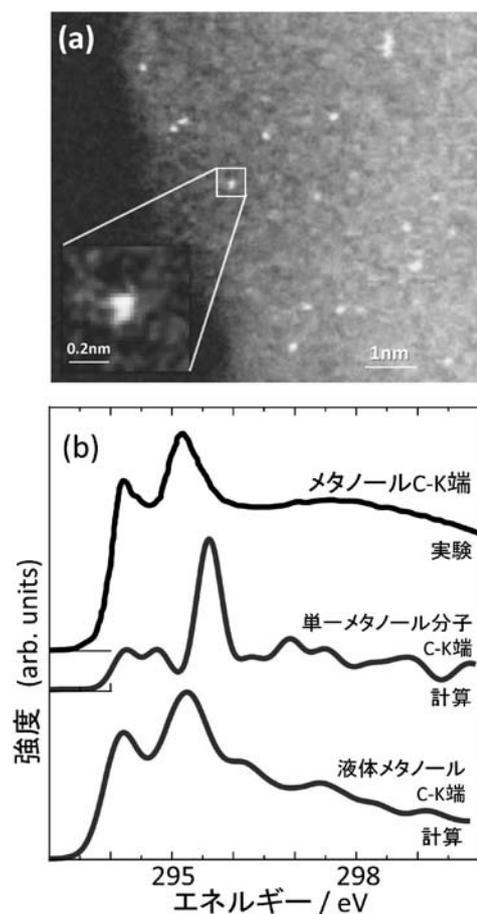


図6 (a)Er 添加ガラスファイバー(EDFA)の高分解能 HAADF-STEM 像. Er の原子サイトが明瞭に観察されている. (b)液体メタノールの C-K 端の実験と計算の比較. 実験スペクトルは文献より引用<sup>(28)(29)</sup>.

紹介する. 本稿で紹介した研究例では, 一様電子ガスモデルをもとにして Kohn-Sham 方程式から導かれた密度汎関数理論(DFT)の局所密度近似(LDA)や一般化勾配近似(GGA)が用いられている. 本稿で紹介したように DFT-LDA/GGA に基づく第一原理擬ポテンシャル法(CASTEP コードなど)を用いることにより, 複雑な構造の ELNES/XANES を高精度かつ高速に計算することができる. また最新の球面収差補正 STEM を用いることで, 図 6 (a)に示すように非晶質ガラス中の重元素ドーパント(エルビウム)を原子分解能で観察することが可能になっており<sup>(17)</sup>, 非晶質材料の ELNES 理論計算にも本稿で紹介した高速計算法は非常に有効である. 実際に約100原子の非晶質モデルの中の約30原子サイトからのスペクトルを計算したところ, 16並列計算機を用いて1日で計算が終了している. さらに固体だけではなく, 液体の ELNES/XANES 理論計算も近年実現している. 図 6 (b)にはメタノールの C-K 端の実験と計算スペクトルを示す. 単純にメタノール単一分子では液体の実験スペクトルを再現できないが, 分子-分子間相互作用を考慮した計算を行うことで実験スペクトルをよく再現できる<sup>(18)</sup>. さらに, 液体から取得される ELNES には液体を構成する分子の静的な

情報だけではなく, 分子振動などの動的な情報も含まれていることが明らかになっている<sup>(18)</sup>. また入射電子の単色化装置(モノクロメーター)を用いることで EELS のエネルギー分解能が数十ミリ eV にまで向上し, 赤外領域の振動スペクトルを STEM で測定することも最近可能になっており, 適切な手法を用いることでそのような赤外領域の振動 EELS スペクトルの第一原理計算も可能である<sup>(19)</sup>.

一方で, DFT-LDA/GGA に基づく第一原理計算では, 軽元素(Li, Be 等)の K 端, 軽金属元素(Na, Mg, Al 等)の  $L_{2,3}$  端およびホワイトライン(遷移金属の  $L_{2,3}$  端, ランタノイドの  $M_{4,5}$  端等)を計算できない. 軽元素の K 端と軽金属元素の  $L_{2,3}$  端では内殻空孔と遷移電子間のエネルギー差が小さく, 電子-ホール(エキシトン)の二粒子間の相互作用を正確に取り入れる必要がある. そのためには二粒子ハミルトニアンで構成される Bethe-Salpeter 方程式(BSE)を解く必要がある<sup>(6)(7)(20)-(22)</sup>. さらにホワイトラインの計算においては電子-ホール相互作用に加えて部分的に占有された 3d 軌道や 4f 軌道に存在する電子との相互作用も考える必要がある. そのような多粒子の計算にはスレーター行列式の線形結合を多電子波動関数の基底関数とした Configuration Inter-

action (CI) 計算が必要になる<sup>(6)(8)(23)</sup>. 二粒子計算や多粒子計算は近年盛んに行われており, リチウムイオン電池やキャパシタ材料中の格子欠陥の解析に用いられつつある<sup>(24)-(27)</sup>.

## 5. ま と め

本稿では ELNES/XANES 理論計算の中で, 主に材料の格子欠陥における ELNES/XANES スペクトルを計算するのに有効な高速計算手法を紹介した. 球面収差補正 STEM を用いて単一原子カラムから ELNES スペクトルを取得することや, 高輝度放射光を用いて高い検出感度と時間分解能で XANES スペクトルを取得することが最近可能になりつつある. しかしながら材料研究者の目的はスペクトルの取得ではなく, スペクトルから材料に関する知見を得ることである. ELNES/XANES スペクトルを解釈してそのような知見を得るためには, ELNES/XANES スペクトルの第一原理計算が不可欠である. 本稿で紹介したように ELNES/XANES 理論計算も近年進展があり, 数百原子の複雑な計算を高精度かつ高速に行うことや, 一電子の枠組みを超えた多粒子理論に基づく計算も可能になりつつある. ユーザーインターフェスを備えた第一原理計算コードも開発され, 実験を主とする研究者が日常的に第一原理計算を使うことが当たり前になりつつある. そのような材料研究者が ELNES/XANES の第一原理計算を行うことはそれほど難しいことではない. 本稿が ELNES/XANES 理論計算を実践するための一助になれば幸いである.

本稿で紹介した研究は新学術領域研究「ナノ構造情報のフロンティア開拓」をはじめとした科学研究費補助金 (Nos. 25106002, 25106003, 26249092, 26630302), および生産技術研究所選定研究 (No. 5504850103) のサポートを受けて行われた. また ELNES/XANES 理論計算は, 大阪府立大学 野豪一先生, Linköping University の W. Olovsson 先生, 京都大学 田中 功先生との共同で行われた. OLCAO コードを用いた計算は University of Missouri-Kansas City の P. Rulis 先生と W. Y. Ching 先生との共同で行われた. CASTEP コードについて University College London の C. J. Pickard 先生と Accelrys (BIOVIA) 社の A. Chatterjee 博士から貴重なご助言をいただいた. ここに謝意を表する.

## 文 献

(1) セラミックス特集: 電子顕微鏡技術と理論計算の新展開, 2009年9月号.  
 (2) K. Kimoto, T. Aasaka, T. Nagai, M. Saito, Y. Matsui and K. Ishizuka: Nature, **450**(2007), 702-704.  
 (3) R. F. Egerton: Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscopy, Plenum Press, New York., (2010).  
 (4) J. Stöhr: NEXAFS Spectroscopy, Springer, Berlin, (1992).  
 (5) I. Tanaka, T. Mizoguchi, M. Matsui, S. Yoshioka, H. Adachi, T. Yamamoto, T. Okajima, M. Umesaki, W. Y. Ching, Y. Inoue, M. Mizuno, H. Araki and Y. Shirai: Nat. Mater., **2**(2003), 541-545.

(6) T. Mizoguchi, W. Olovsson, H. Ikeno and I. Tanaka: Micron., **41** (2010), 695-709.  
 (7) W. Olovsson, I. Tanaka, T. Mizoguchi, P. Puschnig and C. Ambrosch-Draxl: Phys. Rev. B, **79**(2009), 041102(R).  
 (8) H. Ikeno, T. Mizoguchi and I. Tanaka, Phys. Rev. B, **83** (2011), 155107.  
 (9) SP. Gao, CJ. Pickard, MC. Payne, J. Zhu and J. Yuan: Phys. Rev. B, **77**(2008), 115122.  
 (10) T. Mizoguchi, I. Tanaka, S. Gao and CJ. Pickard: J. Phys.: Cond. Matter, **21**(2009), 104204.  
 (11) SP. Gao, CJ. Pickard, A. Perlov and V. Milman: J. Phys.: Cond. Matter, **21**(2009), 104203.  
 (12) DR. Hamann and DA. Muller: Phys. Rev. Lett., **89**(2002), 126404.  
 (13) K. Matsunaga, T. Sasaki, N. Shibata, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Phys. Rev. B, **74**(2006), 125423.  
 (14) T. Mizoguchi, K. Matsunaga, E. Tochigi and Y. Ikuhara: Micron., **43**(2012), 37-42.  
 (15) N. Shibata, A. Goto, K. Matsunaga, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Phys. Rev. Lett., **102**(2009), 136105.  
 (16) E. Tochigi, N. Shibata, A. Nakamura, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Act Mater., **58**(2010), 208-215.  
 (17) T. Mizoguchi, S. D. Findlay, A. Masuno, Y. Saito, K. Yamaguchi, Y. Ikuhara and H. Inoue: ACS Nano, **7**(2013), 5058-5063.  
 (18) Y. Matsui, K. Seki, H. Hibara and T. Mizoguchi: Scientific Reports, **3**(2013), 3503.  
 (19) T. Miyata, M. Fukuyama, A. Hibara, E. Okunishi, M. Mukai and T. Mizoguchi: Microscopy, (2014), in press. doi:10.1093/jmicro/dfu023  
 (20) G. Onida, L. Reining and A. Rubio: Rev. Mod. Phys., **74** (2002), 601-658.  
 (21) W. Olovsson, I. Tanaka, T. Mizoguchi, G. Radtke, P. Puschnig and C. Ambrosch-Draxl: Phys. Rev. B, **83**(2011), 195206.  
 (22) W. Olovsson, I. Tanaka, P. Puschnig and C. Ambrosch-Draxl: J. Phys.: Cond., **21**(2009), 104205.  
 (23) H. Ikeno, FMF. de Groot, E. Stavitski and I. Tanaka: J. Phys.: Cond. Matter, **21**(2009), 104208.  
 (24) S. Ootsuki, H. Ikeno, Y. Umeda, H. Moriwake, A. Kuwabara, O. Kido, S. Ueda, I. Tanaka, Y. Fujikawa and T. Mizoguchi: Microscopy, **3**(2014), 249-253.  
 (25) K. Kubobuchi, H. Ikeno, M. Mogi, I. Tanaka, H. Imai and T. Mizoguchi: Appl. Phys. Lett., **104**(2014), 053906.  
 (26) S. Ootsuki, H. Ikeno, Y. Umeda, H. Moriwake, A. Kuwabara, O. Kido, S. Ueda, I. Tanaka, Y. Fujikawa and T. Mizoguchi: Appl. Phys. Lett., **99**(2011), 233109.  
 (27) H. Ikeno, T. Mizoguchi, Y. Koyama and I. Tanaka: J. Phys. Chem. C, **115**(2011), 11871-11879.  
 (28) M. Nagasaka, T. Hatsui, T. Horigome, Y. Hamamura and N. Kosugi: J. Ele. Spect., **177**(2010), 130-134.  
 (29) N. Kosugi, H. Yamane, M. Nagasaka and J. Nakane: Inst. Molec. Sci. Ann. Rev., (2011), 32-33.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

溝口照康  
 2002年 京都大学・材料工学専攻・博士課程修了  
 2002年~2005年 京都大学, 東京大学, 米国ローレンスバークレー国立研究所にて日本学術振興会特別研究員  
 2005年10月~2009年11月  
 東京大学・総合研究機構・助手, 助教  
 2009年12月~(現在) 東京大学・生産技術研究所・准教授  
 専門分野: ナノ物質設計工学  
 ◎第一原理計算とSTEM-EELSを用いた原子分解能物質計測に関する研究に従事.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



溝口照康 栃木栄太 柴田直哉 幾原雄一 松永克志

# 材料の組織形成とその理論—第2回— ～スピノーダル分解，析出粒子の形状と配向～

宮崎 亨\*

## 3. スピノーダル分解

### 3.1 スピノーダル分解の概説

スピノーダル分解は比較的濃度の高い合金で生じる典型的な相分解であり，決して特殊な分解機構ではない．金属・合金は原子配列の仕方の数が多く，配置のエントロピーが大きいが，セラミックスや高分子では，分子配列のため，原子配列に制限がありエントロピーが小さい．そのため，これらの物質では，自由エネルギーはエンタルピー主体となり，相分離はスピノーダル型の相分解を生じる場合が多い．そのため，従来からの金属材料のみならず，ガラス，GaAsInPに代表される混晶半導体，セラミックス，高分子材料にいたるまでスピノーダル分解が利用されており，材料科学に携わる者にとっては魅力ある研究課題である．本章では，このようなスピノーダル分解について，まずその概念と自由エネルギー的考え方，さらには非線形な部分をも含めた動力学について概説し，次いで，後半では種々の材料でのスピノーダル分解の例を紹介する．

合金の組成  $c_0$  がスピノーダル線の内側にある場合には，**図3.1(a)**に示すように，わずかな濃度変動が生じると系の自由エネルギーが  $G_0$  から  $G_1$  へ減少するので，その濃度変動は安定化する．この場合には微少な濃度変動から相分解が開始し，連続的に濃度変動が大きくなって，最終安定組成の  $c_3$  と  $c_4$  に達する．この相分解形式をスピノーダル分解 (spinodal decomposition) と呼ぶ．この型の分解が生じる組成範囲は，自由エネルギー-濃度曲線の2つの変曲点の間，すなわち  $\partial^2 G / \partial c^2 < 0$  の領域である．各温度における自由エネルギーの変曲点の軌跡は，**図3.1(b)**の点線のようになり，その内側ではスピノーダル分解が生じるので点線内部をスピ

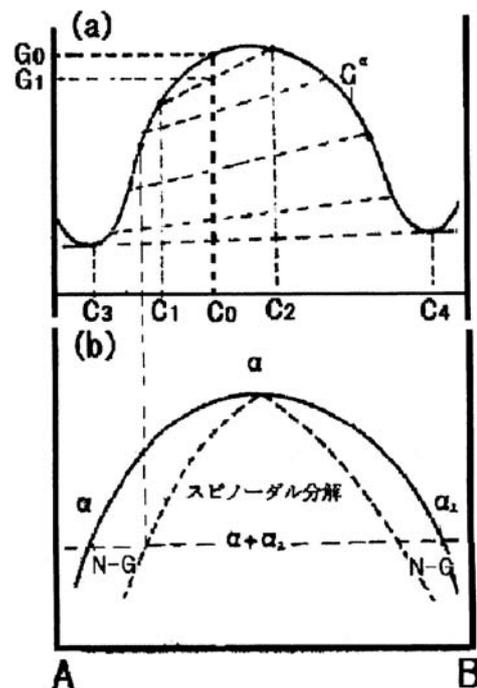


図3.1 スピノーダル分解における自由エネルギー変化と状態図．

ノーダル領域という．実線はバイノーダル線であり，この範囲内では相分解が生じ，実線と点線に囲まれた領域では核形成-成長型(N-G)の分解が生じるとされている．この分解を知るには，スピノーダル分解によって具体的にどのような分解が生じるのか，どのような組織が期待されるか，さらにスピノーダル線を挟んで相分解様式が一変するのか，などを知らなければならない．これを知るためには拡散方程式を解き，スピノーダル分解の動力学を知る必要がある．この問題

\* 名古屋工業大学名誉教授(〒470-8555 名古屋市昭和区御器所町)  
The Formation of Microstructure in Materials and Its Theoretical Basis (II)～Spinodal Decomposition, Morphology of Precipitates～;  
Toru Miyazaki (Emeritus Professor, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)  
Keywords: *nonlinear analysis of spinodal decomposition, shape and alignment of precipitates, modulated structure, elastic interaction energy*  
2014年3月27日受理[doi:10.2320/materia.53.419]

は1960年頃 Cahn らを中心に取り上げられて以来、理論的發展が進んだ。次にその取り扱いについて簡単に記述する。

### 3.2 カーン(Cahn)の線形スピノーダル分解理論

合金の相分解過程は、基本的には式(3.1)のカーンとヒリアード(Cahn-Hilliard)<sup>(1)</sup>の非線形拡散方程式で記述される。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \bar{D} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) \right\} - 2\bar{K} \frac{\partial^4 c}{\partial x^4} \quad (3.1)$$

ここで、 $\bar{D}$ は相互拡散係数、 $\bar{K}$ は勾配エネルギー係数 (gradient energy coefficient) で、 $\bar{K} = M_c(c_0, T)K$  ( $K$ は濃度勾配エネルギー係数) である。式(3.1)は非線形方程式なので、その正確な取扱いは解析的にかなり困難であるため、Cahn らは非線形項を無視した線形方程式を導出し、相分解を解析的に取り扱った。その線形方程式から濃度変動量( $c - c_0$ )は、

$$c - c_0 = A(\beta, 0) \exp\{R(\beta)t\} \cos(\beta x) \\ R(\beta) = -MV_m(G_0'' + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} + 2K\beta^2)\beta^2 \quad (3.2)$$

と書き示される<sup>(1)</sup>。ここで  $R(\beta)$  は振幅拡大係数と呼ばれ、波数  $\beta$  に対して図示すると図3.2となる。最大振幅拡大係数  $R(\beta_m)$  を与える波数  $\beta_m$  は  $\partial R(\beta)/\partial \beta = 0$  より、

$$\beta_m = (1/2)[- (G_0'' + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle}) / K]^{1/2} \quad (3.3)$$

また、その時の  $R(\beta_m)$  は式(3.4)で与えられる。

$$R(\beta_m) = MV_m(G_0'' + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle})^2 / 8K \quad (3.4)$$

さらに、 $R(\beta)$  が正になるか負になるか、つまりその波の振幅が、時効によって、増幅・減衰するかの臨界波数  $\beta_c$  は式(3.2)より、 $G_0'' + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle} + 2K\beta^2 = 0$ 、すなわち、

$$\beta_c = [- (G_0'' + 2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle}) / 2K]^{1/2} \quad (3.5)$$

$G_0''$  は  $G_0$  の濃度  $c$  による2階微分を意味する。 $\beta_m$  と  $\beta_c$  の関係は  $\beta_m = \beta_c / \sqrt{2}$  である。

式(3.4)および図3.2が意味するところは次のようである。時効前( $t=0$ )に若干の濃度ゆらぎが過飽和固溶体中に存在すれば、これのフーリエ成分である各正弦波は各々の波数  $\beta$

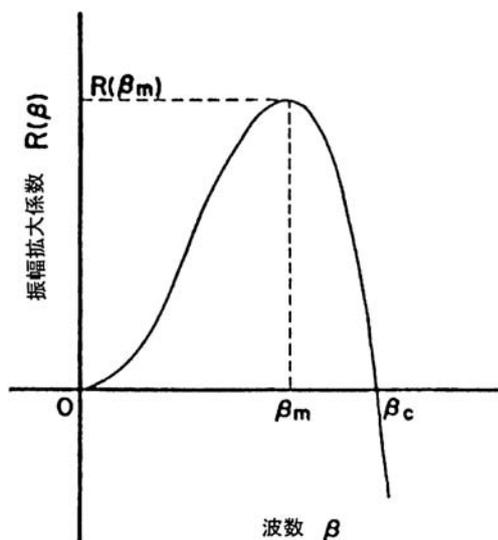


図3.2 スピノーダル分解における振幅拡大係数と波数の関係。

によって定まる  $R(\beta)$  を持っており、式(3.4)に従って振幅を増大または減衰する。式(3.4)の  $G_0''$  は変態を促進する化学的駆動項であるが、弾性歪エネルギー項  $2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle}$  および界面エネルギー項  $2K\beta^2$  は共に正で分解の阻止項である。このうち  $2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle}$  は一般に結晶方位依存性を持つ。したがって、弾性係数  $Y_{\langle hkl \rangle}$  の最も低い方向の波のうち、最大の振幅拡大係数  $R(\beta_m)$  を持つ波が時効時間の経過につれてその振幅を指数関数的に増大させ合金組織を支配するようになる。多くの合金では  $Y_{\langle 100 \rangle}$  が最低なので、 $\langle 100 \rangle$  方向に高低濃度域が周期的に並んだ、いわゆる  $\langle 100 \rangle$  変調構造組織になる。一方、 $\eta$  が小さくて  $2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle}$  の値が  $|G_0''|$  に比較して極めて小さいか、または  $2\eta^2 Y_{\langle hkl \rangle}$  は大きくとも  $Y_{\langle hkl \rangle}$  の方位依存性がほとんど無い等方弾性体の場合には、種々の方位の分解波がほぼ同程度の  $\beta_m$  と  $R(\beta)$  を持ち、これらの波が合成されて出来る分解組織には方向性がなく、いわゆる「まだら構造(mottled structure)になる。

このスピノーダル線形理論は、古典的核生成の世界に新しい観点を与えた点で画期的なものであった。しかしながら、線形理論であったためにスピノーダル臨界組成での相分解が記述できず、もともと連続である相分解機構をスピノーダル線を挟んで、核生成-成長機構とスピノーダル分解の2つの別の機構の如く認識されてきた。しかしこれは線形理論であったため、非線形理論を解くことにより、形成組織はかなり異なるものの、両者は一連の現象である事が認識されている。

### 3.3 非線形スピノーダル分解理論

Cahn による線形な取扱いは、分解初期の濃度変動の小さい時にしか適用できない。分解後期では省略された非線形項を考慮する必要がある。これに関する研究は Cahn 以後、Khachatryan<sup>(2)</sup>など多くの人たちによって、拡散方程式の非線形項を取り入れた計算が行われている。その際、多くの研究者が固溶体自由エネルギーとして正則溶体近似式を用いている。過飽和固溶体の自由エネルギー-濃度曲線は、合金の種類や温度によって種々な形状を有している。したがって、正則溶体近似では複雑な実際合金の自由エネルギーを表現できず実用性に欠ける。その為、ここでは様々な過去の固溶体エネルギー式を表現できるように高次式が用いられている。この手法は式(3.1)のC-H 拡散方程式をほとんど省略せずに取り扱っており、正確に相分解過程を表すことのできる手法の1つである。

固溶体のエネルギーを一般的に表現するために、式(3.6)のように溶質濃度  $c$  の高次式で自由エネルギー  $G$  を表わす<sup>(3)</sup>。

$$G = a_n c^n + a_{n-1} c^{n-1} + \dots + a_2 c^2 + a_1 c + a_0 \quad (3.6)$$

式(3.6)によって、どのような自由エネルギーの形状でもほぼ表現することができる。次に、相互拡散係数  $\bar{D}$  と自由エネルギー  $G$  との間には、式(3.7)の関係があることを利用して、両者の具体的関係を求める。

$$\bar{D} = M(\partial^2 G / \partial c^2) \quad (3.7)$$

その際、濃度  $c$  を合金の平均組成  $c_0$  からの組成変動量  $q$  で置き換えた方が都合が良いので、 $q = c - c_0$  とおく。式(3.6)および(3.7)より、 $\bar{D}$  は  $q$  の  $n$  次多項式(3.8)となる<sup>(3)</sup>。

$\bar{D}(x, t) = D_0 + D_1 q(x, t) + D_2 q^2(x, t) + \dots + D_n q^n(x, t)$  (3.8)  
 $D_i (i = 0, 1, \dots, n)$  は合金の平均組成  $c_0$  に依存する関数である。式(3.8)は、相互拡散係数  $\bar{D}$  のテーラー展開であり、 $\bar{D}$  が場所  $x$  と時間  $t$  における組成変動量  $q(x, t)$  の関数であることを示している。例として、ここでは組成0.5を中心に左右対象な  $n = 6$  の場合の各  $D_i$  の組成依存性を図3.3に示しておく。この場合のスピノーダル組成  $c_s$  は0.17および0.83, バイノーダル組成  $c_e$  は0.02と0.98で、 $D_0$  はスピノーダル領域で負、バイノーダル領域で正の値を持つ。次に濃度変動  $q$  をフーリエ級数で表現し、Cahnの示した非線形拡散方程式(3.1)と式(3.8)から、式(3.9)に示す非線形拡散方程式のフーリエ表現式が得られる。

$$\begin{aligned} \partial Q(h) / \partial t = & - (h\beta)^2 [ (D_0 + 2h^2 K\beta) Q(h) \\ & + (1/2) D_1 R(h) + (1/3) D_2 S(h) \\ & + (1/4) D_3 T(h) + (1/5) D_4 U(h) + \dots ] \end{aligned} \quad (3.9)$$

ここで  $Q(h)$  は波数スペクトル、 $R(h), S(h), \dots$  は  $Q(h)$  の1階、2階…のたたみ込み関数である。なお、上式の[ ]内の第1項は、Cahnの線形方程式と同等で、すでに存在する濃度フーリエ波が独立に成長、減衰する速度を示している。第2項以後が非線形部分でフーリエ波間の相互干渉による波の合成・消滅の速度を示している。スピノーダル組成 ( $c_s$

= 0.17) では、式(3.9)の[ ]内の第1項だけでは相分解は生じないが、 $D_1$  以下の非線形項によって相分解は進行する。更に、第1項が正のN-G組成領域でも、第1項は正であるにもかかわらず、非線形項の働きで相分解する。このことは合金の相分解を統一的に理解する上で重要な点である。式(3.9)を用いて、スピノーダル組成を挟んだ3組成の合金について相分解シミュレーションした結果を図3.4に示す。(b)は丁度スピノーダル組成  $c_s = 0.17$  の合金のもので、Cahnの線形理論では組成ピークは発生しない筈である。しかし、この計算では非線形項を考慮しているため、スピノーダル線上の臨界領域でも核生成過程を計算することができる。(a)はスピノーダル組成よりも外側のいわゆるN-G領域であるが、数は少ないが、濃度ピークが形成されている。実際合金の組織もそのようになっている(前号の図2.2参照)。相分解の駆動力は、線形成分と非線形成分とに分けることができ、それらの組成依存性は図3.5のように示すことができる。ここでは非線形成分として  $D_1$  項を代表として示してある。溶解度間隙(miscibility gap)の中央付近の合金では、駆動力は主に  $D_0$  項で与えられるため、相分解は線形方程式で十分記述できる。しかし、合金組成が減少すると、 $D_0$  項による駆動力が消滅するとともに、非線形  $D_1$  項による駆動力が増大してくる。したがって、相分解モードは図3.4(b)に示すようにスピノーダル線付近で両分解機構の重畳したものとなる。

なお、更に析出限界線に極めて近い過飽和度の低い低濃度域では、第4回の第8章で記述するように Gibbs-Boltzmann の自由エネルギーそのものに問題があり、これに基づく拡散方程式にも問題があると考えられる。

### 3.4 種々の材料におけるスピノーダル分解とその応用

**合金** スピノーダル分解により相分解する合金は、これまでにかなりの系で報告されて来ている。それらの中には、すでに実用材料に応用されたものもあるし、また、将来実用の期待されるものも存在する。以下にそれらのいくつかを紹介する。

Fe-Cr-Co 磁石合金は、スピノーダル分解を利用している典型的な合金である。分解によって合金中に均一に形成される FeCo-rich 相と Cr-rich 相とが磁場中時効により方向性をもって分布し、大きな保磁力(約600エルステド)が得られている。スピノーダル分解が磁場の影響を強く受けることを巧みに利用している点では、スピノーダル型磁石合金(アルニコ合金)と同じであるが、ねじ切り、打ち抜き、圧延等の加工性がより優れており実用化されている。その他、スピノーダル分解を利用している永久磁石には、Cu-Ni-Fe, Cu-Ni-Co, Fe-Ni-Al 合金等がある。Fe-Mo 2元合金はスピノーダル分解によって典型的な変調構造を形成して(前号第2章図2.2参照)、ピッカース硬度1100に達する高硬度が得られる。これらに Co, V を添加した Fe-Mo-Co-V 合金において抗張力 400 kg/mm<sup>2</sup> を越す高強度が得られる<sup>(4)</sup>。スピノーダル領域を元素添加によって制御することは、超高強度材料

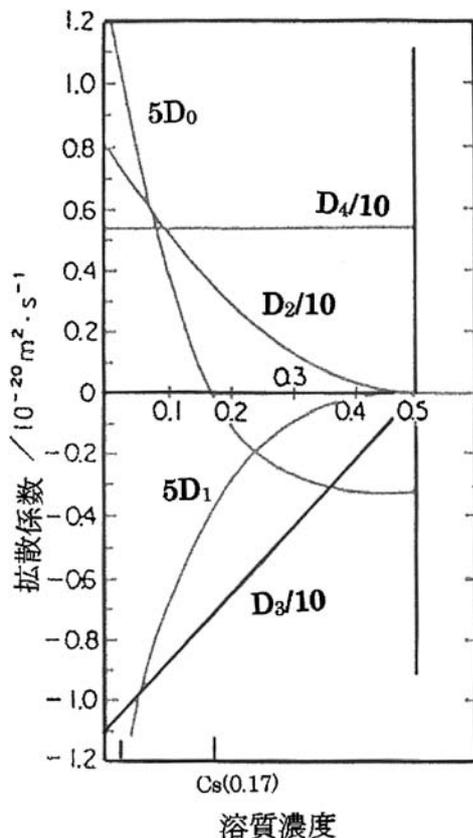


図3.3 拡散係数の組成依存性.

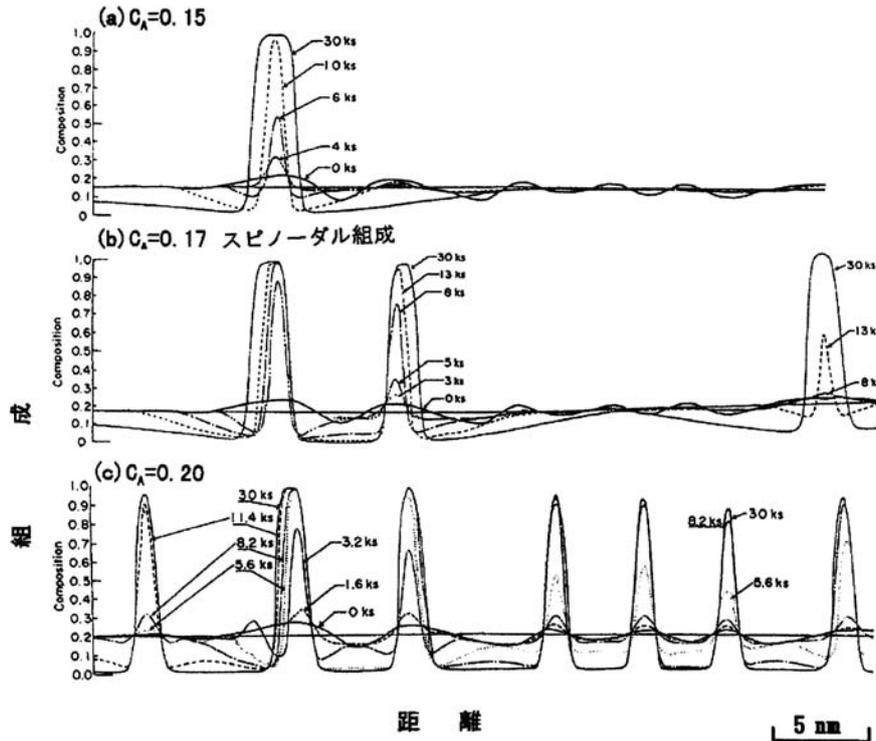


図3.4 非線形拡散方程式に基づく各組成の相分解シミュレーションスピノーダル組成： $c_s=0.17$ .

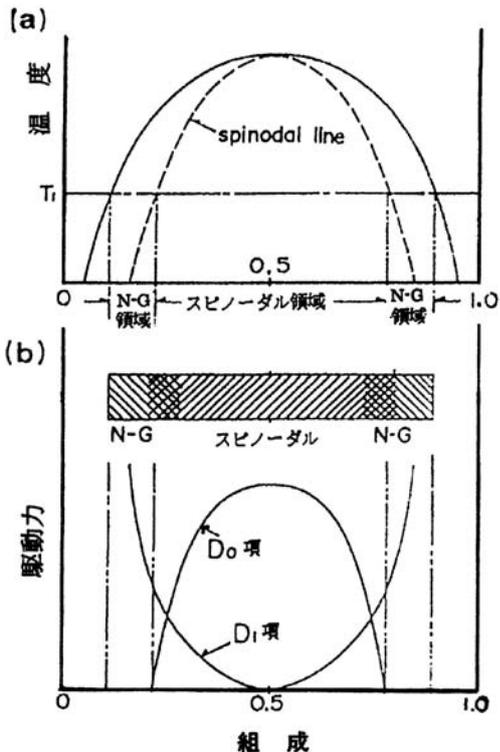


図3.5 相分解モードと駆動力の関係。

開発における1つの指針となり得るであろう。スピノーダル分解による高強度化を利用したものにはIC素子などのリードフレーム材として考えられているCu-Ni-Sn合金がある。ICの高集積化に伴い、リードフレームには高い熱伝導性、

表3.1 種々の合金における粗大化速度指数  $m$  値 ( $\lambda^m = kt$ )。

合金	$m$ 値 ( $\lambda = kt$ )
Cu-Ni-Fe	4~5
Au-60Pt	9.3
Au-40Pt	4.8
Fe-W-Co	6.6
Ni-Cu-Si	4~7

低電気抵抗と共に、強硬化が要求されつつあり、スピノーダル分解型Cu-9Ni-6Sn合金は、高強度形の有力な候補の1つとされ実用化に向けて研究されている。

多くの相分解組織の粗大化は、オストワルド成長により進行するとされているが、スピノーダル分解による変調構造の多くは、表3.1に示すように成長粗大化指数が  $m > 3$  で成長が遅く中には殆ど成長しない場合がある。この現象は粒子間弾性相互作用によるもので、実用的に興味深い。この現象の詳細は第3回の5章で解説する。

今までの話では、暗黙のうちに2相分離型の合金に限定されていた。しかしながら、スピノーダル分解は何も相分離型合金にのみ生じるものではない。Fe-Si規則合金は11at% Si付近で低磁歪を示すが、図3.6に示すように、規則相がB2規則相とD0<sub>3</sub>規則相とにスピノーダル分解によって2相分離する<sup>(5)</sup>。また高透磁率合金として有名なセンダスト(Fe-Si-Al)合金においても、規則相の相分離が生じておりスピノーダル分解との関係が興味深い。この他、ホイスラー

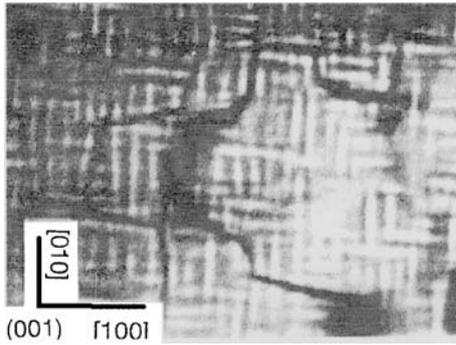


図3.6 Fe-Si-Al 合金の B2 + DO<sub>3</sub> 規則相分解.

合金 Cu<sub>2</sub>MnAl, Cu-Zn 合金, Fe-Al-Co 合金などにおいても, 規則相におけるスピノーダル分解の存在が明らかにされている.

**【半導体材料】** 光通信材料として知られる GaAsInP 四元合金には溶解度間隙 (miscibility gap) が存在するため, 素子作製過程で 2 相分離を起こす<sup>(6)</sup>. その結果, ツイード構造 (tweed structure) を形成し, 電子論的に予測される特性が損なわれる. これはスピノーダル分解が材料特性に対し負の効果を及ぼしている例である.

**【ガラス】** ガラスのスピノーダル分解については, 古くから SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O (乳白ガラス), SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (バイコールガラス), SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O など, 多くの系で研究されており, 分解により生じる微細構造の観察が先に述べた Cahn らによる理論的追究の契機になっている. また, この分解は実用上重要であり, 例えばバイコールガラスではスピノーダル分解を巧みに利用している. すなわち分解により SiO<sub>2</sub> ガラス相と Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラス相とに分け, 次に化学処理によって後者を溶解し, 最後に高温で焼結して無孔質の高ケイ酸ガラス, つまりバイコールが得られる. このような実用上の研究, 利用と同時に基礎的な研究が主に X 線小角散乱法によりかなり詳しくなされているが, ここでは省略する.

**【セラミックス】** セラミックスのスピノーダル分解についての研究は比較的少なく, 基礎的な研究がなされているにすぎない. しかし, 最近のセラミックスブームで注目されている部分安定化ジルコニア (PSZ) においてスピノーダル分解の有無が議論されている.

**【高分子材料】** 数種の高分子素材を人為的に組み合わせる有用な性質をねらった, いわゆるポリマーブレンドや高分子の共重合体などにおいてもスピノーダル分解による相分離が多くの系で知られている. これらの相分離組織の一例として, PS/PVME 系のスピノーダル分解が有るが, 合金などと異なり, 2 相間の間隔は数 μm とかなり大きく, また歪が小さいために等方性組織を呈している. 小角散乱実験などによる基礎的研究もかなりなされており, Cahn の線形理論との比較検討はもとより, 分解後期の組織成長がスケーリング則に基づいて解析されている.

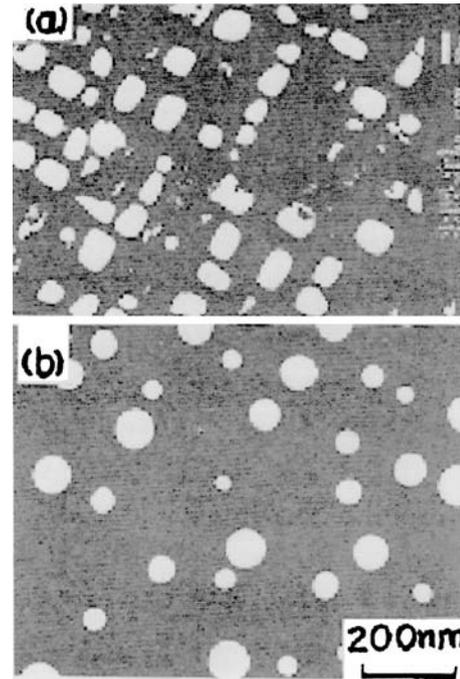


図4.1 格子ミスフィットの差による  $\gamma'$  の形状と配列変化.  $\eta$ : (a) 0.00563, (b) 0.00151.

## 4. 析出物の安定形状と配向

ゾーンあるいは析出物には, 球状, 立方体状, 板状などの形状と配向 (板状, 棒状粒子が地相のどの結晶方向になるか) が様々になっている. これらは合金の諸特性に大きな影響を与えるので, 組織を制御する上でこれらの原理を知ることはきわめて重要である. ここではこの問題について説明する.

図4.1は, Ni-基合金中の  $\gamma'$  (Ni<sub>3</sub>Al) 析出粒子であるが, 地相との格子面間隔の差 (格子ミスフィット) を変化させることにより, 同じ  $\gamma'$  粒子でも, 球状 (b) や立方体状 (a) の形状になることがわかる. また, 特定の方向に配向・配列している場合やランダムに分布している場合もある.

### 4.1 析出粒子の安定形状

#### 4.1.1 弾性歪エネルギーの形状依存性

地相とは異なる弾性係数をもつ析出物が, 地相 ( $\Omega$ ) 中に存在している不均質系 (Inhomogeneous System) の弾性歪エネルギーは次式で与えられる<sup>(7)(8)</sup>.

$$E_{\text{str}}(p) = (1/2) \int_{\Omega} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} dv \quad (4.1)$$

$\sigma_{ij}$  は応力,  $\varepsilon_{ij}$  は弾性歪,  $dv$  は小領域の体積である. 析出粒子の形状を回転楕円体 ( $p$ : 軸比) で近似すると, 上式は析出物の単位体積当たり, 次式のように簡単になる<sup>(9)(10)</sup>.

$$E_{\text{str}} = -(1/2) f(1-f) \sigma_{ij}^T e_{ij}^T V_m \quad (4.2)$$

$\sigma_{ij}^T$  は析出粒子の内部応力,  $e_{ij}^T$  はアイゲン (eigen) 歪で析出相と母相間の格子ミスフィットに相当し,  $e_{ij}^T = \varepsilon(c_2 - c_1) \delta_{ij}$ , ( $\varepsilon = (a_p - a_m) / a_m$ ) で記述される.  $\delta_{ij}$  はクロネッカーのデルタである. 内部応力  $\sigma_{ij}^T$  は次のように求められる. その不均質析出物が作り出している応力場と全く同じ応力場が, 地相

と弾性率の等しい仮想的な析出物(等価介在物)によって作り出されると想定すると次の関係が成立する.

$$\sigma_{ij}^I = C_{ijkl}(e_{kl}^e - e_{kl}^T) = C_{ijkl}^*(e_{kl}^e - e_{kl}^{*T}) \quad (4.3)$$

ここで  $C_{ijkl}$  および  $C_{ijkl}^*$  はそれぞれ地相と析出相の弾性定数,  $e_{kl}^e$  は拘束歪, すなわち弾性歪およびアイゲン歪(概念的には塑性歪の一種とみなすことが出来る)を含んだ全歪であり,  $e_{kl}^T$  はこの等式を成立させるような等価介在物のアイゲン歪で, これを等価変態歪と言う.  $e_{kl}^e$  と  $e_{ij}^T$  の間には, 式(4.4)の関係が導かれている.

$$e_{ij}^e = (1/4\pi)c_{mnlk}\bar{G}_{ijmn}e_{kl}^T \quad (4.4)$$

$\bar{G}_{ijmn}$  は歪分布に関するグリーン関数で, 回転楕円体の軸比  $p(c/a)$  の関数として具体的に与えられている<sup>(9)(10)</sup>. したがって, 式(4.3)と式(4.4)を連立方程式として解くと,  $e_{kl}^e$  と  $e_{kl}^T$  が求まり, それより  $\sigma_{ij}^I$  が求まる.  $e_{kl}^e$  は実験的に求められるので,  $E_{str}(p)$  はただちに計算できる.

図4.2は, Ni-Al 合金中の  $\gamma'$  相についての  $E_{str}(p)$  と軸比  $p$  の関係である. 横軸の右半分は棒状を示すが軸比が  $a/c$  で表されているので注意されたい. この結果から明らかのように,  $a/c=1$  すなわち球状で最大の弾性歪エネルギーを有し, 板あるいは棒状になると減少するが, 板が最も弾性エネルギーを減少させることがわかる. このような関係はこの合金だけでなく, 全ての場合に定性的に成立する.

#### 4.1.2 界面エネルギーの形状依存性

核が形成される初期段階では, ゴースや析出物の界面は緩やかな濃度分布を有しているが, この段階をすぎると濃度勾配は徐々にシャープになり, その合金系に特定の界面エネルギー  $\gamma_s$  を示すようになる. 析出粒子の形状を回転楕円体で近似すれば, 回転楕円体の界面エネルギー  $E_{suffr}$  は, サイズ  $r$  と軸比  $p(c/a)$  を用いて次式で示される.  $\gamma_s$  は比表面積当たりの界面エネルギーである.

$$E_{suffr} = S(P)\gamma_s, \quad S(p) = \gamma_s \pi r^2 p^{-(2/3)} [2 + F(p)] \quad (4.5)$$

$$P < 1; \quad F(P) = [2P^2 \sqrt{1-P^2}] \log\{[1 + \sqrt{1-P^2}]/P\}$$

$$P = 1; \quad F(P) = 2$$

$$P > 1; \quad F(P) = [2P^2] \sqrt{P^2-1} \tan^{-1} \sqrt{P^2-1}$$

ここで,  $S(p)$  は楕円体の表面積,  $r$  は回転楕円体と同体積の球形粒子の半径である.

#### 4.1.3 析出粒子の安定形状

これらの結果を用いて, 析出粒子の全エネルギー  $E_{str}(p) V + E_{suffr}(p)$  を Ni-Al 合金の  $\gamma'$  ( $Ni_3Al$ ) 相に対して計算すると図4.3のようになる. 図の曲線は  $P=1$  の球状粒子を基準として示され, 図中の数字は球状粒子の半径を示している. 粒径が小さい場合には, 界面エネルギーが支配的なので  $E_{str}(p) V + E_{suffr}(p)$  が最小になるのは球状であるが, 粒径が大きくなるにつれて棒状ないしは板状となり, 最終的に板状が安定となる. このような傾向は, 特定な結晶面の界面エネルギーが他の結晶面と極端に異なる場合を除き, 一般に多くの析出物に成立するものである. アイゲン歪の小さな析出物では, 大きな粒子径まで球状が安定であるのに対し, Al-Cu

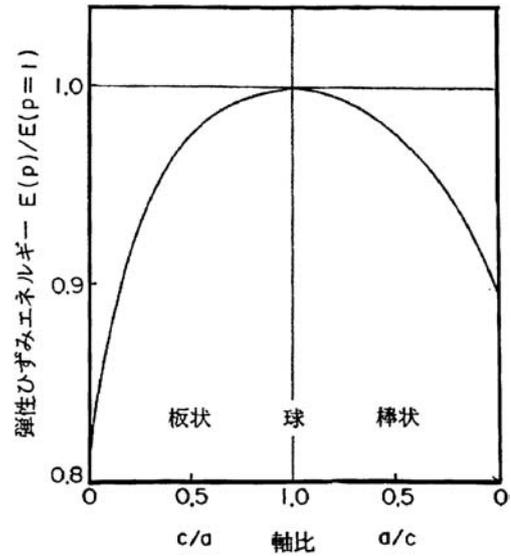


図4.2 析出物の形状による弾性歪エネルギーの変化.

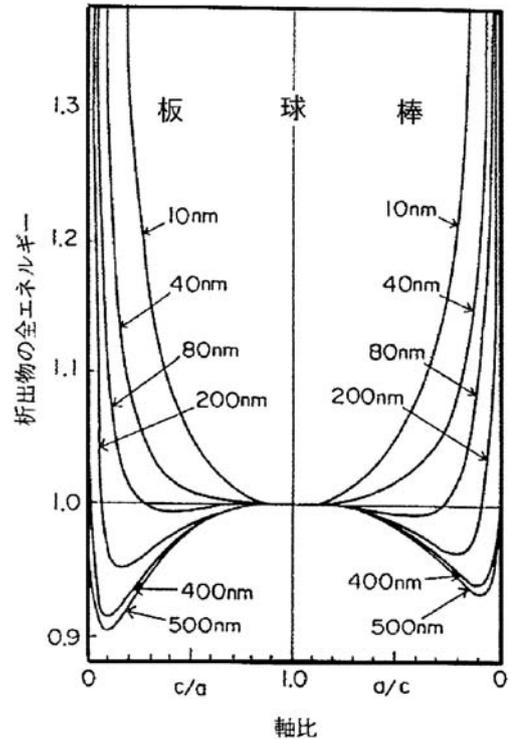


図4.3 Ni-Al 合金中の  $\gamma'$  粒子の形状と自由エネルギー変化.

や Fe-Mo 合金のようにアイゲン歪が非常に大きな系では, 時効初期の小さな析出粒子の段階ですでに板状が安定である.

#### 4.2 析出粒子の安定形状および非整合化の影響

析出物の形状で注意しなければならないのは, 地相と析出相の界面の非整合化である. 粒径の増大とともに整合界面は非整合化する. このことは次のことから容易にわかるであろう. すなわち, 地相とゾーンの間の格子面間隔は溶質濃

度の差によって、一般に若干異なるが、析出粒子径が小さく粒子中に含まれる原子面の数が少ない場合には、界面における原子面の対応すなわち整合を保つことができても、サイズが大きくなって原子面数が増加するとそのくい違いは積算されて、ついには対応が困難になり整合が破れる。このような場合には、一定数の原子面ごとに対応のつかない原子面が存在する。この状態は、そこに刃状転位が存在するのと同様であるから、これを界面転位(interfacial dislocation)と呼んでいる。界面転位が形成される条件は、整合状態での単位表面積当りの弾性歪エネルギーが界面転位のエネルギー( $\approx \mu b$ ,  $\mu$ : 剛性率,  $b$ : バーガーズベクトル)を凌駕することである。

析出粒子の界面エネルギーは、界面における地相との関係によって大きく異なる。一般的に、整合界面の界面エネルギーは、非整合界面のそれに比べて小さく、1/3~1/5倍程度である。また、規則化した整合析出粒子(たとえばNi-Ni<sub>3</sub>Al)は、整合界面の1/10程度の界面エネルギーである。表4.1に界面状態の異なるいくつかの界面エネルギー密度を示す。界面エネルギーは正のエネルギーで変態を抑止する作用があるから、析出物の形成初期は地相と整合状態であり、その後、非整合化するのが一般的である。鉄鋼中の炭化物、窒化物のような地相と最終的な結晶構造が異なるものでも、極く初期には鉄の格子中に炭素や窒素原子が集まった整合ゾーンである。酸化物でも同様で、内部酸化によってAg-Al合金中にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子が形成される場合も、最初の段階は整合であることが判明している。しかし、このような地相と異なる結晶構造を持つ析出粒子はすぐに非整合化して独自の結晶構造を持つようになる。地相と析出相の結晶構造が同じでも、Au-Ni合金のように、析出相の最終組成にまで到達しない相分解途中の段階で界面の整合が破れ非整合化するものもある。これは、Au-Ni合金の格子ミスマッチ $\eta$ が極めて大きく、相分解によって形成された2相の格子定数差が大きいため変態が完了しない途中段階で整合歪エネルギーが界面転位形成のエネルギーを凌駕するからである。しかし、このような現象は極端に $\eta$ が大きな合金系でのみ見られる稀な現象である。

粒子が非整合化すると界面の整合弾性歪は減少するので、

表4.1 界面状態の異なる種々の合金析出粒子の界面エネルギー密度。

合金名	界面状態	界面エネルギー密度(J/m <sup>2</sup> )
Cu-fccCo	整合	0.18
Ni-fccNi <sub>3</sub> Al	整合規則化	0.0142
Fe-FeAl	整合	0.2
Fe-FeAl	非整合	0.6
Ni-Zr	整合	0.200
Ni-Zr	非整合	1.20
Ni-Al-Ti	整合	0.1
Ni-Al-Ti	非整合	0.5

粒子形状や次節の4.3節で記述する粒子の配向、配列に及ぼす界面エネルギーの働きが増加する。その結果、粒子表面が凸凹の不規則形状になり、配向、配列も緩んでくる。

### 4.3 析出粒子の配向と配列

#### 4.3.1 析出粒子の配向

析出物が棒状や板状の場合には、特定の結晶方向に沿って析出する。析出物の配向を考える上に重要な点は、母相の弾性異方性である。一般に金属は弾性異方性を有しており、立方晶金属の $\langle hkl \rangle$ 方向の弾性率は近似的に次のように与えられる<sup>(11)</sup>。

$$Y_{\langle hkl \rangle} = \left( \frac{C_{11} + 2C_{12}}{2} \right) \left( 3 - \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11} + 2(2C_{44} - C_{11} + C_{12})(u^2v^2 + v^2w^2 + w^2u^2)} \right) \quad (4.6)$$

ここで $C_{11}$ ,  $C_{12}$  および  $C_{44}$  は弾性常数,  $u, v, w$  は $\langle hkl \rangle$ 方向の3軸に対する方向余弦である。この式から明らかなように、 $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$ が1より大か小かによって弾性率最低の方向が異なる。 $A$ を弾性異方性係数と呼ぶが、 $A > 1$ の場合には $Y_{\langle 100 \rangle}$ が最少で $Y_{\langle 111 \rangle}$ が最大となり、 $A < 1$ のときはその逆となる。Cr, Mo, Wを除く多くの立方晶金属においては、 $A > 1$ であり $\langle 100 \rangle$ 方向が弾性的にソフトである。したがって、析出物の最大歪が $\langle 100 \rangle$ 軸に平行になって応力増加を抑えるように析出物は配向する。回転楕円体の軸比が1である球の場合には、歪が等方的で $a$ 軸と $c$ 軸で歪は等しいが、板状になると $c$ 軸(長軸)方向の歪が $a$ 軸方向のそれより大となる。それゆえ、板面の法線方向が $\langle 100 \rangle$ 方向になるよう板状析出物は配向する。図4.4のNi-Mo合金の板状ゾーンが $\langle 100 \rangle$ 方向に垂直になっているのはこの理由による。

#### 4.3.2 析出粒子間の相対的配列

図4.1に示したように、析出粒子の分布がランダムな場合と特定の方向に配列する場合がある。これは粒子間の弾性相

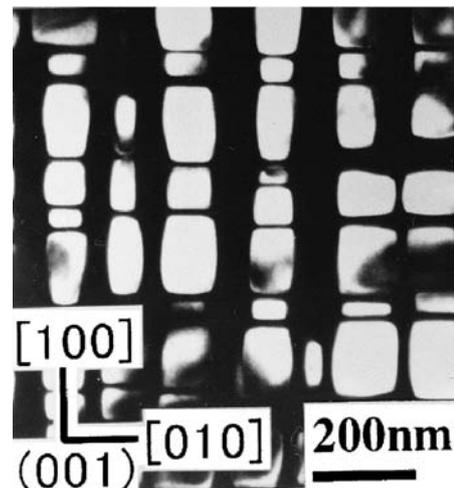


図4.4 Ni-Mo合金中の $\gamma'$ 粒子の電子顕微鏡暗視野像。



# カーボンナノファイバー強化アルミニウム基 複合材料の作製法と機械的性質

小川 文 男\*

## 1. はじめに

近年、ナノ材料であるカーボンナノファイバー(CNF)を強化材とする複合材料が注目を集めている。これらは従来の材料と比較して非常に高い強度、剛性、熱伝導率を有すため、複合材料の理想的な強化材であるといえる。アルミニウムをCNFで強化することで強度、破壊じん性に優れた複合材料の作製が可能になると考えられる。これらの複合材料は耐熱性、耐摩耗性に優れ、自動車のブレーキディスク、エンジンのシリンダーブロックなど輸送機の構造材料としての適用が期待されている<sup>(1)-(4)</sup>。しかしながら、優れた複合材料を作製して有効に活用するためには製造方法を確立するとともに、強化機構を解明するなど複数の課題を解決する必要がある。

まず、強化材であるCNFと熔融アルミニウムとの濡れは非常に悪く、 castingにより複合材料を作製する際、強化材間に空隙が残留する<sup>(3)</sup>。さらに、作製された複合材料は強化材/アルミニウムマトリクス界面における強度に乏しいために機械的性質に劣る傾向がある。粉末冶金法で複合材料を作製する際にも、重量の違いが原因となり、CNFとアルミニウムマトリクスの分離が起こる<sup>(4)</sup>。強化材表面にニッケル、銅などの金属をコーティングすることによって濡れ、界面強度を改善できる可能性があるが、アルミニウムマトリクスとの反応により脆性な金属間化合物が形成されるために機械的性質が低下することがあることが報告されている。解決策の一つとしてマトリクスであるアルミニウムを強化材表面にコーティングすることで複合材料作製が容易になり、作製した複合材料の性能が向上すると期待できる。ただし、物理蒸着法

(PVD法)、めっき法ではナノ材料に均一なコーティング膜を形成することは困難であることから、化学気相成長法(CVD)法の適用が好ましい。しかし、CVD法は手順が複雑かつ比較的高コストである点が問題となっている。したがって、低コストかつ簡便な手法でCNF表面にアルミニウムをコーティングする手法、コーティングされたCNFを強化材とする複合材料の作製法の確立が必要となる。

さらに、第2の課題としてこれらの複合材料では強化材の寸法が非常に小さいために、従来のアルミニウム基複合材料と強化機構が異なると考えられる。複合材料の性能は特に、複合材料中の強化材の配向、アルミニウムマトリクスの結晶組織といった微視組織に強く支配されており、優れた複合材料を作製するためには微視組織と性能の関係を明確にする必要がある。しかしながら、これらはいまだ完全に明らかとされているとは言い難い。

本稿は比較的、繊維径の大きいCNFを強化材とする複合材料について上記の課題を解決することを目指して作製法と機械的性質に関して研究を行った結果を紹介する。具体的には簡便かつ低コストな *In-Situ* CVD法によってCNF表面へアルミニウムをコーティングする方法<sup>(5)</sup>、コーティングCNFを用いた複合材料の作製法の検討を行った。さらに、粉末缶押出によって複合材料を作製して機械的性質を評価するとともに、微視組織を観察して強化機構<sup>(6)</sup>について研究した結果を報告する。

## 2. *In-Situ* CVD法によるアルミニウムコーティング

*In-Situ* CVD法は金属粉末とハロゲン化物を金属の融点以下の温度で同時加熱し、ハロゲン化金属ガスを発生させて

\* 早稲田大学各務記念材料技術研究所支援研究員(〒169-0051 東京都新宿区西早稲田2-8-26)  
Fabrication Process and Mechanical Properties of Carbon Nanofiber Reinforced Aluminum Matrix Composites; Fumio Ogawa (Kagami Memorial Institute for Materials Science and Technology, Waseda University, Tokyo)  
Keywords; carbon nanofibers, aluminum, reinforcement coating, microstructure, reinforcing mechanism  
2014年6月23日受理[doi:10.2320/materia.53.427]

金属の蒸着源として用いる手法である<sup>(7)</sup>。著者らは直径 3  $\mu\text{m}$  のアルミニウム粉末を CNF (昭和電工 VGCF; 平均直径 150 nm, 平均長さ 15  $\mu\text{m}$ ), ヨウ素粉末とともに石英管に真空封入したのち, 電気炉で加熱するという最も簡便かつ低コストな方法により CNF 表面にアルミニウムをコーティングできないか検討を行った<sup>(5)</sup>。図 1 には未処理 CNF およびコーティング処理 CNF の TEM 像を示す。ただし, コーティング処理 CNF はアルミニウム粉末, CNF, ヨウ素粉末のモル比率 10 : 10 : 1 という条件において材料を真空封入し, 500°C にて 48 時間熱処理して得られたものである。

図 1(a) においては CNF 内部の層が観察されるとともに, CNF を透過して観察用グリッドのカーボン支持膜が観察される。一方, コーティング処理 CNF においては矢印で示すようにコーティング層が形成されており (図 1(b)), 厚さを測定したところ 0 から 230 nm の範囲であった。また, コーティング層によって電子線が吸収されるために, 内部の層構造は明確には観察されなかった。さらに CNF によってはその下のカーボン支持膜が観察されないものが存在した。図 2 (a) に HAADF 法による Z-コントラスト像および図 2 (b) に Z-コントラスト像中の目印におけるエネルギー分散 X 線分析 (EDX 分析) 結果を示す。

図 2 における Z-コントラスト像, EDX 分析の結果において表面からアルミニウムが検出されること, X 線光電子分光 (XPS) においてアルミニウムのピークが検出されること<sup>(5)</sup> から, コーティング層はアルミニウムであると判断した。図 3 に明視野像および炭素, アルミニウム, 酸素のマッピング結果を示す。

これらの結果から, CNF 表面にはアルミニウムコーティ

ング層が形成されており, アルミニウムの分布は明視野像とほぼ一致することが明らかとなった。

また, 本稿では詳細は省略するが, 界面の詳細なる観察を行ってコーティング層の形成メカニズムを検討した結果, 以下の事柄を明らかとした<sup>(5)</sup>。(1) CNF の表面はアモルファスカーボン, 層構造の乱れた箇所を含む, 位置により異なる構造となっている。(2) コーティング処理により, アモルファスカーボンおよび CNF の層構造のうち表面の数層が蒸着源であるヨウ化アルミニウムガスと反応して消費される。(3) CNF とアルミニウムコーティング層の間にはアルミニウムオキシカーバイド ( $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ ) と推察される中間層が形成され, その上にアルミニウムコーティング層が析出する。(4) 位置により中間層の厚さは異なる。これは表面の層構造の違いによるものと推察される。

今後の課題としてはより多くの量の CNF に, より清浄なコーティング処理を行う, また CNF にアルミニウムの化合物 (例えば酸化物, 窒化物) を析出させるための *In-Situ* CVD 炉を作製すること, コーティング/CNF 界面の電子状態を明らかにすることが挙げられる。

### 3. コーティング CNF を用いた複合材料の作製と機械的性質の評価

前章で述べたアルミニウムコーティング処理を行った CNF を強化材とする複合材料を作製してコーティング処理を行った効果について検討した。ただし, 複合材料は CNF とアルミニウム粉末 (直径 3  $\mu\text{m}$ ) をボールミルにてアルゴン

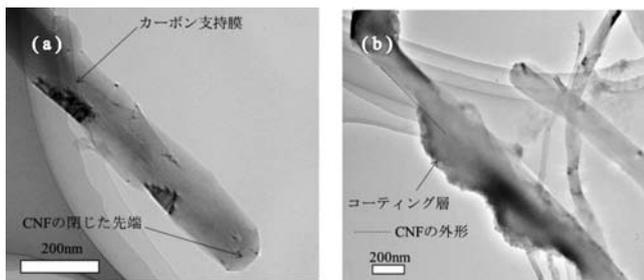


図 1 TEM 像。(a) 未処理 CNF。(b) コーティング処理 CNF。

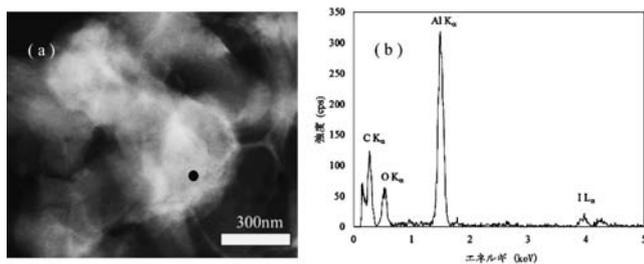


図 2 (a) コーティング処理 CNF の HAADF Z-コントラスト像。(b) EDX 分析結果。

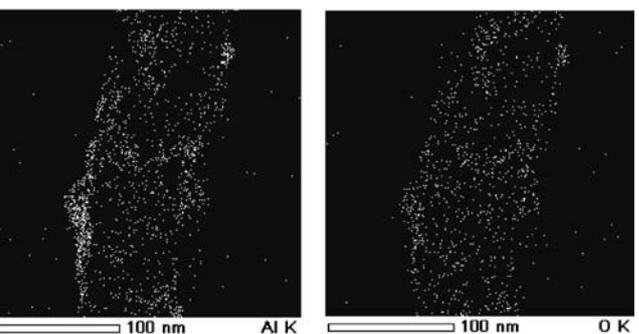
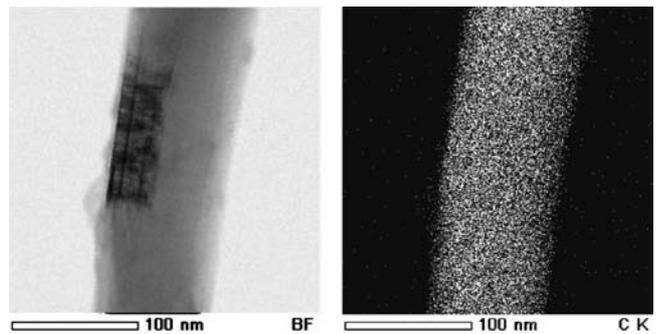


図 3 コーティング処理 CNF の明視野像および元素マッピング。

雰囲気中で 200 rpm, 3 時間混合したのちに, 放電プラズマ焼結 (SPS) 装置を用い, 真空雰囲気中で焼結して作製した. ただし, 焼結条件は 580°C, 1 時間とし, 加圧力は 50 MPa とした. 図 4 に複合材料のマイクロビッカース硬さおよび密度の測定結果を示す.

未処理 CNF を強化材とする複合材料 (試料 A と称する) と比較して, コーティング処理を行った CNF を強化材とする複合材料 (試料 B と称する) は硬さが全体的に高く, 10 mass% においても低下せず, 向上していることが明らかとなった. また, 密度を比較した結果, 4 mass% では近い値であるのに対し, 10 mass% においては未処理 CNF を強化材とした複合材料の密度は大幅に低下している. 図 5 は CNF 含有率 10 mass% の複合材料の表面を腐食する前と後の走査電子顕微鏡 (SEM) 像である. ただし, 腐食液としては硝酸水溶液を用いた. まず, 腐食前の SEM 像について述べる. 試料 A においては矢印で示したように CNF が塊となり, 分布が偏っている箇所が多く見られた (図 5(a)). 一

方, 試料 B では偏っている箇所はほとんど見られず, 一様に近くなっている (図 5(b)). このようにコーティング処理により CNF の分散, 分布が改善される可能性が示唆される. 次に, 腐食後の表面性状について述べる. 試料 A においては表面に割れが多く観察されるとともに, 黒い一点鎖線で囲まれたように粒子状のアルミニウムの塊が多く観察される (図 5(c)). CNF の分散が十分でなく, 凝集した CNF によってアルミニウムマトリクスの焼結が妨げられたために割れが発生したと考えられる. 一方, 試料 B では割れはほとんど観察されず, 黒い破線で囲まれたように CNF が偏って存在している箇所においても空隙はほとんど観察されない (図 5(d)). 以上より, CNF 表面にアルミニウムをコーティングしておくことにより, CNF の分散, 複合材料の緻密度が改善され, 硬さも向上することを明らかにした.

本稿では省略するが, アルミニウムコーティング CNF を強化材とするプリフォームを作製して鋳造法の一つである無加圧溶浸法による複合材料の作製について検討を行った. その結果, コーティング処理を行うことで溶融アルミニウムのプリフォーム内部への溶浸が改善されることを明らかにした.

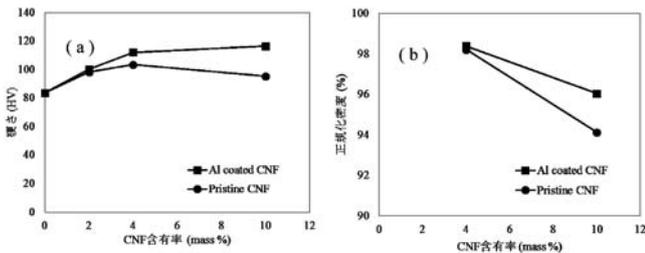


図 4 複合材料の特性. (a) マイクロビッカース硬さ. (b) 密度.

#### 4. CNF 強化アルミニウム基複合材料における強化機構

1 章で述べた, 第 2 の課題である複合材料の強化機構について概説する. 粉末缶押出により複合材料を作製して強化機構を検討した<sup>(6)</sup>. まず, ボールミルによりアルミニウム粉末と CNF の混合を行った. 次に, 混合粉末を A1050 容器に真空封入し, 粉末缶押出によって複合材料を作製した. 表 1 に

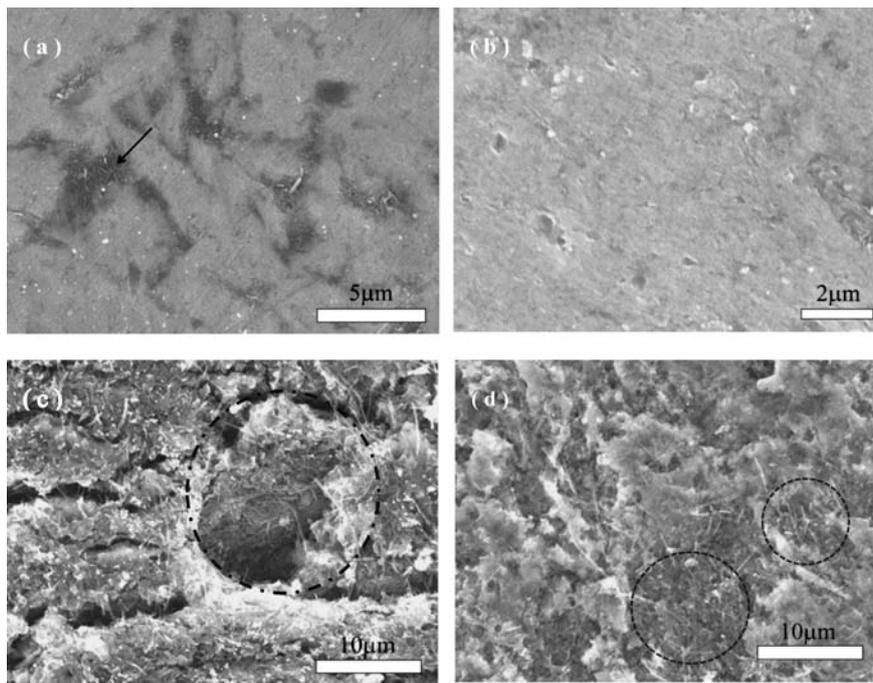


図 5 CNF 含有率 10 mass% の複合材料の SEM 像. (a) 試料 A 腐食前. (b) 試料 B 腐食前. (c) 試料 A 腐食後. (d) 試料 B 腐食後.

示すように押出温度、速度、押出比などを変化させて材料を作製し、硬さ、引張強度を測定して作製条件による違いを検討した。

図6に複合材料のマイクロビッカース硬さの測定結果および引張強度、破断ひずみのまとめを示す。

条件1で作製された複合材料は強度に優れる一方、最も硬さおよび破断ひずみが低い結果となった。これは加工温度が最も低いために結晶組織が粗大化していない一方で、原料として用いた粉末同士の接合が不十分であり、材料内に欠陥が多く存在するためである。一方、条件2では材料内の欠陥が低減されており、硬さ、強度が最も高い結果となった。さらにCNF含有率0.5 vol%, 1.0 vol%では約18.5%, 13.5%と、同様の方法で作製されたアルミニウムを遥かに凌駕する破断ひずみが得られた。条件3においては条件2と比較して強度が低下する一方、破断ひずみはCNF含有率が高い場合においても高い値を示していた。また、破面はディンプルに富んだ延性的なものとなっていた<sup>(6)</sup>。これは加熱温度が高く、加熱時間が長いために、結晶組織が粗大化した一方、材料内の欠陥が低減されたためであると考えられる。

次に、CNF配向などの微視組織の定量化を行って、材料性能との関係を検討した。押出方向に対するCNFの配向を測定して、複合材料の強度予測理論であるFukuda-Chouモデルにおける配向係数 $C_0$ を算出した。その結果、条件3, 2, 1の順で $C_0$ は高い値となり、条件3においてCNFの配向が最も揃っているという結果となった。実験結果を強度予測理論と比較することで強化機構について考察した。ただし、強度予測理論としてはCNFによる応力分担のみを考慮したFukuda-ChouモデルにアルミニウムとCNFの熱膨張係数差によりアルミニウムマトリクス中に残留した転位による強度増分、Orowan機構による強度増分を考慮した以下の式を用いた。ここで、 $V_f$ はCNFの体積含有率、 $\sigma_f$ はCNFの強

表1 押出条件.

No.	押出温度 (°C)	押出比 R	ラム速度 (mm/min)	加熱時間 (h)
1	500	16	2	0.5
2	550	9	20	0.5
3	550	16	20	1.5

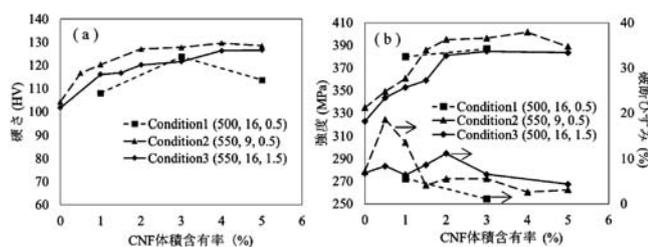


図6 複合材料の機械的性質。(a) マイクロビッカース硬さ。(b) 引張強度、破断ひずみ。

度、 $l$ ,  $l_c$ はCNFの長さ、臨界長さ、 $\mu$ はアルミニウムのせん断ヤング率、 $\rho$ はアルミニウムとCNFの熱膨張係数差によりマトリクスに導入される転位の密度である。また、 $\alpha$ は係数(1.25)、 $b$ はアルミニウムのバーガースペクトルの大きさ(0.283 nm)、 $L_p$ は強化材間の距離、 $M$ はTaylor因子であり、本研究では3を用いた。ただし、詳細は文献(6)を参照頂きたい。

$$\sigma_{\text{Load\_orientation}} + \Delta\sigma_{\text{Thermal}} + \Delta\sigma_{\text{Orowan}} = V_f \sigma_f F \left( \frac{l_c}{l} \right) + (1 - V_f) \sigma_m + \alpha \mu \rho^{\frac{1}{2}} b + \frac{0.8 \mu b M}{L_p} \quad (1)$$

図7に条件2, 3で作製した複合材料の降伏応力と式(1)により算出した理論値を比較したものを示す。ただし、縦軸には複合材料の降伏応力を同条件で作製したアルミニウムの降伏応力で正規化したものを示してある。

アルミニウムの降伏応力は条件2において247 MPa、条件3で229 MPaと、条件3の方が低い値を示している。一方、CNFを添加することによる強化効率は条件3の方が高い値を示しており、これは条件2と比較して材料内の欠陥が低減されていること、CNFの配向がより揃っていることによると考えられる。条件3において実験結果と理論値は複合材料内の欠陥が少なく、緻密である3 vol%まで良い一致を示しており、CNFによる応力分担に加えて金属組織による寄与を考慮した強度予測によって実験結果を精度良く説明することができた。以上の考察から、機械的性質に優れた複合材料を作製するためには、材料内の欠陥の低減とともに、アルミニウム結晶粒の微細化、塑性加工によるCNFの配向およびアルミニウム結晶組織の制御が有効であるという複合材料の作製指針を得た。

次に、複合材料中のアルミニウム結晶を観察して強化機構に関するさらなる考察を行った。図8に条件2で作製した、CNF含有率0.5 vol%の複合材料の電解放出型走査電子顕微鏡像(FESEM像)を示す。図中の白い矢印は押出方向を示している。また、黒い矢印はCNFを示している。図8(b)においては黒い破線の矢印で示したようにCNFの近傍ほど結晶粒径が小さく、押出後の冷却の過程で再結晶が生じたことを示している。CNFが再結晶核の生成を促進している、あるいは再結晶粒の成長を抑制している可能性があり、この点についてはさらなる検討を行っていきたいと考えている。さら

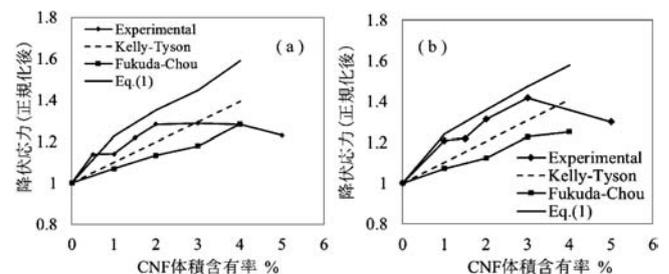


図7 降伏応力と理論値の比較。(a) 条件2(550°C, R9, 20 mm/min, 0.5 h)。(b) 条件3(550°C, R16, 20 mm/min, 1.5 h)。

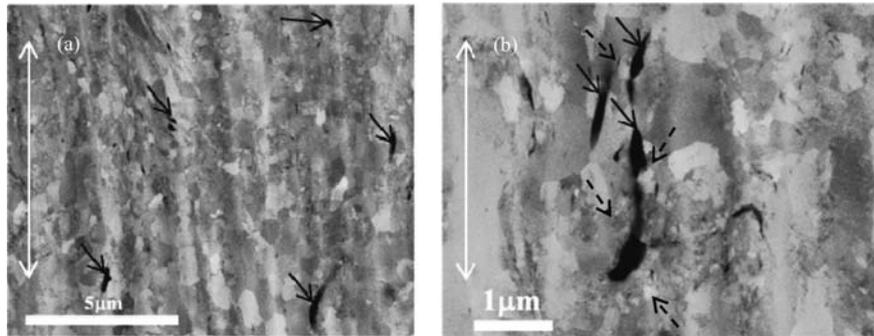


図8 条件2で作製した複合材料(0.5 vol%)のFESEM像。(a)低倍。(b)高倍。

に、将来的にはナノインデンテーションなどによりマトリクス金属の微視的な機械的性質を評価するとともに、それらを考慮した強度予測モデルの構築を行い、強化機構をより明らかにすることを目指している。

### 5. おわりに

本稿では、著者らが行ってきたCNF強化アルミニウム基複合材料の研究の中から、*In-Situ* CVD法によるCNF表面へのアルミニウムコーティング、コーティングCNFを用いた複合材料の作製、そして複合材料における強化機構について概説した。本稿で紹介した研究を遂行するにあたり、早稲田大学各務記念材料技術研究所 増田千利教授に懇切なる御指導、御鞭撻を頂きました。さらに、本稿を執筆する機会を頂きました早稲田大学理工学術院 鈴木進補教授に深く御礼申し上げます。

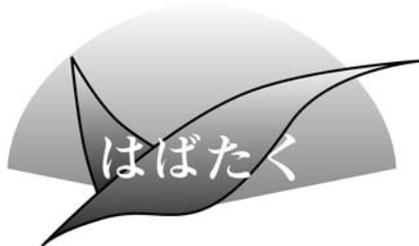
### 文 献

- (1) K. C. Chang, Z. F. Xu, K. Matsugi and G. Sasaki: Mater. Trans., **50**(2009), 1510–1518.
- (2) H. Kwon, D. H. Park, J. F. Silvain and A. Kawasaki: Compos. Sci. Technol., **70**(2010), 546–550.
- (3) H. Uozumi, K. Kobayashi, C. Masuda and M. Yoshida: Adv. Mat. Res., **15–17**(2007), 209–214.
- (4) A. M. K. Esawi, K. Morsi, A. Sayed, M. Taher and S. Lanka: Compos. Sci. Technol., **70**(2010), 2237–2241.
- (5) 小川文男, 平川起也, 増田千利: 材料, **61**(2012), 454–461.
- (6) 小川文男, 増田千利: 軽金属, **63**(2013), 350–357.
- (7) C. Christoglou, N. Voudouris, G. N. Angelopoulos, M. Pant and W. Dahl: Surf. Coat. Technol., **84**(2003), 149–155.



小川文男

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 2011年3月 早稲田大学大学院理工学研究科博士後期課程満期退学  
 2014年4月 早稲田大学各務記念材料技術研究所支援研究員  
 2014年6月 博士(工学)  
 専門分野: 複合材料工学, 金属基複合材料, ナノ材料  
 ©ナノ材料を強化材とするアルミニウム基複合材料の作製と機械的性質に関する研究に従事。  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



## 鉄鋼材料研究との出会いと今後

新日鐵住金㈱技術開発本部 先端技術研究所  
解析科学研究部  
菊月まゆ子

### 1. はじめに

私は、2012年度から新日鐵住金㈱技術開発本部 先端技術研究所 解析科学研究部に所属し、鉄鋼材料の研究開発に携わっております。この度、歴史ある学会誌にて執筆する機会を頂き、誠に光榮に思うと同時に、関係者の皆様に深くお礼を申し上げます。鉄鋼研究に携わりまだ経験の浅い私ではございますが、少しでも後輩の皆様の参考になればと思い、鉄鋼材料研究に出会うまでと、今後の抱負について書かせて頂こうと思っております。

### 2. 鉄鋼研究に携わるまで

私は高校時代、科学が得意だったわけではありません。しかし、工業的に広い分野で利用され、目に見て身近に感じられるバルク材料についてもっと知りたいと思い、茨城大学の工学部マテリアル工学科に進学することを決めました。偶然ですが、当時のマテリアル工学科には友田教授、榎本教授をはじめ鉄鋼を研究する先生方が多くいらっしゃいました。材料学の授業でも、自然と鉄鋼の話聞く機会が多かったと思います。授業の中で、原子の配列のずれから生じる転位が材料の変形に寄与することを知り、小さな領域の現象と大きな領域のスケールの違いに驚きました。また、茨城大学の工学部は日立市に所在し、毎年6月に「こうがく祭」を催します。マテリアル工学科では、有志の研究室によりたたら製鉄の実演を行っていました。高さ80 cmほどのレンガ造りの炉で砂鉄を溶かし、不純物の少ない「玉鋼(たまはがね)」を作ります。初めてたたら製鉄を見た私は、そのダイナミックな方法に驚きました。振り返ると、鉄に興味を持ち始めたきっかけはたたら製鉄の見学かもしれません。

研究室配属では、状態図を見ながら材料設計をしてみたいという気持ちから、鈴木研究室を希望致しました。4年生の時に、私はレーザー照射熱を用いてアルミニウムとチタンの粉末を鉄基板に溶着した時の拡散現象を調べるテーマを担当しました。Al<sub>3</sub>Ti 金属間化合物を鉄基板に低融点で溶着するためアルミニウムとチタンの組成比を変え、YAG レーザーによる金属板加工機を用いて溶着する実験を行いました。

### 3. 博士前期課程の研究を振り返って

本格的に鉄鋼の研究に携わるようになったのは、同大学の物質工学専攻博士前期課程へ進学した後でした。再び研究テーマの選択の機会を頂き、異なる現象について学びたいと考えました。当時の鈴木研究室は、主に材料強度学の観点から、加工後の鉄鋼・軽金属の力学特性のメカニズムを研究するテーマが多くありました。その中で、変形後の鋼材に熱処理を加えることで、その後の硬度特性が変化するひずみ時効硬化現象に興味を持ちました。多結晶材料において、変形に伴い結晶粒の内部を転位がすべり、転位同士が衝突し、からまることで材料が硬化する、という考え方があります。ひずみ時効硬化現象は、熱処理中の転位と侵入型元素との相互作用により、その後の硬化特性が変化する現象と説明されています。私は授業で学んだ驚きを思い出し、数 nm ほどのミクロな領域の現象が試料全体のマクロな材料特性に影響を及ぼすことに興味を持ちました。こうして、転位の挙動や加工硬化についてもっと知りたいという気持ちから、私は「低炭素鋼の結晶方位異方性が及ぼすひずみ時効硬化現象への影響」について研究することを希望しました。

研究を開始し、加工硬化を評価する難しさを知りました。変形能の異なる結晶方位群の加工硬化の増加量を評価するため、グループでは中性子回折と電子顕微鏡による後方電子散乱回折を試みました。幸運にも、茨城大学は茨城県東海村にある日本原子力研究開発機構の大型量子線研究施設である J-PARC に近く、中性子ビームラインの利用には便利でした。グループの同僚が中性子回折実験を担当し、私は後方電子散乱回折実験を担当しました。前者では、1 cm<sup>3</sup> の測定領域におけるバルク平均的な原子配列のひずみを中性子の回折ピークから見積もります。後者では、試料表面に照射した電子線の非弾性散乱を利用し、結晶方位および粒内の方位のずれを局所的に測定できます。結晶粒の方位差から定性的に加工硬化の増加を評価することを試みました。間接的な評価であるため、測定したデータの解釈に時間を費やしました。論文調査、学会への参加を通してそれぞれの解析法の幾つかの解釈を洗い出し、グループでの議論と解析を繰り返しました。この研究を通し、一つの現象を複数の方法により解析する大切さを学びました。また、グループで解釈をまとめていく過程は楽しい思い出でした。わいわいとした研究室の雰囲気と議論する機会を多く与えてくださった鈴木教授および研究室のメンバーにとっても感謝しております。

### 4. おわりに

現在は、鉄鋼メーカーの研究所に在籍し解析技術の開発に携わっております。大学の研究室と比べ、一人で担当する幅が広がった業務の中で以下のことを目標にしております。①日々進化する専門技術および類似の技術の解釈について正確に理解すること。②他の分野の研究者と連携するため、高いコミュニケーション能力を持つこと。③専門分野以外にも幅広い分野の知識を身につけること。未熟で実験の失敗も多い私ですが、上記三点を目標に今後も研究開発に邁進していきたいと存じます。

(2014年6月20日受理) [doi:10.2320/materia.53.432]

(連絡先: 〒293-8511 富津市新富20-1)

# 本 会 記 事

会 告	平成26年度第1回臨時社員総会開催案内	433
	2014年秋期講演大会・懇親会参加のご案内	433
	2014年秋期講演大会概要集 DVDのご購入について	433
	2014年秋期講演大会アンケートのお願い	433
	2014年秋期講演大会会期中の託児室設置のお知らせ	434
	JIM&ISIJ 第4回女性会員のつどい	434
	第38回技術開発賞募集	434
	第65回金属組織写真賞作品募集	434
	2015年春期講演大会外国人特別講演および招待講演募集	434
	会費自動振替制度のご案内	435
	分科会シンポジウム	435
	金属学会セミナー	435
	研究集会	435
支部行事	次号予告	436 442
掲示板	材料系学協会情報コーナー	437 442
新入会員	行事カレンダー	440 443
会誌・欧文誌	9号目次	441

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/>

・会告原稿の締切は毎月1日で、翌月号掲載となります。

- ・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 (ホームページもご参照下さい)

### 平成26年度第1回臨時社員総会開催案内

平成26年度第1回臨時社員総会を、下記のように開催いたします。  
 社員総会の構成員は法人法上の社員である「代議員」となります。

会長 新光源雄

日 時 2014年10月9日(木) 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  
 ☎ 03-3292-5936)  
 議 案 1. 報告事項 本会の最近の公益法人運営状況の件  
 2. 協議事項 名誉員推薦の件

### 2014年秋期(第155回)講演大会および懇親会参加のご案内

予約申込は8月25日(月)で締切りました。当日お申込下さい。

会 期 2014年9月24日(水)～26日(金)  
 場 所 名古屋大学東山キャンパス(名古屋市千種区)  
 懇親会 2014年9月24日(水)  
 場 所 ANAクラウンプラザホテルグランコート名古屋

◆大会参加費(講演概要集 DVD 代含む) ※年会費とは異なります。

会 員 資 格	当日申込(懇親会会場受付) (大会会場受付・現金払いのみ)
正員・前維持員会社社員・ 鉄鋼協会会員	10,000円
学生会員	6,500円
非会員 一般	20,000円
非会員 学生(大学院生含む)	15,000円

◆懇親会費(消費税込み)

	当日申込(懇親会会場受付) (大会会場受付・現金払いのみ)
一般	10,000円
同伴者(ご夫人またはご主人)	5,000円

### 2014年秋期講演大会概要集 DVDのご購入について

講演概要集は DVD での発行になり、大会参加を予約申込された方には、参加証と概要集 DVD を事前にお送りいたします。

- (1) 講演概要集 DVD の発行日: 2014年9月10日(水)
- (2) 講演概要集 DVD の正式名称:  
第155回日本金属学会講演大会概要集 DVD

#### ◆講演概要集 DVDのみ購入する場合

(※講演発表・聴講するためには、大会参加申込が必要です。)

件名を「2014年秋期講演大会講演概要集 DVD 購入申込」とし、①申込者氏名②会員資格(会員番号も併記)③申込数④住所をご記入の上、E-mail: [ordering@jim.or.jp](mailto:ordering@jim.or.jp) 宛にお申込み下さい。

9月10日の発行後、請求書を添えて送付いたします。

会員価: 本体3,810円+税 定価: 本体10,000円+税 送料: 360円

問合先 E-mail: [ordering@jim.or.jp](mailto:ordering@jim.or.jp)

### 2014年秋期講演大会セッション改編に関するアンケートのご協力のお願い

(公社)日本金属学会では講演大会の活性化と充実を図るため、2014年秋期講演大会からセッション改編を実施いたしました。今大会では材料と社会セッション4、学理・現象・プロセッシング別セッション35、材料別セッション38、計77セッションを試行的に設け講演募集を行ないました。今後は講演者、大会参加者および会員各位のご意見・ご提案とセッション別の講演申し込み状況を反映させて、セッションの統廃合および新設を柔軟に実施し、基礎研究と応用研究のバランスに配慮した魅力ある講演大会を目指します。

つきましては、セッション改編に関するアンケートへの積極的なご協力をどうぞよろしくお願いいたします。

#### ■アンケート記入 Web :

[https://service.dynacom.jp/form/g/jim/f\\_1/index.php](https://service.dynacom.jp/form/g/jim/f_1/index.php)

■アンケート実施期間: 2014年8月1日(金)～9月30日(火)

## 2014年秋期講演大会会期中の託児室設置のお知らせ

■設置期間および利用時間(開始, 終了時間は予定です)

設置期間	利用時間
2014年9月24日(水)	8:45~17:15
2014年9月25日(木)	8:45~17:15
2014年9月26日(金)	8:45~17:15

\*昼食は, 原則お子様と一緒にとり下さい。

■設置場所: 名古屋大学東山キャンパス内  
(お申し込み後, 株式会社ポピンズよりご連絡いたします。)

■対象 1歳から小学校3年生まで(0歳児, 4年生以上も応相談)。\*大会参加者のお子様に限ります。

■利用料金 お子様お一人につき 800円/時間  
料金は, 利用当日, 託児室のシッターにお支払い下さい。  
なお, 申込締切後のキャンセルにつきましてはキャンセル料を頂く場合がありますので, あらかじめご了承下さい。

■利用シッター会社  
株式会社ポピンズ(<http://www.poppins.co.jp/>)

■申込期間 2014年9月16日(火)まで(定員に達し次第締め切らせて頂きます)

■託児室に関するご質問・ご連絡先・申込先  
株式会社ポピンズ 名古屋支社 学会託児担当まで  
☎ 052-541-2100

■詳細情報 日本金属学会ホームページ講演大会各種ご案内  
[http://jim.or.jp/MEETINGS/2014\\_atmn/index.html](http://jim.or.jp/MEETINGS/2014_atmn/index.html)

## 日本金属学会・日本鉄鋼協会 第4回女性会員のつどい

主催 日本金属学会・日本鉄鋼協会男女共同参画合同委員会  
日時 2014年9月26日(金)12:00~13:00  
会場 名古屋大学東山キャンパス全学教育棟(C20)  
内容 女性会員の交流・人脈作り。キャリアデザイン意見交換。  
仕事場や上司・部下への困ったこと等本音トーク。学会への要望。などなど  
参加資格 金属学会・鉄鋼協会女性参加者。学生さん, 子連れもwelcome♪  
参加申込 申込みは不要です。直接, 会場へお越し下さい。  
持ち物 弁当, 飲み物は持参をお願いします。  
この「つどい」に参加して, 静かな部屋でゆっくり語り合いたい♪♪♪  
問合せ先 御手洗容子(物質・材料研究機構)  
mitarai.yoko@nims.go.jp

## 第38回技術開発賞募集

応募締切 2014年10月31日(金)  
賞の名称 第38回公益社団法人日本金属学会技術開発賞  
賞の対象 あたりあ「新技術・新製品」に掲載された記事が選考対象となります。  
原稿問合せ先 あたりあ係 E-mail: materia@jim.or.jp  
技術開発賞の問合せ先  
〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32  
(公社)日本金属学会各賞係  
☎ 022-223-3685 E-mail: gaffair@jim.or.jp  
詳細 あたりあ 8号377頁

## 第65回金属組織写真賞作品募集

応募締切 2014年10月31日(金)  
賞の名称 第65回公益社団法人日本金属学会金属組織写真賞  
募集部門 1. 光学顕微鏡部門  
2. 走査電子顕微鏡部門(分析, EBSD等を含む)  
3. 透過電子顕微鏡部門(STEM, 分析等を含む)  
4. 顕微鏡関連部門(FIM, APFIM, AFM, X線CT等)  
注: 光学顕微鏡と透過電子顕微鏡写真, 走査電子顕微鏡と透過電子顕微鏡写真等の組写真を応募する場合, 応募者が最も適切と判断する部門を選択すること。

提出要領

- ①印刷物: 写真作品と説明書は別々の用紙に作成し, 印刷物として郵送する。
- ②電子データ: 写真作品と説明書の電子データを別途メール添付で提出する。メールの題名は「金属組織写真賞応募」とする。

送付・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 金属組織写真賞係  
☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312  
E-mail: gaffair@jim.or.jp

## 2015年春期講演大会の外国人特別講演および招待講演募集

春秋講演大会における外国人研究者による特別講演と招待講演については会員からの推薦をもとに, 毎年6月と12月に開催される国際学術交流委員会において審議採択いたし, 講演実施細目については分科会運営委員会で決定いたします。2015年春期講演大会における特別講演と招待講演を募集いたしますので, 下記要領によりご推薦下さい。

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とする。
  - ・講演時間: 15分(討論5分)
  - ・採択件数: 5件程度
  - ・滞在費補助: なし
  - ・その他: 大会参加費免除
3. 推薦用紙  
所定様式(ホームページからダウンロードして下さい)により, 下記メールアドレス宛に「外国人特別講演推薦」と明記しお送り下さい。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。
4. 推薦書提出期日 2014年11月20日(木)
5. 照会: 推薦書提出先  
〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32  
(公社)日本金属学会 国際学術交流委員会宛  
☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312  
E-mail: gaffair@jim.or.jp



## 会費の自動振替制度のご案内

2015年度会費自動振替制度のご案内を下記の通り申し上げます。お手続きを宜しくお願いいたします。

ホームページ：会員制度のご案内 → 年会費・論文誌購読費の価格・お支払方法について → 会費自動振替制度のご案内

2015年会費自動払込申込締切 2014年10月10日(金)

問合せ・申込書送付先

〒980-854 仙台市青葉区一番町一丁目14-32  
(公社)日本金属学会 会員サービス係 宛  
☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312  
E-mail: member@jim.or.jp

## 分科会シンポジウム

### 3D プリンターによる次世代ものづくり

日時 2014年9月12日(金) 9:45~17:00

場所 科学技術館 6階「第1会議室」  
(〒102-0091 東京都千代田区北の丸公園 2-1)

募集定員 70名

詳細 までりあ7号334頁またはホームページ→シンポジウム

問合せ 〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32  
(公社)日本金属学会 シンポジウム参加係  
E-mail: meeting@jim.or.jp  
☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

## 金属学会セミナー

### 材料における拡散—基礎および鉄鋼材料における拡散と関連現象

日時 2014年10月24日(金) 9:30~17:00

場所 東京工業大学 田町地区 キャンパスイノベーションセンター(CIC)2階 多目的室2  
(東京都港区芝浦3-3-6, <http://www.titech.ac.jp/maps/tamachi/>)

事前申込締切 2014年10月10日(金)着信

問合せ 〒980-8544 仙台市青葉区一番町一丁目14-32  
(公社)日本金属学会 セミナー参加係  
E-mail: meeting@jim.or.jp  
☎ 022-223-3685 FAX 022-223-6312

#### プログラム

9:30~10:30 拡散の原子論 大阪府大 沼倉 宏  
10:30~12:00 拡散の現象論：多成分系における拡散と多相拡散 阪大 南埜直俊  
12:00~13:00 (昼食)  
13:00~13:50 鉄中の自己拡散と溶質原子の拡散 大阪府大 沼倉 宏  
13:50~14:40 鉄中の水素の拡散とトラッピング 上智大 高井健一  
14:40~15:00 一休 憩一  
15:00~15:50 鉄鋼における拡散型相変態の解析 JFE スチール 山下孝子  
15:50~16:40 鉄鋼の高温酸化 東工大 林 重成  
16:40~17:00 質問・技術相談 等

## 研究集会

### 研究会 No. 67

### 第4回結晶と組織の配向制御による材料高性能化研究会 参加募集

までりあ第53巻第5号会告で講演募集をしました「結晶と組織の配向制御による材料高性能化研究会」を下記の通り開催いたします。結晶方位分布と微細組織にご興味のある方はふるってご参加下さい。なお、本研究会は軽金属学会「加工と熱処理による優先方位制御研究部会」との共催により行います。

開催日 2014年10月9日(木)、10日(金)

場所 軽井沢町商工会館 講習会研修室(〒389-0112 長野県北佐久郡軽井沢町中軽井沢9-3)

☎ 0267-45-5307 <http://shokokai.karuizawa.nagano.jp/index.php?accessmap>

交通アクセス：しなの鉄道「中軽井沢駅」から徒歩5分

参加費 資料代として当日1,000円をお支払い下さい(学生は無料)。

懇親会 10月9日 カスターニエ 軽井沢ローストチキン4,500円

宿泊 10月9日 アパホテル〈軽井沢駅前〉軽井沢荘  
シングル禁煙室朝食付7,000円

申込方法 氏名、所属、連絡先(E-mail アドレスを含む)を明記の上、**9月30日(火)**までに下記世話人宛にお申込み下さい。ただし、研究会のみのお申込(懇親会不参加、宿泊不要)に限り、当日でも参加可能です。なお、10月6日以降の宿泊取消はホテル(☎ 0267-41-1511)に直接ご連絡下さい。

申込先 〒599-8531 堺市中区学園町1-1

大阪府立大学大学院工学研究科マテリアル工学分野  
井上博史

☎ 072-254-9316 FAX 072-254-9912

E-mail: inoue@mtr.osakafu-u.ac.jp

10月9日(木)

13:10~13:20 開会の挨拶 世話人代表 大阪府大 井上博史

13:20~13:45 (1) 四重点ドラッグのもとで成長する結晶粒のシミュレーション 東大 名誉教授 伊藤邦夫

13:45~14:10 (2) テイラーモデルとザックスモデルを用いた変形集合組織予測と対応格子論に基づいたアルミニウムの再結晶集合組織予測  
中山アモルフラス ○森本敬治

14:10~14:35 (3) 冷間圧延と温間異周速圧延を施した時効硬化型Al-Mg-Si合金板の溶体化処理中の{111}<110>再結晶集合組織形成  
中山製鋼 吉田冬樹 東京電機大 柳田 明

14:35~15:00 (4) アルミニウムの摩擦ロール表面処理による優先方位形成と処理面/処理方向の関係  
宇都宮大 ○高山善匡 濱野龍一(院生)  
荒川卓弥(院生) 渡部英男

一休 憩一

15:10~15:35 (5) Cu-3.8Ni-0.9Si系合金の再結晶集合組織が及ぼす曲げ加工による変形組織及びクラックへの影響  
古河電工 ○金子 洋 江口立彦 大阪府大 井上博史

15:35~16:00 (6) ECAP法により作製した超微細結晶銅の熱処理中の粒成長に及ぼす静水圧の影響  
九大 森川龍哉 田中将己 東田賢二

同志社大 ○宮本博之 樋渡 翔(院生) 藤原 弘

16:00~16:25 (7) 冷間多軸鍛造によるAZ80Mg合金の結晶粒微

細化とその機械的特性

豊橋技科大 ○三浦博己 小林正和

- 16:25~16:40 (8) 材料集合組織国際会議(ICOTOM 17)報告と軽金属学会研究部会紹介  
世話人代表 大阪府大 井上博史
- 16:40~17:00 (9) 討論会「集合組織研究の将来展望」
- 17:49~17:54 電車移動(しなの鉄道 中軽井沢駅 → 軽井沢駅)
- 18:15~20:15 懇親会

10月10日(金)

- 9:20~9:45 (10) Fe-Si 合金の優先動的結晶粒成長による集合組織形成と高温変形機構  
横浜国大 森 敬祐(院生) 廣崎ゆりか(院生)  
東北大 小貫祐介 横浜国大 ○福富洋志
- 9:45~10:10 (11) Fe-3%Si 鋼における熱延剪断変形の集合組織への影響  
新日鐵住金 ○市江 毅 田中一郎 新井 聡
- 10:10~10:35 (12) 多結晶高純度鉄の引張変形において生じる結晶粒内の不均一な結晶方位変化  
東北大多元研 ○小貫祐介 藤枝 俊  
打越雅仁 鈴木 茂
- 10:35~11:00 (13) 冷延したフェライト系鋼板に発達する不均一変形微視組織と再結晶挙動  
九大 ○森川龍哉 東田賢二  
九大 吉良重紀(院生) 福田研介(院生) 塚本元気(院生)  
新日鐵住金 木村 謙 潮田浩作
- 11:00~11:25 (14) 異なる焼鈍前組織を有する複合組織冷延鋼板の集合組織形成におよぼす焼鈍温度の影響  
JFE スチール ○南 秀和 奥田金晴 横田 毅  
瀬戸一洋
- 昼 食 —
- 13:00~13:25 (15) 高温 in-situ EBSD 解析による C-Mn 鋼の逆変態の結晶方位関係の調査  
新日鐵住金 ○畑 顕吾 脇田昌幸  
日鉄住金テクノロジー 富田俊郎
- 13:25~13:50 (16) FCC/BCC 系 2 結晶間の 3D-NearCSL 解析とその応用  
同志社大 ○中嶋理人(院生) 藤原 弘 宮本博之
- 13:50~14:15 (17) 熱間圧延プロセスで純鉄板に形成される酸化皮膜の EBSD 解析  
阪大 ○米田拓馬(院生) 松本 良 宇都宮 裕
- 14:15~14:20 閉会の挨拶 世話人 宇都宮大 高山善匡

支部行事

東海支部

第24回学生による材料フォーラム  
開催のお知らせ

- 日時 2014年11月20日(木)
- 場所 名古屋工業大学 2号館3階(0232講義室)(特別講演会), 講堂会議室(ポスターセッション), 大学会館1階大食堂(交流討論会)(〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町)
- プログラム
- 12:00~12:50 ポスター準備
- 13:00~14:00 特別講演会(ポスター発表者は必ず聴講のこと)  
「量子冶金学」  
九州大学総合理工学研究院 中島英治 教授
- 14:10~16:10 ポスターセッション [場所: 講堂会議室]
- 16:10~16:30 ポスター撤去
- 16:30~18:30 交流討論会 [大学会館1階大食堂] (ポスター発表者は必ず参加)

内容 学生および若手企業会員によるポスターセッション形式の研究発表

見学者 東海地区の金属学会および鉄鋼協会会員ならびに関係企業の技術者, 研究者

その他

- ◆展示はポスターボードのみ.
  - ◆ポスターの大きさは 横90cm×縦180cm
  - ◆ポスターの搬入と撤去は発表者の責任において行うこと.
  - ◆ポスターの搬入と展示は当日の12:00~12:50に完了のこと.
  - ◆ポスターセッションのみの参加は認めません. ポスター発表者は特別講演を必ず聴講のこと.
  - ◆ポスター撤去は当日終了後の16:10~16:30に行うこと. それ以降は廃棄致します.
  - ◆発表学生と指導教員の方は, 必ず交流討論会にご出席下さい(参加費無料).
  - ◆審査の上, 優秀なポスターには, 交流討論会にて奨励賞を贈呈します(東海支部のみ).
  - ◆発表者および指導教員への旅費の支給は行いません.
- 参加申込方法 発表および参加の申込書につきましては, 下記 URL よりダウンロードして下さい.  
10月20日(月)までに, E-mail にて, 下記宛てにお申し込み下さい.

申込書ダウンロード

<http://tkoyama.web.nitech.ac.jp/tokai/zairyoforum.html>

発表・参加申込先 〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町  
名古屋工業大学(しくみ領域)小山敏幸  
☎/FAX 052-735-5124  
E-mail: koyama.toshiyuki@nitech.ac.jp



H26年度秋季講演会

[共催]日本鉄鋼協会九州支部

日時 2014年10月17日(金) 13:00~17:35  
場所 熊本大学工学部研究棟 I 2F 203講義室  
(〒860-8555 熊本市中央区黒髪 2-39-1)

プログラム

- 13:00~14:00 本多記念講演「材料破壊に及ぼす転位の効果」  
九大 東田賢二
- 14:10~15:10 湯川記念講演「転位に関するエネルギーと力」  
東工大 尾中 晋
- 講演討論 テーマ『金属材料における変形と破壊の転位論』
- 15:20~16:05 「塑性変形に対する粒界の役割~Hall-Petch 則を考える」  
熊本大 連川貞弘
- 16:05~16:50 「TEM 内その場変形による転位挙動-力学応答の解析」  
物材機構 大村孝仁
- 16:50~17:35 「HCP 金属単結晶における変形と疲労の転位メカニズム」  
熊本大 安藤新二

参加料 無料

定員 約80名

問合せ先 熊本大学大学院自然科学研究科

高島和希

〒860-8555 熊本市中央区黒髪 2-39-1

☎ 096-342-3716

E-mail: takashik@gpo.kumamoto-u.ac.jp

〈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

◇【急募】文部科学省 HPCI 戦略プログラム  
 (分野2「新物質・エネルギー創成」)  
 東北大学金属材料研究所 拠点研究員 人事公募◇

研究内容・業務内容

文部科学省 HPCI 戦略プログラム(分野2「新物質・エネルギー創成」)からの委託「計算材料科学技術推進体制の構築」を遂行するために、(1) 計算材料科学的手法に基づくアプリケーションの開発と普及促進、(2) 計算材料科学分野における特別支援課題の推進を行う。特に、北海道大学・大野グループ、東京大学・澁田グループ、京都工芸繊維大学・高木グループ等との密な協力の下、フェーズフィールド法、分子動力学法等の開発を担当する。

公募人員 産学官連携研究員 1名

応募資格 博士課程修了，またはこれと同等以上の能力を持つ方。

雇用期間 2014年10月1日，または可能な限り早い時期～2015年3月31日(但し2016年3月31日まで延長可能)

勤務地 東北大学金属材料研究所 及び，協力研究者の所属する研究機関。協力研究者の所属機関への出張に関しては，頻度，期間について相談の上決定する。

選考方法 書類選考の結果に基づき，面接を行う(日時は追って連絡)。

提出書  
 ○履歴書  
 ○業績リスト  
 ○博士号修得を確認できる書類  
 ○研究業績の概要(計算プログラミングの経験を含めて2,000字程度)  
 ○研究に関する抱負(2,000字程度)

勤務対応・手当・給与等 週5日：1週間当たり38時間45分相当，社会保険等加入，通勤手当有。

書類提出先 〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1  
 東北大学金属材料研究所 人事係

\*封筒に「HPCI 戦略プログラム拠点研究員応募書類」と明記のこと

公募締切 決定次第終了，最長で2014年9月30日(火)まで受付

本件に関する問合せ先

北海道大学大学院工学研究院  
 材料科学部門 准教授 大野宗一  
 ☎ 011-706-6344  
 E-mail: mohno@eng.hokudai.ac.jp

その他 お送りいただいた応募書類等は返却いたしませんので御了解の上応募下さい。又，履歴書は本応募の用途に限り使用し，個人情報とは正当な理由なく第3者への開示，譲渡及び貸与することはありません。

◇電気通信大学大学院情報理工学研究所  
 知能機械工学専攻 計算材料加工科学分野  
 テニユア・トラック助教の公募◇

募集人員 助教(常勤)1名  
 所属 知能機械工学専攻  
 専門分野 加工・成形，加工法適正化，創形・創質，計算科学，マルチスケール CAE，マルチフィジックス CAE，有限要素法，高機能材料設計，または，これら諸技術の統合  
 講義科目 基礎科学実験，専門実験，専門基礎科目における演習，実践教育科目(コンピュータリテラシー，基礎プログラミング)

応募資格  
 ・採用時に博士の学位を有する。  
 ・自立して独創的な研究を行う能力を有する。  
 ・博士号取得後10年以内である。

着任時期 2015年4月1日以降の早い時期  
 任期 採用日から任期は5年で，3年目の中間評価と5年目の資格審査の結果，極めて優秀と認められれば，准教授への昇任となります。

提出書類  
 ・応募申請書類(写真貼付，履歴書，研究業績リスト)。末尾「関連 url」より様式入手可。  
 ・主要著書，論文の別刷りまたはコピー(5編以内)  
 ・これまでの研究(A4×2頁以内)  
 ・研究計画(A4×2頁以内)  
 ・教育経験と教育に関する抱負(A4×2頁以内)  
 ・照会先2名以上の連絡先(お名前，所属，住所，メールアドレス，および応募者との関係)  
 ・結果通知用定形封筒(申請者宛先記入済み，82円切手貼付)

応募締切 2014年10月20日(月)

郵送先 〒182-8585 東京都調布市調布ヶ丘1-5-1  
 電気通信大学大学院 情報理工学研究所  
 知能機械工学専攻長 木田 隆 宛

選考方法 書類による1次審査と面接による2次審査

問合せ先 久保木 孝，kuboki@mce.uec.ac.jp

関連 url [http://www.uec.ac.jp/about/advertisement/pdf/ad\\_20140717\\_1.pdf](http://www.uec.ac.jp/about/advertisement/pdf/ad_20140717_1.pdf) にて詳細を必ず確認して下さい。

◇信州大学学術研究院工学系  
 (工学部機械システム工学科) 教員公募◇

職名・人員 准教授1名  
 所属学系 信州大学学術研究院 工学系  
 主担当学部等 工学部機械システム工学科(材料・設計システム工学教育分野)

研究分野 先端機械材料など  
 職務  
 ・材料・設計システム工学分野に関する研究  
 ・工業材料学，機械システム工学設計製図などの授業・演習，関連する大学院の専門科目を担当

応募資格 博士の学位を有していること

採用予定日 2015年4月1日  
 待遇 国立大学法人信州大学の規定に基づく，定年：65才，退職日：定年に達した日以後における最初の3月31日

提出書類  
 (1) 履歴書(任意書式，ワープロ可，写真貼付，E-mail アドレス記入)  
 (2) 研究業績リスト(著書，学術論文，国際会議論文，解説，学会口頭発表，特許などに区別し，共著者はすべて記入すること)  
 (3) 科研費などの研究費取得実績と受賞歴  
 (4) 主要論文5編の別刷りまたはコピー

(5) 教育と研究に対する抱負(A4用紙1枚程度)

※(2)および(3)については、書式と記載例を学科ホームページに掲載していますので、ダウンロードして使用して下さい。

<http://www.mech.shinshu-u.ac.jp/>

**応募締切** 2014年11月14日(金)必着

**選考方法** 一次選考：書類審査，二次選考：面接審査(2014年12月下旬に実施予定)

※信州大学は男女共同参画を推進しており、業績等(研究業績、教育業績、社会的貢献ほか)及び人物の評価において同等と認められた場合には女性を採用します。ただし、これは性別のみで優先的に採用することを認めるものではありません。

**書類提出先** 〒380-8553 長野県長野市若里4-17-1

信州大学工学部長 大石修治 宛

\*封筒に「機械システム工学科准教授(材料・設計システム工学教育分野)応募書類在中」と朱書きの上、簡易書留にて郵送下さい。なお、提出書類は選考終了後も返却いたしません、採用選考以外の目的で使用することはありませんので、ご了承下さい。

**問合せ先** 信州大学工学部機械システム工学科 学科長 吉野正人

☎ 026-269-5116 FAX 026-269-5116

E-mail: masato@shinshu-u.ac.jp

信州大学工学部機械システム工学科のホームページの URL

<http://www.mech.shinshu-u.ac.jp/>

◇静岡大学大学院工学研究科  
テニュアトラック助教 公募◇

静岡大学は、募集分野の若手研究者に対し、研究資金等の援助に加えてテニュア獲得のインセンティブを与えることにより、教育研究意欲を高めるとともに、その能力と資質の向上を図り、もって教育研究の高度化と活性化を期することを目的としてテニュアトラック制度を導入している。任期中の業績が優秀と認められた場合はテニュアポストへの早期昇任が可能で、すべての国の研究者が応募できる。また、同大は男女共同参画を推進し、雇用の機会均等を推進している。

**募集人員** テニュアトラック助教1名

**所属** 大学院工学研究科機械工学専攻

**募集分野** 機械材料に関する研究を推進できる若手研究者。

特に、材料(構造材料、機能性材料、生体材料等)のマクロな機械的特性に関して微視組織や微構造に着目した研究に興味と研究能力を有し、かつ、研究活動に意欲のある若手研究者を望む。応募時、機械工学とは異なる分野で活躍中の方であっても、任用後、機械工学科ならびに機械工学専攻における機械材料・材料力学に関する教育、学生指導に意欲のある方。

**担当科目** 学生実験や製図などの実験・演習科目、研究指導補助。なお、任期中の研究活動エフォートは、原則70%以上。

**雇用条件** (1) 任期：5年 (2) テニュア審査：①雇用後1、2及び4年経過日に研究計画の達成状況の評価を行う。②雇用後2年7ヶ月後に中間審査、4年6ヶ月までにテニュア審査を実施。審査に合格した助教は、テニュア講師または准教授に採用する。(3) 給与・扶養手当・賞与・赴任旅費：静岡大学教職員給与規程に基づき決定。なお、年俸制を適用する場合がある。詳細は大学HPを参照のこと。

**研究支援** 1年目500万円、2年目200万円、3～5年目に各100万円の研究資金を援助する。

**応募条件** 博士の学位を取得後10年以内の人。日本語を母国語としない応募者は、上記任期中に、学生指導等ができるよう日本語習得に努力すること。

**提出書類** (1) 指定の応募申請書(履歴、写真貼付、論文等の業績と外部資金獲得リスト、各論文のインパクトファ

クターと被引用数)

(2) これまでの研究の概要(A4サイズ2頁以内)

(3) 今後5年間の研究計画(A4サイズ2頁以内)

(4) 教育に対する抱負(A4サイズ1頁以内)

(5) 主要論文5編以内(別刷またはコピー)

(6) 2名の推薦書(様式自由、英語または日本語)

※(注1)(1)～(4)は所定の様式(Word, PDF)がありますので、必ず本校のホームページ([http://www.shizuoka.ac.jp/recruit/2014/20140804\\_tenure.html](http://www.shizuoka.ac.jp/recruit/2014/20140804_tenure.html))からダウンロードし、英語または日本語で記載して下さい。

**応募締切** 2014年10月31日(金)17時必着

**着任時期** 2015年2月1日以降のできる限り早い時期

**選考方法** 書類審査後、書類審査の合格者のみ面接を行う。旅費は支給しない。なお、業績および人物評価において同等と認められた場合には、女性、外国人、障がい者等の候補者を優先する選考を行う。

**問合せ先** 〒432-8561 静岡県浜松市中区城北3-5-1

静岡大学大学院工学研究科機械工学専攻 教授

坂井田喜久 ☎/FAX 053-478-1035

E-mail: tysakai@ipc.shizuoka.ac.jp

**送付先** 〒432-8561 静岡県浜松市中区城北3-5-1

静岡大学テニュアトラック支援室

**提出方法** 提出書類は、片面印刷し、主要論文の別刷、推薦書とともに同封の上、封筒表面に「テニュアトラック助教応募書類在中」と朱書きし、簡易書留で郵送下さい。なお、応募書類は選考目的以外には使用しませんが、返却致しません。

集 会

◇東京大学 生産技術研究所  
非鉄金属資源循環工学寄付研究部門  
(JX 金属寄付ユニット)  
E-scrap シンポジウムと見学会のご案内◇

■主 催 東京大学 生産技術研究所 非鉄金属資源循環工学寄付研究部門(JX 金属寄付ユニット)

■協 力 東京大学 生産技術研究所 サステイナブル材料国際研究センター、レアメタル研究会、東北大学 多元物質科学研究所、独立行政法人 産業技術総合研究所

■協 賛 (一社)軽金属学会、(一社)資源・素材学会、(公社)日本化学会、(一社)日本鉄鋼協会、その他

■参加登録・問い合わせ 東京大学 生産技術研究所  
岡部研究室 学術支援専門職員 宮崎智子  
E-mail: tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp FAX 03-5452-6313

E-scrap シンポジウム

■日 程 2014年11月6日(木)

シンポジウム 10:00-17:30

交流会 17:30-20:00

■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 東京都目黒区駒場4-6-1)  
(最寄り駅:駒場東大前, 東北沢, 代々木上原)

■会 費 無料(シンポジウム), 未定(交流会)

■プログラム【敬称略】

司会 東京大学 生産技術研究所 教授 岡部 徹

10:00-10:05 開会の挨拶

東京大学 生産技術研究所 JX 金属寄付ユニット 特任教授

(東北大学 多元物質科学研究所 教授) 中村 崇

10:05-10:45 最近の鉱物資源をめぐる状況

経済産業省 鉱物資源課 萩原崇弘

10:45-11:15 E-scrap リサイクルの現状と方向性

東京大学 生産技術研究所 JX 金属寄付ユニット 特任教授,  
東北大学 多元物質科学研究所 教授 中村 崇  
11:15-11:45 E-scrap の収集とリサイクル  
DOWAエコシステム株式会社 狩野信吾

11:45-13:00 一休憩—  
司会 東京大学 生産技術研究所 客員教授 大和田秀二  
13:00-13:30 連続製銅プロセスを利用した貴金属リサイクルのイ  
ノベーション 三菱マテリアル株式会社 田中史人  
13:30-14:00 JX 日鉱日石金属の E-scrap リサイクル  
JX 金属環境株式会社 鈴木義昭  
14:00-14:30 ビジネスと E-scrap リサイクル  
ハリタ金属株式会社 張田 真  
14:30-15:00 宅配システムを利用した廃小型電子の収集  
リネットジャパン株式会社 黒田武志  
15:00-15:20 一休憩—  
司会 東京大学 生産技術研究所 特任教授 中村 崇  
15:20-15:50 E-scrap リサイクルのターゲットとしての ELV  
東京大学大学院 工学系研究科 村上進亮  
15:50-16:30 小型家電リサイクルの取組の現状  
環境省 リサイクル推進室 櫻井義夫  
16:30-17:10 リサイクルに関する取組について  
経済産業省 リサイクル推進課 信田哲宏  
16:30-17:10 閉会の挨拶  
東京大学 生産技術研究所 JX 金属寄付ユニット 特任教授  
(東京大学 理事・副学長) 前田正史  
17:30-20:00 交流会  
東京大学 生産技術研究所 An 棟 1 階 カポ ベリカーノ

#### リサイクル施設見学会

■開催日 2014年11月7日(金)  
■集合場所 東京大学 生産技術研究所 13号館(正門正面の建物)  
の前の  
■対 象 全国の非鉄製錬・リサイクルに関心を持つ学生(4年  
生, M1, D1, D2)および公的機関の若手研究者(ただ  
し, 当日東京からの往復ですので, 東京までの旅費  
は各自ご負担下さい)  
■参加費 2,000円程度(変更となる可能性あり)  
■行 程  
08:15 東京大学生産技術研究所 13号館(正門正面の建物)の  
前に集合 下記サイトのキャンパスマップを参考  
<http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/access/campusmap.html>  
08:30 貸切バスでつくばへ移動  
10:00-11:00 産業技術総合研究所 戦略的都市鉱山研究拠点  
(SURE)施設見学  
11:00- 日立へ移動, 昼食  
12:30-16:30 JX 日鉱日石金属 HMC 工場ならびに日鉱記念  
館見学  
16:30- 東京へ移動  
18:00 東京駅にて解散  
■当日の緊急連絡先  
佐々木秀顕(東京大学・前田研・助教)  
☎ 090-2124-7301 E-mail: hideakis@iis.u-tokyo.ac.jp  
飯塚 淳(東北大学・中村研・助教)  
☎ 080-6165-4210 E-mail: iizuka@tagen.tohoku.ac.jp

## 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  
レアメタルの環境調和型リサイクル技術の開発研究会  
■協 賛 (一社)軽金属学会, (一社)資源・素材学会, (公社)日  
本化学会, (一社)日本鉄鋼協会, その他  
■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 東京都目黒区駒場 4-6-1)  
(最寄り駅: 駒場東大前, 東北沢, 代々木上原)  
■参加登録・お問合わせ 東京大学 生産技術研究所  
岡部研究室 学術支援専門職員 宮崎智子  
☎ 03-5452-6313 E-mail: 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) (2014年7月28日現在)  
■ 第62回 2014年9月19日(金)←次回  
■ 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)(平成26年度 最終回)

■第62回 2014年9月19日(金)15:00~ An 棟 2F コンベンションホール  
テーマ: 特殊金属製錬  
午後3:00~  
• レニウムなどの特殊金属の現状と製錬, リサイクルについて  
(仮)(60分)  
稀産金属株式会社 代表取締役社長 小林修二 講師  
• ヨード法を使ったチタンなどの特殊金属製錬(45分)  
東京大学 生産技術研究所 教授 岡部 徹 講師  
• A Unique Reactive Metal: Beryllium Extraction and Its Usage  
(60分)  
Director, Technology, Materion Brush Beryllium & Composites, USA  
Dr. James A. Yurko  
午後6:30~ 研究交流会・意見交換会 (An 棟 2F ホワイエ)

■第63回 2014年11月28日(金)15:00~ An 棟 2F コンベン  
ションホール  
テーマ: 非鉄金属製錬の発展に向けて  
午後3:00~  
• アルミニウムの工業電解の歴史と将来展望(仮)(60分)  
日本軽金属株式会社 代表取締役社長 岡本一郎 講師  
(変更となる可能性あり)  
• チタンの資源の現状とチタン鉱石のアップグレード法などに  
ついて(仮)(60分)  
東京大学 生産技術研究所 姜 正信(Jungshin Kang)講師  
• マグネシウム新時代の到来(60分)  
熊本大学 先進マグネシウム国際研究センター・センター長,  
自然科学研究科 マテリアル工学専攻・教授(併任) 河村能人 講師  
午後6:30~ 研究交流会・意見交換会 (An 棟 2F ホワイエ)

■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)  
特別合同シンポジウム: 貴金属の製錬・リサイクル技術の最前線 10:00~  
非鉄金属資源循環工学寄付研究部門(JX 金属寄付ユニット)とサ  
ステナブル材料国際研究センターとの特別・合同シンポジウム  
テーマ: 貴金属製錬・リサイクル  
午前10:00~  
★企業の活動や研究を中心にプログラムを組む予定★

★ポスター発表会も開催予定★

午後6:30～ 研究交流会・意見交換会(An棟1Fカポパリーノ)

■第65回 2015年3月13日(金)15:00～An棟2Fコンベンションホール

(平成26年度 最終回)

テーマ: 非鉄金属の未来

午後3:00～

午後6:30～ 研究交流会・意見交換会(An棟2F ホワイエ)

\*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)

## 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

詳しくは Reactive Metal Workshop の HP 参照:

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

### 助成

#### ◇公益財団法人近藤育英会平成26年度研究助成の募集◇

当財団では炭素材料に関する研究助成の募集をおこなっております。詳細につきましては下記 URL より財団のホームページをご覧ください。

**助成対象** 炭素材料に関する基礎研究及び応用研究。

**助成額** 一件最高100万円。

**応募方法** 所定の申請書(下記 URL よりダウンロード)に必要事項を記載のうえ事務局まで郵送。

**募集期間** 2014年9月1日～2014年10月31日(必着)

**連絡先** 〒555-0011 大阪市西淀川区竹島5-7-12

東洋炭素株式会社内

公益財団法人近藤育英会 事務局

☎ 06-6472-5838 FAX 06-6472-6007

E-mail: [info@kondo-zaidan.or.jp](mailto:info@kondo-zaidan.or.jp)

URL: <http://www.kondo-zaidan.or.jp/>

### 助成

#### 「宇宙科学奨励賞」候補者推薦依頼

**推薦締切日** 2014年10月31日(金)必着

**推薦の詳細** <http://www.spss.or.jp/> をご覧ください。

**問合せ先** 公益財団法人宇宙科学振興会 事務局

☎ 042-751-1126 E-mail: [admin@spss.or.jp](mailto:admin@spss.or.jp)

#### ◇千葉工業大学工学部機械サイエンス学科 教員公募◇

**募集人員** 教授または准教授 1名

**所属** 工学部 機械サイエンス学科

**専門分野** エネルギー材料・電池材料およびその関連分野

**担当授業科目** 電池材料, エネルギー材料, 基礎材料工学, 材料工学実験, ゼミナール等

**応募資格** (1) 博士の学位を有する方

(2) 大学院の教育・研究指導を担当できる方

**着任時期** 2015年4月1日

**提出書類**(A4版横書き)

(1)から(7)まで紙媒体とPDFを提出。なお、PDFについては各項目別のファイルを1枚のCD-Rにまとめて下さい。

(1) 履歴書(写真貼付, 連絡先に電話番号とE-mailアドレスを記入)

(2) 研究業績リスト(学位論文, 著書, 有審査論文, 国際会議プロシーディングス, 解説, 特許, 外部研究費の実績, 受賞歴とその内容, その他などに分類。また, 分類ごとに最新のもののから記載)

(3) 学協会等ならびに社会における活動実績のリスト

(4) 研究業績に関する概要(1,000字程度)

(5) 教育に関する抱負(1,000字程度)

(6) 今後の研究計画(1,000字程度)

(7) 主要学術論文5編の別刷(コピー可)

**応募締切** 2014年11月8日(土)消印有効

**選考方法** 第1次選考 書類審査

第2次選考 第1次選考合格者に対する面接審査

**書類送付先** 〒275-0016 千葉県習志野市津田沼2-17-1

千葉工業大学 工学部 機械サイエンス学科

学科長・教授 長瀬 亮 宛

E-mail: [ryo.nagase@it-chiba.ac.jp](mailto:ryo.nagase@it-chiba.ac.jp)

\*応募書類の封筒には「機械サイエンス学科教員応募書類(エネルギー材料・電池材料およびその関連分野)」と朱書きの上, 簡易書留で郵送して下さい。応募書類は原則として返却致しません。

**問合せ先** 機械サイエンス学科 教授 齋藤哲治

☎ 047-478-0315 E-mail: [tetsuji.saito@it-chiba.ac.jp](mailto:tetsuji.saito@it-chiba.ac.jp)

**備考** 採用後3年間は年度毎の雇用契約更新制とし, その間の教育研究業績・素行等に問題があると判断された場合には, 雇用契約を更新しないことがあります。最終雇用契約期間満了時点で, 特に問題なしと判断された場合には, 契約期間の定めがない専任教員に身分変更します。雇用契約期間中は, 雇用契約期間が定められていること以外, 処遇面等は雇用契約期間の定めのない専任教員と同一です。詳細はメール等でお問い合わせ下さい。

## 新 入 会 員

(2014年6月24日～2014年7月24日)

### 正 員

古賀紀光 横浜国立大学

瀧沢陽一 長野鍛工株式会社

### 学 生 員

津之浦 徹 東京工業大学

日本金属学会誌掲載論文

Vol. 78, No. 9 (2014)

論文

Mn-Bi-Sb 3 元系状態図の熱力学的解析

上満愛美 榎木勝徳 飯久保 智 大谷博司

Cr-Cu 材の時効熱処理による熱膨張率低下現象

寺尾星明 小日置英明 山田克美 金武直幸

Cu-21 mass%Ni-5.5 mass%Sn合金の強度への加工熱処理の影響

小澤 敦 渡邊千尋 門前亮一 村松尚国

鋼および銅合金のスパッタエッチングによって形成した微細突起物の可視光線および赤外線吸収特性

中佐啓治郎 久保 隆 山本旭宏 李木経孝

真空熱処理における NiCrAlY コーティングと Nb 基材間の相互拡散層の形成

齋藤 繁 高島敏行 見山克己 成田敏夫 Linruo Zhao

MeV 電子照射による FeSiBPCu 合金のナノ結晶化過程の動的観察

清水一行 西嶋雅彦 竹内 章  
永瀬丈嗣 保田英洋 牧野彰宏

Materials Transactions 掲載論文

Vol. 55, No. 9 (2014)

—Regular Articles—

Materials Physics

The Influence of B<sub>4</sub>C on the Fluidity of Ti-6Al-4V-xB<sub>4</sub>C Composites

Jiheng Wang, Xianglong Guo,  
Liqiang Wang and Weijie Lu

Magnetic Properties of Antiferromagnetic Coupled Co-Pt Stacked Films with Two-Dimensional Array Structures

Haruki Yamane and Masanobu Kobayashi

Microstructure of Materials

Compositional Transition Layer around Growing LPSO in Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> Cast Alloys

Takanori Kiguchi, Shuhei Matsunaga, Kazuhisa Sato and Toyohiko J. Konno

Practical Applicability and Limitation of Representative Volume Element Approach to Model Creep Behaviors of Metal Matrix Composites

Wook Jin Lee, Yi Je Cho, Yoonsuk Choi and Yong Ho Park

Mechanics of Materials

Improvement in the Unconfined Compressive Strength of Sand Test Pieces Cemented with Calcium Phosphate Compound by Addition of Calcium Carbonate Powders

G. G. N. N. Amarakoon,  
Takefumi Koreeda and Satoru Kawasaki

Indenter Geometry Affecting Indentation Behaviors of the Zr-Based Bulk Metallic Glass

Hu Huang and Hongwei Zhao

Effect of Homogenization Treatment on the Microstructure and Mechanical Property Evolutions of As-Cast Al-Cu Alloy during High-Pressure Torsion

Mohamed Ibrahim Abd El Aal,  
Ho Yong Um, Kang Hyun Choi and Hyoung Seop Kim

Materials Chemistry

Development of Nanoporous Copper Foams by Chemical Dealloying of Mechanically Alloyed Al-Cu Compounds

Seungjin Nam, Hyungyung Jo,  
Heeman Choe, Donghwan Ahn and Hyunjoo Choi

Smelting of Metallic Titanium from an Oxide Flux Using a CaO-Stabilized ZrO<sub>2</sub> Solid-Electrolyte Electrode

Ichiro Seki, Kazuhiro Nagata, Jun Tanabe,  
Shin-ichi Yamaura and Xin-Min Wang

Materials Processing

Effects of Macro- and Micro-Porosity on Mechanical Properties of a Porous Ti-6Al-4V Alloy Fabricated Using Solid-State Space-Holder Method

Yorina S. F. Lantang, Equo Kobayashi, Hiroyasu Tezuka  
and Tatsuo Sato

Improved Deposition Efficiency of Cold-Sprayed CoNiCrAlY with Pure Ni Coatings and Its High-Temperature Oxidation Behavior after Pre-Treatment in Low Oxygen Partial Pressure

Kang-Il Lee and Kazuhiro Ogawa

Influences of Residual Stress Induced by Cutting on Subsequent Scratch Using Smooth Particle Hydrodynamic (SPH)

Hongwei Zhao, Peng Zhang,  
Hongda Liu, Chuang Liu, Da Tong, Lin Zhang, Luquan Ren,  
Xiaolong Dong and Shanshan Liang

Engineering Materials and Their Applications

In-Beam Stress Corrosion Tests for Welded 308 Stainless Steel in Pure Water at 473 K

Yoshiharu Murase, Norikazu Yamamoto,  
Tadashi Shinohara, Akira Tahara, Toshiho Ogata and  
Kazuhiro Kimura

Effect of Ni Contents on Microstructures and Mechanical Properties for (Ti<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>)C-Ni Ceramics

Hiroyuki Hosokawa, Kiyotaka Katou,  
Koji Shimojima, Ryoichi Furushima and Akihiro Matsumoto

A New Low-Cost  $\beta$ -Type High-Strength Titanium Alloy with Lower Alloying Percentage for Spring Applications

Xiaoli Zhao, Shuchen Sun, Lei Wang,  
Yandong Liu, Jidong He and Ganfeng Tu

Diffusivity and Solubility of Cu in a Reactor Pressure Vessel Steel Studied by Atom Probe Tomography

Masaki Shimodaira, Takeshi Toyama,  
Fumihiko Takahama, Naoki Ebisawa, Yasuko Nozawa,  
Yasuo Shimizu, Koji Inoue and Yasuyoshi Nagai

**Effects of Fabrication Method, Shape, Strain and Temperature on Conductive Properties of Smart Stress-Memory Patch**

Fang Yuan, Takayuki Shiraiwa and Manabu Enoki

**Preparation of Supersaturated Fe-In Alloy Thin Films by Ion-Plating Process**

Mao Amano, Yumiko Ezaki, Kadek Fendy Sutrisna and Yoshihito Matsumura

**Wet Preparation of Organic-Stabilizer-Free Urchin Structured Nickel Fine Particles and Their In Situ TEM Observation at High Temperatures**

Takashi Narushima, Ren Lu and Tetsu Yonezawa

**Tape Length-Dependence of Critical Current and n-Value in Coated Conductor with a Local Crack**

Shojiro Ochiai, Hiroshi Okuda and Noriyuki Fujii

—Express Regular Articles—

**Effect of Dry Grinding of Pyrophyllite on the Hydrothermal Synthesis of Zeolite Na-X and Na-A**

Wantae Kim, Woori Chae, Soyeon Kwon, Kwanho Kim, Hoon Lee and Sangbae Kim

**Adsorption of Co(II) and Mn(II) Ions on Mesoporous Silica SBA15 Functionalized with Amine Groups**

Seongmin Kim, Seungsoo Park, Yosep Han, Joonchul Choi and Jaikoo Park

**Morphologies of Some Graphites in Ductile Cast Irons**

Takamichi Hara, Takahiro Kitagawa, Kenta Kuroki, Seiji Saikawa, Kiyoshi Terayama, Susumu Ikeno and Kenji Matsuda

—Rapid Publications—

**Effect of Impurity Fe Concentration on the Corrosion Behavior of Mg-14 mass%Li-1 mass%Al Alloy**

Taiki Morishige, Kumiko Ueno, Masahiro Okano, Takayuki Goto, Eiji Nakamura and Toshihide Takenaka

**Dual Control Theory of Spintronics**

Morishige Yoneda, Shuji Obata and Masaaki Niwa

**Reduced Electrical Resistivity of Ternary Solder Alloy of Tin-Copper-Sulfur: An Anti-Oxidative Role of Sulfur in Binary Solder Alloy of Tin-Copper**

Sang Hoon Kim, Yong-Jin Kim, Tae-Soo Lim, Dong-Yeol Yang and Sangsun Yang

**Effect of Cu Addition on Soft Magnetic Properties of Fe-Zr-Si Amorphous Alloy**

Suchul Yoon and Seok-Jae Lee

まてりあ 第53巻 第10号 予告

ミニ特集「材料の高強度化・高機能化を実現する凝固プロセス技術と解析技術の最前線」

企画にあたって……………佐藤 尚  
電磁場を利用した凝固組織制御……………岩井一彦  
Czシリコン単結晶の凝固プロセス中に水素を添加することで達成できるプロセスゾーンの拡大……………杉村 渉 小野敏昭 家来正隆 東田賢二  
フェーズフィールド・シミュレーションによる凝固組織解析の進展……………大野宗一  
铸造・凝固シミュレーションの動向と課題……………大中逸雄  
放射光 X 線イメージングを利用した炭素鋼の凝固現象の解明……………柳楽知也

[最近の研究] 強磁性 L1<sub>0</sub> 型規則合金ナノ粒子の原始的構造と相変態……………佐藤和久 今野豊彦 弘津禎彦  
[講義ノート] 材料の組織形成とその理論—第3回— ~組織粗大化過程の総合的解析~……………宮崎 亨  
—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9号(9月30日発行) 予定〉  
研究論文 タンデム式縦型高速双ロールキャスト法で作製した4045/3003/4045アルミニウム合金クラッド材の組織と機械的性質/中村亮司, 筒井あかり, 羽賀俊雄, 原田陽平, 熊井真次, 寺山和子, 新倉昭男  
AZ91D 合金射出成形品の引張特性に及ぼす成形条件の影響/福田忠生, 小武内清貴, 尾崎公一, 赤澤誠一  
423 K でピーク時効した Cu, Ag を含む Al-Zn-Mg 系合金の TEM 観察/渡邊克己, 松田健二, 吉田朋夫, 村上 哲, 池野 進  
解 説 アルミニウム電解コンデンサ用箔/山ノ井智明  
連載講座 超高压電子顕微鏡/保田英洋  
—他—

〈溶射 第51巻 第3号 2014年7月〉  
解 説 防食溶射の連載シリーズの刊行について/原田良夫  
Zn-Al 合金溶射皮膜の自己腐食機構と防食特性/高谷泰之, 戸越健一郎, 原田良夫  
研究論文 固相粒子積層皮膜における堆積粒子界面微視組織観察/渡邊悠太, 本田祐介, 山田基宏, 福本昌宏  
腐食特性に及ぼす Al-Mg 合金溶射皮膜中の Mg 添加量の効果/高谷泰之, 進藤亮太, 戸越健一郎, 嶋谷雅俊, 原田良夫

〈ふえらむ 第19巻 第9号 2014年9月〉  
入門講座 鋼の凝固入門-11 各種铸造法 I : 造塊法/梶川耕司  
躍 動 理論と現場と制御研究者/小林俊介  
解 説 計算工学による組織・特性予測技術に関する将来展望

# 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>9月</b>				
1～2	2014年度 JCOM 若手シンポジウム(高知)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 JCOM2014wakate@jsms.jp http://compo.jsms.jp/	
1～2	第22回初心者のための疲労設計講習会(大阪工大)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@jsms.jp http://www.jsms.jp/	定員 40名
1～3	第17回 XAFS 討論会(徳島大)	日本 XAFS 研究会・山本(徳島大)	TEL 088-656-7263 takashi-yamamoto.ias@tokushima-u.ac.jp http://web.ias.tokushima-u.ac.jp/jxafs17/	事前参加 8.22
2	第310回塑性加工シンポジウム「付加価値を高める板材のせん断加工」(東京電機大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 80名
2～5	第54回真空夏季大学(掛川)	日本真空学会・大工原	TEL 03-3431-4395 ofc-vs@vacuum-jp.org	
3～5	JASIS2014(幕張)	日本分析機器工業会他・菅	TEL 03-3661-5131 webmaster@jaima.or.jp http://www.jasis.jp	
4～6	第16回日本感性工学会大会(中央大)	日本感性工学会・上野	TEL 03-3666-8000 jske16@jske.org http://www.jske.org/	事前 8.1
5	第203回塑性加工技術セミナー「実習型セミナー(引張試験)」(香川大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 16名
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 高専女子フォーラム in 北海道(北大)	国立高等専門学校機構他・石井(釧路高専)	TEL 0154-57-7222 kyoumug@office.kushiro-ct.ac.jp http://www.kosen-k.go.jp/kosengirl/ jyoshi-forum/	
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	
8～9	第137回塑性加工学講座「板材成形の基礎と応用～応用編～」(日本大)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 50名
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	
11～12	第5回「塗装入門講座」(東京)	日本塗装技術協会	TEL 03-6228-1711 toso-jimukyoku@jcot.gr.jp http://jcot.gr.jp	
11～12	第5回社会人のための表面科学ベーシック講座(東京理科大)	日本表面科学会	TEL 03-3812-0266 shomu@sssj.org http://www.sssj.org	9.5
11～12	第11回ノートパソコンで出来る原子レベルのシミュレーション入門講習会～分子動力学計算と電子状態計算～(東大)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@jsms.jp http://www.jsms.jp	
12	第311回塑性加工シンポジウム「高強度・軽量化・複雑一体成形に貢献する最新の塑性加工技術」(刈谷)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 100名
12	分科会シンポジウム「3D プリンターによる次世代ものづくり」(東京)(本号435頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jim.or.jp	事前 8.31
13～14	SPring-8 シンポジウム2014「New dimension of Science and Technology using SPring-8」SPring-8 による科学・技術の新次元(東大)	SPring-8 ユーザー協団体(SPRUC)・事務局	TEL 0791-58-0970 users@spring8.or.jp	
15～17	平成26年度資源・素材関係学協会合同秋季大会(熊本)	資源・素材学会	info@mmij.or.jp http://www.mmij-kyushu.com/mmij2014/	8.20
17	第204回塑性加工技術セミナー「金属薄板の高温引張試験(実習付き)」(首都大東京)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 10名
17	本多光太郎記念講演会(名古屋大)(8号379頁)	東海支部・松永	TEL 080-4547-6041 tokai@numse.nagoya-u.ac.jp	
18～19	第39回複合材料シンポジウム(秋田)	日本複合材料学会・渋谷(秋田大)	TEL 018-889-2728 yshibuya@gipc.akita-u.ac.jp	
19	腐食防食部門委員会第300回例会(大阪)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimu@jsms.jp http://www.jsms.jp/	
19	第62回レアメタル研究会(東大)(本号439頁)	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	
24～25	第17回薄膜基礎講座(東京理科大)	日本表面科学会	TEL 03-3812-0266 shomu@sssj.org http://www.sssj.org	9.17
24～26	日本金属学会2014年秋期講演大会(名古屋大学)(本号433頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 member@jim.or.jp	事前参加 8.25

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
25	JST 産学共創基礎基盤研究プログラム「ヘテロ構造制御」公開シンポジウム—ヘテロ構造制御で起こすイノベーション—構造用金属材料の新指導原理—(名大)	科学技術振興機構他・中島	TEL 03-3238-7682 t2nakajima@jst.go.jp http://www.jst.go.jp/kyousou/theme/h22theme01.html	
25	第1回水素誘起超多量空孔研究会「水素と原子空孔」(名大)(8号375頁)	研究会 No. 73・藤浪(千葉大)	TEL 043-290-3503 fujinami@faculty.chiba-u.ac.jp	
25	第2回エレクトロニクス薄膜材料研究会「最先端電子・情報素子と機能材料研究の動向」(名大)(8号375頁)	研究会 No. 69・松尾(兵庫県立大)	FAX 079-267-4907 nmatsuo@eng.u-hyogo.ac.jp	9.19
25~27	第38回結晶成長討論会(東京)	日本結晶成長学会・安部	TEL 03-5950-4741 jacg@words-smile.com http://www.jacg.jp	8.8 定員 80名
26	日本金属学会・日本鉄鋼協会第4回女性会員のつどい(名大)(本号434頁)	日本金属学会他・御手洗(物材機構)	mitarai.yoko@nims.go.jp	
26	平成26年度秋期全国大学材料関係教室協議会講演会(名大)(8号375頁)	全国大学材料関係教室協議会		
28~30	第50回記念熱測定討論会(大阪大)	日本熱測定学会	TEL 03-5821-7120 netsu@mbd.nifty.com http://www.netsu.org/	参加予約 9.10
25~26	2014年度技術者継続教育「基礎コース」講習会(岡山)	日本マリンエンジニアリング学会	TEL 03-3539-5920 staff@jime.jp http://www.jime.jp	
<b>10月</b>				
2~3	講習会「もう一度学ぶ機械材料学」機械・製造技術者のための基礎講座—(東京)	日本機械学会・石澤	TEL 03-5360-3506 http://www.jsme.or.jp/mpd/	定員 60名
5~8	International Sympoium on Long-Period Stacking Ordered Structure and Its Related Materials 2014 (LPSO2014)(熊本)	LPSO2014 熊大・河村	TEL 096-342-3547 内線3547 lpsol@kumamoto-u.ac.jp http://www.msre.kumamoto-u.ac.jp/LPSO2014/	
7	第52回材質制御研究会「複合材料の加工・組織制御と高機能化」(鳥取大)	中国四国支部・赤尾(鳥取大)	TEL/FAX 0857-31-6760 akao@mech.tottori-u.ac.jp	
9~10	第9回高崎量子応用研究シンポジウム—暮しに役立つ量子ビーム—(高崎)	日本原子力研究開発機構	taka-sympo@jaea.go.jp http://www.taka.jaea.go.jp/	
9~10	研究会「第4回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)(本号435頁)	研究会 No. 67・井上(大阪府大)	TEL 072-254-9316 FAX 072-254-9912 inoue@mtr.osakafu-u.ac.jp	申込 9.30
10	第17回「拡大 M&P サロン「見学会&ワークショップ」(東京)	日本機械学会・石澤	TEL 03-5360-3506 http://www.jsme.or.jp/	定員 50名
11~13	第65回塑性加工連合講演会(岡山)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	
17	H26年度秋季講演会(熊本大)(本号436頁)	九州支部・高島(熊本大)	TEL 096-342-3716 takashik@gpo.kumamoto-u.ac.jp	定員 80名
17~18	第59回塑性加工技術フォーラム「微細粒鋼材開発の最前線と医療用途への期待」(諏訪)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 60名
21~22	第10回固体潤滑シンポジウム (東京理科大)	日本トライボロジー学会	TEL 03-3434-1926 http://www.tribology.jp	定員 90名
22~23	第42回日本ガスタービン学会定期講演会(熊本)	日本ガスタービン学会	TEL 03-3365-0095 gtsj-office@gtsj.org http://www.gtsj.org/	
23~24	2014年度技術者継続教育「基礎コース」講習会(岡山)	日本マリンエンジニアリング学会	TEL 03-3539-5920 staff@jime.jp http://www.jime.jp	
24	第66回白石記念講座「枯渇する金属資源に「今」我々ができること・すべきこと〜金属資源確保と材料設計の元素戦略〜」(早大)	日本鉄鋼協会・植岡	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp http://www.isij.or.jp/mupjrwng	
24	金属学会セミナー「材料における拡散—基礎および鉄鋼材料における拡散と関連現象」(東工大)(本号435頁)	日本金属学会	TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312 meeting@jim.or.jp	事前 10.10
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/	
30~31	第50回 X 線分析討論会(東北大)	日本分析化学会 X 線分析研究懇談会・篠田	TEL 022-217-5624 shinoda@tagen.tohoku.ac.jp http://res.tagen.tohoku.ac.jp/~x50/	
31	第42回溶接学会東部支部実用溶接講座(見学会&講演会)「鉄道車両製造工場見学と車両製造における最新の溶接技術」(横浜)	溶接学会東部支部・東工大(三田尾)	jwseast@ide.titech.ac.jp	10.22
31	第205回塑性加工技術セミナー「成形シミュレーションと成形限界」(大同大学)	日本塑性加工学会	http://www.jstp.or.jp	定員 50名
<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	世界結晶年記念講演会	世界結晶年実行委員会	www.iycr2014.jp/	
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.sss.org/iss7	講演 '14.6.27

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
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/	
5~8	トライボロジー会議2014秋 盛岡(盛岡)	日本トライボロジー学会	TEL 03-3434-1926 http://www.tribology.jp	
6	E-scrap シンポジウムと見学会(東大生産研)(本号438頁)	東京大学生産技術研究所非鉄金属資源循環工学寄付研究部門(JX 金属寄付ユニット)・宮崎	tmiya@iis.u-tokyo.ac.jp FAX 03-5452-6313	
6~7	第4回若手研究者および技術者のための高温強度講習会(実習つき)(神戸)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 jimuj@jsms.jp http://www.jsms.jp/	10.1
6~8	第44回結晶成長国内会議(NCCG-44)(東京)	日本結晶成長学会・安部	TEL 03-5950-4741 jacg@words-smile.com http://www.jacg.jp/jacg/japanese.top.html	参加 10.10
6~8	第34回表面科学学術講演会(松江)	日本表面科学会	TEL 03-3812-0266 taikai14@sssj.org http://www.sssj.org	
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	
7	平成26年度材料科学基礎講座「医療機器開発のための材料科学」(東京)	日本材料科学会	TEL 03-3262-9166 mssj@shokabo.co.jp http://www.mssj.gr.jp	10.31
8~9	日本銅学会第54回講演大会(横浜国大)	日本銅学会	TEL 03-3836-8801 kazu@copper-brass.gr.jp https://www.copper-brass.gr.jp/	
11	第22回国際アコースティック・エミッションシンポジウム(東北大学)	日本非破壊検査協会・中村	TEL 03-5609-4015 nakamura@jsndi.or.jp http://www.jsndi.jp/	
11~14	第22回 AE 国際シンポジウム(東北大)	日本非破壊検査協会	TEL 022-795-7996 iaea22@ml.jsndi.or.jp	
12~14	グリーン・イノベーション EXPO2014 (東京)	日本能率協会・大森	TEL 03-3434-1988 green@convention.jma.or.jp http://www.jma.or.jp/green/	
13~14	第46回溶融塩化学討論会(木更津)	電気化学会溶融塩委員会・岩館(千葉大)	TEL 043-290-3433 ohkubo.takahiro@faculty.chiba-u.jp http://msc.electrochem.jp/	
14	第312回塑性加工シンポジウム「金型耐久性を向上させる表面処理技術と素材開発の現状と未来」(東京)	日本塑性加工学会他	http://www.jstp.or.jp	定員 100名
14	日本希土類学会第32回講演会(東京)	日本希土類学会	TEL 06-6879-7352 kidorui@chem.eng.osaka-u.ac.jp http://www.kidorui.org/lecture.html	
14	第13回フラクトグラフィシンポジウム(立命館大)	日本材料学会	fractosym@jsms.jp http://www.jsms.jp/	講演 7.14
16~18	第40回固体イオニクス討論会(東工大)	日本固体イオニクス学会・山口研(東大)	TEL 03-5841-7140 ssij@alto.material.t.u-tokyo.ac.jp http://www.ssi-j.org/index.html	講演 9.2
16~19	ENGE 2014(Jeju.Korea)	KIM	http://www.enge2014.org	
17	第43回 薄膜・表面物理基礎講座(2014)3Dプリンター技術の基礎と今後の発展—薄膜・表面物理技術で広がる可能性—(筑波大東京キャンパス)	応用物理学会薄膜・表面物理分科会・小田	TEL 03-5802-0863 oda@jsap.or.jp https://annex.jsap.or.jp/	参加 11.11
18	第219回西山記念技術講座「材料設計を先導する物理解析技術・計算科学—活用事例と今後への期待—」(大阪)	日本鉄鋼協会・榎岡	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp http://www.isij.or.jp/	
18~20	第55回真空に関する連合講演会(大阪府立大)	日本真空学会	TEL 03-3431-4395 ofc-vs@vacuum-jp.org http://www.vacuum-jp.org	
18~21	Plasma Conferene 2014 (PLASMA 2014)(新潟)	日本物理学会他	plasma@jspf.or.jp	
20	第24回学生による材料フォーラム(名工大)(本号436頁)	東海支部	TEL 052-735-5124 koyama.toshiyuki@nitech.ac.jp http://tkoyama.web.nitech.ac.jp/tokai/zairyoforum.html	10.20
19~21	第84回マリンエンジニアリング学術講演会(下関)	日本マリンエンジニアリング学会	TEL 03-3539-5920 staff@jime.jp http://www.jime.jp	
20~21	キャビテーションに関するシンポジウム(第17回)(東大生産研)	日本学術会議第三部・加藤(東大生産研)	TEL 03-5452-6190 cav17@iis.u-tokyo.ac.jp http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/~cav17/	講演 7.25
22~24	第35回日本熱物性シンポジウム(東工大)	日本熱物性学会・元祐(東京理科大)	TEL 03-5876-1826 jstp2014@rs.tus.ac.jp http://www.rs.tus.ac.jp/jstp2014/	参加 10.17
22~24	第55回高圧討論会(徳島大)	日本高圧力学会	TEL 070-5658-7626 touronkai55@highpressure.jp http://www.highpressure.jp/new/55forum/	講演 7.18
25	第220回西山記念技術講座「材料設計を先導する物理解析技術・計算科学—活用事例と今後への期待—」(早大)	日本鉄鋼協会・榎岡	TEL 03-3669-5933 educact@isij.or.jp http://www.isij.or.jp/	

開催日	名称・開催地・掲載号	主催・担当	問合せ先	締切
25～27	第27回国際超電導シンポジウム(ISS2014)(東京)	国際超電導産業技術研究センター	TEL 044-850-1612 http://www.istec.or.jp/ISS	
28	第63回レアメタル研究会(東大)(本号439頁)	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	
29～30	第11回材料の衝撃問題シンポジウム(豊橋技科大)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 http://www.jsms.jp jimu@jsms.jp	
<b>12月</b>				
3～5	第35回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム(明治大)	超音波シンポジウム運営委員会・小野寺(東工大)	TEL 045-924-5598 terry@ip.titech.ac.jp http://use-jp.org	講演 8.4
4～5	第6回つくば国際コーティングシンポジウム(つくば)	産総研, 物材機構・村上(物材機構)	TEL 029-859-2560 murakami.hideyuki@nims.go.jp	
4～5	第22回新粉末冶金入門講座(京都産業大)	粉末粉末冶金協会	TEL 075-721-3650 inoue@jspm.or.jp	11.21
4～5	第52回高温強度シンポジウム(函館)	日本材料学会	TEL 075-761-5325 http://www.jsms.jp/	講演 9.8
8～10	第41回炭素材料学会年会(福岡)	炭素材料学会	TEL 03-5389-6359 tanso-desk@bunken.co.jp http://www.tanso.org/contents/event/conf2014/	講演 8.25
10	第19回資源循環型ものづくりシンポジウム(名古屋)	第19回資源循環型ものづくりシンポジウム実行委員会	TEL 052-736-5680 ims@nipc.or.jp	
11～12	第28回信頼性シンポジウム-安心・安全を支える信頼性工学の新展開-(大阪)	日本材料学会	TEL 075-761-5321 RESYMPO2014@jsms.jp http://www.jsms.jp/	講演 9.12
20	2014年度計算力学技術者(CAE技術者)「1・2級」認定試験・講習会(東京)	日本機械学会・関根	TEL 03-5360-3506 caenintei@jsme.or.jp http://www.jsme.or.jp	
20	平成26年度 高専女子フォーラム in 中国(広島)	国立高等専門学校機構他・白井(呉高専)	TEL 0823-73-8200 kikaku@kure-nct.ac.jp http://www.kosen-k.go.jp/kosengirl/jyoshi-forum/	
<b>2015年1月</b>				
8～9	第53回セラミックス基礎科学討論会(京都)	日本セラミックス協会 基礎科学部会・藤井(龍谷大)	TEL 077-543-7466 ifuji@rins.ryukoku.ac.jp http://www.chem.ryukoku.ac.jp/kiso53	
9	第64回レアメタル研究会(第2回貴金属シンポジウム)(東大)(本号439頁)	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>				
5	第30回塗料・塗装研究発表会(東大)	日本塗装技術協会	TEL 03-6228-1711 toso-jimukyoku@jcot.gr.jp http://jcot.gr.jp	
13	第65回レアメタル研究会(東大)(本号439頁)	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	annualm@jim.or.jp TEL 022-223-3685 FAX 022-223-6312	
<b>7月</b>				
7～10	The Fifth International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2015)(富士吉田)	粉体工学会・多々見(横国大)	iccci2015@ml.ynu.ac.jp http://ceramics.ynu.ac.jp/iccci2015/	
<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	annualm@jim.or.jp 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	

◇ご参加お待ちしております◇

★分科会シンポジウム「3Dプリンターによる次世代ものづくり」2014年9月12日開催 会告7号334頁

★金属学会セミナー「材料における拡散—基礎および鉄鋼材料における拡散と関連現象」

2014年10月24日開催 会告8号376頁

講義ノート 材料の組織形成とその理論—第1回—  
～組織形成の自由エネルギーと相分解理論の概説～

宮崎 亨

下記の通り、記事中の式に誤りがありましたので、訂正いたします。

〈p364, 左段, 下から17行目〉

(誤) ……  $V$ は交換エネルギー(interchange energy)と呼ばれ  $Y\langle hkl \rangle$ である。……

↓

(正) ……  $V$ は交換エネルギー(interchange energy)と呼ばれ  $V = V_{AB} - (V_{AA} + V_{BB})/2$ である。……

## 書評

### 採択される科研費申請ノウハウ

岡田益男 著

本書は大学、研究機関、高等専門学校等に所属する研究者のみならず、特別研究員を申請する大学院生も必読すべき本である。

書評者は主に実験系の研究をしており科研費の採択は死活問題で、少しでも採択されるように公募要領の範囲でできるだけ多く申請している。大学では、上司である教授や事務の方から書き方のノウハウを教えて頂いたことは大変ありがたく、お陰では毎年何らかの科研費に採択され、それに見合うよう一生懸命研究できてきたことは、研究者として冥利に尽きると感謝している。

このように、採択される科研費申請書の書き方にはノウハウがあると思っているが、論文のように他の申請書が公開されているわけではなく、これまでは個人的に教えてもらえないものであった。読者の方も、どう書けば良いのか、悩まれているのでは無いだろうか。

そのような中、これまで多くの科研費審査に関わり、日本金属学会科研費委員会委員長も務め、およびご自身も多くの科研費を採択

されている著者から、ご自身のこれまでの科研費申請書も公開され、書き方のロジックや思考のみならず、審査のされ方まで明らかにされたノウハウ本として、本書が出された。特に毎回悩む題名の付け方や、審査員の目から見た採択される具体的な申請書の書き方やポイントが明記してある。また、大学院生が申請できる特別研究員や、助教になられたばかりの方が申請できる研究活動スタート支援、奨励研究などの書き方や審査のされ方も書かれているので、科研費の採択に悩まれている全ての研究者と大学院生に大変な助力になると言える。個人的には「うちわ話」と書かれているコラムが大変参考になった。

著者の熱い思いが込められた本書は、研究者・大学院生を問わず、材料系研究者で科研費を申請される方に最適であると、強く推薦する。

(東京工業大学精密工学研究所 細田秀樹)

[2014年 178頁 3,800円+税 アグネ技術センター]



までりあ 第53巻 第9号 (2014) 定価(本体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9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

Materials Transactions への投稿は、次の要件を満たさなければならない。

- (1) 英文として未発表で、オリジナリティがあること。(査読規程に定める範囲において、重複を認める場合がある。)
- (2) 金属とその関連材料の学術および科学技術の発展に寄与するものであること。
- (3) 投稿規程に合致するものであること。
- (4) 別に定める執筆要領に準拠して作成された原稿であること。
- (5) 論文の著作権を本会に帰属することに同意すること。
- (6) 掲載が決定した場合は、投稿規程に定める投稿・掲載料を支払うこと。
- (7) 研究不正行為をしないことおよび研究不正行為をした場合は、この法人の定めるところにより処分を受けることに同意すること。

## 1. Mater. Trans. に投稿可能な論文

### (1) Regular Article (10頁以内)

金属およびその関連材料の理論、実験ならびに技術などに関する学術上の成果を報告し、考察した原著論文で、科学・技術的に質の高い、新規な興味ある内容(結果、理論、手法等)が十分含まれている論文。ただし、日本金属学会誌発表後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。

### (2) Express Regular Article (10頁以内)

内容は Regular Article と同じだが、迅速に掲載する。迅速掲載のための費用を追加負担しなければならない。

### (3) Review (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。日本金属学会誌およびまてりあ掲載後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。

### (4) Overview (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「題目」「著者」「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。

\* Overview は委員会が特に認めた場合、15頁まで掲載可能。

### (5) Rapid Publication (4頁以内)

特に速報する価値のある短い論文。

すなわち、新規性のある顕著な研究成果、技術開発に関する新発見、新アイデア、提案など。未発表のものに限る。

### (6) Express Rapid Publication (3頁以内)

Rapid Publication より緊急性が高く、迅速な発表のための特別な処理を必要とする論文。他の発表論文より迅速掲載のため、より緻密性と完成度が求められる。

### (7) Letters to the Editor (2頁以内)

本誌に掲載された論文に対する意見、討論またはそれに対する著者からの回答とする。

科学・技術的な発展に貢献できる内容であること。

### (8) その他

理事会で決議した分類

## 2. 投稿の方法

Web 上で予備登録を済ませてから、自動返信メールに記載の指示に従って原稿を提出する。

## 3. 原稿

執筆要領に従って原稿を作成し、指定のファイル形式に変換したものもしくはハードコピーを提出する。

### (1) 記載内容

①題目・著者名・研究機関、②英文概要・Keywords、③本文、④謝辞、⑤文献、⑥Appendix、⑦表・図説明一覧、⑧その後に各別紙の表・図を添付する。

### (2) 単位

SI 単位を使用する。

### (3) 引用文献・脚注

通し番号で<sup>1,2)</sup>、あるいは<sup>3-6)</sup>のように表し、本文の末尾に一括記載する。

## 4. 審査

投稿された論文は欧文誌編集委員会の独自の審査を経て Mater. Trans. に掲載される。編集委員会から原稿の修正を求められ、あるいは返却されることがある。

## 5. 校正

初校は著者の責任で行う。著者校正は原則として1回とし、誤植の修正に限る。

## 6. 投稿者負担金

投稿者は下記表の投稿・掲載費用を負担する。カラー写真掲載を希望する場合は実費を負担する。(刷上り1頁当り35,000円)

■投稿・掲載費用 (税別; 会員は刷上り 6-10頁に限り、1万円を割り引く。)

2頁以内	3頁	4頁	5頁	6頁	7頁	8頁	9頁	10頁
¥20,000	¥30,000	¥40,000	¥50,000	¥60,000	¥77,000	¥90,000	¥108,000	¥120,000

※執筆に際して、詳細は下記ページをご参照願います。

[http://jim.or.jp/PUBS/thesis\\_j/gude\\_j.html](http://jim.or.jp/PUBS/thesis_j/gude_j.html)

※Express Rapid Publication は3頁以内一律¥50,000

# 高純度 GfG

最高温度2,800°C

純度5PPM以下

## 汚れや飛散のないカーボン材料

■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

## どこにもないモノへの挑戦

TOYO TANSO  
Inspiration for Innovation

### 特殊黒鉛製品（等方性黒鉛）

等方的な構造・特性をもった黒鉛

- 2,000°C以上の超高温下で安定使用が可能
- 金属材料に比べ、かさ密度が低く軽量
- 機械加工性に優れ精密な加工が容易

【製品例】



工業炉用ヒーター



ホットプレス用鑄型  
(カットモデル)



連続鑄造用ダイス



真空蒸着用るつぼ

### C/Cコンポジット製熱処理製品

様々な形状に加工可能な複合材料

- 金属製と比較して、高温強度が高く変形しません
- 処理量アップの提案でトータルコストの削減に貢献

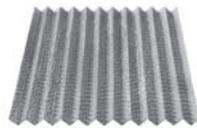
【製品例】



ベーストレイ(グリッド)



バスケット



波形トレイ



スプリング

東洋炭素 等方性黒鉛

検索

その他、用途に応じたきめ細かなご提案をいたします。

## 東洋炭素株式会社

【本社】〒555-0011 大阪市西淀川区竹島5-7-12 Tel 06-6472-5842 Fax 06-6472-6011 www.toyotanso.co.jp

# OIM 7.1

## A standard EBSD tool for microstructure analysis

**OIM(Orientation Imaging Microscopy)** は、**EBSD**法を用いた材料のマイクロ組織解析装置のスタンダードシステムとして広く愛用されています。**OIM7.1**では、**EBSD**パターン像から反射電子像を構築する新たな**PRIAS**法を装備し、ますますの強化を行ったバージョンアップとなりました。

## OIM Data Collection 7.1

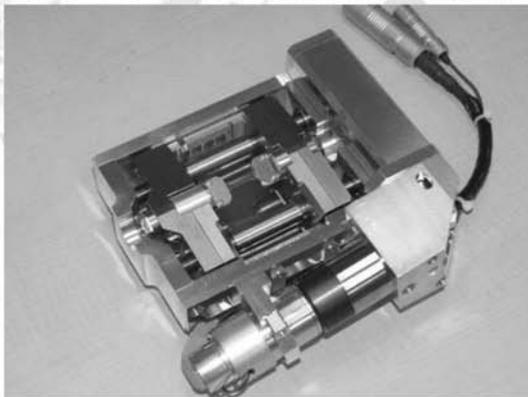
高速型**HikariXP** 検出器は、定評のある3バンド法による指数付けを用い、実用レベルで**500**フレーム/秒の測定速度を実現しています。また、**PRIAS**法では反射電子検出器を装着することなく、**EBSD**パターンの輝度から反射電子像を構築するデータ収集を可能としました。

## OIM Analysis 7.1

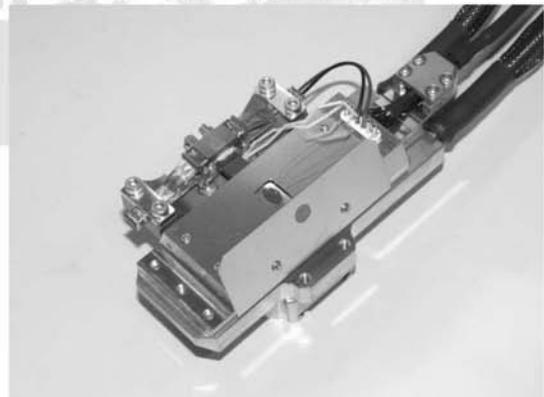
結晶方位差解析や**Highlight** 機能を中心とした機能強化により、材料のマイクロ組織の解析をこれまで以上に深めることが可能となりました。また、**PRIAS**法では、組成像、チャンネルリング像そして凹凸像など、これまでの固定された反射電検出器による反射電子像に比べはるかに多くの情報を提供できるようになりました。

## In-Situ 実験装置

**TSL** ソリューションズでは、**OIM** と組み合わせて使用する、試料加熱装置や試料引張装置、試料曲げ装置などの開発・設計・製造・販売を行っています。試料加熱装置では、初めて安定して試料を**1000°C**まで加熱し**OIM**観察を可能としました。これにより低炭素鋼の $\alpha/\gamma$ 変態の直接観察も可能となりました。



OIM 用試料引張装置(Max 1500N)



OIM 用試料加熱装置(Max 1100°C)



株式会社 **TSL** ソリューションズ  
252-0131 神奈川県相模原市緑区西橋本5-4-30 SIC2-401  
TEL: 042-774-8841, FAX: 042-770-9314  
e-mail: [info@tsl-japan.com](mailto:info@tsl-japan.com)  
Homepage: [www.tsl-japan.com](http://www.tsl-japan.com)